Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Nancy-Université
Université Henri Poincaré

UFR Sciences et Techniques de la Matière et des procédés
Ecole Doctorale EMMA
Département de Mécanique et d'Energétique

Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi-cristallin déformé, par tomographie X et diffusion de lumière polarisée

THESE

présentée et soutenue publiquement le 27 Mai 2011

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré – Nancy I

en Mécanique et Energétique

par

Arnaud BLAISE
(Ingénieur ENSEM Nancy)

Composition du jury :

Olivier Lame	Rapporteur	Maître de conférences HDR, INSA de Lyon
Lucien Laiarinandrasana	Rapporteur	Maître de recherche HDR, Mines ParisTech
Stéphane André	Directeur de thèse	Professeur, EEIGM Nancy
Christophe Baravian	Co-directeur de thèse	Professeur, UHP Nancy
Yann Marco	Examinateur	Maître de conférences, ENSIETA Brest
Christian Cunat	Examinateur	Professeur, ENSEM Nancy
Laurent Michot	Examinateur	Directeur de recherche CNRS, LEM Nancy
Laurent Cangémi	Examinateur	Docteur-Ingénieur, IFP Energies Nouvelles

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée – LEMTA
2, Avenue de la forêt de Haye, 54504 Vandoeuvre-lès-Nancy

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) sous la direction de Stéphane André, professeur à l'Ecole Européenne d'Ingénieur en Génie des Matériaux (EEIGM) à Nancy (54), que je tiens à remercier chaleureusement pour ces trois années très riches en enseignement et en réflexion qui m'ont permis de mener à bien ce travail. J'ai en outre beaucoup apprécié sa grande disponibilité pour moi.

Je remercie également Christophe Baravian et Jérôme Dillet qui m'ont permis de m'imprégner de la culture de la diffusion de lumière et d'enrichir mes connaissances et compétences dans ce domaine que je ne connaissais pas avant mon arrivée au LEMTA, étant initialement de formation mécanique/rhéologie du solide.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Laurent Michot (LEM, Nancy) qui a accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse, ainsi qu'à Olivier Lame (INSA de Lyon) et à Lucien Laiarinandrasana (Mines Paris-Tech, Evry) pour avoir pris un temps considérable à éplucher, commenter et évaluer ce manuscrit de manière constructive et instructive.

Merci également à certaines personnes extérieures au laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer, parmi eux ; Rajmund Mokso du centre de recherche SLS (Suisse) concernant les expériences de microtomographie aux rayons X sur synchrotron ; Florian Meneau du syncrotron SOLEIL (Orsay) pour des expériences SAXS-WAXS additionnelles effectuées à la fin de ma thèse.

Je tiens aussi à remercier d'autres membres de l'équipe de rhéologie des solides avec qui j'ai pu entretenir des échanges fructueux : Christian Cunat, en tant que responsable de notre équipe, qui grâce à ses conseils fort pertinents m'a permis de prendre un certain recul par rapport à mon sujet ; Rachid Rahouadj, que j'ai connu il y a presque dix ans, lors de mon cycle ingénieur à l'ENSEM, qui est resté très proche de moi tout au long de cette thèse et qui m'a beaucoup soutenu et conseillé ; Laurent Farge, que j'ai rencontré au cours de mes enseignements à l'EEIGM, qui a ensuite intégré le LEMTA en tant que Maître de Conférences, et qui m'a toujours été de bon conseil ; Mohamed Haboussi et Jean-François Ganghoffer pour leur grande sympathie.

Enfin, je tiens à exprimer ma grande reconnaissance envers ma compagne Mahaut qui a toujours cru en moi, qui a été très présente pour me soutenir dans ce travail difficile et qui m'a rendu la vie de tous les jours fortement agréable. Je remercie également ma famille et ma belle famille qui m'ont toujours soutenu dans tout ce que j'ai entrepris.

Je dédie ce mémoire à Mahaut.

Arnaud

Table des matières

Introduction et contexte scientifique……..……...…. 9

PARTIE A : Etat de l'art sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins

I. Généralités sur les polymères 16
II. Morphologie et microstructure des polymères semi-cristallins 17
II.1. Descriptions topologiques 17
II.2. Outils d'investigation microstructurale 22
II.3. Problème de l'échelle d'observation 25
III. Considérations physico-mécaniques de la déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale 26
III.1. Mécanismes propres et scénarios à l'échelle microscopique 26
III.2. Signatures mécaniques à l'échelle macroscopique 30
III.2.1. Observation de la déformation macroscopique d'un polymère semi-cristallin.... 30
III.2.2. Lien entre les événements microstructuraux et la déformation macroscopique .. 34
III.2.3. Relation entre les paramètres rhéologiques et les paramètres microstructuraux . 36
IV. Rôle particulier de la cavitation en tant que phénomène d'endommagement 37
IV.1. Origine de la cavitation 37
IV.2. Détection de la cavitation 40
IV.2.1. Techniques de microscopie 40
IV.2.2. Investigation par technique SAXS 43
IV.2.3. Investigation par le transport de lumière cohérente 45
IV.3. Effets de la cavitation à l'échelle macroscopique 45
V. Position de nos objectifs par rapport à la littérature 47

PARTIE B : Métrologie et caractérisation mécanique macroscopique du PEHD

I. Matériau étudié et éprouvettes de test 50
I.1. Caractéristiques du matériau 50
I.2. Caractéristiques de l'éprouvette de test 52
II. Mesure des observables mécaniques macroscopiques 52
II.1. Vue générale de la plate-forme expérimentale 52
II.2. Descriptif général de la machine de traction 53
II.3. Principe de mesure des déformations par le système de vidéo-extensométrie 55
II.4. Etude qualitative du comportement macroscopique du PEHD en traction uniaxiale à vitesse de déformation constante 57
II.4.1. Présentation d'un essai de traction piloté par MTS Flextest 57
II.4.2. Comparaison du comportement mécanique macroscopique des échantillons $A_{//}$ et B 64
II.4.3. Influence de la vitesse de sollicitation 65
II.4.4. Influence du processus de fabrication 67

III. Modélisation des données expérimentales et caractérisation du comportement mécanique du PEHD par essai de traction 68
III.1. Introduction 68
III.2. Mesure du module d'élasticité par les normes ISO 527-1 et ASTM D638 69
III.3. Modèle thermodynamique DNLR appliqué à la caractérisation mécanique du PEHD 71
III.3.1. Préambule 71
III.3.2. Formulation générale du modèle DNLR 72
III.3.3. Caractérisation des temps de relaxation 76
III.3.4. Description de l'état relaxé 78
III.3.5. Modèle DNLR réduit à trois paramètres 79
III.4. Procédure d'identification 80
III.5. Résultats de l'analyse de sensibilité 83
III.6. Résultats des estimations et discussion 85
III.6.1. Identification du module d'élasticité instantané E^u 86
III.6.2. Identification du temps de relaxation maximal τ_{max} 89
III.6.3. Identification du module hyperélastique G 90
III.6.4. Bilan de l'estimation paramétrique 92
III.7. Modélisation d'un essai de traction suivi d'une relaxation de contrainte 93
IV. Conclusion générale sur la caractérisation du comportement macroscopique du PEHD .. 95

PARTIE C : Caractérisation de la microstructure du PEHD par transport de lumière incohérente polarisée

I. Introduction 98
II. Théorie sur le transport incohérent de lumière polarisée 99
II.1. Contexte 99
II.2. Transport de lumière non polarisée 100
II.2.1. Interaction entre une onde électromagnétique et une collection de particules sphériques homogènes 100
II.2.2. Mesure de la longueur de transport 106
II.3. Transport de polarisation 108
III. Mise en œuvre expérimentale de la technique IPSLT 110
III.1. Description générale de la plate-forme expérimentale 110
III.2. Obtention d'une matrice de Mueller expérimentale 114
IV. Résultats de l'investigation de la microstructure du PEHD par la technique IPSLT 117
IV.1. Cas simples de tests de traction à vitesse de déformation constante suivis d'éventuelles relaxations 117
IV.1.1. Description des essais mécaniques réalisés 117
IV.1.2. Analyse du transport de lumière non polarisée 120
IV.1.3. Analyse du transport de lumière polarisée 127
IV.2. Autres résultats issus de la technique IPSLT 135
IV.2.1. Comparaison des specimens $A_{//}$ et B 135
IV.2.2. Sens d'extrusion 138
IV.2.3. Effets de vitesse 139
IV.2.4. Essais de traction avec décharges 141
IV.2.5. Essais de fluage en contrainte 143
V. Conclusion 148

PARTIE D : Caractérisation de la microstructure du PEHD par tomographie X sur synchrotron

I. Introduction et contexte 152
II. Principe de la microtomographie 152
II.1. Caractéristiques techniques de la ligne TOMCAT 152
II.2. Procédure de reconstruction des stacks d'image 154
III. Préparation des échantillons pour la microtomographie 155
IV. Résultats 156
IV.1. Analyse des images en intensité réelle 156
IV.2. Analyse des images par transformée de Fourier rapide (FFT) 163
IV.2.1. Analyse des corrélations de position dans les images obtenues perpendiculairement à l'axe de traction 164
IV.2.2. Analyse de l'anisotropie du milieu 171
V. Conclusion 176

Conclusion et perspectives……. 180

Annexe 1 : Régulation en commande de vitesse de déformation vraie constante……. 184

Annexe 2 : Notions utiles en estimation paramétrique……...….. 194

Bibliographie……...…. 200

Introduction et contexte scientifique

Les polymères de synthèse ont connu un essor historique remarquable et leur utilisation s'est grandement imposée dans notre civilisation en l'espace de quelques décennies, en détrônant progressivement la plupart des matériaux séculaires. En effet, à une époque où les exigences en matière de coûts, de sécurité et de confort ont commencé à se généraliser dans tous les domaines d'activité, les polymères se sont avérés être de réels atouts pour les consommateurs aussi bien que pour les industriels. Dès lors, un sérieux ralentissement dans les perspectives de voir émerger des produits chimiquement nouveaux s'est fait ressentir, dans la mesure où ces matériaux polymères ont toujours su se distinguer par leur mise en forme simple et peu onéreuse, leur versatilité, leur légèreté, leur stabilité chimique, leur forte résistivité électrique, leur aptitude au recyclage…etc. Pourtant, malgré leur utilisation massive aussi bien dans la vie courante que dans des technologies de pointe, ces matériaux restent de manière générale, encore très incompris. Effectivement, les polymères présentent une forte complexité structurale et par conséquent, une modélisation représentative du comportement mécanique réel de ces matériaux ainsi que l'appréhension de la nature des phénomènes régissant leur microstructure restent encore de nos jours, un véritable défi scientifique, impliquant une certaine synergie des recherches allant des secteurs de la chimie à la rhéologie des solides et nécessitant le développement de méthodes et d'outils de caractérisation techniquement très avancés et très couteux. Cependant, même si les thématiques de recherche autour des matériaux polymères résident autour de la complexité et restent bien souvent sujettes à des controverses, elles n'en demeurent pas moins passionnantes et c'est dans ce contexte que de vastes communautés de chercheurs se sont développées à l'échelle planétaire. Pour ne citer que les équipes de recherche occidentales les plus renommées, on pourrait ainsi évoquer :

- le M.I.T. (Massachussetts Institute of Technology, Etats-Unis) où des équipes de recherchent mènent des investigations diverses sur les élastomères et les polymères thermoplastiques ;

- l'université de Texas Tech (Texas Tech University, Etats-Unis) dont certaines thématiques de recherche s'orientent également autour des polymères thermoplastiques, des élastomères, mais aussi autour de la rhéologie des solides ;

- l'université de Californie (University of California, Etats-Unis) qui s'est avérée pionnière dans l'étude des phénomènes de cavitation en tant que phénomène d'endommagement dans les polymères semi-cristallins ;

- le D.P.I. (Dutch Polymer Institute, Pays-Bas) où les recherches mettent l'accent sur le comportement micro-macro des polymères semi-cristallins ;

- le centre des études moléculaires et macromoléculaires (center of molecular and macromolecular studies, Pologne) où les chercheurs se concentrent sur les domaines de la physique, de la chimie et de la mécanique des polymères semi-cristallins, les phénomènes d'orientation et les phénomènes de cavitation ;

- l'université de Leeds (University of Leeds, Royaume Uni) où des équipes axent leurs recherches sur les couplages thermomécaniques mis en jeu dans les polymères semi-cristallins ;

- l'université de Cambridge (University of Cambridge, Royaume-Uni) où des équipes se sont particulièrement investies dans des expériences de diffraction de rayons X sur ces matériaux polymères.

En ce qui concerne la diffusion des travaux de recherche de la communauté mondiale des chercheurs dans le domaine de la mécanique des polymères, celle-ci s'articule principalement autour de congrès internationaux et de journaux :

- spécialisés spécifiquement dans ce type de matériau (Polymer, Macromolecules, Polymer Engineering and Science, Journal of Polymer Science, Progress in Polymer Science…) ;

- concernant la mécanique des matériaux de manière générale (Journal of Material Science, Material and design, Material Science and Engineering, Mechanics of materials, Mechanics of Time-Dependant Materials) ;

- dans le domaine la rhéologie (Journal of Rheology, Rheologica Acta…) ;

- spécialisés dans les phénomènes particuliers tels que la plasticité (International Journal of Plasticity) et la rupture (International Journal of Fracture) ;

- à vocation industrielle (Oil & Gas Science and Technology ; Advances in Engineering Structures, Mechanics & Construction…).

En France, c'est au sein de journées scientifiques telles que les colloques du Depos (Déformation des polymères Solides) et de Mécamat (association française de Mécanique des Matériaux), que l'on peut assister à un rassemblement de la communauté des polymèristes français. Au niveau national, de nombreux laboratoires français présentent en effet, un savoir-faire très étendu. On peut citer à titre d'exemples: le LML (Laboratoire de Mécanique de Lille) ; l'ICS (Institut Charles Sadron) de Strasbourg ; le MATEIS (Matériaux Ingénierie et Sciences) à Lyon ; le CEMEF (Centre de mise en forme des matériaux) et le CDM (Centre Des Matériaux) de l'école des Mines de Paris ; le LMPM (Laboratoire de Mécanique et de Physique des Matériaux) à Poitiers, et bien d'autres encore, contribuant à la renommée française. Le pôle nancéien propose quant à lui, une grande palette d'activités dans ce domaine, notamment au travers du projet « Polymères nanostructurés à fonctionnalités spécifiques » (Contrat de Plan Etat-Région 2008-2013) porté par la Fédération Jacques

Villermaux (UMR CNRS) où les principaux collaborateurs sont principalement : l'IJL (Institut Jean Lamour) (fusion récente de cinq laboratoires dont l'ancien laboratoire LPM (Laboratoire de Physique des Matériaux) de l'Ecole des Mines de Nancy), le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSCG), le Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire (LCPM) et le Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO).

Le LEMTA est composé de différentes équipes où se mêlent de nombreux domaines de compétences très variées (mécanique du solide, dynamique des fluides, énergie et transferts thermiques, bioingénierie cellulaire et tissulaire). Le groupe de recherche « mécanique du solide » présente de fortes compétences aussi bien sur le plan expérimental, que dans l'analyse et la modélisation multi-échelles du comportement élasto-viscoplastique de matériaux polymères (en petites et grandes déformations et avec prise en compte de facteurs comme le vieillissement, les couplages thermomécaniques, les couplages multi-échelles…etc) en s'appuyant sur un formalisme issu de la Thermodynamique des Processus Irréversibles (T.P.I.) : le formalisme « DNLR » (Distribution of Non Linear Relaxations). L'irréversibilité en rhéologie des solides est abordée selon les principes de la théorie chimique initiée par De Donder (1920) et Gibbs puis repris et développés par C. Cunat [CUN 85, CUN 88, CUN 91, CUN 96, CUN 01] dans le but de fournir un cadre unique de formulation des lois de comportement pour n'importe quel type de matériau solide, basée sur l'étude de réarrangements internes structuraux (processus de relaxation) munis de cinétiques linéaires ou non linéaires. Le cadre original de ce formalisme vient du fait que C. Cunat postule que l'énergie interne contient toute l'information du système, même si celui-ci est placé hors équilibre (en d'autres termes les relations de Gibbs généralisées restent valides aux situations hors équilibre). L'énergie interne d'un système est la somme d'une contribution d'origine mécanique (portée par une première loi d'état reliant contrainte σ et déformation ε), d'une contribution d'origine thermique (seconde loi d'état reliant entropie s et température T) et enfin d'une contribution d'origine chimique (troisième loi d'état reliant affinité chimique A et variable dissipative z). Bien entendu, ces trois lois d'état sont couplées entre elles et la formulation matricielle proposée par Tisza en rend compte de manière simple (Eq. I1). Les coefficients C_{ij} de la matrice représentent les divers couplages entre les six variables d'état décrivant le système.

$$\begin{pmatrix} \dot{T} \\ \dot{\sigma} \\ \dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} \dot{s} \\ \dot{\varepsilon} \\ \dot{z} \end{pmatrix} \qquad \text{(Eq. I.1)}$$

L'approche DNLR qui consiste à analyser avec précision les conditions de retour vers l'équilibre, est fondée principalement sur (i) une partition des mécanismes en modes

dissipatifs normaux de relaxation et (ii) une description de leur cinétique selon une approche de type Eyring (théorie de l'état transitoire activé) [EYR 35, CUN 85, CUN 88]. Ce formalisme s'est développé et enrichi depuis de nombreuses années, notamment par des travaux de thèse. On peut citer ainsi :

- la thèse de L. Dieng [DIE 02] dont le but était d'implémenter la loi DNLR dans un code de calcul (Marc Mentat) ;

- le travail de K. M'Rabet [MRA 03] visant à la mise en évidence des mécanismes couplés d'élasto-visco-plasticité et d'endommagement au sein de polymères semi-cristallins, par trajets de chargement complexes ;

- la thèse de R. Arieby [ARI 07] qui s'est investi dans l'étude de la variation de volume dans le polyéthylène haute densité sous traction uniaxiale et dans la caractérisation des effets mécaniques engendrés par une anisotropie liée au processus d'extrusion ;

- la collaboration de N. Renault [REN 07-a, REN 07-b, REN 07-c], qui s'est intéressé à la caractérisation thermomécanique du PEHD, par la reconstruction de sources de chaleur 2D, permettant d'accéder à la puissance thermodynamique dissipée du matériau en fonction de son état de déformation. La mesure de ces effets thermiques lui a permis d'établir une loi capable de rendre compte des couplages thermomécaniques existant dans le cas du PEHD (caractérisation du couplage entre $s\text{-}T$ et $\sigma\text{-}\varepsilon$ et donc quantification des coefficients de couplage C_{11}, C_{12}, C_{21} et C_{22}).

Cette approche DNLR résiste bien à l'épreuve de la confrontation expérimentale mais au prix d'une introduction progressive de nouveaux paramètres, souvent dans un traitement non linéaire. Aujourd'hui la stratégie consiste plutôt à proposer un modèle réduit contenant un nombre plus limité de paramètres dont la signification physique est pertinente et dont une bonne mesure est garantie. De plus, en partant du principe que le modèle DNLR est un modèle thermodynamique couplant étroitement les six variables d'états mentionnées précédemment, si l'on souhaite caractériser une loi intrinsèque, il convient alors de décrire parfaitement ces couplages. Cette nouvelle stratégie s'inscrit donc dans une logique métrologique, c'est-à-dire par le développement de l'aspect expérimental. C'est dans cette perspective, qu'une plate-forme expérimentale a été développée au sein du laboratoire permettant une caractérisation multi-physique et multi-échelles du matériau afin de pouvoir construire une réelle base de données et de caractériser explicitement ces couplages. A l'instar de N. Renault qui a été le premier à s'investir dans cette nouvelle stratégie en décrivant le couplage thermomécanique, une prochaine ouverture pourrait consister à l'amélioration de cette plate-forme expérimentale, dans le but de caractériser cette fois-ci, le couplage mécanochimique entre les couples de variables $\sigma\text{-}\varepsilon$ et $A\text{-}z$. Ce couplage peut être en fait vu comme l'interaction entre les divers mécanismes mis en jeu à l'échelle de la microstructure

et l'évolution de l'état macroscopique du matériau au travers des mesures de déformation et de contrainte. C'est dans cet objectif particulier que s'est inscrite mon arrivée en thèse, où mon rôle est de poursuivre cette investigation dont la finalité serait encore de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu aux différentes échelles, et ce pour appréhender de façon plus efficace, le comportement mécanique général du polyéthylène haute densité.

En ce qui concerne le plan suivi dans ce mémoire, une première partie (A) sera consacrée à une analyse bibliographique qui permettra d'une part de décrire les aspects morphologiques constitutifs de la microstructure d'un polymère semi-cristallin et d'autre part, de comprendre comment cette microstructure évolue, se déforme, se transforme lors d'un chargement mécanique. En outre, on s'intéressera au couplage manifeste entre le comportement macroscopique observable par les moyens de l'ingénieur et les phénomènes ayant lieu à l'échelle de la microstructure. Une attention particulière sera portée aux travaux décrivant le phénomène de cavitation en tant que mécanisme d'endommagement prépondérant dans les polymères semi-cristallins. Dans la partie B, seront présentés les dispositifs métrologiques utilisés pour produire les observables permettant de caractériser le PEHD sur le plan macroscopique. Nous présenterons également les techniques d'identification de paramètres appliquées à une version sobre du modèle DNLR (modèle réduit). En mettant en œuvre une analyse de sensibilité fine aux paramètres modèles, nous validerons la pertinence de ce modèle réduit autorisant à la fois une bonne reproduction des signaux expérimentaux mais également une détermination précise des paramètres matériaux mis en jeu. En partie C, nous présenterons l'outil qui a été utilisé au cours de cette thèse pour l'investigation microstructurale in-situ du matériau : un dispositif basé sur le transport de lumière incohérente polarisée (technique IPSLT, « Incoherent Polarized Steady Light Transport »). Grâce à cette plate-forme métrologique, des mesures simultanées d'observables mécaniques et microstructuraux peuvent être réalisées et cette nouvelle base de données nous permettra de caractériser l'évolution de la matière ainsi que les mécanismes d'endommagement agissant à l'échelle microstructurale, en fonction de l'état de déformation macroscopique du matériau. La partie D mettra en avant des expériences de microtomographie X que nous avons effectuées sur synchrotron, afin d'une part de confirmer ce que l'on pense observer à l'échelle micrométrique par notre plate-forme expérimentale et d'autre part, d'alimenter nos connaissances en nous donnant accès à des informations complémentaires sur la composition du matériau en termes de contrastes de densité. Dans la conclusion, nous proposerons une interprétation générale des résultats obtenus et nous ferons part des prochains objectifs concernant la caractérisation micro-macro de ce matériau. Nous y présenterons également les tous premiers résultats issus d'expériences de diffraction de rayons X aux grands angles (SAXS) dont le but est de mener une investigation de la structure à l'échelle nanométrique.

PARTIE A

Etat de l’art sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins

I. Généralités sur les polymères

Les matériaux polymères sont constitués de macromolécules, c'est-à-dire de très longues chaînes constituées de plusieurs milliers d'unités de base (monomères) reliées bout à bout (avec ou sans ramifications). Par exemple, un polyéthylène de synthèse typique comporte des macromolécules contenant approximativement entre 900 et 215 000 monomères d'éthylène (C_2H_4) [ALV 06]. L'architecture générale des chaînes confère à ces matériaux, des propriétés mécaniques et chimiques bien spécifiques. On distingue les polymères trouvés à l'état naturel (par exemple, la cellulose, un constituant des cellules des parois végétales ou bien l'ADN qui est un polymère de nucléotides), les polymères synthétiques entièrement fabriqués par l'homme à partir de monomères réactifs (le nylon, le plexiglas, le PMMA, le polyéthylène, le téflon…) et enfin les polymères artificiels ou régénérés, obtenus par modification chimique d'un polymère naturel (comme le collagène réticulé, le latex élaboré à partir de la sève de l'hévéa).

Du point de vue de leur mise en œuvre et de leur comportement mécanique, les polymères peuvent être classés en trois catégories principales : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

(i) Les thermoplastiques (comme le polyéthylène par exemple) ont une architecture linéaire ou ramifiée dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons secondaires d'origine électrostatiques de Van der Waals ou par des liaisons dipolaires comme les liaisons hydrogènes, entre autres. Cependant toutes ces liaisons secondaires sont facilement rompues lorsque l'agitation thermique augmente. Ainsi, leur module d'élasticité et leur viscosité en écoulement diminuent sous l'effet de la température. Le caractère particulier des thermoplastiques est d'avoir la possibilité de subir une histoire thermomécanique et d'être ramené par des moyens physiques à leur état initial par traitement thermique (en les chauffant jusqu'à leur point de fusion puis en les refroidissant lentement). Il est alors possible de changer leur forme plusieurs fois et donc de les recycler (mais pas indéfiniment). Les thermoplastiques peuvent être totalement amorphes ou bien semi-cristallins. En effet, les macromolécules linéaires ou ramifiées du polymère peuvent s'organiser de façon plus ou moins ordonnée et constituer des phases cristallines dispersées dans une matrice amorphe.

(ii) Les thermodurcissables sont amorphes et composés d'un réseau tridimensionnel de macromolécules solidaires non seulement par des liaisons secondaires, mais également par des liaisons covalentes induites entre autres par des pontages de brins de chaînes. Ces nœuds de réticulation interdisent la séparation des macromolécules. Comme le taux de réticulation est élevé, la mobilité des chaînes est fortement réduite, et en conséquence, ces matériaux ont une grande rigidité. Ces polymères ne peuvent pas être recyclés, car ils ne peuvent revenir à leur état initial même par traitement thermique :

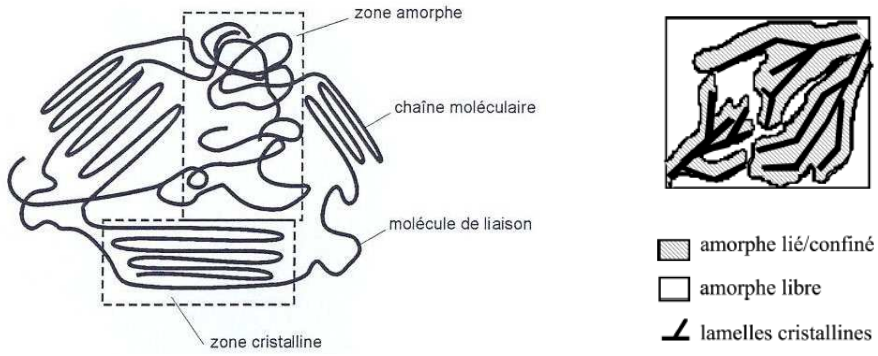
leur transformation est irréversible. A chaud, ils se dégradent par rupture des chaînes moléculaires puisqu'ils ne sont pas susceptibles de fondre.

(iii) Les élastomères (comme par exemple, les caoutchoucs des pneumatiques ou les joints d'appareils sous pression) sont également amorphes, présentent une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée et se caractérisent principalement par leur grande déformabilité, avec des allongements réversibles qui peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de pourcent de leur longueur initiale (comportement caoutchoutique). Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des segments moléculaires entre deux nœuds de réticulation.

II. Morphologie et microstructure des polymères semi-cristallins

II.1. Descriptions topologiques

A la température de fusion des polymères (état liquide), les macromolécules qui les composent sont dans un état désordonné isotrope qui correspond à l'état amorphe du matériau. En refroidissant ces polymères fondus, deux mécanismes sont susceptibles d'apparaître : la germination et la croissance cristalline. La phase cristalline est construite par des arrangements réguliers de chaînes macromoléculaires. À cause des extrémités de chaîne, l'ordre ne peut être total dans un polymère : il est donc dans tous les cas, au mieux, semi-cristallin. La morphologie est celle d'un assortiment bi-phasique de zones amorphes et de zones cristallines en étroite connexion. La phase cristalline s'organise sous forme de lamelles et reste entourée de phase amorphe qui se trouve dans un état confiné (Figure A.1a). Sa rigidité élevée lui confère un comportement rhéologique de type « solide ». L'absence d'ordre donne à la phase amorphe, une structure de liquide figé consistant en un réseau continu formé par de nombreuses chaînes enchevêtrées, qui peut à certains égards, être comparée à une phase caoutchoutique compte tenu de sa souplesse relative. Notons de plus, que la phase amorphe est souvent considérée comme non homogène et composée d'une phase dite « libre » et d'une phase dite « liée » (Figure A.1b). Dans la phase amorphe libre, localisée vers le centre des interstices inter-lamellaires, les chaînes bénéficient d'une mobilité semblable au cas d'un polymère totalement amorphe. Cependant, ces chaînes sont tout de même soumises à un « confinement mécanique » dans la mesure où elles sont contenues dans l'espace limité par deux lamelles cristallines voisines. Dans la phase amorphe liée constituant une sorte d'interphase entre la phase amorphe libre et les cristaux, la mobilité des chaînes est fortement amoindrie [FON 02]. En définitive, cet assortiment bi-phasique complexe génère des comportements mécaniques très variés, notamment vis-à-vis de l'endommagement [MEIM 00].



a) **b)**

Fig. A.1 : a) Schéma simplifié représentant des phases cristallines et amorphes d'un polymère semi-cristallin ; b) Visualisation schématique de la phase amorphe libre et de la phase amorphe liée [CAN 02].

Comme évoqué précédemment, la microstructure des polymères semi-cristallins est très complexe et de surcroît, s'organise sur plusieurs échelles (microscopique, mésoscopique et macroscopique). Parmi les entités de la phase cristalline jouant un rôle majeur dans le comportement du matériau aux différentes échelles, on peut classiquement répertorier :

(i) le réseau cristallin, avec sa maille élémentaire dont les dimensions sont de l'ordre de 10^{-10} m (exemple du polyéthylène en figure A.2). A l'intérieur de ce réseau, les chaînes sont alignées. Les réseaux cristallins les plus stables énergétiquement sont ceux dont la structure moléculaire est compacte. Les structures cristallines les plus courantes sont généralement de type : triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonale et rhomboédrique (Figure A.3).

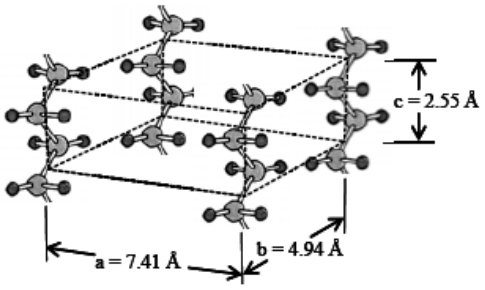


Fig. A.2 : Réseau cristallin du polyéthylène (PE) [ALV 06].

Nom du polymère	Réseau cristallin	Axes de la maille conventionnelle [Å]	Angles de la maille conventionnelle (α, β, γ)	Masse volumique (g cm^{-3})
Polyéthylène (PE)	Orthorhombique	7,418 4,946 2,546	90° 90° 90°	0,9972
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	Trigonal	5,66 5,66 19,5	90° 90° 120°	2,302
Polypropylène (PP) (isotactique)	Monoclinique	6,66 20,78 6,495	90° 99,62° 90°	0,946
Polychlorure de vinyle (PVC) (syndiotactique)	Orthorhombique	10,4 5,3 5,1	90° 90° 90°	1,477
Polystyrène (PS) (isotactique)	Trigonal	21,9 21,9 6,65	90° 90° 120°	1,127

Fig. A.3 : Caractéristiques des réseaux cristallins de polymères usuels [COM 05].

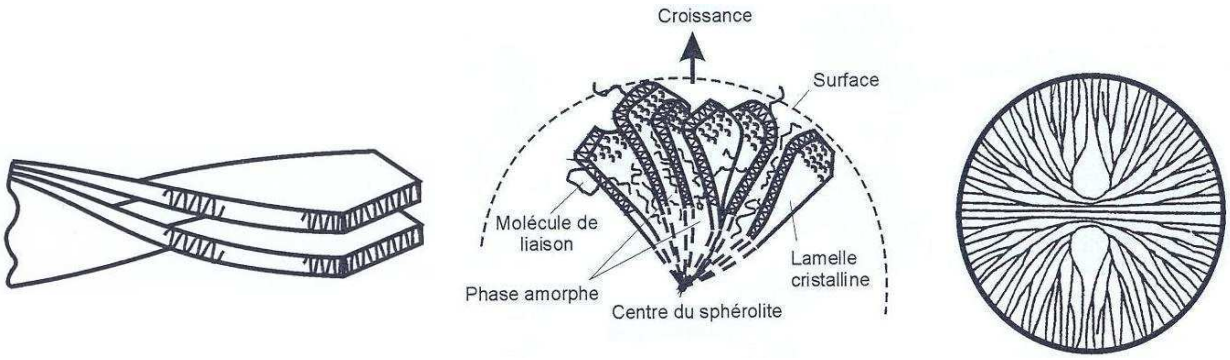
(ii) les lamelles cristallines (ou cristallites), qui sont de petits cristaux formés de chaînes repliées dont l'épaisseur est de l'ordre de 10^{-8} m. Leur longueur et largeur sont beaucoup plus importantes et peuvent atteindre $10^{-6}/10^{-5}$ m [PET 71, BUT 97-a, ALV 06]. De nombreuses études de diffraction aux rayons X ont montré que par des mécanismes de repliement, les chaînes sont normales à la surface des lamelles (Figure A.4). La présence de cristallites, dont l'indice de réfraction est plus élevé que celui de la matrice, entraîne de manière générale, une opacification du milieu.



Fig. A.4 : Schéma idéalisé de chaînes repliées composant un cristallite [COM 05].

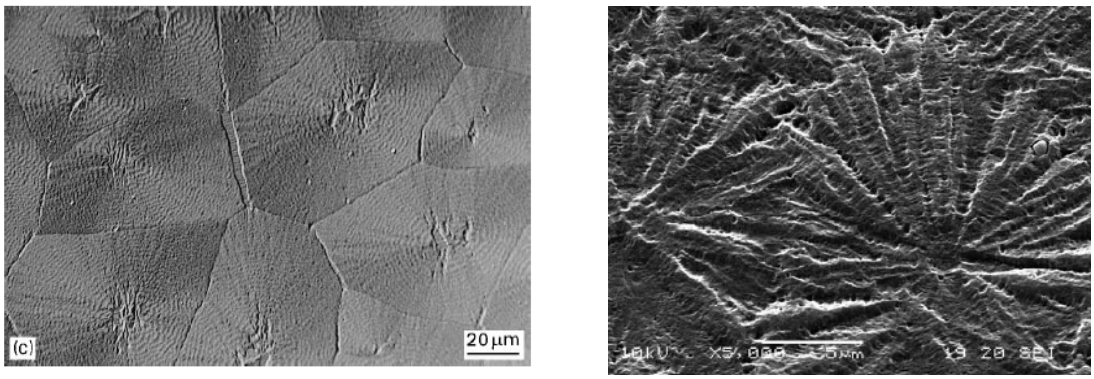
(iii) les sphérolites, à symétrie circulaire ou sphérique, issus de l'association des lamelles précédentes qui s'agglomèrent et se vrillent selon la direction de croissance (croissance torsadée) (Figure A.5a). Lorsque l'on fait cristalliser un polymère fondu en le refroidissant, des contraintes d'origine thermique confèrent cette forme « tordue » aux lamelles [BUT 97-a]. Chaque sphérolithe continue indépendamment des autres, à croître radialement au cours de l'étape de cristallisation (Figure A.5b) jusqu'à ce qu'il atteigne les frontières d'autres sphérolithes. A l'état final, on obtient alors une « structure en

grains » [BUT 97-a, BART 04] (Figure A.6) c'est-à-dire un ensemble de corps biphasés semi-cristallins (sphérolites) entourés de régions amorphes. Les sphérolites (Fig. A.5c) ont en fait une taille caractéristique de l'ordre du micromètre [ARG 97, BART 04] pouvant parfois atteindre l'échelle de la centaine de micromètres [BUT 97-a, GSELL 02-a] ou bien s'avérer plus petits si les temps de cristallisation sont courts.



a) **b)** **c)**

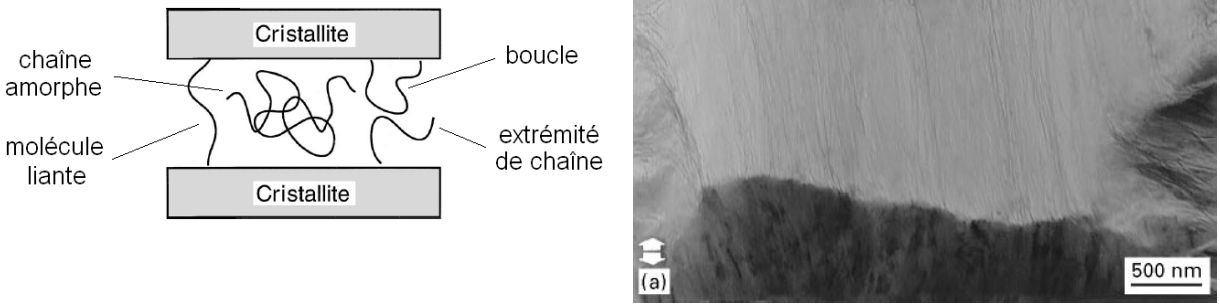
Fig. A.5 : a) Aperçu de la forme torsadée des cristallites lors de leur croissance [COM 05] ; b) Description de la croissance d'un sphérolite [COM 05] ; c) Aspect idéalisé d'un sphérolite sphérique [COM 05].



a) **b)**

Fig. A.6 : a) Sphérolites d'un film de polyéthylène linéaire à basse densité (LLDPE) étiré à 20% en déformation nominale, observés au microscope électronique en transmission (MET) [BUT 97-a] ; b) Sphérolites de copolymères d'éthylène (BPS/EPS), observés au microscope électronique à balayage (MEB) [BART 04].

A l'échelle mésoscopique, la croissance radiale des lamelles cristallines à partir d'un germe de nucléation est bien visible (Fig. A.6). Ces lamelles sont séparées par de la phase amorphe inter-lamellaire et reliées par des macromolécules liantes (ou « tie molecules »). Ces macromolécules de liaison font à la fois partie des cristallites et de la phase amorphe et sont souvent incorporées dans plusieurs lamelles (Figure A.7a) [PET 71, BUT 97-a, BUT 97-b, NIT 99, BART 05-b]. Elles constituent ainsi des liaisons rendant impossible la séparation complète des zones cristallines (Figures A.7(a,b)) et jouent donc un rôle primordial dans la déformation et la résistance mécanique du polymère.



a) **b)**

Fig. A.7 : a) Schéma simplifié représentant les divers constituants de la phase amorphe [NIT 99] ; b) Molécules liantes inter-sphérolitiques d'un échantillon de PEHD (étiré à 20% en déformation nominale) observé au microscope électronique en transmission (MET) [BUT 97-a].

Le taux de cristallinité en masse (resp. en volume) est la fraction en masse (resp. en volume) des cristallites. Il dépend principalement de la structure moléculaire (notamment de la présence et de l'état de ramifications), de la masse moléculaire et en particulier, du mode de mise en forme du matériau qui aboutit à l'élaboration de structures sphérolitiques de formes bien différentes (sphérolites sphériques, ellipsoïdaux, cylindriques ou en forme de gerbes) [CAN 02]. Un refroidissement rapide (par exemple, dans l'eau glacée) ne permet pas un taux de cristallinité important et augmente la ductilité du matériau en produisant de petits sphérolithes. Au contraire, un refroidissement lent favorise le développement de la phase cristalline et produit de gros sphérolites [CAN 02, PAW 07]. La figure A.8 explicite des étapes de cristallisation dans le polybutène observé au microscope optique avec polarisation.

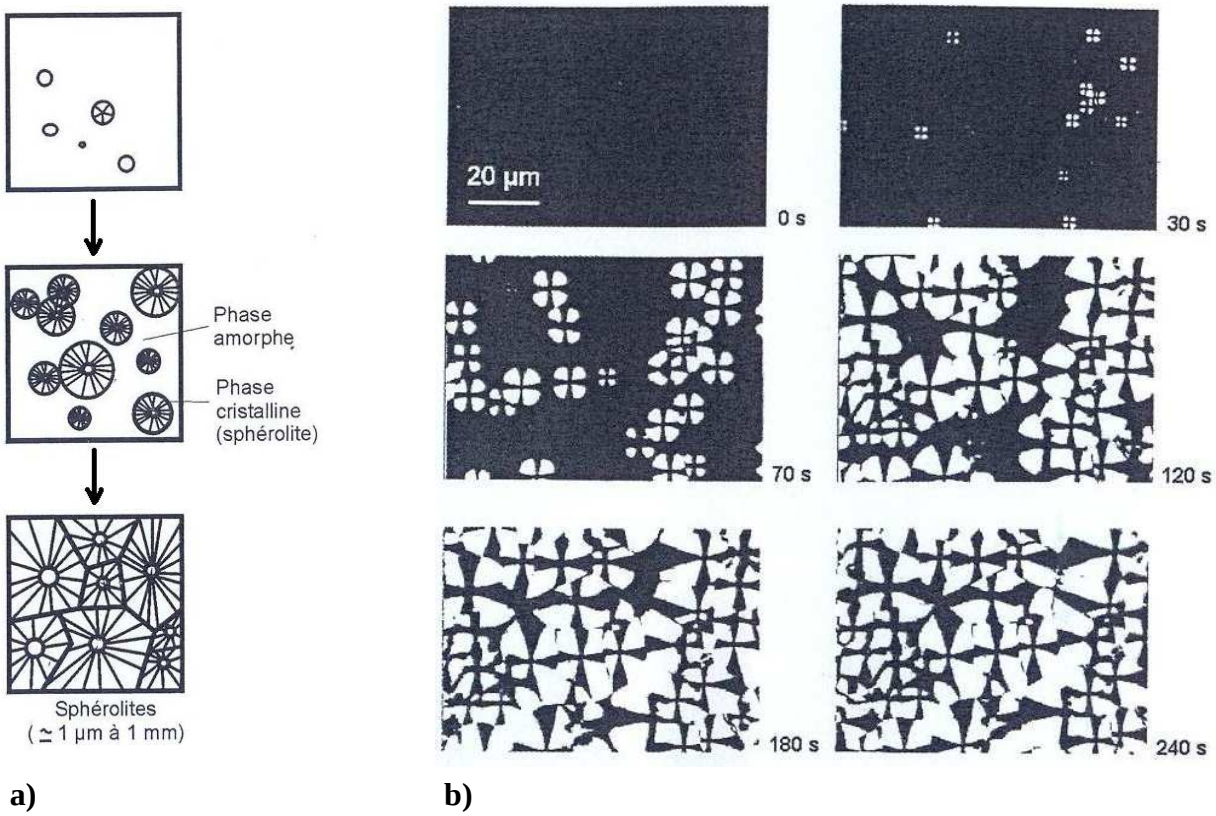


Fig. A.8 : a) Schéma idéalisé de la croissance des sphérolites [COM 05];
b) Croissance de sphérolites du polybutène (à 80°C) , observé au microscope optique avec polarisation [COM 05].

II.2. Outils d'investigation microstructurale

Nous avons répertorié dans la partie précédente, les différents niveaux d'observation de la topologie de la microstructure constitutive des polymères semi-cristallins. La plupart des outils d'investigation de cette microstructure sont essentiellement (mais pas de manière exhaustive) des techniques d'imagerie permettant de sonder des échelles spatiales différentes, par des procédés directs ou indirects. Les plus communs sont généralement:

(i) la microtomographie aux rayons X qui fournit une cartographie des contrastes de densité du milieu sondé en quantifiant l'absorption des rayons X par ce dernier. C'est dans l'objectif d'une observation imagée plus explicite de la composition de la matière (sans recourir à des traitements de surface, ni à des attaques chimiques) que des investigations mesostructurales de polymères semi-cristallins (à l'échelle du µm) par ce type de procédé commencent à émerger dans la communauté scientifique [LAI 10].

(ii) la diffusion de lumière cohérente [SCHI 97, GEH 98] ou incohérente [BARA 07-a, REN 07-c]. Dans ce cadre, nous pouvons citer l'outil que nous utilisons au sein de notre plate-forme métrologique : la technique IPSLT (Incoherent Polarized Steady Light Transport). Celle-ci consiste en l'étude du transport incohérent de lumière polarisée qui, à partir de l'analyse de toute l'interaction entre le rayonnement électromagnétique du laser et le milieu, donne accès à des variables caractérisant l'état microstructural du matériau au cours de sa sollicitation (à une échelle comprise entre 100 nm et plusieurs dizaines de µm).

(iii) les microscopes optiques. Les meilleurs d'entre eux permettent un grossissement jusqu'à 2000 fois (des détails de 0,1 à 0,2 µm peuvent être alors distingués). Par ailleurs, le fait que l'on puisse modifier de nombreux paramètres comme la polarisation, le filtrage spectral, le filtrage spatial…etc confère de nombreuses possibilités à cette technique d'imagerie. Par exemple, en utilisant la polarisation, on peut mettre en évidence la présence de sphérolites au sein de l'échantillon de polymère semi-cristallin observé (Fig. A.8).

(iv) les microscopes électroniques qui procèdent par irradiation de l'échantillon via un faisceau d'électrons. Ces derniers ont un meilleur pouvoir de résolution et un meilleur grossissement que ceux des microscopes optiques car la longueur d'onde d'un rayonnement électronique est beaucoup plus petite que celle d'un rayonnement photonique. Les plus performants d'entre eux permettent un grossissement pouvant atteindre deux millions de fois, permettant de sonder la structure jusqu'à l'échelle de l'angström. On peut citer le microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) et le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais). La résolution de l'image obtenue par un MEB est d'environ un ordre de grandeur plus faible que celle obtenue par un MET. Cependant, comme le MEB repose sur des processus de surface plutôt que sur la transmission, il a la possibilité de fournir des images avec une profondeur de champ parfois spectaculaire et donc de produire des représentations en trois dimensions de l'échantillon scanné. De nombreux auteurs se sont intéressés à ces techniques MEB dans le cadre de phénomènes de cavitation intervenant dans des polymères semi-cristallins.

(v) les microscopes à force atomique (AFM en anglais). Cette technique d'imagerie consiste à approcher une pointe à la surface d'un objet. Le principe se base sur l'analyse des interactions (attraction / répulsion) entre les atomes en surface de l'échantillon et la pointe sondeuse montée sur un micro-levier très flexible. Dans la mesure où les pointes les plus fines (tailles de l'ordre d'une dizaine de nm) s'usent rapidement, un mode « tapping » est requis pour limiter cette usure par un contact intermittent entre la surface et la pointe. Ce procédé permet aussi l'investigation de la matière à l'échelle de

l'angström et contrairement aux microscopes électroniques, ce dernier a la possibilité de restituer un véritable profil de surface 3D.

(vi) la diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS). La diffusion élastique de rayons X (dont la longueur d'onde est de l'ordre du dixième de nanomètre) aux petits angles (typiquement de 0.1 à 10°) permet au travers de l'étude des fluctuations de densité électronique (interactions photons/électrons), l'investigation d'hétérogénéités de la microstructure à l'échelle nanométrique (1-100 nm) et spécialement la caractérisation de phénomènes de nanocavitation dans les polymères semi-cristallins [BUT 97-b, CAS 00-b, WU 03, PAW 05, SCHN 06, PAW 07, HUM 10]. Les interfaces cavités/matière sont en effet associées à un très fort contraste de densité électronique et leur contribution au signal observé sur les images SAXS masque celles provenant d'autres entités, comme par exemple les hétérogénéités amorphe/cristal présentant un contraste moindre. C'est donc uniquement dans le cas où aucun phénomène de cavitation ne se présente dans le matériau sondé, que la caractérisation des autres hétérogénéités s'avère possible [HOS 62, GRU 92].

(vii) la diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) qui se réalise de la même manière mais avec une distance détecteur-échantillon plus courte. Cette dernière est souvent utilisée pour caractériser la structure cristalline (nature, tailles et degré d'orientation) des polymères à l'échelle moléculaire, en se basant sur l'analyse de pics de Bragg. Dans le cadre des polymères semi-cristallins, on est ainsi à même de détecter des mécanismes tels que des systèmes de glissements cristallographiques, des transformations de phase, des phénomènes de fusion ou de recristallisation…etc.

(viii) la spectrométrie infrarouge et la spectrométrie Raman qui sont à même de fournir la composition moléculaire et la structure (architecture de chaîne) des polymères [PET 71].

II.3. Problème de l'échelle d'observation

Bien que les essais mécaniques se pratiquent à l'échelle macroscopique, en variant les conditions opératoires, il est possible d'avoir accès à davantage d'informations concernant les natures et les cinétiques des divers mécanismes microstructuraux responsables de la transformation graduelle macroscopique du matériau au cours de la sollicitation appliquée. La relation hiérarchique entre ces événements est de nature extrêmement complexe. Se pose alors le problème de l'échelle d'observation (Fig. A.9) qui doit être adaptée en fonction des phénomènes étudiés [GAU 96, CAN 02, FON 02]. Précisons que l'analyse à une échelle donnée procède généralement par un moyennage des propriétés caractéristiques à une échelle sous-jacente [PET 71, GEA 04, MEIJ 05] et peut aboutir par conséquent à une perte d'informations très dommageable sur le plan de la modélisation. Dans cette problématique, les approches dites micro-macro cherchent à clarifier le comportement mécanique d'un matériau non homogène à partir de la description de la microstructure et du comportement mécanique local, afin d'arriver à une représentation suffisamment acceptable d'un matériau homogène équivalent. Finalement, il s'avère que l'adoption d'une échelle mésoscopique intermédiaire constitue un bon compromis entre les difficultés théoriques (souvent au sens mathématique) et la richesse de la modélisation que l'on souhaite conserver dans l'objectif d'élaborer une loi de comportement toujours plus représentative du comportement du matériau [CAN 02].

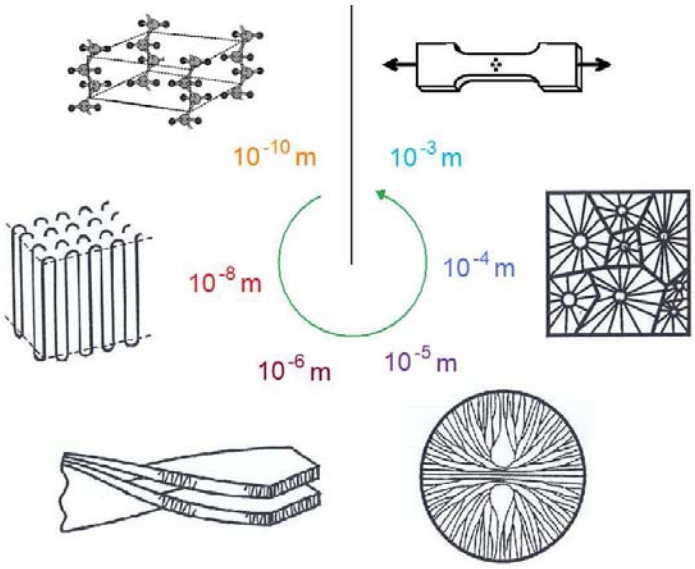


Fig. A.9 : Schématisation des différents niveaux d'échelles d'observation structurale des polymères semi-cristallins.

III. Considérations physico-mécaniques de la déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale

III.1. Mécanismes propres et scénarios à l'échelle microscopique

Bien qu'une théorie consensuelle décrivant le comportement mécanique des polymères semi-cristallins ne soit pas encore d'actualité, un nombre important de mécanismes élémentaires propres à chaque échelle ont pu être identifiés à ce jour. La réunion de tous ces mécanismes ne permet pourtant pas de se donner une représentation claire de la complexité et du couplage entre les différents processus mis en jeu au sein de ce type matériau. Cette tâche est d'autant plus difficile que beaucoup de phénomènes gouvernant les processus dynamiques sont nombreux et de surcroît interdépendants. On comprend donc pourquoi l'établissement de la relation entre le comportement mécanique macroscopique et la réorganisation de la microstructure au cours de la déformation reste encore une gageure à l'heure actuelle. Un état de l'art regroupant les grandes classes de mécanismes reconnus dans la participation à la déformation microstructurale fait intervenir classiquement :

(i) les mécanismes de la phase cristalline et les interactions de cette dernière avec la phase amorphe. On peut affirmer que d'un point de vue microscopique, l'évolution de la structure au cours de la déformation fait toujours intervenir ensemble les deux phases [CAN 02, PAW 07]. Il s'avère qu'une partie de la phase amorphe inter-lamellaire est dans un état caoutchoutique et donc aux petites déformations, la différence de rigidité entre les phases implique que la phase amorphe inter-lamellaire se retrouve contrainte et donc rapidement déformée. Les processus de déformation auxquels on assiste au stade élastique sont : la séparation inter-lamellaire associée à un mode normal de décollement des lamelles et le glissement inter-lamellaire (transverse) associé à un mode tangentiel de frottement [BUT 97-b, CAN 02, BART 05-b] (figure A.10). Au-delà de la limite élastique (« yield point »), on assiste à une phase d'adoucissement (« strain-softening ») où les mécanismes diffèrent complètement. On est alors témoin d'une transformation progressive de la morphologie initiale du matériau en une morphologie fibrillaire [PET 71, GAU 96, BUT 97-a, BUT 97-b, CAS 00-b, CAN 02, BART 05-b, PAW 07]. La déformation plastique de la phase cristalline est due à des événements impliquant les lamelles: des glissements des chaînes dans lesquels les molécules glissent dans une direction parallèle à leur longueur ; des glissements transversaux (direction de glissement perpendiculaire à l'axe des chaînes) [ARG 97, BART 05-b, BUT 97-b] ; des déformations par maclage (« twinning ») [ARG 97] ; des transformations de phases (telle que la transformation martensitique dans laquelle la forme cristalline orthorhombique stable est cisaillée pour former une forme monoclinique métastable)

[BOW 74, BUT 95, BUT 97-b, SCHN 06, PAW 07], des phénomènes de fusion/recristallisation [SCHN 06, JIA 07, JIA 09]. C'est la contribution globale de tous ces mécanismes qui tend à engendrer une orientation de la structure dans l'axe de traction. Bien entendu, la déformation se réalise grâce aux molécules liantes (« tie molecules ») car ce sont elles qui transmettent la contrainte à travers la structure. Leur extension entraîne la fragmentation des lamelles cristallines en blocs et un alignement de ces derniers dans l'axe de la sollicitation. Cette structure peut être vue comme un ensemble de micro-fibrilles contenant en leur sein, un certain nombre de fibrilles dont la solidarité est assurée par des molécules de liaison inter-fibrillaires (figure A.11a) [LEC 06]. Enfin, une dernière étape correspondant au détricotage de chaînes dans la phase amorphe inter-micro-fibrillaire (« chain disentanglement ») conduit à la structure fibrillaire finale [HIS 99, HON 04, BART 05-b] dont la déformation se réalise sans réorganisation structurale majeure [BUT 97-b]. Le diamètre des fibrilles est bien souvent de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres tandis que leur longueur est plutôt de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres [PET 71, LI 03, TAN 07]. Concernant le diamètre des micro-fibrilles, un ordre de grandeur de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres ou même du micromètre pourrait être retenu pour ces entités dans le cas du PET étudié par [LEC 06] puisque le diamètre total des fibres est d'environ 23 µm seulement (Figure A.11b). Par ailleurs, pour différent types de polyéthylènes (polyéthylène linéaire à basse densité et polyéthylène à haute densité), Li et al. [LI 03] ont observé à l'AFM, des structures micro-fibrillaires de type shish-kebab dont le diamètre est compris entre 100 nm et 1 µm (Figure A.12). Un scénario représentatif des mécanismes évoqués dans ce paragraphe a été proposé par Schultz [SCHU 74]. Il est rappelé en figure A.13.

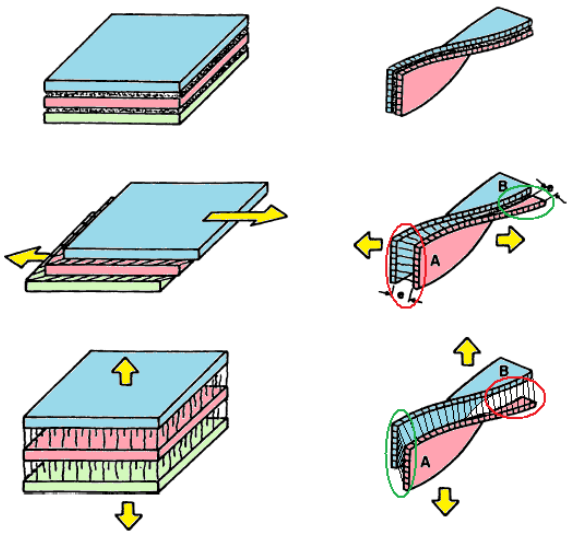


Fig. A.10 : Description du glissement inter-lamellaire et de la séparation inter-lamellaire [CAN 02].

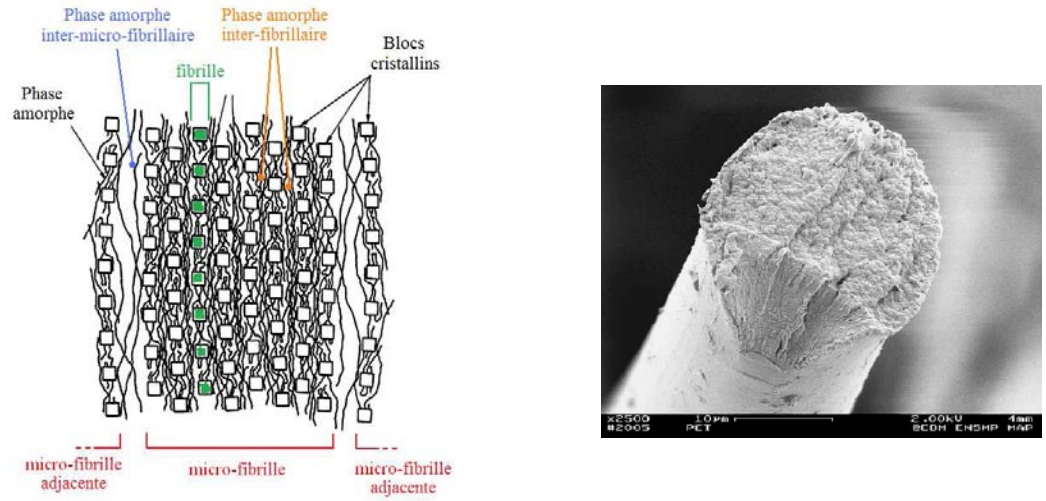


Fig. A.11 : a) Schéma décrivant la morphologie fibrillaire de fibres de PET étirées [LEC 06] ; b) Fibre de PET après rupture, observée au MEB [LEC 06].

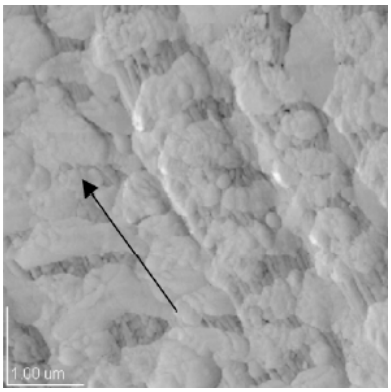


Fig. A.12 : Micro-fibrille de style shish-kebab de polyéthylène linéaire à basse densité observé au microscope à force atomique [LI 03].

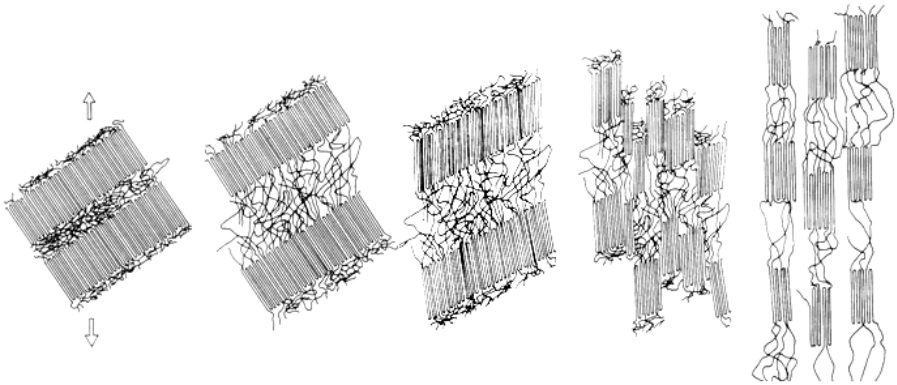


Fig. A.13 : Modèle de Schultz décrivant les étapes successives de la déformation du polyéthylène [SCHU 74].

(ii) les mécanismes de déformation relatifs à l'échelle mésoscopique (organisation de la matière en sphérolites) apparaissent être de bons candidats pour expliquer le comportement macroscopique [ABO 95, HUB 04, NIT 99]. La configuration spatiale des phases amorphes intra-sphérolitiques et des cristallites a pour conséquence, une certaine complexité de la déformation de la partie interne des sphérolites. En traction uniaxiale, deux niveaux d'observation sont habituellement remarqués. Au premier stade, ce sont les phases amorphes intra-sphérolitiques qui sont préférentiellement sollicitées et leur déformation est à peu près homogène et réversible. Puis en second lieu, on assiste à une déformation non-uniforme de ces phases (en traction, en compression, en cisaillement ou en flexion) directement dépendante de l'orientation des lamelles cristallines par rapport à l'axe de traction. En effet, dans la zone équatoriale, les cristallites étant initialement perpendiculaires à la direction de traction (Figure A.14a), le mécanisme prédominant est la séparation inter-lamellaire qui résulte en une extension importante des molécules liantes de la phase amorphe, impliquant non seulement une probabilité d'occurrence de la cavitation mais aussi des fragmentations de lamelles en petits blocs. Au contraire, les zones polaires possèdent une plus grande résistance à la déformation puisque les cristallites sont orientés parallèlement à l'axe de sollicitation (Figure A.14c). Dans ces régions, la phase amorphe est comprimée et subit des glissements inter-lamellaires. La déformation des zones polaires est généralement retardée par rapport à celle des autres. Enfin, dans les zones diagonales (Figure A.14(b,d)), les lamelles cristallines sont à la fois soumises à des séparations inter-lamellaires et à des glissements inter-lamellaires. Les lamelles s'inclinent et s'orientent progressivement vers l'axe de traction et finissent par se rompre. Au final, la forme sphérique initiale du sphérolite change et devient ellipsoïdale. L'activité simultanée de ces mécanismes de déformation permet à la structure initiale de se transformer de manière continue à son état final orienté.

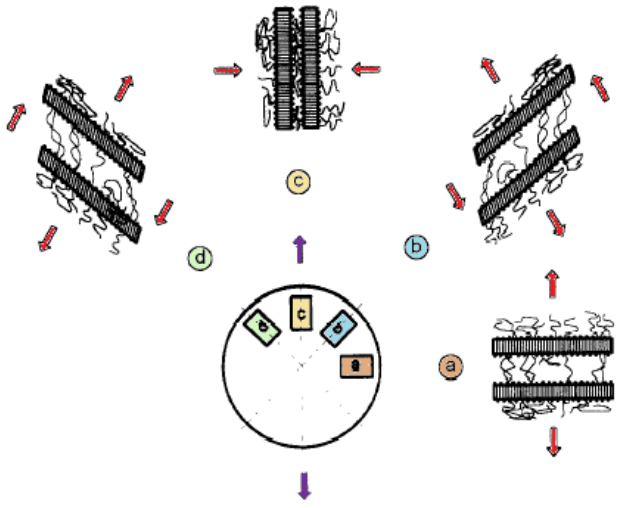


Fig. A.14 : Schéma idéalisé de la réponse d'un sphérolite à une sollicitation de traction uniaxiale [ABO 95].

(iii) la déformation de l'organisation initiale de la microstructure (en supposant qu'elle soit composée exclusivement de phases cristalline et amorphe) semble faire apparaître un nouveau type d'objet : le trou. La cavitation peut être considérée comme un mécanisme de délocalisation des contraintes permettant concrètement une attribution de degrés de liberté additionnels à une microstructure fortement sollicitée de manière locale. Ce phénomène de cavitation a suscité des réflexions très importantes dans la communauté des chercheurs qui ont généré une littérature abondante et controversée. C'est ainsi qu'il sera dédié une section spéciale (section IV) à cet aspect qui est incontestablement un des fils conducteurs de ce travail de thèse, dans la mesure où il pourrait faire partie des objets susceptibles d'être détectés par nos techniques d'investigation microstructurale.

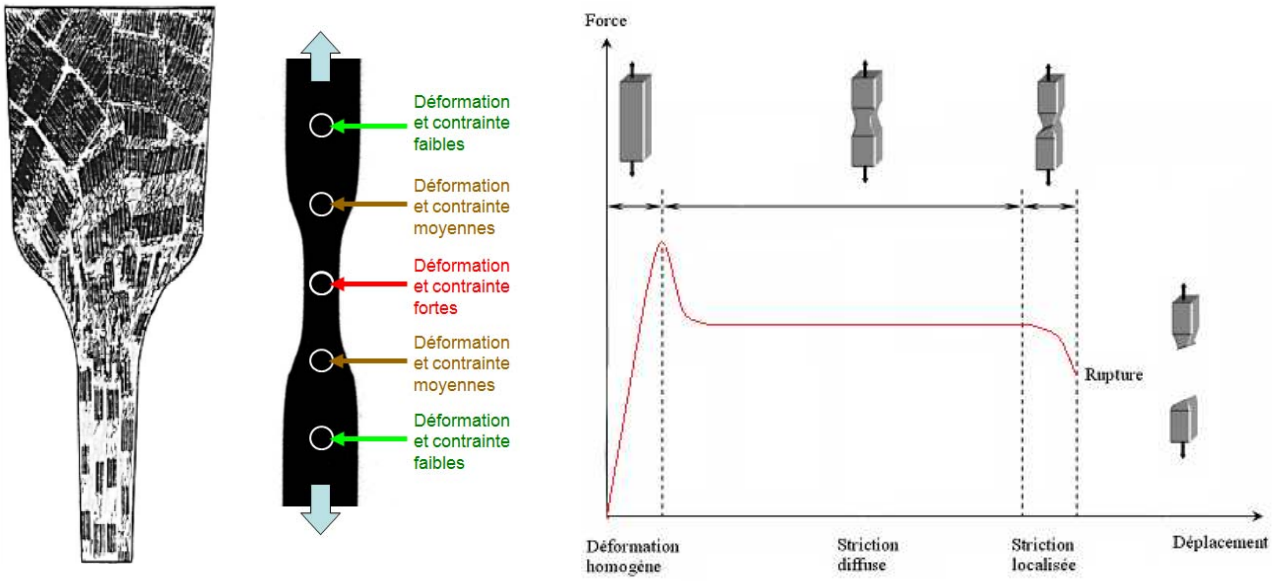
III.2. Signatures mécaniques à l'échelle macroscopique

III.2.1. Observation de la déformation macroscopique d'un polymère semi-cristallin

La signature des mécanismes microstructuraux sur le comportement mécanique macroscopique des polymères en traction uniaxiale s'observe généralement à travers des courbes représentant soit la contrainte nominale (ou la force mesurée) en fonction de la déformation nominale ou bien alors, la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie (de Hencky). Ne disposant pas d'outils d'investigation microstructurale performants, les mécaniciens pionniers de la rhéologie des solides repéraient des points particuliers sur la courbe de la force de traction et cherchaient à les associer à des transitions entre différents régimes de comportement mécanique qu'ils pouvaient caractériser à l'œil nu. Sauf cas particuliers (par exemple le polystyrène HIPS [GSELL 02-b]), la déformation plastique des polymères semi-cristallins s'observe macroscopiquement par l'apparition puis la propagation d'une striction (instabilité plastique) correspondant à une localisation des déformations (Figure A.15a et A.15b). C'est ainsi qu'en 1885, Considère analysa théoriquement l'apparition de cette striction sur une éprouvette cylindrique en traction uniaxiale et associa ce critère d'instabilité au maximum de la force de traction F (Figure A.15c). Ce point où l'on assiste à un équilibre entre des phénomènes antagonistes d'adoucissement et de durcissement [CAS 99] est par ailleurs classiquement associé à la limite élastique (« yield point ») du matériau.

Si l'on s'intéresse à la condition d'instabilité $dF = 0$, cette dernière peut s'écrire :

$$dF = d(\sigma.S) = \sigma.dS + S.d\sigma = 0 \qquad \text{(Eq. A.1)}$$



a) **b)** **c)**

Fig. A.15 : a) Modèle de Peterlin concernant la déformation des phases cristallines et amorphes dans la striction [PET 71, CAN 02] ; b) Evolution de la déformation et de la contrainte dans une éprouvette strictionnée ; c) Evolution de la force de traction et de l'aspect de la striction d'un échantillon de PET au cours d'un essai à vitesse de déplacement constant.

où σ représente la contrainte vraie et S, la section transversale instantanée de l'éprouvette.

Cela revient donc à résoudre :

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dS}{S} \qquad \text{(Eq. A.2)}$$

Les travaux de R. Arieby au LEMTA [ARI 07] sur le PEHD montrent qu'en fonction des déformations vraies selon l'axe de traction ε_{11} et selon les directions transversales (ε_{22} et ε_{33}), ce critère peut également s'écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon_{11}} = -\sigma\left(\frac{d\varepsilon_{22}}{d\varepsilon_{11}} + \frac{d\varepsilon_{33}}{d\varepsilon_{11}}\right) = \tilde{\sigma} \qquad \text{(Eq. A.3)}$$

R. Arieby montre qu'il est possible de déterminer facilement les points d'intersection des courbes représentées par les expressions $d\sigma / d\varepsilon_{11}$ et $\tilde{\sigma}$. La figure A.16 montre le cas d'une résolution graphique effectuée pour un essai de PEHD à vitesse de déformation vraie constante qui semble bien mettre en avant non pas un mais deux, voire trois points d'instabilité vérifiant la condition $dF = 0$.

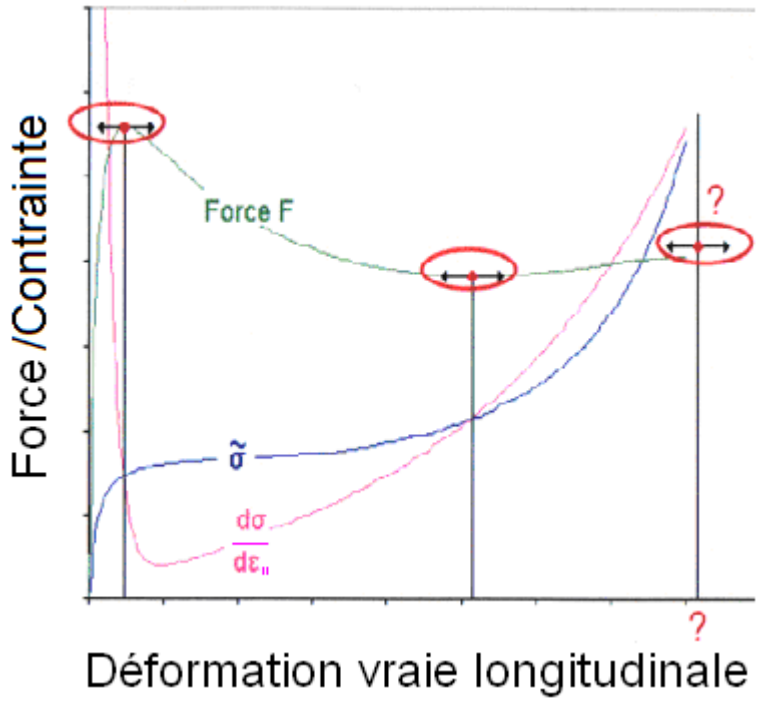


Fig. A.16 : Repérage du critère d'instabilité aux deux points correspondant à $dF = 0$ et probablement à un troisième point correspondant à la rupture du matériau [ARI 07].

Précisons par ailleurs que contrairement au cas des métaux, la striction ne conduit pas forcément à la rupture du matériau. Au-delà de la limite élastique, sa propagation se réalise de manière diffuse [GAU 96] et ce n'est qu'aux prémisses de la rupture que l'on remarque une localisation ultime de cette dernière. Selon G'Sell et al. [GSELL 02-b], cette instabilité plastique apparaît immédiatement après la limite élastique à cause de la phase d'adoucissement du polymère, alors que sa stabilisation et sa propagation est favorisée par l'augmentation du durcissement aux grandes déformations. La vision du phénomène est cependant différente dans les travaux de Brooks et al. [BROO 92] (également [CAS 99]) qui mettent en avant deux valeurs différentes de seuil (« yield point ») Y_1 et Y_2 :

- Y1 : valeur de déformation nominale comprise entre 5% et 8% (entre 0.05 et 0.08 en déformation vraie) pour laquelle la valeur maximale de la force est enregistrée.

- Y2 : valeur de la déformation nominale (environ 35% - déformation vraie de 0.3) pour laquelle se développe la striction à l'échelle macroscopique, vue comme le seuil des déformations permanentes.

Ils constatent par ailleurs que pour des déformations ne dépassant pas celle du « premier yield point », la déformation résiduelle s'avère complètement récupérable et cela de manière « rapide » (moins de 48 heures). Après ce premier seuil, la déformation résiduelle n'est plus que partiellement récupérable (du moins la récupération totale n'a pu être observée par les

auteurs dans un délai de 7 jours). Une fois le « second yield point » passé, la déformation plastique s'avère définitivement permanente.

De nos jours, les améliorations des techniques de vidéoextensométrie nous permettent de tracer aisément les observables macroscopiques les plus pertinents à savoir la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie. La figure A.17 donne l'exemple du PEHD (courbes de force et de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie provenant des travaux de thèse R. Arieby [ARI 07]) où l'on peut distinguer plusieurs domaines de comportement mécanique classiquement répertoriés dans la littérature [BUT 97-b]. Aux toutes petites déformations, les polymères semi-cristallins exhibent un comportement pseudo-linéaire élastique auquel on propose néanmoins d'associer la loi de Hooke ($\sigma = E \cdot \varepsilon$) : c'est le domaine dit « élastique » (domaine (1)). A ce stade, la déformation du polymère ne peut se produire que par étirement des liaisons atomiques. Pour des déformations légèrement supérieures, on entre dans le domaine viscoélastique (domaine (2)), c'est-à-dire dans un régime où la déformation reste complètement réversible mais est influencée par les éléments microstructuraux s'opposant à la sollicitation. Dans tous les cas, si on stoppe la sollicitation avant le seuil de limite élastique, le matériau est destiné à retrouver sa forme initiale et aucune déformation permanente ne sera observée. Le seuil de plasticité ou de limite élastique fait office de frontière entre les domaines (2) et (3) (force mesurée maximale – premier Critère de Considère). La phase d'adoucissement du polymère (domaine (3), caractérisé par une décroissance de la valeur de la force) se produit sur une plage plus ou moins étendue de déformation (qui est fonction de la vitesse d'excitation). La frontière entre les domaines (3) et (4) est reconnu comme le second critère de Considère (second point respectant la condition $dF = 0$). La dernière phase de durcissement hyperélastique (domaine (4)) renvoie à un état où les chaînes en extension (plus ou moins enchevêtrées) opposent une résistance à la sollicitation (ré-augmentation de la force mesurée). Bien entendu, la résistance de ce réseau s'accroît avec l'augmentation de déformation, provoquant des contraintes de plus en plus élevées. Il s'ensuit finalement la rupture du matériau (qui n'est pas visible sur cet exemple).

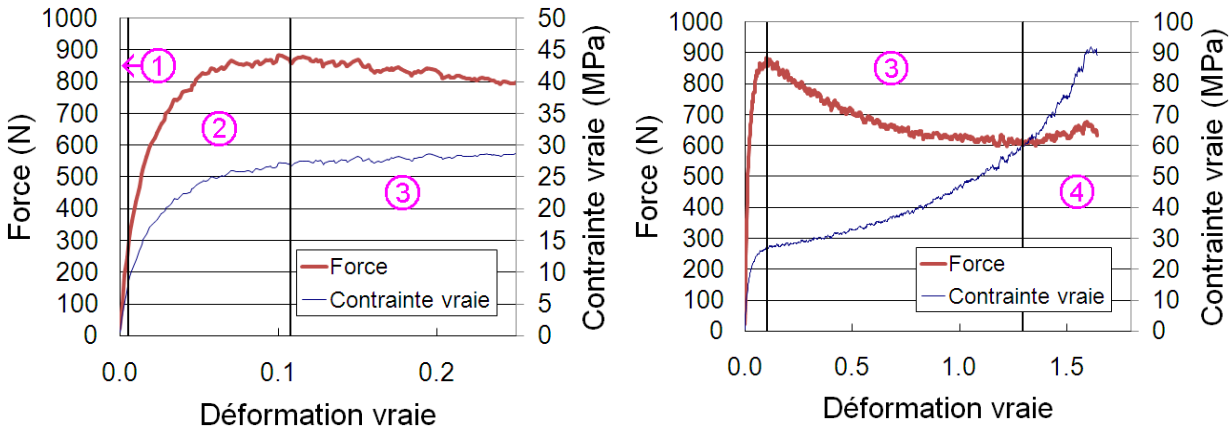


Fig. A.17 : Identification des différents régimes de comportement mécanique sur la courbe contrainte vraie/déformation vraie du PEHD (travaux de [ARI 07]).

Une dernière signature de la transformation de la microstructure sur l'aspect visuel du matériau mérite d'être mentionnée. En effet, de nombreux polymères semi-cristallins subissant une déformation plastique exhibent un blanchiment macroscopique intense. D'après la littérature, ce blanchiment est classiquement rapporté au développement de phénomènes de cavitation concomitant à une série de mécanismes de réorganisation des phases cristallines et amorphes [GAU 96, BUT 97-b, CAS 00-b, PAW 07]. Notons cependant que d'autres auteurs tels que Cherry & Hin [CHER 81] affirment que l'apparition du blanchiment pourrait également être la conséquence d'une modification des indices de réfraction du milieu induit par d'autres phénomènes de plasticité que la cavitation.

III.2.2. Lien entre les événements microstructuraux et la déformation macroscopique

Citons ici quelques exemples de travaux qui ont tenté de dégager un scénario d'évolution rapprochant le comportement macroscopique et les observations microstructurales. Nous pouvons mentionner notamment Hiss et al. [HIS 99] qui se sont focalisés sur l'étude des mécanismes microstructuraux et le comportement en recouvrance de plusieurs polymères semi-cristallins en traction, notamment la série des polyéthylènes (la recouvrance s'effectuait soit librement, soit après décharge jusqu'à contrainte nulle ou bien après chauffage jusqu'à une température proche du point de fusion). Bartczak [BART 05-b] s'est également investi dans des expérimentations analogues sur le polyéthylène mais en compression uniaxiale. Le résultat principal à tirer de ces investigations est que la transformation microstructurale du matériau est contrôlée par la déformation plutôt que par la contrainte. D'après les résultats en traction de Hiss et. al, la complaisance $d\varepsilon / d\sigma$ et la recouvrance changent simultanément en quatre déformations particulières (notées A, B, C et D) invariantes quelque soit la vitesse de sollicitation, la cristallinité du matériau ou sa température. Les auteurs remarquent en outre que jusqu'à une certaine valeur limite de déformation, les échantillons montrent une recouvrance quasi-complète lorsqu'ils subissent un traitement thermique jusqu'au point de fusion. Les résultats de Hiss et al., de Bartczak et également de Baravian et al. [BARA 07-a] rapportant les évolutions des puissances thermiques mises en jeu, semblent converger vers le même type de scénario où les valeurs de déformation caractéristiques sont associées aux événements suivants :

- avant le point A (déformation vraie d'environ 0.025), la réponse du matériau ressemble à celle d'un solide pseudo-hookéen et la puissance thermique mesurée est négative. Cet effet endothermique est la signature du processus réversible lié à la thermoélasticité. Le point A marque le début des processus locaux de glissement inter puis intra-lamellaires. Les processus mécaniques deviennent alors fortement exothermiques, une déformation résiduelle apparaît et la complaisance commence à croître.

- le point B (déformation vraie d'environ 0.1) représente la déformation associée au « yield point » et correspond au seuil d'une modification de la structure cristalline par un processus collectif de glissements. La phase amorphe peut se déformer considérablement et plus rapidement que la phase cristalline. Son rôle principal est de transmettre les efforts aux lamelles cristallines (au travers des molécules liantes). Alors que la déformation de la phase cristalline est essentiellement plastique, le cisaillement inter-lamellaire de la phase amorphe peut être partiellement réversible due à la présence du réseau formé par les enchevêtrements et les molécules de liaison. Cependant, le rôle des molécules de liaison est limité à ce stade parce qu'elles ne sont pas encore complètement étirées. Au-delà du point B, la puissance thermique demeure constante, caractéristique de l'occurrence d'un même type de processus physique. La complaisance augmente encore plus fortement et la déformation se fait par les mécanismes décrits précédemment, jusqu'au point C ;

- Au niveau du point C (déformation vraie d'environ 0.6), l'étirement des molécules de liaison est tenu responsable de l'augmentation de contrainte transmise directement aux cristallites adjacents. Les interfaces molécules de liaison/cristallites sont alors le siège de concentrations de contraintes locales très importantes. Une telle localisation aboutit très rapidement à la destruction partielle de la structure lamellaire (en particulier les phases cristallines orientées de façon oblique, c'est-à-dire celles qui subissent les contraintes de cisaillement les plus importantes). Cela implique bien entendu des changements topologiques dans le réseau amorphe au voisinage des endroits où les lamelles ont été rompues (formation de fibrilles). La mémoire de la forme initiale de l'échantillon est toujours préservée par les enchevêtrements du réseau. Au delà du point C, la puissance thermique est toujours stable et la déformation recouvrée cesse d'augmenter et se stabilise à une valeur constante ;

- Au point D (déformation vraie d'environ 1.1, correspondant bien avec le début du durcissement hyperélastique), les contraintes générées par la déformation du réseau amorphe constitué de chaînes enchevêtrées, deviennent assez importantes pour déclencher le détricotage (désenchevêtrement) de certaines chaînes. De tels événements tendent à une dégradation graduelle du réseau moléculaire. Ils aboutissent par ailleurs à une relaxation additionnelle du réseau, se manifestant par une décroissance de la déformation recouvrée (qui finit par atteindre un plateau final). La mémoire du réseau se perd progressivement et il n'est plus possible d'observer de recouvrance totale de l'échantillon, même après traitement thermique à la température de fusion. La détérioration du réseau peut être aussi attribuée à la scission des chaînes les plus déformées, notamment par les nœuds des enchevêtrements. Les forces croissantes provenant du réseau de plus en plus étiré, ont pour conséquence une forte orientation de la structure du matériau selon l'axe de traction. Le signal thermique correspondant à cette étape finale hyperélastique est clairement marqué par une augmentation considérable de la chaleur produite.

III.2.3. Relation entre les paramètres rhéologiques et les paramètres microstructuraux

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la structure biphasée et complexe des polymères semi-cristallins rend difficile l'établissement d'une relation entre les paramètres morphologiques ou chimiques et le comportement global macroscopique du matériau. La tendance est bien souvent de se focaliser sur le comportement de la phase cristalline et de connaître les effets de la cristallinité sur la limite élastique et le durcissement [SCHR 04]. Pour cela, on regarde l'impact engendré par la modification d'un paramètre cristallin comme une variation de cristallinité, d'épaisseur des lamelles, de la masse moléculaire ou bien un changement de procédure de cristallisation, de recuit, de refroidissement. Cependant, les phases cristallines et amorphes étant étroitement liées, le réseau amorphe exerce toujours des contraintes sur la structure cristalline, plus ou moins importantes selon l'état de déformation du matériau. En effet, aux grandes déformations, le comportement devient notamment régi par les efforts dus à la résistance produite par l'étirement du réseau amorphe enchevêtré [HON 04]. Dans ce dernier cas, la réponse mécanique est corrélée avec les propriétés du réseau dans la phase amorphe, qui sont elles-mêmes dépendantes de paramètres moléculaires tels que la masse moléculaire, l'architecture des chaînes, la densité d'enchevêtrements et la densité de molécules de liaisons [BART 05-b]. Nous proposons ici une analyse brève de l'influence de ces paramètres microstructuraux sur les grandeurs représentatives des différents régimes de comportement mécanique macroscopique.

Le régime viscoélastique

Il est souvent précisé que le comportement aux faibles déformations est plutôt gouverné par les propriétés de la phase cristalline. Bartczak & Kozanecki [BART 05-a] montrent notamment que le module élastique du polyéthylène augmente avec le taux de cristallinité. Cependant, nous rappelons que le régime viscoélastique correspond aux mécanismes de déformation impliquant essentiellement la phase amorphe et que sa contribution au comportement macroscopique ne peut être oubliée. En ce sens, Butler et al. [BUT 97-b] précisent qu'une augmentation de la phase cristalline combinée à une réduction du nombre de molécules de liaisons par un recuit des échantillons, a une influence sur le régime viscoélastique en facilitant la séparation inter lamellaire.

La limite élastique

Des travaux rapportent qu'à masse moléculaire constante, la contrainte à la limite élastique croit avec le taux de cristallinité [BROO 96, BUT 97-b, BROO 99, SCHR 04, BART 05-a] et qu'elle est proportionnelle à l'épaisseur des lamelles cristallines [BROO 99,

SCHR 04]. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la phase cristalline est capable de supporter des contraintes plus importantes que la phase amorphe. Par ailleurs, l'augmentation du taux de cristallinité abaisse la valeur de la déformation correspondant à la limite d'élasticité car cette opération réduit la quantité de phase amorphe pouvant accommoder la déformation [BUT 97-b].

Le durcissement hyperélastique

Le module de durcissement hyperélastique est en principe relié à la densité des liaisons produites par les enchevêtrements de chaînes et les chaînes immobilisées aux interfaces amorphe/cristal. Une croissance de la densité des enchevêtrements ou des molécules liantes empêche la séparation des éléments et aboutit à une fabrication de structures fibrillaires plus épaisses. Le durcissement hyperélastique est alors plus important. La phase cristalline ne contribue au durcissement que de manière indirecte dans la mesure où le durcissement dépend de la procédure de cristallisation et non pas du taux de cristallinité en lui-même [SCHR 04]. Il est vrai que l'ampleur du réseau des macromolécules liantes dépend de l'épaisseur des lamelles et des espaces inter-lamellaires, puisque qu'une molécule de liaison ne peut être formée que si la distance bout à bout dépasse deux fois l'épaisseur lamellaire plus l'espace inter-lamellaire [BUT 97-a]. Ainsi, plusieurs auteurs tels que [PET 71, BUT 97-a, SCHR 04, BART 05-a, MEIJ 05] observent que les procédés pour accroitre la densité de molécules liantes peuvent consister en l'abaissement des temps de cristallisation et/ou en l'augmentation de la masse moléculaire. Selon [BUT 97-a], une dernière méthode plus efficace consiste en l'incorporation de ramifications courtes sur les chaînes principales.

IV. Rôle particulier de la cavitation en tant que phénomène d'endommagement

IV.1. Origine de la cavitation

Il est reconnu que les phénomènes de plasticité ne sont pas forcément préjudiciables pour les matériaux polymères, cependant lorsque l'on utilise le terme « endommagement », on fait en général référence à des phénomènes qui altèrent leurs propriétés mécaniques et qui aboutissent à leur détérioration. Précisons par ailleurs que l'on peut observer des formes d'endommagement fondamentalement différentes d'un polymère à un autre. En effet, selon le type et l'architecture microstructurale du polymère considéré, le comportement correspond à une réponse élasto-viscoplastique accompagnée d'une contribution d'endommagement due à la naissance et à la croissance de cavités (« voids »), de craquelures (« crazes ») ou même de

bandes de cisaillement (« shearing bands ») sur certains polymères tel que le PET [GSELL_02-b]. Le développement de phénomènes de cavitation pendant la déformation de polymères semi-cristallins en traction uniaxiale est reconnu depuis déjà plusieurs décennies. Cependant, ce phénomène a été pendant longtemps marginalisé et considéré comme un simple accompagnateur de la déformation plastique de la phase cristalline. C'est seulement à partir des années 1990 que la cavitation fut considérée comme un facteur important, déterminant le mode de déformation plastique des polymères semi-cristallins à l'échelle microscopique et que cet aspect commença à être pris en considération dans l'établissement de lois de comportement plus prédictives. Dans le cas de polymères semi-cristallins sollicités en traction, on peut maintenant recenser de nombreux travaux mettant en avant l'existence d'une compétition [CAS 99, PAW 05, PAW 07] ou même l'existence d'une relation de cause à effet réciproque [HUM 10], entre les phénomènes de cavitation dans la phase amorphe et la déformation plastique de la phase cristalline. La cavitation peut se réaliser dans la phase amorphe existante entre les cristallites d'un sphérolite (phase amorphe intra-sphérolitique) ou dans celle présente entre les sphérolites (phase amorphe inter-sphérolitique). Néanmoins, la taille des cavités est très différente selon si elles sont créées dans l'une ou l'autre partie. Au sein des sphérolites, la taille des cavités ne peut dépasser l'ordre de quelques nanomètres (nanocavités) tandis qu'entre les sphérolites, des craquelures de dimensions beaucoup plus importantes peuvent apparaître [ADD 06].

La compétition entre les phénomènes de cavitation et de plasticité de la phase cristalline est régie par le niveau de contrainte locale et la valeur du seuil de plasticité local qui déterminent l'occurrence du premier ou du second mécanisme (au niveau local). Dans le cas de polymères avec de grosses phases cristallines (longueur caractéristique de tige cristalline « stem length » importante [HUM 10]) et un taux de cristallinité élevé, le niveau de contrainte initiant la cavitation est plus faible que celui induisant une déformation plastique des lamelles, et donc une cavitation intense apparaît dans la phase amorphe [PAW 07] (Fig. A.18b). Les phénomènes de cavitation produisent des concentrations de contraintes importantes au voisinage des lamelles cristallines et peuvent en retour causer le déclenchement de phénomènes de plasticité dans les lamelles (figure A.19) [HUM 10]. Lorsque les cristaux sont petits, en général, ils se déforment plastiquement (Fig. A.18a) avant d'atteindre la contrainte de déclenchement des phénomènes de cavitation [PAW 07]. Pareillement, les concentrations de contrainte induites par ces phénomènes de plasticité peuvent ouvrir la porte à des phénomènes de cavitation locaux (figure A.19) [HUM 10]. Si les concentrations de contraintes générées par les phénomènes de plasticité sont inférieures à la contrainte de déclenchement de la cavitation, alors celle-ci ne sera pas observée [PAW 07, HUM 10]. Dans ce cas, l'endommagement se réalise par une succession de mécanismes continus de cisaillement des cristaux à volume constant et le rôle de la phase amorphe est alors sans doute très mineur [ARG 97] (Fig. A.20).

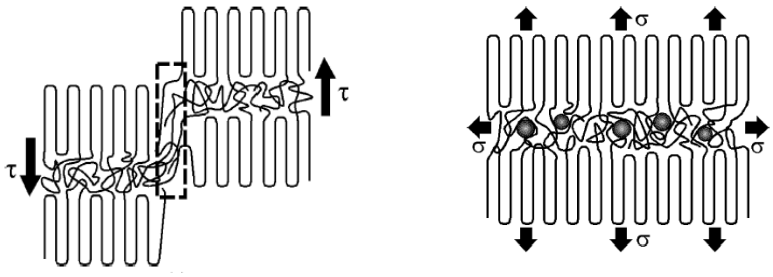


Fig. A.18 : a) Schéma idéalisé du mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines par cisaillement [FON 02] ; b) Schéma simplifié du mécanisme d'endommagement par cavitation dans la phase amorphe confinée entre les lamelles cristallines [FON 02].

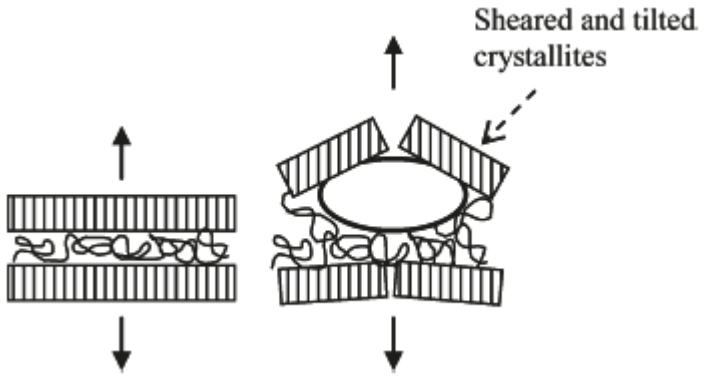


Fig. A.19 : Schéma idéalisé représentant un phénomène de cavitation associé à un phénomène de plasticité de la phase cristalline [HUM 10].

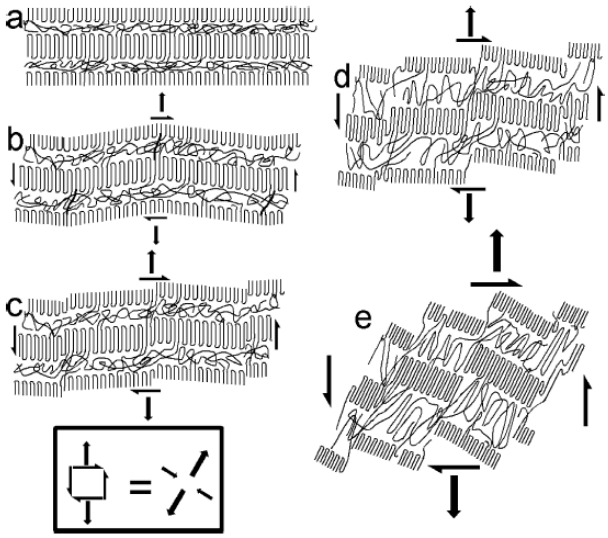


Fig. A.20 : Schéma idéalisé représentant la fragmentation puis la réorientation de lamelles cristallines durant une sollicitation de traction uniaxiale (absence de cavitation) [FON 02].

L'étude d'autres facteurs permet également d'expliquer l'occurrence préférentielle de l'un ou de l'autre phénomène. A basse vitesse de déformation et/ou à haute température, le comportement serait plutôt ductile et laisserait les phénomènes de plasticité de la phase cristalline prédominer. En effet, la mobilité de la phase amorphe étant favorisée sous ces conditions [CAS 99, ADD 06], la naissance et la croissance de cavités est en conséquence fortement inhibée. Au contraire, à haute vitesse de déformation et/ou basse température, le comportement serait plutôt fragile et la cavitation serait alors prépondérante (les mouvements relatifs des chaînes moléculaires ne pouvant plus accommoder la déformation) [FON 02]. On pourrait également donner une autre explication en termes de conditionnement de la phase amorphe. En effet, pour des polymères tels que le PA11 ou le polyéthylène à basse densité, où l'on observe une quantité de phase amorphe libre importante, les phénomènes de cavitation sont également très désavantagés par rapport aux phénomènes de plasticité de la phase cristalline. Tandis que pour un matériau fortement cristallin comme par exemple, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), la phase amorphe se trouve très liée et très confinée et une déformation normale aux lamelles cristallines n'engendre pas l'écoulement généralisé des chaînes, mais génère une contrainte hydrostatique dilatante qui conduit à un processus de cavitation [CAS 99, FON 02]. Par ailleurs, une phase amorphe munie d'un faible taux d'enchevêtrements favorise également l'apparition de la cavitation [KRA 84, ARZ 07].

Enfin, si de grandes concentrations de contraintes et une tension hydrostatique sont nécessaires à la formation de cavités [CAS 99], on comprend également qu'à l'inverse, une pression hydrostatique s'oppose à ce phénomène ou tend à le faire disparaître [GEH 98, MOH 06]. A ce sujet, les travaux de Bartczak & Kozanecki [BART 05-a] sur des échantillons de polyéthylène ont permis d'observer un résultat intéressant : une sollicitation en compression uniaxiale semble exempter les polymères de phénomènes de cavitation.

IV.2. Détection de la cavitation

IV.2.1. Techniques de microscopie

L'endommagement par craquelures (« crazing ») est connu pour être un mode spécifique de déformation plastique dans les polymères. Ces craquelures peuvent être vues comme une des conséquences directes de la transition du polymère dans son état fibrillaire orienté [ARZ 07] se traduisant par un processus de décohésion sur des plans normaux à la direction de la contrainte principale maximale (donc localisées dans des plans globalement perpendiculaires à l'axe de traction). Elles sont donc fortement anisotropes (le ratio longueur/largeur pouvant atteindre 10 ou 100) et ont une forme plane de taille pouvant atteindre l'échelle du millimètre [GEH 98]. Contrairement à d'autres modes de déformation plastique, la formation de craquelures s'accompagne d'une considérable augmentation de volume (porosité macroscopique). En effet, la structure interne de chaque craquelure est

constituée majoritairement de zones de vide (pores) pouvant atteindre 50 à 80% du volume total, autour desquelles on observe des agrégats asymétriques de macromolécules (des micro-fibrilles) orientées le long de la direction de traction et reliant les deux bords opposés de la craquelure [ARZ 07]. Comme leurs interfaces sont très bien définies et que leur indice de réfraction est fondamentalement différent de celui du polymère, elles sont facilement détectables car elles diffusent la lumière de manière importante [GEH 98]. La structure fibrillaire au sein d'une craquelure peut être modélisée par une structure fortement enchevêtrée plutôt que par un ensemble de cylindres parallèles [PET 71, ARZ 07]. Les chaînes de la phase amorphe reliant ces deux bords sont partiellement dépliées et connectent les différents blocs cristallins (molécules de liaison intra-micro-fibrillaires). La figure A.21 montre un schéma topologique d'une craquelure [SCHI 95] et sur la figure A.22(a,b,c,d) apparaissent des exemples de ces cavités sur différents types de polymères où l'on peut remarquer la présence de structures fibrillaires avec différents ordres de taille [PARS 01, FAV 02, THO 07, VOL 07].

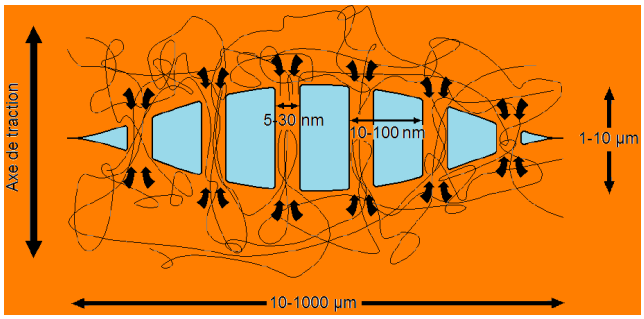


Fig. A.21 : Schéma topologique d'une craquelure selon [SCHI 95].

Les craquelures jouent un rôle primordial dans la tenue mécanique des polymères. Elles ne sont pas toujours néfastes dans la mesure où elles peuvent rendre le matériau plus résistant. Cela peut s'expliquer par le fait que les craquelures sont le siège d'un processus de transformation d'énergie [BUC 07]. En effet, la création continue des surfaces d'ouvertures localisées de part et d'autre de la craquelure, la création de nouvelles surfaces avec la formation des fibrilles ainsi que l'étirement du matériau dans sa forme fibrillaire coûtent une bonne partie de l'énergie mécanique qui avait été auparavant stockée sous forme élastique. En absorbant l'énergie mécanique, les craquelures peuvent parfois s'avérer favorable à la ténacité du polymère en le protégeant de la rupture qui requiert aussi une quantité importante d'énergie.

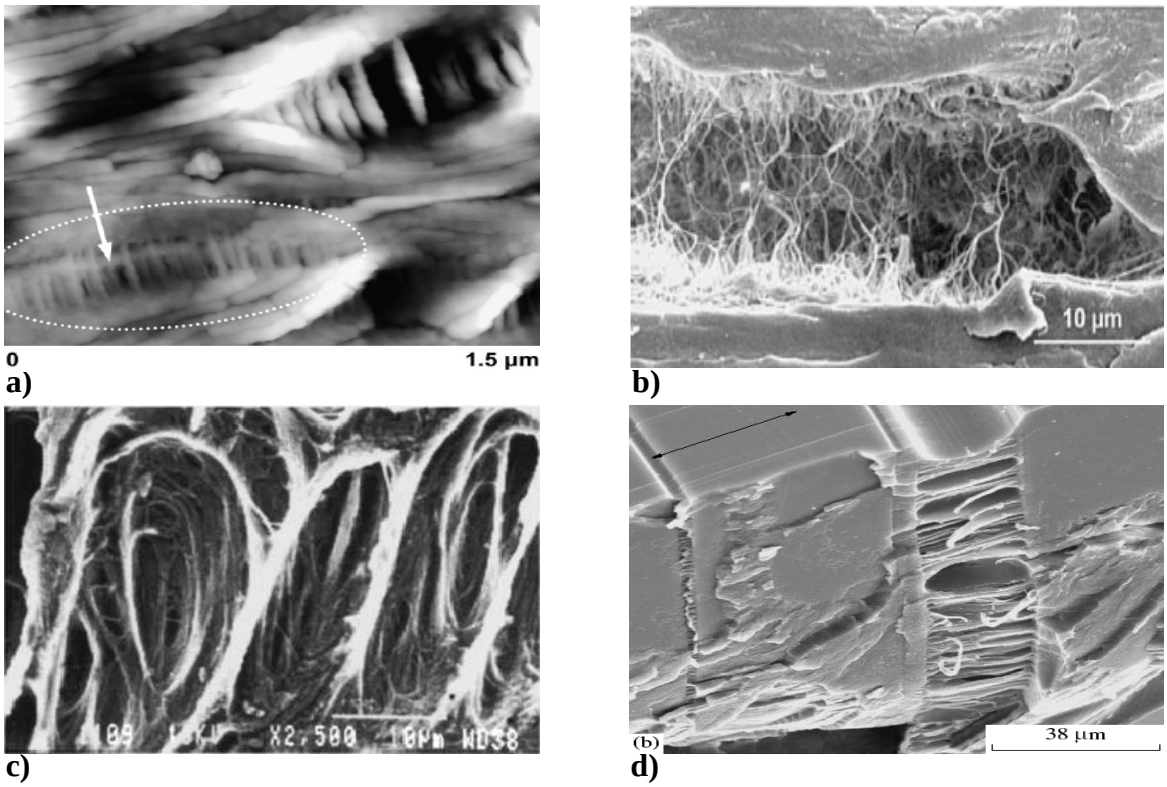


Fig. A.22 : a) Craquelures observées par AFM sur un échantillon de polybutène étiré à une déformation nominale de 15% [THO 07] ; b) Morphologie d'une craquelure observée au MEB d'un échantillon de copolymère éthylène-butène initialement entaillé et sollicité en fatigue [FAV 02] ; c) Fibrilles d'une craquelure observée au MEB d'un échantillon prélevé d'un tuyau en polyéthylène à basse densité sollicité en fatigue [PARS 01] ; d) Craquelure observée au MEB sur un film de PET étiré à une déformation nominale de 50% [VOL 07].

Intéressons nous maintenant au cas d'un essai de traction uniaxiale à température ambiante sur un échantillon de PEHD avec observation de la microstructure au MEB (après attaque chimique) pour divers états de déformation vraie, effectué par Addiego et al. [ADD 06]. Sur la figure A.23, les auteurs remarquent pour une déformation vraie $\varepsilon = 0.05$, la formation de craquelures dans les régions équatoriales des sphérolites. Ils observent ensuite des phénomènes de rupture inter-sphérolitiques associés à une profonde transformation microstructurale du matériau ($\varepsilon = 0.71$). Pour $\varepsilon = 0.93$, la structure sphérolitique semble avoir disparu et il est alors possible d'apercevoir les micro-fibrilles d'une craquelure orientées selon l'axe de traction et des cavités de part et d'autre qui commencent à devenir anisotropes. L'extension des fibrilles et des cavités de la craquelure selon l'axe de traction est clairement visible pour $\varepsilon = 1.30$.

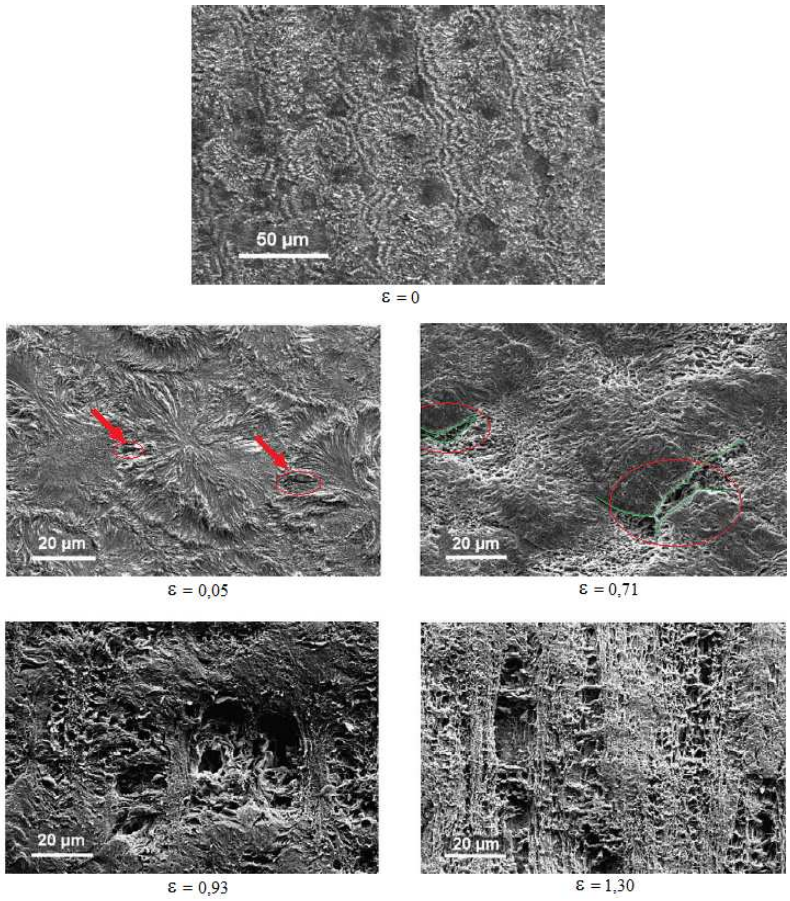


Fig. A.23 : Echantillon de PEHD observé au MEB pour différents états de déformation [ADD 06].

IV.2.2. Investigation par technique SAXS

Comme déjà énoncé dans la section II.2, la technique de SAXS est répertoriée par la communauté scientifique comme un outil idéal de détection de phénomènes de nanocavitation (taille typiquement comprise entre 1 nm et 100 nm). La majorité des scientifiques considère que la forte croissance d'intensité apparaissant sur les signaux SAXS avec la déformation ne peut être due qu'à un fort contraste de densité électronique attribué alors à des nanocavités. Basées sur cette hypothèse, des méthodes d'analyse des clichés de diffraction comme par exemple, celles de Yamashita [YAM 00, PAW 07] ou de Grubb and Prasad [GRU 92, WU 03, PAW 05] permettent de donner accès à des informations concernant l'orientation et la taille (longueur/largeur ou rayon de giration) de ces objets à faible densité.

L'étude d'échantillons de PEHD en traction uniaxiale par Butler et al. [BUT 97-b] montre que des phénomènes de nanocavitation apparaissent aux environs de la limite élastique et exactement au même moment que la transformation martensitique. Le début du blanchiment des échantillons (qu'ils rapportent à la relaxation de la phase amorphe) et la raie

longitudinale observée dans l'espace réciproque sur les images SAXS apparaissent en même temps. Les auteurs interprètent cette observation comme une nucléation de cavités dans la région équatoriale amorphe des sphérolites et affirment qu'initialement ces cavités sont étendues perpendiculairement à l'axe de traction, avec une distance caractéristique entre éléments de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette distance est maintenue à cause de phénomènes de relaxations de contrainte autour des cavités qui en empêchent la création de nouvelles dans le volume relaxé. Dès la phase d'adoucissement, les cavités commencent à s'allonger dans la direction de traction et les auteurs observent alors le début du repli de cette raie longitudinale sur les images de diffraction, coïncidant avec l'augmentation de matière monoclinique (qui atteint une valeur constante et maintenue pendant tout le plateau d'écoulement plastique). Pendant cette phase d'écoulement, la région d'endommagement s'étend aux régions polaires des sphérolites et les images SAXS reviennent progressivement à un état isotrope. A des déformations plus importantes, une raie équatoriale commence à apparaitre et devient de plus en plus longue et étroite, montrant un allongement important des cavités le long de l'axe de traction. Les auteurs interprètent ce résultat comme l'apparition d'une structure fibrillaire orientée et étirée selon l'axe de traction avec des cavités anisotropes situées entre les fibrilles. La figure A.24 donne une interprétation des observations faites ci-dessus en mettant en relation les résultats obtenus sur les images SAXS et les mécanismes microstructuraux apparaissant au sein du PEHD pour les différents régimes de comportement notables [BUT 97-b]. Ce modèle présente beaucoup de similarités avec les scénarios proposés par Schneider et al. [SCHN 06] également pour le PEHD et par Castagnet et al. [CAS 00-b] pour le PVDF.

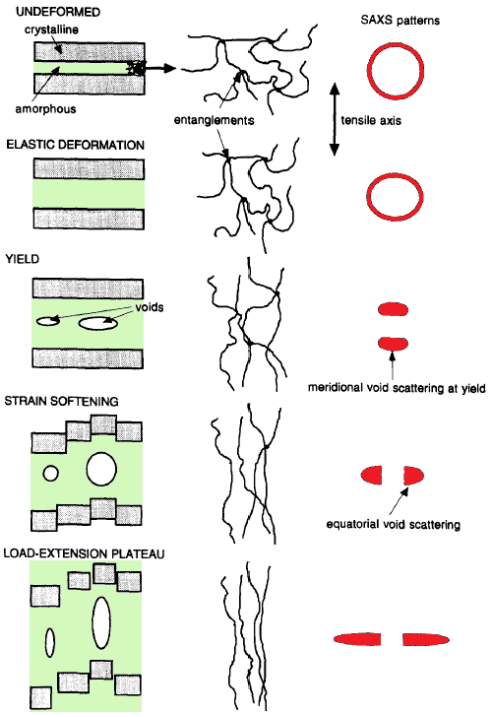


Fig. A.24 : Interprétation des motifs de diffraction aux petits angles par rapport aux mécanismes de déformation et d'endommagement du PEHD [BUT 97-b].

IV.2.3. Investigation par le transport de lumière cohérente

Une autre approche effectuée par l'équipe de Schirrer à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg [SCHI 97, GEH 98] utilise le transport de lumière cohérente. Ils observent que l'endommagement de polymères renforcés se manifeste par l'apparition de cavités (taille moyenne de quelques centaines de nm) au sein des nodules de renfort et résulte en une diminution de la longueur de transport (libre parcours moyen) des photons dans le milieu (forte décroissance de cette grandeur au delà d'une déformation nominale de 10%).

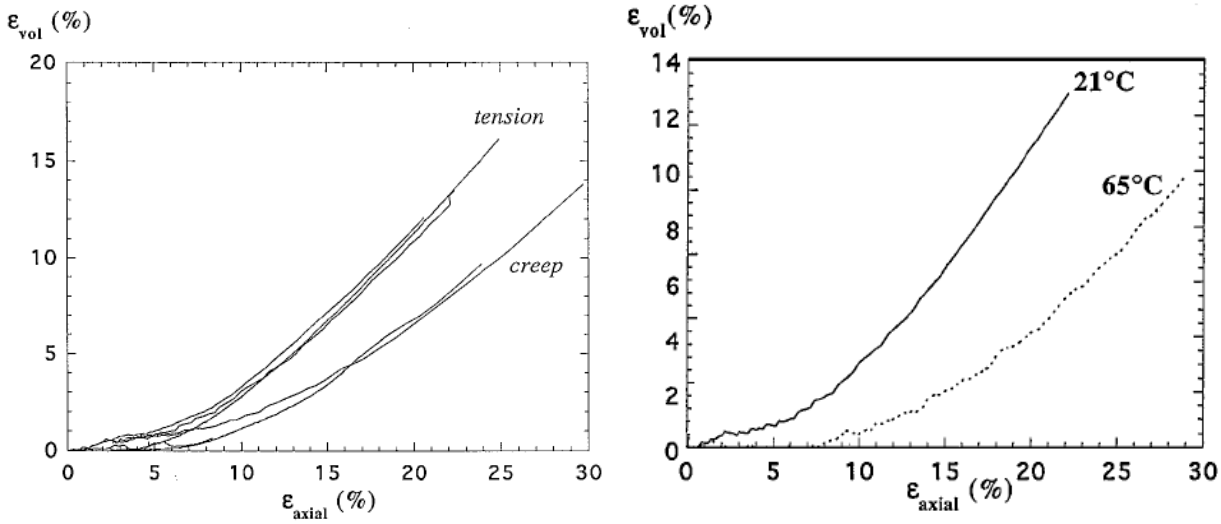
IV.3. Effets de la cavitation à l'échelle macroscopique

De nombreux auteurs tels que G'Sell [GSELL 02-a, GSELL 04], Addiego [ADD 06], Castagnet [CAS 99, CAS 00-a, CAS 00-b] et Pawlak [PAW_07] ont cherché à quantifier la déformation volumique afin de valider l'idée d'une détection du processus de cavitation. Cependant, une certaine prudence doit être de mise puisque la déformation volumique peut aussi trouver d'autres contributions (plus minoritaires tout de même) provenant de la déformation élastique du matériau et de phénomènes de plasticité autres que la cavitation [ADD 06, ARI 07].

Citons dans ce cadre, une étude intéressante effectuée Castagnet et al. [CAS 99] sur des échantillons de polyfluorure de vinylidène (PVF2) en traction à vitesse de déformation nominale constante (de $2.5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} à $2.5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}) et en fluage. Les auteurs montrent que la vitesse de sollicitation n'a pas d'influence sur le taux de cavitation mesuré (figure A.25a). Des essais effectués à différentes températures (21°C et 65°C) (vitesse de déformation de $2.5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}) (figure A.25b) leur permettent également de conclure qu'à température plus élevée, l'occurrence de phénomènes de cavitation est retardée et sensiblement restreinte (conformément aux arguments déjà avancés en section IV.1).

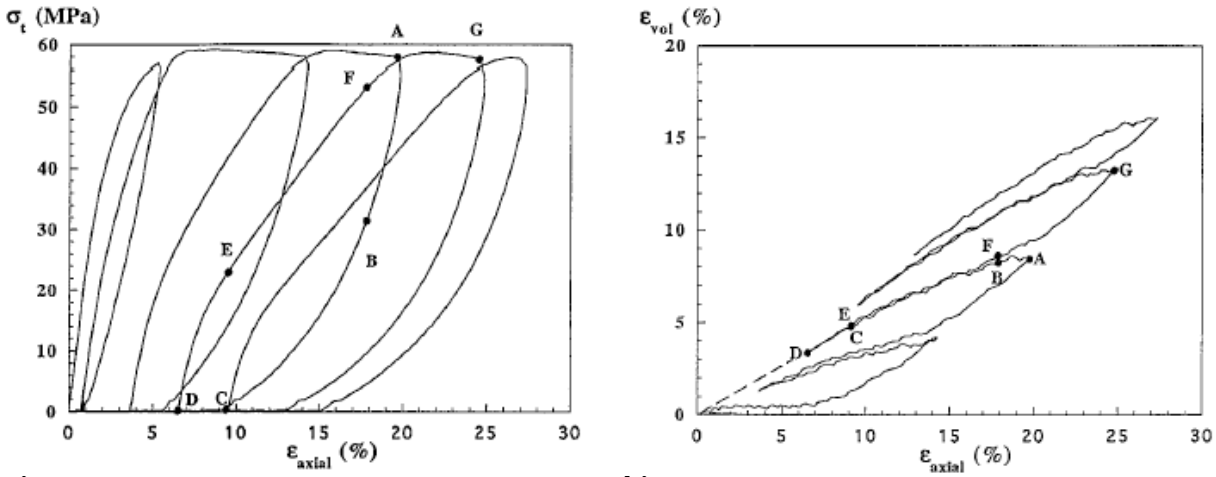
Castagnet et al. ont également mesuré les variations de volume lors d'essais de traction-compression avec des séries successives de charges-décharges (Figure A.26). Ils observent qu'au cours d'une décharge, la déformation volumique décroît fortement et associent cette évolution à la fois à la fermeture partielle des cavités qui avaient été créées (existence d'une déformation volumique résiduelle) et à la recouvrance de la phase amorphe libre. Lors d'une nouvelle phase de traction, les auteurs observent que les cavités se ré-ouvrent avec les même cinétiques que celles de leur fermeture. Ils remarquent également qu'en fin de charge, l'endommagement s'est fortement accru par rapport au cycle précédent. Il semble que ces essais ne permettent pas de déduire avec certitude si à ce stade, on se trouve dans le cas d'une

nouvelle croissance des cavités précédemment formées ou si, au contraire, on assiste à l'apparition de nouvelles cavités. Néanmoins, comme le second scénario demande plus d'énergie, les auteurs penchent plutôt vers la première hypothèse.



a) **b)**

Fig. A.25 : a) Déformation volumique du PVF2 en traction à vitesse de déformation nominale constante (vitesses de $2.5 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} à $2.5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}) et en fluage [CAS 99] ;
b) Déformation volumique du PVF2 à 21℃ et à 65℃ (vitesse : $2.5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}) [CAS 99].



a) **b)**

Fig. A.26 : a) Courbe de traction du PVF2 sollicité en charges-décharges ;
b) déformation volumique correspondante, d'après [CAS 99].

V. Position de nos objectifs par rapport à la littérature

Nous avons vu en section III.2.3 que des essais mécaniques réalisés sur un matériau dont on modifie volontairement la composition microstructurale permettent de donner accès à des informations fructueuses sur certains paramètres caractérisant son comportement macroscopique. Par exemple, si l'on s'intéresse au régime viscoélastique, il pourrait être intéressant d'être en mesure de déterminer objectivement le module d'élasticité intrinsèque du PEHD en fonction de certaines variables microstructurales que l'on contrôlerait. Il en est de même aux très grandes déformations, où l'on pourrait caractériser de manière similaire, le module d'hyperélasticité lors de la phase de durcissement. Bien entendu, cette idée s'avère réalisable sous réserve d'être capable de disposer de moyens adéquats pour mesurer ces paramètres de manière la plus fiable possible. Le premier objectif de nos travaux, qui fera l'objet de la partie B, consiste à réaliser des mesures permettant de caractériser le comportement mécanique général du matériau sur le plan macroscopique. Pour cela, on propose de s'appuyer sur le formalisme thermodynamique déjà mis en place au sein du LEMTA, permettant de répondre au souci de développer un modèle réduit de loi de comportement mais ayant une structure suffisamment générale et impliquant des paramètres ayant une forte légitimité, tels que ceux cités précédemment. Le second objectif poursuivi dans les parties C et D, sera ensuite (i) d'établir un scénario explicitant de la manière la plus exhaustive possible, les mécanismes de déformation du PEHD au cours d'un essai de traction et de pouvoir ainsi prendre position par rapport aux résultats et constatations établis dans la littérature (sections III et IV) et (ii) de réaliser des mesures in-situ d'observables microstructuraux fournis par des techniques d'investigation sondant la matière à différentes échelles. La base de données obtenue serait à terme, utilisée dans l'élaboration d'une nouvelle loi de comportement plus complète, plus prédictive, ouverte à une prise en compte des couplages multi-physiques (thermomécanique, physicochimique) et multi-échelles, qui font jouer à la microstructure un rôle fondamental à l'échelle macroscopique. Les mesures d'origine thermique effectuées par N. Renault [BARA 07-a, REN 07-c] qui avaient permis d'accéder à la puissance thermomécanique dissipée en fonction de l'état de déformation et de compléter le scénario de Hiss et al. [HIS 99] et de Bartczak [BART 05-b] (section III.2.2) pourraient notamment être réutilisées dans le cadre de nos objectifs finaux.

PARTIE B

Métrologie et caractérisation mécanique macroscopique du PEHD

I. Matériau étudié et éprouvettes de test

I.1. Caractéristiques du matériau

Dans la famille des polyéthylènes, un classement en fonction de la densité du polymère -qui dépend elle-même de la longueur des ramifications présentes dans les chaînes macromoléculaires- conduit aux types suivants:

- polyéthylène à masse molaire élevée, PEUHPM (UHMWPE, ultra high molecular weight polyethylene) ;
- polyéthylène à haute densité, PEHD (HDPE, high density polyethylene) ;
- polyéthylène réticulé à haute densité, PERHD (HDXLPE, high density cross-linked polyethylene) ;
- polyéthylène réticulé, PER (PEX, cross-linked polyethylene) ;
- polyéthylène à moyenne densité, PEMD (MDPE, medium density polyethylene) ;
- polyéthylène à basse densité, PEBD (LDPE, low density polyethylene) ;
- polyéthylène à basse densité linéaire, PEBDL (LLDPE, linear low density polyethylene) ;
- polyéthylène à très basse densité, PETBD (VLDPE, very low density polyethylene).

Le PEHD est très peu ramifié, ce qui lui confère une structure très compacte et une masse moléculaire importante. En outre, sa résistance chimique et mécanique ainsi que sa rigidité sont supérieures à celles des polyéthylènes basse densité. Il est bien souvent considéré comme un matériau modèle de par la complexité de sa structure semi-cristalline qui se déforme à travers l'activation de phénomènes microstructuraux prenant place à différentes échelles. La caractérisation micro-macro de son comportement thermomécanique est depuis plusieurs années une des thématiques majeures de notre équipe de recherche.

Actuellement, nous disposons au sein du laboratoire de deux types d'échantillons de PEHD (qu'on appellera par la suite échantillons A et B), provenant du même fournisseur (Röchling Engineering Plastics KG), sous la même dénomination ("500 Natural"), mais fabriqués à 6 ans d'intervalle. Tous deux sont mis en forme par processus d'extrusion et fournis sous forme de plaques (2 m x 1 m, d'épaisseur 6 mm pour l'échantillon A et de 4 mm pour l'échantillon B). Les principales caractéristiques du matériau données par le fournisseur sont répertoriées dans le tableau B.1 :

Caractéristiques générales		
Masse volumique	0.952 g/cm^3	ISO 1183
Masse moléculaire	5.10^6 g/mol	
Caractéristiques mécaniques		
Résistance à la traction au seuil de fluage	28 N/mm²	ISO 527-1
Module d'élasticité à l'essai de traction	1200 N/mm²	ISO 527-1
Caractéristiques thermiques		
Domaine de fusion des cristallites	130°C – 135°C	
Conductivité thermique	0.4 W.m^{-1}.K^{-1}	DIN 52612
Coefficient d'allongement linéaire entre 20°C et 100°C	2.10^{-4} K^{-1}	DIN 52612
Température d'utilisation (permanent)	-100…80°C	
Température de transition vitreuse	-125°C	

Tableau B.1 : Caractéristiques du PEHD étudié fournies par le fabricant.

Une mesure par DSC (« Differential Scanning Calorimetry ») menée à l'Institut Jean Lamour (Nancy, France) nous a fourni un taux de cristallinité en masse de 68% pour l'échantillon A et de 66% pour l'échantillon B. Enfin, une visualisation de la microstructure des specimens A et B obtenue au microscope optique à polariseurs croisés (figure B.1) ne montre aucune organisation sphérolitique à l'état non déformé (tel que reçu du fournisseur). Les phases cristallines, structurées en lamelles, sont dispersées de manière homogène à l'échelle submicrométrique dans la phase amorphe (observation identique pour l'échantillon B).

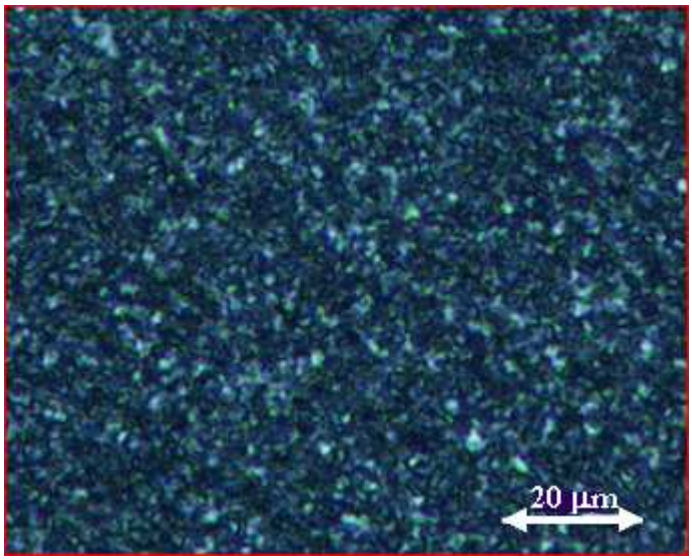


Fig. B.1 : Observation de l'échantillon A au microscope optique à polariseurs croisés montrant l'absence de structures sphérolitiques à l'échelle mésoscopique.

I.2. Caractéristiques de l'éprouvette de test

La forme de l'éprouvette utilisée pour les tests de traction uniaxiale est donnée en figure B.2 pour celles de 6 mm d'épaisseur. Cette forme d'éprouvette permet de déclencher la striction de manière bien contrôlée dans sa partie centrale, où un méplat est usiné pour raccorder les deux rayons de courbure. Les dimensions sont adaptées selon l'épaisseur du matériau de manière à garantir au mieux l'égalité des déformations transverses pendant l'essai et limiter au maximum l'apparition de champs de contrainte triaxiaux. Compte-tenu de la turbidité (relative transparence) du matériau à l'état non déformé, les épaisseurs retenues ici garantissent une bonne applicabilité du dispositif de rétrodiffusion de lumière polarisée (cf. partie C). La taille du volume élémentaire représentatif (VER) est de l'ordre de 6 mm x 6 mm x 6 mm. Les éprouvettes ont été usinées directement dans la plaque originale par une fraiseuse numérique Charlyrobot. Des éprouvettes de l'échantillon A ont été coupées dans la direction longitudinale de la plaque, correspondant au sens d'extrusion indiqué par le fabricant (on nomme ces éprouvettes : $A_{//}$) et d'autres éprouvettes ($A_{\perp}$) ont également usinées dans le sens transversal, perpendiculaire à la direction d'extrusion. Enfin, une dernière série d'éprouvettes a été coupée dans le sens d'extrusion et surfacée de chaque côté pour ramener l'épaisseur à 3mm (éprouvettes de cœur A_c). Les éprouvettes de l'échantillon B ont toutes été prélevées dans le sens d'extrusion de la plaque.

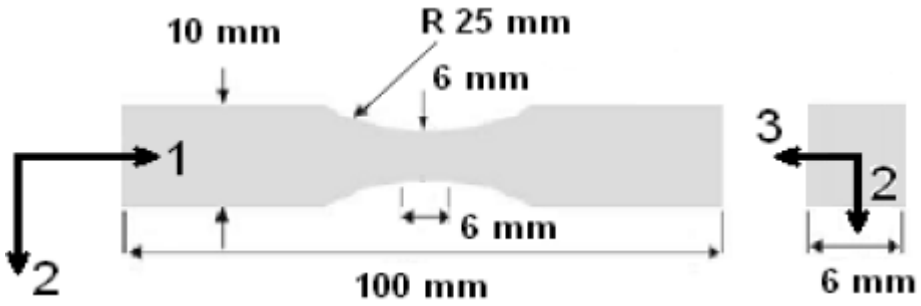


Fig. B.2 : Forme et cotation de l'éprouvette de test en épaisseur 6mm ($A_{//}$ et $A_{\perp}$).

II. Mesure des observables mécaniques macroscopiques

II.1. Vue générale de la plate-forme expérimentale

Notre plate-forme expérimentale se compose d'une machine de traction et d'un extensomètre vidéo (figure B.3). La traverse mobile de la machine assure le déplacement du

mors inférieur serrant l'éprouvette de test. Son extrémité supérieure est serrée dans un mors fixe par rapport au bâti de la machine équipé d'un capteur de force (notée F). Le système de vidéo-extensométrie est monté sur un pied motorisé asservi de telle sorte qu'il mesure en temps réel les déformations vraies (longitudinale ε_{11} et transversale ε_{22}) dans la zone de striction. A travers la console de contrôle de la machine de traction, capable de récupérer et d'utiliser les déformations mesurées par le vidéo-extensomètre, il est possible de piloter la traverse de la machine de traction en temps réel (à travers une boucle feed-back) en lui imposant des trajets de chargement respectant des consignes en termes de déformation vraie. Grâce à la mesure de la force et des déformations vraies, il est finalement possible d'accéder à une mesure de la contrainte vraie longitudinale σ_{11} (notée σ par la suite) et d'être à même de reconstruire la courbe intrinsèque de contrainte vraie-déformation vraie $\sigma = f(\varepsilon_{11})$ du matériau considéré.

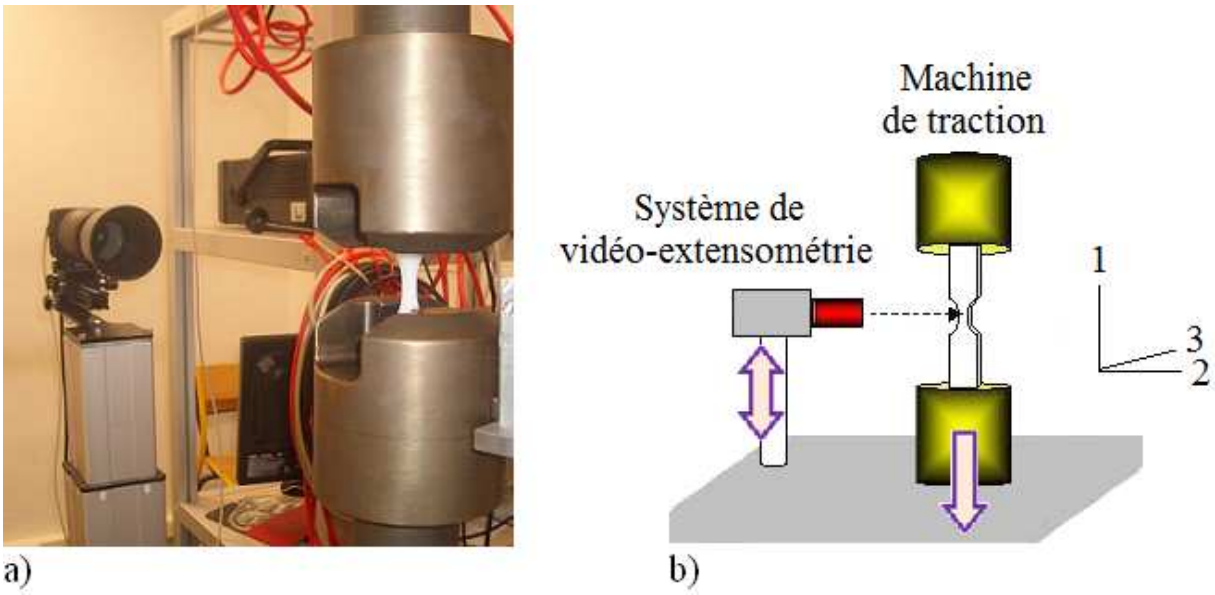


Fig. B.3 : a) Photo du dispositif expérimental de caractérisation mécanique macroscopique. b) Schéma synoptique correspondant.

II.2. Descriptif général de la machine de traction

Les tests mécaniques sont réalisés par une machine de traction servo-hydraulique MTS 810 Load Frame, modèle 312.21, série 485 (MTS Systems Corporation) se composant :

- d'un vérin hydraulique permettant le mouvement du mors inférieur. Sa course est de 150 mm. Ce dernier est commandé via une servovalve alimentée directement par un compresseur (capacité : 19 L/min). Ce compresseur a la possibilité de fournir une basse pression de 20 bars ou bien une haute pression de 200 bars (pour le cas d'essais sur polymères, le mode basse pression est suffisant). Enfin, un transducteur permet de contrôler le déplacement du vérin ;

- de mors auto-serrant permettant d'éviter le glissement de l'éprouvette au cours de l'essai de traction (capacité de serrage : 25 kN) ;

- d'une cellule de force permettant de mesurer la force longitudinale F transitant dans le matériau lors d'un essai de traction. Nous disposons d'une cellule de capacité 5 kN dont la sensibilité est bien adaptée puisque la force maximale requise pour déformer des éprouvettes de PEHD de section 6 mm x 6 mm est d'environ 1200 N. L'étalonnage est effectué sur une gamme de tensions -10/+10 V. Le bruit de mesure de la cellule est d'environ 4 N (bruit haute fréquence).

La machine hydraulique est commandée par la nouvelle interface électronique MTS (Flextest) assurant les fonctions suivantes :

- gestion du fonctionnement du groupe hydraulique et de la machine en général ;

- gestion des interfaces entrées/sorties des signaux analogiques et numériques avec conditionneurs (cartes implantées sur une carte mère avec liaison filaire par slots dédiés) ;

- affichage des valeurs courantes des différents capteurs (affichage instantané numérique et oscilloscope) ;

- affichage des états de fonctionnement de l'appareil (exemple : mode de pilotage en cours) et des journaux d'événements (défauts signalés).

Le module Flextest permet de piloter la machine en l'asservissant en déplacement, force ou sur tout autre signal externe fourni par un système de mesure (cas des mesures de déformations vraies fournies par un dispositif de vidéo-extensomètrie). Son fonctionnement est déterminé par une série de fichiers « contrôleur » implantés dans la mémoire flash du module. Les réglages de la machine et des capteurs ainsi que les essais mécaniques que l'on souhaite réaliser sont complètement paramétrables via une interface logicielle implantée sur un ordinateur en liaison rapide USB/Ethernet avec le Flextest. De nombreux utilitaires (Software MTS) permettent un dialogue facile avec le Flextest. Ils sont organisés et accessibles sous deux interfaces :

- l'interface Configurateur de Station (CS) permet de définir les ressources matérielles de la station, déterminer les affectations des voies entrées/sorties et leurs paramètres (constantes d'étalonnage par exemple);

- l'interface Gestionnaire de Station (GS) constitue le tableau de commande pour piloter la machine et les essais. Il comprend:

- un générateur de fonctions ;
- un logiciel de réglage de la boucle d'asservissement de la machine (gains PID associés aux capteurs) ;
- le logiciel Basic Testware permettant de réaliser des essais mécaniques à partir de trajets de chargement simples (rampes...) ;
- le logiciel Multi-Purpose Testware (MPT), autorisant la réalisation d'essais mécaniques plus complexes (essais de traction-compression, sollicitations cycliques…) via une programmation séquentielle ;
- un logiciel Voies Calculées, qui permet de créer un signal virtuel à partir de calculs temps réel menés sur les signaux venant d'autres capteurs. Il est intéressant par exemple pour réaliser des essais de fluage vrais (à partir du calcul de la contrainte issue des signaux mesurés pour la force et les déformations).

II.3. Principe de mesure des déformations par le système de vidéo-extensométrie

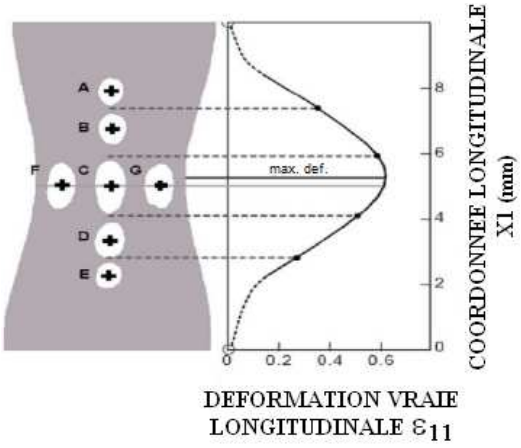
Notre machine d'essai est équipée du système de suivi de marqueurs (Vidéotraction) permettant la mesure locale des déformations vraies ε_{11} et ε_{22} en surface du VER [GSELL 02-b]. Sept marqueurs noirs (notés A, B, C, D, E, F et G sur la figure B.4a) sont dessinés sur une des faces de l'échantillon vierge (orienté dans la direction 3 de la figure B.3b). Ces marqueurs ont un diamètre d'environ 0.4 mm (surface élémentaire représentative d'environ 9 mm²). Par système de seuillage sur les images, Vidéotraction repère les ensembles de pixels associés à chaque marqueur et en détermine les barycentres. Six déformations partielles ε_{ii} sont calculées en temps réel entre les points selon la définition de la déformation de Hencky (figure B.4b):

$$\varepsilon_{ii} = \ln\left(\frac{l_i}{l_{i0}}\right) \qquad \text{(Eq. B.1)}$$

où l_{i0} représente la distance projetée sur l'axe i entre les deux points considérés à l'instant initial et l_i, la distance projetée sur l'axe i entre ces mêmes points à l'instant de calcul.

Une interpolation par polynômes de Lagrange sur les quatre mesures partielles de ε_{11} (entre les paires AB, BC, CD et DE) permet de rechercher la valeur maximale de la déformation dans la striction de l'éprouvette (figure B.4a). La déformation transversale ε_{22} est quant à elle, prise égale à la moyenne des déformations partielles déterminées entre les paires FC et CG. La seconde déformation transversale ε_{33} est prise égale à ε_{22}, en émettant

l'hypothèse que le tenseur des déformations correspond bien à une situation d'isotropie transverse.



a)

4 déformations longitudinales partielles	
$\varepsilon_{11}^{AB} = \ln(\frac{AB}{A_0B_0})$	$\varepsilon_{11}^{BC} = \ln(\frac{BC}{B_0C_0})$
$\varepsilon_{11}^{CD} = \ln(\frac{CD}{C_0D_0})$	$\varepsilon_{11}^{DE} = \ln(\frac{DE}{D_0E_0})$
2 déformations transversales	
$\varepsilon_{22}^{FC} = \ln(\frac{FC}{F_0C_0})$	$\varepsilon_{22}^{GC} = \ln(\frac{GC}{G_0C_0})$

b)

Fig. B.4 : a) Mesure de la déformation longitudinale ε_{11} par le logiciel Vidéotraction [GSELL 02-b]. b) Mesure des déformations partielles entre les points A, B, C, D, E, F et G, permettant de reconstruire ε_{11} et ε_{22} .

A partir de ces mesures de déformation, la déformation volumique locale (exprimant la dilatation ou contraction du VER) peut éventuellement être estimée par :

$$\varepsilon_v = tr(\underline{\underline{\varepsilon}}) = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \qquad \text{(Eq. B.2)}$$

La contrainte longitudinale vraie σ prenant en compte la réduction de section ($S < S_0$) subie par l'échantillon lors de son étirement, s'obtient par :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0}\exp(-\varepsilon_{22} - \varepsilon_{33}) = \frac{F}{S_0}\exp(-2 \cdot \varepsilon_{22}) \qquad \text{(Eq. B.3)}$$

Contrairement à la courbe de traction nominale $\sigma^N = f(\varepsilon^N)$ qui s'appuie sur des grandeurs globales (force et déplacement de traverse) rapportées à des grandeurs relatives à la géométrie initiale de la structure (longueur utile et section initiales de l'éprouvette), la courbe de traction vraie $\sigma = f(\varepsilon_{22})$ est intrinsèque au matériau. C'est l'observable mécanique macroscopique sur lequel on peut baser la construction des lois de comportement.

II.4. Etude qualitative du comportement macroscopique du PEHD en traction uniaxiale à vitesse de déformation constante

II.4.1. Présentation d'un essai de traction piloté par MTS Flextest

L'essai mécanique de référence dans ces travaux est un essai à vitesse de déformation vraie longitudinale $\dot{\varepsilon}_{11}$ imposée. Nous présentons ici un essai de traction mené sur une éprouvette $A_{//}$, sollicitée à une vitesse de $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$. Un important travail sur le plan expérimental a été consenti en début de thèse afin d'utiliser efficacement l'électronique de commande Flextest et de procéder aux réglages de régulation adéquats de la boucle d'asservissement (voir annexe 1 : Régulation en commande de vitesse de déformation vraie constante). Ce réglage et la bonne connaissance des performances de la machine sont importants pour maîtriser l'ensemble du processus métrologique devant conduire à des estimations paramétriques de propriétés matériau.

II.4.1.1. Etude qualitative de la transformation macroscopique du matériau

La littérature fait souvent référence à la succession de phénomènes observés visuellement à l'échelle macroscopique et auxquels sont associés des interprétations en termes d'évolution microstructurale. Le phénomène de blanchiment, la naissance et la propagation d'une striction diffuse, de bandes de cisaillement, l'apparition de craquelures millimétriques… en sont quelques exemples. C'est dans cette même perspective phénoménologique que nous avons réalisé des captures d'images pendant un essai de traction. La figure B.5 met en avant trois de ces images prises à des déformations différentes montrant la réduction de section de l'éprouvette et le suivi des marqueurs par Vidéotraction pour la mesure des déformations vraies ε_{11} et ε_{22}. Lorsque la déformation longitudinale ε_{11} augmente, l'effet de Poisson du matériau introduit une réduction des distances FC et CG, conférant donc une valeur négative (croissante en valeur absolue) à la déformation transversale ε_{22}.

Un second film a été réalisé tout au long de ce test de traction par une caméra CCD (12 bits, 1392 x 1040 pixels, résolution adoptée : 0.05 mm/pixel). Il comporte des images prises à des valeurs de déformation vraie longitudinale régulières : de $\varepsilon_{11} = 0$ à $\varepsilon_{11} = 1.9$, avec un pas $\Delta\varepsilon_{11} = 0.01$. Une sélection de certaines d'entre elles font l'objet de la figure B.6.

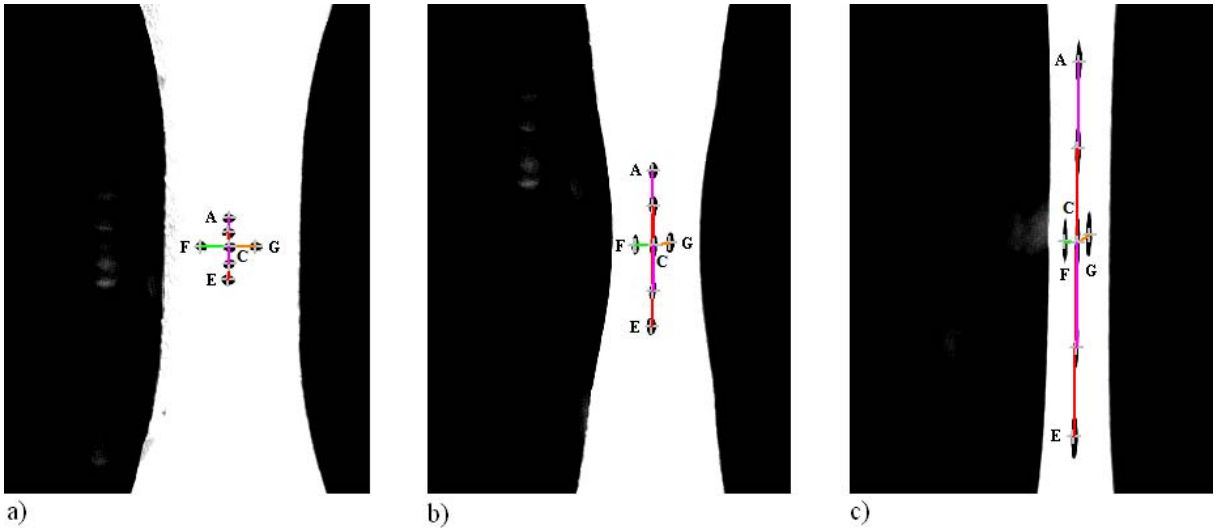


Fig. B.5 : Images seuillées pour le suivi de marqueurs par le système Vidéotraction de mesure des déformations vraies ε_{11} et ε_{22}. Vues prises pour : a) $\varepsilon_{11} = 0$, b) $\varepsilon_{11} = 0.90$ et c) $\varepsilon_{11} = 1.80$.

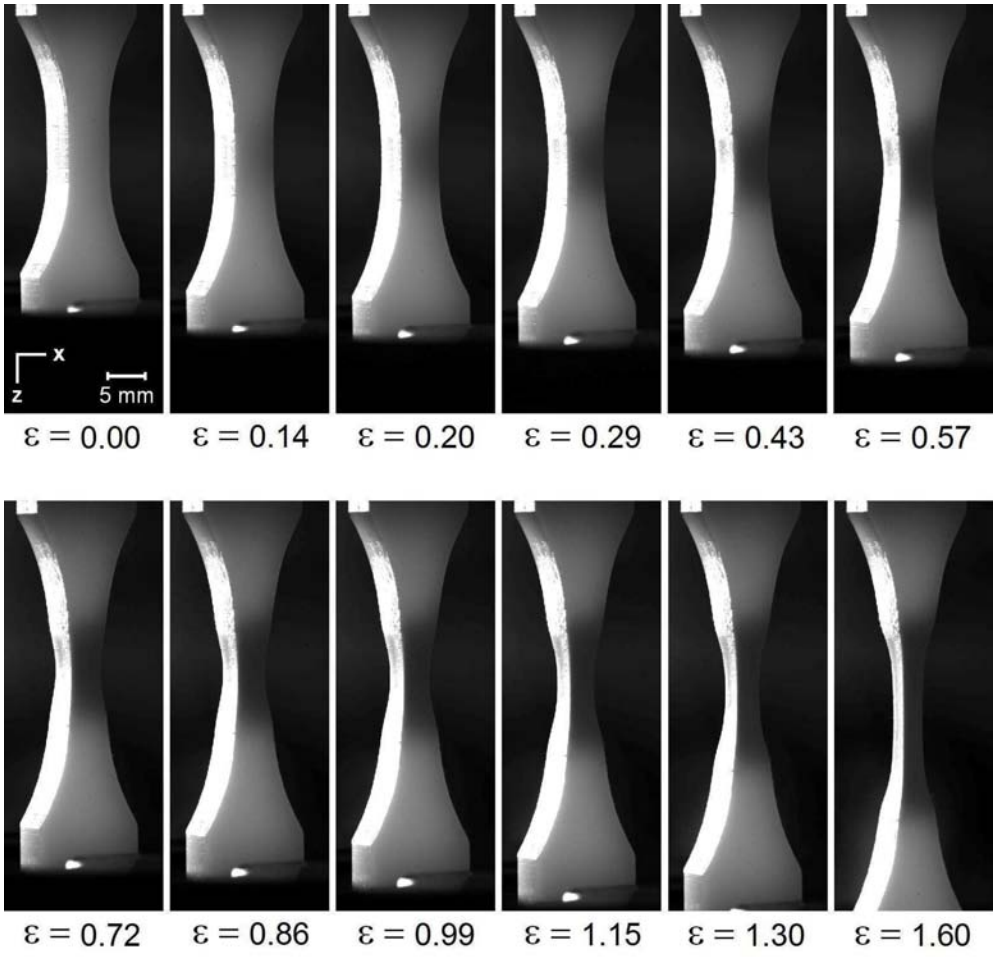


Fig. B.6 : Images de la transformation macroscopique graduelle de l'éprouvette en fonction de la déformation longitudinale ε_{11}.

Une analyse qualitative de cette séquence d'images montre que le PEHD étudié ici est de couleur uniformément laiteuse à l'état non déformé. Durant la phase de traction, un blanchiment peut être observé à l'œil nu pour une déformation vraie de $\varepsilon_{11} \approx 0.11$ et devient de plus en plus prononcé jusqu'à ce que ε_{11} atteigne la valeur d'environ 0.6. Au-delà de cette valeur, le blanchiment ne semble plus varier jusqu'à la fin du test de traction.

II.4.1.2. Etude du signal de déformation longitudinale

On s'intéresse ici au suivi de la consigne en vitesse de déformation constante (excitation de type rampe), passage obligé pour la caractérisation intrinsèque du matériau par une métrologie fine. La figure B.7 reporte la déformation longitudinale ε_{11} réalisée au cours du temps (ε_{11} expérimental) ainsi que la valeur de déformation idéalisée de pilotage ou commande ($\varepsilon_{11}^{com} = \dot{\varepsilon}_{11} \cdot t$). Le niveau de qualité du pilotage après réglages de régulation (cf. annexe 1) réalisable par la machine peut être évalué à partir de l'écart entre le signal ε_{11} réalisé et le signal de commande ε_{11}^{com} (figure B.8). C'est dans la phase transitoire de démarrage de la machine mettant en jeu une constante de temps "machine" que les écarts sont évidemment les plus importants. Pour la vitesse de sollicitation considérée ici ($\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}), cela concerne les 10 premières secondes sur un total de 400 secondes. Les réglages de régulation optimaux permettent d'atteindre des écarts Consigne-Réalisé de moins de 1% sur toute la durée d'un essai avec des déformations finales atteintes de l'ordre de $\varepsilon_{11} = 2$. Cela signifie que la boucle de rétroaction n'est pas perturbée par les différents régimes de comportement du matériau (viscoélasticité, seuil de plasticité, adoucissement, hyperélasticité). Les mêmes performances ont été obtenues dans d'autres cas d'excitation (fluage, séquences charges-décharges – cf partie C, section IV.2).

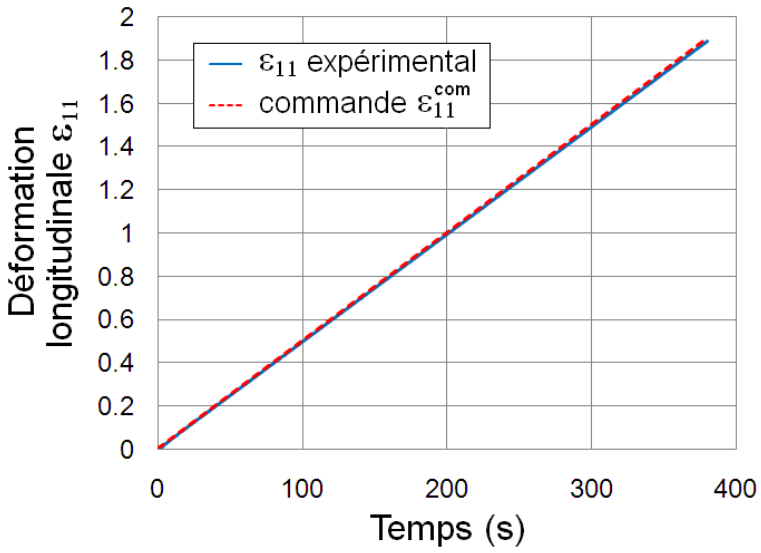


Fig. B.7 : Déformation ε_{11} en fonction du temps : rampe de commande et signal réalisé ($\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}).

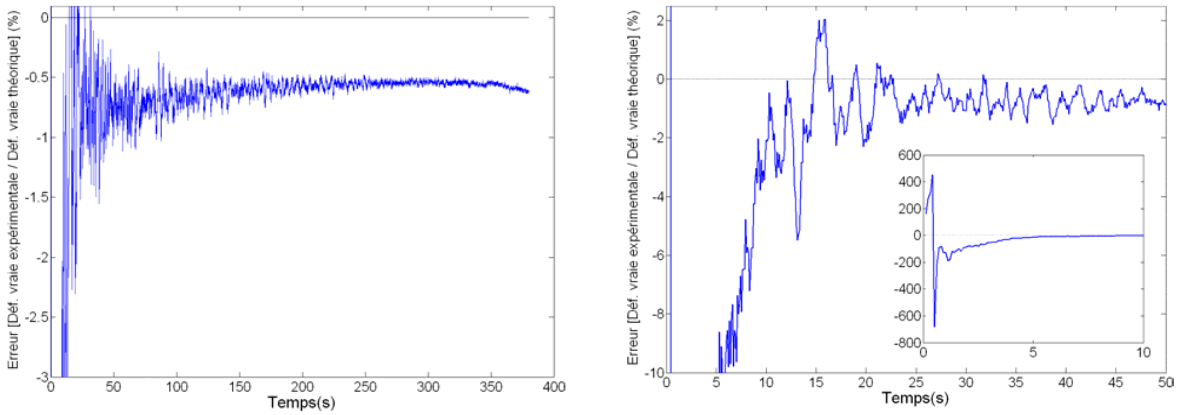


Fig. B.8 : Ecart entre la déformation longitudinale imposée ε_{11}^{com} et la déformation réalisée pour une excitation de type rampe ($\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$).

II.4.1.3. Etude du signal de force

La mesure délivrée par le capteur de force au cours de l'essai de traction est présentée sur la figure B.9. La reproductibilité de cette mesure est excellente (elle sera démontrée ultérieurement en figure B.11). On reconnaît le comportement mécanique très classique du PEHD et d'autres polymères semi-cristallins (cf. partie A, paragraphe III.2.1) caractérisé par différentes phases. Aux petites déformations, le comportement mécanique n'exhibe aucune dépendance linéaire, caractéristique d'un régime de type viscoélastique. A une valeur de déformation d'environ $\varepsilon_{11} = 0.075$, on enregistre la valeur maximale de la force correspondant au premier critère de Considère [HIS 99] (cette valeur de 0.075 correspond au seuil ("yield") de résistance du matériau avant de passer en régime viscoplastique. Cette valeur de seuil sera notée ε_{yield} par la suite). Au-delà, la réponse mécanique montre une phase dite d'adoucissement du matériau (décroissance de la force) caractéristique d'un écoulement viscoplastique. Le signal de force admet un second extremum (minimum) pour une déformation d'environ $\varepsilon_{11} \approx 1.2$. Il correspond au second critère de Considère, que l'on s'accorde généralement à reconnaître comme la signature d'une transition du régime d'écoulement viscoplastique vers le régime de durcissement hyperélastique [HAW 07] qui perdure jusqu'aux valeurs maximales de déformation réalisables avec notre équipement ($\varepsilon_{11} \approx 1.8 - 2$).

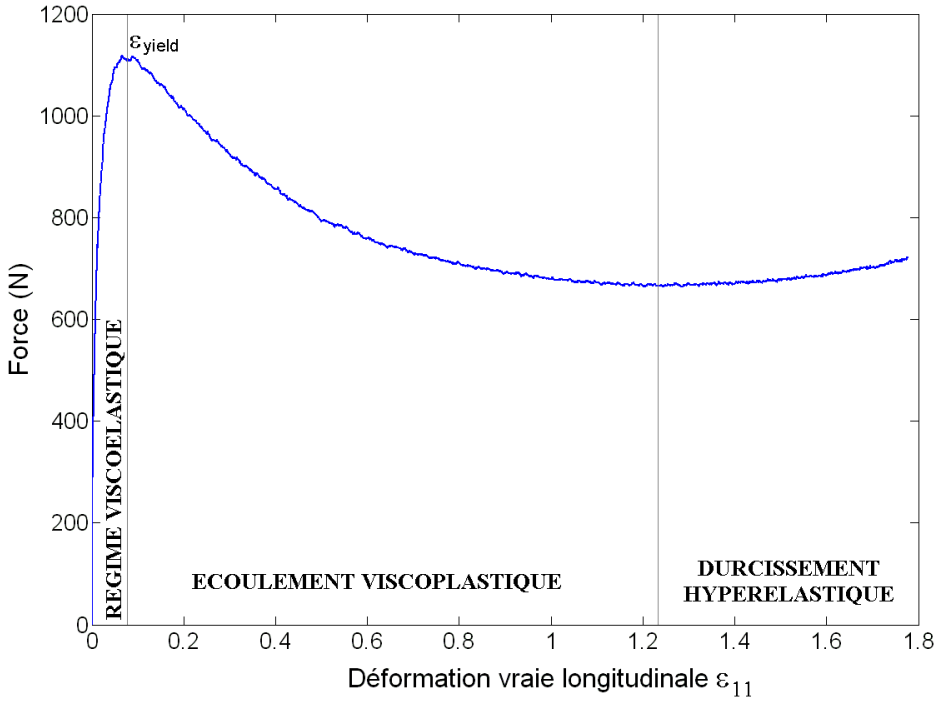


Fig. B.9 : Courbe de traction Force - Déformation longitudinale vraie ($F - \varepsilon_{11}$) du PEHD.

II.4.1.4. Etude des signaux de déformation transversale et de contrainte

Les évolutions de la contrainte vraie $\sigma(F, \varepsilon_{22})$ et de la déformation transversale ε_{22} en fonction de ε_{11} pour trois essais de traction distincts, sont reportées en figure B.10. Nous constatons que la déformation transversale ε_{22} mesurée par Vidéotraction est proche de celle qu'on mesurerait pour un matériau dont le coefficient de Poisson ν serait égal à 0.5. Par ailleurs, sa mesure n'est pas reproductible, en particulier à partir d'une déformation de $\varepsilon_{11} \approx 0.3$. On comprend en effet qu'au moment où l'échantillon subit une forte contraction transversale, de plus en plus importante ensuite au cours de l'étirement, la résolution sur la mesure de distance entre les points F, C et G diminue (figure B.5), résultant en des erreurs importantes sur la mesure de ε_{22}. Compte-tenu de l'excellente reproductibilité observée sur le signal de force, c'est bien cette mesure difficile de la déformation transverse qui est à l'origine de la dispersion des courbes en contrainte.

Un dispositif de mesure plus précis est nécessaire pour mesurer de manière correcte ε_{22} (et ε_{33}) et pouvoir ainsi remonter à un calcul objectif de la contrainte σ, voire à l'évolution de la déformation volumique au cours de la sollicitation. Une technique de mesure « plein champ », tel que le système par corrélation d'images récemment acquis au laboratoire (ARAMIS 3D – GOM) permettra sans doute d'améliorer la qualité de la mesure. Dans le cadre de ce travail et dans le souci de raisonner avant tout sur des informations reproductibles

nous avons choisi d'interpréter nos données sous l'angle de l'hypothèse d'une déformation isovolume du PEHD (on considèrera un coefficient de poisson constant, que les mesures rapportées ci-dessus nous incitent à choisir égal à 0.5). Nous ne perdrons pas de vue qu'évidemment cette reproductibilité se paie de l'introduction d'un biais de mesure qui a l'avantage ici d'être bien identifié. Même si cette hypothèse semble depuis quelques années faire l'objet de controverses pour les matériaux polymères [GSELL 02-a], en lien avec l'étude du phénomène de cavitation, nous montrerons par la suite qu'elle sert plus le problème métrologique de mesures de propriétés matériau, qu'elle ne le dessert (cf. paragraphe III.6).

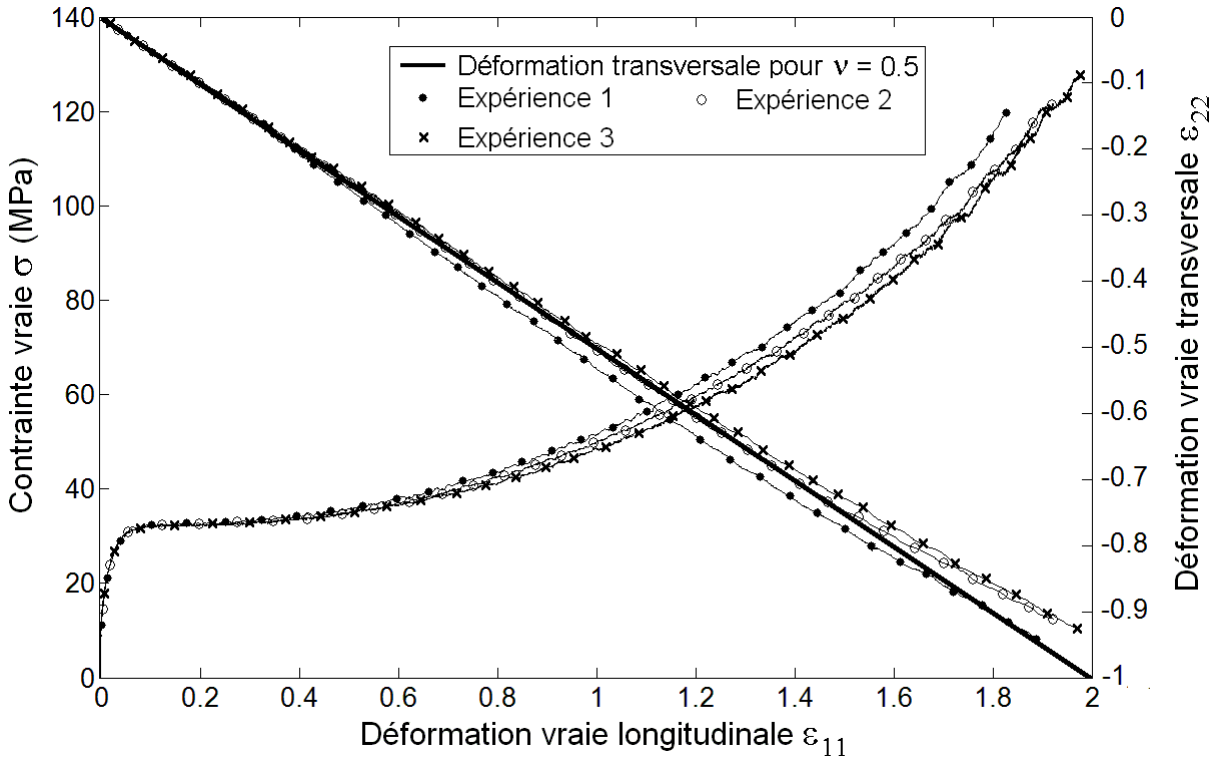


Fig. B.10 : Contrainte vraie σ et déformation transversale ε_{22} en fonction de la déformation longitudinale ε_{11}.

Le critère de déformation isovolume peut être résumé comme suit:

$$\nu = 0.5 \qquad \text{(Eq. B.4)}$$

$$\varepsilon_{22}^* = \varepsilon_{33}^* = -\upsilon \cdot \varepsilon_{11} = -0.5 \cdot \varepsilon_{11} \qquad \text{(Eq. B.5)}$$

où les astérisques correspondent aux quantités recalculées dans le cadre de cette hypothèse.

L'équation précédente mène de manière évidente à une déformation volumique nulle:

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}{}^* + \varepsilon_{33}{}^* = 0 \qquad \text{(Eq. B.6)}$$

La contrainte vraie σ^* s'écrit alors:

$$\sigma_{11}{}^* = \frac{F}{S_0}\exp\left(-\varepsilon_{22}{}^* - \varepsilon_{33}{}^*\right) = \frac{F}{S_0}\exp\left(\varepsilon_{11}\right) \qquad \text{(Eq. B.7)}$$

La figure B.11 reproduit maintenant les courbes de contrainte vraie σ^* pour les trois essais correspondant aux mesures de la figure B.10. Ces courbes sont maintenant confondues grâce à la bonne reproductibilité du signal de force mesuré ainsi que celle du pilotage et de la mesure de la déformation ε_{11}. La contrainte associée au seuil de plasticité est de $\sigma_{yield}{}^* = 32$ MPa, soit 15% supérieure à la contrainte nominale de limite d'élasticité conventionnelle reportée dans les caractéristiques techniques du matériau données par le fournisseur (28 MPa – mesures selon la norme ISO 527-1, essais à vitesse de déplacement constante).

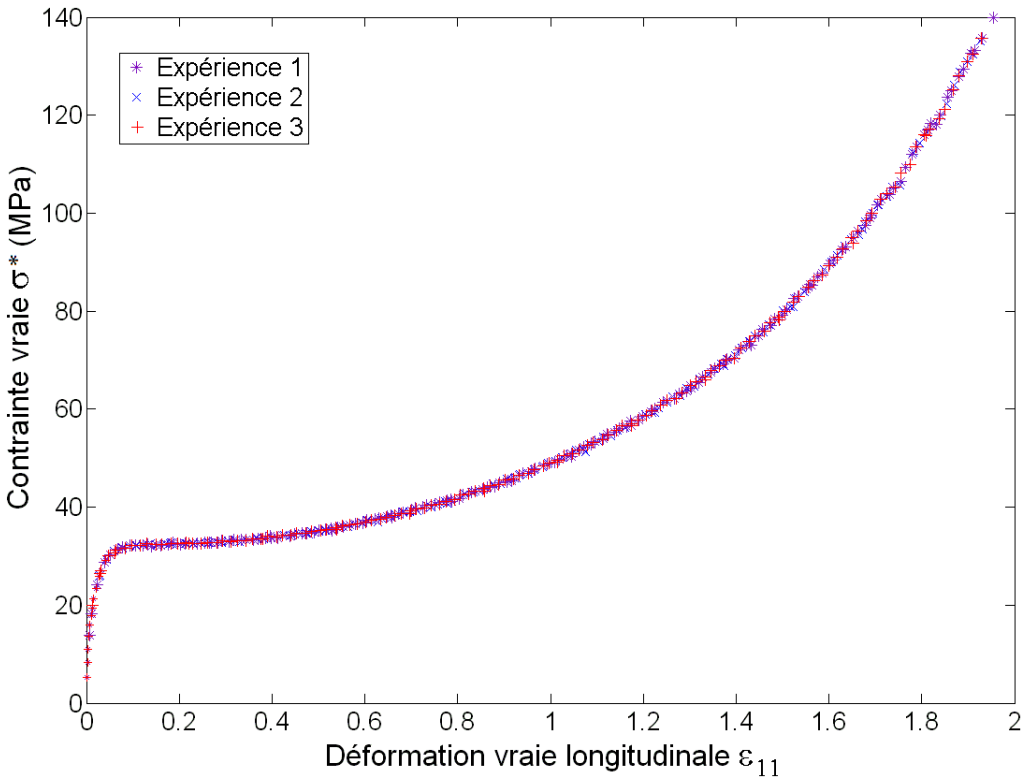


Fig. B.11 : Représentation de $\sigma^*(\varepsilon_{11})$ correspondant à trois essais différents.

II.4.2. Comparaison du comportement mécanique macroscopique des échantillons $A_{//}$ et B

Les résultats obtenus pour les échantillons $A_{//}$ et B sont très proches (figure B.12). On remarque une petite différence de comportement pendant le régime viscoélastique, qui se traduit par des valeurs de déformation et contrainte légèrement différentes au seuil : on relève un couple $(\varepsilon_{yield}, \sigma_{yield}{}^*) = (0.09, 30.5\ MPa)$ pour le specimen B et un second couple $(\varepsilon_{yield}, \sigma_{yield}{}^*) = (0.075, 32\ MPa)$ pour l'échantillon $A_{//}$. Cette différence peut éventuellement s'expliquer par le fait que B possède un taux de cristallinité inférieur à celui de $A_{//}$ [BROO 96, BUT 97-b, BROO 99, SCHR 04, BART 05-a]. Sur la figure B.12, nous avons reporté la courbe de traction obtenue sur l'échantillon B dans le cadre de la thèse de N. Renault [REN 07-c] avec l'ancienne électronique de pilotage MTS (Microconsole MTS 458.20) qui permet de se rendre compte du gain réalisé en matière de bruit sur l'observable, lié essentiellement à la qualité de pilotage (mesure de déformation assurée dans les deux cas par le système Vidéotraction).

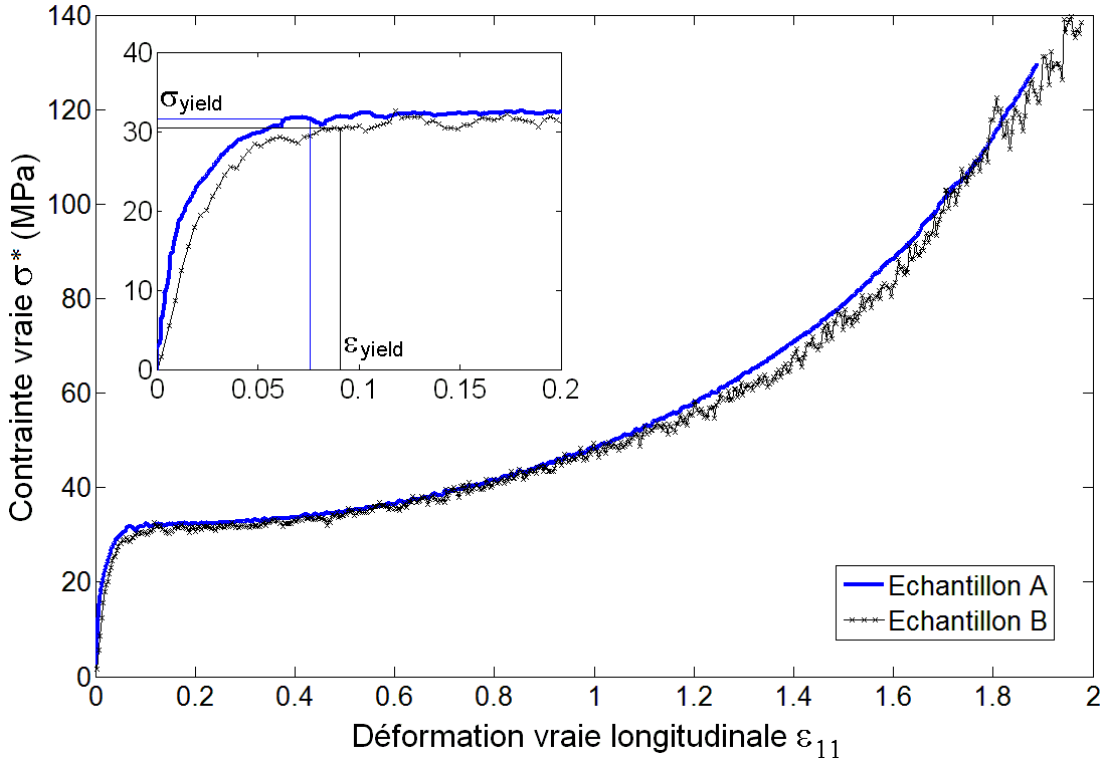


Fig. B.12 : Comparaison des courbes de traction $\sigma^*(\varepsilon_{11})$ pour les échantillons $A_{//}$ et B ($\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$).

II.4.3. Influence de la vitesse de sollicitation

Des essais de traction uniaxiale à différentes vitesses de déformation peuvent être réalisés pourvu que les réglages de régulation aient été effectués pour chaque cas (voir annexe 1). La figure B.13 regroupe les courbes de traction $\sigma^*(\varepsilon_{11})$ obtenues pour l'échantillon $A_{//}$ aux vitesses $\dot{\varepsilon}_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$, $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$ et $\dot{\varepsilon}_{11} = 10^{-2}\,s^{-1}$ qui montrent une relative dépendance du comportement mécanique à la vitesse de sollicitation. Dans l'ordre croissant des valeurs de $\dot{\varepsilon}_{11}$, les valeurs de ε_{yield} sont respectivement de 0.080, 0.075 et 0.070 et sont en accord avec les observations de Brooks et al. [BROO 96] qui constatent que sur la famille des polyéthylènes, la déformation de seuil diminue avec l'accroissement de la vitesse de sollicitation. Ce résultat provient du fait que l'abaissement de la vitesse de sollicitation favorise la mobilité des chaînes [CAS 99, ADD 06] et retarde alors le déclenchement des phénomènes de plasticité. Les valeurs mesurées pour σ_{yield} * sont respectivement de 30.5 MPa, 32 MPa et 33.5 MPa (le plateau viscoplastique se décale vers des valeurs plus fortes de contrainte lorsque la vitesse augmente).

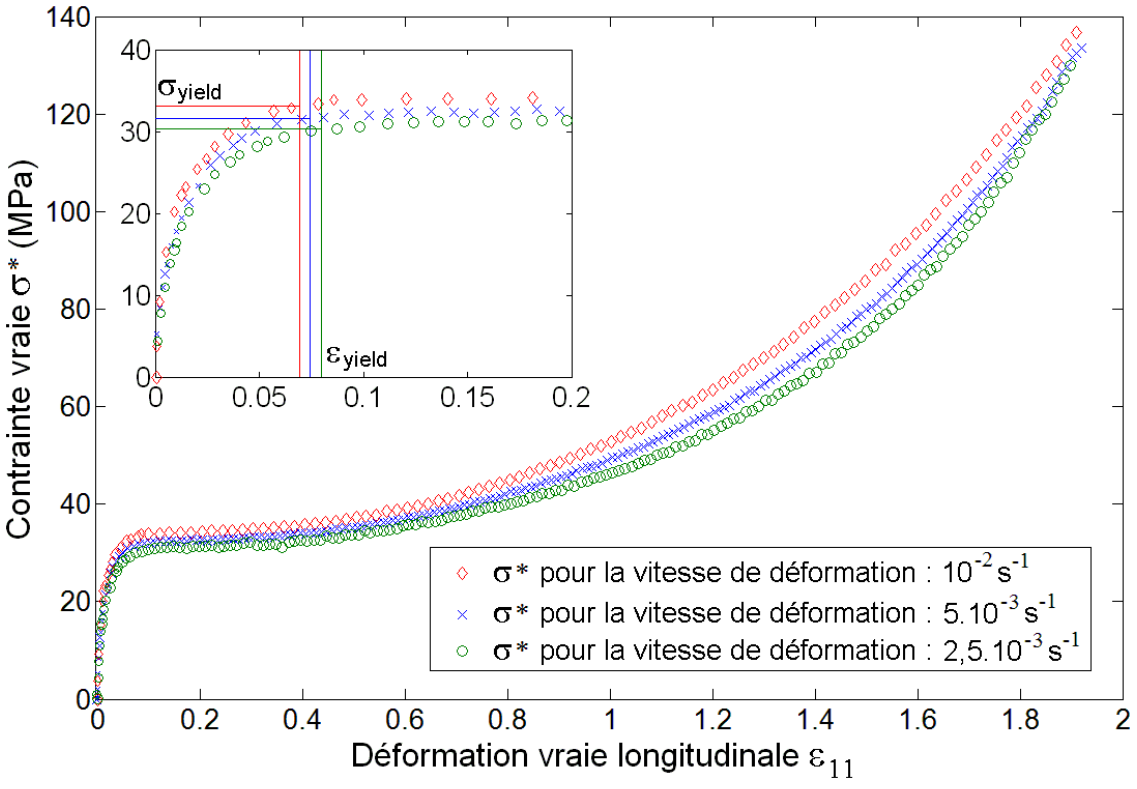


Fig. B.13 : Courbes de traction $\sigma^*(\varepsilon_{11})$ pour l'échantillon $A_{//}$ à différentes vitesses de déformation.

Le comportement dans le régime hyperélastique (grandes déformations) peut être analysé en utilisant la variable d'Haward-Thackray ε_{HT} [HAW 93, HAW 07] définie par

$$\varepsilon_{HT} = \lambda^2 - \lambda^{-1} \qquad \text{(Eq. B.8)}$$

avec λ, l'allongement relatif défini par:

$$\lambda = \exp(\varepsilon_{11}) = \frac{l}{l_0} \qquad \text{(Eq. B.9)}$$

La variable d'Haward-Thackray ε_{HT} intervient classiquement dans la modélisation microscopique idéalisée de la déformation de réseaux moléculaires d'élastomères [TRE 75]. Dans le régime hyperélastique, le comportement des polymères semi-cristallins s'y apparente fortement sur le plan microstructural (étirement de fibrilles entre points d'articulation) comme en atteste la signature macroscopique de proportionnalité entre la contrainte et la déformation ε_{HT} dans le cas de notre PEHD (figure B.14), selon la relation :

$$\sigma^{hyp} = G\ \varepsilon_{HT} \qquad \text{(Eq. B.10)}$$

où G représente le module de durcissement hyperélastique.

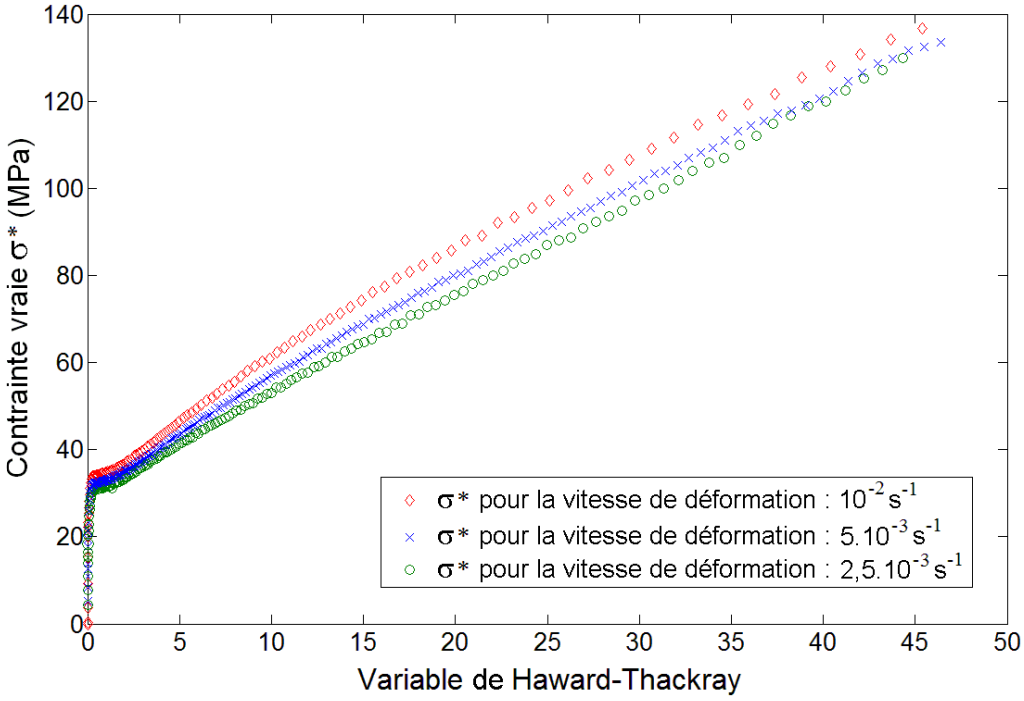


Fig. B.14 : Evolution de la contrainte vraie σ^* en fonction de la variable d'Haward-Thackray ε_{HT} pour l'échantillon $A_{//}$ à différentes vitesses de déformation.

Dans les travaux récents issus du D.P.I. (Dutch Polymer Institute, Pays-Bas) tels ceux de Tervoort et Goavert. [TER 00], Melick et al. [MEL 03], Meijer et Govaert [MEIJ 05] et Govaert et al. [GOV 08], ce comportement quasi-linéaire a également été observé sur d'autres polymères semi-cristallins et l'influence de facteurs microstructuraux est souvent analysée à travers la valeur prise par le module de durcissement hyperélastique G, identifié par simple régression linéaire dans cette représentation.

Au paragraphe III.6.3, nous montrerons comment le modèle DNLR permet de déterminer cette grandeur intrinsèque. Pour l'heure, on vérifie simplement que l'influence de la vitesse de traction n'a pas d'impact notable sur la valeur de pente G.

II.4.4. Influence du processus de fabrication

Nous rappelons que le PEHD utilisé dans le cadre de cette thèse a été obtenu par la fabricant sur des lignes d'extrusion de plaques. Le matériau ainsi mis en forme peut conserver une certaine mémoire du processus mécanique qui l'a amené dans cet état (l'état initial ou non déformé par rapport aux essais mécaniques à venir). Il présente souvent une légère anisotropie correspondant généralement à l'existence d'une direction préférentielle des chaines ou d'orientation de structures plus complexes. Il est évident que dans ce cas, le sens de prélèvement des éprouvettes va considérablement influencer leur comportement macroscopique sous traction. C'est ce que nous mettons en évidence ici. Un essai de traction à vitesse imposée $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}$ a été mené sur des éprouvettes de l'échantillon de plaque A prélevées dans le sens parallèle ($A_{//}$) et perpendiculaire ($A_{\perp}$) au sens d'extrusion. Les courbes de traction $\sigma^*(\varepsilon_{11})$ sont données en figure B.15. Pour le specimen $A_{\perp}$, on observe une contrainte plus élevée, particulièrement à partir de $\varepsilon_{11} \approx 0.3$. Ceci peut a priori se concevoir sans peine dans la mesure où un plus grand travail est nécessaire pour orienter la microstructure dans une nouvelle direction privilégiée.

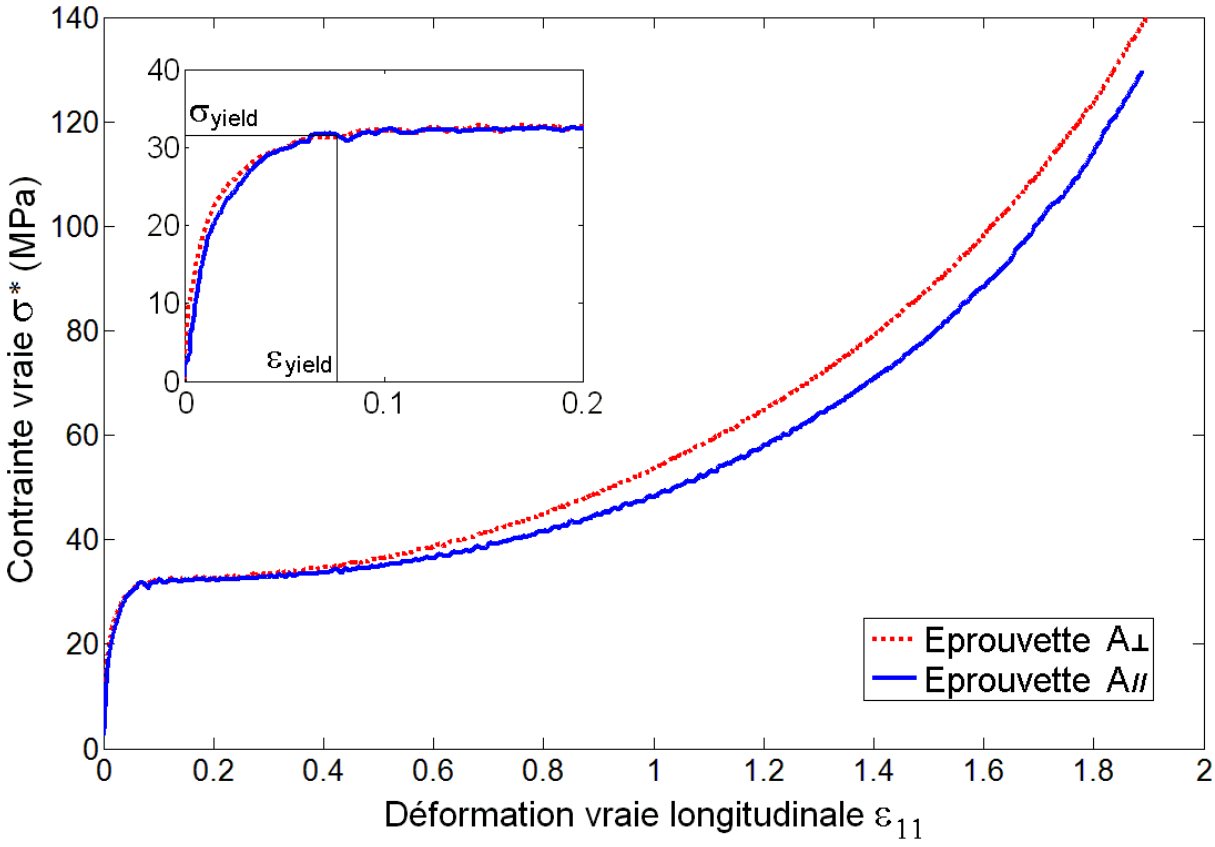


Fig. B.15 : Influence d'une orientation préférentielle initiale: Courbes de traction $\sigma^*(\varepsilon_{11})$ pour les éprouvettes $A_{//}$ et $A_{\perp}$ ($\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}).

III. Modélisation des données expérimentales et caractérisation du comportement mécanique du PEHD par essai de traction

III.1. Introduction

Depuis plusieurs décennies, on observe un contraste significatif entre les méthodes de détermination simplistes de paramètres rhéologiques des matériaux recommandées par les normes internationales et les efforts réalisés par la communauté scientifique qui développe des lois de comportement de plus en plus sophistiquées et qui réfléchit également à une métrologie appropriée permettant de déterminer précisément les paramètres de ces lois. De nos jours, la métrologie basée sur une identification par modèles (« Model-Based Metrology » - MBM) et plus généralement par la résolution de problèmes inverses est devenue très répandue. Les résultats de ces recherches sont divulguées maintenant de manière ciblée dans

des journaux tels que « Inverse Problems », « Inverse problems in Science Engineering » ou dans des symposiums tel que « The International Conference on Inverse Problems in Engineering : Theory and Practice ». Dans le cadre de ce travail, les deux règles principales sont : (i) de considérer que la mesure des paramètres d'un modèle se réalise à travers un processus inverse d'identification à partir de données expérimentales ; (ii) de développer les outils méthodologiques permettant de garantir la qualité de ce processus. Dans le milieu industriel, les paramètres rhéologiques des matériaux sont toujours déterminés selon des normes nationales ou internationales, établies sur la base de méthodes d'estimation robustes et répandues. Mais force est de reconnaître que pour certaines, comme par exemple la détermination du module d'Young d'un polymère par simple essai de traction, les normes renvoient à des techniques dont le contenu scientifique et la pertinence sont très discutables. Dans le cas d'espèce, ces normes (ISO 527-1 ou ASTM D638) préconisent d'identifier aux faibles déformations un régime élastique linéaire basé sur les courbes nominales de contrainte-déformation dont le module d'élasticité du matériau constitue la pente. Pour les polymères la présence d'un régime viscoélastique dès les petites déformations et la réponse en contrainte-déformation vraies se caractérisent par l'absence d'un comportement linéaire qu'il est mal venu conceptuellement d'extrapoler par une tangente à l'origine. Nous exposons ici une approche inverse d'identification des paramètres d'une loi rhéologique (méthode MBM) basée sur un ajustement Modèle-Données expérimentales à partir de l'essai de traction. La procédure d'optimisation est basée sur le critère des moindres carrés. Les outils de l'analyse de sensibilité seront ensuite mis en œuvre pour valider la procédure et évaluer la précision des estimations. Dans cette section III, nous allons présenter le modèle de comportement retenu et illustrer la démarche d'estimation paramétrique. Les résultats seront analysés principalement à travers les valeurs identifiées du module élastique et la procédure sera validée en comparant ces estimations avec les valeurs obtenues par d'autres techniques.

III.2. Mesure du module d'élasticité par les normes ISO 527-1 et ASTM D638

Nous avons appliqué les normes ISO 527-1 et ASTM D 638 sur les données d'essais de traction uniaxiale pilotés par déplacement de traverse, pour deux différentes vitesses (5 mm/min et 6 mm/min). Les éprouvettes considérées concernaient les échantillons $A_{//}$. La figure B.16 donne une illustration de la norme ISO 527-1 consistant à rechercher un coefficient de proportionnalité entre la contrainte nominale σ^N et la déformation nominale ε_{11}^N dans la gamme de déformations nominales comprises entre $0.5 \cdot 10^{-3}$ et $2.5 \cdot 10^{-3}$. On rappelle que σ^N et ε_{11}^N sont définies par les formulations suivantes :

$$\varepsilon_{11}^N = \frac{l - l_0}{l_0} \qquad \text{(Eq. B.11)}$$

où l_0 représente une longueur de référence prise dans la partie centrale de l'éprouvette à l'instant initial et l, la longueur de cette partie d'éprouvette déformée à l'instant de calcul. On se base par exemple sur la distance entre 2 marqueurs.

$$\sigma^N = \frac{F}{S_0} \qquad \text{(Eq. B.12)}$$

où F est la force mesurée et S_0 est la section initiale de l'éprouvette.

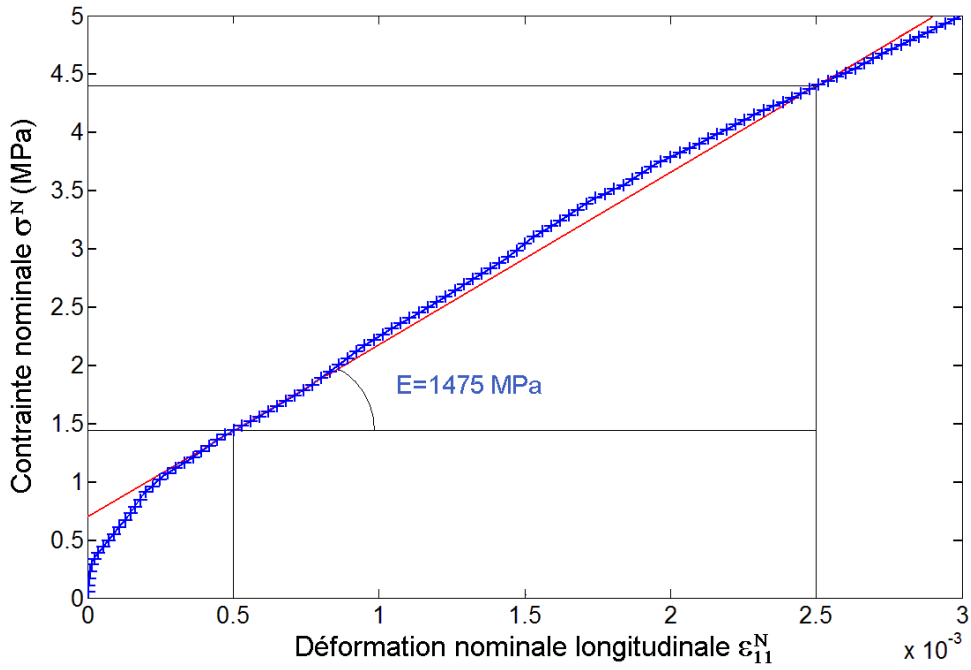


Fig. B.16 : Illustration de l'application de la norme ISO 527-1. Courbe $\sigma^N(\varepsilon_{11}^N)$ et la régression linéaire associée (vitesse de déplacement de traverse de 6 mm/min).

Les résultats obtenus pour le module d'élasticité E par les deux normes pour les deux vitesses de traverse $\dot{\varepsilon}_{11}^N$ sont donnés en tableau B.2. On y rajoute également la valeur de E donnée par le fabricant.

$\dot{\varepsilon}_{11}^N$	ISO 527-1	ASTM D 638	Fabricant
5 mm/min	1138 MPa	1141 MPa	1200 MPa
6 mm/min	1475 MPa	1479 MPa	

Tableau B.2 : Module d'élasticité E (MPa) mesuré selon les normes ISO 527-1 et ASTM D 638.

On peut noter que la valeur du module élastique change avec la vitesse de déformation nominale. Pour une variation de 1 mm/min, l'écart obtenu sur le module est de l'ordre de 23%! Ceci est en contradiction avec la définition thermodynamique du module élastique qui doit traduire un comportement instantané, réponse de la matière aux très faibles échelles de temps. En conséquence, il est bien indispensable en Ingénierie des Matériaux de s'intéresser à des méthodes de mesure plus pertinentes (et donc "sophistiquées") qui garantissent l'estimation de grandeurs réellement intrinsèques aux matériaux. C'est la démarche que nous allons illustrer en s'appuyant sur le modèle thermodynamique DNLR pour modéliser le comportement du PEHD.

III.3. Modèle thermodynamique DNLR appliqué à la caractérisation mécanique du PEHD

III.3.1. Préambule

On distingue principalement trois types d'approches permettant de modéliser des lois de comportement régissant le comportement mécanique des matériaux:

- les approches analogiques, ayant un caractère fortement empirique et résultant le plus souvent d'un assemblage d'unités rhéologiques de type ressort, amortisseur et patin ;
- les modélisations physiques, attachées à la problématique des transitions d'échelle micro-macro ;
- les approches phénoménologiques dont il est admis maintenant qu'elles doivent s'inscrire dans un cadre thermodynamique intégrant les aspects d'irréversibilité associée aux modifications microstructurales. Pour ce dernier type d'approche plusieurs écoles de pensée existent.

Dans cette thèse, nous appliquons une approche de Thermodynamique des Processus Irréversibles basée sur le formalisme DNLR (Distribution of Non Linear Relaxations) initialement développée par C. Cunat [CUN 85, CUN 88, CUN 91, CUN 96, CUN 01] et sur lequel se fonde toute l'activité du groupe Thermo-Mécanique du Solide au LEMTA. Cette approche est utilisée depuis plus de vingt ans et a été mise en œuvre pour caractériser, entre autres, le comportement mécanique de plusieurs matériaux polymères à l'échelle macroscopique, soumis à diverses conditions de chargement [RAHO 03, MRA 03, MRA 05, ARI 07].

Dans la partie suivante, nous reviendrons sur les aspects essentiels de la modélisation DNLR. Dans une optique de métrologie fine, nous en présenterons la version la plus « sobre » c'est-à-dire celle qui répond au mieux aux exigences de reproduction des faits expérimentaux, avec un minimum de paramètres (principe de parcimonie).

III.3.2. Formulation générale du modèle DNLR

Afin d'élaborer une thermodynamique macroscopique des milieux continus, nous considérons ces milieux comme des systèmes composites au sens de Napolitano [NAP 71], c'est à dire respectant l'hypothèse que dans un système globalement hors équilibre (donc en évolution), l'équilibre de chaque sous-système est conservé. A ces sous-systèmes uniformes (VER) peut être associé un état local non nécessairement en équilibre interne. Les VER peuvent alors produire leur propre dissipation par relaxation (irréversible) de mécanismes ou processus aux échelles les plus intimes de la matière. Travailler sur les lois constitutives des matériaux impose de considérer un état local à l'échelle du VER afin d'établir une relation traduisant l'évolution des variables d'état lors de perturbations de l'équilibre imposées de l'extérieur. Le postulat de départ de l'approche (premier ingrédient, qui la rend non classique par rapport à d'autres) consiste à considérer que l'énergie interne d'un VER continue de définir l'état du système, même si ce dernier est placé en dehors de l'état d'équilibre local (postulat déjà mis en avant par De Donder en 1936 [DON 36] et affirmé également par Callen [CAL 85]). On considère alors que les équations de Gibbs (Eq. B.13a) et de Gibbs-Duhem (Eq. B.13b) initialement écrites afin de rendre compte de l'équilibre (thermique, mécanique et chimique) du système, restent valides même si l'équilibre interne est rompu.

$$\begin{cases} du = T \cdot ds + \underline{\underline{\sigma}} : d\underline{\underline{\varepsilon}} + \sum_k \left(\mu_k \cdot dn_k\right) \\ 0 = s \cdot dT + \underline{\underline{\varepsilon}} : d\underline{\underline{\sigma}} + \sum_k \left(n_k \cdot d\mu_k\right) \end{cases} \qquad \text{(Eq. B.13)}$$

u désigne l'énergie interne du système, T, la température, s, l'entropie liée à l'énergie du système, $\underline{\underline{\sigma}}$, le tenseur des contraintes, $\underline{\underline{\varepsilon}}$, le tenseur des déformations, n_k, la quantité de matière du constituant k, μ_k, le potentiel chimique du constituant k.

Initialement introduit pour décrire les systèmes chimiques réactifs, le concept de De Donder [DON 20], le second ingrédient de l'approche pour l'étude des lois de comportement mécaniques, consiste à admettre (c'est la réalité en fait) que tout processus dissipatif interne n'est finalement qu'une réaction chimique, c'est-à-dire un mécanisme de création ou de suppression de liaisons entre atomes. La difficulté en est que ces réactions sont mal connues. Leur stœchiométrie ne peut être bien définie en raison de la complexité de l'organisation

interne du matériau. Dans les faits, bien que cette complexité ne soit pas un obstacle à la caractérisation des cinétiques de ces processus dissipatifs, leurs natures ne sont pas accessibles directement à l'observateur. Afin que le potentiel d'énergie interne u puisse continuer d'exister en dehors de l'équilibre, De Donder eut l'idée d'introduire un jeu de variables internes z^j, représentatives de l'évolution irréversible de la microstructure du matériau. Le degré d'avancement z^j concerne la réaction chimique j impliquant divers constituants k en proportions définies par leur coefficient de stoechiométrie $\nu_k{}^j$. Il convient de préciser que z^j n'est en aucun cas une variable d'état et qu'elle n'est pas définie explicitement. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, la signification physique de z peut par exemple correspondre à la contribution de mécanismes de réorganisation tels que la formation de cavités, la déformation viscoélastique de la phase amorphe, le détricotage des lamelles cristallines…etc [MRA 03, ARI 07, REN 07-c]. L'introduction de ces nouvelles variables aboutit à la réécriture de n_k comme suit:

$$n_k = n_k{}^0 + \sum_j \nu_k{}^j . z^j \qquad \text{(Eq. B.14)}$$

où $n_k{}^0$, représente la quantité de matière totale de constituants k, présents dans la microstructure avant tout travail chimique induit par les sollicitations.

Il vient :

$$\sum_k \mu_k . n_k = \sum_k \mu_k . n_k{}^0 + \sum_j \left(\sum_k \mu_k . \nu_k{}^j \right) . z^j \qquad \text{(Eq. B.15)}$$

De Donder introduisit alors une nouvelle variable : l'affinité A^j, qui peut être définie de deux façons différentes :

$$A^j = -\sum_k \mu_k . \nu_k{}^j \qquad \text{(Eq. B.16)}$$

où bien,

$$A^j = -\frac{\partial u}{\partial z^j} \qquad \text{(Eq. B.17)}$$

Il vient :

$$\sum_k \mu_k . n_k = \sum_k \mu_k . n_k{}^0 - \sum_j A^j . z^j \qquad \text{(Eq. B.18)}$$

Cette variable A^j fait référence à la force thermodynamique associée aux variables internes indépendantes z^j. Le principe variationnel en référence au second principe de la

thermodynamique induit naturellement un retour du système vers son état d'équilibre. Les relations définissant A^j (Eq. B.16 et Eq. B.17) montrent aisément qu'à l'équilibre thermodynamique, l'affinité s'annule, c'est-à-dire :

$$(A^j)^{eq} = 0 \qquad \text{(Eq. B.19)}$$

En régime d'évolution stationnaire des processus dissipatifs, on a $\dot{A}^j = 0$, et la force thermodynamique de non équilibre chimique est constante (mais non nulle). On parle alors d'état isoaffin (Eq. B.20) ou d'état relaxé de la thermodynamique. Le véritable équilibre thermodynamique est donc un état isoaffin particulier.

$$(\dot{A}^j)^r = 0 \qquad \text{(Eq. B.20)}$$

Les lois d'état vont traduire les relations entre variables d'état du système, intensives et extensives, et faire intervenir leur taux de variation dans le temps. Dans l'écriture "naturelle" du potentiel Energie Interne, ce sont les variables T, σ et A qu'on exprime en fonction de leurs variables duales s, ε et z. En 1966, Tisza propose une formulation matricielle de ces lois d'état. Cette matrice de stabilité, parfois appelée matrice de rigidité thermodynamique décrit alors l'intégralité des couplages existants entre les différentes variables. Ses coefficients correspondent aux dérivées partielles de u du second ordre par rapport à chaque couple de variable):

$$\begin{pmatrix} \dot{T} \\ \dot{\sigma} \\ -\dot{A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^u_{Ts} & a^u_{T\varepsilon} & b_{Tz} \\ a^u_{\sigma s} & a^u_{\sigma\varepsilon} & b_{\sigma z} \\ b_{As} & b_{A\varepsilon} & g_{Az} \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} \dot{s} \\ \dot{\varepsilon} \\ \dot{z} \end{pmatrix} \qquad \text{(Eq. B.21)}$$

a^u_{Ts} fait intervenir la chaleur spécifique du matériau, $a^u_{\sigma\varepsilon}$ ne représente rien d'autre que le module d'élasticité instantané, $a^u_{\sigma s} = a^u_{T\varepsilon}$ correspond au coefficient de couplage thermoélastique. Le tenseur g renvoie à l'état de la microstructure, supposée décrite par les variables internes z et fera intervenir la modélisation ad hoc. Enfin, les matrices rectangulaires b traduisent les couplages existant entre variables internes et variables d'état.

Dans une forme encore plus générale, centrée sur la partition entre variables d'état contrôlables et variables internes incontrôlables, on écrit :

$$\begin{pmatrix} \underline{\dot{\beta}} \\ -\underline{\dot{A}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{a}}^u & \underline{b} \\ \underline{b} & \underline{\underline{g}} \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} \underline{\dot{\gamma}} \\ \underline{\dot{z}} \end{pmatrix} \qquad \text{(Eq. B.22)}$$

où le vecteur $\underline{\gamma}$ renvoie aux commandes (entrées) du système (entropie, déformation) et le vecteur $\underline{\beta}$ la réponse (sortie) du système (température, contrainte).

A ce stade, il convient de préciser qu'à l'instar des considérations phénoménologiques proposées par Callen [CAL 85], les lois d'état exprimées dans le formalisme DNLR sont également décomposées en une contribution instantanée (« unrelaxed ») et une contribution retardée (« delayed ») que l'on retrouve dans tous les travaux de TPI à variables internes [MAU 94, KUI 94]. Notons que l'exposant « u » a été introduit une première fois dans la description de la matrice de Tisza ci-dessus (Eq. B.21 et Eq. B.22) et dorénavant, les indices supérieurs « u » et « d » référeront respectivement à la composante instantanée et retardée. Il vient ainsi :

$$\dot{\beta} = \dot{\beta}^u + \dot{\beta}^d \qquad \text{(Eq. B.23)}$$

La réponse retardée doit décrire l'évolution d'un certain nombre N de mécanismes dissipatifs (chacun d'eux possédant sa propre cinétique). Elle est décrite (troisième ingrédient majeur) par une approche modale (d'indice j) comme le propose Meixner [MEIX 49]. En accord avec l'hypothèse déjà formulée précédemment, on décrit ces modes dissipatifs par un modèle cinétique du premier ordre sur les variables contrôlables β régi par un temps caractéristique propre τ_j (temps de relaxation gouvernant la cinétique de chacun des modes de dissipation j). C'est l'état iso-affin dit état relaxé, qui fixe l'état stationnaire β^r vers lequel ces modes dissipatifs relaxent, tant que la sollicitation (excitation) ne change pas de nature.

$$\begin{cases} \dot{\beta}^u = a^u.\dot{\gamma} \\ \dot{\beta}^d = -\sum_{j=1}^{N} \dfrac{(\beta_j - \beta_j^r)}{\tau_j^\beta} \end{cases} \qquad \text{(Eq. B.24)}$$

Si l'on s'intéresse au cas particulier d'un test de traction uniaxiale où l'on contrôle la déformation ε, sa variable thermodynamique duale est la contrainte σ qui constitue la réponse du système. Selon les équations B.24, on décomposera donc la contrainte globale σ sur une base modale modale σ_j. La loi de comportement DNRL s'écrit alors :

$$\dot{\sigma}=\dot{\sigma}^u+\dot{\sigma}^d=\sum_{j=1}^{N}\dot{\sigma}_j=\sum_{j=1}^{N}\left(E_j^u\,\dot{\varepsilon}-\frac{\sigma_j-\sigma_j^r}{\tau_j}\right) \qquad \text{(Eq. B.25)}$$

où l'écriture modale a été étendue à la partie instantanée : E_j^u correspond au module d'élasticité instantané modal. E_j^u et σ_j^r peuvent être simplement définis par $E_j^u = p_j^0 E^u$ et

$\sigma_j^r = p_j^0 \sigma^r$ où p_j^0 représente un poids modal c'est-à-dire la responsabilité propre au mode de relaxation j dans la réponse globale. Les poids modaux p_j^0 doivent bien sûr satisfaire la condition de normalisation suivante :

$$\sum_{j=1}^{N} p_j^0 = 1 \qquad \text{(Eq. B.26)}$$

σ^r représente la contrainte relaxée correspondant au régime où les mécanismes internes sont stabilisés (état « isoaffin » $\dot{A} = 0$).

A partir de l'équation B.25, on peut facilement en déduire que pour un essai de traction à faible vitesse de déformation, la contrainte modale restera proche de la contrainte relaxée correspondante, l'état relaxé correspondant alors à un pseudo-équilibre (qui est pourtant toujours dynamique). Il ne doit pas être confondu avec l'état d'équilibre (rigoureusement défini comme un état isoaffin avec la condition supplémentaire $A = 0$) qui correspond à la nouvelle conformation microstructurale de la matière lorsque l'on stoppe toute sollicitation extérieure. Notons pour finir que sous cette forme, le modèle DNLR correspond rigoureusement au modèle de viscoélasticité de Biot [BIO 58, AND 03] ou à un modèle de Maxwell généralisé [TSC 89]. L'ensemble des modes dissipatifs peut alors s'écrire sous la forme d'une série de Prony où chacun d'entre eux est représentée par une exponentielle associée au temps de relaxation correspondant.

L'approche DNLR telle que formulée par l'équation B.25 offre alors deux points d'entrée qui peuvent être adaptés pour différentes modélisations : le spectre des temps de relaxation et l'état relaxé.

III.3.3. Caractérisation des temps de relaxation

Empruntant à Einstein une analyse statistique probabiliste de la régression des modes de fluctuations et à Prigogine le postulat d'équipartition de l'entropie créée accompagnant les modes de régression de toute fluctuation vers l'équilibre, Cunat [CUN 91, CUN 96, CUN 01] est en mesure de proposer un spectre universel faisant correspondre à chaque poids modal p_j^0, un taux de relaxation τ_j tel que :

$$p_j^0 = \frac{\sqrt{\tau_j}}{\sum_{j=1}^{N} \sqrt{\tau_j}} = B\sqrt{\tau_j} \qquad \text{(Eq. B.27)}$$

Ce spectre de relaxation est distribué sur une largeur d (nombre de décades) en échelle logarithmique et borné par deux temps caractéristiques : τ_{min} (temps de relaxation du processus le plus rapide) et τ_{max} (temps de relaxation du processus le plus lent) (Eq. B.28).

$$\frac{\tau_{max}}{\tau_{min}} = 10^{d} \qquad \text{(Eq. B.28)}$$

La taille du spectre peut donc être décrite par deux paramètres, un temps caractéristique (τ_{min} ou τ_{max}) et la largeur du spectre d. On retient généralement le temps de relaxation le plus long (τ_{max}) parce qu'il est plus proche de la perception physique de l'expérimentateur. Le nombre de décades d s'avère être un hyper paramètre relié à la structure mathématique du modèle. Il doit être choisi à une valeur telle que la réponse du modèle demeure inchangée pour toute valeur supérieure (comme un pas de discrétisation dans un calcul Eléments Finis par exemple). Un nombre de décades supérieur ou égal à 6 se révèle assurer la convergence des paramètres du modèle vers les mêmes valeurs. De même, le nombre de modes dissipatifs requis est fixé à $N = 50$ afin de tendre avec une bonne approximation vers un spectre continu (figure B.17). Au final un seul paramètre, τ_{max} permet de fixer directement le spectre de relaxation selon :

$$\tau_j = \tau_{max}\ 10^{-\left(\frac{N-j}{N-1}\right)d} \qquad \text{(Eq. B.29)}$$

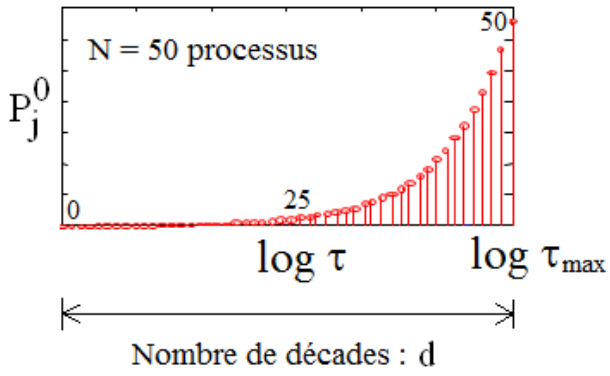


Fig. B.17 : Spectre des modes dissipatifs.

Il est bien entendu possible de rendre ce spectre non-linéaire en faisant glisser les temps de relaxation au gré de variations de température, de sensibilité à la vitesse de déformation ou du niveau de contrainte atteint. On fait alors intervenir classiquement un facteur de glissement a_{sf} (shift factor) sous l'hypothèse d'un glissement coopératif entre les modes j [CUN 85]. Nous resterons cependant ici en hypothèse de distribution linéaire des temps de relaxation.

III.3.4. Description de l'état relaxé

L'expression la plus basique relative à la contrainte à l'état relaxé consiste à lui attribuer une forme linéaire par rapport à la déformation appliquée : $\sigma^r = E^r \varepsilon$. Cette description permet la reproduction d'un comportement élasto-visco-plastique mais seulement avec un régime de durcissement linéaire. Or, nous avons vu au paragraphe II.4.3 qu'expérimentalement, nous n'avions pas affaire à un comportement aussi simple. Un polymère semi-cristallin à l'état très déformé est généralement considéré comme un réseau tridimensionnel de type caoutchoutique munis de noeuds d'enchevêtrements. Un modèle décrivant le durcissement des élastomères considéré par Wang & Guth [WAN 52] puis modifié par Arruda & Boyce [ARR 93] met en avant des nœuds sollicités par huit sous-chaines dont l'assemblage se rapproche d'un matériau où la distribution des chaînes est aléatoire et où aucune direction n'est privilégiée. En considérant les travaux de Haward & Thackray [HAW 93] et Treolar [TRE 75], Arruda & Boyce montrent que lors de la phase de durcissement, la contrainte de résistance à l'alignement des chaînes (nommée « back stress » par les auteurs) se formule de la manière suivante :

$$\sigma^{backstress} = \frac{N_0 k_B T}{3\lambda_c} \sqrt{n}\ L^{-1}\left(\frac{\lambda_c}{\sqrt{n}}\right) \varepsilon_{HT} \qquad \text{(Eq. B.30)}$$

avec :

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\exp(2\,\varepsilon) + 2\exp(\varepsilon)}{3}} \qquad \text{(Eq. B.31)}$$

où, N_0 représente la densité de chaînes par unité de volume, n est le nombre de segments par chaîne qui contrôle le comportement aux grandes déformations jusqu'à l'extensibilité extrême du réseau, k_B est la constante de Boltzmann et T, la température. L^{-1} représente la fonction de Langevin inverse pour laquelle l'approximation de Padé est généralement utilisée :

$$L^{-1}(x) \approx x.\frac{3 - x^2}{1 - x^2} \qquad \text{(Eq. B.32)}$$

L'équation B.30 peut se réécrire :

$$\sigma^{backstress} \approx G(N_0, n)\ \varepsilon_{HT} \qquad \text{(Eq. B.33)}$$

où G renvoie au module hyperélastique du matériau qui exige normalement la connaissance des deux paramètres microscopiques N_0 et n.

Selon Krempl [KRE 01], le terme « back stress » est souvent utilisé dans la littérature mais n'est pas pertinent pour décrire les différences subtiles existant entre la contrainte d'équilibre (« equilibrium stress ») et la contrainte d'« overstress » (état relaxé dans notre approche). Par ailleurs, Negahban [NEG 06] considère que la contrainte de « back stress » est représentative de la réponse retardée (où réponse anélastique) du matériau et que dans ce cas, elle peut alors correspondre à celle évoquée dans le modèle d'Arruda & Boyce. Nous insistons sur le fait que contrairement aux modèles invoquant le concept de « back stress » associé systématiquement à un état d'équilibre ne pouvant être atteint que sur de longues échelles après arrêt de toute sollicitation, le cadre de la TPI et le concept d'affinité au sens de De Donder rend plus clair la distinction entre l'état courant, l'état relaxé et l'état d'équilibre.

Compte-tenu des résultats expérimentaux présentés et discutés au paragraphe II.4.3, notamment sur la figure B.14, nous modéliserons l'état relaxé par l'équation B.34 en considérant G comme le paramètre à estimer (et non le couple (N_0 , n)).

$$\sigma^r = G\ \varepsilon_{HT} \qquad \text{(Eq. B.34)}$$

III.3.5. Modèle DNLR réduit à trois paramètres

Au final, le modèle réduit adopté pour la modélisation du comportement macroscopique de notre PEHD est la version la plus sobre que l'on puisse associer au modèle DNLR (équation B.35). Il n'implique que trois paramètres : le module d'élasticité instantané du matériau E^u, le temps de relaxation maximal des processus dissipatifs τ_{max} et le module d'hyperélasticité G du réseau élaboré progressivement dans la phase plastique.

$$\dot{\sigma} = \sum_{j=1}^{N} \dot{\sigma}_j = \sum_{j=1}^{N} \left(E_j^{\,u}\ \dot{\varepsilon} - \frac{\sigma_j - G\ \varepsilon_{HT}}{\tau_{max}\ \ 10^{-\left(\frac{N-j}{N-1}\right) d}} \right) \qquad \text{(Eq. B.35)}$$

III.4. Procédure d'identification

Pour plus de clarté du document, nous avons reporté en annexe 2 les quelques notions utiles pour aborder la question de l'identification paramétrique en sciences de l'ingénieur, telles que présentées par Beck & Arnold [BEC 77]. Le lecteur avisé peut s'en passer.

Le modèle réduit présenté précédemment est maintenant appliqué aux données expérimentales dans le but d'identifier le vecteur paramètre $\beta = [E^u, G, \tau_{\max}]$. La minimisation du critère des moindres carrés est effectuée par un algorithme de type Simplex ou Levenberg-Marquardt, programmé sur Matlab. Deux stratégies peuvent être menées en choisissant d'accomplir l'estimation sur deux intervalles d'identification distincts. On considère dans un premier temps, l'intervalle I ($\varepsilon_{11} \leq 0.13 \approx 2 \cdot \varepsilon_{yield}$). Dans ce cas, on montre qu'à l'évidence, la façon dont on modélise l'état relaxé n'a pas d'influence sur la procédure d'ajustement. Le modèle n'est tout simplement pas sensible au paramètre G qui ne peut être estimé. On souligne que sur l'intervalle I, une identification menée sur σ^* ou sur σ aboutit exactement aux mêmes résultats (les courbes étant confondues pour $\varepsilon_{11} \leq 0.13$). La figure B.18 montre un ajustement du modèle sur les données expérimentales σ^* obtenues sur l'intervalle I ainsi que la valeur des paramètres obtenus à la convergence, pour le cas d'un essai de traction à la vitesse de $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ sur un specimen $A_{//}$. La courbe des résidus d'identification montre des valeurs importantes aux très petites déformations qui peuvent être principalement imputées à un pilotage imparfait en déformation vraie. Toutefois, elle demeure dans un intervalle [-1,1] MPa au-delà d'une valeur de déformation supérieure à 0.01, ce qui représente un écart maximal de 3% sur σ^* par rapport à la valeur de la contrainte au seuil ($\sigma_{yield}^* = 32$ MPa).

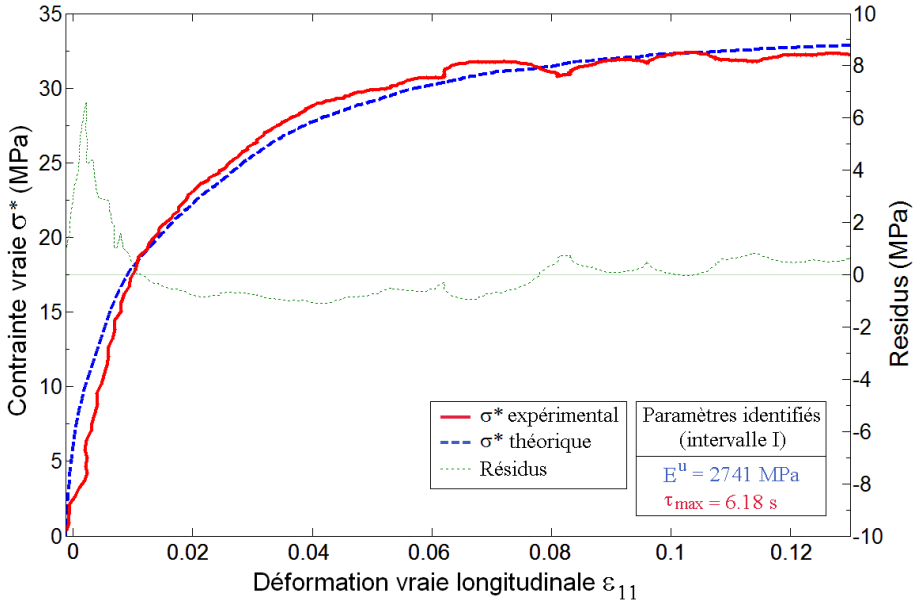


Fig. B.18 : Ajustement du modèle sur l'intervalle I ($\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, éprouvette $A_{//}$).

Si on considère maintenant un second intervalle II d'identification sur toute la gamme des déformations ($0 \leq \varepsilon_{11} \leq 2$), alors le modèle réduit complet permet de prendre en compte le comportement de durcissement hyperélastique du matériau. Les figures B.19, B.20 et B.21 présentent l'ajustement du modèle pour les trois vitesses de déformation suivantes : $\dot{\varepsilon}_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$, $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$ et $\dot{\varepsilon}_{11} = 10^{-2}\,s^{-1}$. On observe généralement une bonne concordance entre la sortie du modèle à convergence et les courbes expérimentales. Ces figures donnent également les courbes de résidus d'identification amplifiées pour plus de lisibilité. Dans le cas idéal où le modèle rendrait compte parfaitement du comportement mécanique du matériau et où le dispositif expérimental serait capable de réaliser de parfaites rampes d'excitation, les résidus seraient alors non signés, distribué autour d'une valeur moyenne nulle et ne devraient qu'exprimer le bruit de mesure sur σ^* et ε_{11}. L'expérience effectuée à la plus faible vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$) est la plus représentative de cette image (figure B.19). Dans ce cas, les paramètres sont parfaitement identifiés et la grandeur de l'intervalle de confiance est principalement due aux contributions du bruit de mesure. Pourtant, même pour cette expérience, les résidus montrent une certaine signature, caractéristique de l'existence d'un biais de modèle (adéquation non parfaite entre le modèle et les données expérimentales) qui introduit une erreur additionnelle sur les paramètres estimés. L'existence d'un biais aide généralement l'expérimentateur à revoir la pertinence de sa modélisation. Dans le cas où il est limité (c'est-à-dire d'amplitude de même ordre que le bruit de mesure), nous pouvons considérer les paramètres comme bien identifiés. Ici le biais s'accroit avec l'augmentation de la vitesse de sollicitation. Pour une vitesse de $\dot{\varepsilon}_{11} = 1 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$, les résidus se situent dans un intervalle de [-10%, 10%] par rapport à la valeur de contrainte courante. L'origine de ce biais n'est pas imputable au pilotage en vitesse de déformation imposé que l'on considère comme satisfaisant grâce aux soins apportés aux réglages de régulation. Ce biais peut révéler une insuffisance au niveau du modèle (phénomène mal pris en compte par la structure du modèle et/ou par les paramètres descriptifs). Ici il s'agirait de la modélisation imparfaite de l'état relaxé par l'Eq. B.34, notamment pour la plus grande vitesse de sollicitation (figure B.14). L'autre origine possible de ce biais réside dans l'hypothèse de déformation isovolume (Eq. B.5) qui nous amène à travailler sur les données expérimentales "corrigées" $\sigma^*(\varepsilon_{11})$ au lieu de $\sigma(\varepsilon_{11})$ (Eq. B.7) dans le but de s'abstraire des déformations transverses ε_{22} et ε_{33} utilisées dans le calcul de la variation de section au cours du temps (Eq. B.3). C'est bien sûr ce second aspect qu'il faut développer (améliorer la métrologie) avant de prétendre corriger le modèle par un niveau de sophistication plus élevé. Cela conduirait à introduire de nouveaux paramètres qui pourraient illusoirement prendre en charge un meilleur ajustement données-modèle et ainsi "flouer" le scientifique, tout en dégradant les conditions d'identifiabilité et donc de précision des autres paramètres initiaux (principe de la double peine en estimation paramétrique). Ici les résidus d'identification restent dans une proportion raisonnable et nous allons monter que le contrôle d'un biais limité n'empêche pas une bonne estimation des paramètres: une démonstration très pointue sera faite relativement à l'estimation du module élastique instantané.

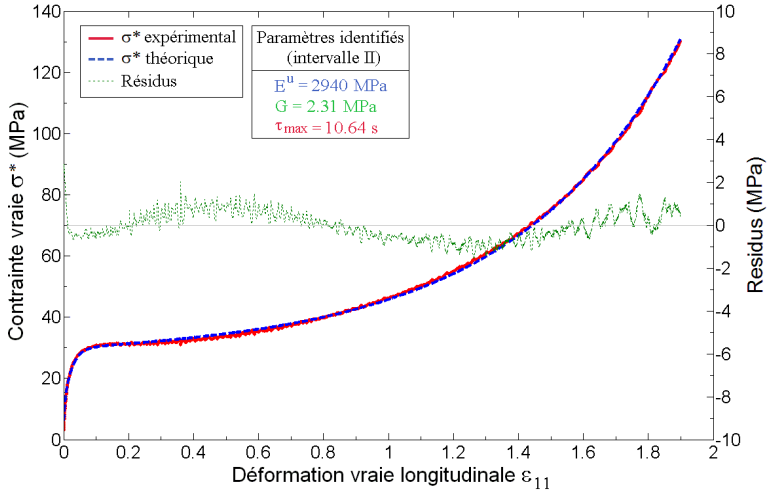


Fig. B.19 : Ajustement du modèle sur l'intervalle II ($\dot{\varepsilon}_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$, specimen $A_{//}$).

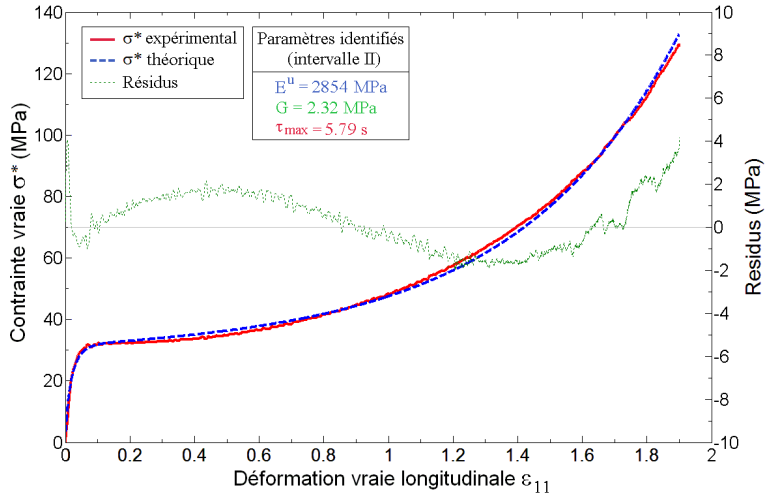


Fig. B.20 : Ajustement du modèle sur l'intervalle II ($\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$, specimen $A_{//}$).

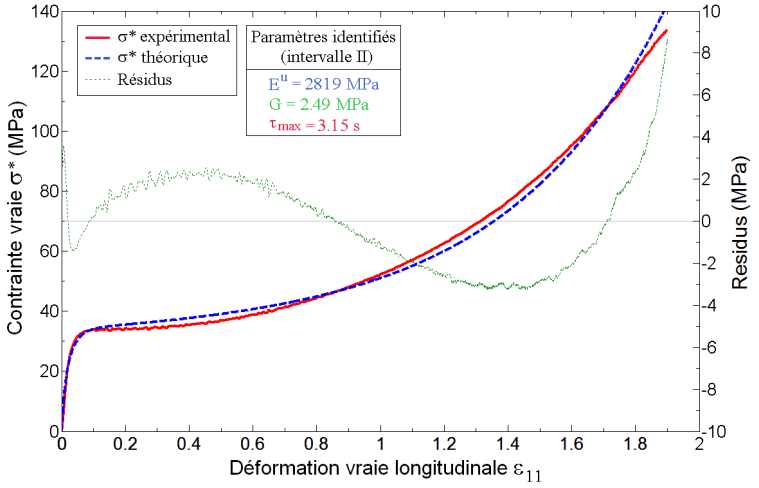


Fig. B.21 : Ajustement du modèle sur l'intervalle II ($\dot{\varepsilon}_{11} = 10^{-2}\ s^{-1}$, specimen $A_{//}$).

III.5. Résultats de l'analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité aux différents paramètres permet maintenant de porter un regard critique sur la qualité des estimations. De manière générale 4 objectifs sont poursuivis dans une analyse de sensibilité: (i) circonscrire le domaine d'action (de sensibilité) des différents paramètres, (ii) traquer d'éventuelles corrélations, (iii) repérer les paramètres de sensibilité nulle ou très faible et donc inutiles pour modéliser l'expérimentation et (iv) se donner une idée quantitative de l'erreur commise dans l'estimation des paramètres. Nous limitons ici l'argumentaire à un essai particulier pour illustrer simplement la démarche. La figure B.22 reporte les coefficients de sensibilité normalisés (en MPa) associés aux paramètres pour le cas d'une expérience de traction simple ($\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$) sur une éprouvette $A_{//}$. Le tableau B.3 donne la représentation associée de la matrice de Variance–Correlation (cf. annexe 2) dans laquelle interviennent les coefficients de sensibilité de la figure B.22. Les termes diagonaux quantifient l'erreur minimale faite sur chacun des paramètres. Les termes hors-diagonaux correspondent au coefficient de corrélation et quantifient globalement un degré de corrélation entre deux paramètres. Très proche de 1 (à 10^{-3} près) ils témoignent d'une impossibilité de "trier" entre l'influence de l'un ou l'autre paramètre sur la réponse du modèle.

Intervalle I	E^u	τ_{max}
E^u	2.15 %	-0.9667
τ_{max}	-0.9667	3.61 %

a)

Intervalle II	E^u	G	τ_{max}
E^u	1.37 %	-0.1803	-0.9988
G	-0.1803	0.06 %	0.1470
τ_{max}	-0.9988	0.1470	1.38 %

b)

Tableau B.3 : Matrice de variance-covariance des paramètres a) E^u et τ_{max} sur l'intervalle I et b) E^u, G et τ_{max} sur l'intervalle II.

En ce qui concerne l'estimation sur l'intervalle II (tableau B.3b), le coefficient de corrélation entre E^u et τ_{max} est très élevé ($\rho_{13} = -0.9988$), indiquant que pour l'essai de traction ces deux paramètres ont tendance à être liés. Si l'on se reporte à la figure B.22, on constate en effet que les paramètres E^u et τ_{max} sont totalement corrélés sur une grande partie de la courbe, spécialement durant le régime plastique ($0.1 \leq \varepsilon_{11} \leq 0.8$). Si l'identification était effectuée sur cette gamme de déformation, il serait impossible d'obtenir une estimation simultanée de ces deux paramètres. Le tracé de la sensibilité normalisée au module élastique E^u en fonction de celle associée à τ_{max} (figure B.23) confirme ce résultat (à partir de $\varepsilon_{11} = 0.13$ les deux sensibilités sont proportionnelles). Néanmoins, pour toutes les données obtenues aux petites déformations ($\varepsilon_{11} \leq 0.13$), E^u et τ_{max} agissent bien de manière relativement indépendante et le rôle clef des points expérimentaux situés au niveau du genou de traction (zone de sensibilité maximale) est bien visible (point de rebroussement dans

l'insert de la figure B.23). L'identification séparée de ces deux paramètres est donc possible. Preuve en est les valeurs obtenues pour les variances sur ces deux paramètres (1.37% pour E^u et 1.38% pour τ_{max}). Le paramètre G quant à lui est toujours estimé avec un faible intervalle de confiance (erreur de 0.06%) puisque ce dernier est bien totalement décorrélé des deux autres paramètres ($\rho_{12} = -0.18$ et $\rho_{23} = 0.14$). L'insert de la figure B.22 confirme que ce paramètre a une sensibilité très faible aux petites déformations et qu'il peut être "évincé" du modèle pour une identification sur l'intervalle $\varepsilon_{11} \leq 0.13$. La robustesse de l'identification (et le caractère bien posé de l'estimation) a par ailleurs été confirmée par la reproductibilité des estimations obtenues pour des valeurs d'initialisation de l'algorithme d'optimisation extrêmement différentes ($\pm 200\%$).

Cette démarche a été menée pour toutes les expérimentations que nous avons réalisées et confirme la bonne aptitude du modèle DNLR réduit à identifier ses paramètres de manière fiable.

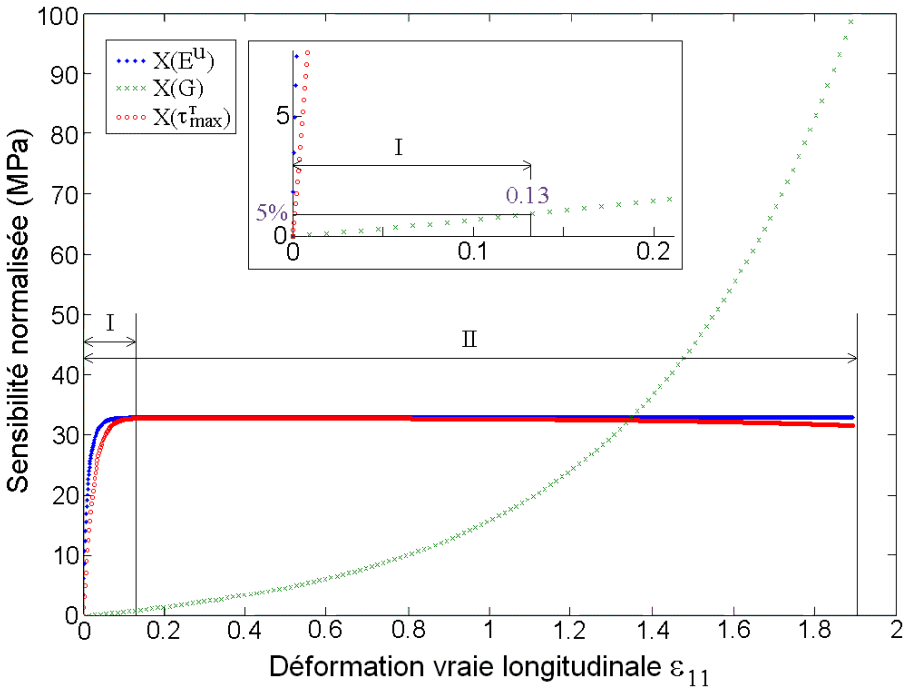


Fig. B.22 : Sensibilités normalisées aux paramètres E^u , G et τ_{max} sur les intervalles I et II.

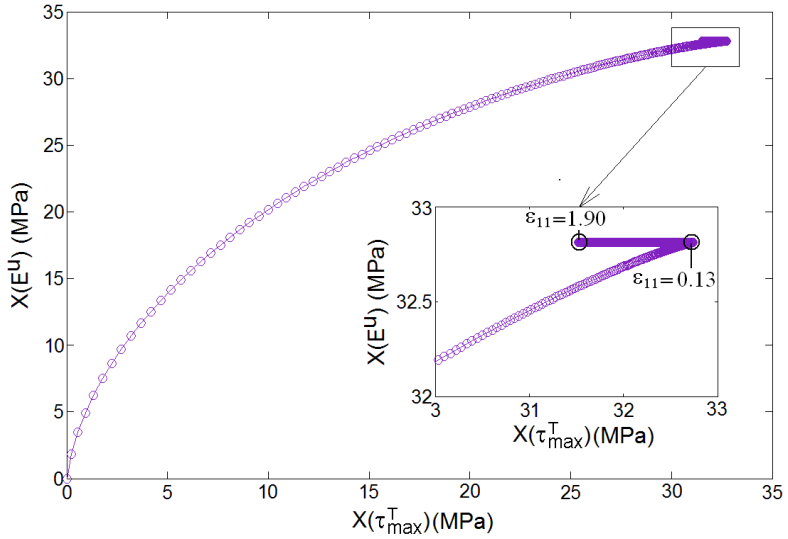


Fig. B.23 : Sensibilité normalisée à E^u en fonction de celle de τ_{max} .

III.6. Résultats des estimations et discussion

Le tableau B.4 présente un récapitulatif des résultats concernant l'identification des paramètres E^u, G et τ_{max} pour le specimen $A_{//}$ lors d'essais de traction uniaxiale aux vitesses de déformation: $\dot{\varepsilon}_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$, $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}$ et $\dot{\varepsilon}_{11} = 10^{-2}\,s^{-1}$, menés sur les intervalles I et II (résultats apparaissant en grisé). Une discussion détaillée concernant les valeurs identifiées pour les trois paramètres fait l'objet des paragraphes suivants.

Vitesse de déformation	$2{,}5.10^{-3}\ s^{-1}$	$5.10^{-3}\ s^{-1}$			$10^{-2}\ s^{-1}$	
Expérience	1	1	2	3	1	2
E^u (MPa) Intervalle I	2787	2741	2826	2917	2851	2841
E^u (MPa) Intervalle II	**2940**	**2854**	**2725**	**2856**	**2819**	**2726**
τ_{max} (s) Intervalle I	11.40	6.18	6.07	5.78	3.13	3.20
τ_{max} (s) Intervalle II	**10.64**	**5.79**	**6.29**	**5.95**	**3.15**	**3.36**
G (MPa) Intervalle II	**2.31**	**2.32**	**2.28**	**2.32**	**2.49**	**2.44**

Tableau B.4 : Valeurs identifiées pour les paramètres E^u, G et τ_{max} pour le specimen $A_{//}$ (intervalles I et II).

III.6.1. Identification du module d'élasticité instantané E^u

Si l'on s'intéresse dans un premier temps à l'échantillon de référence $A_{//}$, les valeurs identifiées pour le module d'élasticité instantané sont toutes situées entre 2700 et 2950 MPa quelque soit la vitesse de sollicitation et le choix de l'intervalle (I ou II) pour lequel on effectue l'estimation (tableau B.4). Ces résultats aboutissent à une variation de ±4% seulement autour de la valeur moyenne correspondant à l'ordre de grandeur de l'erreur estimée au travers de l'analyse de sensibilité (tableau B.3). Le tableau B.5 donne les résultats de l'identification du module d'élasticité instantané E^u obtenu pour tous les specimens $A_{//}$, A_c, $A_\perp$ et B toujours pour un essai de traction uniaxiale mais pour la seule vitesse de déformation: $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$. Les intervalles de confiance $\pm \Delta E^u$ ont été obtenus en modulant de $\pm \Delta E^u$ les valeurs de E^u identifiées et en vérifiant que pour les deux bornes choisies, les courbes de traction recalculées encadrent la courbe expérimentale. Cela permet de prendre en compte les effets dus au biais de modèle mis en évidence dans la signature des résidus.

Specimen		E^u (MPa)
A	$A_{//}$	$2830^{\pm 180}$
	A_c	$2940^{\pm 200}$
	$A_\perp$	$2400^{\pm 260}$
B		$2270^{\pm 150}$

Tableau B.5 : Valeurs identifiées du module élastique instantané E^u.
Specimens $A_{//}$, A_c, $A_\perp$ et B - $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ - Intervalle d'identification II.

Le premier commentaire qu'appellent ces résultats concerne bien sûr l'écart considérable (+135%) entre les valeurs identifiées par l'approche « MBM » et la valeur du module d'Young donnée par les normes (1200 MPa). Il est clair que la stratégie métrologique que nous avons exposé est la bonne mais nous avons voulu vérifier la pertinence de nos estimations du module de nos échantillons de PEHD par rapport aux valeurs obtenues par deux autres mesures physiques indépendantes: une technique basée sur la propagation d'ultrasons et une technique de spectroscopie mécanique en nano-indentation.

- La mesure « pulse-echo » (P.E.) est effectuée à l'aide d'une technique reposant sur la mesure directe des vitesses de propagation d'une onde ultrasonore longitudinale et transversale générée par une céramique piézoélectrique à 5MHz (système Optel OPBOX). Ce système est disponible à l'E.E.I.G.M. (Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Nancy, France) où nous avons pu faire les mesures. Nous avons vérifié que nos mesures de la vitesse longitudinale de l'onde sonore est conforme à celles reportées dans la littérature pour le PEHD et le PEBD par Piché [PIC 84] qui corrèle la vélocité de l'onde à la densité du matériau. Il en est de même pour la mesure de la vitesse de l'onde transversale [LEG 99].

- Les expériences de nano-indentation utilisant la méthode CSM (continuous stiffness method) [OLI 92, ROU 09] ont été réalisées par P. Delobelle au L.M.A Femto-ST (Laboratoire de Mécanique Appliquée, Besançon, France) à l'aide d'un nanoindenteur II^S utilisant une pointe conique de type Berkovich. Ce dernier pénètre dans le matériau sur une profondeur h de 0.5 à 6 µm tout en vibrant à la fréquence de 45 Hz sur une amplitude Δh_0 de 1-2 nm. La réponse en déformation du matériau : $\Delta h = \Delta h_0 \exp(i\omega t)\exp(i\phi)$ conduit assez directement à la mesure d'un module élastique complexe [ROU 09]. Les mesures ont été reproduites entre quinze et vingt fois sur le matériau en déplaçant à chaque fois l'indenteur d'une distance de 50 µm entre deux points d'indentation. Seules les mesures obtenues pour des profondeurs de pénétration comprises entre 3 et 6 µm ont été considérées afin de s'abstraire d'incertitudes liées à la détection de la surface et aux effets de rugosité de l'échantillon [QAS 06]. Les specimens avaient été polis à 2 µm pour atteindre de bonnes précisions sur les mesures. L'intervalle de confiance est ainsi de l'ordre de ±50 MPa seulement. D'après le déplacement imposé de l'indenteur, les expériences correspondent à une vitesse de déformation d'environ $\dot{\varepsilon}_{11} = 2 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$ ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur de la vitesse de sollicitation imposée lors de nos tests de traction. La différence réside dans le volume de matière sondé où l'échelle est de l'ordre du µm pour ces expériences de nano-indentation. Précisons pour terminer que la détermination du module par cette technique nécessite également de connaître le coefficient de Poisson du matériau. Une valeur de 0.5 a été adoptée puisque c'est celle qui correspond à l'hypothèse isovolume adoptée pour nos propres estimations.

Le tableau B.6 rassemble les valeurs du module élastique obtenu pour tous les specimens de PEHD ($A_{//}$, A_c , $A_{\perp}$ et B) par les trois techniques métrologiques (MBM, technique ultrasonore et technique de nanoindentation). Les résultats obtenus par les normes ISO 527-1 et ATSM D638 et la valeur indiquée par le fabricant y sont également précisés. La technique ultrasonore ne peut évidemment discriminer les specimens prélevés ou non dans la direction d'extrusion puisque la matière est sondée dans son épaisseur.

Specimen		Fabricant	ISO 527-1 $d\varepsilon_N/dt = 5$ mm/min	ASTM D638 $d\varepsilon_N/dt = 5$ mm/min	MBM E^u_{MBM}	Technique ultrasonore E^u_{PE}	Nanoindentation E^u_{Nano}
A	$A_{//}$	1200	1138	1141	2830	$2780^{\pm 40}$ (-2%)	$2380^{\pm 40}$ (-16%)
	A_c		-	-	2940	$2800^{\pm 230}$ (-5%)	2730^{+60}_{-40} (-8%)
	$A_{\perp}$		-	-	2400	$= E^u_{A_{//}}$	$2320^{\pm 40}$ (-3%)
B			772	763	2270	$2220^{\pm 230}$ (-2%)	$2180^{\pm 110}$ (-5%)

Tableau B.6 : Comparaison entres les valeurs du module élastique données par les normes, par le fabricant, par l'estimation paramétrique basée sur modèle (MBM), par la technique ultrasonore (PE) et par la technique de nanoidentation (Nano) - Résultats donnés en MPa. Les écarts indiqués entre parenthèses sont calculés par rapports aux résultats issus de l'estimation paramétrique "MBM".

L'examen du tableau B.6 confirme bien que les préconisations actuelles des normes de mesures du module pour les polymères sont irréalistes (pour ne pas dire non physiques). Il montre également que la valeur identifiée par la technique d'estimation paramétrique (MBM) est manifestement corroborée par les deux autres techniques utilisées. D'autres constatations méritent également d'être signalées. Premièrement, les trois méthodes aboutissent à une valeur de module d'Young plus élevée pour les specimens A_c que pour les specimens $A_{//}$, ce qui semblerait prouver que (i) les échantillons prélevés à « cœur » sont légèrement plus rigides, à cause de petites différences de conformation microstructurale (effet de peau) engendrées par le processus d'extrusion et (ii) la méthode MBM est sensible à cette petite variation. En second lieu, concernant la comparaison entre les résultats obtenus sur les specimens $A_{//}$ et $A_{\perp}$, seule la méthode MBM (qui sonde le VER entier du matériau) reste sensible à la direction d'extrusion en donnant une mesure plus faible du module d'Young dans la direction $A_{\perp}$, ce qui paraît plausible. Notons que la présence d'une structure orientée due au processus d'extrusion sur le specimen $A_{//}$ non déformé sera clairement mise en évidence dans la partie D (investigation du matériau par la microtomographie X). En ce qui concerne la technique de nanoindentation qui ne fait que sonder un petit volume juste au dessous de la surface (à l'échelle du micromètre), un effet de peau manifeste la rend complètement insensible à une différence structurelle induite par un sens préférentiel des chaînes dans le volume global. Pour le specimen B, fourni en 4 mm d'épaisseur, aucun effet de peau n'est visible et les trois techniques montrent une excellente concordance. Ce résultat va de paire avec le fait que le specimen B montre une structure complètement isotrope à l'état non déformé (état initial non orienté) [BARA 07-a] malgré sa fabrication par processus d'extrusion.

Enfin, en termes de propriétés matériau, il est clair que ce polymère commercial montre un comportement mécanique très variable d'un échantillon à l'autre (différence d'environ 600 MPa sur la valeur du module d'Young entre les échantillons $A_{//}$ et B) malgré un taux de cristallinité très proche. Cela ne fait que souligner l'extrême dépendance des propriétés mécaniques du produit fini aux conditions de fabrication. Un module d'élasticité plus important pour l'échantillon $A_{//}$ que pour l'échantillon B s'explique évidemment par le caractère pré-orienté du matériau non-déformé comparé à un état plus isotrope [LEG 99].

III.6.2. Identification du temps de relaxation maximal τ_{max}

Le tableau B.7 regroupe les valeurs de $\tau_{\max}$ et du nombre de Déborah associé, pour des essais de traction simple effectués sur les specimens $A_{//}$ et B à différentes vitesses de sollicitation. Le nombre de Déborah De est une grandeur adimensionnelle définie comme le rapport entre le temps de relaxation t_{mat} caractérisant la « fluidité » intrinsèque du matériau et l'échelle de temps de l'observateur t_{obs} (ou de l'excitation expérimentale) soit:

$$De_{\max} = \frac{t_{mat}}{t_{obs}} = \tau_{\max} \cdot \dot{\varepsilon} \qquad \text{(Eq. B.36)}$$

où $\tau_{\max}$, temps de relaxation maximal du spectre est pris comme temps caractéristique du matériau et $1 / \dot{\varepsilon}_{11}$ comme temps caractéristique de l'observateur (ou de l'excitation).

L'analyse des résultats d'identification montre que ce nombre de Déborah reste globalement identique quelque soit la vitesse de déformation imposée à l'échantillon. Il est de l'ordre de 0.03 ce qui signifie que le temps de réponse "matériau" est bien inférieur à l'échelle de temps expérimental. Il croit néanmoins légèrement avec la vitesse de déformation (de l'ordre de 15% pour le specimen $A_{//}$) conformément à une légère sensibilité aux effets de vitesses repérée sur les courbes de traction (figure B.13). Cette diminution de « fluidité » avec $\dot{\varepsilon}_{11}$ s'accorde bien avec le fait qu'à faible vitesse de déformation, le comportement du matériau est plus ductile. Des essais à forte vitesse ($>10^{-2}\mathrm{s}^{-1}$) conduisent à un faible développement de la zone de striction avant rupture de l'éprouvette. Malgré ce petit effet de vitesse, la quasi-constance de ce nombre de Déborah par rapport à $\dot{\varepsilon}_{11}$ montre que le choix d'une hypothèse de comportement viscoélastique linéaire (choix d'un spectre des temps de relaxation linéaire dans la modélisation) est tout à fait légitime.

Specimen	$\dot{\varepsilon}_{11}$ (s^{-1})	τ_{max} (s)	De_{max}
$A_{//}$	$2.5.10^{-3}$	11.02	0.0276
	5.10^{-3}	6.01	0.0301
	10^{-2}	3.21	0.0321
B	5.10^{-3}	7.16	0.0358
	10^{-2}	3.79	0.0379

Tableau B.7 : Temps de relaxation estimés τ_{max} et nombre de Déborah associé De_{max} (Specimens $A_{//}$ et B pour différentes vitesses de sollicitation).

III.6.3. Identification du module hyperélastique G

Concernant la valeur du module hyperélastique G décrivant le comportement du PEHD aux grandes déformations, les valeurs identifiées (cf. tableau B.8a) pour chaque vitesse de déformation sont très proches (dispersion de moins de 5% par rapport à la moyenne). Les valeurs identifiées sont également proches de celles rapportées dans les travaux de Haward portant sur la caractérisation du durcissement macroscopique de plusieurs semi-cristallins en traction uniaxiale (1.5 à 2.4 MPa pour le PEHD) [HAW 93]. Par ailleurs, on constate que le module de durcissement est sensiblement le même pour l'échantillon $A_{//}$ et B. Ceci est intéressant parce que cela montre que si un comportement mécanique légèrement différent est observé aux faibles déformations (élasticité et comportement au seuil de plasticité), il n'en est pas de même après avoir "fabriqué" la structure fibrillaire. Le tableau B.8b confirme en un sens cette remarque puisque aucun effet de peau (d'épaisseur) ne semble être observé alors qu'il modifiait les modules élastiques de manière non négligeable. D'autre part, l'anisotropie initiale de l'échantillon non déformé fait qu'en cas de traction dans le sens perpendiculaire, l'histoire de la déformation à l'échelle de la microstructure est sensiblement différente et conduit à une structure fibrillaire de propriété hyperélastique légèrement différente observée sur les courbes de traction (figure B.15).

La figure B.24 montre une courbe expérimentale de contrainte vraie σ^* en fonction de la variable de Haward-Thackray ε_{HT} obtenue sur une éprouvette $A_{//}$ pour une vitesse de déformation vraie $\dot{\varepsilon}_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}. Nous y avons associé la représentation de la droite correspondant au comportement hyperélastique théorique recalculée à partir de la valeur de G identifiée (2.31 MPa). Dans la pratique, une régression linéaire appliquée à cette représentation $\sigma^*(\varepsilon_{HT})$ nous sert à identifier une valeur de G déjà très "juste" qui est utilisée pour initialiser l'algorithme d'optimisation travaillant sur un ajustement des données $\sigma^*(\varepsilon_{11})$.

Specimen	$\dot{\varepsilon}_{11}$ (s^{-1})	G (MPa)
$A_{//}$	$2.5.10^{-3}$	2.31
	5.10^{-3}	2.31
	10^{-2}	2.46
B	5.10^{-3}	2.30
	10^{-2}	2.39

a)

Specimen	G (MPa)
$A_{//}$	2.31
A_c	2.21
$A_{\perp}$	2.76

b)

Tableau B.8 : Modules hyperélastiques G identifiés. a) specimens $A_{//}$ et B pour différentes vitesses de sollicitation ; b) specimens $A_{//}$, A_c et $A_{\perp}$ - vitesse de sollicitation de $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

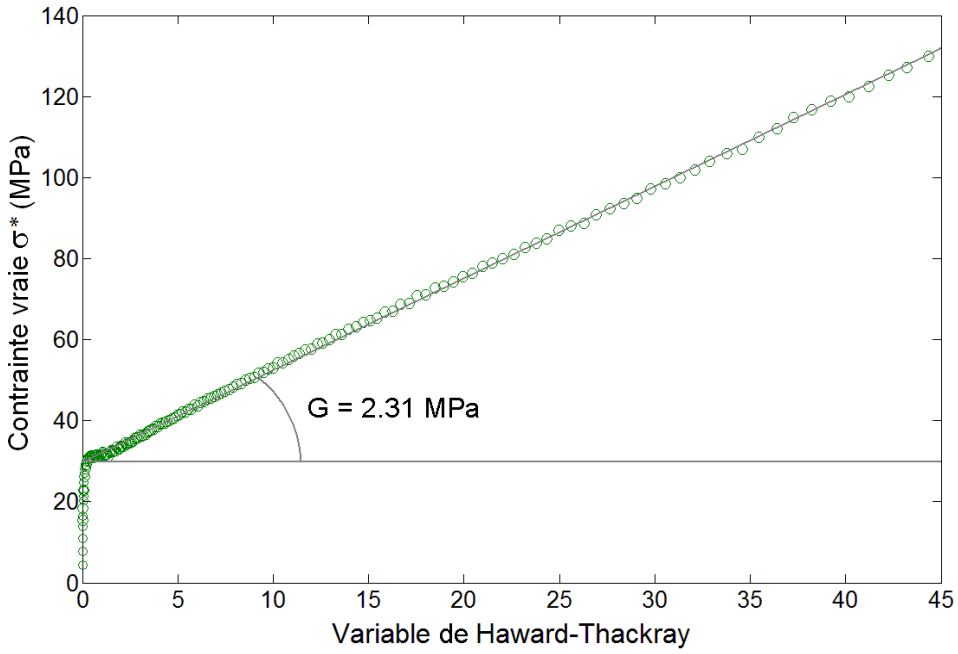


Fig. B.24 : Courbes de contrainte vraie $\sigma^*(\varepsilon_{HT})$ expérimentale et recalculée (éprouvette $A_{//}$ - $\dot{\varepsilon}_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}).

III.6.4. Bilan de l'estimation paramétrique

L'analyse de sensibilité menée précédemment sur les trois paramètres E^u, G et $\tau_{\max}$ du modèle de comportement réduit montre que ces derniers sont aisément identifiables (avec un intervalle de confiance relativement bon). Pour chaque vitesse de déformation, les estimations du module élastique et du module hyperélastique conduisent à des valeurs très similaires. Les temps de relaxation maximaux s'avèrent quant à eux inversement proportionnels à la vitesse de déformation appliquée (résultat confirmé par un nombre de Déborah globalement équivalent pour toutes les valeurs de $\dot{\varepsilon}_{11}$). Un effet dû à la vitesse de déformation, accompagné de résidus plus accentués, est clairement visible sur les résultats de l'estimation et indique la présence d'un biais de modèle pour les valeurs de $\dot{\varepsilon}_{11}$ les plus importantes mais qui reste néanmoins limité. Malgré la sobriété de ce modèle physique, nous sommes à même d'accéder à des informations tout à fait pertinentes concernant le comportement mécanique macroscopique de polymères tels que le PEHD. La valeur du module d'Young identifiée a été corroborée avec succès par deux autres techniques scientifiques complètement indépendantes et sondant le matériau à d'autres échelles:

- échelle des très hautes fréquences (MHz) donc des faibles temps d'excitations pour la méthode Pulse-Echo sur des échantillons présentant le même volume de test que l'essai de traction ;

- petites échelles spatiales (µm) aux mêmes fréquences excitatrices que l'essai de traction pour la méthode par nanoindentation.

Ce résultat est une preuve de la bonne consistance physique de l'approche utilisée ici et montre tout l'intérêt qu'il y a à développer des approches métrologiques plus maîtrisées sur le plan de l'estimation paramétrique. Cela permet de garantir à la fois la pertinence des paramètres modèle utilisés et la précision de leur mesure pour ensuite être en position de pouvoir les "faire parler" sur le plan de l'analyse physique. On peut citer encore un dernier exemple : il a été montré qu'avec ce modèle réduit, un spectre de temps de relaxation étalé sur 6 décades assurait la convergence des calculs. Compte-tenu des temps maximums de spectre identifiés (de l'ordre de la seconde), cela signifie que toute la gamme des temps de relaxation jusqu'à l'ordre de 1 µs est nécessaire pour estimer véritablement le module élastique instantané du matériau. Or c'est bien à cette échelle de temps (MHz) que fonctionne la technique pulse-echo (5 MHz) redonnant la même mesure du module instantané.

Ce type d'approche a d'ailleurs été avantageusement appliqué au cours de cette thèse à six différents grades commerciaux de polyuréthane de haut poids moléculaire (Isothane-3080A, Desmopan-9370A, Desmopan- 3695AU, Pellethane 2102-65D, Pellethane 2102-90A) dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire Réactions et Génie des procédés, CNRS-UPR 3349 (Nancy, France).

III.7. Modélisation d'un essai de traction suivi d'une relaxation de contrainte

Pour clore cette partie, nous donnons un résultat relatif à une expérience de traction suivie d'une relaxation de contrainte (arrêt de l'essai de traction et maintien à la valeur de déformation d'arrêt), le même modèle réduit est utilisé avec le vecteur des paramètres $\beta = [E^u, G, \tau_{\max}{}^T]$ où l'indice « ^{T} » réfère à la phase de traction. Pour la phase de relaxation, correspondant à l'application d'une nouvelle excitation, nous devons modifier uniquement la description du "nouvel" état relaxé (état d'équilibre lorsque l'essai dure suffisamment longtemps) et les paramètres de la cinétique de relaxation. Le spectre conserve en effet ses propriétés (linéarité, nombre de décades et de modes identiques) mais est simplement décalé en temps selon une nouvelle valeur de temps de relaxation maximal qu'on note $\tau_{\max}{}^R$ (l'indice « ^{R} » renvoie à la phase de relaxation). L'état relaxé est maintenant simplement décrit par une valeur constante de la contrainte susceptible d'être atteinte au bout d'un certain intervalle de temps: $\sigma^r = \sigma_\infty$. Le vecteur paramètre considéré est maintenant: $\beta = [E^u, G, \tau_{\max}{}^T, \sigma_\infty, \tau_{\max}{}^R]$. Les 2 nouveaux paramètres du modèle seront évidemment identifiés sur leur propre intervalle d'identification (la phase de relaxation) puisqu'ils sont insensibles pendant la phase de traction. Un exemple d'identification par ce modèle réduit est donné à la figure B.25. L'expérience de relaxation y est initiée pour une déformation vraie d'environ 1.45 et dure le même temps que l'expérience de traction. La valeur de $\tau_{\max}{}^R$ identifiée (28.44 s) est plus importante que celle de $\tau_{\max}{}^T$ (5.97 s) traduisant le fait que le matériau relaxe vers un état d'équilibre, avec des cinétiques plus longues. En ce qui concerne la valeur de σ_∞, elle dépend bien sûr directement du niveau de déformation auquel on déclenche la phase de relaxation. Dans le cas présenté, elle vaut 41.60 MPa. Le modèle réduit est capable de rendre compte simultanément des phases de traction et de relaxation, pour lesquelles, la même valeur de E^u est (et doit être !) conservée. Quelque soit l'état du matériau (non déformé ou endommagé) cette élasticité doit correspondre à la réaction globalisée à l'échelle de la macromolécule en phase amorphe, relativement insensible à l'organisation particulière du réseau. L'analyse de sensibilité confirme la bonne identifiabilité des deux paramètres $\tau_{\max}{}^R$ et σ_∞ ($\rho_{12} = -0.53$) dont l'erreur d'estimation est très faible (cf. tableau B.9). Cette absence de corrélation peut se confirmer qualitativement par une simple observation du comportement des sensibilités normalisées (figure B.26).

	$\tau_{\max}{}^R$	σ_∞
$\tau_{\max}{}^R$	0.57 %	-0.5278
σ_∞	-0.5278	0.05 %

Tableau B.9 : Matrice de variance-covariance des paramètres σ_∞ et $\tau_{\max}{}^R$ sur l'essai de traction-relaxation.

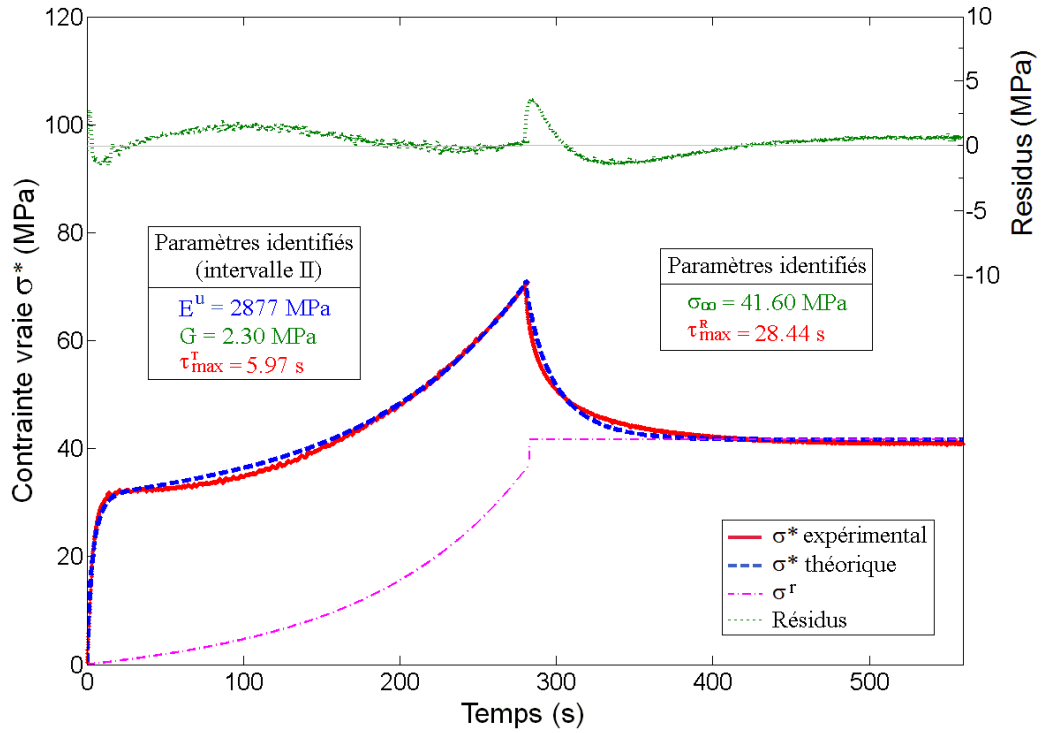


Fig. B.25 : Ajustement du modèle pour un test de traction-relaxation (specimen $A_{//}$ - $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}).

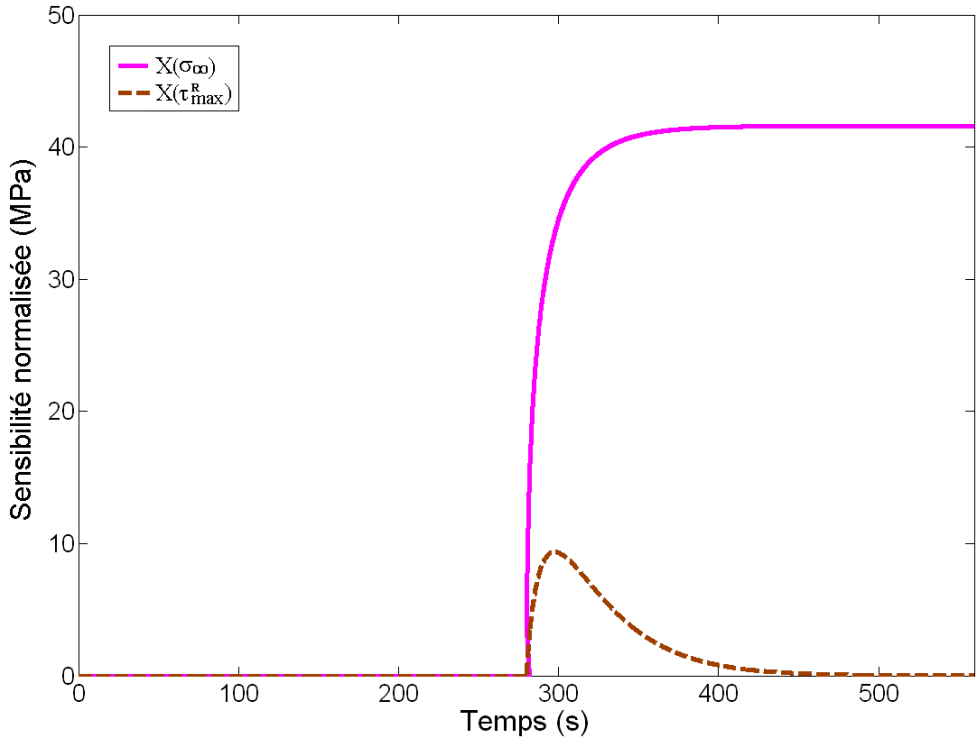


Fig. B.26 : Sensibilités normalisées aux paramètres σ_∞ et τ_{max}^{R} lors de la phase de relaxation.

IV. Conclusion générale sur la caractérisation du comportement macroscopique du PEHD

Cette partie nous a permis d'exposer les outils mis en œuvre au cours de cette thèse pour caractériser un polymère semi-cristallin étudié à l'échelle macroscopique. Cette caractérisation n'était certes pas exhaustive mais caractériser signifiant mesurer, nos efforts ont visé le développement d'une métrologie fine qui nous assure une bonne maîtrise, à la fois de l'outil de production de données expérimentales et d'estimation des paramètres par un modèle (stratégie que nous avons appelée MBM). En ce sens, nous avons essayé de montrer que la modélisation du comportement du matériau adoptée ici devait plus prétendre à une identification sûre de paramètres pertinents (modèle pour l'estimation) qu'à une aptitude à décrire la réalité du comportement du matériau dans toutes les situations de chargement possibles (objectif toujours non atteint en rhéologie des solides). Sur la base de l'essai de traction simple, appliqué à deux PEHD A et B (de même référence fabricant), nous avons montré quels paramètres physiques pouvaient prétendre être mesurés, avec quel intervalle de confiance, et en analysant le sens physique des résultats obtenus, compris en quoi ces valeurs (leurs écarts) étaient potentiellement explicatives d'une réalité à l'échelle de la microstructure. L'ensemble de ces résultats fait l'objet d'une publication soumise dernièrement au journal « Mechanics of Materials ».

Différentes thèses antérieures ont permis de proposer des versions beaucoup plus raffinées de la modélisation DNLR applicables à des rhéologies plus complexes. Une perspective de ce travail serait évidemment de poursuivre la construction du modèle réduit d'identification dans la logique exposée précédemment pour traiter les cas de sollicitations multiaxiales ou de trajets de chargements temporels compliqués [ARI 07] et de prise en compte des couplages thermomécaniques [REN 07-c]. Ce n'était pas le cas de cette thèse dont l'objectif majeur était de mettre en œuvre des outils d'investigation du matériau à l'échelle de la microstructure. En effet, dans l'approche DNLR présentée dans cette partie B, nous avons vu que c'est initialement le couplage mécanochimique entre les lois d'état $\sigma - \varepsilon$ et $A - z$ qui est en mesure de prendre en charge la description des mecanismes microstucturaux de déformation. Le passage par une description modale permet ensuite de ne s'intéresser qu'aux incidences phénoménologiques sur la réponse macroscopique en termes de cinétiques de réorganisation internes, tous (micro-)mécanismes confondus. Il est donc important de développer nos connaissances phénoménologiques de manière à pouvoir dégager des idées de modélisation pertinentes en rapport avec cette stratégie. Cette préoccupation constitue le cœur du travail expérimental qui va maintenant être rapporté dans les parties C et D de ce manuscrit. Ce travail est dédié à la production d'observables microstructuraux issus d'outils métrologiques non-intrusifs utilisant divers types de rayonnements (lumière visible, rayons X…). Par production d'observables, nous entendons des mesures objectives de variables quantifiant des caractéristiques de la microstructure et son évolution. Ainsi, nous nous proposons dans un premier temps de mener une investigation in-situ de notre PEHD par

une technique utilisant le transport de lumière visible polarisée (Partie C) et par microtomographie X (partie D).

Nota : Dans les deux parties à venir et pour situer les données microstructurales par rapport aux observables macroscopiques, la notation σ^* *sera dorénavant remplacée par* σ *pour des raisons de commodité. Il en sera de même pour* ε_{11} *qui sera substitué par* ε *.*

PARTIE C

Caractérisation de la microstructure du PEHD par transport de lumière incohérente polarisée

I. Introduction

Les techniques d'investigation microstructurale des matériaux polymères les plus couramment utilisées sont en général liées à l'interaction entre les rayons X et la matière. Toutefois, nous allons montrer ici que d'autres techniques basées sur le transport de lumière (intensité et polarisation) peuvent également être utilisées, si les matériaux étudiés ne sont pas opaques, ni complètement transparents. L'excitation par un faisceau laser d'un matériau tel que le PEHD, produit une composante "arrière" qualifiée de rétrodiffusive. L'analyse de ce halo de lumière incohérente rétrodiffusée sous quatre états de polarisation différents permet de construire la matrice de Mueller représentant la fonction de transfert du processus physique d'interaction rayonnement-matière (technique IPSLT – « Incoherent Polarized Steady-Light Transport »). De l'analyse de celle-ci à l'aune d'un modèle physique, on peut retirer des informations quantitatives sur l'organisation microstructurale du matériau sondé. Dans la partie précédente, nous avons évoqué le fait que le PEHD étudié, comme beaucoup de solides semi-cristallins, présente une variation de turbidité en fonction de l'état de déformation, signe de modifications structurales aux échelles submicrométriques (domaine visible). Un échantillon subissant une déformation plastique se met en effet à blanchir fortement. Nous rappelons que dans la littérature, ce phénomène de blanchiment est attribué au développement de cavités, concomitant d'une série de mécanismes de réorganisation des phases amorphe et cristalline. Bien connaître la (les) cinétique(s) de ces différents processus est d'un intérêt premier pour le rhéologue, en particulier ceux qui concernent l'échelle mésoscopique (micromètre), plus à même de fournir les éléments pertinents pour formuler une loi de comportement macroscopique. Les travaux précédant ce travail de thèse [BARA 07-a, REN 07-c, REN 07-d] avaient déjà permis de valider l'idée qu'il était possible d'utiliser une technique s'intéressant au transport de lumière (non polarisée) dans un volume de matière pour suivre ses modifications microstructurales et les quantifier par la mesure des propriétés physiques mises en jeu dans ce transport. Il avait également été montré que cette caractérisation pouvait s'opérer de manière dynamique et donc in-situ, à l'instar de ce qui s'opère de manière courante au LEMTA dans l'équipe de rhéologie fluides pour sonder et caractériser les suspensions de particules [BARA 04, BARA 07-b, CAT 07, MOUM 09] ou les émulsions [BARA 05, DIL 06, PARK 07] par des procédés rhéo-optiques. L'enjeu de nos travaux actuels est maintenant de confirmer ces premiers résultats en rhéologie solide, d'aller au delà dans leur interprétation, et d'envisager une excitation par lumière polarisée dans le but d'extraire d'autres informations permettant de servir un objectif métrologique plus complet.

II. Théorie sur le transport incohérent de lumière polarisée

II.1. Contexte

Les idées consistant à utiliser l'interaction lumière visible-matière dans le but de traquer l'information pour caractériser rhéologiquement des milieux diffusants ont commencé à voir le jour, il y a plusieurs décennies et ont connu un essor remarquable ces vingt dernières années [DOG 94, HAS 94, ISH 97]. A l'origine, le développement de ces techniques basées sur le transport incohérent de lumière non polarisée avait été motivé par l'objectif principal de détecter la présence de particules parasites dans des milieux turbides [CAT 07]. C'est en 1992, qu'émergent les premières mesures de transport de polarisation et à cette occasion, nous mentionnons les travaux pionniers de Schmitt et al. [SCHM 92] sur des suspensions de sphères de polystyrène. Le concept de la matrice de Mueller, conçue en 1943 par Hans Mueller, ne fut repris qu'en 1997 par Hielscher et al. [HIE 97] afin d'introduire une représentation en deux dimensions du transport de polarisation dans des milieux diffusants. De nos jours, les investissements dans les techniques utilisant le transport de lumière incohérente (polarisée ou non) se multiplient dans la mesure où ces dernières sont peu onéreuses, non intrusives et qu'elles peuvent s'appliquer à un large éventail de milieux tels que les émulsions, les suspensions de particules, les mousses [GOP 99], les milieux biologiques [KIE 97], etc.

Dans le contexte de l'investigation microstructurale de matériaux plastiques solides, c'est à une équipe de recherche de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg (équipe de R. Schirrer) [SCHI 97, GEH 98] que revient le mérite d'avoir développé une technique basée sur le transport de lumière cohérente non polarisée débouchant sur une mesure de la taille et de la fraction volumique de cavités apparaissant dans les nodules caoutchoutiques de polymères renforcés, sous sollicitation de traction. Notons que les principes physiques sous-jacents aux techniques de transport de lumière cohérente et incohérente sont similaires dans le sens où toutes les deux permettent l'accès à une longueur de transport de photons. L'utilisation de modèles appropriés d'interaction photons-diffuseurs, basés sur la théorie classique, autorisent pareillement la détermination de la fraction volumique et de la taille moyenne de ces diffuseurs. Le transport de lumière incohérente s'avère de notre point de vue plus avantageux parce qu'il ne requiert aucune calibration préalable, génère un signal d'intensité beaucoup plus important (les photons incohérents sont toujours en nombre infiniment supérieur devant les photons cohérents) et donc simplifie la métrologie avale, et enfin, permet de déceler plus aisément la présence d'une anisotropie du milieu [BARA 07-a].

II.2. Transport de lumière non polarisée

II.2.1. Interaction entre une onde électromagnétique et une collection de particules sphériques homogènes

Le principe de la diffusion de lumière non polarisée se traite classiquement via deux niveaux hiérarchiques de modélisation, associés à un niveau d'échelle différent. Nous rappelons d'abord brièvement les idées physiques essentielles permettant d'appréhender la description de l'interaction complète entre une onde électromagnétique (OEM) et une particule sphérique seule (théorie de Mie) puis une collection de particules sphériques.

Interaction OEM plane/particule sphérique

En 1908, Mie [MIE 1908] mena la résolution complète des équations de Maxwell dans le cas de l'interaction entre une unique particule sphérique homogène et non absorbante (rayon a, indice de réfraction N_p) et une onde électromagnétique plane (longueur d'onde λ) dans un milieu environnant (indice de réfraction N_m). Il montre alors que la caractérisation de la diffusion de la lumière autour de la particule considérée repose sur deux paramètres adimensionnels fondamentaux :

- le rapport m des indices de réfraction de la phase diffusante (particule) et de la phase continue (milieu environnant) :

$$m = \frac{N_p}{N_m} \qquad \text{(Eq. C.1)}$$

- le paramètre de taille x des objets diffusants, défini comme le produit du nombre d'onde du milieu $k = 2\pi.N_m / \lambda$ et du rayon a de la particule.

$$x = \frac{2\pi.N_m}{\lambda} \cdot a \qquad \text{(Eq. C.2)}$$

La problématique de l'interaction onde/particule est représentée sur le schéma de la figure C.1 [DIL 07]. L'onde électromagnétique incidente se propage selon une direction $\underline{s}'$. Elle est ensuite dispersée tout autour de la particule. En choisissant une direction d'observation $\underline{s}$, nous pouvons définir un plan de dispersion à partir des vecteurs $\underline{s}$ et $\underline{s}'$, repéré par l'angle Φ, la direction de dispersion $\underline{s}$ dans ce plan étant repérée par l'angle θ.

Dans le cas d'une particule parfaitement sphérique et homogène, le problème présente une symétrie azimutale par rapport à Φ.

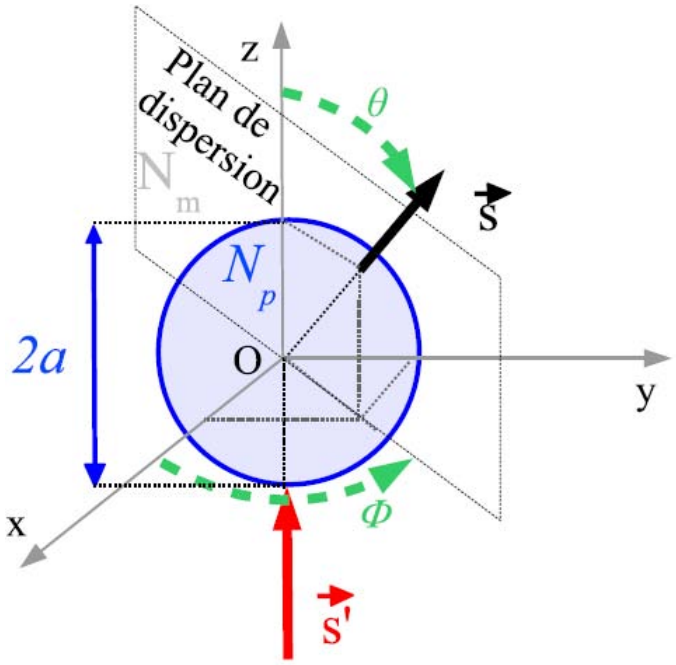


Figure C.1 : Description schématique de l'événement de dispersion autour d'une particule homogène et non absorbante [DIL 07].

La théorie de Mie permet de déterminer le champ électromagnétique autour (et à l'intérieur) de la particule siège de l'interaction. Dans les faits, elle exprime le lien entre les composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique dispersé et du champ électrique incident [FUL 95]. Elle aboutit finalement au calcul des trois grandeurs de dispersion suivantes [MOUG 06, DIL 07] :

- la section efficace de dispersion $C_{scat}(x, m)$ représentative de l'énergie efficace dispersée autour de la particule et définie par la formule suivante :

$$C_{scat}(x, m) = \frac{\lambda^2}{4\pi . N_m{}^2} \int_0^x \left(\left| J_1(x, m, \theta) \right|^2 + \left| J_2(x, m, \theta) \right|^2 \right) . \sin(\theta) . d\theta \qquad \text{(Eq. C.3)}$$

où les grandeurs $J_1(x, m, \theta)$ et $J_2(x, m, \theta)$ sont dits coefficients complexes de Jones [DIL 07]. Leur calcul utilise des fonctions de Riccati-Bessel et est explicité dans les travaux de Bohren & Huffman [BOH 83] et d'Ishimaru [ISH 97].

- la fonction de phase $p(x, m, \theta)$ traduisant la distribution angulaire de l'énergie dispersée autour de la particule. En pratique toujours normalisée, cette grandeur correspond à la probabilité de dispersion dans la direction d'angle θ, de l'onde incidente selon $\underline{s}'$. Elle s'exprime directement à partir de la section efficace de dispersion (Eq. C.4).

$$p(x, m, \theta) = \frac{\lambda^2}{4\pi . N_m{}^2 . C_{scat}(x, m)} . \left(\left| J_1(x, m, \theta) \right|^2 + \left| J_2(x, m, \theta) \right|^2 \right) \qquad \text{(Eq. C.4)}$$

- l'angle moyen de cette dispersion (ou facteur d'anisotropie) : $g(x, m)$, caractérisant globalement la répartition de l'intensité dispersée (Eq. C.5).

$$g(x, m) = \int_0^{\pi} p(x, m, \theta) . \cos(\theta) . \sin(\theta) . d\theta = < \cos(\theta) > \qquad \text{(Eq. C.5)}$$

La figure C.2 donne un exemple de représentation de la fonction de phase en « échelle logarithmique », pour diverses valeurs du paramètre x (m restant fixé à 1.1) et permet de saisir ce qui se passe selon l'ordre de taille de la particule. Pour le cas particulier de particules très petites devant la longueur d'onde (diffusion de Rayleigh, $x \approx 0.1$), la lumière est dispersée de manière isotrope ($g = 0$). Un des exemples les plus académiques pouvant nous venir à l'esprit est le cas de la dispersion de la lumière du soleil par des particules atmosphériques, conférant au ciel sa couleur bleutée en plein jour. Dans le cas des polymères, l'ordre de grandeur des indices de réfraction et les tailles de particules sondées conduisent à un paramètre de taille x supérieur à 1. Dans ce cas, la dispersion de la lumière se fait de manière privilégiée vers l'avant, c'est à dire dans la direction incidente ($g > 0$).

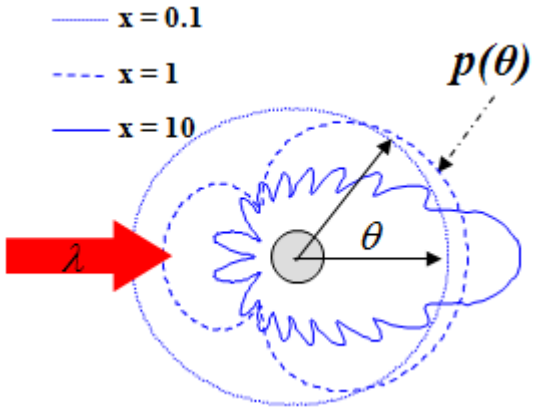


Figure C.2 : Représentation en « échelle logarithmique » de la fonction de phase pour différentes valeurs du paramètre x (m =1.1).

Interaction OEM plane/collection de particules réparties aléatoirement

La physique de l'interaction d'une onde avec une collection de particules est de nature évidemment plus complexe que le cas précédent. Lorsqu'un ensemble de particules est considéré, la dispersion d'énergie par une particule dans une direction donnée a des origines multiples. Il peut s'agir d'une contribution de la dispersion du rayonnement direct émanant de la source excitatrice (laser), mais bien évidemment aussi (et en large part), d'une dispersion du rayonnement issu lui-même de précédents évènements de dispersion par d'autres particules. En ne considérant que l'interaction simple avec une particule donnée, nous avons vu dans la section précédente que le problème ne dépendait que des deux paramètres fondamentaux x et m. La prise en compte de contributions multiples occasionnées par la présence d'une population de particules fait naturellement intervenir un troisième paramètre rendant compte de la concentration de ces diffuseurs. Il s'agit de leur fraction volumique ϕ.

L'idée fondamentale de la modélisation repose sur une approche où le phénomène d'interaction puisse être décrit comme une marche aléatoire des photons à l'intérieur du milieu [DOG 94]. La figure C.3 schématise le transport des photons associés à une onde dans un milieu (éventuellement absorbant) constitué d'un ensemble de diffuseurs répartis aléatoirement.

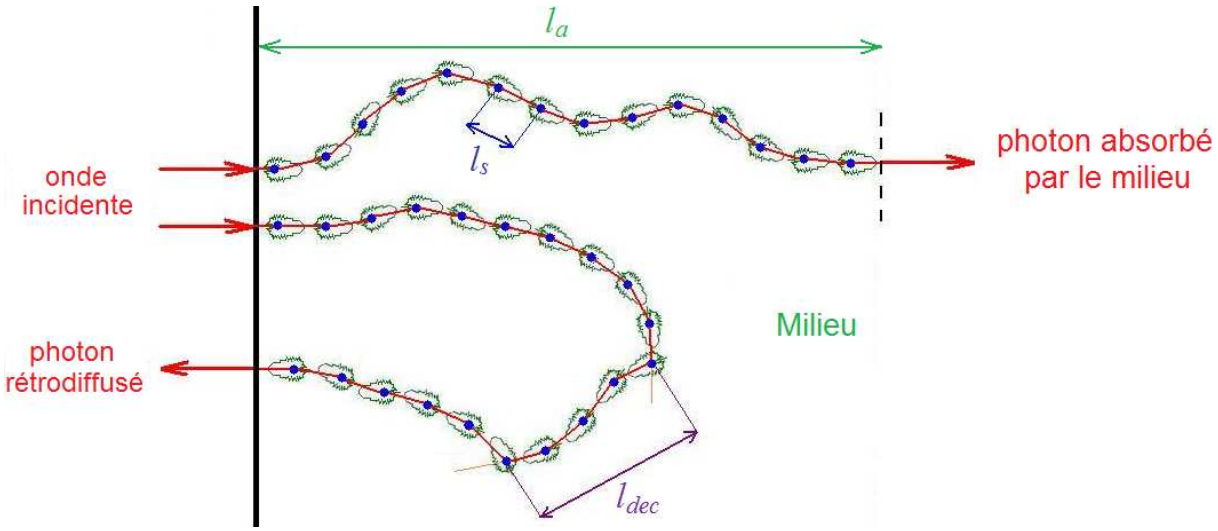


Figure C.3 : Vison schématique du transport de photons interagissant avec un ensemble de sites diffusifs répartis aléatoirement.

La propagation d'une onde dans un tel milieu se traduit par une multitude d'événements de dispersions successifs, auxquels on peut attacher une distance caractéristique qu'on appelle longueur de dispersion l_s et qui est définie par la relation suivante :

$$l_s(x,m,\phi) = \frac{1}{\rho_p.C_{scat}(x,m)} \qquad \text{(Eq. C.6)}$$

où ρ_p représente le nombre de particules par unité de volume, c'est à dire :

$$\rho_p = \frac{\phi}{\frac{4}{3}.\pi.a^3} = \frac{3.\phi}{4.\pi.a^3} \qquad \text{(Eq. C.7)}$$

Il vient en définitive :

$$l_s(x,m,\phi) = \frac{4.\pi.a^3}{3.C_{scat}(x,m)}.\frac{1}{\phi} \qquad \text{(Eq. C.8)}$$

où la longueur de dispersion l_s s'avère inversement proportionnelle à ϕ.

Nous avons vu dans la partie précédente qu'en dehors du régime particulier de Rayleigh, un événement de dispersion est fortement dirigé vers l'avant. Cela signifie que deux événements successifs de dispersion sont fortement corrélés. Le mode de transport radiatif conserve toujours une certaine "proportion" de l'information relative à la direction initiale du photon entrant dans le milieu. Cette information finit néanmoins par être perdue après un nombre important d'événements consécutifs. La représentation conceptuelle de ce phénomène de transport se ramène alors à celle d'une marche aléatoire de photons (phénomène de diffusion) avec un pas qui est sans rapport avec la longueur locale de dispersion mais qui est a contrario, beaucoup plus important. Cette longueur caractéristique de type diffusionnelle est appelée longueur de décorrélation l_{dec}. Elle peut s'exprimer à partir de la longueur caractéristique de dispersion l_s et du facteur d'anisotropie g (Eq. C.9). C'est le terme $1/(1-g)$ qui traduit le nombre de pas de dispersion nécessaire avant la perte d'information totale de la direction initiale d'un photon.

$$l_{dec}(x,\,m,\,\phi) = \frac{l_s(x,\,m,\,\phi)}{1-g(x,\,m)} = \frac{4.\pi.a^3}{3.C_{scat}(x,\,m).(1-g(x,\,m))}.\frac{1}{\phi} \qquad \text{(Eq. C.9)}$$

Si le milieu considéré présente un caractère absorbant, alors à chaque événement de dispersion, une partie de l'énergie du photon est absorbée par la particule. Bien entendu, à

l'issue d'un certain nombre d'événements de dispersion, le photon finit par être entièrement absorbé par le milieu. Dans ce cas, la distance moyenne parcourue par le photon correspond donc à la longueur d'absorption l_a (notons que l'absence d'absorption se traduit par une distance d'absorption l_a infinie. Au contraire, pour un milieu totalement absorbant, l_a tend vers 0).

A partir des deux longueurs l_{dec} et l_a qui caractérisent donc la longueur diffusionnelle des photons dans le milieu, selon la nature des événements affectant son parcours, il est plus commode de définir une longueur de diffusion générique, qu'on appelle longueur de transport l_{TR} (Eq. C.10) [CAT 07]. Cette longueur caractéristique correspond au libre parcours moyen des photons, que le milieu soit absorbant ou non (on la qualifie aussi parfois de longueur d'extinction). Pratiquement, elle fait office d'indice de turbidité du milieu [AND 07, BARA 07-a, REN 07-c]. Par exemple, un milieu extrêmement turbide sera caractérisé par une valeur de longueur de transport très faible. La turbidité peut par exemple être rattachée à la perception humaine de distance à partir de laquelle on n'identifie plus les objets (leur contour) dans le brouillard, les particules diffusantes étant alors les fines gouttelettes d'eau.

$$\frac{1}{l_{TR}} = \frac{1}{l_{dec}} + \frac{1}{l_a} \qquad \text{(Eq. C.10)}$$

De par sa couleur laiteuse à fortement blanchâtre, le PEHD peut être considéré comme un milieu non absorbant. On considère alors l_a infinie et la longueur de transport l_{TR} comme étant égale à la longueur de décorrélation l_{dec} (Eq. C.11).

$$l_{TR}(x, m, \phi) \approx l_{dec}(x, m, \phi) = \frac{4.\pi.a^3}{3.C_{scat}(x, m).(1 - g(x, m))} . \frac{1}{\phi} \qquad \text{(Eq. C.11)}$$

La formule précédente suggère que la longueur de transport l_{TR} soit inversement proportionnelle à la fraction volumique ϕ. Pourtant, un nombre conséquent de travaux [BARA 04, BARA 05, CAT 07, DIL 07] montre que cette considération est fausse dans un milieu très concentré en sites diffuseurs dont la taille est inférieure à la longueur d'onde, où nous ne pouvons échapper à la prise en compte de phénomènes de diffusion dépendante. Cette modification se traduit par l'ajout d'un terme correctif (facteur de structure) dans les calculs théoriques. Nous justifierons a posteriori, par les valeurs de tailles de diffuseurs déterminées pour notre matériau, qu'il n'est pas nécessaire ici de considérer ce phénomène de diffusion dépendante et par conséquent, de développer plus avant ce point.

Ce concept de longueur de transport l_{TR} est la variable de "transition d'échelle", permettant d'importer les variables microscopiques impliquées dans le transport des photons dans la modélisation du transfert d'énergie radiative décrit à l'échelle macroscopique. C'est une variable fondamentale du problème dans la mesure où elle nous permettra d'universaliser de nombreux résultats obtenus expérimentalement. Nous donnons dans la section suivante, les éléments permettant de comprendre comment elle sera mesurée dans cette étude.

II.2.2. Mesure de la longueur de transport

A l'échelle macroscopique, la modélisation du transport d'énergie radiative se fait classiquement par la résolution de l'Equation du Transfert Radiatif (E.T.R.). Cette équation intégrale stationnaire [OZI 73, SIE 92] fait intervenir les coefficients d'absorption et de dispersion (inverses des longueurs l_a et l_s, mesurées en m^{-1}) ainsi que la fonction de phase (Eq. C.4). Bien sûr, l'approximation du régime diffusif, initialement introduite par les astrophysiciens [SCHUS 1905, ROS 31], modifie cette équation de manière à ne plus faire apparaître que le paramètre l_{TR}. La technique de transport de lumière basée sur l'observation de l'intensité rétrodiffusée par l'échantillon soumis à une excitation laser peut alors être modélisée dans le cadre de cette approximation. Un travail exhaustif de recherche de solutions mathématiques à ce problème été mené dans le cadre d'une précédente thèse [MOUG 06] sur la base de travaux menés notamment par [HAS 94, ISH 97, KIE 97] et nous n'en reprendrons donc pas l'exposé ici. Nous nous contentons de donner au lecteur le résultat majeur qui permet la mesure de la longueur de transport, déjà appliqué de nombreuses fois au cours de diverses études menées au LEMTA [BARA 05, DIL 06, CAT 07, DIL 07, REN 07-c].

Le principe du dispositif métrologique et la modélisation associée sont décrits en figure C.4, en utilisant le système de coordonnées (z, ρ). A la distance $z = l_{TR}$ du point d'entrée du rayonnement excitateur dans le milieu, l'approximation de la diffusion conduit Haskell [HAS 94] à modéliser le transport incohérent de rayonnement en introduisant une source ponctuelle (impulsion de Dirac) localisée en $\rho = 0$ et en $z = l_{TR}$ (figure C.4). Le reste du milieu est considéré comme semi-infini.

Ce modèle approché conduit à une solution analytique (Eq. C.12) qui s'avère tout à fait satisfaisante pour représenter les données de mesure, à savoir l'intensité rétrodiffusée dans le plan $z = 0$ (image 2D qui sera fournie par le capteur CCD). Après intégration angulaire, ce modèle exprime donc au final la dépendance de l'intensité (notée I_H) en fonction de la distance radiale (pour $\rho > l_{TR}$ uniquement) et du seul paramètre l_{TR} qui sera obtenu par une procédure d'ajustement données-modèle [BARA 07-a] conformément à la figure C.5.

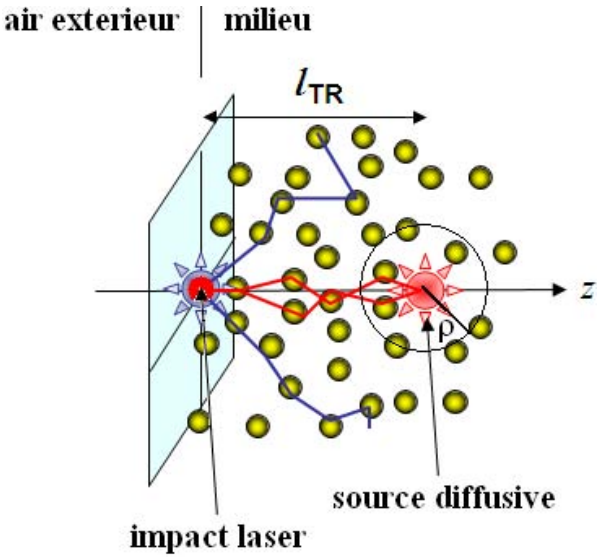


Figure C.4 : Modélisation du transfert radiatif en approximation de la diffusion proposé par Haskell (source localisée en $z = l_{TR}$ par rapport à l'interface air/milieu).

$$I_H(\rho) = \frac{1}{l_{TR}^{\,2}} \cdot \left[\frac{0.0398}{\left(1+\left(\frac{\rho}{l_{TR}}\right)^2\right)^{3/2}} + \frac{0.0928}{\left(5.4444+\left(\frac{\rho}{l_{TR}}\right)^2\right)^{3/2}} + \frac{0.0597}{\left(1+\left(\frac{\rho}{l_{TR}}\right)^2\right)^{1/2}} - \frac{0.0597}{\left(5.4444+\left(\frac{\rho}{l_{TR}}\right)^2\right)^{1/2}} \right] \quad \text{(Eq. C.12)}$$

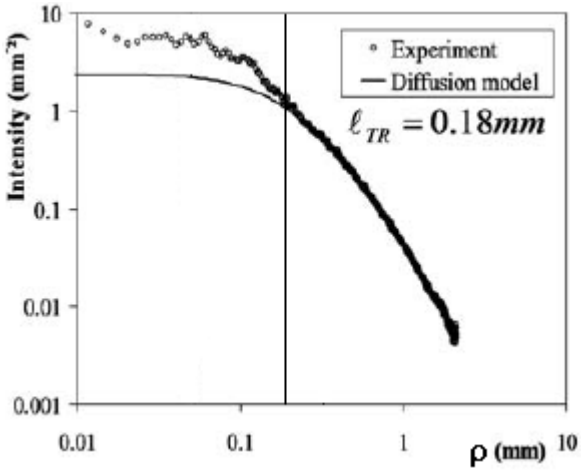


Figure C.5 : Ajustement du modèle de Haskell sur l'intensité expérimentale obtenue sur le PEHD (échantillon B) [BARA 07-a].

Parallèlement à la mesure de la longueur de transport, nous montrerons ultérieurement (section IV.1.2) que le traitement de l'image rétrodiffusée permet de remonter également à un indice d'"anisotropie du milieu".

A ce stade, la seule mesure de l_{TR} dépendant des deux paramètres microscopiques qui sont la taille moyenne a (ou x) des particules et leur fraction volumique associée ϕ (Eq. C.11), ne permet donc pas de les découpler. Une hypothèse sur la taille permet d'extraire une fraction volumique (ou réciproquement) mais ceci n'est évidemment pas satisfaisant. Pour accéder à plus d'information, il est donc nécessaire d'envisager une extension du dispositif métrologique à une excitation lumineuse polarisée (technique IPSLT).

II.3. Transport de polarisation

Une onde électromagnétique plane se caractérise par son intensité ou énergie (grandeur scalaire) et par son état de polarisation (grandeur vectorielle associée à son caractère ondulatoire). Le transport de lumière polarisée s'appuie sur les mêmes variables microscopiques caractérisant le système dispersé que celles que nous venons d'exposer au début de cette partie.

Le formalisme de Stokes fait intervenir un vecteur $\underline{S}$ (vecteur de Stokes) composé de quatre grandeurs réelles I, P_1, P_2 et P_3 ayant une relation directe avec la forme de polarisation de cette onde (Eq. C.13) [DIL 07]. La première composante I renvoie à l'énergie totale du champ électrique. P_1 correspond à la différence de polarisation linéaire horizontale / linéaire verticale. De la même manière, P_2 correspond à la différence de polarisation linéaire oblique à +45° / linéaire oblique à -45° et P_3 à la différence de polarisation circulaire gauche / circulaire droite. Par convention, les grandeurs P_1, P_2 et P_3 sont considérées comme positives pour une polarisation dans le sens trigonométrique direct. Par conservation de l'énergie, on obtient: $I^2 = P_1^2 + P_2^2 + P_3^2$.

$$S = \begin{pmatrix} I \\ P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} < E_{//}.E_{//}^* + E_{\perp}.E_{\perp}^* > \\ < E_{//}.E_{//}^* - E_{\perp}.E_{\perp}^* > \\ < E_{//}^*.E_{\perp} + E_{//}.E_{\perp}^* > \\ i.< E_{//}^*.E_{\perp} - E_{//}.E_{\perp}^* > \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} < |E_{//}|^2 + |E_{\perp}|^2 > \\ < |E_{//}|^2 - |E_{\perp}|^2 > \\ < 2.\mathrm{Re}(E_{//}.E_{\perp}^*) > \\ < 2.\mathrm{Im}(E_{//}.E_{\perp}^*) > \end{pmatrix} \qquad \text{(Eq. C.13)}$$

Nota : E^* désigne le conjugué de E. $E_{//}$ et $E_{\perp}$ représentent la décomposition de $\underline{E}$ sur les deux axes transverses (tous deux perpendiculaires à l'axe de propagation).

A titre informatif, le tableau C.1 répertorie les vecteurs de Stokes associés à des états de polarisation de la lumière classiques :

Etat de polarisation	Vecteur de Stokes	Etat de polarisation	Vecteur de Stokes
Polarisation linéaire verticale	$\begin{pmatrix}1\\1\\0\\0\end{pmatrix}$	Polarisation linéaire horizontale	$\begin{pmatrix}1\\-1\\0\\0\end{pmatrix}$
Polarisation linéaire oblique à +45°	$\begin{pmatrix}1\\0\\1\\0\end{pmatrix}$	Polarisation linéaire oblique à -45°	$\begin{pmatrix}1\\0\\-1\\0\end{pmatrix}$
Polarisation circulaire gauche	$\begin{pmatrix}1\\0\\0\\1\end{pmatrix}$	Polarisation circulaire droite	$\begin{pmatrix}1\\0\\0\\-1\end{pmatrix}$
Aucune polarisation	$\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}$		

Tableau C.1 : Tableau donnant les vecteurs de Stockes associés aux états de polarisation usuels.

Le formalisme de Stockes permet de relier directement l'état de polarisation du rayonnement en entrée (vecteur de Stokes S_I) et en sortie (vecteur de Stokes S_S) du milieu. La matrice de Mueller M rend compte des interactions rayonnement/système dispersant. Elle est de dimension 4 x 4 (Eq. C.14). C'est la mesure de cette matrice qui permettra d'accéder, moyennant une modélisation adéquate du transport de polarisation dont la thèse de J. Dillet était l'objet [DIL 07], aux informations de microstructure qui nous intéressent.

$$S_S = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \cdot S_I \qquad \text{(Eq. C.14)}$$

Dans la partie expérimentale, nous exploiterons les méthodes mises au point au laboratoire pour sélectionner les images de la matrice de Mueller qui sont porteuses d'informations sur notre système et pour les dépouiller. L'élément M_{11} caractérise uniquement l'aspect énergétique du transport de lumière (donc non polarisée), étudié dans la section II.2. Il nous permettra ainsi de remonter à la longueur de transport l_{TR} via le modèle de Haskell (section II.2.2). Tous les autres éléments $M_{ij(\neq 11)}$ caractérisent la propagation liée aux effets de polarisation. L'information qui peut en être extraite repose sur une modélisation du transport de photons portant un état de polarisation défini. Ce type de modélisation ne peut pas être utilisé directement en approche inverse, pour des raisons de temps de calculs prohibitifs. Une base de données a donc été générée suite à un grand nombre de simulations numériques de type Monte Carlo [DIL 06, DIL 07] pour lesquelles le paramètre de taille x et le rapport d'indices de réfraction m du système ont été changés de manière à balayer tous les cas de figure possibles. Les matrices de Mueller ainsi simulées ont fait l'objet d'une procédure de normalisation basée sur la connaissance de l_{TR}, permettant de s'affranchir de la dépendance en fraction volumique en diffuseurs ϕ dans les milieux très turbides. A condition de fixer le paramètre m, il sera donc possible de remonter à la connaissance du paramètre de taille x (ou du rayon moyen a des diffuseurs). La mesure de la longueur de transport l_{TR} permettra alors d'accéder au paramètre ϕ (Eq. C.11). L'acquisition in-situ de ces images et leur analyse post-expérimentation nous permettront donc de suivre continument l'évolution de la microstructure du PEHD en termes de turbidité, de taille et de fraction volumique de diffuseurs idéalisés.

III. Mise en œuvre expérimentale de la technique IPSLT

III.1. Description générale de la plate-forme expérimentale

Nous reprenons la plateforme expérimentale telle que présentée en partie B, adjointe du module IPSLT consistant schématiquement en un système de génération/analyse de polarisation et d'une seconde caméra observant la face opposée de l'éprouvette (celle non marquée pour le suivi vidéoextensométrique). Dans l'objectif de promouvoir une caractérisation micro-macro in-situ de notre PEHD, ce système optique est monté sur un second pied motorisé, asservi au premier de telle sorte qu'il sonde le VER, exactement au même endroit où sont mesurées les déformations vraies. Sur la figure C.6, apparaît le schéma de la plate-forme métrologique complète.

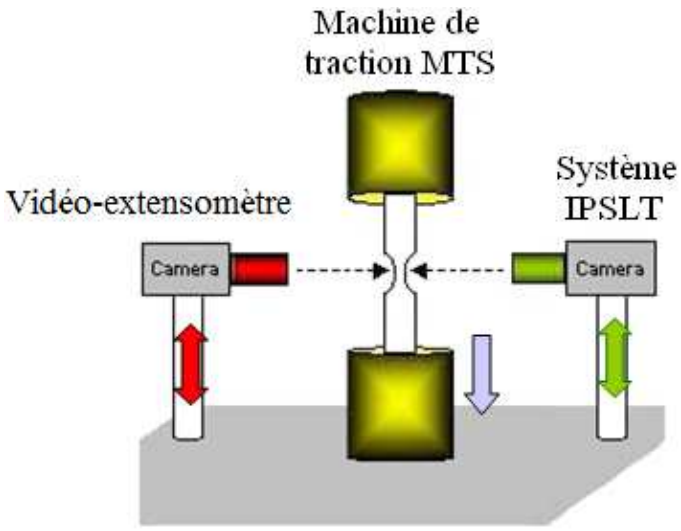


Figure C.6 : Schéma de la plate-forme expérimentale de caractérisation micro-macro du matériau.

La figure C.7 donne de manière schématique le principe de fonctionnement de la technique IPSLT. Les différents états de polarisation (linéaires verticales, horizontales, circulaires…) sont générés à l'aide d'un « Générateur ». Un « Analyseur » permet ensuite d'analyser sélectivement l'image rétrodiffusée par l'échantillon avant son enregistrement par le capteur CCD [DIL 07].

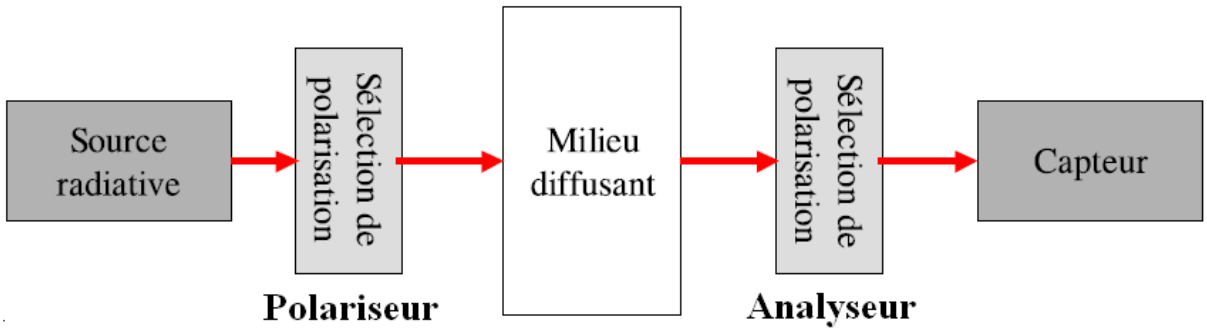


Figure C.7 : Principe général de mesure du transport de polarisation [DIL 07].

En figure C.8, on trouvera un schéma et une photographie du dispositif IPSLT. Les différents éléments constitutifs sont, dans l'ordre du parcours de la lumière:

- une diode laser générant le faisceau lumineux (marque : Schäfter & Kirchhoff, modèle : 13MC, longueur d'onde : 635 nm, puissance : 8 mW, diamètre de focalisation du spot (théorique) : 8 ±2 µm) ;

- un générateur, consistant en :

  - un polariseur linéaire vertical (P.) (marque : Melles Griot, diamètre : 82.6 mm). Il permet donc comme son nom l'indique, de générer une polarisation linéaire verticale en entrée du système qui sera ensuite éventuellement modifiée par la paire de LCR ;

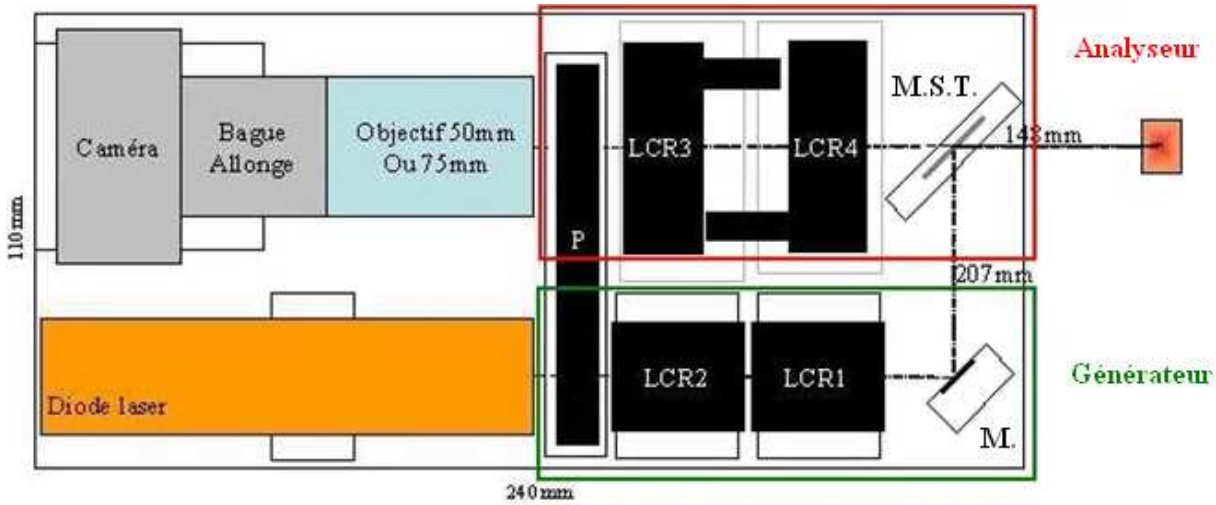
  - deux retardateurs à cristaux liquides (LCR) (marque : Meadowlark, diamètre : deux pouces, coefficient d'absorption inférieur à 5%) dont la phase peut varier de 0 à 2π par modification de sa tension d'alimentation (de 0 à 6V). Ce système permet de générer n'importe quel type de polarisation à partir d'une polarisation linéaire verticale ;

- un miroir (M.) (marque : micro-contrôle, diamètre : 12.7 mm, traité à 632.8 nm) qui maintient la polarisation à 1% près et permet un renvoi à 45° ;

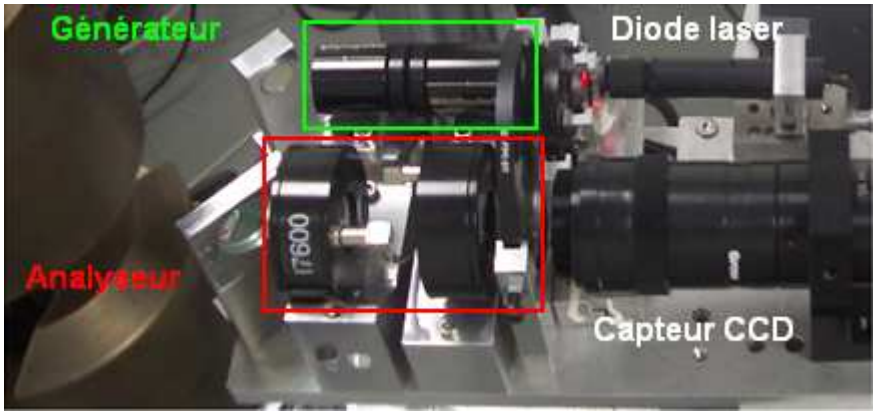
- un lame semi-transparente faisant office de miroir à 45° pour renvoyer la lumière excitatrice sur l'échantillon et laissant passer le signal lumineux de retour (marque: Melles Griot, diamètre: 25 mm, traité à 632.8 nm, maintenant la polarisation à 1% près);

Après interaction avec le matériau, un conditionnement du signal rétrodiffusé est assuré par un analyseur composé de deux autres LCR (diamètre : 1 pouce) avec les mêmes caractéristiques que ceux utilisés pour le générateur et du même polariseur linéaire (P.) en commun avec le générateur ;

L'acquisition est réalisée au moyen d'une caméra CCD (modèle : Camera Lumeria LU165, résolution : 1392 x 1040 pixels en 12 bits de niveaux de gris, vitesse d'acquisition : 15 images/s). Chaque image rétrodiffusée interceptée sur le capteur CCD a une taille approximative de 35 x 25 mm, ce qui est très grand comparé à la taille du spot laser (diamètre : 56 µm).



a)



b)

Figure C.8 : Schéma synoptique (a)) et photographie (b)) du dispositif IPSLT [DIL 07].

Le pilotage des LCR permettant une sélection très rapide (environ un dixième de seconde) des états de polarisation de la lumière entrant et sortant du milieu, s'effectue par une interface logicielle développée en Delphi par J. Dillet et A. Delconte, ingénieurs de recherche CNRS au LEMTA. Les détails techniques relatifs au fonctionnement et à la mise au point de ce dispositif sont décrits dans le mémoire de thèse de J. Dillet [DIL 07].

III.2. Obtention d'une matrice de Mueller expérimentale

Pour construire expérimentalement la matrice de Mueller M, on choisit une base de quatre vecteurs de Stockes différents G_{ij} au niveau du générateur de polarisation. En général, on adopte des configurations (états) de polarisation basiques choisis dans l'ordre parmi: polarisation verticale/horizontale, linéaire oblique +45°/-45°, circulaire gauche/droite. Le même choix existe pour l'analyseur A_{ij}. Nous obtenons donc une matrice d'intensité rétrodiffusée I de 4 x 4 = 16 images distinctes. Cette matrice I permet alors de remonter aux 16 éléments M_{ij} de la matrice de Mueller intervenant dans la relation matricielle définie par l'équation C.15 (construite dans le sens inverse de propagation de la lumière : générateur => milieu diffusant => analyseur).

$$I = A \cdot M \cdot G \qquad \text{(Eq. C.15)}$$

Pour déterminer la matrice de Mueller, la relation précédente est inversée:

$$M = A^{-1} \cdot I \cdot G^{-1} \qquad \text{(Eq. C.16)}$$

Sur le plan métrologique et dans la mesure où les vecteurs de Stockes générés ne peuvent correspondre à des états de polarisation parfaits, une procédure de calibration rigoureuse permet de trouver parmi les 12 combinaisons possibles, la base dont les vecteurs se rapprochent le plus des vecteurs de Stockes idéaux. Cette procédure a été décrite en détails dans les travaux de J. Dillet [DIL 06, DIL 07]. Pour notre travail de thèse, cette étape de réglages devant la machine de traction a été réalisée avec l'assistance de J. Dillet. Elle nous a conduit à retenir les bases suivantes pour le générateur : polarisation linéaire verticale, linéaire oblique à +45°, circulaire gauche, circulaire droite ; et pour l'analyseur : polarisation linéaire horizontale, linéaire oblique à +45°, circulaire gauche, circulaire droite. Ces choix conduisent aux matrices suivantes pour G (Eq. C.17) et pour A (Eq. C.18) :

$$G = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Eq. C.17)}$$

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \text{(Eq. C.18)}$$

La matrice de Mueller s'exprime dans ce cas par l'équation suivante :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \cdot I \cdot \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \qquad \text{(Eq. C.19)}$$

Au final, nous obtenons pour chaque élément M_{ij} une combinaison linéaire des éléments I_{ij} :

$$\begin{aligned}
M_{11} &= \frac{1}{4}\left(I_{33} + I_{34} + I_{43} + I_{44}\right) \\
M_{12} &= \frac{1}{4}\left(2 \cdot I_{31} - I_{33} - I_{34} + 2 \cdot I_{41} - I_{43} - I_{44}\right) \\
M_{13} &= \frac{1}{4}\left(2 \cdot I_{32} - I_{33} - I_{34} + 2 \cdot I_{42} - I_{43} - I_{44}\right) \\
M_{14} &= \frac{1}{4}\left(I_{33} - I_{34} + I_{43} - I_{44}\right) \\
M_{21} &= M_{11} + \frac{1}{4}\left(-2 \cdot I_{13} - 2 \cdot I_{14}\right) \\
M_{22} &= M_{12} + \frac{1}{4}\left(-4 \cdot I_{11} + 2 \cdot I_{13} + 2 \cdot I_{14}\right) \\
M_{23} &= M_{13} + \frac{1}{4}\left(-4 \cdot I_{12} + 2 \cdot I_{13} + 2 \cdot I_{14}\right) \\
M_{24} &= M_{14} + \frac{1}{4}\left(-2 \cdot I_{13} + 2 \cdot I_{14}\right) \\
M_{31} &= -M_{11} + \frac{1}{4}\left(2 \cdot I_{23} + 2 \cdot I_{24}\right) \\
M_{32} &= M_{11} + \frac{1}{4}\left(4 \cdot I_{12} - 2 \cdot I_{23} - 2 \cdot I_{24} - I_{31} - I_{41}\right) \\
M_{33} &= M_{11} + \frac{1}{4}\left(4 \cdot I_{22} - 2 \cdot I_{23} - 2 \cdot I_{24} - I_{32} - I_{42}\right) \\
M_{34} &= -M_{14} + \frac{1}{4}\left(2 \cdot I_{23} - 2 \cdot I_{24}\right) \\
M_{41} &= \frac{1}{4}\left(I_{33} + I_{34} - I_{43} - I_{44}\right) \\
M_{42} &= -M_{41} + \frac{1}{4}\left(2 \cdot I_{31} - 2 \cdot I_{41}\right) \\
M_{43} &= -M_{41} + \frac{1}{4}\left(2 \cdot I_{32} - 2 \cdot I_{42}\right) \\
M_{44} &= \frac{1}{4}\left(I_{33} - I_{34} - I_{43} + I_{44}\right)
\end{aligned} \qquad \text{(Eq. C.20)}$$

La matrice de Mueller M est reconstruite expérimentalement par le biais de ces combinaisons des éléments de la matrice des intensités I, pixel à pixel. On obtient donc une matrice de 16 images qui sont de même taille que celles de la matrice I. Notons bien sûr que l'acquisition des 16 images de la matrice I ne peut être réalisée simultanément puisque la prise de chaque image I_{ij} nécessite une modification de la polarisation de la lumière en entrée/sortie du dispositif expérimental. Néanmoins l'équipement présenté précédemment permet la reconstruction d'une matrice de Mueller en moins d'une seconde. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit de l'intensité obtenue sur les éléments M_{ij} et de s'affranchir également du phénomène de speckle (interférences constructives ou destructives de photons cohérents produisant des surbrillances locales), un moyennage temporel sur au moins 20 images est nécessaire en parallèle à une mise en vibration de l'ensemble du dispositif IPSLT (réalisé au moyen d'un petit moteur équipé d'un balourd et solidarisé au bâti). Au final, l'acquisition d'une matrice de Mueller demande au moins 16 secondes. Pour réaliser des expériences dynamiques in-situ pouvant être considérées comme du "temps réel" et donc être en mesure d'affecter une matrice de Mueller à un niveau de déformation donné, nous ne dépasserons pas la valeur de $5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} en ce qui concerne la vitesse de déformation.

Le passage de la matrice I des 16 images d'intensité capturées par la caméra CCD à la matrice de Mueller expérimentale M est illustré en figure C.9. Pour la matrice de Mueller, présentée en fausses couleurs, la couleur dominante verte est représentative d'une intensité nulle, la couleur rouge correspond aux valeurs positives d'intensité, et la couleur bleue, aux valeurs négatives. On rappelle le résultat déjà énoncé en II.3 selon lequel l'élément M_{11} reconstruit par cette méthode de décomposition correspond à l'image rétrodiffusée telle qu'on l'aurait capturée avec la caméra en l'absence de toute polarisation. Nous vérifions expérimentalement que cet élément M_{11} est bien représentatif du pur transport d'intensité (énergie) lumineuse.

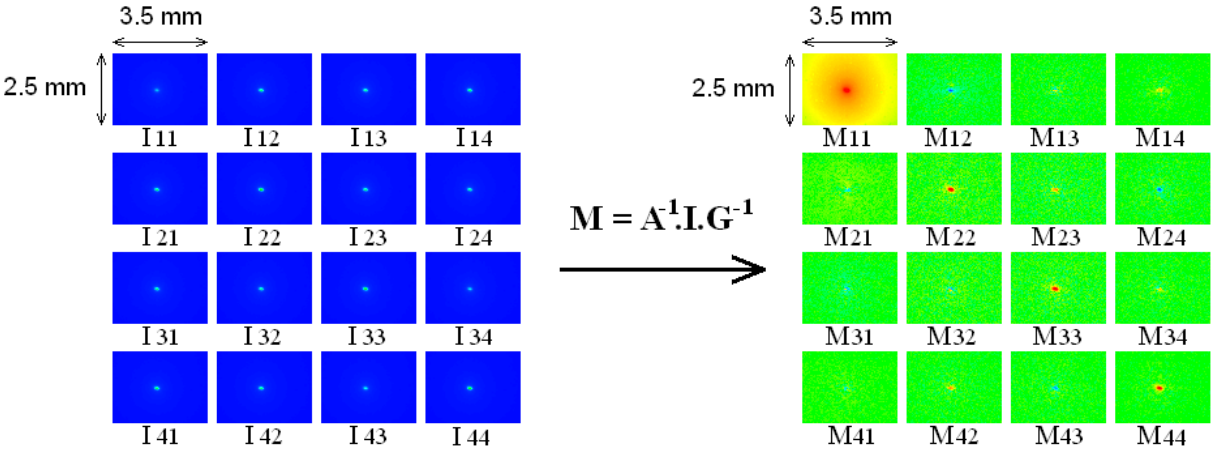


Figure C.9 : Matrice des intensités I et matrice de Mueller M expérimentale reconstruite (échantillon $A_{//}$, état non déformé).

IV. Résultats de l'investigation de la microstructure du PEHD par la technique IPSLT

IV.1. Cas simples de tests de traction à vitesse de déformation constante suivis d'éventuelles relaxations

IV.1.1. Description des essais mécaniques réalisés

Essais de traction à vitesse de déformation constante

Ces essais mécaniques sur l'échantillon $A_{//}$ ont été nommés « TD » et ont déjà fait l'objet d'une présentation en partie B. Il s'agit ici d'effectuer une sollicitation de traction à la vitesse de déformation constante $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ jusqu'à une déformation d'environ 1.9 et de réaliser des mesures IPSLT dynamiques, de manière régulière tout au long de l'essai. Ce type d'essai autorise la caractérisation microstructurale du matériau in-situ.

Essais de traction suivis d'une relaxation de contrainte

18 autres tests ont été réalisés sur l'échantillon $A_{//}$ en imposant une première phase de traction à vitesse de déformation constante ($\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) jusqu'à diverses valeurs de déformation vraie ε_T prédéfinies (ε_T variant de 0 à 1.8) suivis d'une seconde phase de relaxation de contrainte (maintien de la déformation vraie à la valeur ε_T) d'environ 20 minutes. On réalise l'acquisition de la matrice de Mueller à l'issue de la phase de relaxation. On nomme « TR » ce type d'essai par la suite. Ces tests ont été prévus afin d'étudier l'influence de la relaxation du matériau sur les observables produits par la technique IPSLT. La figure C.10 montre la courbe de contrainte vraie en fonction du temps obtenue à partir de quelques expériences TR.

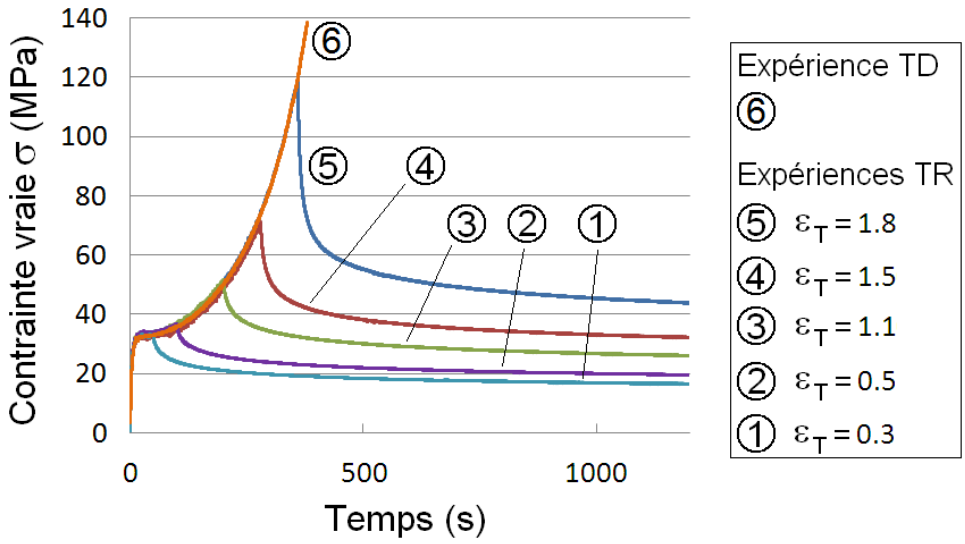


Fig. C.10 : Contrainte vraie σ mesurée lors d'expériences TR menées pour diverses valeurs de ε_T .

Essais de traction suivis d'une décharge puis d'une phase de recouvrance en déformation à contrainte nulle

14 essais mécaniques sont menés (toujours sur l'échantillon $A_{//}$) en réalisant en premier lieu, une phase de traction à vitesse de déformation constante ($\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) jusqu'à des valeurs différentes de déformation vraie ε_T prédéfinies (ε_T variant de 0 à 1.8). Cette phase de traction est ensuite suivie d'une phase de décharge jusqu'à contrainte nulle, assurée en inversant simplement la vitesse de sollicitation. On autorise enfin une phase de recouvrance en déformation en maintenant l'éprouvette à contrainte nulle pendant environ 20 minutes avant de la retirer définitivement de la machine de traction. La mesure IPSLT est également réalisée à la fin de cette phase de recouvrance. On note ε_F, la valeur de déformation vraie à la fin du test. Ces essais sont nommés « TR0 » et permettent l'étude de l'influence de la recouvrance en déformation sur l'état microstructural du matériau. Ils seront de plus les essais de référence lorsque l'on mènera une investigation « post-mortem » du matériau par procédé de microtomographie X sur synchrotron (Partie D). A titre indicatif, le tableau C.2 présente la correspondance entre les valeurs de ε_F et ε_T pour chaque essai. La figure C.11 montre les observables macroscopiques obtenus pour quelques expériences TR0 effectuées à des valeurs différentes de ε_T .

Essai TR0	ε_T	ε_F
1	0	0
2	0.12	0.03
3	0.20	0.07
4	0.30	0.12
5	0.40	0.19
6	0.50	0.27
7	0.60	0.35
8	0.70	0.44
9	0.90	0.64
10	1.10	0.84
11	1.30	1.06
12	1.50	1.29
13	1.65	1.47
14	1.80	1.65

Tableau C.2 : Valeurs des déformations vraies ε_T et ε_F pour chaque essai TR0.

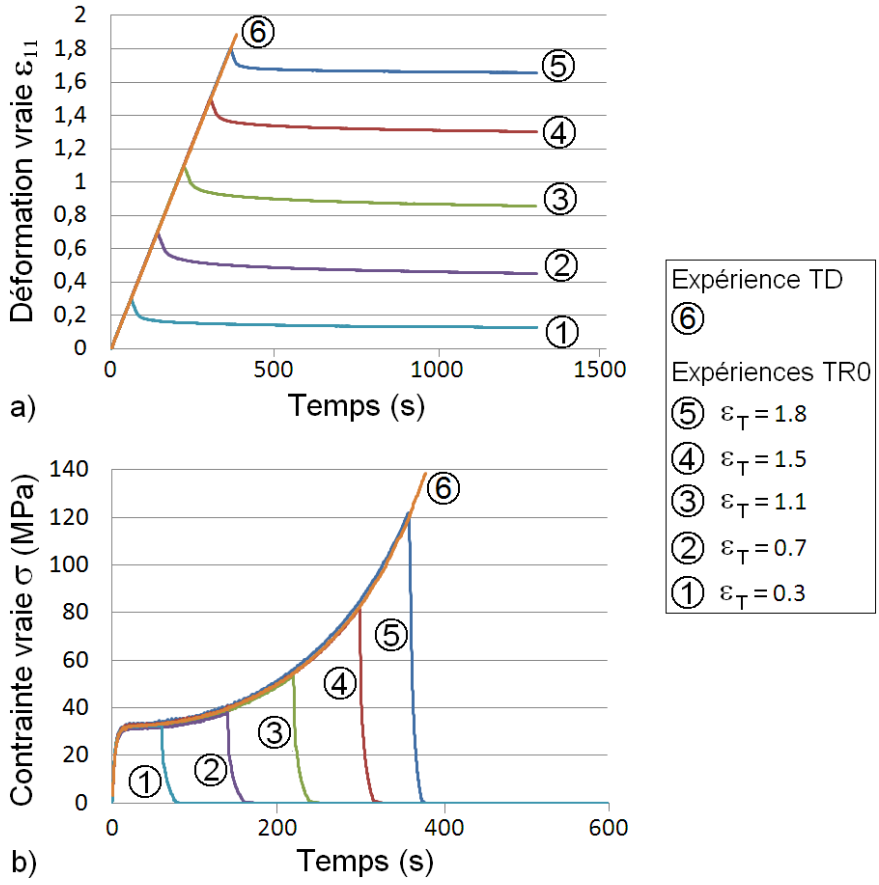


Fig. C.11 : Expériences TR0 menées pour diverses valeurs de ε_T . a) Déformation vraie ε_{11} au cours tu temps. b) Contrainte vraie σ correspondante aux essais.

IV.1.2. Analyse du transport de lumière non polarisée

Dans un premier temps, nous portons notre attention sur l'analyse du transport de lumière non polarisée, porté par l'élément M_{11} de la matrice de Mueller. Comme nous l'avons déjà mentionné en section II.2.1, cette approche nous permet de quantifier l'état de turbidité et d'anisotropie du milieu. L'objectif est pour l'instant d'extraire ces différents observables de l'élément M_{11} et de relier ensuite leur évolution en fonction de la déformation vraie ε, à des événements macroscopiques particuliers propres aux polymères semi-cristallins, observés en partie B et/ou classiquement répertoriés par la communauté scientifique. Notons enfin que dans toute cette section IV.1, on ne présente que les résultats obtenus sur les specimens $A_{//}$.

IV.1.2.1. Evolution de la tache de rétrodiffusion au cours de la déformation

La figure C.12 montre l'influence de l'état de déformation sur l'élément M_{11} dans le cas d'une expérience TD. La décroissance radiale d'intensité dans le plan de rétrodiffusion dépend de la longueur de transport des photons dans le milieu l_{TR}. Cette grandeur évolue de manière sensible avec ε. A l'état non déformé, on remarque que la tache de rétrodiffusion est fortement étendue. Une telle caractéristique est représentative d'une longueur de transport des photons importante. Lorsque le matériau subit le trajet de chargement, la tache de rétrodiffusion montre un caractère diffusif de plus en plus amoindri et devient par conséquent progressivement plus intense en son milieu (la longueur de transport l_{TR} diminue donc avec la déformation). Ce résultat n'est pas étranger avec le fait que le matériau soit d'apparence laiteuse à l'état déformé et qu'il blanchisse au cours de la sollicitation, montrant à l'œil nu, une forte augmentation de turbidité. Deuxièmement, la variation d'intensité dans le plan de rétrodiffusion montre la présence d'une anisotropie. Cette dernière est directement corrélée à l'anisotropie du milieu et fait référence à l'« anisotropie lointaine » mise en évidence dans les travaux de N. Moumini [MOUM 09, MOUM 10] concernant des simulations de Monte Carlo du transport de lumière non polarisée dans des milieux anisotropes. L'existence d'une anisotropie perpendiculaire à l'anisotropie du milieu (« anisotropie proche ») n'est pas décelable dans le cas de nos expériences. On peut affirmer de manière qualitative, que l'anisotropie se développe perpendiculairement à l'axe de traction aux petites déformations et que son évolution change près de la déformation $\varepsilon \approx 0.29$ en montrant au-delà, un retour selon l'axe de traction. A $\varepsilon \approx 0.57$, nous avons clairement affaire à une tache de rétrodiffusion circulaire renvoyant à un milieu « isotrope ». Pour des déformations supérieures à $\varepsilon \approx 0.57$, l'anisotropie se développe pleinement le long de l'axe de traction.

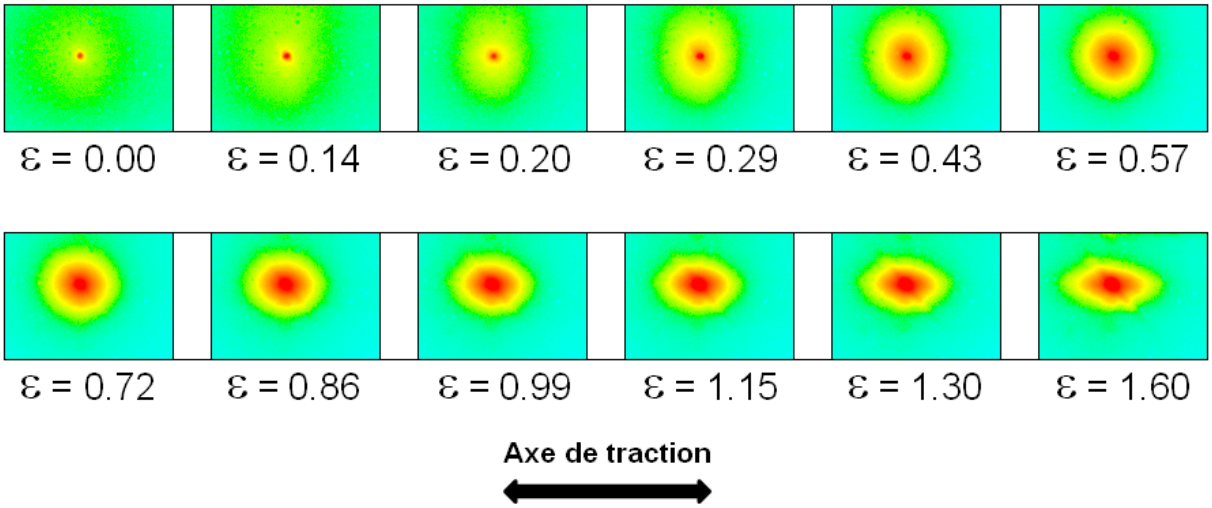


Fig. C.12 : Evolution de l'élément M_{11} avec la déformation vraie (expérience TD).

IV.1.2.2. Mesure de la longueur de transport

On réalise premièrement pour chaque valeur de ρ (variable spatiale définie en section II.2.2), une moyenne des valeurs d'intensité de l'élément M_{11} sur tous les angles. Cela nous donne une courbe expérimentale $I_{mesuré} = f(\rho)$ variant normalement de 0 à 4096 bits. Cependant, la réponse de la caméra n'étant pas linéaire sur toute cette plage d'intensité, nous veillons à une pas dépasser une intensité de 3500 bits pour toute valeur de ρ. Nous sommes maintenant presque prêts à réaliser l'identification de la longueur de transport l_{TR} en ajustant le modèle de Haskell sur ces données expérimentales. Il reste cependant deux petites étapes préalables à réaliser. Premièrement, pour modéliser la variation d'intensité réelle, il paraît indispensable de rendre compte du bruit de la caméra qui est dû à l'incidence de l'agitation thermique sur les capteurs CCD. Bien qu'on admette qu'elle ne soit probablement pas uniforme sur l'ensemble de ces capteurs, une approximation suffisante consiste à retrancher une valeur B (en bits) à toute la répartition d'intensité. Deuxièmement, il convient de normaliser l'intensité $I_{mesuré} - B$ par le flux total F_T (en bits.mm^2) purement diffusif capté par la caméra. Ce dernier s'écrit de la manière suivante :

$$F_T = \iint [I_{\text{mesuré}} - B] \cdot \rho \cdot \mathrm{d}\rho \cdot d\theta = 2\pi \cdot \int [I_{\text{mesuré}} - B] \cdot \rho \cdot \mathrm{d}\rho \qquad \text{(Eq. C.21)}$$

L'intensité lumineuse expérimentale I (en mm^{-2}) s'exprime donc ainsi :

$$I = \frac{[I_{\text{mesuré}} - B]}{F_T} \qquad \text{(Eq. C.22)}$$

En définitive, le fit du modèle de Haskell I_H sur la courbe expérimentale I se réalise au travers de l'identification des trois paramètres suivants :

- le flux diffusif total F_T ;

- le bruit de la caméra B qu'on retrouve inévitablement sur notre observable et qui dépend de toute la pollution lumineuse ambiante. Il varie cependant peu d'une expérience à l'autre, à condition que celles-ci soient réalisées dans les mêmes conditions ;

- la longueur de transport l_{TR}, qui est le seul véritable paramètre recherché.

La figure C.13 donne des exemples d'ajustement du modèle sur l'intensité expérimentale obtenue dans le cas du PEHD pour divers états de déformation (expérience TD). La valeur de la longueur de transport identifiée est indiquée en mm pour chaque cas (un commentaire de son évolution avec la déformation sera fait à la figure suivante). Sachant que le modèle de Haskell est valable uniquement pour les valeurs de ρ comprises entre l_{TR} et l'infini, il est rassurant de remarquer que le fit est très satisfaisant sur l'intervalle l_{TR} - limites de l'éprouvette ($\rho \approx 1$ mm). On note la présence de gros écarts entre le modèle et l'expérience pour $\rho < l_{TR}$, relatifs à la non validité de ce modèle de diffusion sur cet intervalle.

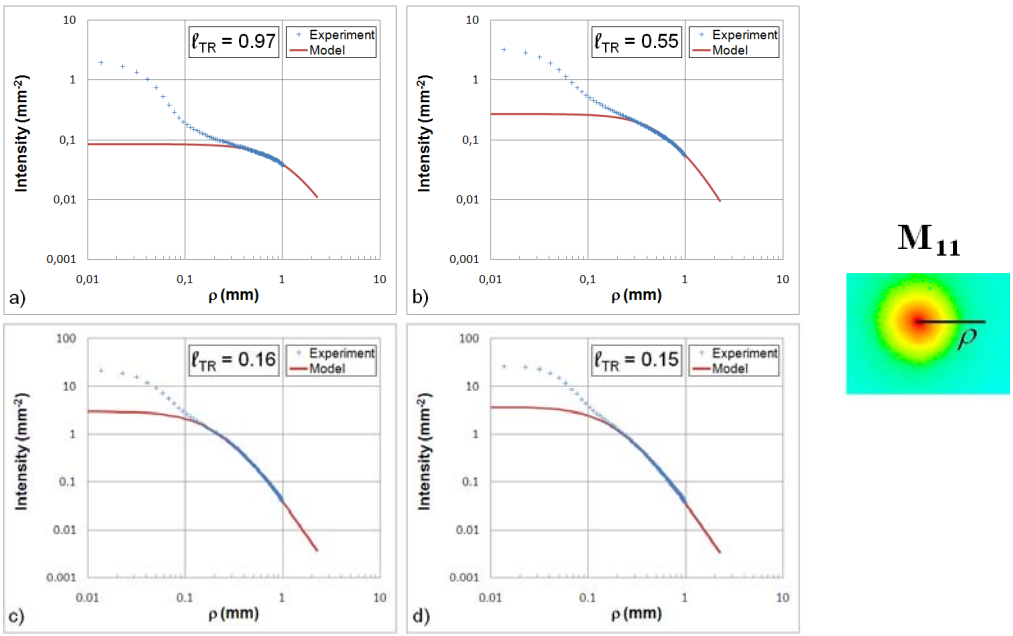


Fig. C.13 : Ajustement du modèle sur l'intensité expérimentale de l'élément M_{11} (Expérience TD) à : a) $\varepsilon = 0$ (état non déformé) ; b) $\varepsilon = 0.20$; c) $\varepsilon = 0.57$; d) $\varepsilon = 0.87$. La longueur de transport l_{TR} est donnée en mm.

L'ajustement du modèle pour toutes les expériences (TD, TR et TR0) mène à la figure C.14, où l'on retrouve la valeur de l_{TR} identifiée pour chaque cas. La toute première remarque que l'on puisse établir est que les résultats sur la longueur de transport montrent une forte similarité pour toutes les expériences en s'exprimant par une courbe commune. Ce constat montre que l'évolution du blanchiment de l'échantillon est uniquement contrôlée par la déformation. L'état de contrainte dans le matériau (différent pour chaque type d'expérience à une déformation donnée) et donc les effets de relaxation n'ont aucune influence. Dans tous les cas, la valeur de l_{TR} est maximale à l'état non déformé (environ 1 mm). Elle décroit fortement jusqu'à une valeur de $l_{TR} = 0.15$ mm obtenue pour $\varepsilon_C \approx 0.55$. L'évolution de ce phénomène de blanchiment durant la phase d'adoucissement peut sans doute être rapportée à une transformation majeure (par glissements de plans cristallins, transformations de phase, fragmentation des cristaux, désenchevêtrement du réseau amorphe…) de la configuration initiale des phases, préparant la future configuration fibrillaire du matériau (tous ces mécanismes mis en avant dans la littérature apparaissent finalement comme un comportement collectif commun à l'échelle macroscopique). Au-delà de ε_C, la turbidité de l'échantillon ne montre plus d'évolution, ce qui montre qu'une fois l'état de fibrillation du polymère atteint, toutes les phases dispersant la lumière sont établies de manière définitive et ne sont plus sensibles qu'aux évolutions directionnelles imposées par le sens de traction. Notons au passage que cette évolution pour la longueur de transport est semblable à celle obtenue par l'équipe de R. Schirrer [SCHI 97, GEH 98] lors du développement de phénomènes de cavitation dans des polymères renforcés. Un comportement similaire a également été observé sur les échantillons B de notre PEHD [AND 07, BARA 07-a, REN 07-c]. En ce qui concerne les incertitudes de mesure sur la longueur de transport, elles sont dues à l'intervalle de confiance (environ 10%) avec lequel est identifié le paramètre. Elles proviennent (i) du bruit de la caméra [DIL 06], (ii) de la fluctuation des quelques speckles subsistant malgré la mise en vibration du système et (iii) à un moins bon ajustement du modèle sur les points expérimentaux pour des valeurs de l_{TR} importantes et voisines de la distance prise entre le centre du spot laser et le bord le plus proche de l'éprouvette (cas des états très peu déformés), notamment à cause d'un nombre plus réduit de points expérimentaux utilisés dans la procédure de fit. Dans le cas de l'expérience TD, des incertitudes en abscisse doivent également être pris en compte. En effet, comme déjà précisé auparavant, l'acquisition dynamique des différents éléments pour construire la matrice des intensités requiert un certain laps de temps. Or, aux petites déformations, la longueur de transport varie fortement, rendant l'incertitude de mesure relativement plus importante. Pour une expérience dynamique effectuée à une vitesse de déformation de $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, la matrice de Mueller étant construite en $\Delta t \approx 16$ s, l'incertitude sur la déformation est donc : $\Delta\varepsilon = \dot{\varepsilon} \cdot \Delta t \approx 0.08$.

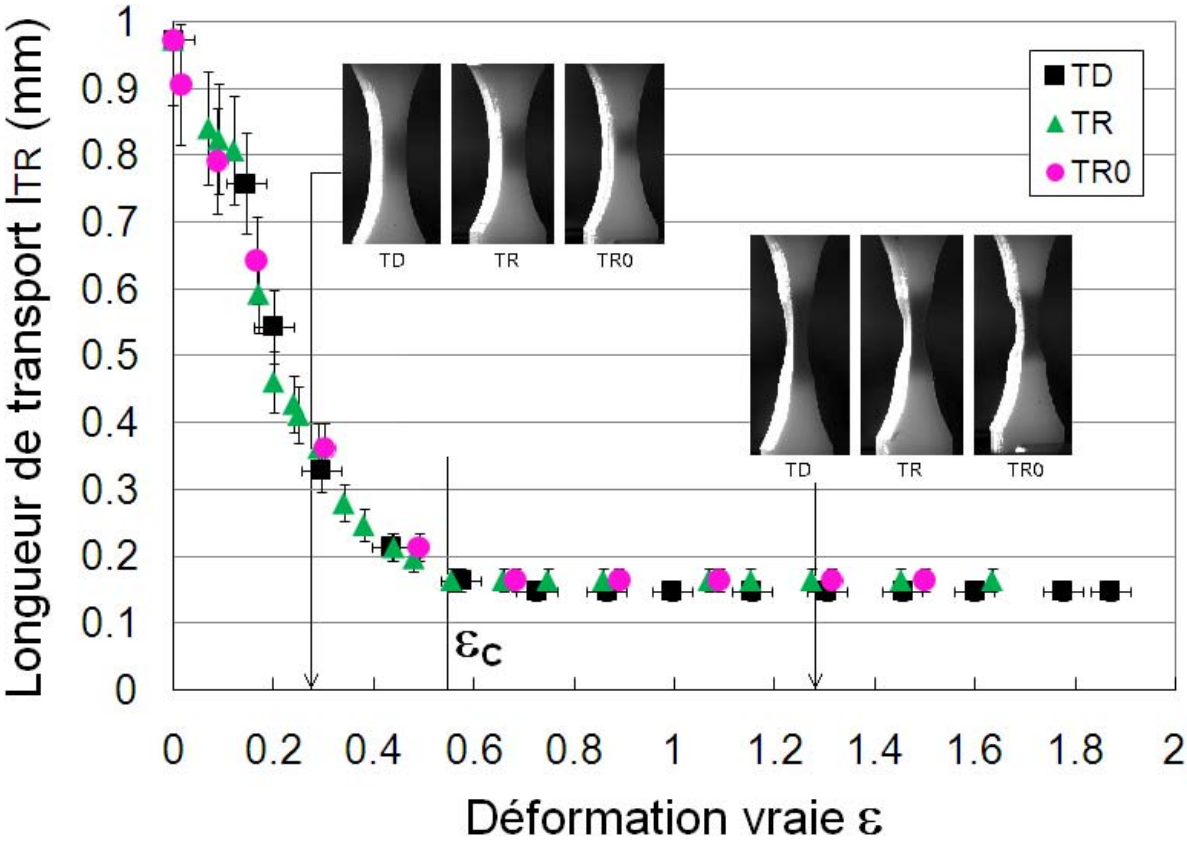


Fig. C.14 : Mesure de la longueur de transport à partir de l'élément M_{11} en fonction de l'état de déformation pour les expériences TD, TR et TR0. Les images représentent l'état des éprouvettes pour $\varepsilon = 0.26$ et $\varepsilon = 1.26$ pour chaque expérience.

IV.1.2.3. Mesure de l'indice d'anisotropie du milieu

Dans la prochaine étape d'analyse de l'élément M_{11}, l'anisotropie du milieu est quantifiée à travers la mesure de la variation angulaire d'intensité effectuée à une valeur constante de la position radiale renormalisée par la longueur de transport. La figure C.15 montre la variation angulaire d'intensité mesurée pour $\rho_A / l_{TR} = 2$, pour différents états de déformation lors d'une expérience TD (l'indice « A » est affecté à la position ρ / l_{TR} adoptée pour la mesure de l'indice d'anisotropie). Les angles à 90° et 270° correspondent à la direction de l'axe de traction. Les différents tracés montrent une évolution de l'anisotropie avec la déformation, telle qu'on l'avait déjà observé sur les schémas de la figure C.12. On confirme donc bien une évolution de cette anisotropie dans le sens perpendiculaire à l'axe de traction, une inversion pour $\varepsilon = 0.57$, puis une dernière étape où elle s'effectue selon l'axe de traction. Par ailleurs, pour des déformations $\varepsilon \leq 0.2$, la valeur de la longueur de transport est importante et par conséquent, la position radiale $\rho_A = 2 \cdot l_{TR}$ ne peut être atteinte sur les

images rétrodiffusées. C'est pourquoi dans ce dernier cas, la variation angulaire d'intensité ne peut être fournie.

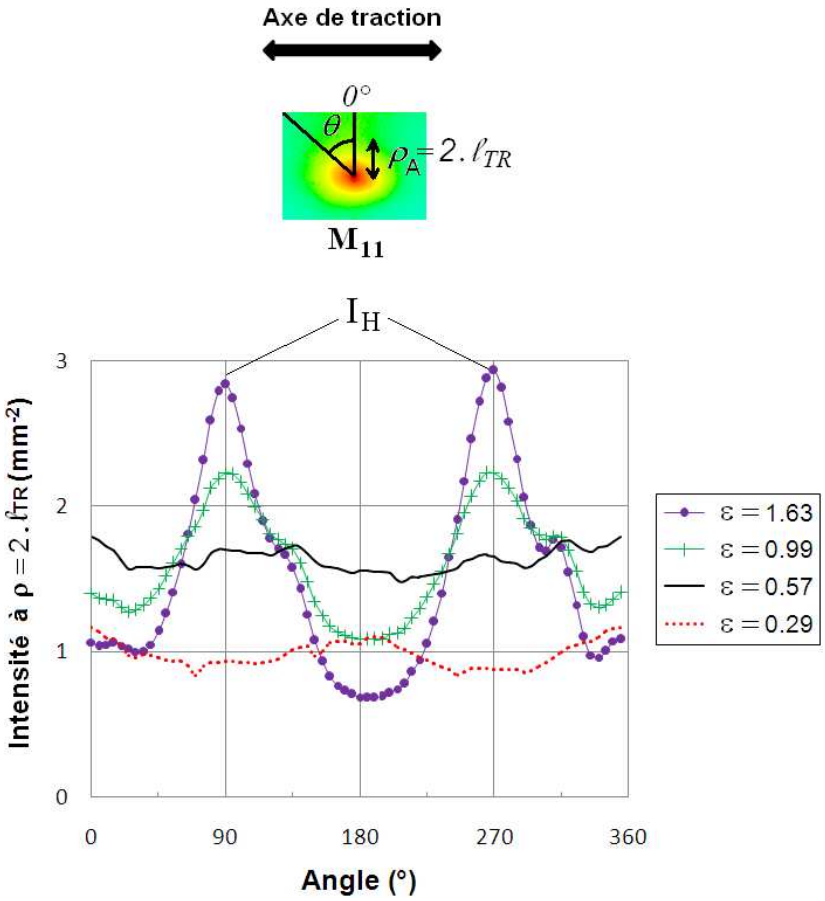


Fig. C.15 : Tracé de la variation angulaire d'intensité de l'élément M_{11} pour $\rho_A / l_{TR} = 2$, à diverses valeurs de déformation (Expérience TD).

En se servant de la variation angulaire d'intensité déterminée précédemment, on calcule un indice d'anisotropie du milieu A [BARA 07-a] défini tel que :

$$A(\varepsilon) = \frac{I_H - I_V}{I_H + I_V}(\varepsilon) \qquad \text{(Eq. C.23)}$$

où I_H et I_V renvoient aux intensités linéaires moyennes mesurées sur la variation angulaire de la figure C.15 respectivement sur les intervalles [90°±5° ; 270°±5°] (correspondant à la direction horizontale de l'image, donc à l'axe de traction) et [0°±5° ; 180°±5°] (la direction verticale de l'image rétrodiffusée). La figure C.16 présente le tracé de cet indice d'anisotropie en fonction de la déformation vraie pour toutes les expériences. Aux petites déformations,

l'indice d'anisotropie est négatif et correspond à la destruction graduelle de l'organisation initiale des phases concomitante soit à une réorientation progressive d'objets anisotropes ou bien, à une déformation d'objets, selon la direction perpendiculaire à l'axe de traction. A ce stade, nous ne pouvons pas encore choisir parmi ces des deux hypothèses possibles, de même que la reconnaissance des objets responsables de cette anisotropie transverse s'avère être ardue de notre point de vue. En effet, ce résultat ne peut complètement s'expliquer sur la base des mécanismes de déformation répertoriés dans la littérature dont la séquence n'est toujours pas claire à ce jour. Cette anisotropie transverse exhibe toutefois une valeur minimale pour $\varepsilon_B \approx 0.30$ correspondant à l'ordre de grandeur du seuil de déclenchement de la striction repéré dans les travaux de Brooks et al. [BROO 92] pour divers polyéthylènes dont le PEHD. Pour $\varepsilon > \varepsilon_B$, on assiste à une nouvelle évolution de l'anisotropie dans le sens de l'axe de traction, que l'on peut rapporter aux prémisses du développement d'une structure fibrillaire. L'indice croise ensuite la valeur zéro aux environs de $\varepsilon_C \approx 0.55$, qui peut être vu comme un « état isotrope ». Ici encore, nous ne somme pour l'instant pas réellement capables d'associer cet état à une image vraisemblablement représentative du matériau déformé. Toutefois, nous montrerons durant l'analyse du transport de polarisation que nous pensons plutôt être en présence de plusieurs structures anisotropes dont les contributions équivaudraient à un milieu « isotrope » en moyenne au niveau de la mesure de l'indice d'anisotropie, plutôt qu'un milieu réellement isotrope. Au-delà de $\varepsilon_C \approx 0.55$, l'indice d'anisotropie montre une phase de forte croissance selon l'axe de traction que la littérature associe classiquement à l'état fibrillaire du PEHD. Il finit par atteindre une « valeur de saturation » ($A_{\max} \approx 0.45$) pour $\varepsilon_E \approx 1.3$ c'est-à-dire au moment où le matériau rentre dans son régime de durcissement hyperélastique. A ce stade, l'orientation de la structure fibrillaire n'évolue plus. Contrairement aux résultats de la longueur de transport, l'indice d'anisotropie s'avère sensible aux différents effets de relaxation mis en jeu dans le matériau par les diverses expériences réalisées. Bien qu'elles aient toutes la même tendance, on remarque une amplitude (en valeur absolue) systématiquement inférieure pour l'expérience TR0. La différence est également légèrement perceptible entre les expériences TD et TR. Cela semble traduire la présence d'une certaine irréversibilité ne reconduisant pas le matériau dans le même état à une valeur de déformation donnée, selon s'il est en cours d'étirement et ou en phase de recouvrance. Ce phénomène d'irréversibilité peut d'ailleurs être attesté par l'observation de photographies prises pour chaque expérience, à la même valeur de déformation (insert de la figure C.16). Les effets d'une relaxation de la structure sont en effet clairement visibles macroscopiquement. On souligne enfin que pour les cas où la position $\rho_A = 2 \cdot l_{TR}$ ne peut être atteinte sur l'image de rétrodiffusion, on peut dans certains cas, se permettre une approximation de l'indice d'anisotropie en retenant sa valeur à la frontière de l'image. En effet, dans le cas où $1 < \rho_A / l_{TR} < 2$, les travaux de thèse de N. Moumini [MOUM 10] relatifs au transport de lumière par des objets anisotropes montrent que l'indice d'anisotropie est peu variable spatialement sur cet intervalle. Cependant, un incertitude de 0.1 devrait normalement être prise en compte pour les points placés vers $\varepsilon \approx 0.2$. Pour l'état du matériau non déformé, la valeur de l_{TR} est proche de 1 mm et la distance maximale de calcul de A reste telle que $\rho_A / l_{TR} \approx 1$. Dans ce cas, nous n'aurons pas accès à une valeur probante de l'indice d'anisotropie [MOUM 09, MOUM 10].

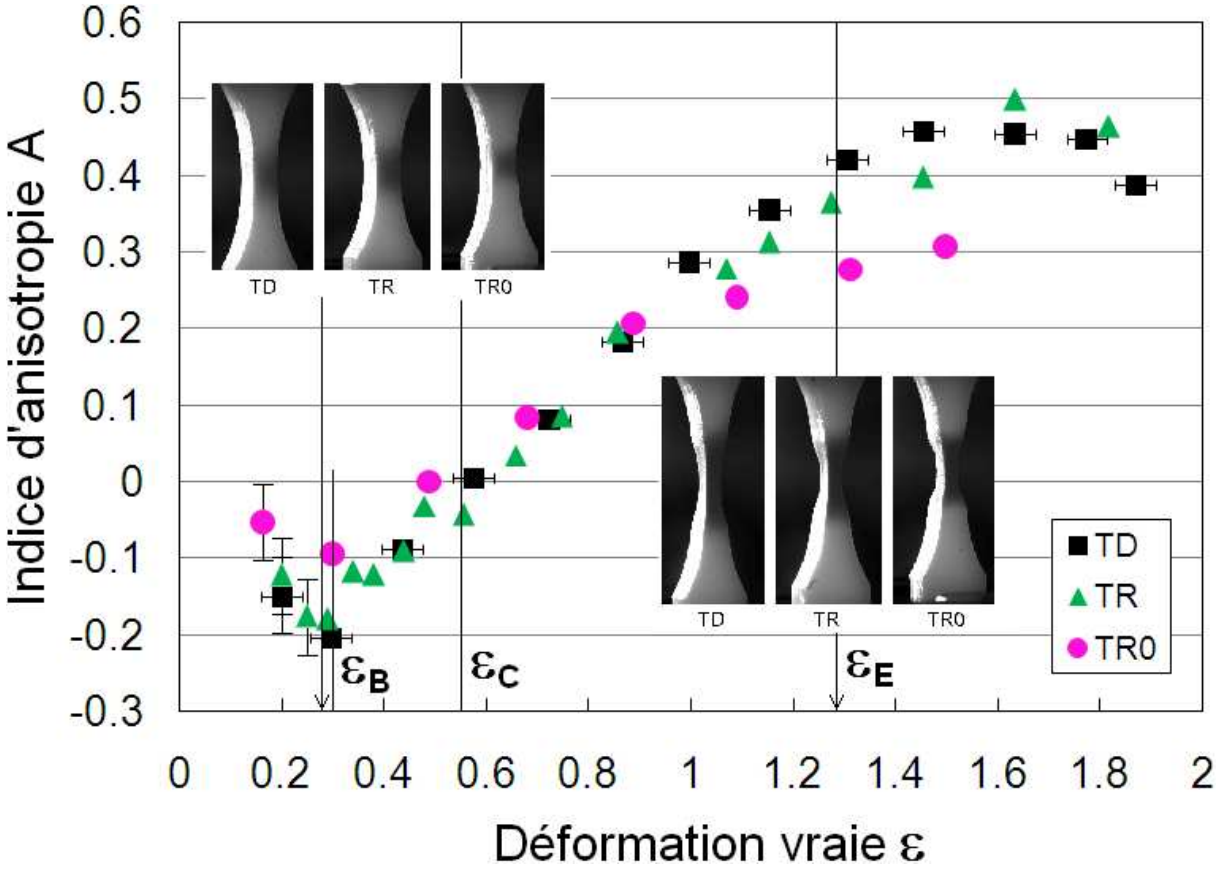


Fig. C.16 : Mesure de l'indice d'anisotropie A à partir de l'élément M_{11} en fonction de l'état de déformation pour les expériences TD, TR et TR0. Les images représentent l'état des éprouvettes pour $\varepsilon = 0.26$ et $\varepsilon = 1.26$ pour chaque expérience.

IV.1.3. Analyse du transport de lumière polarisée

Ayant en notre possession la mesure de la longueur de transport, nous recherchons maintenant à découpler la taille des objets diffusant la lumière a de leur fraction volumique ϕ par l'analyse du transport de polarisation dans le matériau. Dans un premier temps, on se propose à travers la figure C.17 d'observer l'allure de quelques matrices de Mueller prises pour différentes déformations (ε = 0.00, 0.30, 0.49 et 0.89) dans le cadre de plusieurs expériences TR0. Pour aller à l'essentiel, nous dirons simplement que tous les éléments de la matrice de Mueller s'avèrent être nuls exceptés les éléments M_{11}, M_{12}, M_{21} et M_{22} quelque soit l'état de déformation (les résultats des expériences TD et TR rejoignent la même conclusion). Sur la forme particulière obtenue pour toutes ces matrices, on y perçoit la signature d'un matériau extrêmement biréfringent qui peut s'assimiler à un « polariseur linéaire ». Ce constat s'accorde bien à la conclusion d'un article de Baravian et al. [BARA 07-c] montrant qu'un phénomène de biréfringence présent dans le milieu induit une modification

des éléments de la troisième et quatrième lignes et de la troisième et quatrième colonne de la matrice de Mueller et peut aller jusqu'à annuler complètement leur intensité. Cela confirme qu'à la déformation $\varepsilon_C \approx 0.55$, nous n'observons probablement pas d'objets diffusifs isotropes. L'élément M_{22} présente un défaut dû à une réflexion qui s'est propagé sur toute la diagonale de la matrice. L'intensité des éléments autres que M_{11} sont très faibles et cette défaillance expérimentale rend l'élément M_{22} malheureusement inutilisable. En revanche, des effets de polarisation visibles par des profils d'intensité en forme de croix sont clairement visibles sur les éléments M_{12} et M_{21}. Ce sont avec ces deux éléments que nous allons travailler dès à présent.

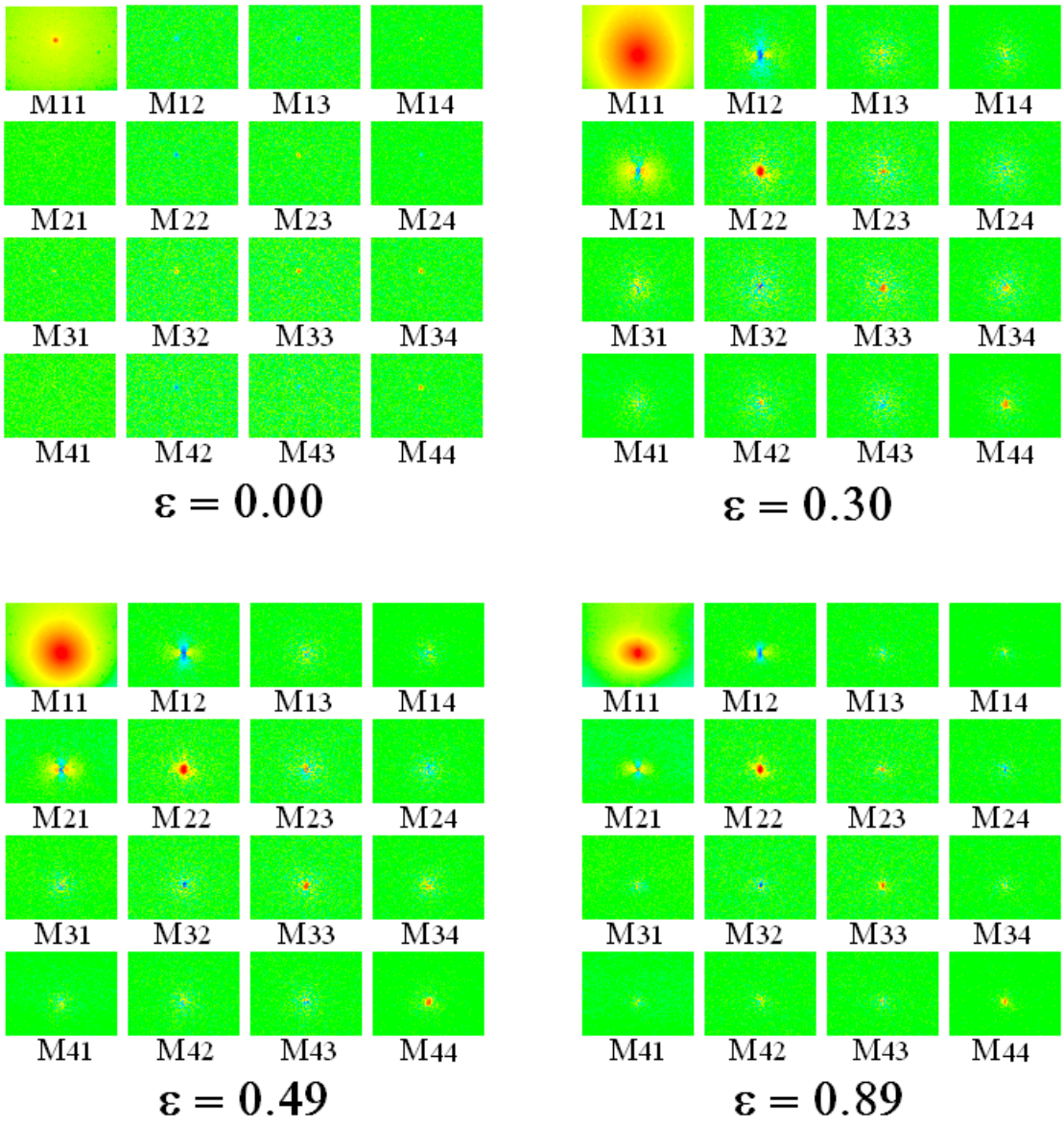


Fig. C.17 : Matrices de Mueller obtenues à divers niveaux de déformation lors d'expériences TR0.

Comme la matrice de Mueller est symétrique [DIL 06, HIE 97], un moyennage des deux éléments peut être réalisé afin d'augmenter le rapport signal sur bruit des profils d'intensité créés par les effets de polarisation. Par ailleurs, une procédure de renormalisation en multipliant l'intensité par $l_{TR}{}^2$ et en divisant ρ par l_{TR} permet de rendre la matrice de Mueller adimensionnelle en espace et en intensité et de s'affranchir de sa dépendance à la fraction volumique en particules ϕ [DIL 06, DIL 07]. Dans ce cas, les éléments M_{12} et M_{21} sont uniquement dépendants de l'événement local de dispersion (i.e. du paramètre optique m et du paramètre de taille x).

On mesure les effets de polarisation à partir de la variation angulaire d'intensité (moyennée sur les deux éléments) à une distance à partir du point d'impact laser égale à la longueur de transport c'est-à-dire à la position renormalisée $\rho_P / l_{TR} = 1$ [DIL 06] (l'indice « P » est affecté à la position ρ / l_{TR} adoptée pour la mesure des amplitudes de polarisation). La figure C.18 explicite cette variation angulaire d'intensité pour certaines valeurs de déformation vraie, dans le cas d'une expérience TD. Nous observons que les effets de polarisation sont nuls à l'état non déformé puis croissent avec la déformation. En présence d'objets isotropes, les amplitudes de polarisation sont en principe symétriques par rapport à la valeur nulle [DIL 06]. Pourtant, aux grandes déformations, nous relevons un caractère non symétrique de ces amplitudes induit par la présence d'objets anisotropes se développant selon l'axe de traction. Nous choisissons finalement de quantifier les amplitudes de polarisation en considérant uniquement les valeurs positives sur les intervalles [80°-100°] et [260°-280°] où la forme de la courbe semble a priori moins sensible à cet effet d'anisotropie. Ces amplitudes positives croissent et atteignent une valeur maximale vers $\varepsilon = 0.99$ qui reste inchangée aux très grandes déformations.

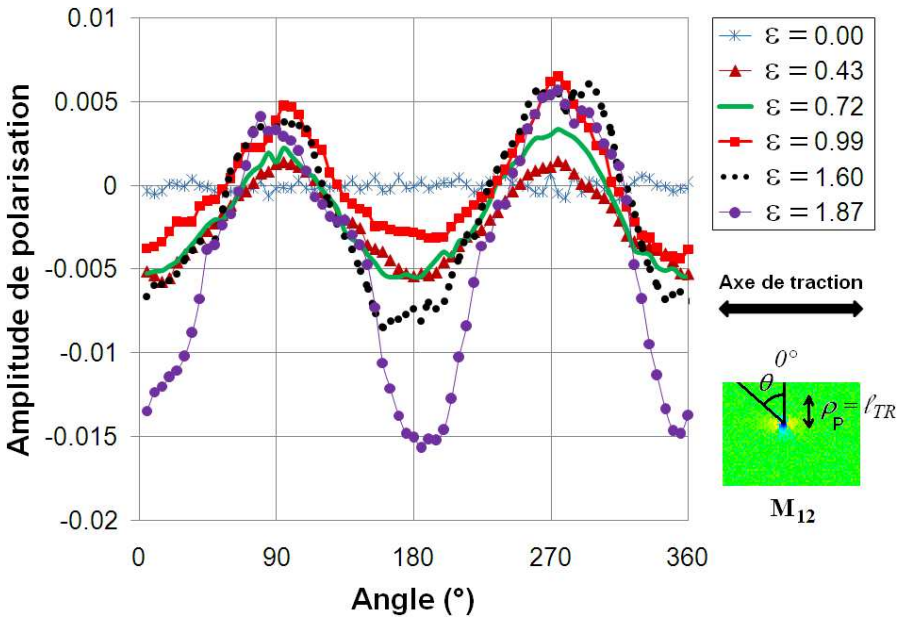


Fig. C.18 : Variation angulaire d'intensité mesurée à $\rho_P = l_{TR}$ moyennée à partir des éléments M_{12} et M_{21} pour diverses valeurs de déformation vraie (expérience TD).

La réunion des résultats concernant les amplitudes (positives) de polarisation pour la totalité des expériences permet de construire la figure C.19. Dans tous les cas, elles sont nulles aux états peu déformés puis augmentent de manière monotone jusqu'à $\varepsilon_D \approx 0.9$. Elles restent ensuite dans un intervalle compris entre 0.004 et 0.005. Ces valeurs finales sont relativement faibles par rapport aux effets de polarisation que l'on peut observer dans d'autres milieux [DIL 07]. Précisons par ailleurs que des incertitudes de mesure assez importantes (estimées à environ ±0.0005) provenant de la précision relative de la calibration du dispositif, doivent être prises en compte. Si l'on fait abstraction de cette incertitude de mesure, quelques écarts dus aux effets de relaxation peuvent être notés durant la phase de croissance. En revanche, les résultats aux déformations supérieures montrent que lorsque le matériau est entré dans son état fibrillaire final, les amplitudes de polarisation ne sont plus sensibles aux effets de relaxation.

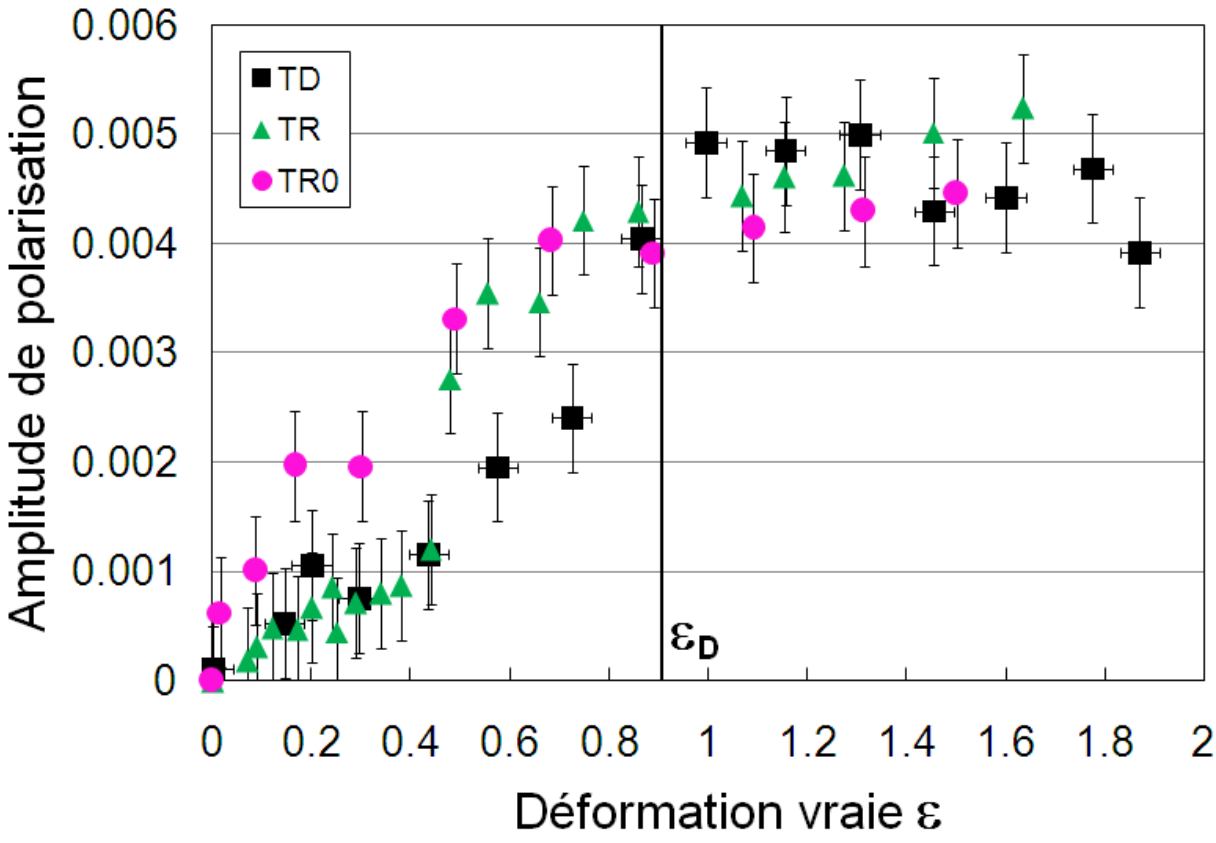


Fig. C.19 : Amplitudes de polarisation en fonction de la déformation vraie.

Afin de remonter à une information en termes de tailles de diffuseurs, nous procédons à l'étape d'inversion en taille en comparant les mesures des amplitudes de polarisation déterminées précédemment à celles obtenues par les simulations de Monte Carlo déjà mentionnées en section II.3. La figure C.20 présente les courbes d'identification correspondantes à ces simulations pour les éléments M_{12} et M_{21}. A une valeur de m donnée,

nous sommes donc en mesure d'établir la correspondance entre l'amplitude de polarisation mesurée et la taille moyenne des objets diffusants (paramètre de taille x ou diamètre $D = 2a$). La courbe d'inversion présente une valeur d'amplitude de polarisation maximale lorsque $x \leq 2$ puis décroit de manière monotone pour des tailles moyennes de diffuseurs supérieures. Nous faisons par ailleurs remarquer la faible sensibilité de l'inversion en taille au paramètre optique m. Ce point est crucial, puisque dans le cas de notre PEHD, la valeur du paramètre m n'est pas précisément connue. En effet, ce matériau montrant une forte complexité microstructurale par la coexistance de phases cristallines et amorphes intimement liées, avec de plus, la présence possible de cavités dans le matériau à l'état non déformé ou créées sous traction, l'établissement d'une connexion entre ces phases et les objets responsables de la diffusion de lumière tels qu'on les détecte ici, reste complexe. Cette méconnaissance nous conduit à une procédure d'inversion selon plusieurs hypothèses possibles :

- la détection de composants amorphes distribués dans une phase cristalline ($m \approx 0.9$) ;
- la distribution de structures cristallines dans un bain amorphe ($m \approx 1.1$) ;
- la répartition de cavités au sein d'une phase amorphe ($m \approx 0.75$).

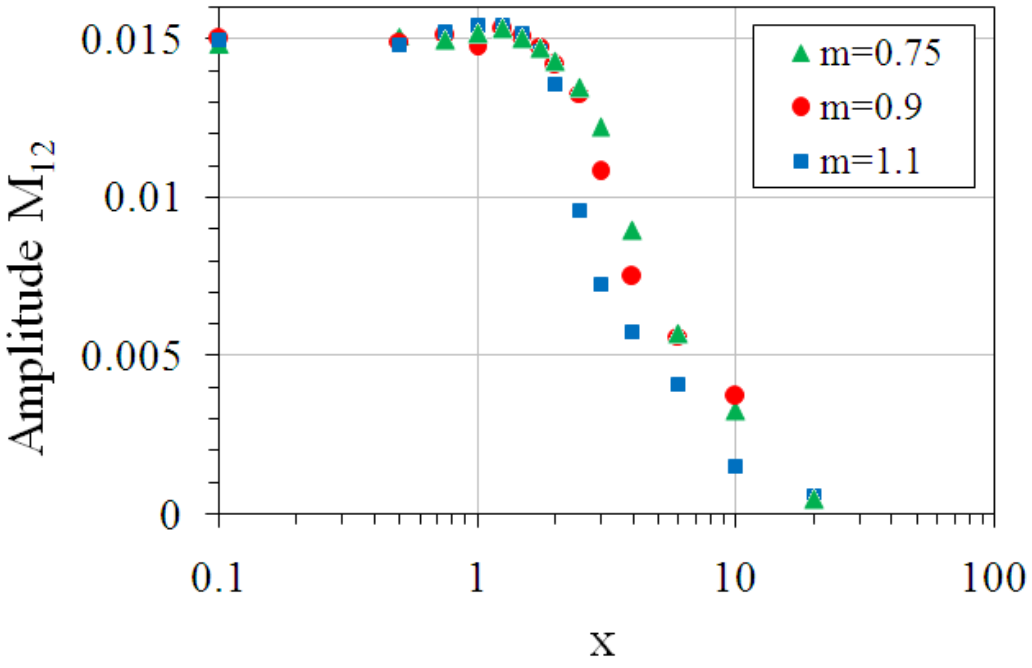
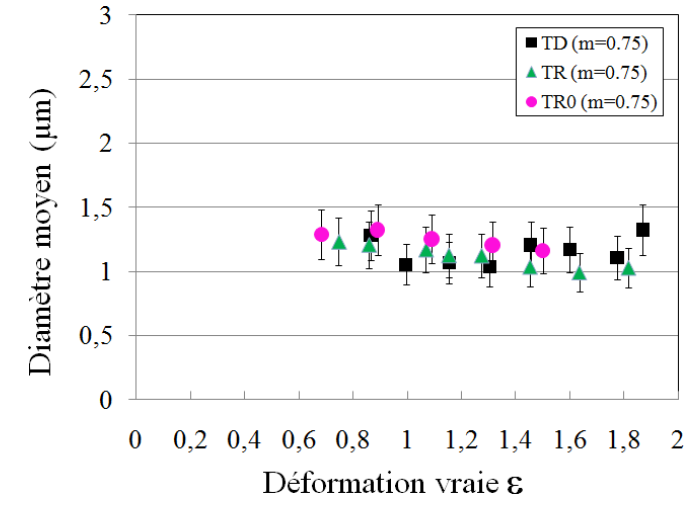
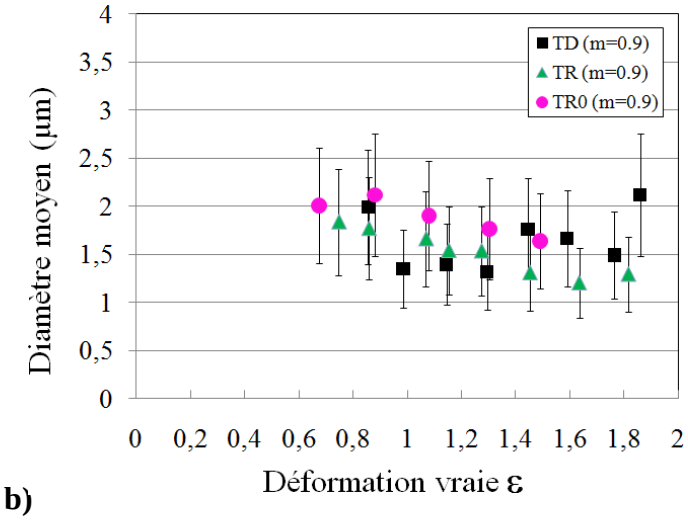


Fig. C.20 : Simulations de Monte Carlo permettant à m donné, de faire la correspondance entre les amplitudes de polarisation des éléments M_{12} et M_{21} et le paramètre de taille x [DIL 06].

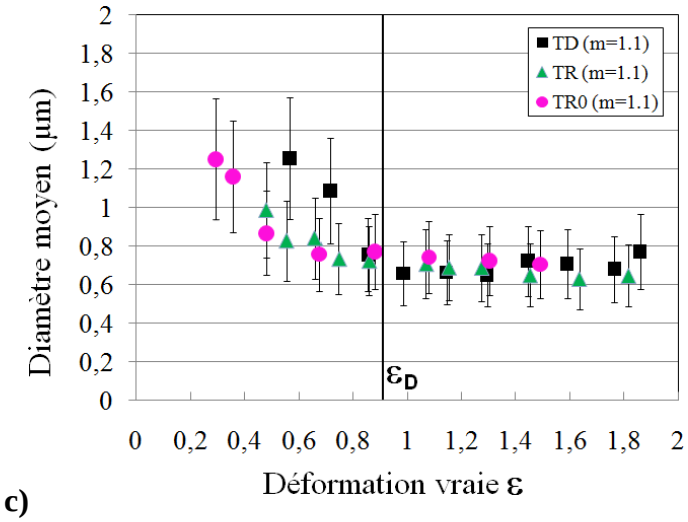
Les figures C.21(a,b,c) présentent les résultats d'inversion en taille pour chaque hypothèse, en fonction de la déformation vraie pour toutes les expériences. Aux petites déformations, comme les valeurs des amplitudes de polarisation font partie intégrante du bruit de mesure et comme de plus, les possibilités d'interpolation à partir des points des courbes des simulations sont fortement réduites, voire inexistantes, l'information éventuellement obtenue n'est pas pertinente et n'est pas affichée sur les figures. Pour $\varepsilon \leq \varepsilon_D \approx 0.9$, les figures C.19 et C.20 montrent qu'une augmentation de l'amplitude de polarisation correspond à une diminution de la taille moyenne des diffuseurs. Cette décroissance du diamètre moyen D n'est visible que pour l'inversion avec $m = 1.1$ (figure C.21c). On constate par ailleurs, un diamètre moyen d'objets diffusants plus petit lorsque le matériau entre en phase de relaxation de contrainte ou en recouvrance. Pour $\varepsilon \geq \varepsilon_D$ (phase fibrillaire), avec les différentes hypothèses considérées, la valeur du diamètre moyen $D_{\min}$ des objets pistés est de 0.75 (±0.25) µm pour m = 1.1, 1.8 (±0.7) µm pour m = 0.9 et 1.25 (±0.3) µm pour $m = 0.75$. Les résultats sont très similaires pour toutes les expériences montrant qu'une fois l'état fibrillaire du polymère établi, le diamètre des diffuseurs est peu sensible à un éventuel phénomène de relaxation ou de recouvrance. Par ailleurs, si l'on se concentre sur les expériences TR et TR0 moins bruitées puisque la mesure a été faite de manière statique, nous observons à ce stade, une très légère décroissance du diamètre moyen apparent probablement liée à un allongement progressif des objets selon l'axe de traction. Nous remarquons également que même si l'inversion en taille est finalement peu sensible au rapport des indices de réfraction m, comme on ne peut évaluer ce paramètre et comme les incertitudes sur les effets de polarisation sont considérables, nous ne pouvons ni pencher vers une taille précise, ni conclure sur la nature exacte des diffuseurs. Néanmoins, on retiendra finalement une valeur de $D_{\min}$ comprise entre 0.5 et 2.5 µm pour tous les états de déformation au-delà de ε_D. En dernier lieu, nous revenons sur un point qui nous semble d'intérêt, concernant le phénomène de cavitation au sein du PEHD. Nous mettons en avant ici un schéma d'évolution où l'on assisterait à une décroissance du diamètre moyen des diffuseurs aux faibles déformations et à sa stabilisation aux états très déformés qui semble peu compatible avec le scénario des phénomènes de cavitation habituellement invoqué dans la littérature. En effet, celui-ci consiste en la nucléation de cavités aux très petites déformations (souvent près du « yield point » [BUT 97-b, CAS 00-b, PAW 07], avec une direction perpendiculaire à l'axe de traction [BUT 97-b, SCHN 06]) et en leur croissance selon la direction de traction, avec la déformation. Cette évolution est contraire à nos résultats et nous autorise donc à penser que les objets micrométriques diffusant la lumière détectés ici, ne correspondent manifestement pas à des cavités.



a)



b)



c)

Fig. C.21 : Diamètre moyen D des diffuseurs, après procédure d'inversion avec a) $m = 0.75$, b) $m = 0.9$ et c) $m = 1.1$.

Lorsque la longueur de transport l_{TR} et le paramètre de taille x sont connus, on peut enfin accéder à la fraction volumique ϕ en objets diffusants par un calcul de Mie [BARA 04, DIL 07]. Cependant, contrairement à l'inversion en taille, la procédure d'inversion en fraction volumique est extrêmement sensible au paramètre m. La figure C.22 présente cette inversion pour chaque hypothèse dans le cas d'une expérience TD. Compte-tenu des remarques déjà effectuées aux figures C.14 et C.21, on s'attend à trouver des résultats tout à fait similaires pour les autres expériences. Nous ne les expliciterons pas ici. Durant la phase fibrillaire du matériau, la fraction volumique en objets diffusants est de l'ordre de 21% (±3%) pour $m = 1.1$, 52% (±15%) pour $m = 0.9$ et d'environ 3% pour $m = 0.75$. Comme on pouvait s'y attendre, les résultats pour ϕ sont très dispersés selon la valeur de m. Compte tenu des fortes valeurs de ϕ obtenues pour l'inversion avec $m = 0.9$ (incompatibles avec notre connaissance empirique de la sensibilité d'évolution de l_{TR} à ϕ), l'hypothèse de diffusion de lumière par une phase amorphe au sein d'une phase cristalline environnante semble peu probable. En revanche, le cas contraire (diffusion par une phase cristalline dans un bain amorphe ($m = 1.1$)) aboutit à des résultats qui sont tout à fait dans la norme des observations multiples faites au LEMTA en rhéologie des fluides, sur des suspensions de particules, des émulsions…etc. Se dessine alors l'idée que le blanchiment de notre PEHD pourrait plutôt être lié à l'apparition de nouvelles structures (cristallines ? para-cristallines ?) issues de phases de développement ou de destruction des phases cristallines initiales.

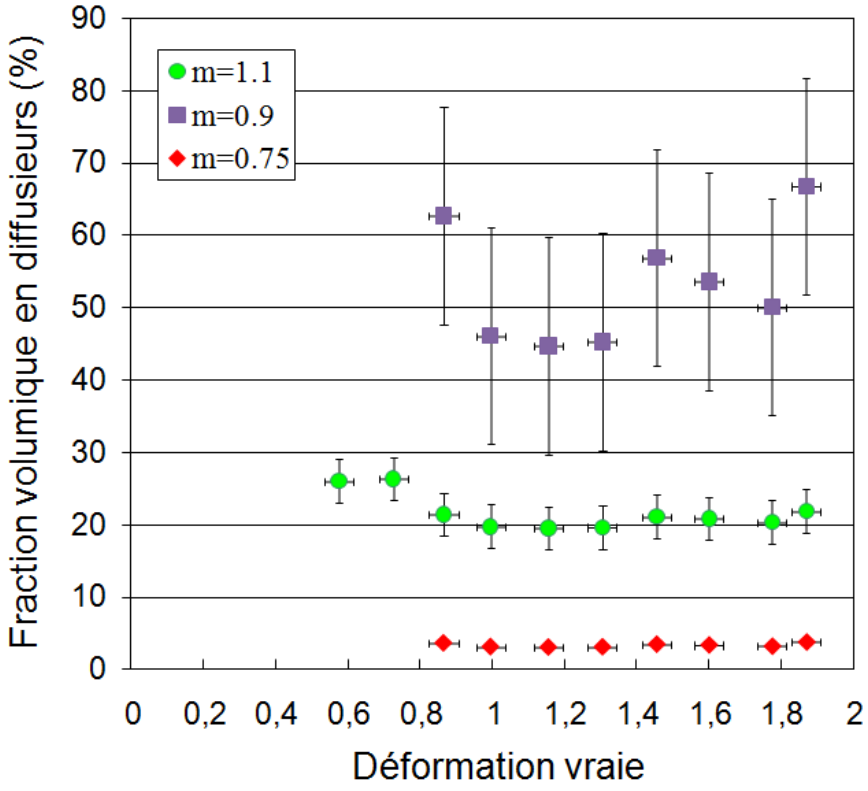


Fig. C.22 : Fraction volumique ϕ des diffuseurs, après procédure d'inversion avec $m = 0.75$, $m = 0.9$ et $m = 1.1$.

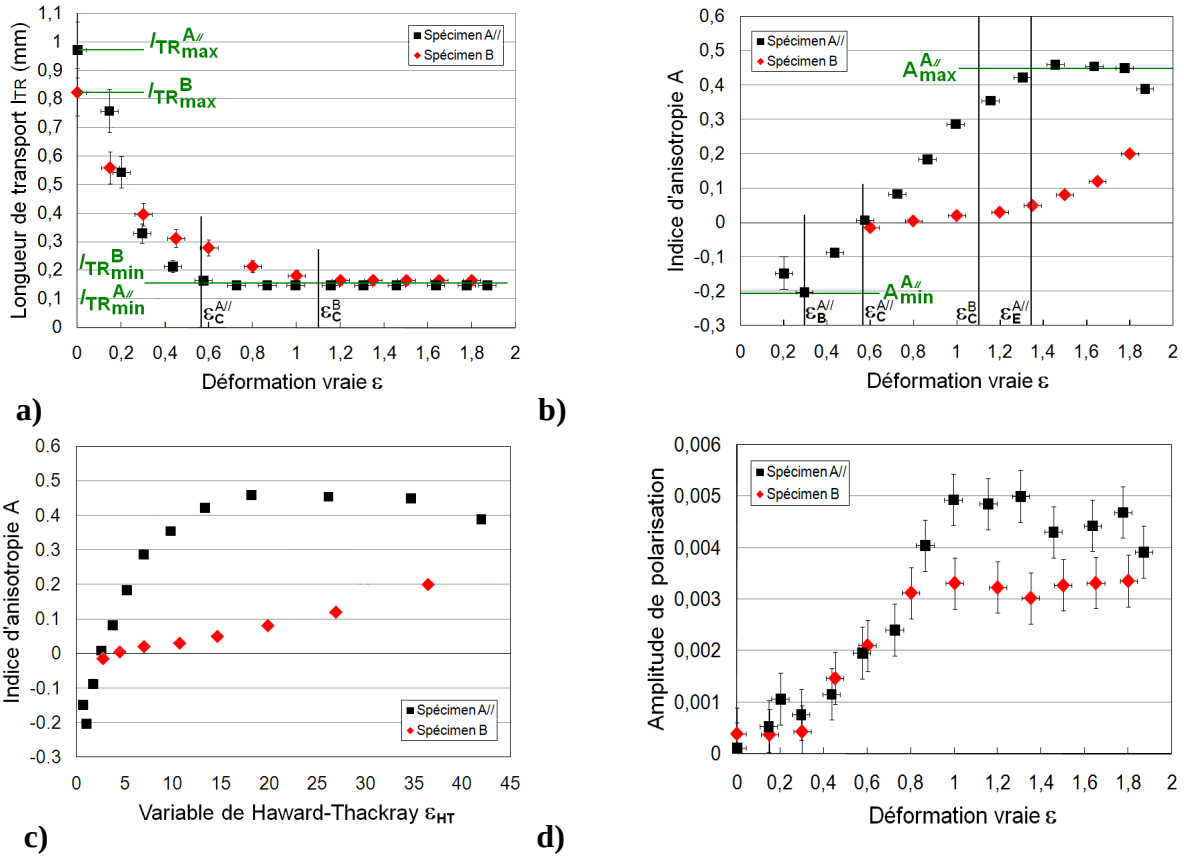
Après avoir caractérisé l'influence des effets de relaxation ou de recouvrance, nous souhaiterions à présent mener des investigations complémentaires par cette technique IPSLT, sur d'autres aspects permettant d'enrichir la base métrologique, d'alimenter nos connaissances phénoménologiques et également de chercher à établir des liens entre les paramètres macroscopiques identifiés en partie B et ces observables microstructuraux. Nous espérons en effet obtenir d'autres informations intéressantes en passant d'un échantillon de PEHD à un autre, en discriminant le sens d'extrusion du matériau, en caractérisant l'endommagement par des essais de traction avec décharges, en mettant en évidence des effets de vitesse, en étendant l'investigation à des essais de fluage en contrainte…

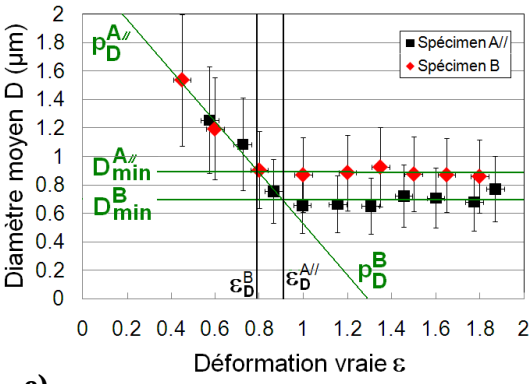
IV.2. Autres résultats issus de la technique IPSLT

IV.2.1. Comparaison des specimens $A_{//}$ et B

Nous avons remarqué en partie B que la caractérisation mécanique macroscopique du PEHD mettait en avant deux comportements clairement distincts pour les specimens $A_{//}$ et B, que nous avons mis en évidence par une estimation de paramètres représentatifs des différents régimes macroscopiques rencontrés au cours de la phase de traction (viscoélasticité et durcissement hyperélastique). Ces différences de comportement pour une même référence matériau "fabricant" s'expliquent par une organisation microstructurale dissemblable, promue vraisemblablement par des conditions de fabrication non parfaitement maîtrisées ou ayant changées. Nous voulions donc soumettre les deux échantillons à une investigation par la technique IPSLT et comparer les observables l_{TR}, A et D obtenus dans chacun des cas. Nous effectuons pour cela un essai de traction à vitesse de déformation constante (expérience de type TD) à une vitesse $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. La figure C.23 reporte ces observables en fonction de la déformation vraie ε ou de la variable de Haward-Thackray ε_{HT}. Le tableau C.3 fournit des valeurs particulières de ces courbes, identifiées à partir de ces dernières. La longueur de transport et l'anisotropie sont conformes par rapport à la publication de Baravian et al. [BARA 07-a] concernant l'investigation ISLT (« Incoherent Steady Light Transport », étude du transport incohérent de lumière non polarisée) de l'échantillon B (voir figure C.25a). Les résultats sur la longueur de transport (figure C.23a) montrent une turbidité plus importante du specimen B à l'état non déformé ($l_{TR\max}^{B} < l_{TR\max}^{A//}$) tendant à prouver que la microstructure initiale est bien légèrement différente entre les deux échantillons. D'autre part la cinétique de (ré)organisation des phases à la mésoéchelle se veut beaucoup plus longue pour le specimen B. La saturation en longueur de transport n'a lieu en effet qu'après une déformation $\varepsilon_C^B = 1.10 (> \varepsilon_C^{A//} = 0.55)$. La valeur finale de la longueur de transport est toutefois la même pour les deux échantillons ($l_{TR\min}^{B} \approx l_{TR\min}^{A//}$) ce qui tendrait à prouver que la microstructure fibrillée obtenue à très fort étirement est assez peu sensible à des écarts de topologie initiale. Les mécanismes microscopiques responsables de la chute de la longueur de

transport sont d'origine dissipative (exothermiques) [BARA 07-a, REN 07-c] et sont principalement associés aux régimes viscoélastique et d'écoulement plastique du matériau. Si l'on souhaitait établir un lien entre les paramètres microstructuraux évalués ici et les paramètres mis en jeu dans la modélisation macroscopique (partie B du manuscrit), c'est probablement au niveau du spectre des temps de relaxation qu'on pourrait raffiner le modèle (introduire un spectre inhérent à une viscoélasticité non linéaire, ajouter un facteur de glissement…). Sur la figure C.23b, les résultats sur l'indice d'anisotropie sont assez différents. On remarque toutefois que pour les deux specimens, l'indice d'anisotropie passe à une valeur positive (indiquant le développement d'une anisotropie selon l'axe de traction) exactement à la même valeur de déformation ε_C correspondant à la saturation de la longueur de transport. Il semble donc clair que la forme fibrillaire du matériau se développe lorsque la réorganisation des phases cristallines et amorphes est définitivement terminée, quelque soit la valeur "seuil" ε_C. Compte tenu des valeurs de ε_C^B et $\varepsilon_C^{A//}$, la configuration fibrillaire finale du matériau apparaît donc logiquement beaucoup plus tard pour le specimen B. Etant difficile de tirer au delà d'une déformation vraie de 1.9, nous ne pouvons observer de valeur maximale d'indice d'anisotropie pour le matériau B. Enfin, dans le but d'effectuer un rapprochement entre l'indice A et le module de durcissement hyperélastique G identifié (partie B, section III.6.3), nous avons tenté de tracer l'observable A en fonction de la variable de Haward-Thackray ε_{HT} (figure C.23c) sans qu'aucun résultat probant ne puisse en être inféré.





e)

Fig. C.23 : Comparaison des résultats IPSLT pour les specimens $A_{//}$ et B : a) Longueur de transport ; b) Indice d'anisotropie en fonction de la déformation vraie ; c) Indice d'anisotropie en fonction de la variable de Haward-Thackray ε_{HT} ; d) Effets de polarisation ; e) Diamètre moyen des diffuseurs (inversion avec $m = 1.1$).

La figure C.23e présente le diamètre moyen D des diffuseurs après procédure d'inversion avec $m = 1.1$. On remarque que la décroissance en taille s'effectue de manière identique pour les deux specimens (même valeur de pente p_D). La valeur de plafonnement de D est atteinte légèrement plus tard ($\varepsilon_C^B \approx 0.9 > \varepsilon_C^{A//} \approx 0.8$) pour l'échantillon $A_{//}$. La valeur moyenne minimale $D_{\min}$ est peu différente pour les deux matériaux mais est légèrement plus faible pour le specimen $A_{//}$ ($D_{\min}^B \approx 0.9$ µm et $D_{\min}^{A//} \approx 0.7$ µm). Ici encore, il semble que le comportement des effets de polarisation (figure C.23d) excluent l'occurrence de phénomènes de cavitation à l'échelle mésoscopique contrairement à ce qu'il avait été imaginé initialement en leur attribuant la responsabilité du blanchiment au cours de la sollicitation [BARA 07-a].

Observable	Paramètre	Specimen $A_{//}$	Specimen B
l_{TR}	$l_{TR\max}$ (mm)	0.97	0.83
	$l_{TR\min}$ (mm)	0.15	0.16
A	$A_{\min}$	-0.21	-
	$A_{\max}$	0.45	-
D ($m = 1.1$)	$D_{\min}$ (µm)	0.7	0.9
	p_D (µm)	-1.8	-1.8

Tableau C.3 : Tableau regroupant les paramètres identifiés sur les observables microscopiques à partir des courbes présentées en figure C.23 (Specimens $A_{//}$ et B).

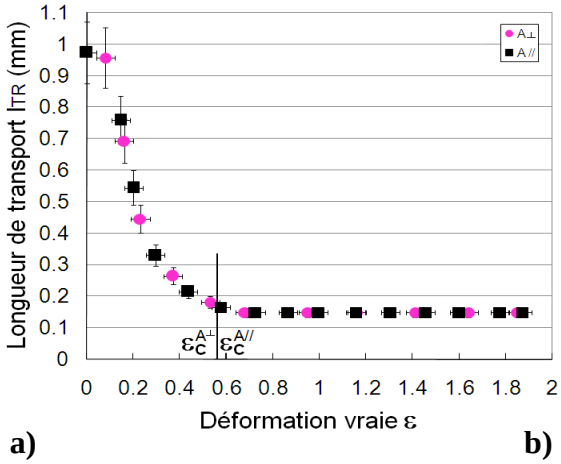
IV.2.2. Sens d'extrusion

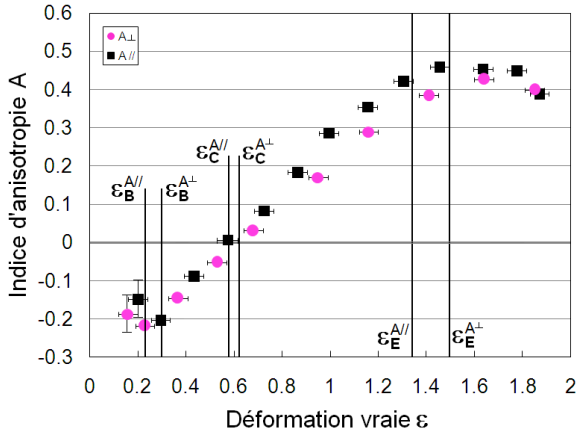
En partie B, nous avions déterminé le sens d'extrusion de la plaque de PEHD de par sa sensibilité sur les courbes de traction contrainte-déformation vraies. Par identification sur les échantillons $A_{\perp}$, nous avons vérifié que le sens d'extrusion était repérable d'après les valeurs prises par le module élastique E^u, plus faible, et le module hyperélastique G, plus important. Nous avons donc voulu savoir si la technique IPSLT était suffisamment sensible pour nous permettre de reconnaître facilement ce sens d'extrusion. Nous présentons ici une expérience de type TD à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. La figure C.24a donne pour les specimens $A_{//}$ et $A_{\perp}$, la valeur de la variable l_{TR} en fonction de la déformation vraie ε. Cette dernière reste identique pour les deux specimens. La réorganisation des phases semble se réaliser de manière similaire que l'on tire dans le sens d'extrusion ou non. Les conclusions sont les mêmes pour les valeurs de D où l'on ne perçoit aucune différence (figures C.24c). Seul l'indice d'anisotropie présente une légère sensibilité au sens d'extrusion (figure C.24b). Elle se manifesterait par un simple glissement de la courbe:

- selon les déformations croissantes pour les échantillons $A_{\perp}$ et l'intervalle d'anisotropie positive, traduisant un retard logique vis-à-vis de la phase de fibrillation. La valeur maximale atteinte par A est plus faible, ce qui nous semble recevable dans la mesure où l'on avait déjà compris dans la partie précédente que l'orientation de la microstructure dans une direction privilégiée perpendiculaire est plus difficile.

- selon les déformations décroissantes pour les échantillons $A_{\perp}$ et l'intervalle d'anisotropie négative, traduisant une anticipation des phénomènes responsables de l'anisotropie transverse pour un échantillon présentant déjà une valeur d'anisotropie négative avant le chargement.

Compte-tenu du faible écart entre ces mesures, des expériences menées sur des échantillons présentant de plus fortes anisotropies initiales seraient sans doute intéressantes pour mieux comprendre si un effet de cinétique sur les mécanismes de transformation de la microstructure est à prendre en compte. Nous serions curieux de savoir également si cela pourrait justifier les différentes valeurs de G identifiées.





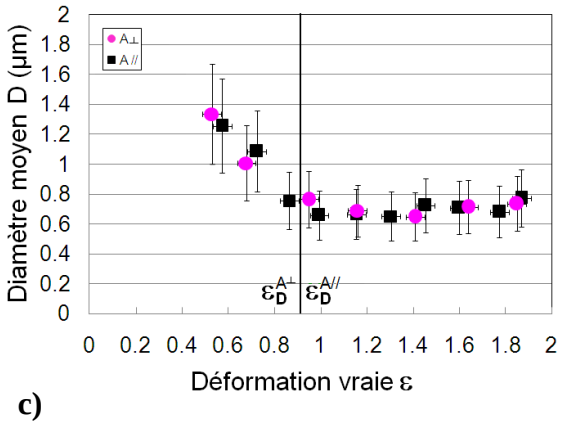
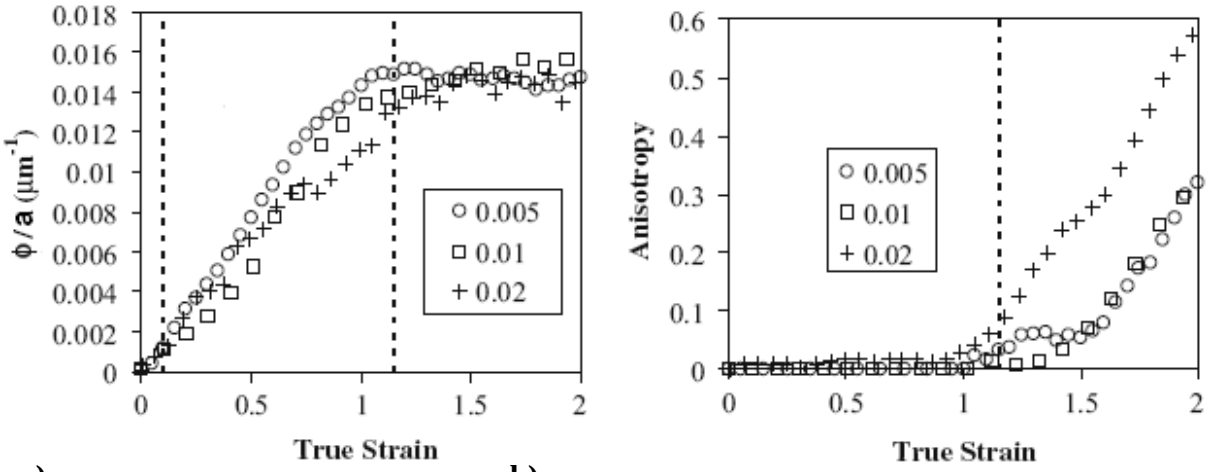


Fig. C.24 : Comparaison des résultats IPSLT pour les specimens $A_{//}$ et $A_{\perp}$: a) Longueur de transport ; b) Indice d'anisotropie ; c) Diamètre moyen des diffuseurs (inversion avec $m = 1.1$).

IV.2.3. Effets de vitesse

Une première campagne de mesures à des vitesses comprises entre $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ et $\dot{\varepsilon} = 2 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ avait été réalisée sur le matériau B par la technique ISLT [BARA 07-a], avant mon arrivée en thèse. Les résultats de la longueur de transport (inversement proportionnelle au ratio ϕ/a si l'on approxime la section efficace de dispersion C_{scat} par $\pi \cdot a^2$) et de l'indice d'anisotropie sont reproduits en figure C.25. On constate un effet de vitesse important au passage à des vitesses de sollicitation supérieures à $10^{-2} s^{-1}$ qui se manifeste par un ralentissement dans l'évolution (décroissance) de la longueur de transport et une variation fortement accélérée de l'indice d'anisotropie. L'information "longueur de transport" semble bien refléter l'évolution des mécanismes microstructuraux pris dans leur ensemble puisqu'une forte vitesse imposée semble bien limiter l'expression de mécanismes "matériau" à constante de temps plus lentes: toutes les réorganisations microstructurales ne sont plus possibles.



a) **b)**

Fig. C.25 : Ratio ϕ/a et indice d'anisotropie mesurés pour le matériau B, par technique ISLT [BARA 07-a].

De par le temps nécessaire à l'acquisition d'une matrice de Mueller en technique IPSLT, il ne nous a pas été possible d'effectuer des expériences dynamiques à des vitesses supérieures à $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Nous avons voulu vérifier l'évolution des observables microstructuraux pour des essais réalisés à des vitesses de sollicitation inférieures à $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ sur le matériau $A_{//}$. Si l'on se focalise tout d'abord sur la longueur de transport l_{TR} (figure C.26a), nous remarquons que son comportement en décroissance n'est pas sensible à $\dot{\varepsilon}$. La validité des mesures est confirmée par des photographies placées en insert, où l'on remarque clairement un blanchiment semblable sur les éprouvettes sollicitées, pour un état de déformation donné ($\varepsilon = 0.23$ et $\varepsilon = 0.50$). Par ailleurs, la présence de points expérimentaux issus d'essais multiples (les vitesses de sollicitation basses nous permettent l'acquisition d'un nombre de points plus important) semble à ce stade, faire apparaître une nette discontinuité dans la décroissance de la longueur de transport aux petites déformations. A la rupture de pente, on repère une valeur de déformation ε_A comprise entre 0.07 et 0.08, correspondant bien aux valeurs de la limite élastique mesurées pour chaque vitesse de sollicitation, en partie B, section II.4.3. Pour une déformation comprise entre 0 et ε_A, le matériau est toujours dans son régime viscoélastique et la quasi constance de la longueur de transport ne paraît pas surprenante dans la mesure où la microstructure ne fait que subir des mécanismes de séparations ou de glissements inter-lamellaires. Au-delà du franchissement du seuil de plasticité, la réorganisation effective des phases commence et aboutit à cette forte chute de l_{TR}. L'indice d'anisotropie (figure C.26b) reste également insensible à la vitesse de sollicitation, même si à travers l'insert contenant des photographies effectuées pour $\varepsilon = 1.60$, on confirme bien que le développement de la zone de striction est plus faible pour la valeur de $\dot{\varepsilon}$ la plus élevée. Enfin, concernant l'inversion en taille avec $m = 1.1$ (figure C.26c), les résultats montrent des diamètres de diffuseurs suivant toujours la même évolution et restant dans le même ordre de grandeur. Il semble donc que nous ayons atteint une gamme de vitesses de sollicitation suffisamment faibles pour que la transformation

de la microstructure du matériau à son état non déformé jusqu'à sa structure fibrillaire finale se réalise de manière indépendante vis-à-vis de $\dot{\varepsilon}$.

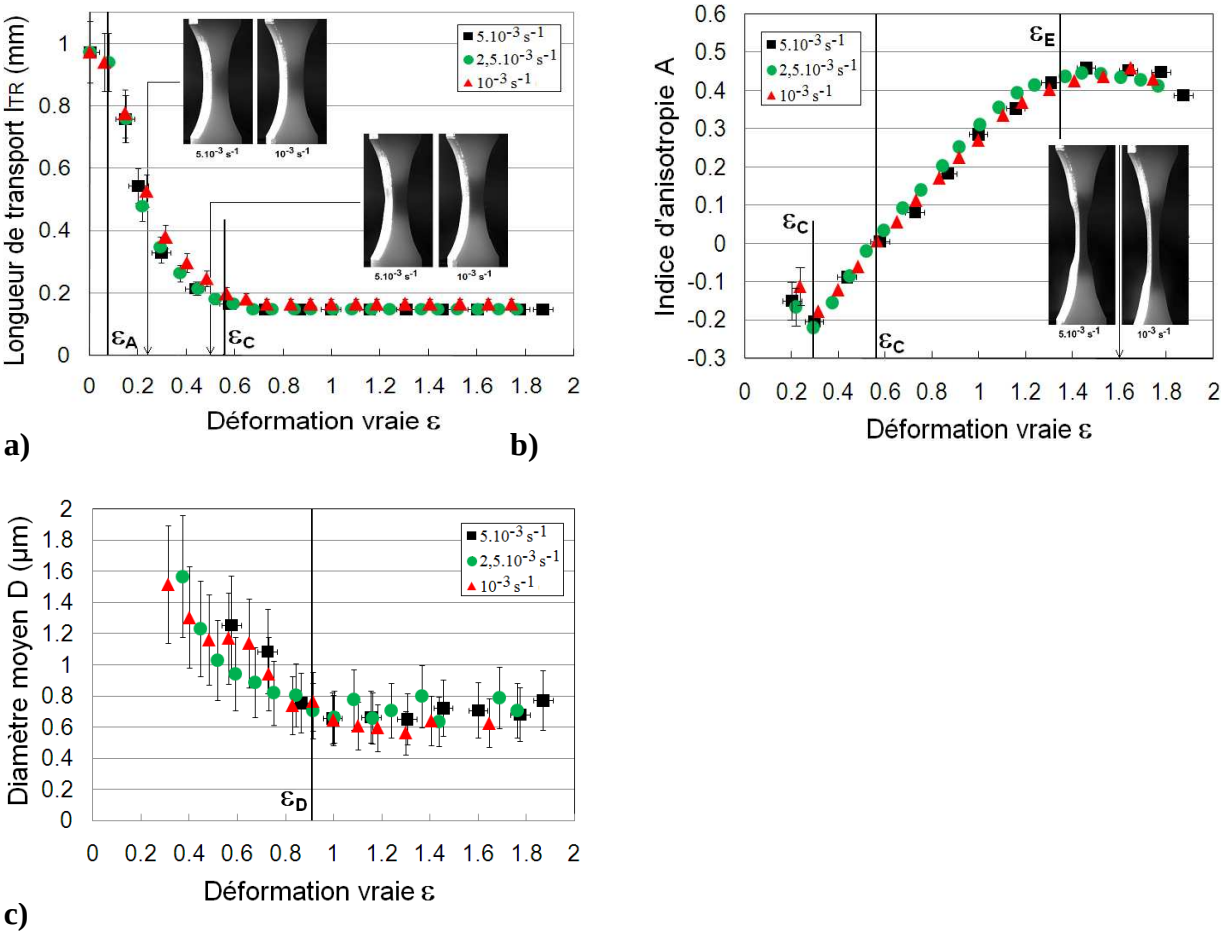
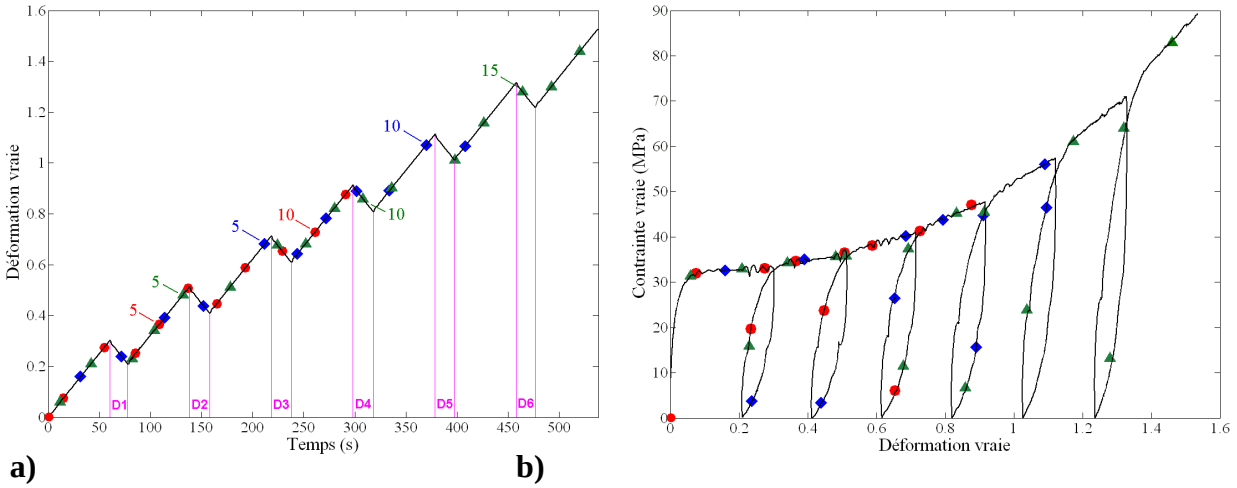


Fig. C.26 : Comparaison des résultats IPSLT pour différentes vitesses de sollicitation (specimen $A_{//}$) : a) Longueur de transport (+ insert montrant des photos prises pour $\varepsilon = 0.23$ et $\varepsilon = 0.50$) ; b) Indice d'anisotropie (+ insert montrant des photos prises pour $\varepsilon = 1.60$) ; c) Diamètre moyen des diffuseurs (inversion avec $m = 1.1$).

IV.2.4. Essais de traction avec décharges

Nous avons mis en œuvre trois expériences similaires de traction à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ interrompue par six décharges (notées D1 à D6) afin d'observer l'influence de l'endommagement sur les observables microstructuraux. Les figures C.27a et C.27b présentent respectivement, la déformation vraie ε imposée en fonction du temps et la courbe de contrainte vraie $\sigma(\varepsilon)$ qui en résulte. Les expériences étant très reproductibles, les trois courbes de chaque observable mécanique sont confondues (les points de mesure IPSLT

d'un même essai sont identifiables par un marqueur identique). Les figures C.27c et C.27d donnent les valeurs de longueur de transport respectivement en fonction de ε et du temps. Le premier des graphes montre des points disposés sur une unique courbe et reste donc en conformité avec les résultats déjà établis en section IV.1.2.2 (figure C.14), à savoir qu'à une vitesse de sollicitation donnée, la longueur de transport est uniquement contrôlée par l'état de déformation. Le suivi de la longueur de transport en fonction du temps montre que la turbidité de l'échantillon diminue dès le déclenchement d'une décharge, et reprend sa course lors d'une nouvelle phase de traction. Comme la longueur de transport plafonne assez rapidement, seuls les effets des deux décharges D1 et D2 sont visibles. L'état de blanchiment et donc la réorganisation des phases n'est pas irréversible et si l'on poursuit la compression au-delà de l'état de contrainte nulle, le matériau redevient d'apparence laiteuse telle qu'on la voit à l'œil nu à l'état non déformé. Cela peut paraître surprenant dans la mesure où nous pensons que l'apparition puis la disparition du blanchiment n'est pas imputable à des microcavités créées sous sollicitation qui se refermeraient ensuite. Quels types d'objets diffusants pourraient donc être associés à une telle réversibilité de la turbidité ? L'endommagement graduel du matériau est par contre visible sur l'indice d'anisotropie mesuré (figure C.27e) qui se manifeste par une plus grande dispersion des points de mesure au cours de la déformation. Pour un même état de déformation, la valeur de A est notamment toujours supérieure à celle obtenue par un essai non soumis à décharge. Toutefois, elle ne dépasse pas la valeur de « saturation » $A_{\max}^{A//} \approx 0.45$ atteinte au-delà de $\varepsilon_E \approx 1.3$. Enfin, en termes d'amplitudes de polarisation (figure C.27f), l'endommagement lié aux décharges successives n'a pas d'incidence claire sur les tailles d'objets caractérisés. Par contre, remarquons encore une fois qu'aux grandes déformations, et à l'instar de l'indice d'anisotropie, D atteint une valeur finale qui ne dépend plus de l'histoire du matériau. L'endommagement par charges-décharges ne montre donc aucune preuve de modification de la microstructure par rapport à un essai classique, une fois l'état fibrillaire final atteint.



a) **b)**

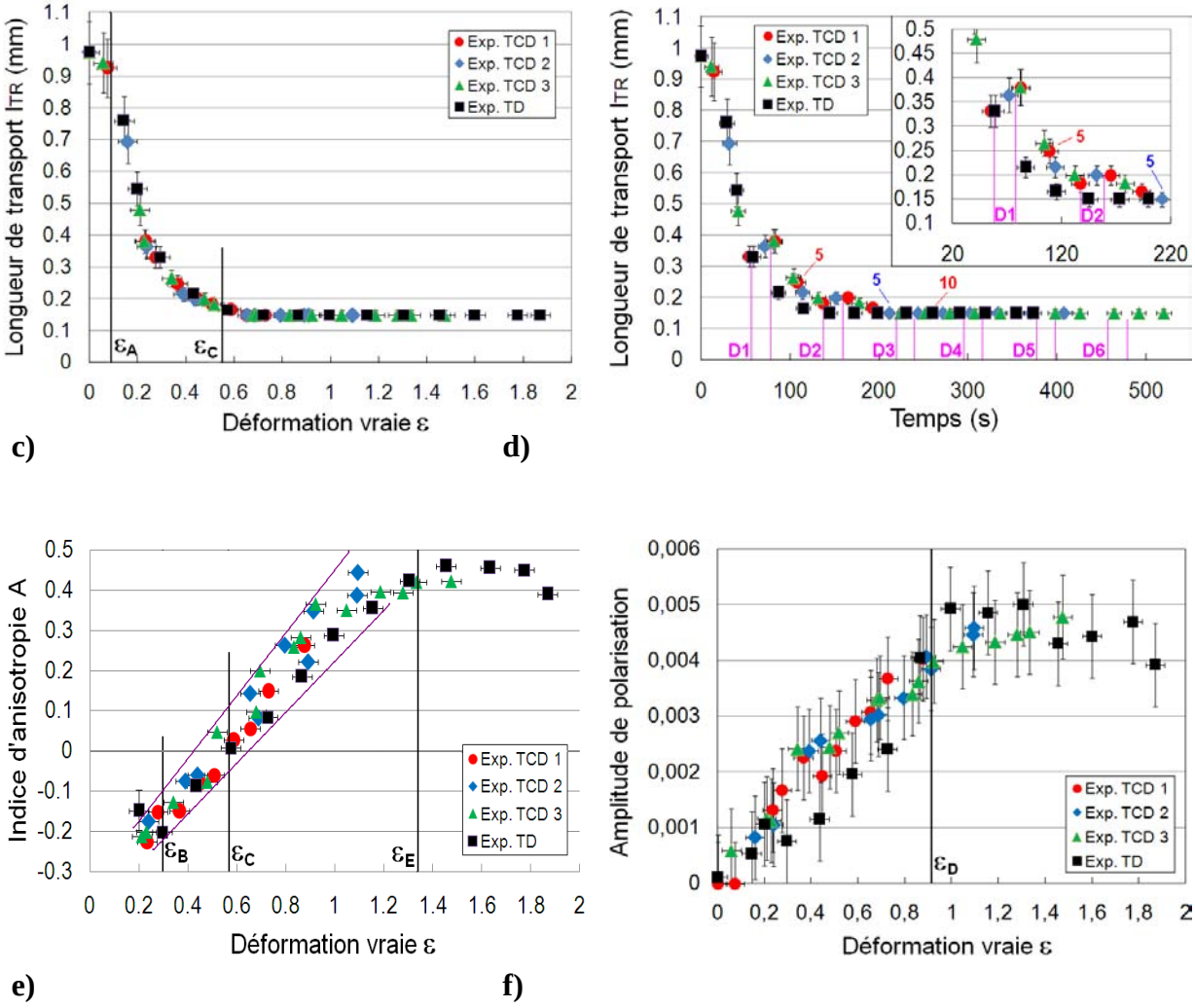


Fig. C.27 : Résultats IPSLT pour 3 expériences de traction avec 6 décharges : a) Déformation en fonction du temps ; b) Contrainte vraie ; c) Longueur de transport en fonction de la déformation ; d) Longueur de transport en fonction du temps ; e) Indice d'anisotropie ; f) Amplitudes de polarisation.

IV.2.5. Essais de fluage en contrainte

Dans un essai de fluage, le matériau est soumis "instantanément" à une contrainte constante (que nous noterons σ_0) maintenue dans le temps. En pratique, les éprouvettes sont le plus souvent soumises à une force constante et dans ce cas, la contrainte est alors supposée constante, à condition que la variation de la section de l'éprouvette soit très faible, ce qui n'est bien évidemment pas notre cas. Il nous est donc indispensable de réguler l'essai sur la contrainte réelle appliquée σ_0 ce qui est possible grâce à l'option "Voies Calculées" de la

nouvelle électronique MTS Flextest. La déformation vraie ε mesurée par vidéotraction permet à elle seule (même hypothèse sur le coefficient de Poisson qu'en partie B) de calculer en temps réel la contrainte vraie à partir de la mesure du capteur de force. Afin de couvrir un large spectre de déformations réalisées, nous avons décidé d'effectuer des essais de fluage à 20 MPa, 25 MPa, 30 MPa et 35 MPa et de laisser évoluer la déformation vraie ε au cours de ces différentes sollicitations pendant 24 heures. Notre idée est de mettre à profit la forte sensibilité de la technique IPSLT pour caractériser l'état microstructural du matériau lors de ce type d'essai. La figure C.28 regroupe les essais de fluage réalisés pour toutes les valeurs de σ_0 mentionnées précédemment. Nous observons deux phases distinctes: la phase de fluage primaire associée à un « régime transitoire » où la déformation varie de façon « exponentielle » et la phase de fluage secondaire pour laquelle la déformation semble varier linéairement en fonction du temps. Aucune phase de fluage tertiaire n'est observée, même après 24 heures de test. Force est de constater à propos de ces expériences, une grande disparité (non reproductibilité) des courbes obtenues.

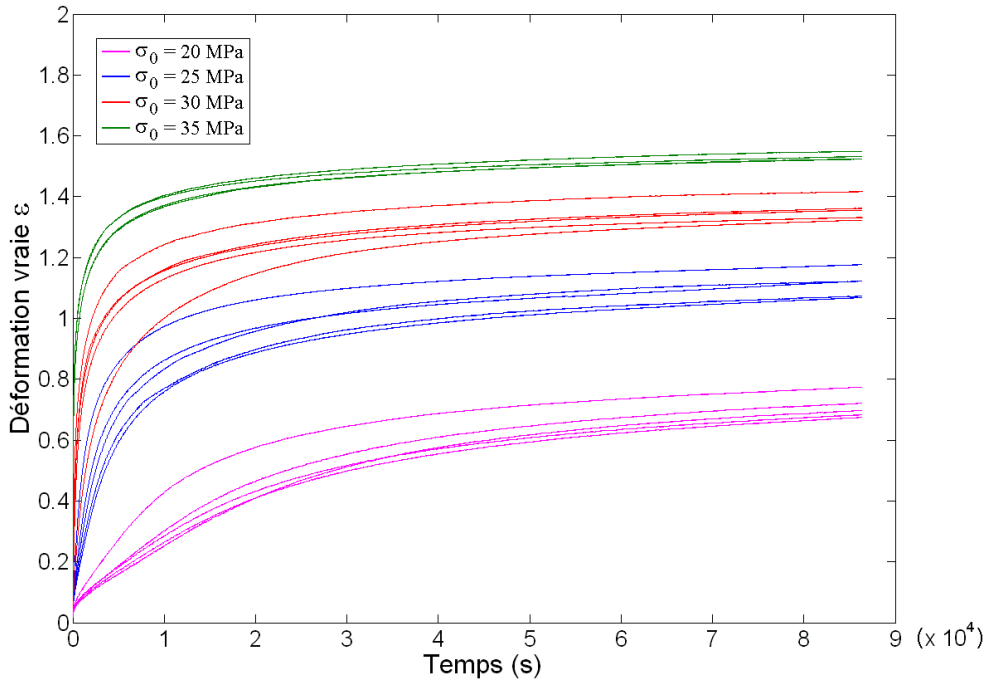


Fig. C.28 : Déformation vraie obtenue pour différents essais de fluage effectués à des valeurs de contrainte de 20 MPa, 25 MPa, 30 MPa et 35 MPa.

Après une analyse poussée en termes d'asservissement sur le signal de contrainte vraie qu'on ne détaillera pas ici, nous nous sommes rendu compte que cette disparité des résultats n'est pas due à une régulation déficiente. Cette non reproductibilité sur l'observable de déformation vraie peut provenir de différentes causes. Premièrement, lors d'un essai de traction régulé en contrainte vraie (ce qui revient au final à une régulation en déplacement de

traverse qui est la seule physiquement possible), nous n'agissons qu'à l'extrémité basse de l'échantillon et imposons son déplacement. En aucun cas, nous ne pouvons maîtriser les événements au sein d'un VER dans la section centrale de l'éprouvette, qui sont en fait très sensibles à la géométrie de l'éprouvette. La contrainte vraie sur laquelle on régule dépend de la force F qui est une grandeur vue comme globale qui ne caractérise pas réellement l'état local des déformations. Deuxièmement, le fait d'utiliser une idéalisation qui rend la contrainte vraie uniquement dépendante de la déformation longitudinale (pas d'exploitation de mesures de déformations transverses) engendre inévitablement un biais supplémentaire dans les mesures. En réalité, c'est ce dernier point qui compromet totalement l'asservissement tel que nous l'avons imaginé. En reprenant la formulation B.7 (redonnée ci-dessous) sur laquelle est basée la régulation, on peut montrer la corrélation directe entre les deux paramètres F et ε qui rend illusoire tout pilotage en contrainte vraie. En différenciant cette relation B.7, il vient l'équation C.24.

$$\sigma = \frac{F}{S_0}\exp(\varepsilon) \qquad \text{(Eq. B.7)}$$

$$d\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial F}dF + \frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}d\varepsilon \qquad \text{(Eq. C.24)}$$

Piloter en fluage revient à rendre $d\sigma = 0$, ce qui compte-tenu de la forme $\sigma(\varepsilon)$, conduit à :

$$\frac{dF}{F} = -d\varepsilon \qquad \text{(Eq. C.25)}$$

Il vient après intégration :

$$\ln(F) = -\varepsilon + cte \qquad \text{(Eq. C.26)}$$

En traçant ε en fonction de $\ln(F)$ (figure C.29), nous obtenons des droites qui nous confirment bien une véritable corrélation entre les deux grandeurs. La régulation à contrainte constante pose donc bien un problème puisque les paramètres ε et F n'évoluent pas indépendamment l'un de l'autre. Plusieurs "trajets" de régulation par la boucle P.I.D de la machine sont donc possibles qui conduisent tous à garantir l'objectif de valeur de contrainte constante.

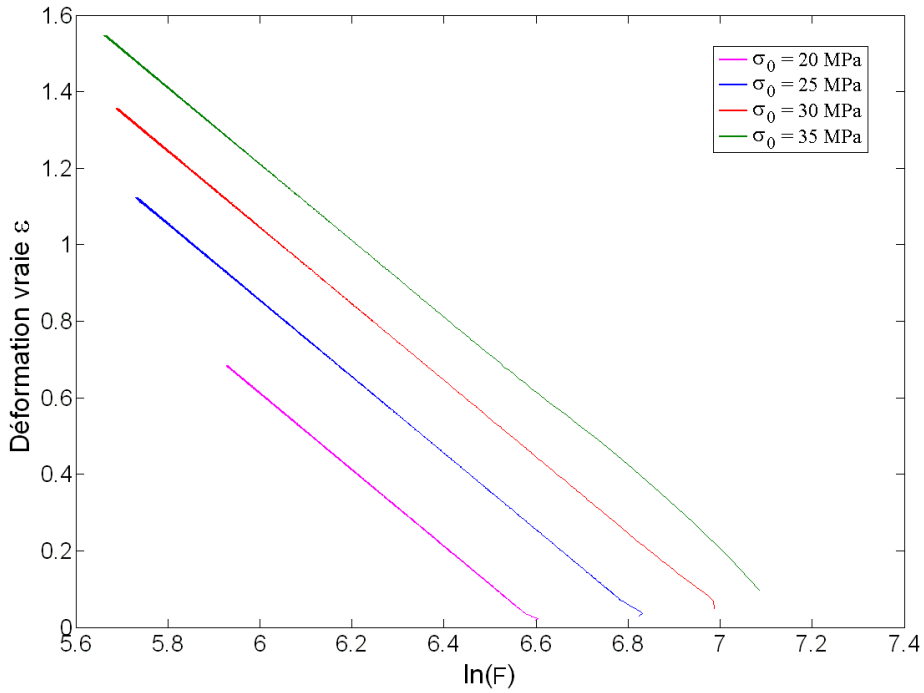


Fig. C.29 : Tracé de la déformation vraie en fonction du logarithme népérien de la force pour des niveaux de contrainte vraie de 20 MPa, 25 MPa, 30 MPa et 35 MPa.

Concernant les mesures issues du transport de lumière polarisée, nous avons tout d'abord profité de cet effet de régulation pour vérifier que la longueur de transport reste bien pilotée par le seul niveau de déformation. Pour deux expériences effectuées au même niveau de contrainte mais qui ne sont pas reproductibles (cf. figures C.30a et C.30b reportant respectivement la déformation vraie ainsi que le signal de force relatifs à chaque essai) nous obtenons bien (figure C.30c), deux courbes $l_{TR}(\varepsilon)$ confondues. Un zoom réalisé dans la première heure de l'essai (figure C.30d reportant $l_{TR}(t)$) montre que la technique est très sensible à l'existence d'un écart en déformation $\Delta\varepsilon(t)$.

Si l'on s'attache maintenant à analyser des essais effectués à différents niveaux de contrainte et pour lesquels des effets cinétiques non linéaires sont clairement visibles sur la réponse en déformation (figure C.31a), on vérifie également que la longueur de transport (figure C.31b) reflète bien ces cinétiques. A contrainte faible par exemple, le régime de déformation en fluage secondaire n'est pas atteint, et pour la valeur de déformation $\varepsilon = 0.55$, la valeur de la longueur de transport n'a toujours pas atteint sa valeur de saturation contrairement aux essais en traction simple à vitesse de déformation constante.

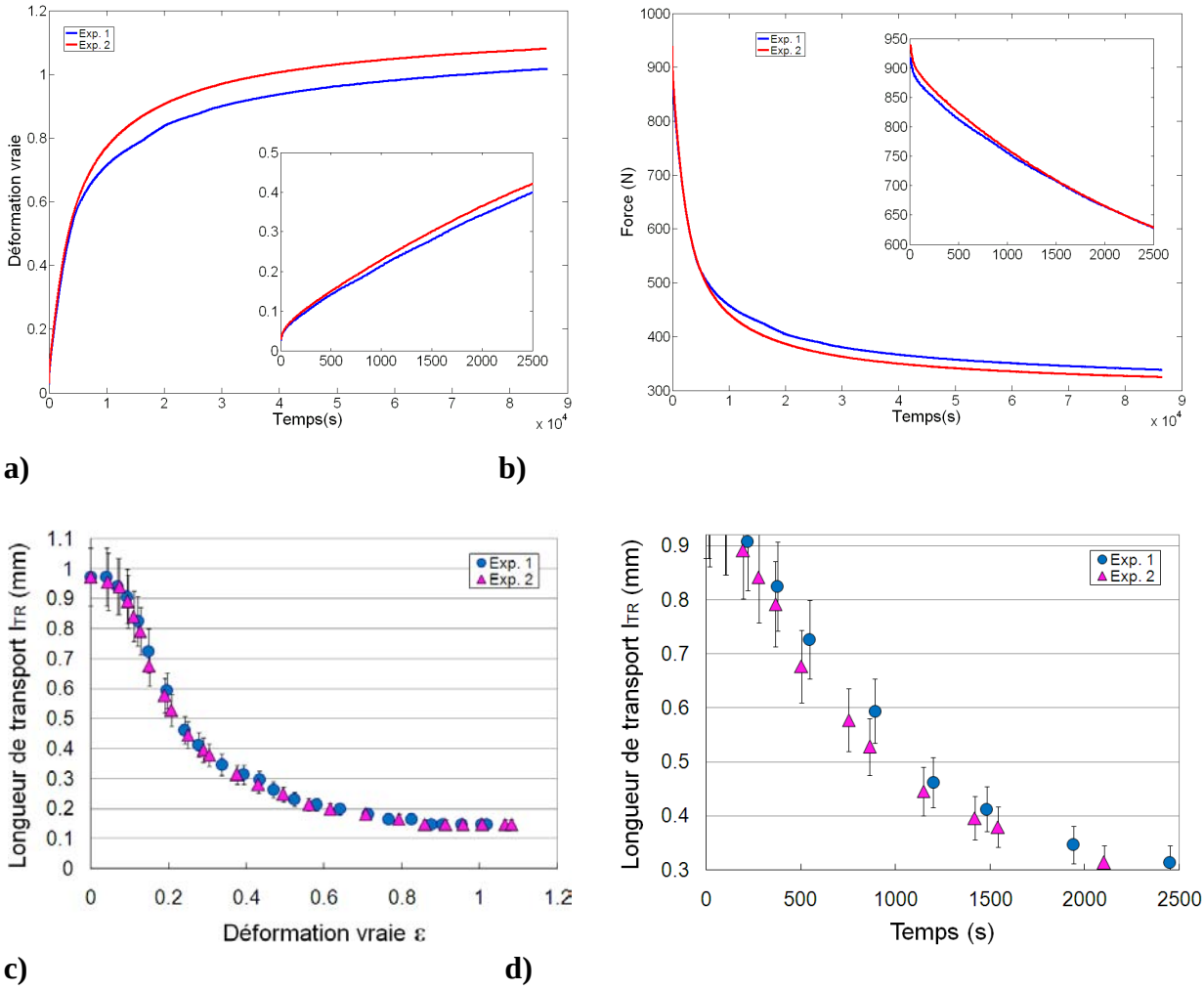


Fig. C.30 : Déformation vraie (a)), force (b)), longueur de transport (d)) en fonction du temps et longueur de transport en fonction de la déformation vraie (c)) pour deux expériences de fluage à 25 MPa.

Les courbes correspondant aux mesures d'anisotropie (figure C.31c) et de taille d'objets (figure C.31d) sont également données ici à titre indicatif mais compte-tenu des niveaux de précision de la technique, ne permettent pas de tenir de discussion pertinente. Tout au moins pouvons nous risquer le commentaire selon lequel pour la contrainte la plus faible le fluage secondaire pourrait correspondre au déclenchement de la phase de fibrillation (correspondant à un indice d'anisotropie positif, tel que caractérisé par cette technique). Le signal de polarisation semblerait montrer également que pour des cinétiques de déformation très lentes, la microstructure produise des objets de plus grande taille.

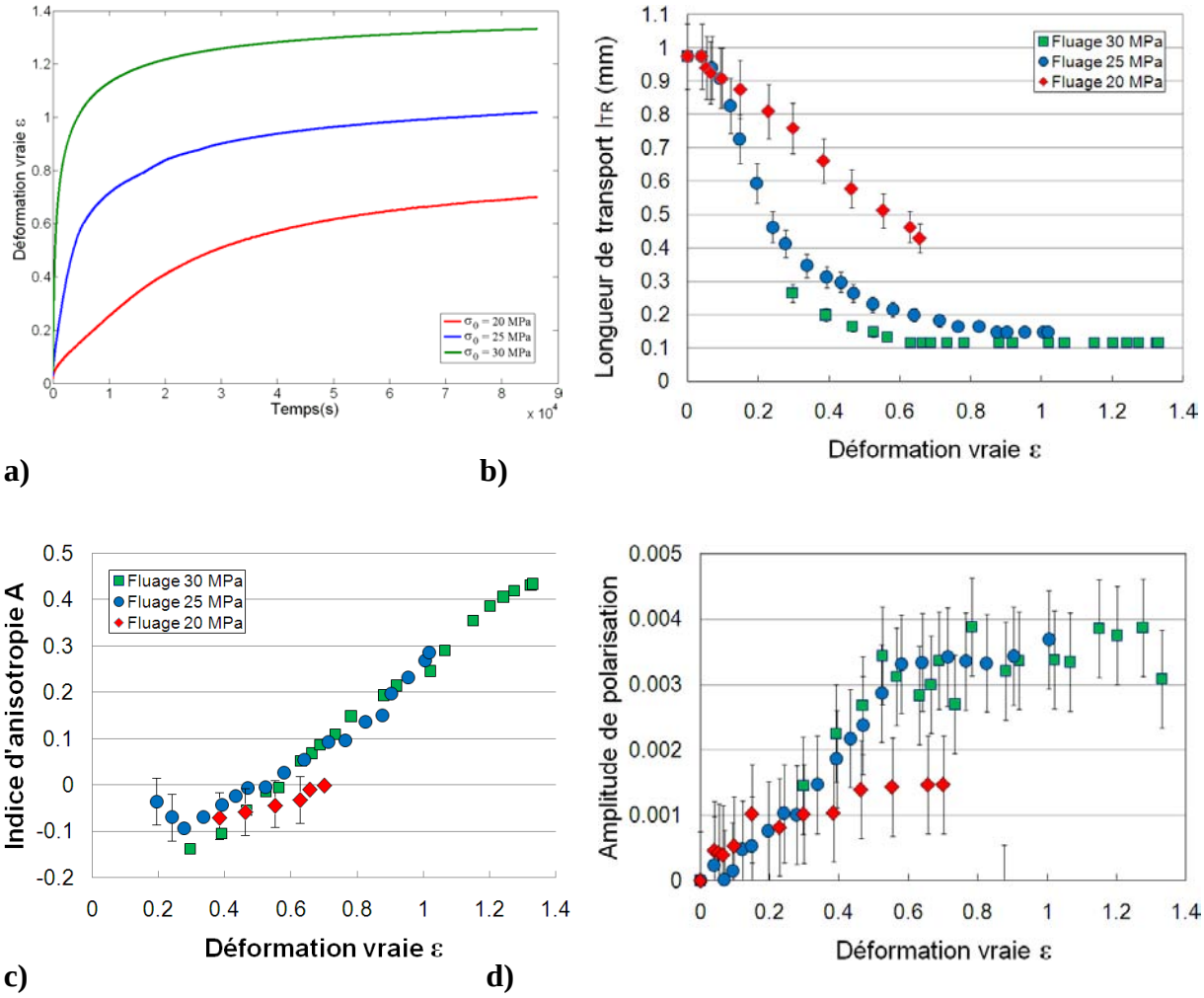


Fig. C.31 : a) Déformation vraie en fonction du temps ; longueur de transport (b)), indice d'anisotropie (c)) et amplitude de polarisation (d)) en fonction de la déformation vraie pour trois expériences de fluage à 20, 25 et 30 MPa.

V. Conclusion

Nous venons de présenter l'ensemble des résultats concernant le transport de lumière et de polarisation dans un polymère semi-cristallin soumis à un essai de traction. Nous avons montré que la technique IPSLT était capable de caractériser l'état de la microstructure au fur et à mesure de la déformation mais également de nous procurer des informations intéressantes liées aux mécanismes d'endommagement. Dans cette perspective, l'analyse des éléments M_{11}, M_{12} et M_{21} des matrices de Mueller expérimentales a permis la production d'observables tel que:

- la longueur de transport $l_{TR}(\varepsilon)$ quantifiant l'état du blanchiment du matériau ;

- l'indice d'anisotropie du milieu $A(\varepsilon)$ dont l'évolution est indicatrice d'événements tels que le développement de la structure fibrillaire ;

- l'ordre de grandeur du diamètre moyen des diffuseurs $D(\varepsilon)$ présents dans le matériau lors de son état fibrillaire.

Enfin, après analyse des résultats, seule l'hypothèse de la diffusion de la lumière par une phase cristalline dans un environnement amorphe reste envisageable, montrant bien que le blanchiment du matériau serait imputable à d'autres événements que le phénomène de cavitation.

Nous rappelons toutefois que la démarche adoptée ici est discutable dans la mesure où au sein d'un matériau polymère solide sollicité en traction, la dispersion de la lumière est assurée par des objets, dont le caractère anisotrope, la taille et la répartition ne correspondent pas à la situation idéalisée ayant permis de construire la théorie de Mie. Nous pourrions bien entendu étendre la modélisation en prenant en compte l'anisotropie des diffuseurs, la polydispersité du milieu, …etc, au prix de nouvelles hypothèses contestables et de difficultés mathématiques considérables. Nous pensons cependant avoir exposé ici une base suffisante nous permettant d'obtenir des résultats déjà intéressants par rapport à nos objectifs métrologiques.

Mentionnons par ailleurs que comme toute technique d'investigation microstructurale menée par une sonde de type rayonnement, les résultats obtenus sont très indirects. Dans le cas d'un matériau constitué de différentes phases mais qui coexistent sous un même état (solide), ces derniers sont produits par une interaction du rayonnement avec des objets non définis et pouvant varier avec la longueur d'onde utilisée (contrastes d'indices de réfraction dans le cas de la lumière, contrastes de densité électronique dans le cas de rayonnements X). Nous précisons néanmoins que l'équipe compte se fournir prochainement d'un laser accordable en longueur d'onde. L'ensemble des résultats issus de différentes expériences, chacune réalisée à une valeur de longueur d'onde différente (en restant dans le domaine visible) nous permettrait de discriminer la valeur du paramètre optique m et donc d'accroître significativement la pertinence des résultats en termes de taille et de fraction volumique. Cependant, toujours est-il qu'une seule technique, si elle rend bien compte d'un certain type de comportement à une certaine échelle, ne permet néanmoins pas d'asseoir fermement le scénario des circonstances qui y ont conduit. Seule la complémentarité entre différentes techniques peut permettre d'élaborer un scénario continu pouvant expliquer les différentes phases par lesquelles passe la matière aux différentes échelles de sous-structuration. Ne serait-ce qu'au sujet de la nature imprécise des diffuseurs décelés par la technique IPSLT et des phénomènes de cavitation que nous ne détectons pas ici, nous voulions fortement que ce travail de thèse ne s'affranchisse pas d'une corroboration expérimentale ainsi que d'un complément d'informations obtenus par le biais d'investigations supplémentaires de microtomographie sous rayonnement X, menées sur synchrotron qui font l'objet de la partie suivante.

PARTIE D

Caractérisation de la microstructure du PEHD par tomographie X sur synchrotron

I. Introduction et contexte

Parmi les techniques permettant d'explorer l'intimité de la matière, celles basées sur l'utilisation de rayonnements pénétrants comme les rayonnements X sont très utilisées en science des matériaux. La tomographie X plus particulièrement permet de se faire une image directe de la structure tridimensionnelle d'objets (équivalent du scanner en médecine). Cette image est produite suite à la mise en œuvre d'algorithmes dits "de reconstruction" qui sont appliqués à des mesures d'intensité transmise faites dans un grand nombre de plans de coupe distribués angulairement. L'intensité transmise est en effet proportionnelle aux contrastes de densité électronique d' "objets" présents dans la microstructure. C'est une technique non intrusive qui présente donc l'avantage de pouvoir interpréter l'organisation microstructurale d'un matériau à une échelle donnée, sans recourir à de réelles découpes matérielles. En offrant des images directes de la microstructure, la tomographie n'est pas sujette aux difficultés de type artefact liées à un traitement post-mortem et à un éventuel conditionnement des matériaux observés (comme les traitements de surfaces et/ou attaques chimiques en imagerie électronique à balayage). Grâce à cette technique d'imagerie 3D, il est maintenant possible de "révéler" l'architecture interne de la matière (présence de défauts, identification de sous-structures internes et analyse de leur forme, position…etc.

Les résultats déjà obtenus par la technique IPSLT (partie C) montrent la présence de plusieurs mécanismes de déformation ainsi que l'apparition de structures anisotropes. Ils s'opposent à l'idée que le blanchiment du matériau puisse être dû à un phénomène de cavitation à l'échelle mésoscopique. En utilisant une technique alternative (autre rayonnement) mais sondant la matière à la même échelle (ordre du micromètre), on souhaite vérifier si l'ensemble des résultats observés sont confirmés. Précisons tout de même qu'à l'origine (i.e. en l'absence des résultats obtenus par la technique IPSLT) l'objectif principal ayant motivé la rédaction d'un proposal d'accès à la ligne synchrotron TOMCAT[1] à la Swiss Light Source[2] était de voir (et le cas échéant de caractériser) un phénomène de cavitation à l'échelle mésoscopique.

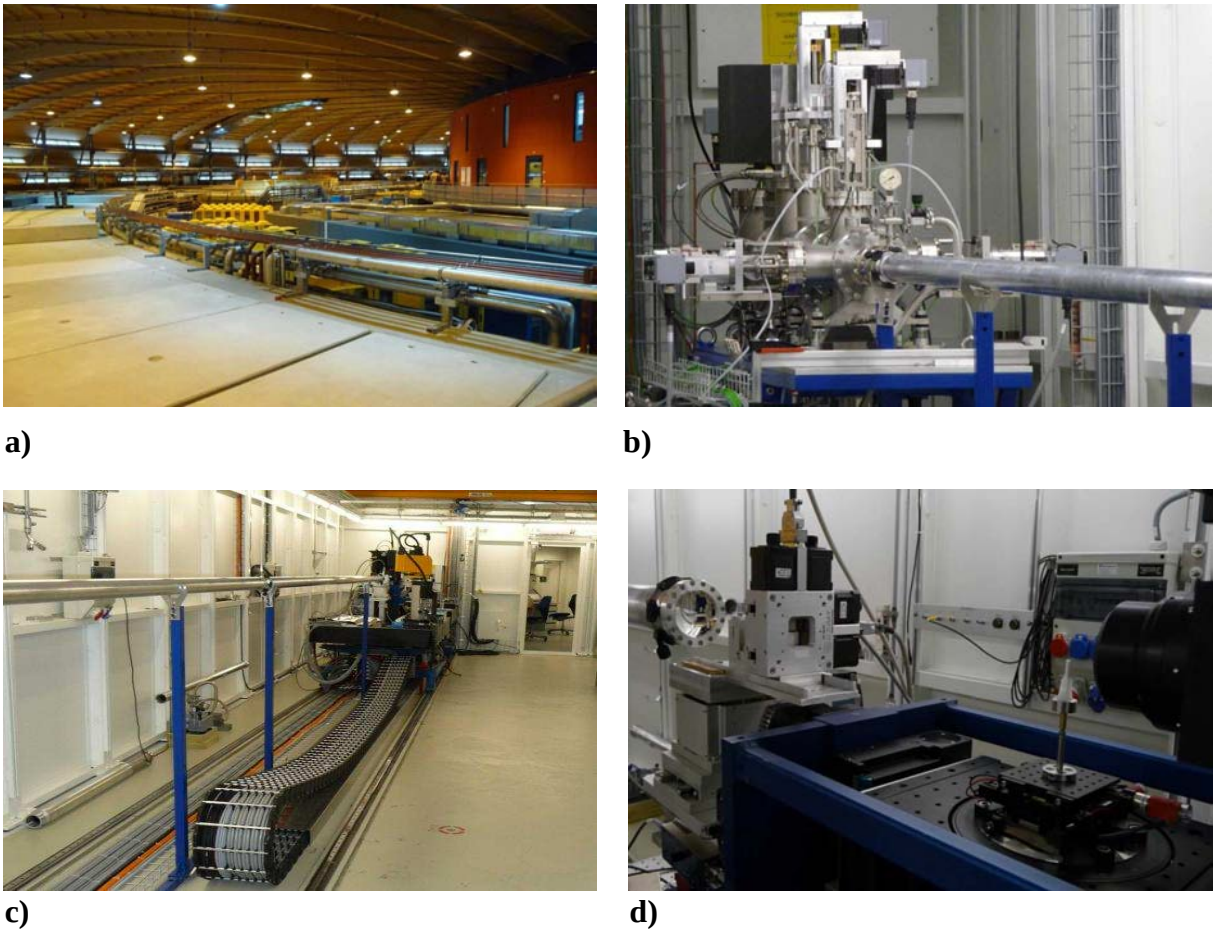
II. Principe de la microtomographie

II.1. Caractéristiques techniques de la ligne TOMCAT

Un super aimant de courbure achemine à la station le rayonnement polychromatique provenant de la boucle du synchrotron. L'énergie et la longueur d'onde des rayons X sont

[1] TOMCAT (TOmographic Microscopy and Coherent rAdiology experimenTs)-Mise en service septembre 2005.
[2] Synchrotron suisse installé au sein de l'Institut Paul Scherrer (P.S.I.) à Villigen.

ajustées par un monochromateur à double cristal multicouche (DCMM) situé à environ 7 m de la sortie de l'anneau. Ce monochromateur permet d'accepter une grande divergence angulaire (2 mrad par 0.6 mrad). Les expériences ont été réalisées à un niveau énergétique d'environ 10 keV, assurant un flux de 5.10^{12} photons par seconde et par mm². Le faisceau sonde offre une section de 53 µm par 16 µm. L'échantillon testé est disposé dans un support couplé à une plateforme assurant une translation dans chaque direction de l'espace (précision 1 µm) et une platine goniométrique autorisant une vitesse de rotation de 360° par seconde. Après interaction avec l'échantillon, les rayons X sont collectés par un système de détection (mesure en transmission), constitué d'un microscope optique (grossissements de 1.25 à 20 fois) et d'une caméra CCD 14 bits de 2048 x 2048 pixels. Un grossissement ×20 a été utilisé, permettant d'obtenir la plus grande résolution possible, de sorte qu'un pixel (ou voxel) a une dimension caractéristique (pitch) de 0.38 µm (le champ de vue est alors de 0.75 mm par 0.75 mm). Avec une telle résolution, des objets dont la taille est supérieure à environ 1 μm^3 peuvent ainsi être décelés et caractérisés. La figure D.1 représente une vue de l'anneau synchrotron (a) ainsi que les différents composants de la ligne TOMCAT (b,c,d).



a) **b)**

c) **d)**

Figure D.1 : a) Architecture interne du synchrotron ; b) Acheminement des rayons-X au-delà du super aimant de courbure ; c) Corridor de 7 m de long acheminant le faisceau jusqu'à l'échantillon ; d) (De gauche à droite) monochromateur, filtres, porte-échantillon et détecteur.

II.2. Procédure de reconstruction des stacks d'image

Le principe de tomographie (« Computarized Tomography » (CT)) permet, par le biais de techniques de contraste de phase et d'algorithmes mathématiques développés par les ingénieurs de ligne à SLS, une reconstruction d'images 3D cartographiant les variations de niveau d'absorption du rayonnement et donc de densité de matière. Pour cela, 2048 relevés d'intensité (réalisés verticalement sur 2048 pas) qu'on appelle « sinogrammes » sont obtenus au moyen de 1501 projections réparties sur un secteur angulaire total de 180°. Une reconstruction cartésienne permet ensuite d'obtenir un volume cubique d'images, de taille 2048 x 2048 x 2048 pixels. La numérisation peut se faire sur 8 bits (256 niveaux de gris) ou 16 bits. L'échantillonnage est assuré par un filtre numérique de type Parzen. En ce qui concerne le traitement de ces données, un domaine de 500 x 500 x 500 pixels a été systématiquement extrait du cœur du cube de 2048^3 pixels, afin de s'abstraire d'une part, de tous les effets de reconstruction parasites sur les bords et d'autre part, d'une manipulation extrêmement lourde des données sur le plan des temps de calcul. L'objectif est de caractériser les objets (taille? organisation?) qui sont responsables des contrastes de densité/absorption auxquels ce procédé de microtomographie est sensible. L'analyse proprement dite des images peut être effectuée par deux procédures distinctes. Les images brutes seront d'abord analysées en intensité réelle (plans de coupe perpendiculaires aux directions "horizontales" (x,y) et verticale z (celle correspondant à l'axe de traction). Un second traitement basé sur l'utilisation de la transformée de Fourier rapide (FFT) permet d'aboutir à d'autres informations structurales (corrélations de paires). La figure D.2 schématise la procédure expérimentale de microtomographie depuis l'acquisition des données jusqu'à leur traitement.

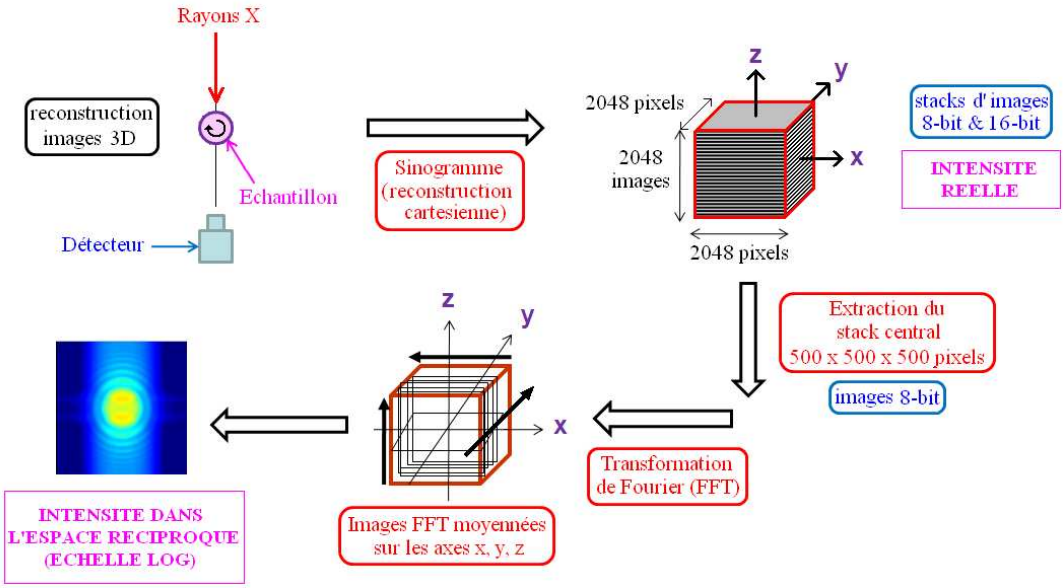


Figure D.2 : Représentation schématique de la procédure expérimentale de microtomographie et du traitement des images obtenues.

III. Préparation des échantillons pour la microtomographie

Les 14 échantillons de PEHD ($A_{//}$) issus des expériences TR0 ont été analysés. On rappelle que ces échantillons ont été étirés à vitesse de déformation constante jusqu'à des valeurs de déformation maximales prédéfinies (de $\varepsilon_T = 0$ à $\varepsilon_T = 1.8$) puis ramenés à contrainte nulle. Les éprouvettes avaient été maintenues en relaxation à cet état de contrainte nulle pendant une vingtaine de minutes, avant d'être définitivement enlevées de la machine de traction puis stockées. Ce protocole a été choisi afin de minimiser au mieux les effets de relaxation. Malgré cela et étant donné que les expériences de microtomographie (post-mortem) ont eu lieu environ un mois après les tests mécaniques, il est nécessaire de tenir compte d'une poursuite des effets relaxationnels engendrent une recouvrance en déformation. Heureusement, grâce aux taches encore présentes sur certains échantillons, il a été possible le jour de l'expérience de tomographie de réaliser à nouveau une mesure approchée de la déformation vraie (cette valeur corrigée est notée ε_M par la suite). Le tableau D.1 donne les correspondances entre ces différentes déformations et on peut s'apercevoir par exemple que la différence entre ε_M et ε_F est de l'ordre de 0.3 pour l'échantillon ayant été le plus déformé ($\varepsilon_T = 1.8$) et que cette différence diminue pour les échantillons moins étirés. La discussion et l'interprétation des résultats issus des expériences de microtomographie se feront en considérant les valeurs ε_M (et ε_T) plutôt que les valeurs ε_F.

Echantillon	ε_T	ε_F	ε_M
1	0	0	0
2	0.12	0.03	0.02
3	0.20	0.07	0.06
4	0.30	0.12	0.10
5	0.40	0.19	0.15
6	0.50	0.27	0.22
7	0.60	0.35	0.28
8	0.70	0.44	0.35
9	0.90	0.64	0.51
10	1.10	0.84	0.67
11	1.30	1.06	0.85
12	1.50	1.29	1.03
13	1.65	1.47	1.18
14	1.80	1.65	1.32

Tableau D.1 : Valeurs des déformations vraies ε_T, ε_F, ε_M pour chaque échantillon déformé.

En ce qui concerne la préparation des échantillons, les éprouvettes étirées ont été coupées transversalement à environ 4 mm au dessus de la zone centrale où la striction intervient et où les mesures de déformation vraie ont été effectuées. Ensuite, certaines d'entre elles (faibles déformations-gros diamètre) ont été usinées par tournage à très faible vitesse (afin de limiter les échauffements) jusqu'à obtenir une section circulaire avec un diamètre d'environ 3 mm. Les échantillons fortement étirés n'ont pas subi cet usinage. La figure D.3 présente un échantillon mis en place sur la plate-forme devant la caméra.



Figure D.3 : Photographie d'un échantillon de PEHD mis en place sur la plate-forme, devant le détecteur. L'axe vertical z correspond à l'axe de traction.

IV. Résultats

IV.1. Analyse des images en intensité réelle

Dans cette partie, on étudie la distribution des niveaux de gris des images 8-bits en fonction de la déformation finale corrigée (ε_M) des échantillons étirés. La figure D.4 donne l'exemple d'une image brute 2048 x 2048 pixels issue du cube initial reconstruit et prise dans la direction perpendiculaire à l'axe de traction. Ce cas est représentatif de l'échantillon 14, le plus déformé ($\varepsilon_M = 1.32$). Comme mentionné précédemment, le champ de vue est plus petit que les dimensions de l'échantillon (frontières Matériau/Air hors champ). En l'absence de

repère précis basé sur le contraste marqué aux limites du domaine scanné, le traitement des sinogrammes fait appel à une intervention d'ajustement approximative de la part de l'opérateur. La conséquence en est la présence d'un artéfact de reconstruction visible sur la figure D.4 sous la forme d'un anneau centré plus ou moins sur l'axe vertical de rotation de l'échantillon. Pour se mettre à l'abri d'une perturbation des données liées à la présence de cet anneau, des stacks de 500 x 500 x 500 pixels ont été extraits au cœur du volume scanné pour fournir l'information que nous avons traitée.

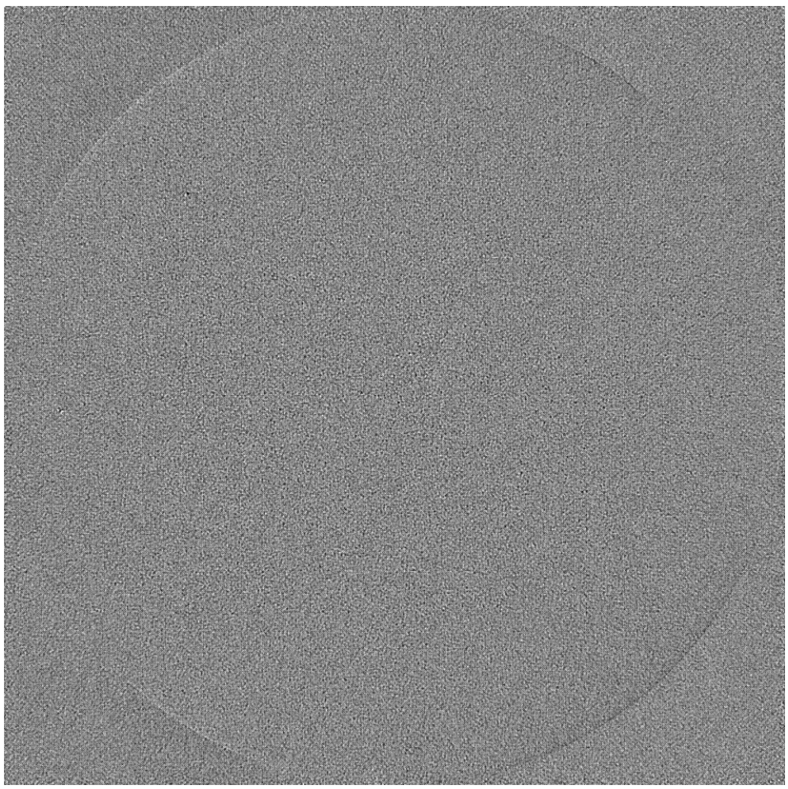
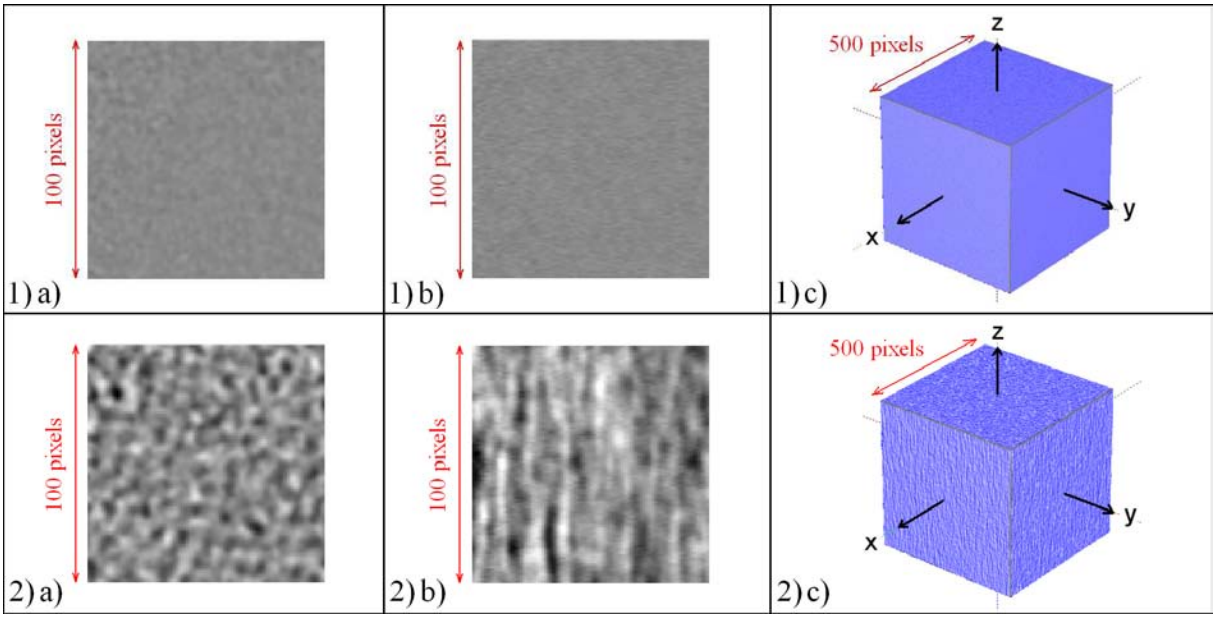


Figure D.4 : Image brute de taille 2048 x 2048 pixels prise dans la direction perpendiculaire à l'axe de traction (échantillon le plus déformé ($\varepsilon_M = 1.32$));

Les figures D.5.1 (associée à l'échantillon 1, $\varepsilon_M = 0$) et D.5.2 (associée à l'échantillon 14, $\varepsilon_M = 1.32$) représentent des images de 100 x 100 pixels (pour plus de visibilité) prises perpendiculairement (a) puis parallèlement à l'axe de traction (b) et des volumes de 500 x 500 x 500 pixels extraits au coeur des cubes originaux correspondants (c). Une comparaison visuelle entre les deux images des figures D.5.1 et D.5.2 révèle des changements significatifs justifiant une analyse de l'évolution des niveaux de gris au cours de la déformation.



D.5.1a: image tomographique de l'échantillon 1 ($\varepsilon_M = 0$) observée perpendiculairement à l'axe de traction (100 x 100 pixels) ; D.5.1b: image tomographique de l'échantillon 1 observée parallèlement à l'axe de traction (100 x 100 pixels) ; D.5.1c: volume extrait de 500 x 500 x 500 pixels correspondant à l'échantillon 1. D.5.2(a,b,c) : mêmes représentations mais pour l'échantillon 14 ($\varepsilon_M = 1.32$).

Dans un premier temps, on récupère la distribution des niveaux de gris de chacune des 500 images prises dans les trois directions x, y et z. Ensuite, pour chaque direction, on calcule la moyenne de ces 500 distributions. L'histogramme représentatif de cette distribution des niveaux de gris se révèle être de forme gaussienne monomodale, quelque soit la direction analysée et le niveau de déformation. Sur la figure D.6 sont représentés les histogrammes normalisés par l'intensité maximale correspondant à la distribution initiale des niveaux de gris pour l'échantillon non déformé ($\varepsilon_M = 0$). La première remarque est que ces histogrammes restent toujours parfaitement symétriques et centrés sur la même valeur. Cela signifie que globalement, le niveau d'absorption moyen dans l'échantillon reste inchangé, quelque soit l'état de déformation de l'échantillon. La seconde observation que l'on peut faire est l'affaissement de ces histogrammes normalisés avec la déformation concomitant à un élargissement de la distribution. Ce phénomène évolue rapidement avec les premiers niveaux de déformation atteints puis présente une saturation à partir d'une déformation voisine de $\varepsilon_M = 0.51$.

Ces informations se retrouvent sur la courbe donnée en figure D.7 qui représente l'évolution des maximums des gaussiennes normalisées (par la suite, on notera Pg_M l'intensité maximale de la gaussienne considérée) ainsi que l'évolution des écarts-types. Ces grandeurs, identifiées sur les courbes, évoluent bien dans un rapport inverse conformément à la fonction densité de probabilité de la distribution normale. Nos avons reportés ces courbes

pour les deux valeurs de déformation ε_F et ε_M, de façon à faire apparaître le « shift » produit pendant la durée séparant les expériences mécanique et de tomographie X. On remarque que la valeur unitaire de l'amplitude Pg_M à l'état non déformé décroît subitement aux petites déformations pour finalement se stabiliser après la valeur de déformation $\varepsilon_M = 0.51$.

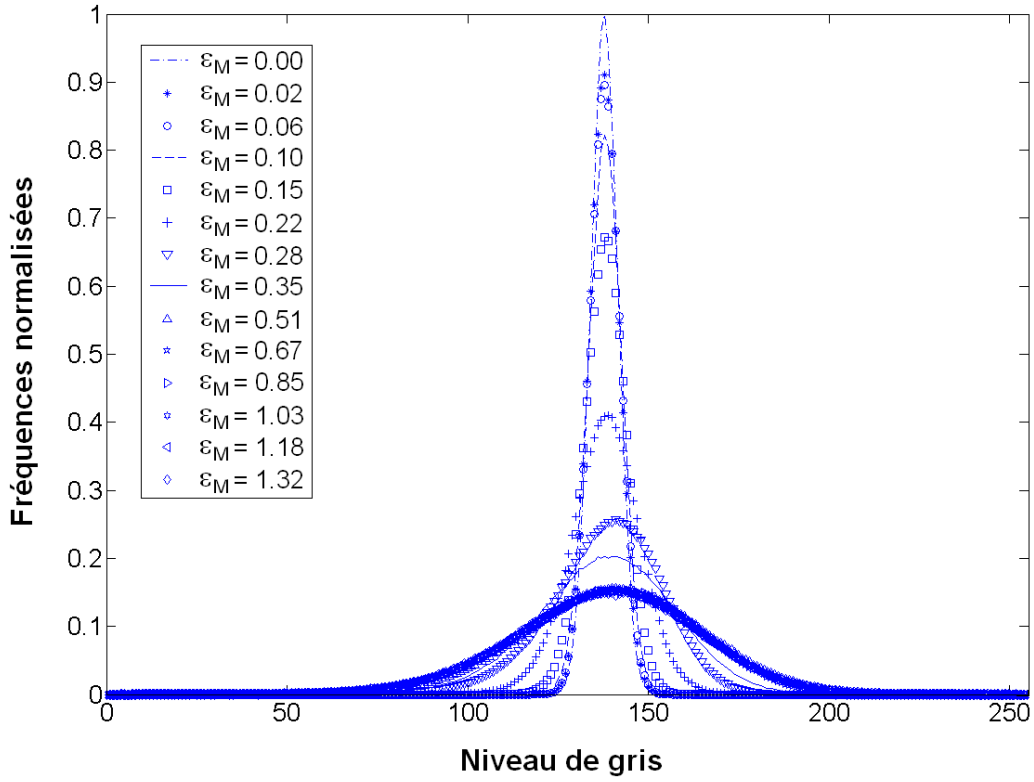
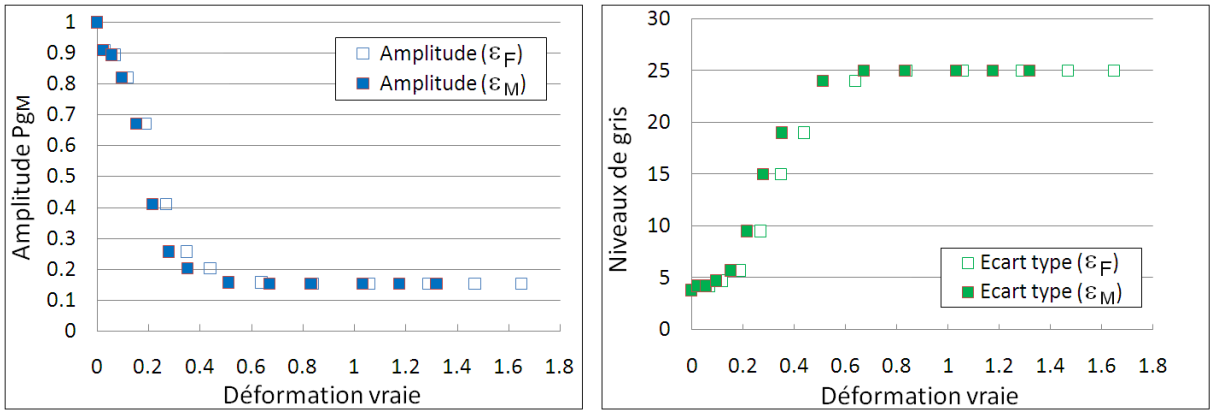


Figure D.6 : Distribution des niveaux de gris des images en intensité réelle en fonction de ε_M .



a) **b)**

Figure D.7: a) Amplitude des histogrammes de distribution des niveaux de gris en fonction de ε_F (valeur de travail non corrigée) et ε_M (valeur corrigée). b) Ecart-type des histogrammes en fonction de ε_F et ε_M .

Ce type de comportement rappelle fortement celui observé pour la longueur de transport des photons dans le matériau, mesurée in-situ au cours de la déformation. Une comparaison entre ces deux techniques s'impose alors. Si l'on trace $l_{TR}^{\ N}(\varepsilon_M) = l_{TR}(\varepsilon_M) / l_{TR}(\varepsilon_M = 0)$, la longueur de transport normalisée par rapport à celle déterminée à l'état non déformé, on constate que les deux grandeurs suivent effectivement la même évolution (figure D.8). En sachant que les niveaux de gris sont directement reliés aux contrastes d'absorption des rayons X, leur changement reflète une évolution de l'état de la microstructure en termes de densité et la corrélation entre ces contrastes de densité et le blanchiment caractérisé par la technique IPSLT est manifeste.

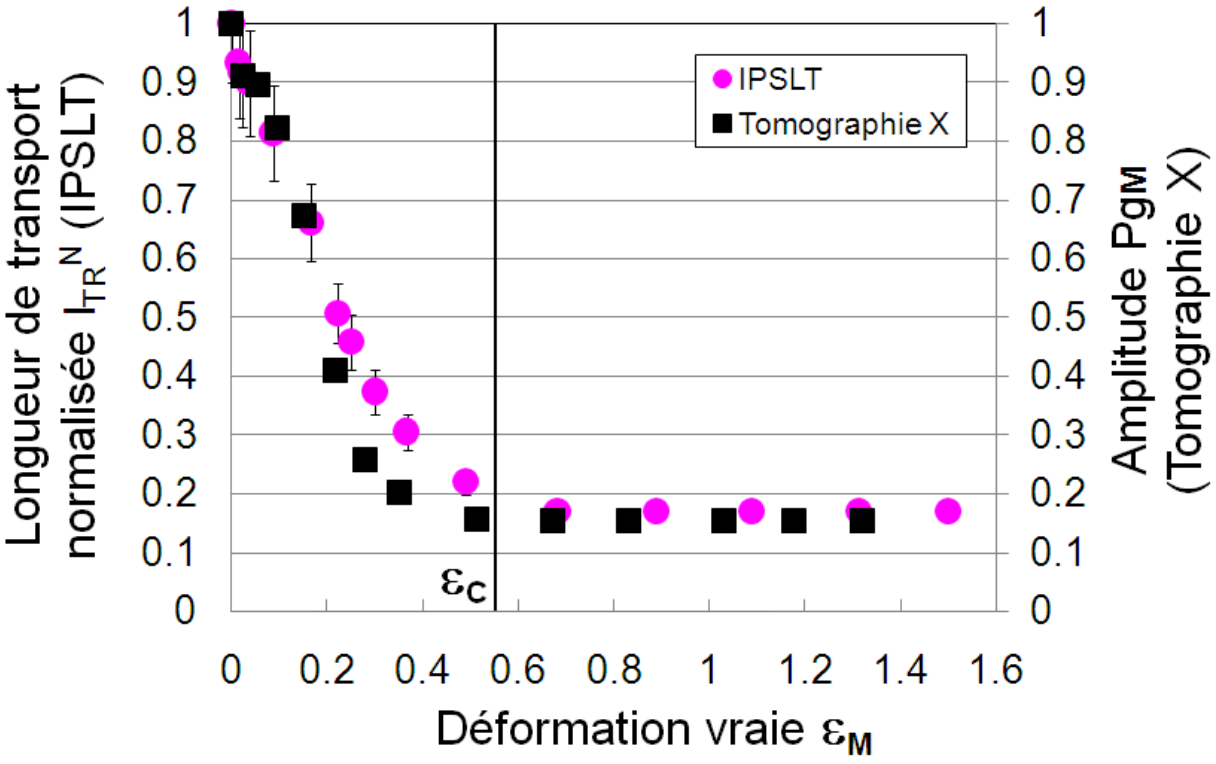


Figure D.8 : Comparaison des résultats obtenus par la technique IPSLT (longueur de transport normalisée $l_{TR}^{\ N}$) et par tomographie aux rayons X (amplitude Pg_M).

L'intensité des maximums des gaussiennes Pg_M est maximale pour l'état non déformé et varie peu jusqu'à ce que ε_M atteigne la valeur de 0.06, c'est-à-dire pour les échantillons n'ayant pas passé la limite élastique. On obtient dans ce cas là, des niveaux de gris extrêmement proches les uns des autres, ce qui correspond à l'impression visuelle donnée par les images de gris quasi-uniforme. A cette échelle, la matière apparaît donc comme bien homogène. Ensuite, on note une baisse drastique Pg_M pour des valeurs comprises entre $\varepsilon_M = 0.06$ et $\varepsilon_M = 0.51 \approx \varepsilon_C$ (déformation correspondant à la fin du plateau du régime plastique observé sur la courbe déformation vraie-contrainte vraie). On assiste donc à l'apparition d'un contraste d'absorption (donc de densité), révélateur d'une transformation de

la configuration initiale homogène avec apparition de structures qui finissent par s'orienter fortement (figure D.5.2c). Ce genre de structures a déjà été observé pour le PEHD sur des images AFM [LI 03]. Le développement de telles structures peut expliquer l'apparition du blanchiment de l'échantillon lorsque les histogrammes s'effondrent pour des déformations au delà de $\varepsilon_M = 0.06$. Le fait que les gaussiennes s'élargissent en gardant la même médiane implique un phénomène de ségrégation aboutissant (i) à la formation d'entités présentant une plus faible densité (pouvant correspondre par exemple à l'apparition de microcavités à l'échelle nanométrique dans la phase amorphe); (ii) à un phénomène concomitant produisant des structures de plus forte densité. Sans pour autant avoir d'idée claire sur la nature des structures développées qui rompent l'organisation très homogène du matériau initial, il est remarquable de noter que ces phénomènes procèdent de manière très équilibrée (symétrie des histogrammes). Pour des valeurs de déformation supérieures à $\varepsilon_M = 0.51$, les amplitudes Pg_M n'évoluent plus. Cela reste en accord avec les résultats obtenus par la technique IPSLT où l'on avait conclu que la stabilisation de la longueur de transport montre qu'une fois que l'étape de fibrillation survient, toutes les phases diffusant la lumière sont établies et ne sont plus qu'étirées le long de l'axe de traction (effet de pure polarisation géométrique dans l'axe d'étirement).

Il doit être également précisé que ces expériences de microtomographie n'ont donné aucune preuve de cavitation dans le PEHD étudié, du moins à l'échelle mésoscopique. Compte-tenu de la sensibilité du dispositif de tomographie de la ligne TOMCAT, des cavités dont le volume est supérieur à 1 μm^3 (correspondant donc à environ 9 pixels) auraient été très facilement détectées. La figure D.9a permet d'illustrer le cas de la reconstruction en intensité réelle d'un échantillon où une énorme cavité était présente (probable défaut initial de fabrication). Le très fort contraste d'absorption se traduit par des pics d'intensité aux extremas de l'histogramme (voir les fréquences pour les niveaux de gris 0 et 255 sur la figure D.9b). Ce cas fut isolé. Traduits en niveaux numériques, les écart-type des distributions sont de l'ordre de 4 aux petites déformations et de 25 pour les états très déformés. Aucun pixel ne s'est révélé "porteur" d'un niveau de gris nul caractéristique d'une absorption nulle (figure D.6). Comme malgré cette observation, les échantillons ont une couleur blanche persistante (et en apparence inchangée visuellement), on peut en déduire que le blanchiment consécutif à la déformation de notre PEHD n'est pas lié à la formation de cavités de tailles supérieures à 1 µm. Sur la base de ces seuls résultats, on pourrait aussi imaginer que le phénomène de cavitation puisse exister dans nos échantillons mais avec des distributions de tailles sub-micrométriques comprises entre 100 nm et 1 µm. Or cela est contredit par les mesures IPSLT sur la base du signal de polarisation (partie C, section IV.1.3). Compte-tenu des spécificités associées aux cas de cavitation rapportés dans la littérature, cette absence du phénomène de cavitation pourrait s'expliquer par l'absence de structure sphérolitique à l'échelle mésoscopique. L'existence de plus petites cavités au sein des échantillons ne peut cependant être exclue. En effet, de nombreux auteurs [BUT 97-b, CAS 00-b, WU 03, PAW 05, SCHN 06, PAW 07, HUM 10] mettent en avant la présence de cavités (de taille inférieure à 100 nm) dans les polymères semi-cristallins déformés, à l'aide d'expériences de diffraction aux petits angles (SAXS). L'autre hypothèse (peu probable de notre point de vue) serait donc que le phénomène

de cavitation soit très brutal et implique des vides de taille supérieure au micron, qui auraient ensuite réduit dimensionnellement pendant la phase de recouvrement. Cette dernière hypothèse pourrait être facilement vérifiée dans le cas d'essais de tomographie in-situ qui seront réalisés à la suite de ce travail de thèse.

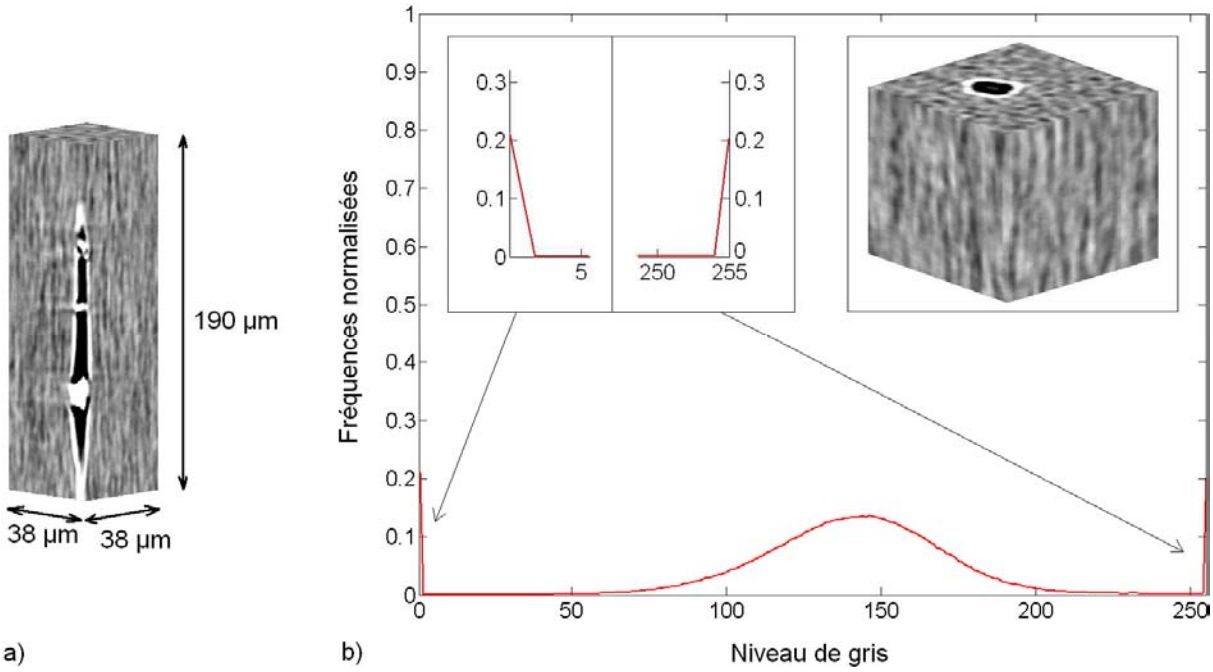


Figure D.9 : a) Image de tomographie d'une cavité dans un échantillon due à un défaut de fabrication. b) Distribution des niveaux de gris d'un stack de 100x100x100 contenant ce défaut.

Pour clore sur cette première phase de traitement des images en intensité réelle, nous souhaitons insister sur le fait qu'aucun seuillage n'a été appliqué. Ceci aurait pu avoir un sens si des objets (forts contrastes de densité), comme des cavités ou des charges, avaient été présents dans la structure (donc identifiables). On peut alors pratiquer un seuillage "intelligent" (non arbitraire) autour de valeurs précises d'intensité et étudier plus en détail les populations d'objets. Ici, devant le caractère très homogène de notre microstructure, un seuillage arbitraire produit des topologies très différentes ! (Deux exemples sont donnés en figure D.10 qui montrent l'effet du seuillage). Une autre approche pour le traitement de ces images, qui garantit la recherche d'une information objective, affranchie de toute manipulation de type seuillage, consiste à se placer dans l'espace réciproque (espace naturel de collection de données en diffraction X) en pratiquant des transformées de Fourier 2D discrètes. C'est l'objet de la section suivante.

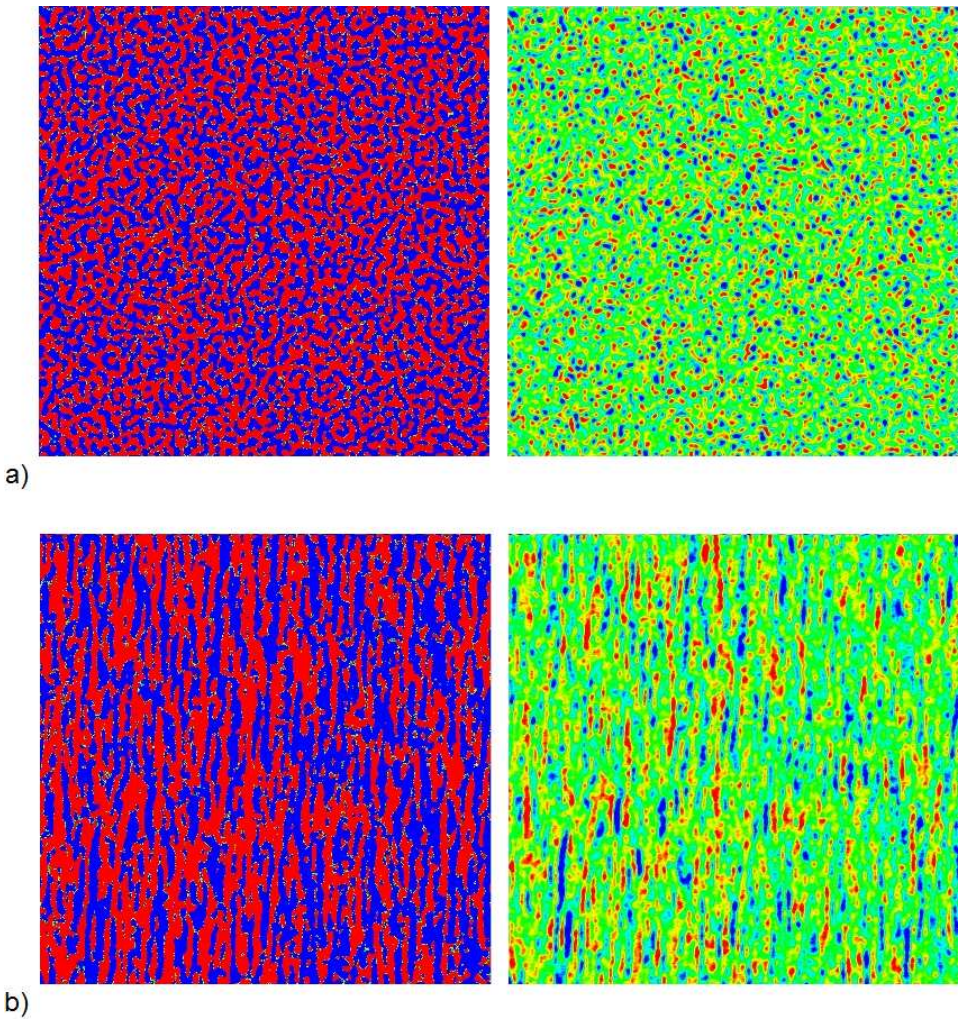


Figure D.10 : Présentation de deux seuillages différents appliqués sur les images brutes pour l'échantillon 14 ($\varepsilon_M = 1.32$). a) Images prises perpendiculairement à l'axe de traction, b) Images prises parallèlement à l'axe de traction.

IV.2. Analyse des images par transformée de Fourier rapide (FFT)

L'analyse par FFT permet d'aboutir à des informations supplémentaires par (i) la mise en évidence de périodicités corrélées à la taille des structures et (ii) la caractérisation de l'anisotropie développée par la structure au cours de la déformation. Ainsi, il a été procédé à une transformée de Fourier (fonction « fft2 » de Matlab®) de toutes les images du stack prises perpendiculairement aux trois axes : axe de traction z, axes x et y perpendiculaires aux faces de côté. Les images FFT résultantes ont été ensuite moyennées pour chacun des axes. Pour chaque échantillon traité, on obtient donc trois images distinctes, exprimant l'intensité de la

transformée de Fourier en échelle logarithmique dans l'espace réciproque c'est-à-dire en fonction de la variable spatiale transformée, habituellement notée q et homogène à une fréquence (en pixels^{-1} ou m^{-1}).

IV.2.1. Analyse des corrélations de position dans les images obtenues perpendiculairement à l'axe de traction

IV.2.1.1. Interprétation des transformées de Fourier

On s'intéresse tout d'abord aux images obtenues perpendiculairement à l'axe de traction z (plans de coupe (x,y)). La figure D.11 donne les champs d'intensités 2D correspondants pour quelques valeurs de déformation. Toutes les images présentent un motif isotrope et font apparaître des modulations notables pour $\varepsilon_M \geq 0.06$.

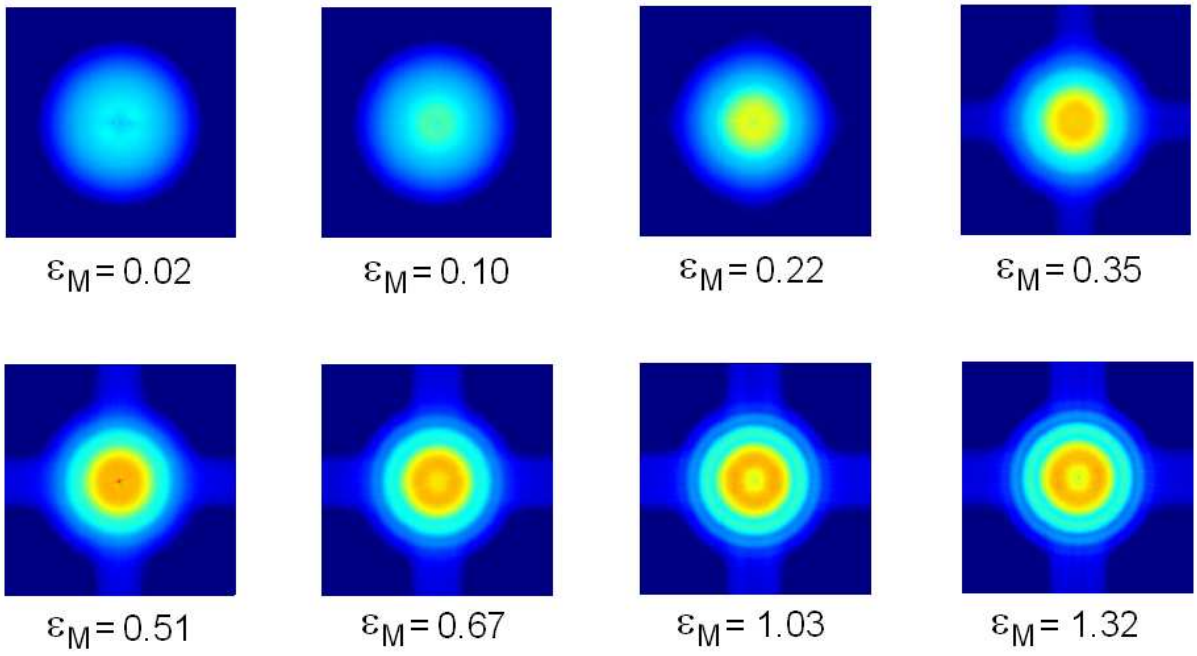


Figure D.11 : Images des intensités transformées obtenues pour les images prises perpendiculairement à l'axe de traction.

La figure D.12 trace l'évolution du logarithme népérien de l'intensité de la FFT en fonction de la fréquence spatiale q à partir d'une intégration angulaire réalisée sur les images

de la figure D.11. Pour des valeurs de $\varepsilon_M \geq 0.10$, des épaulements apparaissent sur les profils qui se transforment en pics bien résolus à partir de $\varepsilon_M \geq 0.51$. Ces pics sont la signature de la présence de corrélations de position dans la structure. Aux grandes déformations ($\varepsilon_M \geq 1.03$), les profils n'évoluent plus, signe que l'organisation microstructurale est figée sur le plan topologique. On rappelle en outre que de diamètre moyen des diffuseurs D déterminé par la technique IPSLT montrait également un plafonnement vers une valeur $D_{\min}$ au voisinage de cette déformation ($\varepsilon_D \approx 0.90$).

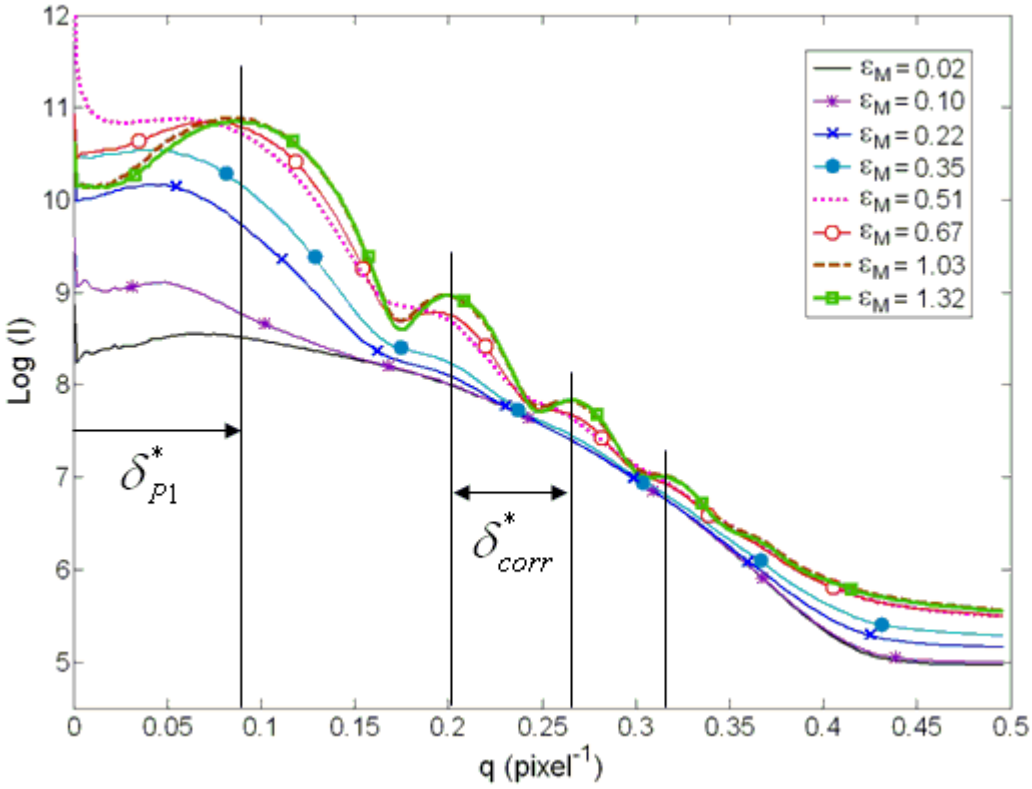


Figure D.12 : Profils radiaux d'intensité (échelle logarithmique) en fonction de q, pour différentes valeurs de ε_M (obtenus à partir d'une intégration angulaire effectuée sur les images de la figure D.11).

L'intensité FFT en fonction de q est le produit de convolution entre une composante appelée « facteur de forme » (directement corrélée à la forme des objets, ce facteur régit l'intensité aux grandes valeurs de q) et une autre composante nommée « facteur de structure » (caractéristique de l'organisation structurelle des objets, ce facteur à une forte influence sur l'intensité aux petites valeurs de q). En régime dilué, c'est-à-dire si l'on peut considérer que les particules dispersent le rayonnement de manière indépendante, sans interactions, le signal n'est sensible qu'au seul facteur de forme. Les modulations aux grandes valeurs de q ($q \geq 0.2$ pixels^{-1}) présentent une période d'environ $\delta_{corr}^* = 0.06$ pixels^{-1} et

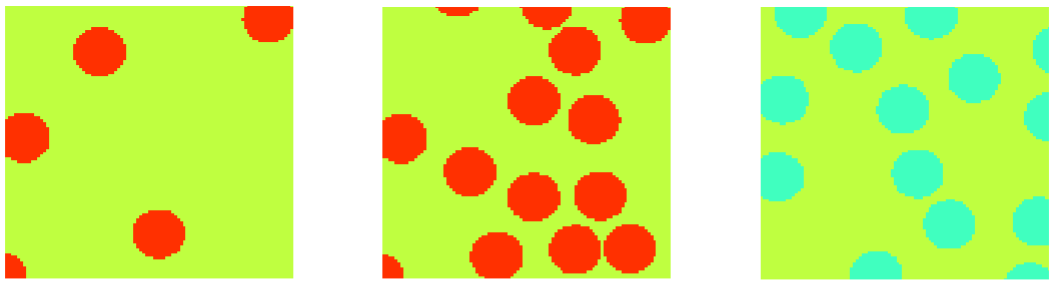
leur position est complètement indépendante de la valeur de déformation. Ces pics interviennent dans le facteur de forme de l'objet lui-même. Un autre pic δ_{P1} * (qualifié parfois de pic d'interaction) est également clairement visible aux petites valeurs de q et sa position en revanche, évolue avec l'état de déformation. Sa position en q est liée à la distance inter-particules. Nous n'avons pas cherché à appuyer nos observations sur cette position du premier pic δ_{P1} * car aux faibles valeurs de q, le signal peut être altéré par des effets de bords (de "boîte") de la transformée de Fourier. Par contre, si l'on convertit la valeur de δ_{corr} * en une fréquence spatiale en μm^{-1} par la formule : $\delta_{corr} = \delta_{corr} * \cdot 0.38^{-1}$ $pixels^{-1}$, cette dernière renvoie alors une longueur caractéristique $l_{corr} = 1 / \delta_{corr}$ d'environ 6-7 µm. Pour des déformations $\varepsilon_M \leq 0.10$, la position des pics ne peut être estimée précisément et nous n'avancerons pas de valeur pour l_{corr} dans cette gamme de déformation. On note que cette longueur caractéristique l_{corr} reste dans le même ordre de grandeur que le diamètre des diffuseurs $D_{\min}$ identifié par la technique IPSLT, à savoir celui du micron. Si l'on se base sur la position du premier minimum enregistré qui, en régime dilué donne le rayon des particules, on trouve alors un diamètre particulaire dans l'état le plus déformé de 4.34 µm. Ces résultats suggèrent donc bien que l'évolution microstructurale de ce polymère passe par la création (construction) d'objets de taille micrométrique et de plus forte densité que la matrice. Une telle vision des choses est donc bien en accord avec les travaux publiés dans la littérature établissant clairement que la déformation des polymères semi-cristallins entraîne, après différents processus préparatoires, l'établissement d'une structure fibrillaire [BUT 97-b, HIS 99, HON 04, BART 05-b] (hiérarchisée en fibrilles/micro-fibrilles). Les micro-fibrilles consistent généralement en un paquet de fibrilles (lamelles de taille de quelques nm à quelques dizaines de nm) et ont un diamètre transverse s'avérant être compris entre 100 nm et 1 µm dans le cas de polymères tels que le PEHD d'après des mesures sur AFM effectuées par Li et al. [LI 03]. L'hypothèse de cavitation à l'échelle mésoscopique étant écartée de manière définitive, les objets détectés par la technique IPSLT et observés en microtomographie pour des niveaux de déformations élevés, pourrait ainsi correspondre aux micro-fibrilles de notre PEHD dans sa configuration finale. Dans ce cas, au fur et à mesure de la déformation, les fibrilles passeraient d'une section transversale elliptique à une forme en disque, ce qui amènerait à une diminution de la dispersion de la taille des fibrilles autour de leur diamètre moyen et donc expliquerait le renforcement des pics sur les profils de FFT de la figure D.12. Comme déjà indiqué dans la partie C, lors de la phase de durcissement hyperélastique, les fibrilles ne feraient que subir une extension sans modification notable.

IV.2.1.2 Simulations : analyse FFT de modèles parfaits

Simulations du facteur de forme pour des disques parfaits de même taille

L'observation des images brutes obtenues perpendiculairement à l'axe de traction pour l'état le plus déformé ($\varepsilon_M = 1.32$) laisse imaginer la présence de distributions de contrastes de densité idéalisables sous forme de « disques » (figure D.5.2a). En trois dimensions, ce sont plutôt des cylindres que l'on peut associer idéalement à la structure en micro-fibrilles. Afin d'une part, de confirmer les résultats obtenus à partir de l'analyse des pics des images FFT et d'autre part, de pousser la réflexion au niveau des interprétations possibles en termes de comportements mécaniques, nous avons effectué diverses simulations du facteur de forme à partir de modèles géométriques idéalisés et simples en deux dimensions. Une population de « disques » est d'abord considérée dans un domaine carré. Trois paramètres contrôlent la simulation: la fraction volumique d'objets, leur taille et enfin, le niveau de gris des pixels reproduisant les variations de densité. Des premières simulations basées sur des distributions aléatoires de disques parfaits, de diamètre, niveau de gris et fraction volumique fixés conduisent à la conclusion qu'indépendamment du niveau de gris et de la fraction volumique choisis pour les particules, la position des pics sur l'intensité FFT résultante reste identique, à une valeur de diamètre donnée. Seule l'amplitude de l'intensité varie dans ce cas. La figure D.13 donne l'exemple de simulations effectuées avec des disques de diamètre 18 pixels (6.84 µm), avec deux fractions volumiques différentes et deux niveaux de gris différents. On remarque que la plupart des pics coïncident bien avec ceux observés pour l'intensité FFT expérimentale de l'échantillon 14 ($\varepsilon_M = 1.32$) sauf pour le second pic observé à $q = 0.145$ pixels^{-1} présent dans les simulations mais absent des résultats expérimentaux. Il en est de même pour les pics apparaissant après $q = 0.4$ pixels^{-1}. Nous ne pouvons donner aucune explication concernant l'absence de ce second pic. Notons que généralement, les pics obtenus par simulation sont moins larges, plus résolus, que les pics constaté expérimentalement et ce en raison d'effets (bien connus) de précision limitée sur les données et de polydispersité du matériau réel. On note également qu'en ce qui concerne l'intensité aux très faibles valeurs de q (impliquant des grandes distances d'observation), le calcul des transformées de Fourier peut être perturbé par les effets de domaine borné et impose de ne pas tirer de conclusion relative à ce premier pic.

Cette modélisation du facteur de forme, bien que sommaire, rend bien compte de la longueur caractéristique qui se dégage des données expérimentales (de l'ordre de 6.84 µm) pour l'échantillon très déformé (n°14). Un meilleur rendu des profils expérimentaux supposerait d'avoir une idée plus précise sur la population des objets créés de manière à pouvoir formuler quelques hypothèses de modélisation.



Frac. volumique = 0.1
Niv. gris = 210

Frac. volumique = 0.3
Niv. gris = 210

Frac. volumique = 0.3
Niv. gris = 70

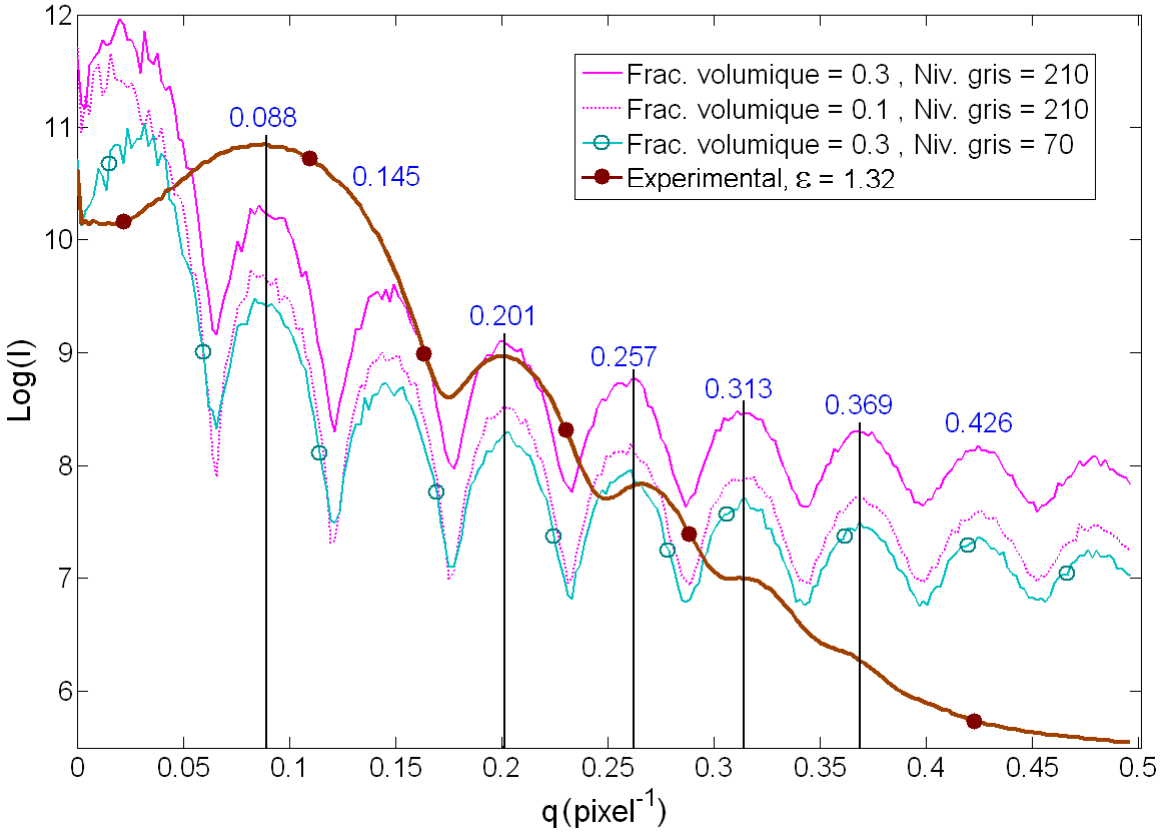


Figure D.13 : Profils d'intensités FFT expérimental (échantillon 14 - $\varepsilon_M = 1.32$) et de simulations du facteur de forme.

Autres simulations

L'influence d'autres facteurs sur les profils radiaux d'intensité a fait l'objet de simulations supplémentaires. La figure D.14 montre l'intensité obtenue dans l'espace réciproque pour des simulations ayant mis en jeu des disques parfaits de même taille que précédemment, avec une fraction volumique de 0.65, une polydispersité de l'ordre de 20% autour de la taille moyenne. Le programme générant les disques autorise le recouvrement

partiel (interpénétration des disques) ce qui conduit à altérer la forme des objets. On remarque que l'introduction d'une polydispersité tend à effacer les pics aux grandes valeurs de q, c'est-à-dire qu'elle détruit les corrélations de position aux petites distances dans l'espace réel. Ceci correspond bien aux résultats expérimentaux pour lesquels on ne s'attend pas à avoir une distribution d'objets de taille uniforme. Si les disques peuvent s'interpénétrer, ce qui revient à produire des objets de forme non contrôlée, les profils d'intensité ont tendance à se lisser. Dans toute la gamme de q, l'amplitude des pics diminue. Malheureusement, aucune conclusion hâtive ne peut être donnée quant à une éventuelle présence d'objets dans le milieu réel dont l'apparence correspondrait à des ensembles de « disques » déformés par agglomération.

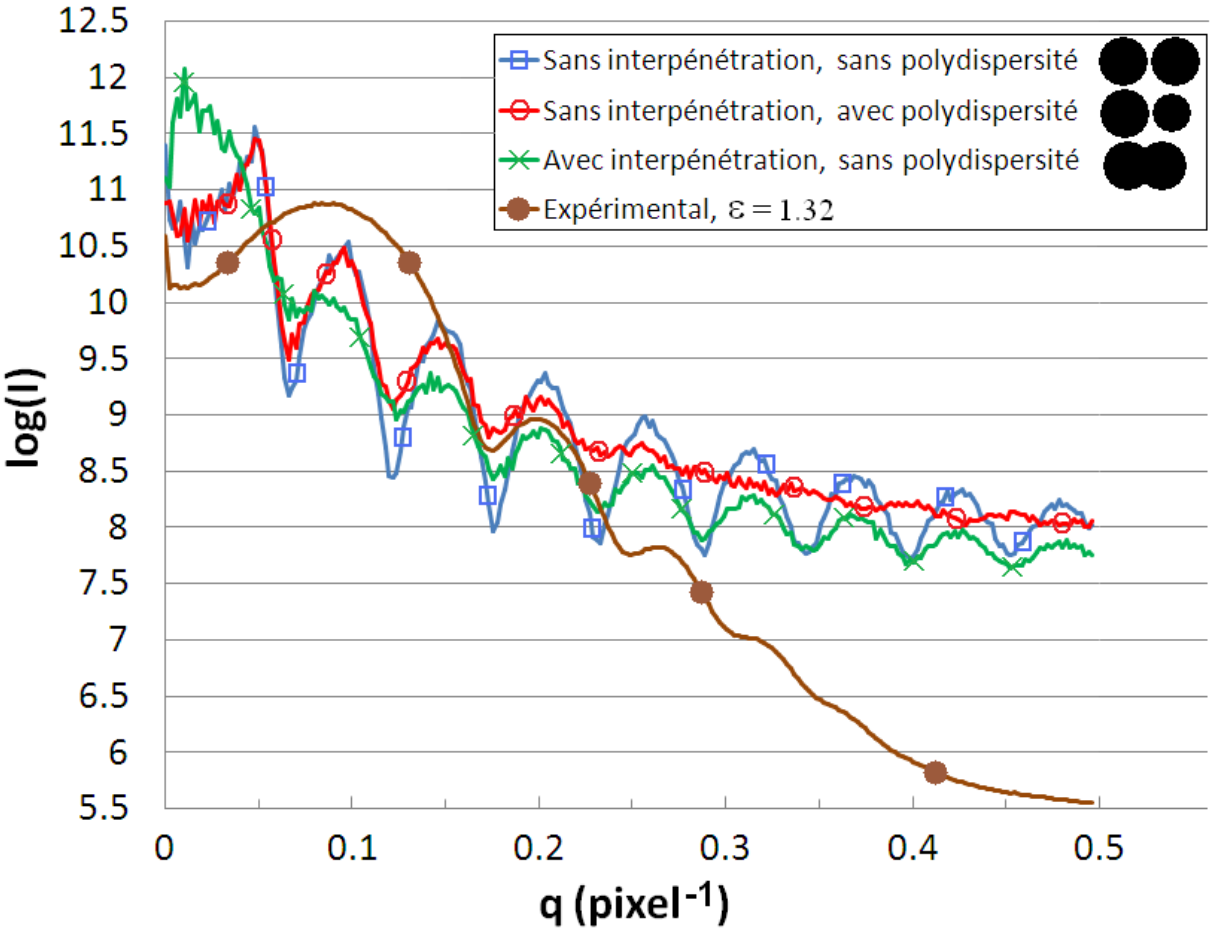
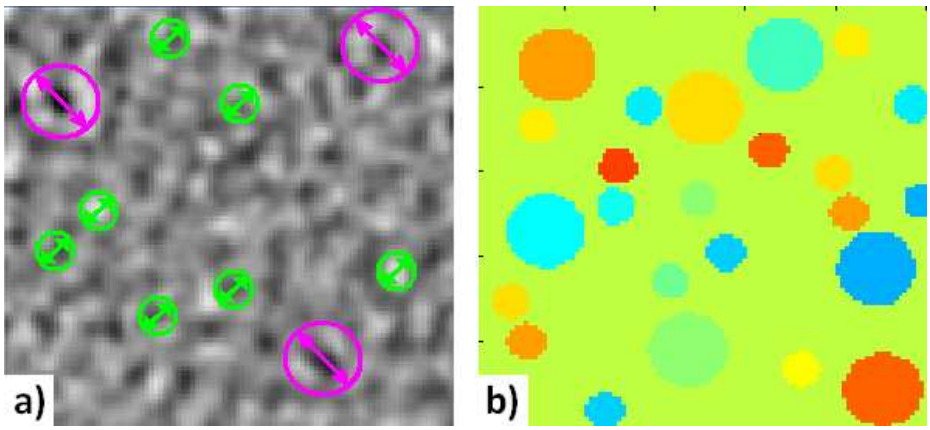
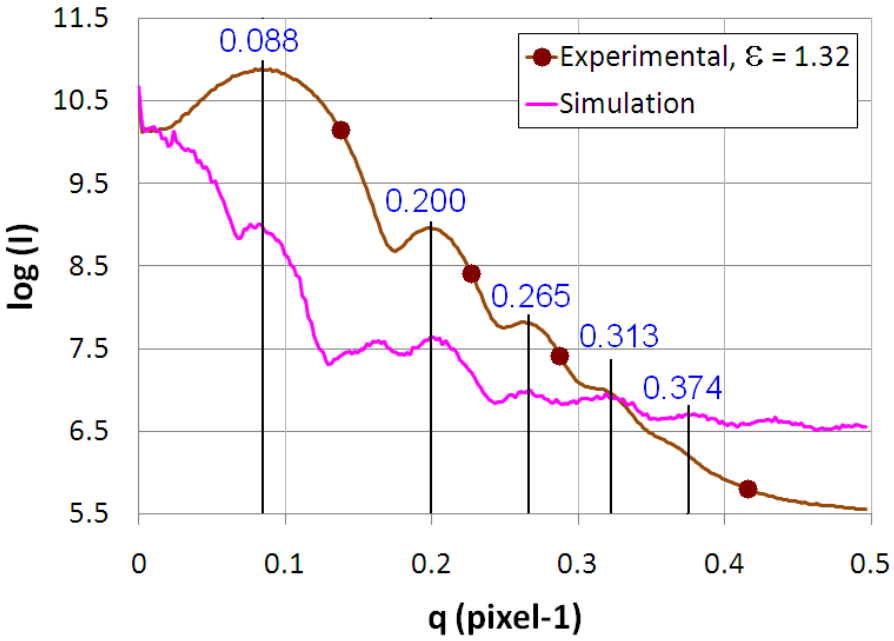


Figure D.14 : Profils radiaux d'intensités FFT expérimental (échantillon 14 - $\varepsilon_M = 1.32$) et simulés (fraction volumique : 0.65, niveau de gris : 140, polydispersité : 0% ou 20%, interpénétration : avec ou sans).

Par le biais d'autres simulations (non montrées ici) basées sur des objets de type « shell-core » (peau et structure interne de densités différentes), il est possible de faire disparaître ce deuxième pic non présent dans les résultats expérimentaux (mais des pics situés à d'autres

valeurs de q disparaissent également). Enfin, si deux populations de disques sont considérées, avec des tailles moyennes différentes (respectivement 3.15 µm et 6.48 µm) et assorties d'une polydispersité fixée arbitrairement (respectivement ±0.5 µm et ±0.4 µm), nous avons pu trouver sur le principe essai-erreur, une solution permettant d'obtenir toutes les positions de pics correspondant à ceux observés expérimentalement (figure D.15). Cette solution n'est pas forcément unique, et en l'absence d'étude plus poussée, nous ne prétendrons pas estimer des valeurs de fraction volumique ni de caractériser la polydispersité de la population.





c)

Figure D.15 : a) Image de tomographie correspondant à la figure D.5.2a (échantillon 14 - $\varepsilon_M = 1.32$) ; b) Morphologie idéalisée ; c) Profils radiaux d'intensités FFT expérimental et simulé.

IV.2.2. Analyse de l'anisotropie du milieu

Nous analysons maintenant les champs d'intensité transformée 2D sur les faces latérales du volume scanné (plans x-z et y-z) qui révèlent l'existence du caractère anisotrope du milieu en fonction du niveau de déformation atteint. La figure D.16 présente les motifs FFT pour différentes valeurs de ε_M. De part la symétrie axiale du problème (mécanique pour générer la déformation et géométrique pour la mesure tomographique), les images obtenues sont évidemment identiques dans les plans x-z et y-z. La direction horizontale de ces images correspond à la direction de traction z. La figure D.17 donne les profils radiaux d'intensité correspondante dans les directions horizontale (a) et verticale (b) des images. Leur caractère anisotrope apparait pour des valeurs de $\varepsilon_M \geq 0.06$ et se développe successivement dans la direction verticale puis horizontale. Le long de la direction horizontale (figure D.17a), des pics font leur apparition et se renforcent au cours de la déformation. Les profils obtenus sont assez similaires à ceux obtenus à la figure D.12. Le long de la direction verticale (fig. D.17b), les profils montrent une collection de pics bien résolus en nombre plus important que précédemment. Le profil exhibant les pics les plus intenses correspond à la déformation $\varepsilon_M = 0.51$. L'information importante ici est que ces pics se localisent néanmoins aux mêmes valeurs de q, quelque soit la direction d'observation. Ce constat suggère que des objets denses se développent avec la même périodicité spatiale dans les deux directions. Cela pourrait donc bien correspondre a priori à des objets évoluant jusqu'à une forme « cylindrique » (voire « elliptique ») orientée selon l'axe de traction aux grandes déformations.

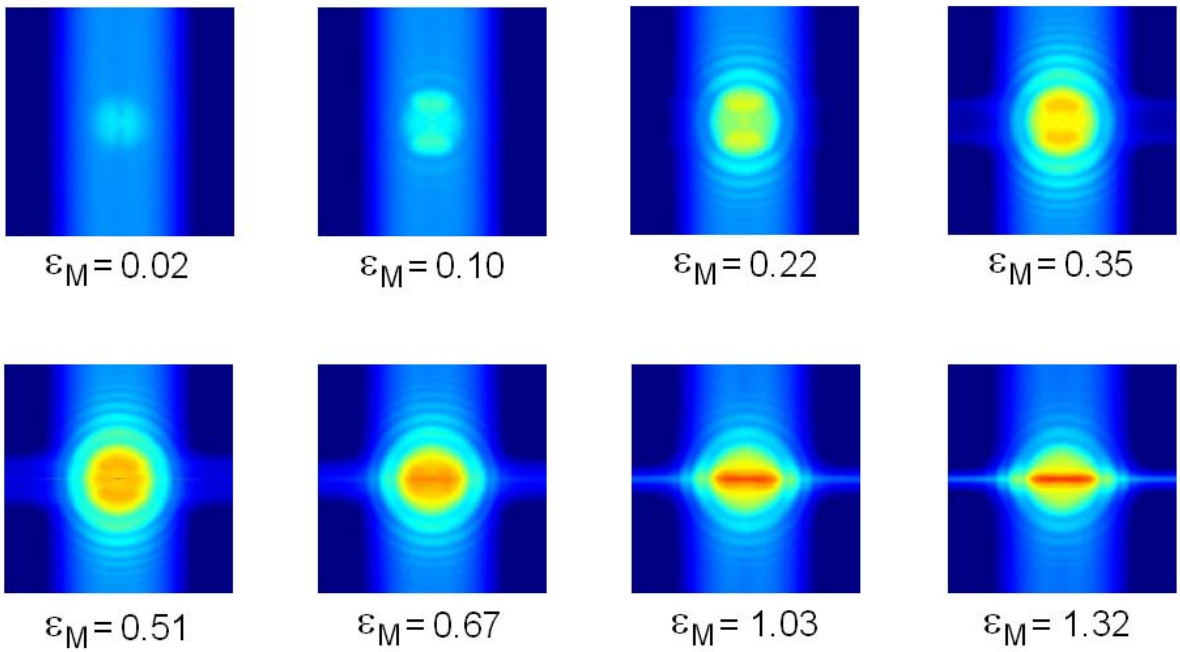


Figure D.16 : Champs d'intensité FFT 2D obtenus dans les plans de coupe latéraux.

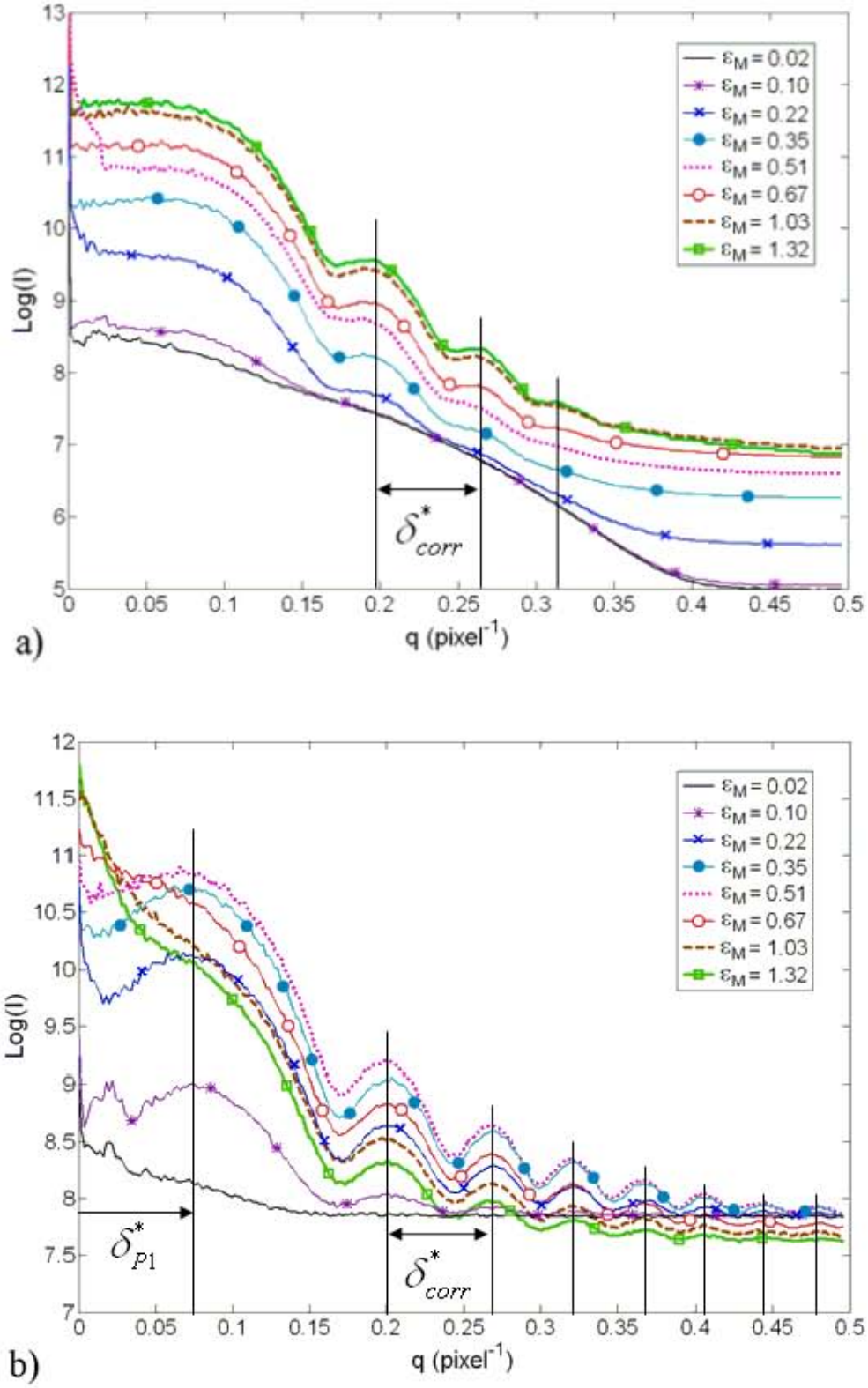


Figure D.17 : Profils radiaux d'intensité FFT (échelle logarithmique) en fonction de q pour différentes valeurs de ε_M . a) direction horizontale (direction de traction). b) direction verticale.

La double anisotropie repérée sur les images de la figure D.16 peut être analysée en traçant (figure D.18) les profils de variation angulaire des intensités FFT pris à une distance radiale correspondant au premier pic (et repéré par $\delta_{P1}^* \approx 0.08\,\text{pixel}^{-1}$ sur la figure D.17). Les angles 0° et 180° correspondent à l'intensité dans la direction horizontale des images. Ces profils en "double bosse" rendent compte d'une forte variation angulaire de l'intensité. Ils permettent de repérer l'inversion de sens qui se produit autour de $\varepsilon_M = 0.51$ (profil plat correspondant à une situation « isotrope »). Pour les faibles déformations $\varepsilon_M \leq 0.35$, l'anisotropie du milieu s'est développée (puis contractée) dans la direction verticale dans l'espace réciproque, c'est-à-dire dans le plan x-y perpendiculaire à l'axe de traction dans l'espace réel. Pour les valeurs de déformation supérieures, l'anisotropie s'est développée dans la direction de l'axe de traction.

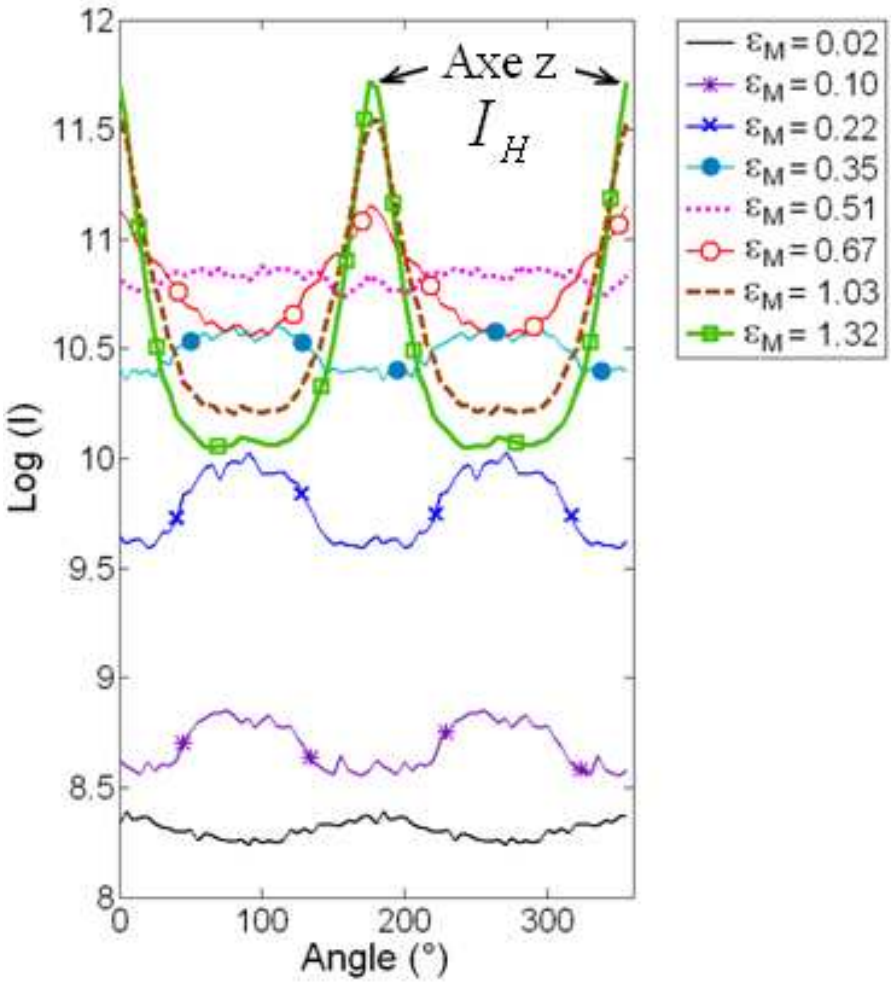


Figure D.18: Profils angulaire d'intensité FFT (direction de traction z repérée par les flèches).

A partir de ces profils, on quantifiera l'anisotropie du milieu au moyen de l'indice déjà défini pour analyser les images de rétrodiffusion de lumière (partie C):

$$A(\varepsilon_M)=\frac{I_H(\varepsilon_M)-I_V(\varepsilon_M)}{I_H(\varepsilon_M)+I_V(\varepsilon_M)} \qquad \text{(Eq. D.1)}$$

où I_H et I_V font référence aux valeurs d'intensités déterminées à δ_{P1} * respectivement dans les directions horizontale (0° et 180°) et verticale (90° et 270°) des images de la figure D.16.

Une autre définition de l'indice d'anisotropie, utilisée principalement pour caractériser l'anisotropie des images provenant d'expériences de diffraction aux rayons X, peut être également appliquée à notre cas. Il s'agit du facteur d'orientation de Herman [WU 01] défini comme suit :

$$f=\frac{3\cdot<\cos^2(\phi)>-1}{2} \qquad \text{(Eq. D.2)}$$

où $<\cos^2(\phi)>$ est défini par la relation :

$$<\cos^2(\phi)> = \frac{\int_0^{\pi} I(\phi)\cdot\cos^2(\phi)\cdot\sin(\phi)\cdot d\phi}{\int_0^{\pi} I(\phi)\cdot\sin(\phi)\cdot d\phi} \qquad \text{(Eq. D.3)}$$

où ϕ représente l'angle entre l'axe z de l'échantillon et l'axe principal d'orientation des objets. La valeur du facteur d'orientation de Herman varie ainsi de -0.5 à +1. La figure D.19 représente l'évolution des deux indices d'anisotropie en fonction de ε_M et ε_F. Ils donnent les mêmes résultats, dans le sens où l'évolution de l'anisotropie, d'abord perpendiculaire à l'axe de traction aux petites déformations, puis de nouveau nulle et parallèle à l'axe de traction pour des états plus déformés respecte la même cinétique.

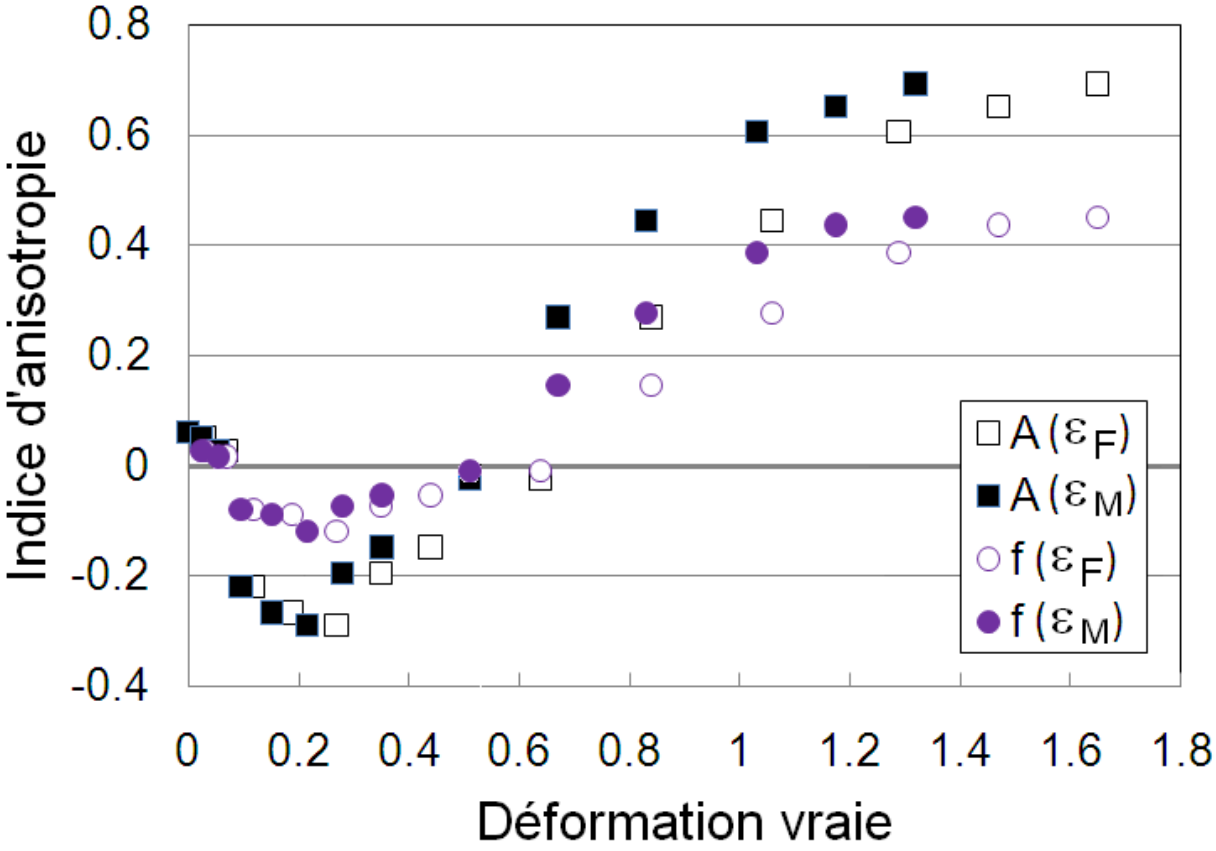


Figure D.19 : Indice d'anisotropie A et facteur d'orientation de Herman f en fonction de ε_F et ε_M .

La figure D.20 représente l'évolution de l'indice d'anisotropie A obtenu par la technique IPSLT et celle de microtomographie. L'accord est très bon, s'agissant de techniques sondant la même échelle mais avec des rayonnements différents. Les conclusions concernant l'anisotropie du milieu, sont à peu de choses près les mêmes que celles déjà émises lors de l'analyse des résultats par la technique de rétrodiffusion de lumière polarisée (partie C). La principale différence est qu'aux petites déformations ($\varepsilon_M < 0.25$), les informations obtenues par tomographie sont exploitables, ce qui n'était pas le cas pour l'autre technique. L'indice d'anisotropie est faible à l'état non déformé, mais n'est pas nul. Cette valeur positive renvoie au fait que les échantillons utilisés ont été prélevés dans la plaque du fabricant parallèlement au sens d'extrusion du matériau. Les deux techniques donnent un maximum d'anisotropie dans le sens transverse pour $\varepsilon_M \approx 0.25 \approx \varepsilon_B$, aux incertitudes de recalage près en déformation pour les expériences de tomographie. En observant de nouveau la figure D.16, on remarque la présence d'une collection de modulations aux grandes valeurs de q, ayant la forme d'anneaux circulaires. Ces derniers nous suggèrent que l'anisotropie transverse serait probablement due à une réorientation progressive d'objets anisotropes dans l'axe perpendiculaire à l'axe de traction. A $\varepsilon_M \approx 0.55 \approx \varepsilon_C$, le caractère « isotrope » du milieu renvoirait à une population d'objets anisotropes dont les grands axes seraient orientés dans des directions différentes et qui aboutiraient à cet effet global. Enfin, pour des états de

déformation plus importants ($\varepsilon_M > \varepsilon_C$), l'anisotropie se développe selon l'axe de traction et correspond à l'état fibrillaire du matériau tel que déjà détecté par la technique IPSLT.

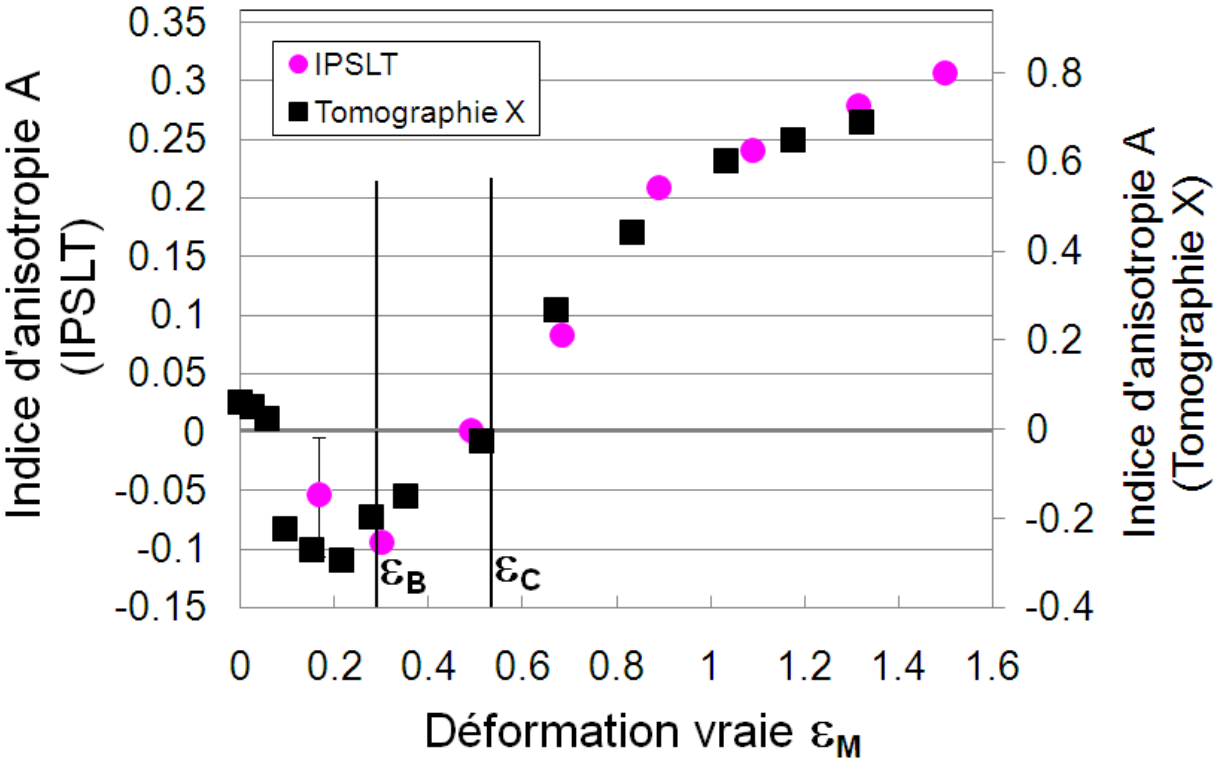


Figure D.20 : Comparaison des indices d'anisotropie A obtenus par la technique IPSLT et par la tomographie.

V. Conclusion

L'utilisation conjointe de la technique IPSLT et de la microtomographie avait comme premier objectif, d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives à propos de phénomènes expliquant le blanchiment des échantillons de PEHD soumis à un essai de traction. Il a été montré que le blanchiment apparaissant aux petites déformations n'est pas dû, dans le cas de notre polymère, à un processus de cavitation à l'échelle mésoscopique. Ainsi, la cavitation ne doit pas être considérée comme le seul phénomène pouvant interpréter l'occurrence du blanchiment. D'autres événements induisant une variation des indices de réfraction dans le milieu, comme par exemple des phénomènes affectant la phase cristalline, peuvent en être également l'origine. Au sein de notre PEHD, on pourrait en effet avoir affaire à soit (i) des phénomènes de plasticité autres que la cavitation [CHER 81] comme par

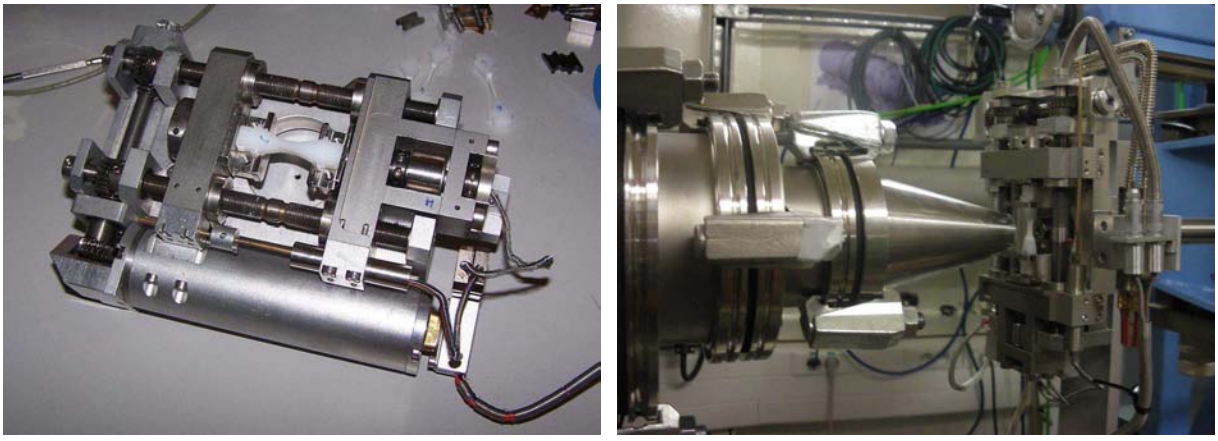
exemple la destruction partielle de la phase cristalline initiale au profit d'une nouvelle phase cristalline qui aurait pour résultat de modifier cette conformation cristalline à l'échelle micrométrique ou (ii) le développement de structures para-cristallines par la perte d'ordre graduelle de la phase cristalline initiale, comme cela a déjà été évoqué dans les travaux de Hosemann [HOS 62] et de Wu et al. [WU 00, WU 01]. Hosemann affirmait à l'époque, que la diffraction de rayons X par des polymères semi-cristallins ne s'analysait pas obligatoirement en termes de phénomènes de cavitation et avait d'ailleurs à ce sujet, développé toute une théorie concernant les réseaux para-cristallins. Cependant, ces possibles explications du phénomène de blanchiment ne restent pour l'instant qu'à l'état d'hypothèses. Il semble indispensable de persévérer dans l'acquisition de données expérimentales en couvrant de manière continue toute la gamme d'échelles (gamme de q dans l'espace réciproque) et en plébiscitant la mesure in-situ. Ce chapitre présente surtout un résultat majeur: l'excellente corroboration obtenue entre les résultats issus de la technique IPSLT (évolution de la turbidité et d'anisotropie), et ceux issus de l'investigation qui vient d'être présentée à partir de résultats de microtomographie X (malheureusement post-mortem). De notre point de vue, cela souligne l'intérêt de la technique IPSLT comme technique de laboratoire précise, autorisant des études dynamiques pour caractériser l'état de la matière à l'échelle mésoscopique. On peut considérer pour l'heure que les différences essentielles résident dans le fait qu'associée à une plate-forme expérimentale telle que celle utilisée dans ce travail de thèse, elle permet des mesures microstructurales avec parfait contrôle de l'essai mécanique (pilotage, mesure de déformations et contraintes vraies). A cause de la mise en rotation de l'échantillon scanné, la technique de tomographie impose à cet égard, des solutions techniques plus sophistiquées et moins immédiates. La contre-partie est évidente: l'imagerie 3D de la microstructure. Les prochaines campagnes de mesure prévues à SLS se feront in situ et en temps réel grâce à de nouveaux perfectionnements de la ligne autorisant l'« ultrafast tomography » [MOK 10].

Conclusion et perspectives

Nous dressons maintenant un bilan général des résultats obtenus qui vont permettre de définir les prochains objectifs de l'équipe de rhéologie des solides en matière de caractérisation des polymères semi-cristallins et compréhension de la physique de leurs déformations. Nous insisterons sur les deux points qui nous semblent les plus importants.

Premièrement, par rapport à la problématique de l'endommagement du PEHD et du phénomène de blanchiment qui y est associé, nous avons entrepris dans le cadre de cette thèse une étude par une technique de rétrodiffusion de lumière visible polarisée qui nous a donné accès à des informations microstructurales en termes de turbidité, d'anisotropie développée dans le milieu et de taille d'objets diffusants. Les résultats apportés par cette technique ont été mis en perspective avec ceux issus d'expériences de tomographie aux rayons X sur synchrotron. Nous avons montré notamment qu'à l'échelle spatiale sondée par ces deux techniques, c'est le développement de mêmes objets, de taille micrométrique, qui jouent un rôle majeur au cours de la déformation. Parallèlement, l'utilisation conjointe des deux techniques montre qu'aucun phénomène de cavitation à l'échelle mésoscopique (tailles supérieures à 100 nm) ne peut être tenu responsable du blanchiment observé sur le matériau au cours de la sollicitation. La technique IPSLT s'avère donc être un outil de laboratoire très adapté à la caractérisation dynamique in-situ et apportant le même type d'information que celui obtenu par les techniques d'imagerie par microtomographie X nécessitant des équipements de synchrotron ou à tout le moins très couteux. Parmi les perspectives pouvant ouvrir à de nouvelles performances d'analyse microstructurale, une reconsidération de la modélisation (permettant de rendre compte de la diffusion d'objets anisotropes) et l'obtention d'un laser accordable en longueur d'onde s'avèreraient très utiles pour accéder à une véritable mesure de la taille des objets diffusants détectés et de leur fraction volumique dans le milieu sans recourir à des hypothèses sur leur nature. Il serait également intéressant de remonter à l'anisotropie des objets à partir de l'indice d'anisotropie du milieu, par l'intermédiaire des travaux récents de N. Moumini [MOUM 10]. Les résultats obtenus par la technique IPSLT et la tomographie X ont été à l'origine d'un dépôt de proposal pour réaliser une campagne de mesures SAXS/WAXS sur la ligne Swing du synchrotron Soleil (Orsay, France). L'équipe s'est également dotée d'une mini-machine de traction (marque : Kammrath & Weiss) permettant de réaliser des essais de traction in-situ sur site (figure Co.1). Les expériences ont eu lieu en juin 2010 et n'ont pour l'heure pas encore donné lieu à un dépouillement quantitatif suffisamment fin pour être valablement inclus dans ce travail. Des mesures SAXS ont été réalisées en plaçant le détecteur à environ 6 m de l'échantillon afin de couvrir des gammes de valeurs de variable spatiale transformée q comprises entre 0.01 nm^{-1} à 1 nm^{-1} (ce qui correspond dans l'espace réel à des tailles caractéristiques de 1 à 100 nm). La figure Co.2, donne un aperçu de quelques images SAXS en fonction de la déformation ε. En s'intéressant à caractériser la seule anisotropie développée dans le milieu, la technique SAXS semble à première vue confirmer des résultats déjà reportés dans la littérature, résultats qui, en complétant ceux présentés dans cette thèse, semblent indiquer qu'à toutes les échelles, la structure bi-phasique initiale, relativement homogène, évolue pour fabriquer une nouvelle mésophase qui permettra de transiter vers une structure fibrillaire 1D. Les processus de déformation semblent tous gouvernés par un effet de triaxialité forte des contraintes qui se

développe au moment du déclenchement de l'instabilité de striction. Ensuite, lorsque la striction entre dans un régime établi, toutes les structures subissent une même force tendant à les orienter dans le sens de l'étirement. Notons également que les observations SAXS ne donnent pas de preuve permettant d'affirmer l'existence d'un phénomène cavitant à l'échelle nanométrique. Les clichés WAXS montrent par ailleurs clairement l'apparition d'une nouvelle phase cristalline, directement orientée dans un sens transverse par rapport à l'étirement de la matière. Cette dernière constatation ajoutée aux précédentes, remet donc en cause les affirmations selon lesquelles le blanchiment des polymères semi-cristallins déformés serait lié uniquement à des phénomènes de cavitation et sur lesquelles s'appuient nombre de modélisations. Ces premiers résultats obtenus en fin de thèse montrent qu'il serait intéressant de persévérer dans cette voie en menant une investigation complète à toutes les échelles, afin de nous permettre de relier les phénomènes de blanchiment observés aux structures qui en sont réellement responsables.



a) **b)**

Fig. Co.1 : a) Mini machine de traction (Kammrath & Weiss). b) Echantillon mis en place au sein de la mini-machine, dans l'axe du faisceau.

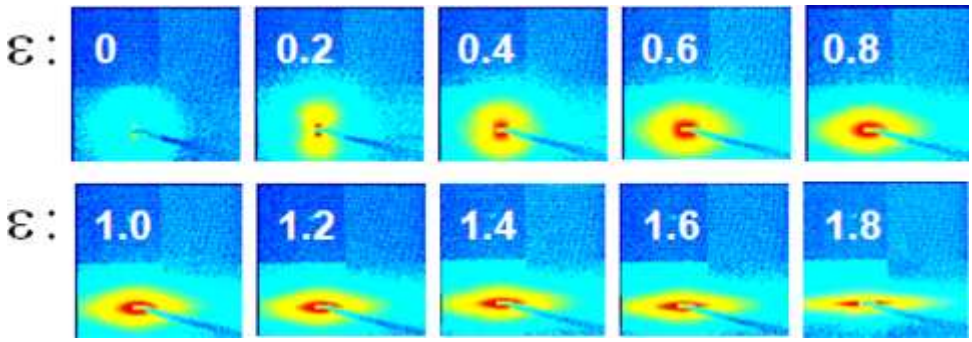


Fig. Co.2 : Images de diffusion SAXS observées pour différents états de déformation vraie ε .

Deuxièmement, une caractérisation mécanique fine du matériau a été préalablement mise en œuvre dans le cadre de cette thèse, en montrant tout l'intérêt qu'il pouvait y avoir à introduire des ingrédients théoriques et méthodologiques dans le but de mettre en avant un modèle réduit de loi de comportement capable de fournir une mesure précise de quelques unes de ses propriétés physiques intrinsèques. Nous espérons que les données expérimentales obtenues à toutes les échelles de la matière pourront être utilisées pour construire des scénarios explicatifs en termes de mécanismes microstructuraux locaux pouvant alimenter les réflexions d'une modélisation macroscopique (phénomènes pertinents et prépondérants, cinétiques des mécanismes) et améliorer ainsi efficacement celle proposée dans ce manuscrit. Il s'agira dans les faits, de faire le lien entre toutes les informations récoltées et la description que l'on peut faire du couplage mécano-chimique du modèle DNLR, c'est-à-dire proposer une modélisation composée (i) de paramètres intrinsèques déjà mis en avant dans le modèle réduit et (ii) de paramètres additionnels qui auraient un réel sens physique en ne dépendant uniquement que de variables microstructurales pertinentes. Cette tâche nous semble pour l'heure très ardue dans la mesure où un polymère semi-cristallin tel que notre PEHD échappe encore à une description physique ferme. Imaginons toutefois qu'il soit possible de faire dépendre un des paramètres identifiés de la longueur de transport des photons dans le milieu, de l'anisotropie du milieu (ou des objets), etc… Dans ce cas, un certain questionnement ne peut échapper au métrologue inverseur avisé : comment faire le compromis entre des informations très riches sur le plan phénoménologique aux différentes échelles de la microstructure et l'élaboration d'un modèle non surparamétré ? Nous avons tenté de montrer qu'en tout cas les outils existent pour ne pas faire "parler" les modèles plus que de raison. Il est clair que la problématique rhéologique d'élaboration de loi de comportement fiable passe toujours par la multiplication d'observables variés et issus de trajets de chargement plus complexes (sollicitant les cinétiques internes de réorganisation de la matière). C'est dans ce sens que sont développées au LEMTA une expérience de traction-torsion mettant l'accent sur la multiplicité des modes de pilotage machine et des outils d'extensométrie adaptés. C'est également dans ce sens que sont menés les travaux de caractérisation des phénomènes de couplage thermomécanique, par mesure de champ de températures sur l'éprouvette en cours d'essai, afin d'enrichir l'analyse mécanique de son corollaire thermodynamique inséparable: les phénomènes thermiques traduisant les effets purement dissipatifs ou de couplages entropiques (changements de phase, énergies de déformation stockées...).

Nous retiendrons pour notre part de ce travail de thèse, combien la métrologie est d'importance dans ce type de problématique, à quel point elle passe évidemment de nos jours par une bonne connaissance des outils techniques utilisés mais aussi et surtout par des outils conceptuels, mathématiques ou théoriques importants pour un traitement avisé et rigoureux des données.

ANNEXE 1

Régulation en commande de vitesse de déformation vraie constante

(Annexe à valeur de document interne pour le LEMTA)

I. Généralités

Dans le cadre de nos objectifs de modélisation du comportement mécanique du PEHD à l'échelle macroscopique, il nous apparaît primordial de nous assurer de la qualité des signaux de contrainte vraie et de déformation vraie mesurés au cours d'une sollicitation imposée où la vitesse de déformation vraie longitudinale $\dot{\varepsilon}_{11}$ doit être constante. Ce type d'essai mécanique nécessite que le système électronique Flextest (i) récupère en temps réel le signal de déformation vraie longitudinale ε_{11} mesuré par Vidéotraction et (ii) impose une commande sur la traverse de la machine de traction (asservissement par pression hydraulique variable) afin de respecter la consigne. Par conséquent, un système de régulation est nécessaire. Cette étape de réglage de régulation est normalement très classique mais ici entre le signal de commande et celui correspondant à la mesure en sortie, le matériau étudié joue un rôle prépondérant. En effet, le PEHD étant un matériau de nature complexe et non linéaire, la fonction de transfert entrée/sortie est donc elle aussi très complexe. On comprend donc que les réglages de régulation sont peu aisés et que la qualité des résultats expérimentaux peut s'en ressentir.

Le signal de déformation vraie ε_{11} mesuré par le vidéo-extensomètre arrive en entrée sur le système Flextest qui réalise un asservissement en boucle fermée à travers un système de régulation conventionnel « PID » avec l'utilisation classique d'un gain proportionnel « P », d'un gain intégrateur « I », d'un gain dérivé « D ». Cet asservissement surveille à tout moment la valeur de déformation vraie ε_{11} mesurée en temps réel et la compare avec la consigne. Le système génère un signal de sortie qui est lui-même proportionnel à la différence entre la mesure et la consigne (l'erreur). Dans une boucle PID, la correction à partir de l'erreur peut être réalisée par réglage des gains susmentionnés (figure A1.1)

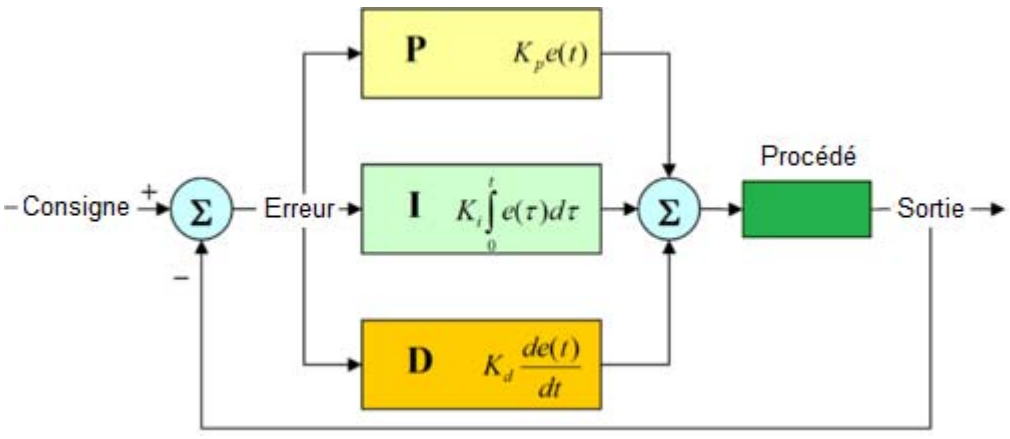


Fig. A1.1 : Boucle de régulation d'un correcteur PID classique.

Afin de pouvoir faire tendre le plus rapidement possible la valeur de sortie vers la consigne, il est nécessaire en premier lieu d'ajuster la réponse en multipliant cette dernière par le gain proportionnel K_p (ou P). Cependant, l'inertie de la machine n'est pas négligeable et un gain trop fort peut engendrer un dépassement (« overshoot »), pouvant conduire à un pilotage oscillant. A l'inverse un gain trop faible produit un pilotage stable mais avec un décalage systématique par rapport à la consigne. Dans le cas d'un système non linéaire, la correction par un seul gain proportionnel ne suffit pas. En basant la régulation sur un signal d'erreur Intégré sur une durée (et non plus sur un seul instant), affecté d'un certain gain K_i (ou I), on oblige le système à réduire l'écart moyen entre la mesure en sortie et la consigne. Une boucle PI bien réglée résulte généralement en une sortie se rapprochant lentement de la valeur de la consigne. L'action Dérivée utilise aussi la notion de temps et cherche à anticiper l'erreur future. La pente de l'erreur est calculée pendant un certain laps de temps et est affectée d'un gain K_d (ou D). Le gain dérivé joue sur la réactivité du signal (phase transitoire de la commande) mais est plus délicat à régler. La figure A1.2 montre l'influence d'une modification des gains P, I et D (en multipliant ou en divisant leur valeur par deux par rapport à un jeu de valeurs de référence).

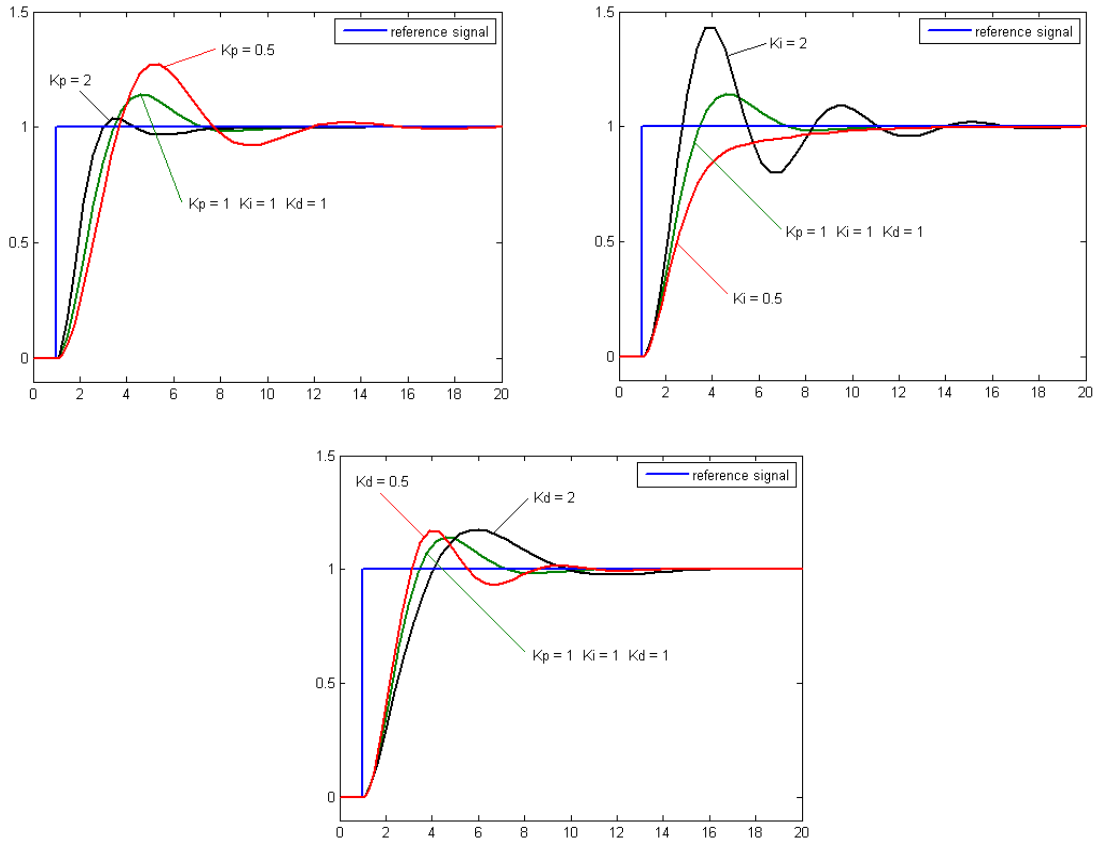


Fig. A1.2 : Influence de la modification des gains P, I et D (signal de commande idéal en bleu).

Il n'existe pas de méthode unique pour effectuer un bon réglage PID. Le régulateur idéal n'existant pas, il s'agit en fait de trouver des compromis. En règle générale, on se fixe des conditions à respecter sur le temps de montée, le dépassement de la valeur de consigne et le temps d'établissement à la valeur de la consigne finale. Le tableau A1.1 résume brièvement l'influence des gains P , I et D sur le signal en sortie que l'on doit adapter à la consigne.

Paramètre	Temps de montée	Dépassement	Temps de réglage
P	Augmente	Augmente	Chang. faible
I	Diminue	Augmente	Augmente
D	Chang. faible	Diminue	Diminue

Tableau A1.1 : Effet de l'augmentation des gains proportionnel, intégral et dérivé sur le signal de sortie devant être adapté à la consigne.

Le nouveau système électronique Flextest de pilotage des machines MTS associé au contrôle en boucle fermée du contrôleur PID (« feedback ») permet un contrôle en boucle ouverte (« feedforward ») qui permet d'anticiper la commande afin de corriger d'éventuels effets de retard (à travers un gain additionnel « $F2$ »). Ce paramètre a également été testé. Une fois bien réglé, il n'engendre pas d'oscillations du signal observé autour de la consigne et améliore en général la stabilité de la réponse.

II. Réglages de régulation pour le PEHD sollicité à une vitesse de déformation vraie constante

Nous souhaitons travailler avec plusieurs vitesses de sollicitation. Pour chaque cas de figure, il s'avère indispensable de revoir les réglages de régulation si l'on souhaite obtenir un pilotage ajusté au mieux. Cela nous permet de considérer dans la procédure d'identification paramétrique une excitation idéalisée qui permet de mieux circonscrire l'effet des biais expérimentaux. Dans le cas des éprouvettes en PEHD sollicitées à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$, le tableau A1.2 représente les gains P , I , D et $F2$ obtenus par ajustement séquentiel.

Réglage	P	I	D	F2
1	300	0	0	0
2	350	30	40	0
3	350	30	40	340
4	350	30	40	420

Tableau A1.2 : Tableau regroupant les réglages successifs P , I , D et $F2$ adoptés pour tester la réponse du PEHD sollicité à une de vitesse de déformation constante $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$.

La figure A1.3 représente la commande et la sortie après un réglage de régulation simpliste muni d'un gain proportionnel P seul. On confirme que cette régulation est inadaptée puisque l'on observe non seulement un retard trop important du signal de déformation par rapport à la consigne, mais également, un écart de valeur statique par rapport à cette dernière. On note également que pour des vitesses de déformation plus importantes un tel réglage n'assure absolument pas la stabilité du système.

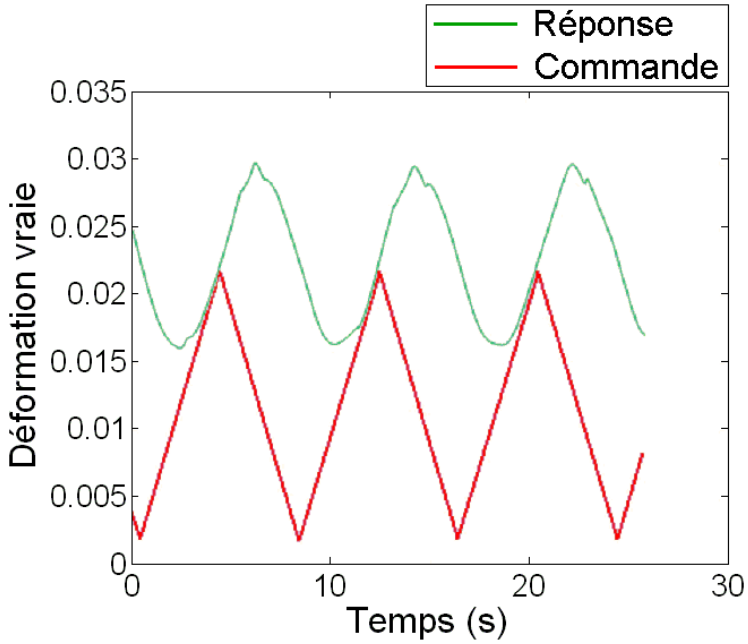


Fig. A1.3 : Réponse obtenue par un réglage Proportionnel uniquement (Réglage 1).

Lorsque l'on effectue un réglage de régulation basé sur les gains P , I et D , on constate que les gains I et D permettent un réajustement de la valeur moyenne de la sortie à celle de la consigne mais le retard par rapport à cette dernière n'est toujours pas comblé (figure A1.4). L'explication de ce retard réside dans le fait que la régulation s'effectue sur la valeur de la déformation vraie ε_{11} qui est mesurée au niveau des taches inscrites dans la striction de l'éprouvette, alors que son action ne peut cibler que la traverse mobile de la machine de traction dans laquelle la partie inférieure de l'éprouvette est fixée. En d'autres termes, la qualité d'une régulation de ce type est fortement tributaire du matériau sollicité. Dans le cas d'un polymère (matériau viscoélastique), la sollicitation engendre inévitablement un décalage temporel considérable entre la commande imposée et la réponse observée. C'est pourquoi l'utilisation du gain $F2$ s'avère nécessaire afin de remédier à ce problème.

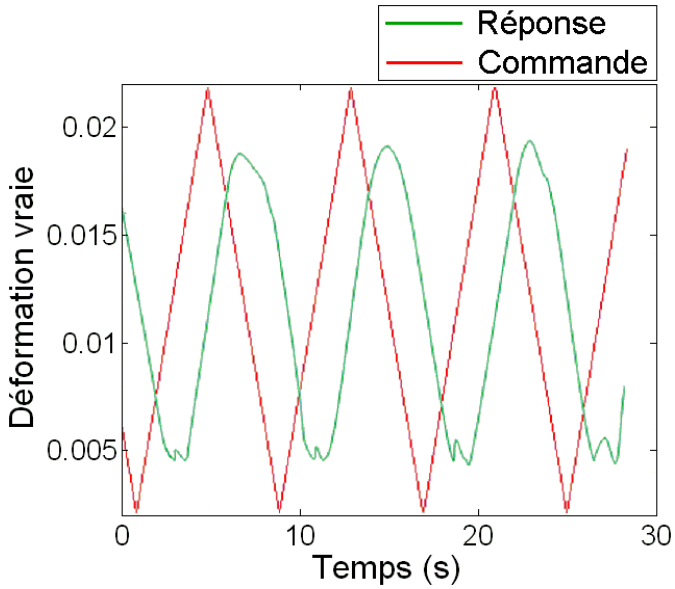


Fig. A1.4 : Réponse obtenue par un réglage P , I , D (Réglage n°2).

Sur la figure A1.5 sont présentées les courbes commande/réponse après le réglage P , I , D , $F2$ final adopté pour cette vitesse de sollicitation (réglage 3). Le gain $F2$ nous a bien permis de combler le retard (moins de 1 s) par rapport à la consigne. Par contre, l'amplitude du signal de sortie n'est pas aussi importante que celui de la consigne. Une augmentation de la valeur de $F2$ (réglage 4) permet de corriger cette insuffisance d'amplitude (sans pouvoir pour autant, améliorer le retard) (figure A1.6a). Cependant, ce réglage pourtant parfait à première vue, amène finalement à une régulation trop réactive au cours du véritable essai de traction entraînant des oscillations très néfastes sur les observables (figures A1.6b et A1.6c) notamment durant le régime d'adoucissement du matériau. On voit là la difficulté d'optimisation de la régulation sur un système non linéaire. Dans sa phase d'écoulement plastique, on n'a déjà plus affaire au même matériau et un réglage visiblement correct durant le régime viscoélastique n'implique pas obligatoirement un bon réglage sur la totalité de l'essai et nécessite de rechercher le meilleur compromis.

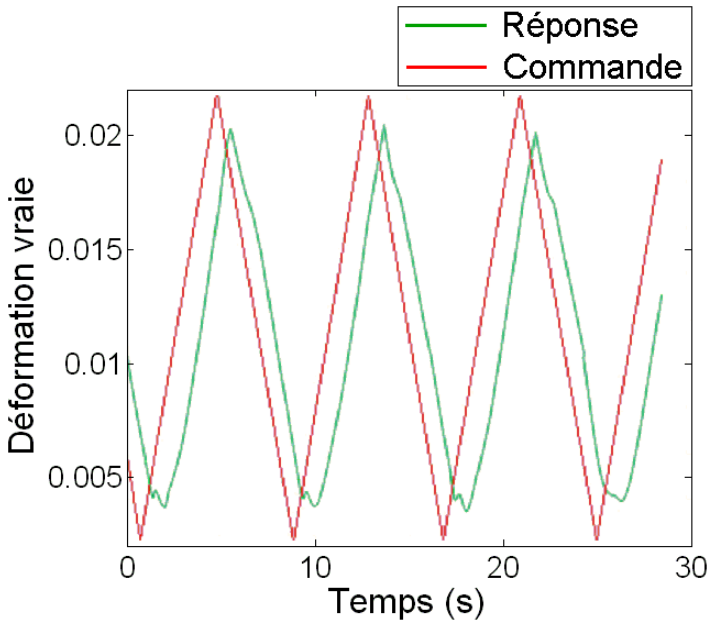


Fig. A1.5 : Réponse obtenue par un réglage P , I , D , $F2$ (Réglage n°3).

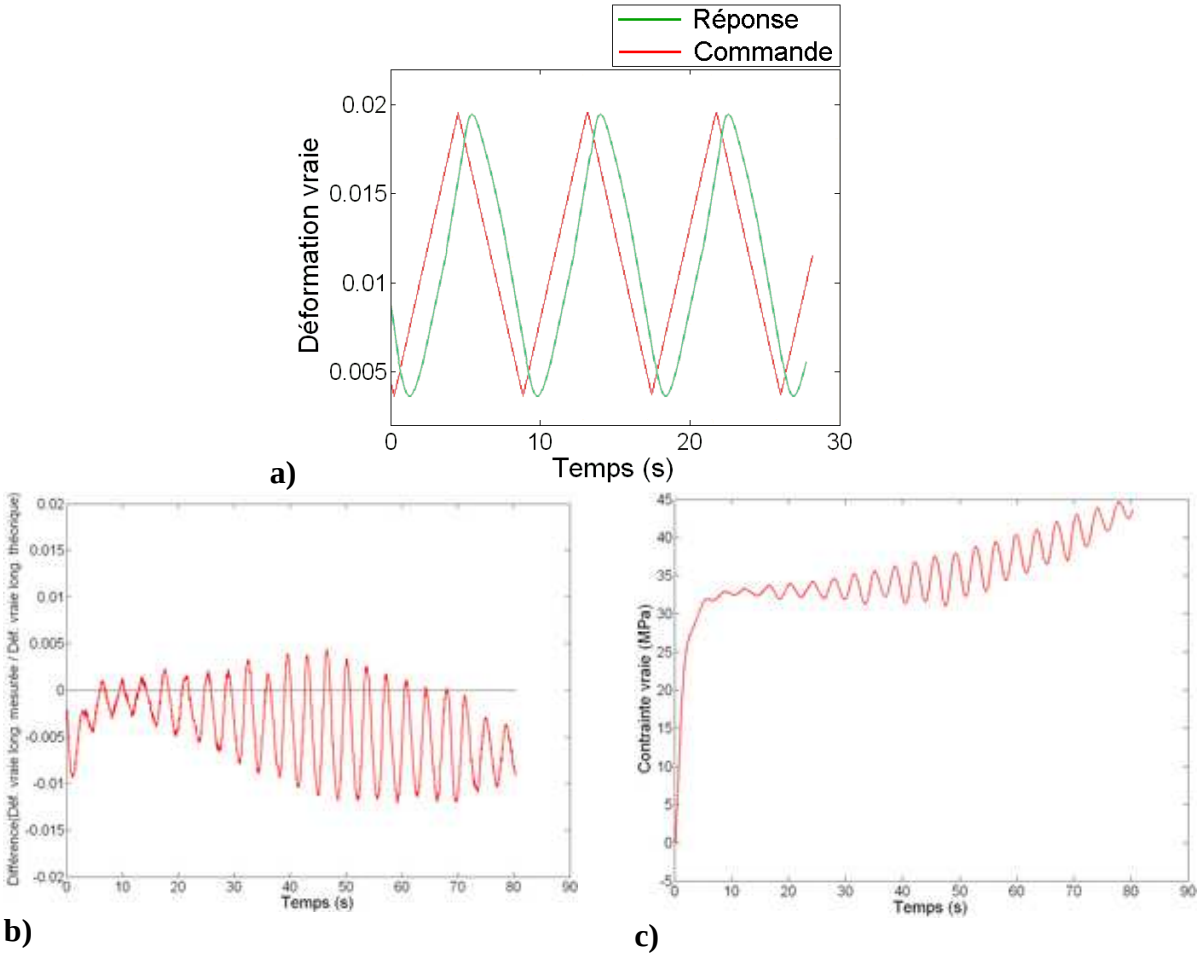


Fig. A1.6 : a) Autre réglage P , I , D , $F2$ (réglage 4) ; b) Oscillations observées sur le pilotage en déformation vraie ε_{11} ; c) Oscillations observées sur la contrainte vraie σ^*.

La figure A1.7 ci-dessous permet de juger de la qualité de la régulation optimale retenue pour le pilotage en déformation vraie longitudinale ε_{11} tout au long d'un essai de traction effectué pour $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$. Avec le réglage P , I , D , $F2$ n°3 adopté, l'écart entre la déformation vraie expérimentale et la déformation vraie théorique de pilotage est inévitablement important aux premières secondes de l'essai puis revient à moins de 3% au bout de 10 secondes. Il reste de l'ordre de 0.6 % après 50 secondes.

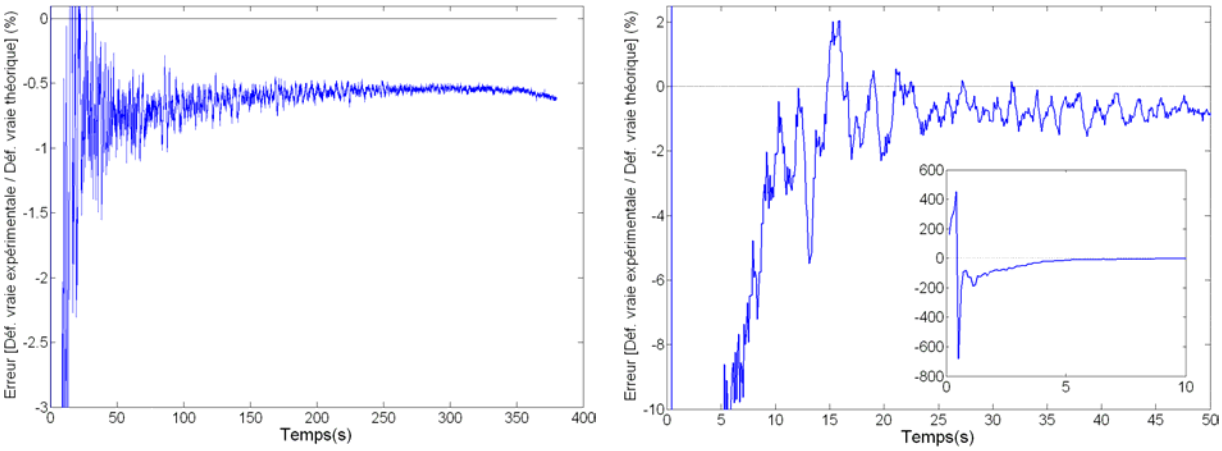


Fig. A1.7 : Ecart entre la déformation vraie longitudinale mesurée et la commande imposée pour le pilotage (essai de traction à vitesse de déformation constante $\dot{\varepsilon}_{11} = 5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$).

La procédure est renouvelée pour chaque type d'essai (autres vitesses, commande de type fluage…) et peut être mémorisée dans l'application logicielle du Flextest pour permettre à l'opérateur de retrouver les réglages optimaux associés à chaque type d'expérience. On peut par exemple proposer les figures A1.8 et A1.9 qui présentent les résultats du pilotage sur ε_{11} respectivement pour les vitesses de déformation $\dot{\varepsilon}_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ et $\dot{\varepsilon}_{11} = 10^{-2}\ s^{-1}$.

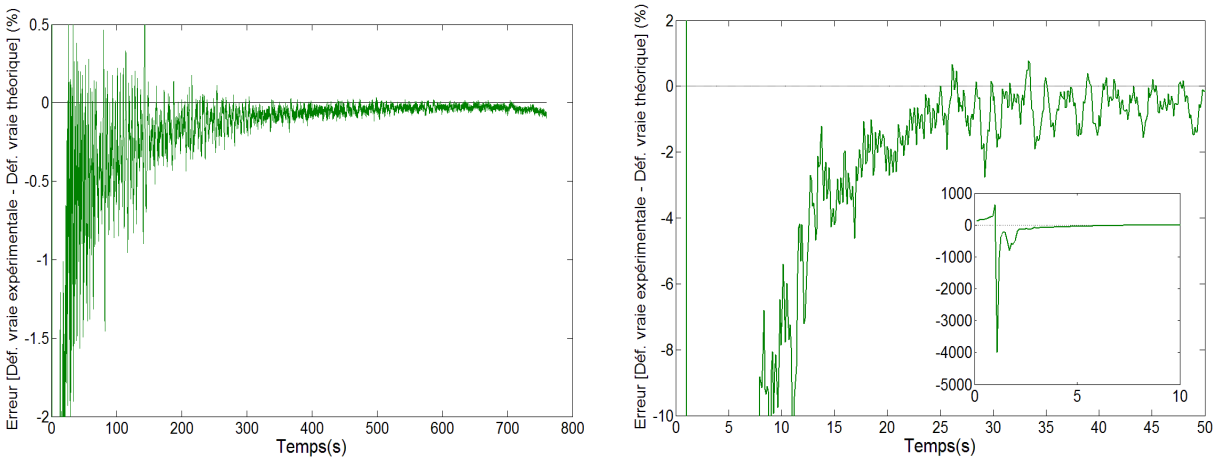


Fig. A1.8 : Ecart entre la déformation vraie longitudinale mesurée et la commande imposée pour le pilotage (essai de traction à vitesse de déformation constante $\dot{\varepsilon}_{11} = 2.5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$).

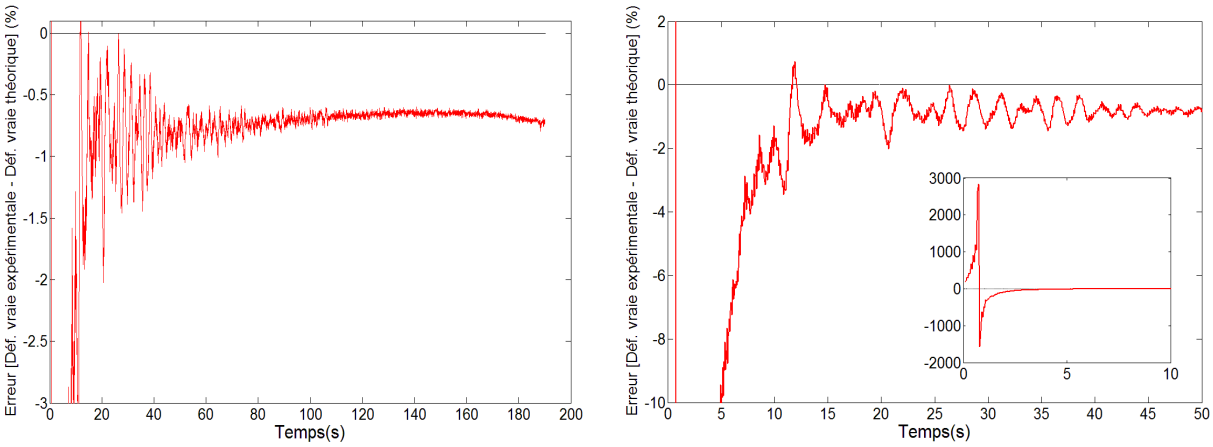


Fig. A1.9 : Ecart entre la déformation vraie longitudinale mesurée et la commande imposée pour le pilotage (essai de traction à vitesse de déformation constante $\dot{\varepsilon}_{11} = 10^{-2}$ s^{-1}).

ANNEXE 2

Notions utiles en estimation paramétrique

Un matériau peut-être considéré comme un système dont la relation avec son environnement extérieur peut être décrit par quatre grandeurs vectorielles : les paramètres p (les grandeurs caractéristiques du système), les entrées u (grandeurs ou sollicitations agissant sur le système), les sorties y (les observables traduisant la réponse du système aux entrées), et enfin, les autres variables subies par le système et l'observateur qui sont généralement non maitrisées mais qui peuvent être tout de même caractérisées (comme par exemple, les perturbations ou bruits de mesure).

Considérons la sortie mesurée $y^m(t)$ du système (la contrainte) et $y(\beta, t)$ la sortie théorique de la loi de comportement adoptée munie de son vecteur paramètre β, de dimension p, représentant bien entendu, les p paramètres mis en jeu dans le modèle. On définit alors l'erreur $e(t)$ entre la sortie mesurée et la sortie théorique du modèle :

$$e(t) = y^m(t) - y(\beta, t) \qquad \text{(Eq. A2.1)}$$

Le but de l'estimateur (ou du critère) est de minimiser cette erreur obtenue en sortie, à l'aide d'un critère comme par exemple celui des moindres carrés:

$$E_{LS} = \sum_{i=1}^{q} \left(y^m(t_i) - y(\beta, t_i) \right)^2 \qquad \text{(Eq. A2.2)}$$

où q représente le nombre de points expérimentaux (chacun d'entre eux est associé à un temps t_i).

La minimisation associée à ce critère sur les j paramètres recherchés est réalisée lorsque les dérivées de E_{LS} par rapport aux paramètres β_j ($j = 1..p$) sont nulles:

$$\forall j \in [1, p],\ \frac{\partial E_{LS}}{\partial \beta_j} = 0 \quad \rightarrow \sum_{i=1}^{q} \left(\frac{\partial y(\beta, t_i)}{\partial \beta_j} \left[y^m(t_i) - y(\beta, t_i) \right] \right) = 0 \qquad \text{(Eq. A2.3)}$$

Dans cette équation, le vecteur coefficient de sensibilité associé au paramètre β_j apparaît naturellement :

$$X_j(\beta, t_i) = \frac{\partial y(\beta, t_i)}{\partial \beta_j} \qquad \text{(Eq. A2.4)}$$

Un coefficient de sensibilité associé à un paramètre exprime la réactivité d'un modèle à une petite variation de la valeur de ce paramètre. Ces grandeurs jouent un rôle fondamental dans le processus inverse d'estimation paramétrique et notamment sur les erreurs réalisées lors de cette estimation (intervalle de confiance). Notons par ailleurs que les coefficients de sensibilité sont généralement des fonctions non linéaires des paramètres eux-mêmes (car généralement y est une fonction non linéaire de β_j).

On peut donc réécrire l'équation Eq. A2.3 comme suit:

$$\sum_{i=1}^{q}\left(X_j(\beta,t_i)\ \left[y^m(t_i) - y(\beta,t_i)\right]\right) = 0 \qquad \text{(Eq. A2.5)}$$

Dès lors, pour des raisons de commodité, il est préférable de passer à une écriture matricielle où l'on définit notamment les vecteurs Y^m et Y de la manière suivante :

$$Y^m = \begin{bmatrix} y^m(t_1) \\ y^m(t_2) \\ \cdots \\ y^m(t_q) \end{bmatrix} \qquad Y = \begin{bmatrix} y(\beta,t_1) \\ y(\beta,t_2) \\ \cdots \\ y(\beta,t_q) \end{bmatrix} \qquad \text{(Eq. A2.6)}$$

De même, la matrice de sensibilité X où chaque composante X_{ij} représente la sensibilité au paramètre β_j au temps t_i, s'écrit:

$$X_{ij} = X_j(\beta,t_i) \qquad \text{(Eq. A2.7)}$$

La réécriture sous forme matricielle de l'estimateur devient alors :

$$E_{LS} = {}^t\left(Y^m - Y\right)\ \left(Y^m - Y\right) \qquad \text{(Eq. A2.8)}$$

et sa minimisation s'exprime maintenant par l'équation suivante :

$$\forall j \in [1, p],\ \frac{\partial E_{LS}}{\partial \beta_j} = 0 \quad \rightarrow {}^t X\left(Y^m - Y\right) = 0 \qquad \text{(Eq.A2.9)}$$

Dans le cas très particulier d'un problème d'estimation paramétrique linéaire, on satisfait l'équation suivante :

$$Y = X\beta \qquad \text{(Eq.A2.10)}$$

et on observe alors que dans ce cas, la matrice des coefficients de sensibilité ne dépend pas des paramètres.

On définit également le vecteur des paramètres estimés, qu'on note $\hat{\beta}$, correspondant aux valeurs atteintes par le vecteur des paramètres β lorsque la minimisation du critère est effectuée. En utilisant la relation (Eq.A2.10) qu'on peut réinjecter dans l'équation (Eq.A2.9), il vient :

$$ {}^{t}X\left(Y^{m} - X\hat{\beta}\right) = 0 \qquad \text{(Eq.A2.11)} $$

La relation (Eq.A2.11) peut être inversée afin d'obtenir l'expression de $\hat{\beta}$ dans le cas d'un problème d'estimation linéaire uniquement :

$$ \hat{\beta} = \left({}^{t}X\ X\right)^{-1}\ {}^{t}X\ Y^{m} \qquad \text{(Eq.A2.12)} $$

De manière générale, les problèmes d'estimation paramétrique en physique ne sont pas linéaires et requièrent un processus de linéarisation itératif. On développe donc la solution au rang n+1 au voisinage de la solution obtenue à l'itération précédente (rang n) :

$$ Y^{(n+1)} = Y^{(n)} + X^{(n)}\ \left(\hat{\beta}^{(n+1)} - \hat{\beta}^{(n)}\right) \qquad \text{(Eq.A2.13)} $$

En combinant la relation (Eq.A2.9) écrite au rang n+1 pour les paramètres estimés au rang n : ${}^{t}X^{(n)}\left(Y^{m} - Y^{(n+1)}\right) = 0$ et la relation (Eq.A2.13), on obtient la relation de réccurrence entre les paramètres estimés au rang n+1 et au rang n (algorithme de Gauss-Newton):

$$ \hat{\beta}^{(n+1)} = \hat{\beta}^{(n)} + \left({}^{t}X^{(n)}X^{(n)}\right)^{-1}\ {}^{t}X^{(n)}\ \left(Y^{m} - Y^{(n)}\right) \qquad \text{(Eq.A2.14)} $$

Par la suite, nous discutons des propriétés statistiques de l'estimateur dans le cas où un bruit expérimental $\tilde{y}(t)$ ($\tilde{Y}$ (t) en notation matricielle) sur le signal existe, ce qui est très souvent le cas. Si on suppose le modèle théorique comme non biaisé (c'est-à-dire que l'on a affaire à une parfaite adéquation entre les conditions de l'expérience et le modèle choisi) alors dans ce cas, il vient :

$$ Y^{m}(t)\ =\ Y(t,\ \beta)\ +\ \tilde{Y}(t) \qquad \text{(Eq.A2.15)} $$

La combinaison des équations (Eq. A2.14) et Eq. A2.15) donne une relation entre les paramètres estimés pour le problème d'estimation non linéaire et leur valeur « exacte » à la convergence:

$$ \hat{\beta}\ =\ \beta\ +\ \left({}^{t}X\,X\right)^{-1}.{}^{t}X.\tilde{Y} \qquad \text{(Eq.A2.16)} $$

En formulant des hypothèses statistiques classiques sur le bruit expérimental $\tilde{y}(t)$ du signal mesuré [BEC 77], il est alors possible d'obtenir aisément une estimation de l'erreur qui peut être faite dans le processus d'estimation pour les différents paramètres. Ces hypothèses sont les suivantes :

- en l'absence d'excitation, la valeur moyenne du signal est nulle, ce qui correspond donc à une espérance nulle $E(\tilde{y}) = 0$;
- la variance du bruit est constante et vaut : $V(\tilde{y}) = \sigma_0^2$.

Si le bruit de mesure suit ces hypothèses très commodes, alors l'espérance de l'estimateur s'exprime très simplement :

$$E(\hat{\beta}) = \beta \qquad \text{(Eq.A2.17)}$$

Par ailleurs, les résidus $e(t)$ (la différence entre la sortie du modèle après convergence et le signal expérimental) ne sont pas signés et leur écart type correspond exactement à l'écart type du bruit expérimental.

La matrice de variance-covariance Δ de l'estimateur met en jeu naturellement les coefficients de sensibilité et s'exprime par la formule :

$$\Delta = E\left[\left(\hat{\beta} - E\left(\hat{\beta}\right)\right)^t \left(\hat{\beta} - E\left(\hat{\beta}\right)\right)\right] = \sigma_0^{\,2}\left({}^tX.X\right)^{-1} \qquad \text{(Eq.A2.18)}$$

pour laquelle, la forme développée devient :

$$\Delta_{rs} = \begin{bmatrix} V(\beta_1) & \text{cov}(\beta_1,\beta_2) & \ldots & \text{cov}(\beta_1,\beta_p) \\ \text{cov}(\beta_1,\beta_2) & V(\beta_2) & \ldots & \text{cov}(\beta_2,\beta_p) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \text{cov}(\beta_1,\beta_p) & \text{cov}(\beta_2,\beta_p) & \ldots & V(\beta_p) \end{bmatrix} \qquad \text{(Eq.A2.19)}$$

Cette matrice est carrée, symétrique et de dimension p^2. Les termes diagonaux correspondent directement à la variance sur chaque paramètre $V(\beta_j)$ et permettent de déterminer l'erreur faite sur ces derniers. Nous présentons cette erreur (exprimée en %) comme suit:

$$Err(\beta_j) = \frac{\sqrt{V(\beta_j)}}{\beta_j} \qquad \text{(Eq.A2.20)}$$

Les termes hors-diagonaux sont utilisés pour calculer les coefficients de corrélation ρ_{rs} qui expriment le degré de corrélation des paramètres (Eq.A2.21).

$$\rho_{rs} = \frac{\mathrm{cov}(\beta_r, \beta_s)}{\sqrt{V(\beta_r)}\ \sqrt{V(\beta_s)}} \qquad \text{(Eq.A2.21)}$$

Les valeurs pour $|\rho_{rs}|$ sont comprises entre 0 et 1. Dans le cas d'un modèle avec deux paramètres fortement corrélés, les coefficients de corrélation correspondant à ces paramètres sont très proches de 1, ce qui veut dire que deux colonnes de la matrice de sensibilité X sont quasi-proportionnelles. L'intervalle de confiance résultant pour les deux paramètres corrélés est très grand. Cela signifie qu'un nombre important de solutions existent pour ces deux paramètres, permettant dans tous les cas un bon calage de la sortie du modèle sur le signal expérimental. Dans ce cas, la minimisation est très sensible à la valeur initiale donnée à ces deux paramètres avant de démarrer la procédure d'estimation et aboutit à des valeurs différentes pour les paramètres estimés. Le problème est donc mal posé et indique à l'expérimentateur que la description physique du modèle n'est pas appropriée et doit être revue.

On préfère généralement présenter l'analyse d'identifiabilité des paramètres mis en jeu dans le modèle à travers la matrice de variance-covariance modifiée $\tilde{\Delta}$ qui combine directement les coefficients de corrélation ainsi que les erreurs faites sur les paramètres :

$$\tilde{\Delta}_{rs} = \begin{bmatrix} Err(\beta_1) & \rho_{12} & \ldots & \rho_{1p} \\ \rho_{12} & Err(\beta_2) & \ldots & \rho_{2p} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \rho_{1p} & \rho_{2p} & \ldots & Err(\beta_p) \end{bmatrix} \qquad \text{(Eq.A2.22)}$$

Enfin, si l'on souhaite comparer les coefficients de sensibilité de différents paramètres pour déceler d'éventuelles corrélations, il s'avère nécessaire d'introduire des coefficients de sensibilité normalisés $\tilde{X}_j$ (homogènes aux signaux y et y^m) définis par :

$$\tilde{X}_j = \beta_j \frac{\partial y(\beta_j, t)}{\partial \beta_j} \qquad \text{(Eq.A2.23)}$$

Dans notre cas, ces coefficients de sensibilité normalisés sont homogènes à une contrainte et sont donc spécifiés en MPa.

Bibliographie

[ABO 95] ABOULFARAJ M., G'SELL C., ULRICH B., DAHOUN A., "In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope", Polymer 36, 4, 731-742, 1995.

[ADD 06] ADDIEGO F., DAHOUN A., G'SELL C. and HIVER J.M., "Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene", Polymer 47, 4387-4399, 2006

[ALV 06] ALVARADO-CONTRERAS J.A., LIU H., POLAK M.A., PENLIDIS A, "Micro- and macro-mechanical approaches for modeling of polyethylene material for pipes", Advances in Engineering Structures, Mechanics & Construction,449-558, 2006.

[AND 03] ANDRE S., MESHAKA Y. and CUNAT C., "Rheological constitutive equation of solids: a link between models based on irreversible thermodynamics and on fractional order derivative equations", Rheologica Acta, 42 (6), 500, 2003.

[AND 07] ANDRE S., BARAVIAN C., RENAULT N., CUNAT C., "In situ mechanical characterization of polymers with the association of three optical techniques", Applied Physics Letters, 91, 7, DOI:10.1063/1.2768627, 2007.

[ARG 77] ARGON A.S., HANNOOSH J.G., Philos Mag, 36, 1195, 1977.

[ARG 97] ARGON A.S., "Morphological mechanisms and kinetics of large strain plastic deformation and evolution of texture in semicrystalline polymers", J. Computer-Aided Materials Design, 4, 75-98, 1997.

[ARI 07] ARIEBY R. : « Caractérisation mécanique et modélisation thermodynamique du comportement anisotrope du Polyéthylène Haute Densité. Intégration des effets d'endommagement », Thèse de doctorat en mécanique et énergétique, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.

[ARR 93] ARRUDA E.M., BOYCE M.C., « Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining », International Journal of Plasticity, 9, 697-720, 1993.

[ARZ 07] ARZHAKOVA O.V., DOLGOVA A.A., CHERNOV I.V., YARYSHEVA L.M., VOLYNSKII A.L., BAKEEV N.F., "The Effect of Preliminary Orientation of Polymers via Tensile drawing at elevated temperature on solvent crazing", Polymer Science, Ser.A, 49, 8, 903-908, 2007.

[BARA 04] BARAVIAN C., CATON F., DILLET J., "Steady light diffusion application to rheology : a new tool for the characterization of concentrated suspensions", Rheol Acta 43:427-432, 2004.

[BARA 05] BARAVIAN C., CATON F., DILLET J., MOUGEL J., "Steady light transport under flow : characterization of evolving dense random media", Rheol Acta, s00397-007-0249-9, 2007.

[BARA 07-a] BARAVIAN C., ANDRE S., RENAULT N., MOUMINI N., CUNAT C., "Optical techniques for in situ dynamical investigation of plastic damage", Rheol Acta, DOI 10.1007/s00397-007-0249-9, 2007.

[BARA 07-b] BARAVIAN C., CATON F., DILLET J., TOUSSAINT G., FLAUD P., "Incoherent light transport in an anisotropic random medium : A probe of human erythrocyte aggregation and deformation", The American Physical Society, Physical Review E 76, 011409, 2007.

[BARA 07-c] BARAVIAN C., DILLET J., DECRUPPE J-P., "Birefringence determination in turbid media", The American Physical Society, Physical Review E 75,032501, 2007.

[BART 04] BARTCZAK Z., CHINIO V., PRACELLA M., "Blends of propylene ethylene and propylene-1-butene random copolymers: I. Morphology and structure", Polymer, 45, 7549–7561, 2004

[BART 05-a] BARTCZAK Z., KOZANECKI M., "Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression, Part I. Stress-strain behaviour", Polymer, 46, 8210-8221, 2005.

[BART 05-b] BARTCZAK Z., "Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression, Part II. Stress-recovery", Polymer, 46, 10339-10354, 2005.

[BEC 77] BECK J.V., ARNOLD K.J., "Parameter Estimation in Engineering and Science", John Wiley & Sons, New York, 1977.

[BIO 58] BIOT M.A., "Linear thermodynamics and the mechanics of solids.", Proceeding of the third US National Congress of Applied Mechanics, ASME., 1, 1-18, 1958.

[BOH 83] BOHREN C., HUFFMAN D., "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", Wiley Interscience, 1983.

[BOW 74] BOWDEN P.B., YOUNG R.J., "Deformation mechanisms in crystalline polymers", review, J. Mater. Sci., 9, 2034-2051, 1974

[BROO 92] BROOKS N.W., DUCKETT R.A., WARD I.M., "Investigation into double yield points in polyethylene", Polymer, 33, 9, 1872-1880, 1992.

[BROO 96] BROOKS N.W., UNWIN A.P., DUCKETT R.A., WARD I.M., "Temperature and strain rate dependence of yield strain and deformation behaviour in polyethylene", 1996.

[BROO 99] BROOKS N.W., GHAZALI M., DUCKETT R.A., UNWIN A.P., WARD I.M., "Effect of morphology on the yield stress of polyethylene", Polymer, 40, 821-825, 1999.

[BUC 07] BUCKNALL C.B., "New criterion for craze initiation", Polymer, 48, 1030-1041, 2007.

[BUT 95] BUTLER M.F., DONALD A.M., BRAS W., MANT G.R., DERBYSHIRE G.E., RYAN A.J., "A Real-Time Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study of In-Situ Deformation of Isotropic Polyethylene", Macromolecules, 28, 19, 6383-6393, 1995.

[BUT 97-a] BUTLER M.F., DONALD A.M., "Deformation of spherulitic polyethylene thin films", Journal of Materials Science, 32, 3675-3685, 1997.

[BUT 97-b] BUTLER M.F., DONALD A.M. and 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, 39-52 ;1998.

[CAL 85] CALLEN H.B., "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatics", Wiley, New York, 1985.

[CAN 02] CANGEMI L., MEIMON Y., « Une approche méso-macro continue pour la modélisation du comportement des polymères semi-cristallins à usage structural », Mécanique et Industrie 3, 557-570, 2002.

[CAS 99] CASTAGNET S., GACOUGNOLLE J.L., DANG P., "Macroscopic volume changes of PVF2 undergoing uniaxial tension and creep", Journal of materials science 34, 5133-5138, 1999.

[CAS 00-a] CASTAGNET S., GACOUGNOLLE J.L, DANG P., "Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromecanisms in strained α-polyvinylidene fluoride (PVDF)", Materials Science and Engineering A276, 152–159, 2000.

[CAS 00-b] CASTAGNET S., GIRAULT S., GACOUGNOLLE J.L., DANG P., "Cavitation in strained polyvinylidene fluoride : mechanical and X-ray experimented studies", Polymer, 41, 7523–7530, 2000.

[CAT 07] CATON F., BARAVIAN C., MOUGEL J., "The influence of the microscopic characteristics of a random medium on incoherent light transport", Optical Society of America, Optics Express 2847, 2007.

[CHER 81] CHERRY B.W., HIN T.S., "Stress whitening in polyethylene", Polymer, 22, 1610-1612, 1981.

[COM 05] COMBETTE P., ERNOULT I., « Physique des polymères », Isabelle Ernoult, Editions Herman, Paris, 2005.

[CUN 85] CUNAT C., « Approche statistique des propriétés thermodynamiques des états liquides et vitreux, relaxation des liquides et transition vitreuse, influence des associations chimiques », Thèse de doctorat, Nancy I, France, 1985.

[CUN 88] CUNAT C., « Thermodynamic treatment of relaxation in frozen-in systems, universality of the fluctuation distribution law for relaxation time, Z. Phys. Chem. Neue Folge., 157, 419-423, 1988.

[CUN 91] CUNAT C., "A thermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non-linear processes", J. Non-Crystalline Solids 131/133, 196-199, 1991.

[CUN 96] CUNAT C., « Lois constitutives de matériaux complexes stables ou vieillissants, apports de la thermodynamique de la relaxation », Rev. Gen. Therm. 35, 680-685, 1996.

[CUN 01] CUNAT C., "The DNLR approach and relaxation phenomena : part I : Historical account and DNLR formalism" . Mech. Of Time-Depend. Mater., 5, 39-65, 2001.

[DIE 02] DIENG L. : « Sur un modèle de comportement mécanique avec analyse modale de la dissipation intrinsèque : mise en œuvre et validation numériques », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002.

[DIL 06] DILLET J., BARAVIAN C., CATON F., PARKER A., "Size determination by use of two-dimensional Mueller matrices backscattered by optical thick random media", Optical Society of America, 45, 19, Applied Optics, 2006.

[DIL 07] DILLET J. : « Caractérisation des milieux diffusants en écoulement par transport incohérent de lumière polarisée », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, 2007.

[DOG 94] DOGARIU M., ASAKURA T. : "Reflectance properties of finite-size turbid media.", Waves Random Media, 4, 429, 439, 1994.

[DON 20] DE DONDER T., "Leçons de thermodynamique et de chimie physique." Gauthier-Villars et cie, 1920.

[DON 36] DE DONDER T., "Thermodynamic theory of affinity : A book of principle.", Oxford, England, Oxford University Press, 1936.

[EYR 35] EYRING H., « The activated complex in chemical reactions », J. Chem. Phys., 3, 107-115, 1935.

[FAV 02] FAVIER V., GIROUD T., STRIJKO E., HIVER J.M., G'SELL C., HELLINCKX S., GOLDBERG A., "Slow crack propagation under fatigue at controlled stress intensity", Polymer, 43, 1375-1382, 2002.

[FON 02] FOND C., G'SELL C., "Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés", Mécanique & Industries, 3, 431-438, 2002.

[FUL 95] FULLER G.G., "Optical Rheometry of Complex Fluids.", Oxford University Press, 1995.

[GAU 96] GAUCHER-MIRI V., FRANCOIS P., SEGUELA R., "On the mechanisms of initiation and propagation of plastic instability in polyethylene under tensile drawing, Journal of Polymer Science", Polymer physics, 34, 1113-1125, 1996.

[GEA 04] GEARING B.P., ANAND L., "On modeling the deformation and fracture response of glassy polymers due to shear-yielding and crazing", International Journal of Solids and Structures 41, 3125–3150, 2004.

[GEH 98] GEHANT S., SCHIRRER R, "Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers", Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 37, 113-126, 1998.

[GOP 99] GOPAL A. D., DURIAN D., "Shear-induced 'melting' of an aqueous foam.", J. Coll. Int. Sci., 213:169-178, 1999.

[GOV 08] GOVAERT L.E., ENGELS T.A., WENDLANDT M., T.A. TERVOORT, U.W. SUTER, "Does the Strain Hardening Modulus of Glassy Polymers Scale with the Flow Stress ?", Journal of Polymer Science, part B, Polymer Physics, DOI 10.1002/polb.21579, 2008.

[GRU 92] GRUBB D.T., PRASADT K., "High-Modulus Polyethylene Fiber Structure As Shown by X-ray Diffraction", Macromolecules, 25, 4575-4582, 1992.

[GSELL 02-a] G'SELL C., DAHOUN A., HIVER J.M., ADDIEGO F., « Compétition des mécanismes de cisaillement plastique et d'endommagement dans les polymères solides en traction uni axiale », 2002.

[GSELL 02-b] G'SELL C., HIVER J.M., DAHOUN A., "Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking", Int. J. Solids and Structures, 39 – 3857-3872, 2002.

[GSELL 04] G'SELL C., BAI S.L., HIVER J.M., "Polypropylene/polyamide 6/polyethylene–octene elastomer blends. Part 2: volume dilatation during plastic deformation under uniaxial tension", Polymer, 45, 5785-5792, 2004.

[HAS 94] HASKELL R., SVAASAND L., TSAY T., FENG T., McADAMS S., "Boundary conditions for the diffusion equation in radiative transfer", J. Opt. Soc. Am. A 11, 2727-2741, 1994.

[HAW 93] HAWARD R.N., "Strain hardening of thermoplastic", Macromolecules, 26, 5860-5869, 1993.

[HAW 07] HAWARD R.N., "Strain Hardening of High Density Polyethylene", Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, DOI: 10.1002, 2007.

[HAY 65] HAY I.L., KELLER A., "Polymer deformation in terms of sphérolites", Kolloid Z.Z. Polym, 204, 43-47, 1965.

[HIE 97] HIELSCHER A.H., EICK A.A., MOURANT J.R., SHEN D., FREYER J.P., BIGIO I. J., "Diffuse backscattering Mueller matrices of highly scattering media.", Opt. Express, 1, 441-453, 1997.

[HIS 99] HISS R., HOBEIKA S., LYNN C., STROBL G., "Network Stretching, Slip Processes, and Fragmentation of Crystallites during Uniaxial Drawing of Polyethylene and Related Copolymers. A Comparative Study", Macromolecules, 32, 4390-4403, 1999.

[HON 04] HONG K., RASTOGI A., STROBL G., "A model treating tensile deformation of semi crystalline polymers: quasi-static stress-strain relationship and viscous stress determined for a sample of polyethylene", Macromolecules, 37, 10165-10173, 2004.

[HOS 62] HOSEMANN R., "Crystallinity in high polymers, especially fibres.", Polymer, 3, 349–392, 1962.

[HUM 10] HUMBERT S., LAME O., CHENAL J.M., ROCHAS C., VIGIER G., "New Insight on Initiation of Cavitation in Semicrystalline Polymers: In-situ SAXS measurements", Macromolecules, 43, 7212-7221, 2010.

[HUB 04] HUBERT L., DAVID L., SEGUELA R., VIGIER G., "Small-angle X-ray scattering investigation of the deformation processes in the amorphous phase of high density polyethylene", Polymer International, 53, 582-585, 2004.

[ISH 97] ISHIMARU A., "Wave Propagation and Scattering in Random Media", IEEE Press, Piscataway, New Jersey and Oxford University Press, 1997.

[JIA 07] JIANG Z., TANG Y., MEN Y., ENDERLE H-F., LILGE D., ROTH S.V., GEHRKE R., RIEGER J., "Structural Evolution of Tensile-Deformed High-Density Polyethylene during Annealing: Scanning Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering Study", Macromolecules, 40, 7263-7269, 2007.

[JIA 09] JIANG Z., TANG Y., RIEGER J., ENDERLE H-F., LILGE D., ROTH S.V., GEHRKE R., WU Z., LI Z., MEN Y., "Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering studies", Polymer, 50, 4101–4111, 2009.

[KIE 97] KIENLE A., PATTERSON M., "Improved solutions of the steady-state and the time resolved diffusion equations for reflectance from a semi-infinite turbid medium". Journal of the optical society America A, 14, 246, 1997.

[KRA 84] KRAMER E.J., "Craze fibril formation and breakdown", Polym Eng Sci, 24-761, 1984.

[KRE 01] KREMPL E., "Relaxation behaviour and modeling", International Journal of Plasticity, 17, 1419-1436 (2001).

[KUI 94] KUIKEN G.D.C., "Thermodynamics of Irreversible Processes: Applications to Diffusion and Rheology", Wiley.

[LAI 10] LAIARINANDRASANA L., MORGENEYER T.F., PROUDHON H., REGRAIN C., « Damage of Semicrystalline Polyamide 6 Assessed by 3D X-Ray Tomography: From Microstructural Evolution to Constitutive Modeling", J Polym Sci Part B: Polym Phys 48, 1516–1525, 2010.

[LEC 06] LECHAT C., BUNSELL A.R., DAVIES P., PIANT A., "Mechanical behaviour of polyethylene terephthalate & polyethylene naphthalate fibres under cyclic loading", J. Mater. Sci., 41, 1745–1756, 2006.

[LEG 99] LEGROS N., JEN C.-K., IHARA I., "Ultrasonic evaluation and application of oriented polymer rods.", Ultrasonics., 37, 291-297, 1999.

[LI 03] LI D.S., GARMESTANI H., ALAMO R.G., KALIDINDI S.R., "The role of crystallinity in the crystallographic texture evolution of polyethylenes during tensile deformation", Polymer, 44, 5355-5367, 2003.

[MAU 94] MAUGIN G. and MUSCHINK W., "Thermodynamics with Internal Variables. Part I General Concepts", Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 19, 217, 1994.

[MEIJ 05] MEIJER H.E.H, GOVAERT L.E., “Mechanical performance of polymer systems : The relation between structure and properties”, Program Polymer Science, 30, 915-938, 2005.

[MEIM 00] MEIMON Y., “Some challenges of the development of constitutive equations of semicrystalline polymers for structural calculations”, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 55, 6, 649-659, 2000.

[MEIX 49] MEIXNER J.Z., “Thermodynamik und Relaxationserscheinungen.”, Zeitschrift für Naturforschung, 4a, 504-600, 1949.

[MEL 03] VAN MELICK H.G.H., GOVAERT L.E., MEIJER H.E.H., “On the origin of strain hardening in glassy polymers”, Polymer, 44, 2493-2502, 2003.

[MIE 1908] MIE G., « Annalen der Physik », 25, 377-445, 1908.

[MOH 06] MOHANRAJ J., BARTON D.C., WARD I.M., DAHOUN A., HIVER J.M., G’SELL C., “Plastic deformation and damage of polyoxymethylene in the large strain range at elevated temperatures”, Polymer, 47, 5852-5861, 2006.

[MOK 10] MOKSO R., MARONE F., STAMPONI M., “Real-time tomography at the Swiss Light Source.”, AIP Conf. Proc., in press, 2010.

[MOUG 06] MOUGEL J. : « Rhéo-optique. Transport incohérent de la lumière dans les milieux aléatoires, application à la caractérisation dynamique d’émulsions concentrées », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, 2006.

[MOUM 09] MOUMINI N., BARAVIAN C., “Incoherent light transport in anisotropic media: Form factor influence for oriented prolate ellipsoids”, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 110, 1545–1565, 2009.

[MOUM 10] MOUMINI N., “Etude du transport de lumière en milieu anisotrope : Application à l’étude des fluides complexes”, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, 2010.

[MRA 03] M’RABET K., « Comportement mécanique en grandes déformations du polyéthylène haute densité : Approche thermodynamique de l’état relaxé. », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, INPL, 2003.

[MRA 05] M’RABET K., RAHOUADJ R. and CUNAT C., “An irreversible model for semicristalline polymers submitted to multisequence loading at large strain”, Polymer Engineering and Science, 45 (1), 42, 2005.

[NAP 71] NAPOLITANO L., “Thermodynamique des systèmes composites en équilibre ou hors équilibre”, Mémoires de Sciences Physiques, Gauthier-Villars Editeur, 1971.

[NEG 06] NEGAHBAN M., GOEL A., DELABARRE P., FENG R., DIMICK A., “Experimentally Evaluating the Equilibrium Stress in Shear of Glassy Polycarbonate”, Journal of Engineering Materials and Technology, 128, 537-542, 2006.

[NIT 99] NITTA K., "A molecular theory of stress-strain relationship of spherulitic materials", Computational and Theoretical Polymer Science, 9, 19-26, 1999.

[OLI 92] OLIVIER W.C., PHARR G.M., "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.", J. Mat. Res., 7, 6, 1563, 1992.

[OZI 73] ÖZISIK M.N., "Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection", Wiley Interscience Publications, 1973.

[PARK 07] PARKER A., BARAVIAN C., CATON F., DILLET J., MOUGEL J., "Fast optical sizing without dilution", Food Hydrocolloids, 21 831-837, 2007.

[PARS 01] PARSONS M., STEPANOV E.V., HILTNER A., BAER E., "The damage zone ahead of the arrested crack in polyethylene resins", Journal of Materials Science, 36, 5747-5755, 2001.

[PAW 05] PAWLAK A., GALESKI A., "Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity", Macromolecules, 38, 9688-9697, 2005.

[PAW 07] PAWLAK A., "Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene", Polymer, 48, 1397-1409, 2007.

[PET 71] PETERLIN A., "Molecular model drawing polyethylene and propylene", Journal of Materials Science, 6, 490-508, 1971.

[PIC 84] PICHE S., "Ultrasonic velocity measurement for the determination of density in polyethylene. Polymer Engineering & Science.", 24, 1354-1358, 1984.

[QAS 06] QASMI M., DELOBELLE P., "Influence of the average roughness Rms on the precision of the Young's modulus and hardness determination using nanoindentation technique with a Berkovich indenter", Surf. Coat. Techn., 201, 1191, 2006.

[RAHO 03] RAHOUADJ R., GANGHOFFER J.F., CUNAT C., "A thermodynamic approach with internal variables using Lagrange formalism. Part I: General framework", Mechanics Research Communications 30 (2), 109, 2003.

[REN 07-a] RENAULT N., ANDRE S., MAILLET D., CUNAT C., "A two-step regularized inverse solution for 2-heat source reconstruction", International Journal of Thermal Sciences, 2007.07.017, 2007.

[REN 07-b] RENAULT N., ANDRE S., CUNAT C., "From thermomecanical heat source reconstruction to the validation of mechanical's behaviour's law", Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures, C, 19, 729-730, 2007.

[REN 07-c] RENAULT N., « Etude du couplage thermomécanique du Polyéthylène Haute Densité par essais mécaniques et inversion d'images infrarouges », Thèse de doctorat en mécanique et énergétique, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.

[REN 07-d] RENAULT N., ANDRE S., BARAVIAN C., CUNAT C., "Visible, infrared and incoherent light transport optical techniques for in-situ material testing", Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures, B, 2T18, 349-350, 2007.

[ROS 31] ROSSELAND S., "Astrophysik and Atomtheoretische Grundlage", 41-44, Springer, Berlin, 1931.

[ROU 09] LE ROUZIC J., DELOBELLE P., VAIRAC P., CRETIN B., "Comparaison of three different scales techniques for the dynamic mechanical characterization of two polymers (PDMS and SU8)", The European Physical Journal Applied Physics, 48, 11201, 2009.

[SCHI 95] SCHIRRER R., FOND C., « Quelques aspects de la rupture des polymères : craquelures, micro-cisaillements et renforcements aux chocs », Science et Génie des Matériaux, 1995.

[SCHI 97] SCHIRRER R., LENKE R., BOUDOUAZ, "Study of mechanical damage in rubber-toughened poly(methyl methacrylate) by single and multiple scattering of light", Polymer engineer and science, 37, 10, 1748-1760, 1997.

[SCHM 92] SCHMITT J.M., GANDJBAKHCHE A.H., BONNER R.F., "Use of polarized-light to discriminate short-path photons in a multiply scattering medium", Appl. Opt., 31, 6535-6546, 1992.

[SCHN 06] SCHNEIDER K., TRABELSI S., ZAFEIROPOULOS N.E, DAVIES R., RIEKEL C., STAMM M., "The Study of Cavitation in HDPE Using Time Resolved Synchrotron X-ray Scattering During Tensile Deformation", Macromol. Symp., 236, 241–248, 2006.

[SCHR 04] SCHRAUWEN B.A.G., JANNSEN R.P.M., GOVAERT L.E., MEIJER H.E.H., "Intrinsic deformation behaviour of semicristalline polymers", Macromolecules, 37, 6069-6078, 2004.

[SCHU 74] SCHULTZ J., Polymer Materials Science, Prentice-Hill, Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.

[SCHUS 1905] SCHUSTER A., "Radiation through a foggy atmosphere", J. Astrophys., 21, 1-22, 1905.

[SIE 92] SIEGEL R., HOWELL J.R., "Thermal Radiation Heat Transfer", Hemisphere Publishing Corp., Third Edition, 1992.

[TAN 07] TANG Y., JIANG Z., MEN Y., AN L., ENDERLE H-F., LILGE D., ROTH S.V., GEHRKE R., RIEGER J., "Uniaxial deformation of overstretched polyethylene:In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study", Polymer, 48, 5125-5132, 2007.

[TER 00] TERVOORT T.A., GOVAERT L.E., "Strain-hardening behavior of polycarbonate in the glassy state", J. Rheology, 44, 6, 2000.

[TRE 75] TREOLAR L.R.G., "The Physics of Rubber Elasticity", 3rd ed.; Clarendon Press: Oxford, UK, 1975.

[THO 07] THOMAS C., FERREIRO V., COULON G., SEGUELA R., "In-situ AFM investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing", Polymer, 48, 6041-6048, 2007.

[TSC 89] TSCHOEGL N.W., "The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour, An Introduction", Springer-Verlag, 1989.

[VOL 07] VOLYNSKII A.L., GROKHOVSKAYA A.I., KULEBYAKINA A.I., BOL'SHAKOVA A.V., BAKEEV N.F., "Visualization of Structural Rearrangements during Annealing of Solvent-Crazed Poly(ethylene terephthalate)", Polymer Science, Ser. A, 49, 7, 816–827, 2007.

[WAN 52] WANG M.C., GUTH E., "Statistical Theory of Networks of Non-Gaussian Flexible Chains", The Journal of Chemical Physics, 20, 7, 1144, 1952.

[WU 00] WU J., SCHULTZ J.M., YEH F., HSIAO B.S., CHU B., "In-Situ Simultaneous Synchrotron Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Measurement of Poly(vinylidene fluoride) Fibers under Deformation", Macromolecules, 33, 1765-1777, 2000.

[WU 01] WU J., SCHULTZ J.M., SAMON J.M., PANGELINAN A.B., CHUAH H.H., "In situ study of structure development during continuous hot-drawing of poly(trimethylene terephthalate) fibers by simultaneous synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering", Polymer, 42, 7161–7170, 2001.

[WU 03] WU J., "The interfacial properties and porous structures of polymer blends characterized by synchrotron small-angle X-ray scattering", Polymer, 8033–8040, 2003.

[YAM 00] YAMASHITA T., NABESHIMA Y., "A study of the microscopic plastic deformation process in poly(methylmethacrylate)/acrylic impact modifier compounds by means of small angle X-ray scattering", Polymer, 41, 6067-6079, 2000.

Résumé

Le sujet porte essentiellement sur la caractérisation du PolyEthylène Haute Densité (PEHD) à l'échelle de la microstructure au cours de sollicitations mécaniques. Une première partie présente une stratégie de modélisation du comportement du polymère qui se veut à la fois représentative des observations mécaniques macroscopiques et surtout adaptée à une métrologie fine de ses paramètres constitutifs. L'accent se porte ensuite sur des techniques d'investigation à la mésoéchelle (ordre du micromètre) par technique in-situ de transport de lumière incohérente polarisée (IPSLT) et par microtomographie X réalisée sous rayonnement synchrotron. L'objectif est de comprendre les phénomènes qui interviennent à toutes ces échelles pendant les phases successives de transformation de la matière, qui passe d'un état homogène quasi-isotrope constitué de deux phases, cristalline et amorphe, vers une mésostructure dite fibrillaire, fortement anisotrope. Entre autres constats majeurs, nous montrons que le polymère semi-cristallin étudié ne présente pas de phénomène de cavitation et que contrairement à la majorité des résultats publiés dans la littérature, le blanchiment observé ne peut donc pas lui être attribué. Ce résultat montre que les processus de déformation mécanique mis en jeu dans l'élasto-visco-plasticité avec durcissement hyperélastique, peuvent tout à fait se concevoir sans mécanismes prépondérants de création de porosité. Il ouvre donc la voie à de nouveaux scénarios pour expliquer les évolutions de microstructure observées en lien avec la déformation.

Mots clef : Caractérisation microstructurale, polymère semi-cristallin, loi de comportement, diffusion de lumière polarisée, microtomographie X.

Abstract

This thesis mainly concerns the characterization of High Density Polyethylene (HDPE) at the microscopic scale when mechanically solicited. A first part presents a modeling strategy of the polymer behavior that is representative of the observations at the macroscopic scale and adapted to a good metrology of its constitutive parameters. Then, this work focus on investigation techniques that probe the mesoscopic scale (micrometer scale) through a technique (in-situ) based on the transport of incoherent and polarized light (IPSLT) ; and synchrotron X-ray microtomography. The aim is to understand the phenomena that take place at this scale during the successive phases of matter transformation (which switch from a homogeneous biphasic quasi-isotropic state to a very anisotropic fibrillar mesostructure). We show that this polymer does not exhibit any cavitation phenomena and that contrary to most of the results published in the literature, whitening which can be observed macroscopically is not due to the presence of cavities. This result suggests that the mechanical deformation processes put at stake in elastoviscoplasticity with hyperelastic hardening can take place without paramount porosity mechanisms and paves the way for new scenarios that could explain the microstructure evolution as function of strain.

Keywords : Microstructural characterization, semi-cristalline polymer, behavior law, incoherent polarized steady light transport, X-ray tomography.

Liste des publications

Article publié

A. BLAISE, C. BARAVIAN, S. ANDRE, J. DILLET, L.J. MICHOT, R. MOKSO, *"Investigation of the mesostructure of a mechanically deformed HDPE by synchrotron microtomography"*, Macromolecules 2010, 43, 8143–8152.

Article soumis

A. BLAISE, S. ANDRE, S. TESTU, P. DELOBELLE, C. CUNAT, *"Identification of the true elastic modulus of HDPE from tensile tests using an appropriate reduced model of the elastoviscoplastic behavior"*. (soumis au journal « Mechanics of Materials »)

Article en cours de rédaction

A. BLAISE, C. BARAVIAN, J. DILLET, L.J. MICHOT, S. ANDRE, *"Characterization of the mesostructure of HDPE under "in-situ" uniaxial tensile test by incoherent polarized steady-light transport"*.