



HAL
open science

Analyse expérimentale et numérique multi-échelles des champs mécaniques dans un polymère semi-cristallin

José Teixeira-Pinto

► **To cite this version:**

José Teixeira-Pinto. Analyse expérimentale et numérique multi-échelles des champs mécaniques dans un polymère semi-cristallin. Matériaux. Ecole Nationale de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2012. Français. NNT : 2012ESMA0011 . tel-00744206

HAL Id: tel-00744206

<https://theses.hal.science/tel-00744206>

Submitted on 22 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

pour l'obtention du Grade de

Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique

(Diplôme National – Arrêté du 7 Août 2006)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique.

Secteur de Recherche :
Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces.

Présentée par :

José Teixeira-Pinto

Analyse expérimentale et numérique multi-échelles des champs mécaniques dans un polymère semi-cristallin

Directrice de thèse : Sylvie CASTAGNET
Directrice de thèse : Carole NADOT-MARTIN
Directrice de thèse : Fabienne TOUCHARD

Soutenu le 3 Juillet 2012

devant le Commission d'Examen

-JURY-

Mr A. DAHOUN	Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy	Président
Mr R. SEGUELA	Directeur de Recherche CNRS à l'INSA de Lyon	Rapporteur
Mr B. WATTRISSE	Professeur à l'Université de Montpellier II	Rapporteur
Mr M. BORNERT	Ingénieur en Chef des Ponts et Chaussées, Chercheur au Laboratoire Navier	Examinateur
Mr R. ESTEVEZ	Professeur à l'Université de Grenoble	Examinateur
Mme S. CASTAGNET	Chargée de Recherche CNRS, Institut P' de Poitiers	Examinatrice
Mme C. NADOT-MARTIN	Maître de Conférences à l'ENSMA de Poitiers	Examinatrice
Mme. F. TOUCHARD	Chargée de Recherche CNRS, Institut P' de Poitiers	Examinatrice

*A ma famille et copine
A minha familia e namorada*

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mes trois directrices de Thèse Sylvie Castagnet, Carole Nadot-Martin et Fabienne Touchard « les trois filles » pour la confiance investie dans mes compétences pour développer ce travail ainsi que pour leur disponibilité pour m'aider à conduire le bateau à bon port. Je leur suis reconnaissant de m'avoir guidé par des discussions multiples et enrichissantes, et pour le savoir faire, les connaissances scientifiques et linguistiques transmis pendant les trois ans et demi de thèse.

Je remercie également Mr David Mellier pour l'intérêt et les compétences montrés pour collaborer dans le développement expérimental. Merci à Mikaël Gueguen et Romain Léger pour leurs agréables contributions.

Je remercie également Mr. Roland Séguéla pour m'avoir gentiment fourni un des matériaux étudiés et pour sa disponibilité pour des clarifications ponctuelles.

Cette étude a été financée par une bourse CNRS-Région Poitou-Charentes, entité que je remercie pour la confiance dans mes capacités à développer ce projet.

Mes remerciements sont également adressés aux différents membres de mon jury qui ont accepté de lire le manuscrit et qui se sont déplacés pour la soutenance.

Je remercie également le Directeur et les membres de l'administration et du secrétariat du DPMM: Jean-Claude Grandidier, Brigitte, Eliane et Francine.

J'adresse également mes remerciements aux thésards du DPMM, actuels et passés, pour la bonne ambiance au travail et les belles soirées de temps libres (« ATEM on t'aime »...). Merci à Matthieu Tatat, un pote du boulot du sport et des soirées, sans oublier MOMO.

Merci aux membres du bureau classe internationale (Bureau 26) pour la bonne ambiance de travail pendant ces trois ans et demi ainsi que pour les moments de détente partagés.

Je remercie enfin tous ceux qui m'ont soutenu à distance, en toutes circonstances : mes parents, ma sœur et ma copine Juliana.

Sommaire

Introduction	- 13 -
Chapitre I	
Eléments bibliographiques	- 17 -
1 Introduction	- 19 -
2 Principales caractéristiques microstructurales et mécaniques des polymères semi cristallins	- 20 -
2.1. Structure des polymères semi-cristallins	- 20 -
2.1.1. Phase cristalline	- 22 -
2.1.2. Phase amorphe	- 22 -
2.2. Caractéristiques physiques générales	- 24 -
2.2.1. Taux de cristallinité	- 24 -
2.2.2. Températures de transitions	- 25 -
2.3. Comportement mécanique des semi cristallins	- 27 -
2.3.1. Micromécanismes de déformation	- 27 -
2.3.2. Comportement macroscopique en traction	- 33 -
2.3.3. Comportement cyclique	- 34 -
2.3.4. Comportement en relaxation	- 36 -
2.3.5. Notions d'états relaxé et stabilisé dans les semi-cristallins	- 37 -
3 Modélisation des polymères semi-cristallins	- 40 -
3.1. Modélisations phénoménologiques	- 40 -
3.2. Modèles d'homogénéisation	- 43 -
3.3. Simulations de microstructures en champs complets	- 49 -
4 Volume Elémentaire Représentatif	- 50 -
4.1. Notions de VER	- 50 -
4.2. Détermination de la taille de VER	- 51 -
5 Mesure de champs cinématiques à différentes échelles	- 53 -
5.1. Echelles de mesure	- 54 -
5.2. Moyens de prise de vue	- 57 -
5.3. Motifs aléatoires	- 58 -
6 Conclusions et formulation de la problématique	- 60 -
Chapitre II	
Simulation de microstructure en champs complets : empilement lamellaire simple	- 65 -
1 Introduction	- 67 -
2 Description du modèle d'empilement lamellaire	- 68 -
2.1. Géométrie	- 68 -
2.2. Comportement mécanique des phases	- 70 -
2.2.1. Phase cristalline	- 70 -
2.2.2. Phase amorphe	- 70 -
2.3. Types et histoires de chargement	- 76 -
2.4. Outils pour l'analyse statistique des résultats	- 78 -
3 Résultats en viscoélasticité linéaire	- 80 -
3.1. Analyse de l'hétérogénéité du champ de contraintes	- 80 -
3.1.1. Charge/décharge avec branches de relaxation	- 80 -
3.1.2. Charge/décharge cyclique	- 83 -
3.1.3. Triaxialité des contraintes locales	- 86 -
3.2. Evolution des réponses moyennes globale et par phase	- 87 -

3.2.1.	Charge/décharge avec branches de relaxation.....	- 88 -
3.2.2.	Charge/décharge cyclique	- 90 -
4	Effets du comportement de la phase amorphe.....	- 93 -
4.1.	Charge/décharge avec branches de relaxation.....	- 94 -
4.1.1.	Analyse de l'hétérogénéité du champ de contraintes	- 94 -
4.1.2.	Evolution des réponses moyennes globale et par phase.....	- 96 -
4.2.	Charge/décharge cyclique	- 98 -
4.2.1.	Analyse de l'hétérogénéité du champ de contraintes	- 98 -
4.2.2.	Evolution des réponses moyennes globale et par phase.....	- 100 -
5	Conclusions	- 105 -
Chapitre III		
	Mesures multi-échelles de champs cinématiques	- 109 -
1	Introduction	- 111 -
2	Matériaux étudiés : LLDPE, PP	- 112 -
2.1.	Obtention des échantillons	- 112 -
2.2.	Caractéristiques calorimétriques	- 115 -
2.3.	Caractéristiques microstructurales	- 118 -
3	Principe de mesure par Corrélation d'Images Numériques	- 119 -
4	Comportement mécanique macroscopique	- 122 -
5	Développement de la mesure par corrélation in situ-MEB	- 127 -
5.1.	Application de la CIN à l'échelle mésoscopique	- 128 -
5.2.	Tests préliminaires	- 130 -
6	Résultats expérimentaux à l'échelle mésoscopique	- 132 -
6.1.	Validation et sensibilité de mesure.....	- 132 -
6.2.	Résultats sur le PP à l'échelle mésoscopique.....	- 135 -
6.2.1.	Cartographies des champs de déformation.....	- 135 -
6.2.2.	Analyse de l'évolution des déformations	- 137 -
6.2.3.	Interprétation des mesures en relation avec la microstructure	- 140 -
6.3.	Résultats sur le LLDPE	- 145 -
6.3.1.	Cartographies des champs de déformation.....	- 145 -
6.3.2.	Analyse de l'évolution des déformations	- 147 -
7	Discussion sur l'analyse multi-échelles	- 150 -
8	Conclusion.....	- 155 -
Chapitre IV		
	Application des méthodes statistiques pour détermination de VER	- 159 -
1	Introduction	- 161 -
2	Présentation des méthodes d'estimation de VER utilisées	- 162 -
2.1.	Méthode de Gitman et al. 2006 et 2007	- 162 -
2.2.	Méthode de Kanit et al. 2003 et 2006	- 164 -
2.3.	Méthode de Ramirez et al. 2010.....	- 169 -
3	Application aux mesures de champs cinématiques du Chapitre 3	- 171 -
3.1.	Application de la méthode Gitman et al. 2006 et 2007	- 172 -
3.2.	Application de la méthode Ramirez et al. 2010	- 178 -
3.3.	Application de la méthode Kanit et al. 2003 et 2006.....	- 180 -
4	Confrontation des trois méthodes et conclusions	- 193 -
	Conclusion Générale	- 199 -

ANNEXES- 207 -

Annexe A.....- 209 -
Conditions aux limites périodiques..... - 209 -

Annexe B.....- 213 -
Définition et pilotage des chargements macroscopiques imposés à
l'empilement lamellaire simple - 213 -

Annexe C
Préparation des échantillons de LLDPE et PP pour observation au microscope
électronique à balayage..... - 217 -

Références- 221 -

Introduction

Les thermoplastiques semi-cristallins sont de plus en plus utilisés comme pièces de structure, comme par exemple dans l'industrie automobile, ce qui nécessite d'améliorer la connaissance et la prédiction de leur comportement mécanique. Ces matériaux sont constitués par deux phases : la phase cristalline et la phase amorphe qui leur confèrent des propriétés spécifiques. Il est nécessaire de comprendre le comportement de chacune de ces phases et leur rôle dans le comportement macroscopique. Celui de la phase amorphe a fait l'objet de moins d'attention, malgré le rôle prépondérant qu'elle joue dans les sollicitations long-terme aux faibles niveaux de déformation. En particulier, le comportement de la phase amorphe confiné entre les lamelles cristallines est très mal connu. Dans ce travail, on se focalise donc sur l'étude du comportement mécanique des semi-cristallins dans le domaine des petites déformations où ces matériaux présentent une réponse viscoélastique, principalement induite par la phase amorphe.

Pour appréhender cette question d'un point de vue expérimental, la difficulté se trouve dans l'accès direct à la morphologie du matériau et au comportement mécanique de la phase amorphe. En effet, i) les échelles sont très faibles, ii) la phase amorphe n'existe pas seule dans le même état confiné que dans la microstructure semi-cristalline et iii) les polymères semi-cristallins relaxent facilement ce qui rend les mesures in situ non triviales. Une alternative intéressante est la modélisation par transition d'échelles qui fournit des voies d'optimisation des matériaux par le lien explicite établi entre sa microstructure et le comportement macroscopique. Une approche possible est le calcul de microstructure en champs complets. Deux contraintes sont associées à cette approche : i) la modélisation de la microstructure sphérolitique complexe des semi-cristallins, et ii) la taille du Volume Élémentaire Représentatif (VER) à simuler pour prévoir le comportement macroscopique.

Dans la présente thèse, le comportement mécanique des semi cristallins est analysé à deux échelles. La première est celle de l'empilement entre les deux phases : amorphe et cristalline, dans un cadre où on néglige la complexité de la microstructure sphérolitique. Un calcul de microstructure en champs complets est fait sur un empilement lamellaire simplifié. L'objectif est d'étudier l'influence respective du choix du comportement viscoélastique de la phase amorphe et des effets de microstructure et hétérogénéités induites sur le comportement macroscopique dans le domaine de déformation concerné. La deuxième est l'échelle des sphérolites (mésoscopique), où des mesures de champs cinématiques sont effectuées via l'application de la technique de corrélation d'images numériques (CIN) in-situ dans le microscope électronique à balayage (MEB). Selon le polymère -nous en étudierons deux-,

cette approche donne accès aux hétérogénéités de déformation à l'intérieur des sphérolites ou à l'échelle de plusieurs d'entre eux. Les champs de déformation mesurés sont ensuite analysés pour estimer la taille minimale d'un domaine sur lequel la déformation moyenne correspond à la déformation macroscopique. En l'absence d'information sur la taille du VER dans ces matériaux, cette information constitue une contribution importante.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Le **Chapitre 1** présente des éléments bibliographiques en lien avec les différents volets du sujet. La problématique et les enjeux autour desquels se positionne cette thèse seront introduits de façon plus détaillée à la fin de ce chapitre. Dans le **Chapitre 2**, un calcul de microstructure en champs complets est développé par la méthode des éléments finis pour l'analyse d'un empilement lamellaire simplifié périodique en viscoélasticité linéaire et non linéaire sur ABAQUS®. Dans le **Chapitre 3**, la technique de corrélation d'images numériques (CIN) est mise au point pour mesurer des champs cinématiques à l'échelle des sphérolites et à l'échelle macroscopique sur deux matériaux avec des tailles de sphérolites différentes. Dans le **Chapitre 4**, on applique différentes méthodes déterministes et statistiques de détermination de la taille de VER aux champs cinématiques obtenus au Chapitre 3, et on interprète ces résultats en fonction des échelles morphologiques. Finalement, les **Conclusions** sont formulées à partir des principaux résultats obtenus au cours de ce travail et des **Perspectives** sont données.

Chapitre I
Eléments bibliographiques

1 Introduction

Les matériaux thermoplastiques présentent des caractéristiques intéressantes : ces matériaux sont légers, peu chers, faciles à travailler/produire, ductiles et résistants à l'environnement. Cet ensemble de caractéristiques rend leur utilisation intéressante pour des pièces de structure, dans l'industrie automobile par exemple.

Les semi-cristallins constituent une catégorie de thermoplastiques. Ces matériaux sont caractérisés par deux phases, la phase amorphe et la phase cristalline, qui leur confèrent des propriétés mécaniques et physiques spécifiques.

Le présent Chapitre regroupe des éléments bibliographiques concernant le comportement (physique et mécanique), les différents types de modélisation et l'application des mesures de champs à l'échelle de la microstructure de ces matériaux.

Ce Chapitre est divisé en 5 parties. Le paragraphe 2 présente tout d'abord quelques généralités sur la structure et les mécanismes de déformation des semi-cristallins, en lien avec les principales étapes de leur réponse macroscopique en traction. Le paragraphe 3 aborde ensuite les propositions de modélisation de ce comportement, dans un cadre macroscopique phénoménologique puis par transition d'échelle. De façon sous-jacente à ces approches, se pose la question du Volume Élémentaire Représentatif (VER), introduit au paragraphe 4, dont l'estimation pose des difficultés d'ordre numérique, en raison de la complexité de la microstructure à simuler, et d'ordre expérimental, en raison des difficultés d'accès aux échelles concernées. Le paragraphe 5 présente des éléments bibliographiques sur la mesure de champs à partir de la corrélation d'images numériques (CIN). Enfin, le paragraphe 6 présente une synthèse de ces éléments et introduit la problématique de la thèse.

2 Principales caractéristiques microstructurales et mécaniques des polymères semi cristallins

2.1. Structure des polymères semi-cristallins

Les matériaux polymères sont essentiellement constitués par des chaînes macromoléculaires, formées par l'enchaînement d'un grand nombre d'unités, les monomères, chimiquement liés les uns aux autres. Dans les polymères thermoplastiques, il n'existe pas de liaisons fortes entre les chaînes macromoléculaires : la réponse mécanique est assurée par les interactions entre chaînes et par l'enchevêtrement des chaînes entre elles.

Dans un thermoplastique semi-cristallin, les macromolécules peuvent se trouver simultanément dans un état ordonné sous la forme de cristallites, et dans un état amorphe désordonné entre les cristallites. La séparation des deux phases est fait au travers d'une interphase, qui traduit une discontinuité des propriétés physiques et mécaniques. Quand le polymère est au dessus de la température de transition vitreuse de sa phase amorphe la plus mobile : les cristallites sont à l'état solide et les zones amorphes sont à l'état « caoutchoutique ». La Figure 1.1 donne un exemple de l'application de ce type de matériaux au secteur automobile, et situe les deux principales échelles microstructurales : l'échelle nanométrique de l'empilement lamellaire (échelle 1), où il est possible de distinguer des couches amorphes et des lamelles cristallines et l'échelle micrométrique à l'intérieur des sphérolites (échelle 2), formées par la croissance et la ramification de ces lamelles cristallines.

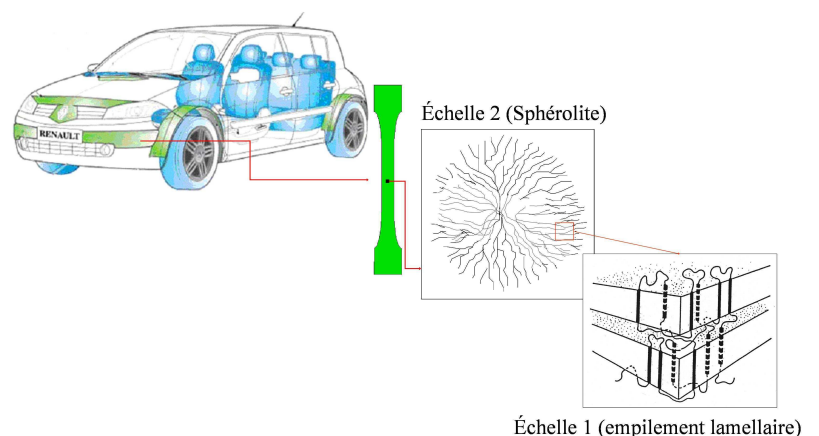


Figure 1.1 Polymères semi-cristallins : exemple d'application et échelles microstructurales.

A l'échelle de quelques dizaines de nanomètres, les polymères semi-cristallins présentent une morphologie correspondant à un ensemble de lamelles cristallines séparées entre elles par des couches de phase amorphe. La transition entre le cristal et la phase amorphe voisine se fait à travers une interphase contenant les repliements de chaînes. Les mêmes molécules peuvent participer simultanément à la formation de plusieurs lamelles cristallines ((Monasse 1990); (G'Sell & Haudin 1995); (Nitta & Takayanagi 1999)). Ceci génère des portions de molécules qui lient directement les lamelles cristallines entre elles (voir Figure 1.2-(a) et (c)) ; elles sont appelées molécules lien (Oudet 1994). La connection entre deux lamelles cristallines voisines peut néanmoins se faire de différentes façons. La Figure 1.2 illustre des exemples de « liaisons » possibles des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe confinée. En haut de cette figure, on peut observer les conformations de chaînes, molécules lien (en rouge) et boucles (en bleu) qui assurent une connection forte entre les lamelles cristallines ; une rupture des chaînes ou un glissement de celles-ci de la lamelle cristalline sont nécessaires pour défaire la liaison d'une lamelle à l'autre. La partie basse de la figure illustre des cas où la liaison est moins pérenne puisqu'elle implique, via des chaînes libres (en rose) et/ou des cilia (en vert), des enchevêtrements qui peuvent glisser.

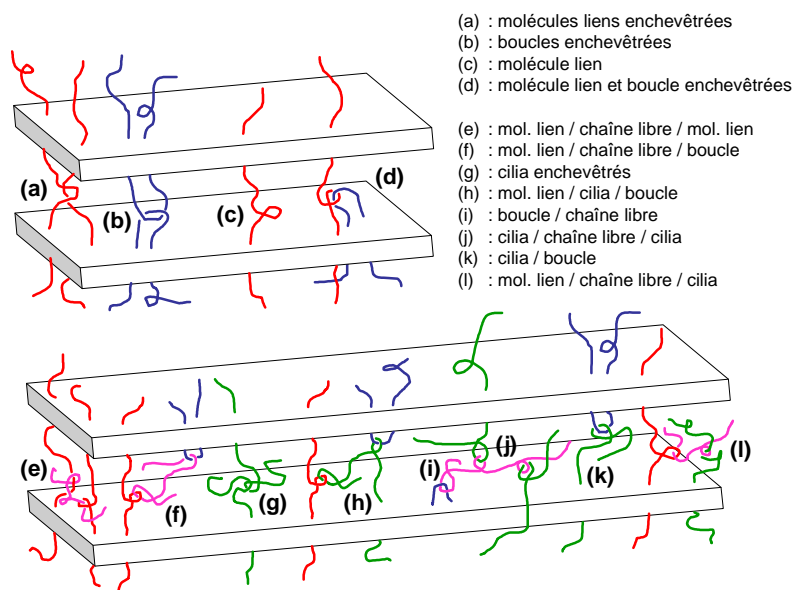


Figure 1.2 Conformation des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe confinée des polymères semi-cristallins (Castagnet 2008).

A l'échelle de quelques dizaines de micromètres, les lamelles cristallines sont organisées en structures sphérolitiques (échelle 2 dans la Figure 1.1). A titre d'exemple, la Figure 1.3 montre ces structures telles qu'on peut les observer en microscopie optique dans un polypropylène (PP). Ces structures résultent de la croissance radiale des lamelles cristallines à

partir d'un germe (Oudet 1994). La croissance des sphérolites est limitée par la mobilité des chaînes et par le développement des sphérolites voisins.

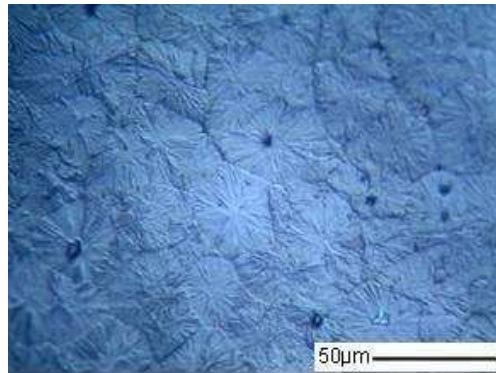


Figure 1.3 Structure sphérolitique du PP observée au microscope optique.

2.1.1. Phase cristalline

Dans les polymères semi-cristallins, la phase cristalline consiste en des macromolécules ordonnées régulièrement. Lorsque des conditions favorables sont réunies, comme une régularité chimique et un refroidissement lent à partir de l'état fondu, la cristallisation est possible (Wunderlich 1973 et 1976), (Monasse 1990). Les chaînes macromoléculaires s'arrangent parallèlement les unes aux autres : ce processus de repliement multiple d'une même chaîne en segments de longueur voisine forme les lamelles cristallines. Il est alors possible de définir une maille cristalline et de la paramétrer. Pour le polyéthylène (PE) par exemple, la forme cristalline la plus stable est l'orthorhombique ; la maille élémentaire du cristal est représentée sur la Figure 1.4.

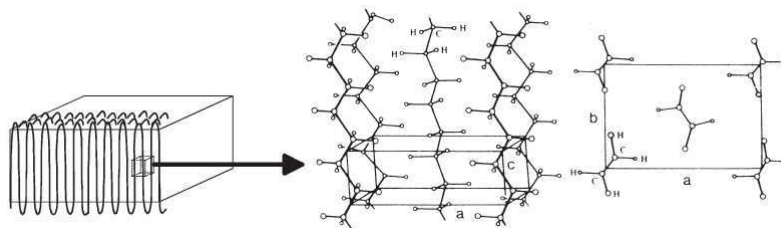


Figure 1.4 Structure cristalline du PE (Gaucher-Miri 1995) .

2.1.2. Phase amorphe

L'état amorphe se caractérise par l'absence d'ordre entre les macromolécules et leurs proches voisins en termes de distance, arrangement et orientation. Dans les polymères

amorphes purs solides, les macromolécules conservent la conformation du type pelotes statistiques enchevêtrées présente à l'état fondu.

Dans un amorphe pur, l'origine de la cohésion mécanique dépend du domaine de sollicitation. Dans le vitreux, ou pour les temps de sollicitation très courts, les interactions entre chaînes sont responsables de la réponse mécanique. Dans le domaine caoutchoutique en revanche, les enchevêtrements ont un rôle important sur le comportement viscoélastique. Ils jouent le rôle de nœuds pour former un réseau tridimensionnel. Dans le cas où le temps de sollicitation est plus grand que le temps de reptation des chaînes, les enchevêtrements peuvent se déplacer et donner un comportement du type écoulement visqueux au matériau (Rault 2002).

Lorsqu'un tel polymère amorphe est géométriquement confiné dans des films de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, une modification du comportement viscoélastique a été observée ((Alcoultabi & McKenna 2005); (Stafford et al. 2006); (O'Connell et al. 2008), (Bodiguel & Fretigny 2007)). (Alcoultabi & McKenna 2005) et (O'Connell et al. 2008) ont confiné plusieurs polymères amorphes purs (polystyrène (PS), polycarbonate, polyvinyl acétate) dans des nano pores ou dans des films ultra-minces sollicités ensuite en gonflement équibiaxial pour accéder à la complaisance de fluage. (Stafford et al. 2006) ont sollicité des films minces (épaisseur entre 5 et 200 nm) de PS et poly(méthylméthacrylate) PMMA en compression jusqu'au flambage de ceux-ci. (Bodiguel & Fretigny 2007) ont mesuré la complaisance de fluage de films minces de PS. Dans tous les cas, les auteurs ont montré que le comportement viscoélastique des films minces est différent du comportement du matériau massif, sans qu'il y ait toutefois consensus sur l'origine physique de cette modification de comportement.

Dans le cas des couches amorphes inter-lamellaires du semi-cristallin, le confinement géométrique est du même ordre. S'ajoute une complexité supplémentaire liée au fait que ce sont les mêmes chaînes macromoléculaires qui participent à la fois aux lamelles cristallines et aux couches amorphes. Les segments de macromolécules de la phase amorphe sont fortement bloqués par leurs connections à la phase cristalline. Ces deux changent très probablement le comportement de la phase amorphe inter-lamellaire par rapport à celui d'un amorphe pur. Le rôle des interactions entre chaînes et des enchevêtrements, par exemple, n'est pas aussi clair. Des expériences de calorimétrie (Pengtao & Cebe 1992) et de « dynamic mechanical analysis » (DMA) (El Mohajir & Heymans 2001) mettent en évidence deux signatures, généralement associées à deux phases amorphes : une phase amorphe dite « liée », et une phase amorphe dite « libre ». Mais ces informations restent moyennes et la localisation

spatiale de ces deux phases reste une question ouverte. La principale difficulté pour dépasser ces verrous est que le comportement mécanique de telles couches au sein des polymères semi-cristallins n'est pas accessible directement.

2.2. Caractéristiques physiques générales

2.2.1. Taux de cristallinité

Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins sont fortement liées à la proportion de phase cristalline. Il est pertinent de déterminer deux taux de cristallinité : l'un prenant en compte la fraction volumique (X_{cv}), et l'autre prenant en compte la fraction massique X_{cm} . Ces deux fractions sont définies de la manière suivante (Oudet 1994):

$$\text{Equation - 1.1} \quad X_{cv} = \frac{\text{volume des domaines cristallins}}{\text{volume total}}$$

$$\text{Equation - 1.2} \quad X_{cm} = \frac{\text{masse des domaines cristallins}}{\text{masse totale}}$$

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la détermination du taux de cristallinité des semi-cristallins : la densitométrie, la diffraction de rayons X aux grands angles (WAX) ou Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) illustrée sur la Figure 1.5.

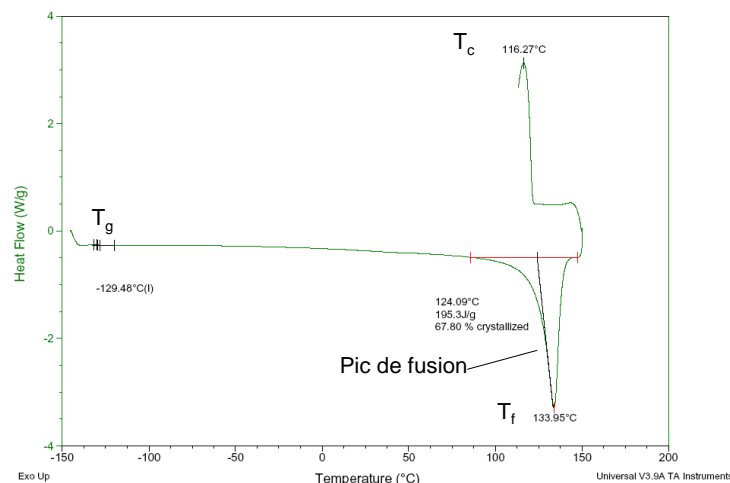


Figure 1.5 Thermogramme de DSC obtenu pour un polyéthylène de haute densité à 10°C/min (PEHD).

Sur la Figure 1.5 est illustré un thermogramme obtenu par DSC sur un polyéthylène haute densité (PEHD). En mesurant l'enthalpie de fusion ΔH_f (aire du pic de fusion) du matériau, on peut déterminer le taux de cristallinité massique X_{cm} à partir de l'Equation - 1.3.

$$\text{Equation - 1.3} \quad X_{cm} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

où ΔH_f^0 représente l'enthalpie de fusion du matériau totalement cristallin. Cette valeur est de 287 J/g pour le PEHD (Hoekstra et al. 1995) et 149 J/g pour le PP (Poussin 1995).

2.2.2. Températures de transitions

Température de fusion

La fusion d'un matériau polymère se déroule sur une plage plus ou moins large de température. Ceci est dû à la distribution de taille et de perfection des cristaux. La température de fusion du matériau T_f correspond à la température de fusion de la population majoritaire de cristaux, donnée par le maximum du pic de fusion du thermogramme de DSC (voir Figure 1.5).

Température de transition vitreuse T_g

La température de transition vitreuse T_g est associée à la phase amorphe libre. Elle est par exemple localisée vers -129°C pour le PE de la Figure 1.5. Dans les polymères fortement cristallins, la signature de cette température est très difficile à observer par DSC. En dessous de T_g , les chaînes présentent des mouvements moléculaires réduits (vibrations ou rotations de faibles amplitudes) : la phase se trouve dans un état vitreux. Autour de T_g , les chaînes présentent des mouvements hiérarchisés corrélés, et la phase passe progressivement dans un état caoutchoutique. La T_g augmente avec le taux de cristallinité (Pegoretti et al. 2000). Cette température varie aussi inversement avec la masse moléculaire en nombre dans le cas des chaînes ramifiées : la transition vitreuse est influencée par le nombre et la disposition des ramifications (Addiego 2006).

$T_{\alpha c}$

Une autre température de transition ($T_{\alpha c}$) peut être observée dans les semi-cristallins avant la température de fusion. Elle est visible entre 60 et 100 °C pour l'exemple de la Figure

1.6. Cette transition est liée à des mécanismes intra-lamellaires (Ward & Hadley 1993), (Arridge 1975), (Brooks, Ghazali, et al. 1999), (Sirotkin & Brooks 2001)). Ces mécanismes correspondent à de la mobilité de défauts dans le cristal, permettant des mouvements coopératifs selon toute la longueur des chaînes qui se traduisent par des effets de relaxation des segments amorphes qui leur sont directement liés. Cette transition a été observée dans le PE par (Boyd 1985) et (Rault 1997), et pour le Poly(fluorure de vinylidene) (PVDF) par (Carbeck & Rutledge 1996), (Miyamoto & Miyagi 1996). Ces mouvements de chaînes sont appelés « twist » dans le PE et « flip-flop » dans le PVDF (Pegoretti et al. 2000).

Selon (Nakayasu et al. 1961), la transition α résulte d'une superposition de deux processus de relaxation avec des énergies d'activation différentes : α et α' . L'origine de ces deux processus est très controversée. La relaxation α est attribuée à des processus de glissements localisés dans les zones de défauts entre les blocs cristallins de la structure mosaïque (Gaucher-Miri 1995). Pour la relaxation α' plusieurs interprétations sont proposées. (Pegoretti et al. 2000) ont attribué α' à une cristallinité inhomogène dans le matériau. (Ward & Hadley 1993) ont considéré que α' résultait de phénomènes de glissement à la surface des lamelles conduisant à leur flexion. (Gaucher-miri 1995) a attribué α' à des mouvements moléculaires au cœur du cristal.

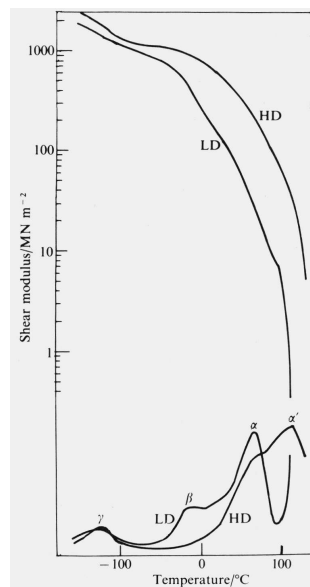


Figure 1.6 Evolution de module élastique $\log E'$ et du facteur de dissipation $\tan(\delta)$ pour le PEHD et le polyéthylène de basse densité (LDPE) (Arridge 1975).

$$T_g^{up}$$

Une autre transition peut être quelquefois détectée dans les semi-cristallins. Celle-ci se caractérise par exemple par l'apparition d'un pic endotherme situé entre la transition vitreuse et le pic de fusion à la suite d'un maintien en température. Cette transition a été observée dans le Poly(éther éther ketone) (PEEK) par (Pengtao & Cebe 1992) et (Marand et al. 2000) et dans le PVDF par ((Neidhöfer et al. 2004), (El Mohajir & Heymans 2001)). L'interprétation en termes de mécanismes à l'origine de cette transition est très variable dans la littérature. Les auteurs parlent de « cristallisation secondaire » (Marand et al. 2000) ou de « phase amorphe liée » ((Pengtao & Cebe 1992) ; (El Mohajir & Heymans 2001); (Androsch et al. 2010); (Martin et al. 2011)) sans, par exemple dans le premier cas, que la taille et les caractéristiques des cristaux ne soient données. Très peu de travaux apportent la preuve d'une localisation spatiale du mécanisme. Parmi eux, (Neidhöfer et al. 2004) montrent par RMN dans le PVDF que ce pic implique la phase amorphe qui n'est pas en périphérie des lamelles cristallines. Donc il existe au moins une partie de la phase amorphe dans les semi-cristallins qui est hors équilibre. Cela implique donc une possibilité de vieillissement physique avec une conséquence mécanique visible par exemple en fluage dans le cas du polyamide 6 (Struik 1987).

2.3. Comportement mécanique des semi cristallins

Dans cette section, l'intérêt sera dirigé vers le comportement mécanique des polymères semi-cristallins en s'appuyant sur des corrélations entre les micromécanismes de déformation et les lois de comportement.

2.3.1. Micromécanismes de déformation

En dessous de la température de transition vitreuse, la phase amorphe se trouve dans un état rigide. La déformation plastique de l'amorphe se fait à partir de micromécanismes d'instabilité appelés de bandes de cisaillement ((Esaig 1982), (Perez 1992), (Rault 2002)). Ces bandes de cisaillement sont bloquées par les lamelles cristallines qui devront être préalablement cisillées (Belec 1995).

A plus haute température : i) la phase amorphe se trouve dans un état de plus grande mobilité, ii) les processus de nucléation et de propagation de dislocations sont thermiquement activés, ce qui facilite le glissement des lamelles ((Corneliussen & Peterlin 1967), (Séguéla et al. 1998)), et iii) la mobilité des défauts cristallins peut être activée, ce qui facilite le glissement des chaînes (Bartczak et al. 1992).

Ce travail sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins s'intéresse plus particulièrement à la réponse de la phase amorphe dans la plage de températures entre T_g et T_f . Les mécanismes microscopiques et macroscopiques seront donc davantage détaillés dans cet intervalle de température.

Echelle sphérolitique

Quand un sphérolite est soumis à une traction uniaxiale, tous les mécanismes de déformation suivants sont susceptibles de se produire: i) mécanismes de déformation de la phase amorphe, ii) mécanismes cristallographiques dans les lamelles, et iii) destruction des lamelles (G'Sell & Haudin 1995). Le déclenchement de ces mécanismes dépend de l'orientation de la région observée par rapport à la direction de traction : (i) les régions équatoriales perpendiculaires à la direction de traction (Figure 1.7-(a)), ii) les régions diagonales orientées entre 0° et 90° par rapport à la direction de traction (Figure 1.7-(b) et (d)) et iii) les régions polaires parallèles à la direction de traction (Figure 1.7-(c)) ((Weynant 1981),(G'Sell & Haudin 1995))

(Weynant 1981) a observé dans le polybutène PB, pour une structure sphérolitique de $160 \mu\text{m}$, que la localisation de la déformation s'amorce dans les zones équatoriales, alors que pour une structure sphérolitique de plus grande taille ($370 \mu\text{m}$), la localisation de la déformation s'amorce au cœur du sphérolite. (Aboufaraj et al. 1995) ont observé le même phénomène pour le PP β . Ils ont rapporté que les zones polaires se déforment en dernier, la phase amorphe inter-lamellaire est comprimée/étirée (zones (a) et (c) de la Figure 1.7) et cisailée/étirée dans les cas des positions (b) et (d) de la Figure 1.7. Aussi, l'interaction entre l'amorphe et le cristal augmente.

Selon (Aboufaraj et al. 1995), indépendamment du type de chargement, traction ou cisaillement, la structure sphérolitique déformée s'ovalise dans la direction principale de sollicitation, ce phénomène est accompagné d'un basculement des lamelles dans cette même direction, qui conduit à long terme à la fragmentation des cristaux.

Selon la littérature, les mécanismes de déformation des structures sphérolitiques ne sont pas identiques dans tous les semi-cristallins. En effet, il n'apparaît pas dans les différents travaux sur ce sujet une description universelle de la déformation intra-sphérolitique.

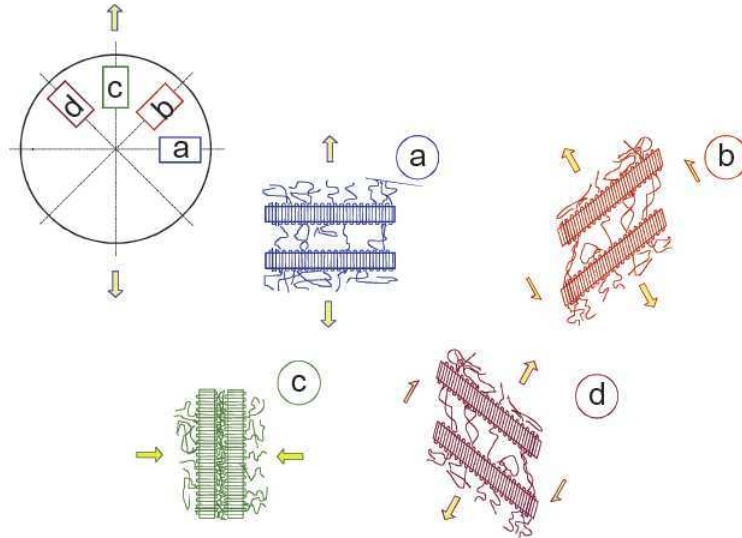


Figure 1.7 Mécanismes de déformation en différentes zones d'une sphérolite : a) équatoriales, b) et d) diagonales et c) polaires ((Aboufaraj et al. 1995), (G'Sell & Haudin 1995)).

Phase amorphe

Un rôle mécanique clé de cette phase est la transmission de contraintes entre les lamelles cristallines. Les chaînes liantes, ainsi que le « réseau » d'enchevêtrements tant que celui-ci est actif, agissent comme des points de réticulation physique pour l'ensemble de la structure semi-cristalline, et confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique bien au-delà de la transition vitreuse. Quand les chaînes glissent entre elles au niveau des enchevêtrements, la phase subit une déformation plastique.

Comme illustré par le schéma d'empilement de lamelles très couramment utilisé (voir Figure 1.8-(a)), la phase amorphe suit le mouvement des empilements de lamelles cristallines, donc il est possible de distinguer deux mécanismes élémentaires : le glissement et la séparation inter-lamellaire (G'Sell & Haudin 1995).

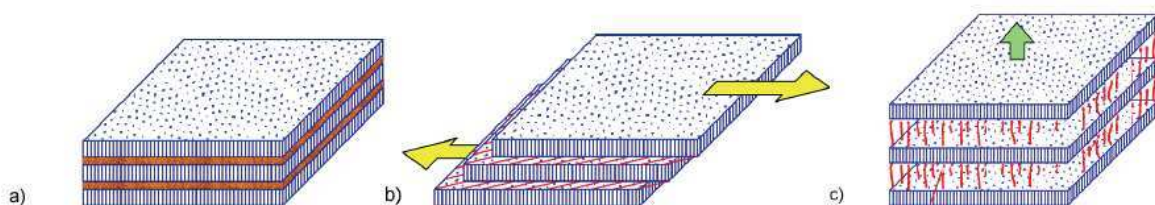


Figure 1.8 Modèles de déformation des empilements de lamelles : a) état non déformée, b) Glissement inter-lamellaire, c) Séparation inter-lamellaire d'après (Addiego 2006).

Le glissement inter-lamellaire correspond au cisaillement entre deux lamelles cristallines (G'Sell & Haudin 1995) (voir Figure 1.8-(b)), résultant en un cisaillement de la phase amorphe. La séparation inter-lamellaire correspond à une variation de la distance entre deux lamelles cristallines parallèles en réponse à une contrainte appliquée perpendiculairement à ces lamelles (G'Sell & Haudin 1995) (voir Figure 1.8-(c)). Les chaînes amorphes sont alors étirées et la densité chute (Castagnet 1998). La diminution de la densité de la phase amorphe provoque une pression négative entre les lamelles cristallines, éventuellement responsable de l'apparition de microcavités ((Haudin 1982),(Tijssens et al. 2000), (Castagnet et al. 2000), (Castagnet & Deburck 2007)).

Pour accommoder cette cinématique d'ensemble, les mécanismes élémentaires de la phase amorphe restent malgré tout mal connus. Le rôle respectif des cisaillements locaux comme dans un amorphe pur vitreux, et des mouvements d'ensemble des enchevêtrements comme dans un amorphe pur caoutchoutique, n'est pas bien caractérisé à l'échelle des couches nanométriques de l'empilement. La question reste très ouverte, en particulier avant le seuil de plasticité et la fragmentation des lamelles cristallines.

Lamelles cristallines

Dans les premiers stades de sollicitation, la structure ordonnée de la phase cristalline a un comportement élastique linéaire orthotrope, dont les paramètres sont directement liés aux directions cristallographiques. Wobser et Blasembrey 1970 ont proposé un ensemble de paramètres pour cette phase dans le polyéthylène de haute densité PEHD. Cet ensemble de paramètres est présenté dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Composantes [en GPa] du tenseur élastique linéaire orthotrope pour la phase cristalline du PEHD (Wobser et Blasembrey 1970).

C11	C33	C22	C13	C12	C32	C44	C55	C66
13,8	325	12,5	7,34	2,46	3,96	1,98	3,19	6,24

Ensuite, la phase cristalline contribue au comportement macroscopique plastique de ce type de matériau après le seuil de plasticité. Quand la contrainte développée dans la phase amorphe et transmise aux lamelles cristallines atteint la contrainte de scission du cristal, des mécanismes de glissement cristallographiques sont activés (G'Sell & Haudin 1995) : i) du glissement de chaînes parallèlement à leur axe et ii) du glissement transverse, perpendiculairement à leur axe, comme le montre la Figure 1.9.

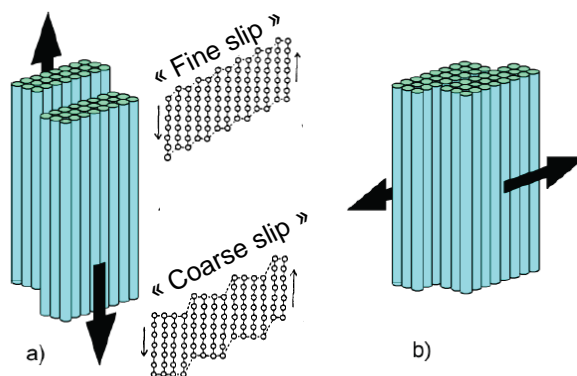


Figure 1.9 Processus de glissement parallèle a) et respectives types de glissement observée dans le PE a), processus de glissement perpendiculaire b) ((G'Sell & Haudin 1995), (Adams et al. 1986)).

Le PE est le semi-cristallin dont les modes de déformation cristalline sont les plus connus. Dans ce matériau le glissement parallèle peut s'opérer par glissement homogène élémentaire (« fine slip ») sur un grand nombre de plans parallèles. Mais quand la déformation commence à augmenter, le glissement se fait par des blocs selon des plans moins nombreux (« coarse slip ») ((Adams et al. 1986), (Lin et Argon 1994), (Schneider 2010)). Ces mécanismes de glissement interviennent dans la déformation du matériau lorsque les cristaux se trouvent favorablement orientés par rapport à la direction de traction. Sinon, des transformations de phase du type maclage ou transformation martensitique interviennent. Dans le cas du maclage, une partie du cristal est cisailée. Dans le cas de la transformation martensitique, l'ensemble du cristal subit de façon instantanée et simultanée un changement de phase cristalline (pour le cas du PE orthorhombique à monoclinique).

Le comportement plastique est en réalité attribué à l'apparition de plusieurs mécanismes de déformation dans le cristal (Bartczak et al. 1992). Dans ces mécanismes, on peut distinguer la cavitation et la fragmentation lamellaire. Selon plusieurs auteurs, ce mécanisme de cisaillement est précédé par la séparation et le glissement inter-lamellaire (voir Figure 1.10-(b) et (I)) ((Schultz 1974), (Haudin 1982), (Detrez et al. 2010)) qui peut conduire à la formation de micro vides entre les lamelles. Quand les chaînes sont complètement étirées, le cisaillement intervient au niveau des cristallites, selon les systèmes de glissement parallèles aux chaînes. Ceci induit une réorientation des chaînes cristallines dans la direction de traction. Si des cavités sont apparues comme dans le PE (Butler et al. 1998) ou le PVDF (Castagnet et al. 2000), les phénomènes de cavitation s'amplifient au cours de la transformation (Figure 1.10-(II)). Sous l'effet combiné de la séparation inter-lamellaire et du glissement inter-cristallin, la déformation conduit à une fragmentation de la structure cristalline comme le montre la Figure 1.10-(c) et (II). Elle est suivie d'un dépliement de certains segments de

chaînes des lamelles. Le résultat est une structure microfibrillaire qui contient des cavités orientées préférentiellement dans la direction de traction, comme le montre la Figure 1.10-(d) et (III).

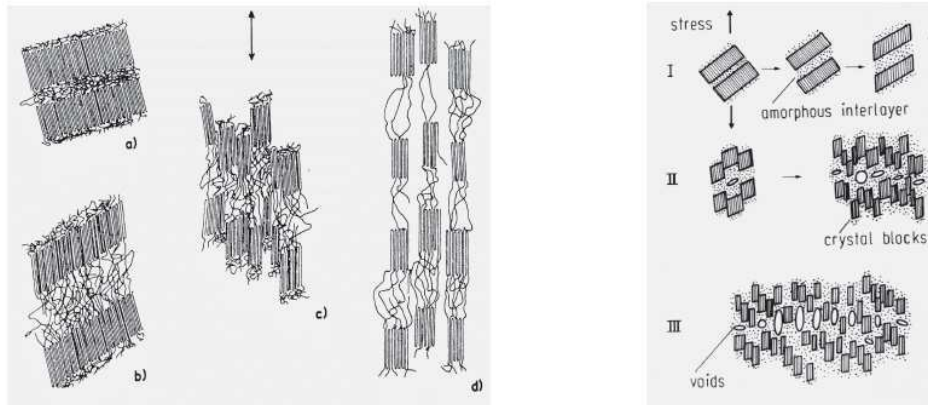


Figure 1.10 Modèles de fragmentation des lamelles cristallines : Modèles de (Schultz 1974) sans cavitation (à gauche) et modèle de (Freiderich 1983) avec cavitation (à droite).

Lors d'un effort uni-axial d'un semi-cristallin, les lamelles cristallines subissent des déformations en traction, cisaillement, flexion ou compression selon leur orientation au sein du sphérolite ((Aboulfaraj et al. 1995), (Nitta & Takayanagi 1999), (Bowden & Young. 2004)).

Cet ensemble de mécanismes résulte dans la destruction des lamelles cristallines. La fragmentation des lamelles cristallines dans les polymères semi-cristallins correspond à son fractionnement par cisaillement en petits morceaux (Detrez et al. 2010). Ces auteurs ont aussi détecté ce phénomène via AFM sur le polybutène (PB) comme montre la Figure 1.11, où l'on observe spécifiquement l'apparition de fissures perpendiculaires à la direction de croissance du cristal.

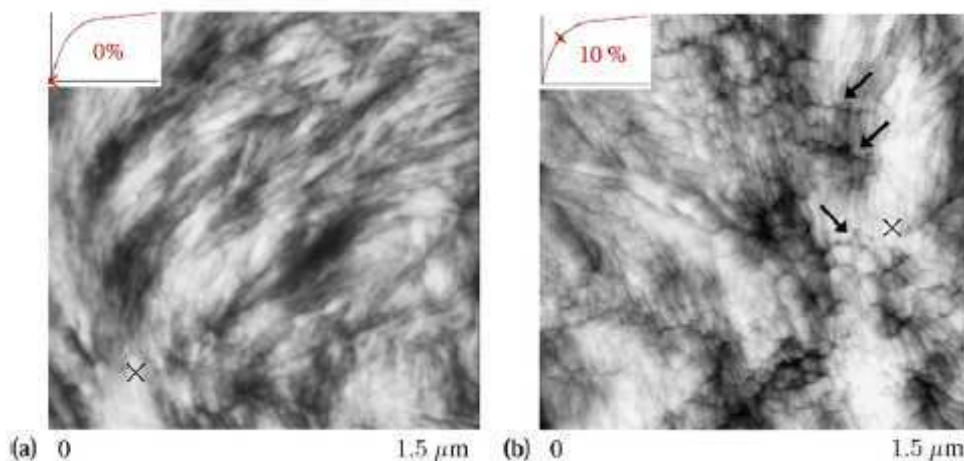


Figure 1.11 Image AFM du PB non déformée (a) et PB déformée à $DI/l_0=10\%$ (b) (Detrez et al. 2010).

2.3.2. Comportement macroscopique en traction

Le comportement mécanique des semi-cristallins au dessus de la transition vitreuse est classiquement lié aux conditions de sollicitation (voir Figure 1.12) comme la température et la vitesse de déformation, comme illustré pour un PE sur la Figure 1.12.

L'évolution de la contrainte en fonction de la déformation peut se caractériser par trois stades. Le premier se traduit par un comportement viscoélastique, associé principalement à la phase amorphe. La déformation peut être récupérée après décharge. Le second stade est caractérisé par une transition entre les stades viscoélastique et plastique. Pour la plupart des polymères fortement cristallins, le seuil de plasticité ne coïncide pas avec l'apparition d'une striction. Ce seuil de plasticité peut être suivi par une phase de consolidation homogène comme sur les courbes à 60, 80 et 100°C de la Figure 1.12-(b). Ce dernier régime conduit à l'apparition d'un second seuil caractérisé cette fois-ci par l'apparition d'une striction plus ou moins marquée ((Séguéla & Reitsch 1990), (Séguéla et al. 1998)). Le troisième stade de déformation est le domaine plastique, où un phénomène de durcissement plastique est constaté. Le taux de cristallinité a une grande influence sur le module d'élasticité et sur le seuil de plasticité des semi-cristallins : plus le matériau est cristallin, plus le module est élevé et plus les lamelles cristallines sont épaisses, plus le seuil de plasticité est élevé ((Wunderlich 1976), (Popli & Mandelkern 1987), (Lu et al. 1995), (Brooks et al. 1999)).

Les différents types de relaxation présentés antérieurement (paragraphe 2.2.2) sont responsables de l'influence de la température sur la réponse du matériau. Le comportement mécanique des semi-cristallins est fortement lié aux mouvements moléculaires et aux temps caractéristiques associées. La réponse mécanique est directement liée au nombre de sauts moléculaires capturés pendant une sollicitation mécanique. Ceci est à l'origine d'une sensibilité de la réponse à la vitesse. Pour une sollicitation mécanique lente, le nombre de sauts capturés est plus grand donc la déformabilité du matériau est plus importante que sous sollicitation rapide. Le temps caractéristique des sauts moléculaires est lié à la température de sollicitation : il diminue lorsque la température augmente.

La Figure 1.12 montre une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement avec l'augmentation de la température. Lorsque la température augmente, la viscosité des chaînes amorphes diminue, ce qui facilite son réarrangement et l'accommodation du chargement mécanique imposé. Par ailleurs, pour des températures élevées, les mécanismes de propagation des dislocations dans les lamelles cristallines sont facilités, et le glissement intra lamellaire demande moins d'énergie (Addiego 2006).

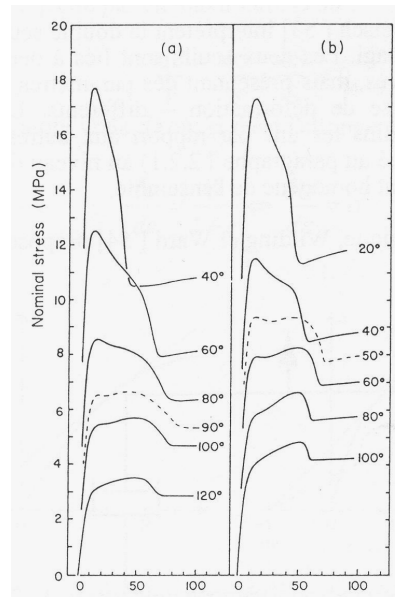


Figure 1.12 Courbes de traction nominales à (a) $3,5E-2 \text{ s}^{-1}$ et (b) $3,5E-4 \text{ s}^{-1}$ du PE moyenne densité (Séguéla & Reitsch 1990).

Le comportement macroscopique en traction des polymères semi-cristallins dépend également de la vitesse de déformation (Gaucher-Miri 1995), (Dasari & Misra 2003). La Figure 1.13 montre, pour trois semi-cristallins (iPP, PP et HDPE), que la contrainte au seuil de plasticité croît de façon logarithmique avec la vitesse de déformation. Lorsque la vitesse de déformation augmente, la contrainte au seuil de plasticité augmente (Hobeika et al. 2000).

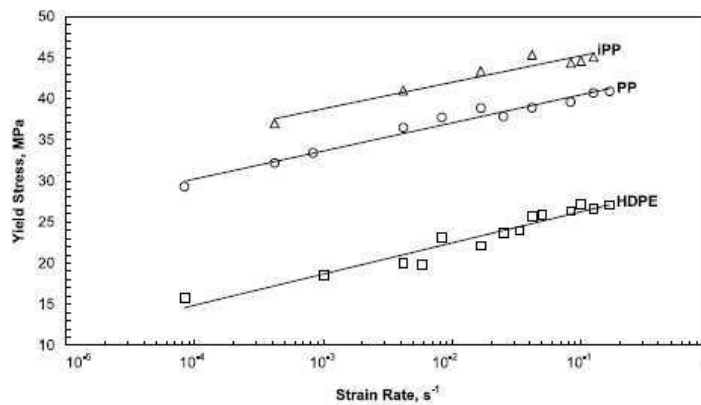


Figure 1.13 Influence de la vitesse de déformation dans des polymères semi-cristallins (iPP, PP et HDPE) (Dasari & Misra 2003).

2.3.3. Comportement cyclique

Le comportement cyclique des matériaux polymères semi-cristallins à des faibles niveaux de déformation n'a pas été largement approfondi ces dernières années. La plus grande partie des travaux trouvés correspond à l'accommodation de la contrainte en chargement

cyclique proche du seuil de plasticité (second stade décrit dans le paragraphe antérieur) pour lequel l'adoucissement de la contrainte est attribué principalement au cristal. En ce qui concerne l'accommodation cyclique dans le domaine viscoélastique, les travaux dans la littérature sont limités.

Selon (Meyer & Pruitt 2001), les évolutions morphologiques dépendent de la microstructure initiale, des conditions de chargement et de l'environnement. Soumis à un chargement cyclique monotone au voisinage du seuil de plasticité, les polymères semi-cristallins montrent une accommodation de la contrainte avec le nombre de cycles. Cette accommodation est due à la plastification du matériau, qui s'initie dans la phase amorphe avant d'affecter la phase cristalline. La Figure 1.14-(a) présente une courbe de contrainte/déformation pour le « ultra high molecular weight polyethylene » UHMWPE. La contrainte vraie au maximum de charge tend à diminuer avec le nombre de cycles (voir Figure 1.14-(b)) indiquant un adoucissement de la contrainte en chargement cyclique. La déformation non immédiatement recouvrable croît de façon importante dans les premiers cycles, mais au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, les boucles d'hystérésis tendent à se superposer et la réponse du matériau à se stabiliser. Cette stabilisation se fait vers un état d'équilibre dont la nature est mal connue.

Lors d'une sollicitation cyclique à contrainte nominale moyenne non nulle, une accommodation de la déformation résiduelle avec le nombre de cycles est également observée. ((Zang & Chen 2009), (Zang et al. 2010)) ont observé cet effet sur le poly-tetrafluoroéthylène (PTFE) à température ambiante et à température élevée.

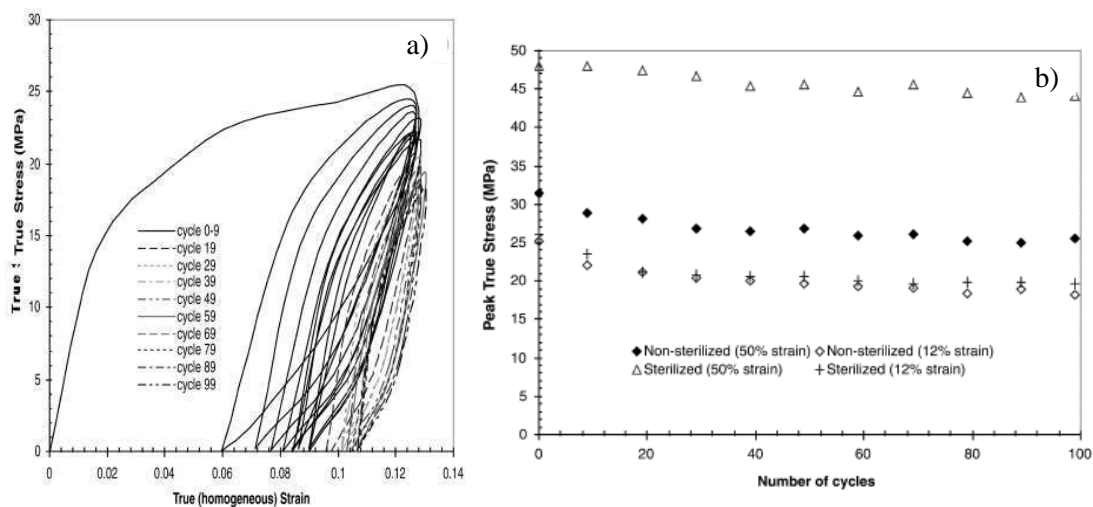


Figure 1.14 Résultats pour le UHMWPE non stérilisé sous chargement cyclique (100 cycles jusqu'à 0.12 de déformation vraie : a) courbe contrainte versus déformation vraie; b) contrainte vraie max versus nombre de cycles (Meyer & Pruitt 2001).

2.3.4. Comportement en relaxation

L'essai de relaxation consiste à soumettre un échantillon très rapidement à une déformation constante dans des conditions isothermes et à enregistrer la contrainte en fonction du temps (Oudet 1994). La Figure 1.15 montre les résultats de relaxation obtenus pour un PE de moyenne densité (PEMD).

Dans les polymères semi-cristallins, la contrainte diminue drastiquement au début du test de relaxation, mais après une période de temps courte, la diminution est plus lente et la contrainte tend vers une valeur asymptotique (Ben Hadj Hamouda et al. 2007). Le premier stade est lié essentiellement à la phase amorphe (Ben Hadj Hamouda et al. 2007).

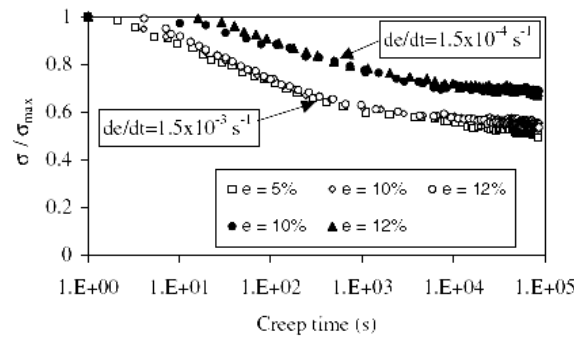


Figure 1.15 Résultats de relaxation obtenues pour un PE de moyenne densité à différentes vitesses de déformation et déformation max (Ben Hadj Hamouda et al. 2007).

Dans les essais de (Krempf & Khan 2003) sur un PPO à faible niveau de déformation, la diminution de contrainte pendant la relaxation est indépendante du niveau de déformation atteint, comme illustré sur la Figure 1.16. En revanche, la vitesse de chargement initiale influence la relaxation : la diminution de contrainte est plus forte pour une vitesse de déformation préalable plus élevée.

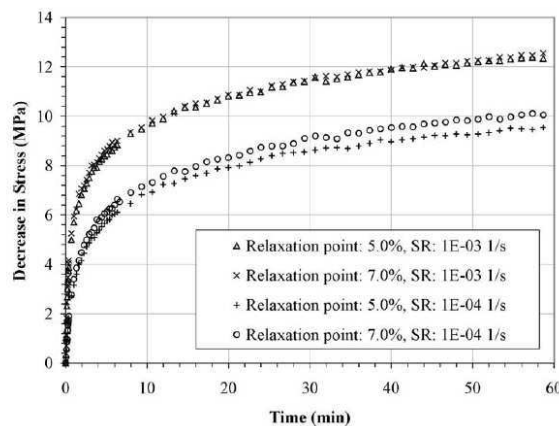


Figure 1.16 Diminution de contrainte pendant la relaxation du poly(oxyde de phénylène (PPO)), à différentes vitesses de chargement initiale et déformation max (Krempf & Khan 2003).

Lorsque l'on recharge le polymère après chargement interrompu et relaxation, (Krempf & Khan 2003) et (Dusunceli et al. 2006) ont montré, dans le poly(oxyde phénylène) et le PEHD respectivement, que la réponse rejoint celle de la charge initiale. La Figure 1.17 montre qu'effectivement, après les étapes de relaxation, la contrainte tend vers la même valeur, indépendamment du niveau de déformation auquel a été réalisée la relaxation.

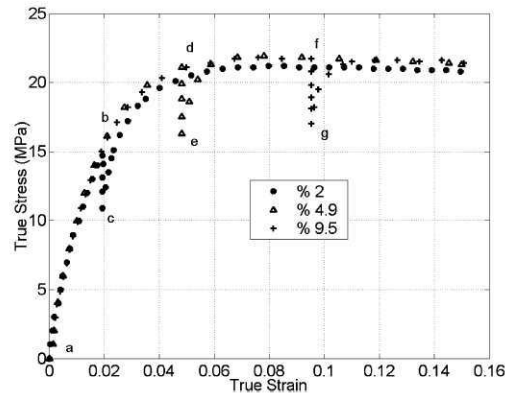


Figure 1.17 Evolution de la contrainte versus déformation au cours d'essais de traction interrompu/relaxation à différents niveaux de déformation/rechargement sur du PEHD (Dusunceli et al. 2006).

2.3.5. Notions d'états relaxé et stabilisé dans les semi-cristallins

Ces deux cadres de sollicitation, relaxation et adoucissement cyclique, posent directement la question de l'existence et de l'origine d'un état macroscopique relaxé dans le premier cas et d'un état stabilisé dans le second. Cette question d'existence et d'origine de l'état relaxé au sens où on l'entend pour un amorphe pur viscoélastique, c'est-à-dire lorsque tous les processus visqueux sont épuisés, est cruciale car c'est sur cette base que qu'est écrite la viscoélasticité dans un formalisme macroscopique. Dans la plupart des cas, cet état relaxé est décrit à partir d'outils empruntés aux caoutchoucs. Néanmoins, nous avons évoqué précédemment les différences microstructurales entre un amorphe caoutchoutique et l'amorphe inter-lamellaire d'un semi-cristallin

Plusieurs auteurs ont mené des campagnes expérimentales sur différents semi-cristallins dans un cadre macroscopique pour préciser cet état relaxé ((Kitagawa et al. 1995), (Zhang & Moore 1997), (Castagnet 2009).

Dans les travaux de Castagnet sur le PEHD, deux types d'essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes haltères de type ISO 527, usinées dans la direction d'extrusion d'une plaque de 5mm d'épaisseur. Des essais cycliques et des essais de charge/décharge, avec

deux étapes de relaxation au même niveau de déformation après charge et décharge partielle, ont été réalisés à une vitesse de déformation de $1\text{E-}3\text{ s}^{-1}$ et à la température ambiante.

A titre d'illustration, la Figure 1.18-(a) montre le résultat d'un essai avec des relaxations réalisées à 5% pendant 7 heures (après charge) et 15 heures (après décharge). Les cinétiques de relaxation correspondantes sont aussi présentées sur la Figure 1.18-(b).

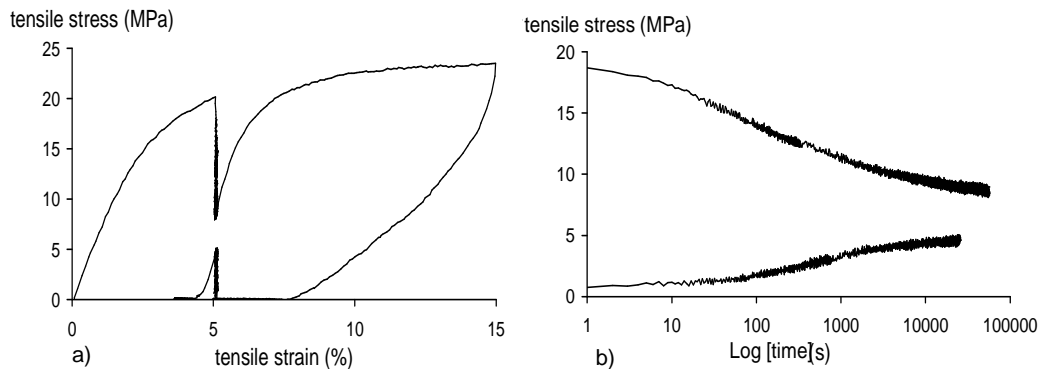


Figure 1.18 Essai de traction sur le PEHD à 10^{-3} s^{-1} et 23°C avec des étapes de relaxation à 5% (b) cinétiques de relaxation correspondantes (Castagnet 2010).

Tout d'abord, une différence significative entre les valeurs de contrainte à long terme est observée même après plusieurs heures. Par ailleurs, les cinétiques durant les phases de relaxation et d'anti-relaxation sont différentes, avec une amplitude de relaxation plus grande après charge qu'après décharge partielle. Ce phénomène a été rapporté dans la littérature pour le polyéthylène ou polyoxyméthylène ((Kitagawa et al. 1995) et (Zhang & Moore 1997)). Une phénoménologie similaire a aussi été observée sur le vieillissement physique des polymères vitreux hors équilibre, pour les cinétiques de relaxation volumique à partir de valeurs supérieures et inférieures à la valeur d'équilibre (Kovacs 1964). En ce qui concerne les polymères semi-cristallins, une question clé concerne les influences relatives du comportement de la phase amorphe elle-même et/ou de la redistribution du champ de contraintes intra-phase sur ce type de réponse en relaxation.

La Figure 1.19 montre la courbe réponse contrainte/déformation à un essai de traction cyclique à $10\text{E-}3\text{ s}^{-1}$ et 23°C . Pendant le cyclage, la réponse évolue vers une boucle stabilisée, avec un adoucissement de la contrainte qui devient progressivement de moins en moins importante (voir Figure 1.20-(a)). Dans le même temps, la déformation résiduelle après décharge augmente et a tendance à stabiliser avec le même type de cinétique (voir Figure 1.20-(b)). On s'attend à ce que la viscoélasticité de la phase amorphe elle-même contribue à cette évolution. De plus, dans les polymères semi-cristallins, les gradients et la redistribution

des champs de contraintes induits par la microstructure jouent très probablement un rôle important.

En conséquence, de la même façon que pour l'essai précédent, la question se pose de l'effet de la microstructure semi-cristalline sur le comportement macroscopique observé.

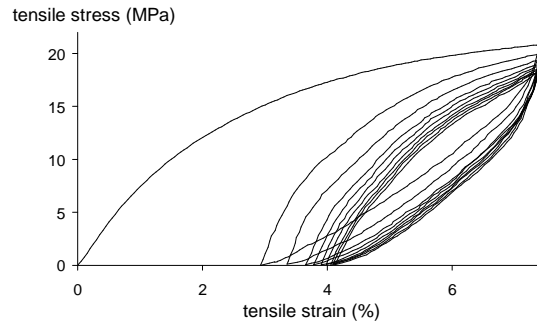


Figure 1.19 Comportement cyclique d'un HDPE à 10^{-3} s^{-1} et 23°C (Castagnet 2010).

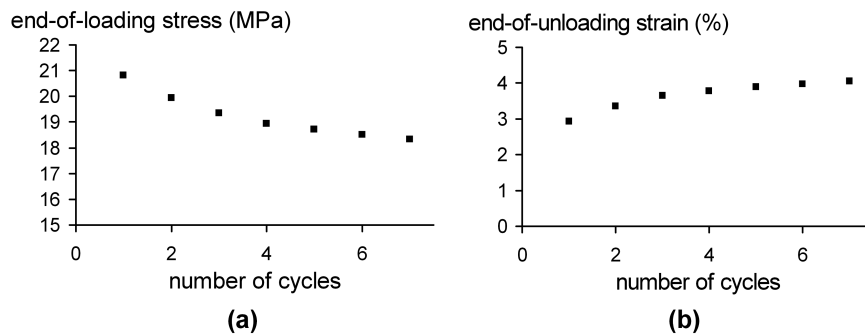


Figure 1.20 Evolution de la contrainte maximale (a) et de la déformation résiduelle après décharge (b) pendant l'essai de traction cyclique du HDPE à $10\text{E}-3 \text{ s}^{-1}$ et 23°C (voir Figure 1.20) (Castagnet 2010).

Bilan

Les polymères semi-cristallins sont des matériaux biphasiques avec une microstructure complexe. Les deux phases agissent sur le comportement macroscopique de ces matériaux, dans des proportions qui dépendent du domaine de déformation et du cadre de sollicitation. Dans le domaine des petites déformations, ces matériaux présentent un comportement viscoélastique dû principalement à la phase amorphe. Or, le comportement viscoélastique de polymères amorphes géométriquement confinés diffère de celui du massif. Le comportement local du constituant amorphe dans le semi-cristallin est donc une question ouverte. Ceci a notamment des incidences sur la compréhension de l'état relaxé vers lequel évolue le matériau au cours de chargement de relaxation et sur celle d'accommodation cyclique. Une question clé concerne les influences relatives du comportement de la phase amorphe elle-même et/ou de la redistribution du champ de contraintes (induits par la microstructure) sur ces réponses.

3 Modélisation des polymères semi-cristallins

La modélisation du comportement mécanique des polymères semi-cristallins fait l'objet de nombreux travaux depuis des années.

Dans la littérature trois types de modélisation peuvent se distinguer : les modèles phénoménologiques, et en transition d'échelles, les modèles d'homogénéisation et les simulations de microstructures en champs complets.

Les modèles phénoménologiques sont le plus souvent fondés sur des considérations microstructurales mais ne les prennent généralement pas en compte explicitement. Ils fournissent la réponse macroscopique du matériau.

Les modèles d'homogénéisation, au contraire, intègrent explicitement des informations microstructurales (fraction volumique et relatives à l'arrangement spatial des phases, la notion de phase pouvant être définie de manière plus ou moins complexe) et le comportement mécanique des phases en question. Fondés sur des hypothèses plus ou moins fortes pour résoudre le problème hétérogène local, ils conduisent à des bornes ou estimations du comportement effectif. Les moyennes par phase des champs locaux ainsi que les seconds moments sont accessibles.

Enfin, les simulations de microstructures en champs complets, résolvent par Eléments Finis ou « Fast Fourier transform » FFT le problème hétérogène local directement au sein de la microstructure étudiée (artificielle ou réelle reconstruite à partir d'acquisitions en microtomographie par exemple). Elles fournissent de fait les champs locaux, en tous points, en plus de la réponse macroscopique. Plus précises, elles sont en contrepartie numériquement bien plus coûteuses que les méthodes d'homogénéisation.

3.1. Modélisations phénoménologiques

Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature depuis très longtemps pour étudier la réponse des polymères semi cristallins (Schapery 1969), (Knauss & Emri 1981), (Read & Tomlins 1997) entre autres. Mais la plus grande partie de ces modélisations ne prévoit que le comportement en traction uniaxiale monotone. Ils sont fondés sur la décomposition additive de la contrainte totale en une partie visqueuse et une partie caoutchoutique supposant l'existence d'un état de référence parfaitement relaxé comme dans les caoutchoucs. Or

l'existence d'un état relaxé macroscopique de ce type a été remis en cause par les travaux de (Roguet 2006) et (Castagnet 2009).

Plus récemment, les modélisations se sont élargies pour traiter des trajets de chargement cycliques (Bergstrom et al. 2002), de charge-décharge monotone ((Lai et al. 2005), (Yakimets et al. 2007), (Brusselle-Dupend & Cangémi 2008a), (Ayoub et al. 2010)), de relaxation et fluage ((Hong et al. 2004a), (Hong et al. 2004b), (Lai et al. 2005), (Yakimets et al. 2007), (Brusselle-Dupend & Cangémi 2008b), (Dusunceli et al. 2006), (Regrain et al. 2009), (Ayoub et al. 2010), (Polanco-Loria et al. 2010)).

Comme la modélisation phénoménologique ne constitue pas l'objectif principal de cette étude, on se contentera ici de donner un bref aperçu des modélisations les plus récentes.

Dans le domaine des grandes déformations, les différentes modélisations donnent de bonnes prévisions des résultats expérimentaux. Dans ce domaine, il est possible de distinguer les travaux de (Ayoub et al. 2010), (Bergstrom et al. 2002), (Dusunceli et al. 2006), (Brusselle-Dupend & Cangémi 2008a), (Brusselle-Dupend & Cangémi 2008b) et (Polanco-Loria et al. 2010).

(Ayoub et al. 2010) ont proposé de décrire le comportement du HDPE avec un modèle consistant en un assemblage en parallèle d'une branche visco-hyperélastique et d'une branche viscoélastique-viscoplastique. (Bergstrom et al. 2002) ont proposé un modèle élasto-viscoplastique pour caractériser la réponse linéaire élastique suivie du seuil de plasticité et du durcissement du « Ultra High Molecular Weight Polyethylene » (UHMWPE). (Brusselle-Dupend & Cangémi 2008a) et (Brusselle-Dupend & Cangémi 2008b), pour modéliser le comportement viscoplastique macroscopique du PEHD, ont présenté un modèle supposé traduire la contribution de trois phases : amorphe libre, amorphe liée et cristalline. L'amorphe libre est purement élastique et les mécanismes visqueux et irréversibles n'affectent que l'amorphe lié et la phase cristalline. A partir du modèle (Boyce et al. 2000), (Polanco-Loria et al. 2010) ont présenté un modèle pour décrire le comportement hyperélastique-viscoplastique du PP, fondé sur l'addition d'une contrainte intermoléculaire et d'une contrainte provenant du réseau.

(Dusunceli et al. 2006) ont utilisé le « Viscoplastic Based Overstress Model » VBO et le modèle de déformation élasto-viscoplastique proposé par (Boyce et al. 2000), pour modéliser le comportement macroscopique du PEHD en fluage et relaxation dans les domaines élastique avant le seuil et dans la région viscoplastique.

Dans le domaine des petites déformations, la prévision des résultats expérimentaux est moins évidente. Parmi les différents travaux, on peut citer par exemple (Boyce et al. 2000),

(Hong et al. 2004a), (Hong et al. 2004b), (Lai et al. 2005), (Yakimets et al. 2007), (Drozdov & Christiansen 2007) et (Drozdov & Christiansen 2008).

Pour décrire le comportement du poly(éthylène-co-12% vinil acétate) (PEVA12) en relaxation (Hong et al. 2004a) et (Hong et al. 2004b) considèrent que la contrainte totale est la somme de trois contributions quasi-statiques : i) la première associée à l'étirement des chaînes enchevêtrées dans le réseau, ii) la seconde liée à la force transmise par le squelette cristallin et iii) la dernière résultant des forces visqueuses. Dans les deux articles précités, le modèle a montré une bonne prévision des résultats expérimentaux.

Pour le PP (Lai et al. 2005) ont proposé un modèle viscoélastique non linéaire ne prenant en compte que neuf paramètres matériau, pour modéliser le comportement en traction uniaxiale en charge et décharge du PP. Ce modèle considère la phase cristalline comme parfaitement élastique, la viscoélasticité non linéaire ayant été totalement attribuée à la phase amorphe. Le modèle a été généralisé en 3D et pour des chargements plus complexes (traction compression et torsion) par (Yakimets et al. 2007). Les deux versions montrent une bonne prévision des résultats expérimentaux.

Pour étudier la réponse viscoélastique et viscoplastique des semi-cristallins (PEHD), (Drozdov & Christiansen 2007) présentent un modèle comptant 21 paramètres. La phase cristalline est considérée viscoplastique et la phase amorphe viscoélastique. Dans le même esprit, mais en prenant en compte l'effet de la température (Drozdov & Christiansen 2008) présentent un modèle de comportement non-linéaire viscoélastique et viscoplastique. Le premier modèle reproduit correctement les résultats expérimentaux, mais avec la prise en compte de la température, les résultats sont acceptables que pour des températures très en dessous de la température de fusion.

Bilan

Dans le domaine des grandes déformations, les différentes modélisations présentées précédemment donnent de bonnes prévisions des résultats expérimentaux. Dans le domaine des petites déformations, les différents modèles cités, présentent à chaque fois une bonne concordance avec les résultats expérimentaux. Par contre, il faut noter que chaque modèle est développé pour un trajet de chargement spécifique sur des conditions spécifiques. De plus, la capacité de prévision de la plupart de ces modèles se fait au prix d'une multiplicité de paramètres qui pose des problèmes d'identification. La plupart des auteurs appuient la structure du modèle proposé sur une interprétation physique en terme de phases concernées et de mécanismes associées. Néanmoins, ces propositions restent purement phénoménologiques.

3.2. Modèles d'homogénéisation

L'objet d'étude est un VER de matériau hétérogène, qui correspond à un assemblage complexe de nombreux éléments homogènes de petite taille et de caractéristiques mécaniques variables de l'un à l'autre. L'ambition d'une modélisation par transition d'échelles est de définir un milieu homogène fictif dont un volume de même taille et géométrie que le VER sollicité de façon identique a une réponse globale équivalente à celle du milieu hétérogène.

Plusieurs approches existent dans la littérature concernant l'homogénéisation des polymères semi-cristallins. Deux domaines sont étudiés : les petites déformations ((Nikolov & Doghri 2000), (Nikolov et al. 2002), (Bédoui et al. 2006), (Diani et al. 2008), (Gueguen et al. 2010)) et les grandes déformations ((Lee et al. 1993a), (Lee et al. 1993), (Ahzi et al. 1994), (Chen et al. 1996), (Yang & Chen 2001), (Van Dommelen et al. 2003a), (Van Dommelen et al. 2003b), (Gueguen et al. 2008)). La plupart des modèles d'homogénéisation sont fondés sur les travaux d'Eshelby (Eshelby 1957).

Dans le domaine des grandes déformations, (Lee et al. 1993a) ont été les premiers à proposer un modèle du type inclusion composite à deux phases (voir Figure 1.21) pour prévoir le comportement et l'évolution de texture du PEHD notamment en traction et compression uniaxiales et cisaillement simple. Les deux phases ont été considérées comme viscoplastiques non linéaires. La loi de localisation est fondée sur le modèle de Sachs. Dans le même esprit (Lee et al. 1993b) ont utilisé ce type de loi, mais cette fois ci, deux modèles hybrides auto-cohérents (« S-inclusion » et « D-inclusion ») ont été proposés comme schémas d'homogénéisation.

(Ahzi et al. 1994) ont utilisé ont modélisé le comportement et l'évolution de texture du PEHD, du Nylon-6, du PET et du PP en compression uniaxiale dans le domaine de grandes déformations. Un taux de cristallinité idéal de 100% a été considéré avec un modèle de plasticité de Taylor. Pour l'interaction micro/macro le modèle « constrained-Hybrid » CH (Parks & Ahzi 1990) a été utilisé pour modéliser les huit systèmes de glissement distincts du HDPE. Pour le Nylon-6, le PET et le PP, comme le nombre de systèmes de glissement physiques distincts est inférieur (trois) le modèle CH proposé par (Lee et al. 1995) a été suffisant.

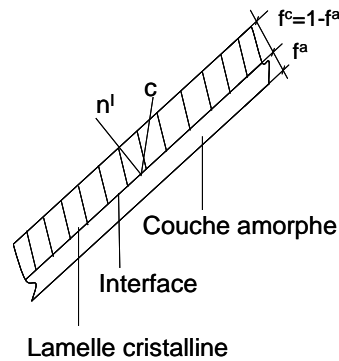


Figure 1.21 Représentation schématique du modèle type inclusion composite à deux phases (Lee et al. 1993a).

Toujours en négligeant la phase amorphe (Chen et al. 1996) ont utilisé une « fonction de distribution d'orientation » (ODF), pour étudier la texture orthotropique induite dans les polymères cristallins (PEHD) par traction uniaxiale et cisaillement simple dans le domaine des grandes déformations. Cette modélisation néglige la présence de la phase amorphe, comme celle de la structuration sphérolitique. Ce modèle a été étendu en trois dimensions par (Yang & Chen 2001) pour prendre en compte la distribution d'orientation tridimensionnelle des chaînes. Cette fois ci, le rôle de la phase amorphe a été pris en compte via son influence sur le glissement cristallographique.

(Van Dommelen et al. 2003a) ont utilisé la représentation schématique de (Lee et al. 1993a) pour étudier le comportement élasto-viscoplastique et l'évolution de texture dans le PEHD en compression uniaxiale monotone et cyclique. Les deux phases ont été considérées élasto-viscoplastiques.

Les différents modèles présentés précédemment concernent le domaine des grandes déformations. Dans ce domaine, la microstructure sphérolitique est détruite au profit d'une microstructure fibrillaire et le matériau présente une microstructure proche d'une microstructure lamellaire mono-orientée (voir paragraphe 2.3.1). Aussi, l'approximation qui consiste à négliger la structure sphérolitique est raisonnable et de bonnes concordances expérimentales/numériques ont pu être trouvées, en termes d'évolution texturale et/ou de réponse contrainte déformation.

Toujours en grandes déformations, (Van Dommelen et al. 2003b) introduisent néanmoins un degré de raffinement supplémentaire en prenant en compte partiellement la géométrie des sphérolites. Trois niveaux d'échelles sont considérés, macroscopique (plusieurs sphérolites), mésoscopique (agrégat d'inclusions composites à deux phases assemblées de manière radiale) et microscopique. A l'échelle mésoscopique, le comportement de l'assemblage est estimé grâce au même modèle que dans les travaux de (Van Dommelen et al.

2003a). La phase cristalline est considérée élasto-viscoplastique et l'amorphe viscoplastique. Le modèle prévoit un démarrage de la déformation plastique dans les centres des sphérolites qui se propage vers les frontières, ce qui est en accord avec les résultats de (G'Sell & Haudin 1995) discutés au paragraphe 2.3.1. La description de la structure sphérolitique reste néanmoins extrêmement simplifiée par rapport à la réalité.

Dans le domaine des faibles déformations, (Bédoui et al. 2006) utilisent deux approches différentes pour prévoir le module d'Young en traction sur le PE, le PP et le PET. La première schématise la microstructure par des inclusions ellipsoïdales (phase cristalline) aléatoirement réparties dans une matrice amorphe (voir figure Figure 1.22). La seconde fondée sur les travaux de (Lee et al. 1993b) considère la microstructure comme un agrégat d'inclusions composites à deux phases (phase cristalline et amorphe). La phase cristalline est définie comme élastique linéaire orthotrope et la phase amorphe comme élastique linéaire isotrope avec un coefficient de Poisson proche de 0,5. Trois schémas d'homogénéisation différents ont été testés, (« auto-cohérent », « différentiel » et « U-inclusion »). Les résultats sont très sensibles au choix du schéma d'homogénéisation.

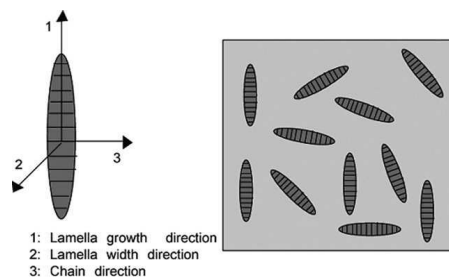


Figure 1.22 Schéma d'inclusions cristallines ellipsoïdales aléatoirement distribuées dans la matrice amorphe (Bédoui et al. 2006).

Pour prévoir le comportement viscoélastique linéaire du PET, (Diani et al. 2008) utilisent les mêmes modélisations, mais cette fois un comportement viscoélastique linéaire est considéré pour la phase amorphe. Les modèles sous-estiment la diminution de viscosité avec le taux de cristallinité et s'avèrent finalement inappropriés pour prévoir le comportement viscoélastique linéaire des PET.

Pour prévoir la réponse contrainte/déformation du PEHD dans le domaine des petites déformations, (Nikolov & Doghri 2000) ont enrichi le modèle micromécanique d'inclusions composites, en considérant plusieurs couches de chaque phase (voir Figure 1.23). Un comportement élasto-viscoplastique a été considéré pour la phase cristalline et viscoélastique pour la phase amorphe. Le modèle fournit une description correcte de la réponse contrainte/déformation. Il est toutefois limité au domaine de températures pour lequel la phase

amorphe est au dessous de la T_g et pour un taux de cristallinité suffisamment élevé pour que la schématisation lamellaire soit valable. En vue de progresser dans la représentation de la microstructure, (Nikolov et al. 2002), utilisent l'empilement précédent comme élément de base d'un volume élémentaire représentatif (VER) qui est donc constitué d'un assemblage d'empilements d'orientations différentes (voir Figure 1.24). Le schéma de Sachs est utilisé pour accéder à la réponse macroscopique. Cette fois la phase amorphe a été définie comme viscoélastique non linéaire. Le modèle prévoit correctement le module d'Young et la limite élastique, pour des vitesses de chargement faibles.

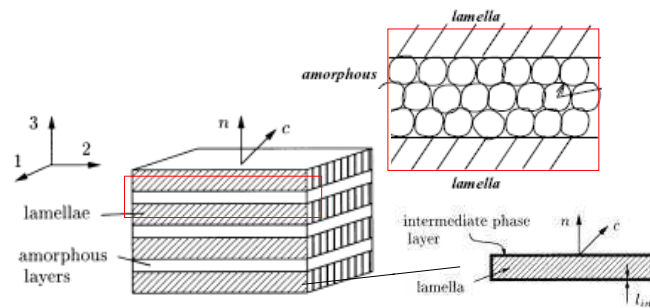


Figure 1.23 Cellule de base (inclusion composite) (Nikolov & Doghri 2000).

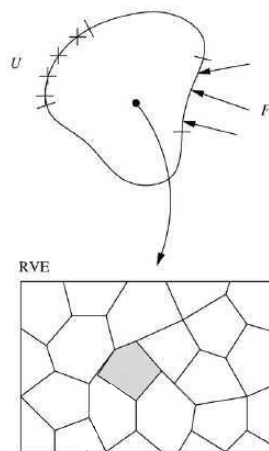


Figure 1.24 Modèle micro/macro pour le comportement en petites déformations de polymères semi-cristallins. Echelle macroscopique (en haut) et VER en bas (Nikolov et al. 2002).

A partir des analyses expérimentales présentées par ((El Mohajir & Heymans 2001), (Androsch et al. 2010), (Martin et al. 2011)), révélant deux signatures différentes de la phase amorphe((Sedighuamiri et al. 2010), (Gueguen et al. 2010)) introduisent une distinction entre phases amorphes libre et rigide (ou liée) dans la modélisation micromécanique des polymères semi-cristallins. Le matériau est désormais considéré comme un composite à trois phases.

Pour prévoir les propriétés élastiques effectives du PET, (Gueguen et al. 2010) ont présenté deux approches considérant les semi-cristallins comme des composites à trois

phases. La première part d'une extension du modèle auto-cohérent d'inclusions ellipsoïdales à deux phases de (Aboutajeddine & Neale 2005) en considérant trois phases (voir Figure 1.25) : le domaine intérieur (phase cristalline - Ω_1) entouré de la région interphase (phase amorphe rigide - Ω_2), elle-même entourée de la phase amorphe mobile (Ω_3). La deuxième consiste dans une généralisation de l'approche proposée par (Ahzi et al. 1994) en considérant trois phases (lamelle cristalline, phase amorphe rigide et phase amorphe mobile) comme illustré sur la Figure 1.26. La phase cristalline a été considérée élastique linéaire orthotrope et les phases amorphes (mobile et liée) comme élastiques linéaires isotropes avec un contraste de 1,6. Le modèle donne des bonnes estimations du module en fonction de la cristallinité, mais les auteurs affirment avoir besoin de plus de données expérimentales pour valider les modèles.

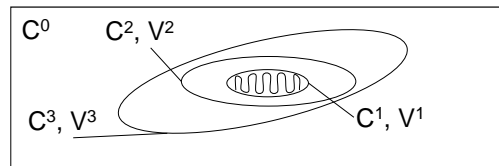


Figure 1.25 Topologie du modèle d'inclusions à trois phases (Gueguen et al. 2010).

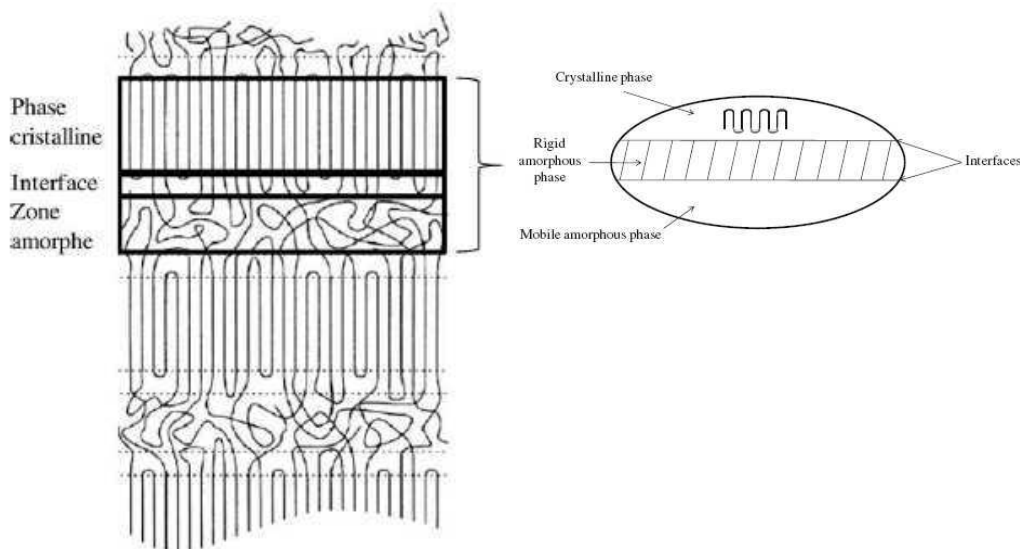


Figure 1.26 Illustration possible de la morphologie à trois phases d'un semi-cristallin (à gauche), inclusion composite à trois phases proposée par (Gueguen et al. 2010) (à droite).

Une autre approche à trois phases pour prévoir le module d'Young du HDPE a été présentée par (Sedighiamiri et al. 2010). Cette approche est fondée sur le modèle d'inclusions composites de (Lee et al. 1993a) en remplaçant les inclusions à deux phases par des inclusions à trois phases (lamelle cristalline, phase amorphe rigide et phase amorphe mobile). La représentation schématique de l'inclusion à trois phases est montrée sur la Figure 1.27. De même que dans les travaux de (Gueguen et al. 2010), la phase cristalline a été définie

comme élastique linéaire orthotrope et les phases amorphes liée et mobile comme élastiques linéaires isotropes avec un contraste entre les phases de 1000. La modélisation montre une bonne prédiction du module d'Young mesuré expérimentalement pour différents taux de cristallinité.

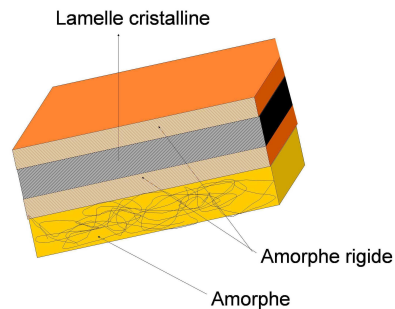


Figure 1.27 Inclusion composite à trois phases utilisée par (Sedighi et al. 2010).

Le fait d'avoir utilisé une phase intermédiaire entre la phase cristalline et la phase amorphe « mobile » a permis d'améliorer l'estimation des propriétés élastiques macroscopiques. De cette façon, une notion d'hétérogénéité a été introduite dans la phase amorphe par rapport aux modèles à deux phases. Une telle schématisation peut néanmoins être considérée relativement sévère vis à vis du gradient de mobilité attendu à travers les couches d'amorphe inter-lamellaires.

Bilan

Les différents modèles micromécaniques présentés ici sont tous fondés sur une représentation de la microstructure simplifiée par rapport à la microstructure réelle. La plupart d'entre eux ont en commun de ne pas tenir compte de la structuration sphérolitique, pourtant intègre aux petites déformations. Dans le domaine des grandes déformations en revanche, cette approximation est acceptable et conduit d'ailleurs à de bonnes estimations.

Dans le domaine des petites déformations, les différentes approches de modélisation micromécanique ne donnent de bonnes estimations que dans des conditions très spécifiques.

Dans tous ces modèles, le comportement affecté à la phase amorphe est très variable selon le type de chargement considérés ou la propriété/réponse recherchée: de l'élasticité linéaire isotrope à la viscoélasticité non linéaire et à l'élasto-viscoplasticité. Le choix de la nature de la loi de comportement de ce constituant amorphe apparaît comme un « paramètre ajustable » et n'est jamais physiquement réellement justifié.

Aucun des modèles ne considère la prise en compte d'indicateurs de l'hétérogénéité intra-phase amorphe dans l'estimation du comportement macroscopique autrement que par la généralisation de la notion de phase.

3.3. Simulations de microstructures en champs complets

Les travaux consacrés à de véritables simulations en champs complets pour les polymères semi-cristallins sont inexistantes. La complexité morphologique de la microstructure et les échelles impliquées sont inaccessibles aux moyens d'acquisition et de reconstruction actuels. Par ailleurs, les moyens numériques de génération de microstructures artificielles ne permettent pas encore de simuler une telle complexité morphologique. Enfin, comme pour les modèles d'homogénéisation, se pose la difficulté du comportement à affecter aux constituants.

Pour étudier le comportement élasto-viscoplastique en grandes déformations des polymères semi-cristallins chargés en traction uniaxiale, (Uchida et al. 2010) effectuent néanmoins une homogénéisation purement numérique par éléments finis sur un VER constitué de polygones de Voronoï, chaque polygone correspondant à un sphérolite. A chaque point d'intégration du maillage du VER, correspond un empilement (cellule unitaire 0Figure 1.28Figure 1.28-(c)) dans lequel chaque phase (amorphe et cristalline) est discrétisée par un seul élément fini. L'orientation de l'empilement est affectée en fonction de sa position par rapport au centre du sphérolite. La phase cristalline est modélisée en plasticité cristalline et la phase amorphe avec un comportement élasto-viscoplastique.

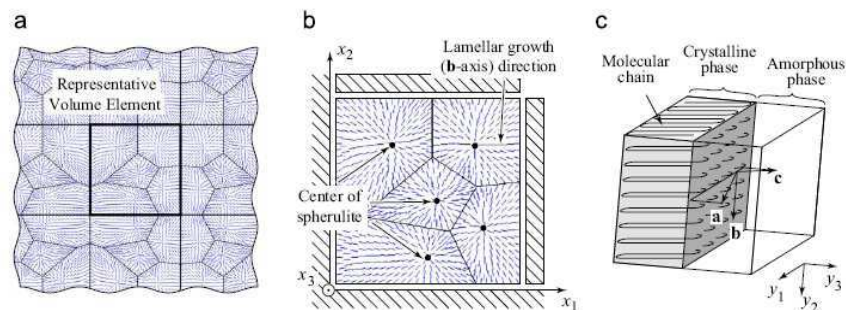


Figure 1.28 Trois échelles de modélisation utilisées par (Uchida et al. 2010) : structure périodique (a) mésostructure du VER (b) Cellule microstructurale unitaire (c).

Les cartographies de déformation équivalente au sein du VER (voir Figure 1.29) sont en accord avec les observations rapportées par ((Weynant 1981) et (G'Sell & Haudin 1995)). La schématisation de la structure sphérolitique reste néanmoins très simplifiée, puisque les lamelles sont fragmentées au sein du sphérolite et qu'aucune liaison entre les lamelles cristallines n'est considérée au cœur du sphérolite. De plus, les hétérogénéités intra-phases au sein de chaque empilement ne sont pas prises en comptes.

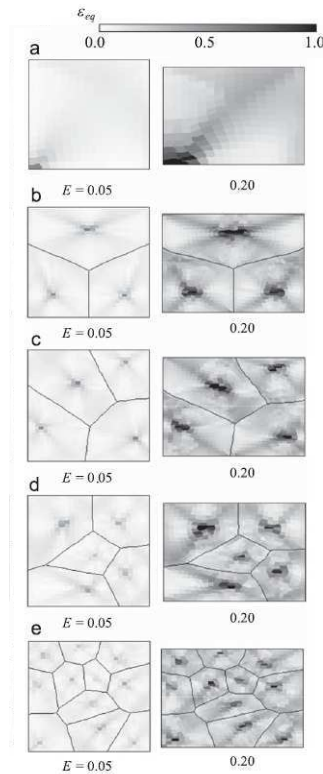


Figure 1.29 Champs de déformations équivalentes au sein de VER contenant un nombre croissant de sphérolites, traction uniaxiale dans la direction x_1 de la Figure 1.28-(b), (Uchida et al. 2010).

4 Volume Élémentaire Représentatif

4.1. Notions de VER

Les méthodes de transition d'échelles, qu'elles soient « analytiques » (modèles d'homogénéisation) ou numériques sont fondées sur la notion de VER.

Avant même de définir un VER, la toute première étape concerne le choix de l'échelle de description (voir par exemple (Zaoui 1992)). Le paramètre qui gouverne ce choix est la taille des hétérogénéités structurales prises en compte, qui est lui-même conditionné par les

propriétés que l'on cherche à décrire. Il convient en effet de ne pas descendre en vain à un niveau plus fin que celui nécessaire pour rendre compte des propriétés qu'on cherche à analyser (notion « d'échelle pertinente » pour une propriété donnée). Par ailleurs, la taille choisie doit rester toujours plus grande qu'une taille critique (liée à la structure fine du matériau étudié) au-dessous de laquelle les outils de la Mécanique des Milieux Continus deviendrait inopérants.

L'enjeu est ensuite de définir un Volume Élémentaire Représentatif (VER) du matériau hétérogène étudié, volume qui devra être suffisamment petit par rapport à la taille caractéristique de l'hétérogénéité considéré et dont le comportement global puisse être considéré comme homogène équivalent (voir par exemple Bornert et al. 2001).

En mécanique des matériaux hétérogènes, la notion de VER est d'une importance cruciale. Plusieurs définitions ont été proposées dans la littérature depuis les travaux de (Hill 1963). Une revue des différentes propositions dues à (Sab 1992), (Ostoja-Starsweski 1998), (Drugan & Willis 1996), (Trias et al. 2006) etc... peut être trouvée dans les travaux de (Pelissou et al. 2009).

On peut globalement distinguer deux grandes catégories de VER. La première est fondée sur la connaissance de la nature statistique de la microstructure (notion de VER « morphologique »). Un tel VER doit être suffisamment grand pour être morphologiquement représentatif du matériau, c'est-à-dire incluant l'échantillonnage de toutes les hétérogénéités microstructurales présentes (voir par exemple (Kanit et al. 2003)). La seconde classe est fondée sur la notion de propriété à estimer (on parlera ici de VER « mécanique »). Dans ce cas, un VER doit assurer une certaine précision sur la propriété/réponse recherchée. En simulations de microstructures, celle-ci est estimée à partir des moyennes volumiques des champs locaux de contrainte, de déformation ou d'énergie (cadre des méthodes des moyennes). Il n'y a pas forcément coïncidence entre les deux, sauf dans le cas particulier des milieux périodiques.

4.2. Détermination de la taille de VER

Le VER « morphologique » correspond au plus petit élément de volume statistiquement représentatif de la morphologie du matériau, c'est-à-dire que les mesures morphologiques (par exemple la covariance) seront les mêmes pour des volumes plus grands.

Le VER « mécanique » va dépendre de la morphologie des constituants, de leur fraction volumique, mais aussi de leur comportement, du type de chargement, de la propriété/réponse étudiée, des conditions aux limites en simulations en champs complets.

Avant de parler de détermination de taille de VER, il est impérativement nécessaire de définir la notion de réalisation. Une réalisation est une représentation quelconque de la microstructure considérée, avec une taille fixée et/ou une fraction volumique d'inclusions fixée.

Pour chaque taille de volume considérée, on calcule la moyenne et la variance des réponses macroscopiques (apparentes) sur les différentes réalisations du volume de la taille en question.

Deux types de stratégies sont aujourd'hui identifiées dans la littérature pour définir la taille du VER en calculs de microstructures aléatoires : l'approche déterministe et les approches statistiques. Toutes les deux exploitent (à minima à des fins d'identification et/ou de validation des modèles sous-jacents) la comparaison des résultats obtenus (moyenne et variance sur les différentes réalisations) pour des tailles de volume croissantes.

- Stratégie n°1 : Détermination « déterministe » du VER :

La taille du VER (associée à la réponse macroscopique recherchée) est considérée atteinte lorsque la stabilité de la réponse apparente moyenne sur les différentes réalisations est atteinte, avec de surcroît une stabilisation de la variance à une valeur minimale. Déjà en petites déformations, la littérature souligne les limites d'une telle définition « déterministe » du VER pour les forts contrastes (taille infinie dans ce cas, (Kanit et al. 2003)) ou encore pour des comportements non linéaires (augmentation de la taille de la taille du VER, (Gitman et al. 2007)).

- Stratégie n°2 : Détermination « statistique » du VER :

De nouvelles approches de nature statistique, non seulement dans le traitement (plusieurs réalisations pour chaque taille de volume considérée) mais également dans l'analyse des résultats, ont récemment vu le jour. Elles introduisent une définition élargie du VER en intégrant la notion de précision désirée sur la propriété ou réponse recherchée. Le VER n'est de fait pas unique. Fondés sur la notion de portée intégrale, le modèle de ((Kanit et al. 2003), (Kanit et al. 2006)), et sa version étendue et améliorée pour des comportements non linéaires y compris géométriques par (Pelissou et al. 2009), permettent de trouver pour un nombre fixé de réalisations, la taille du VER à utiliser pour atteindre la précision désirée. Inversement, si la taille du volume est fixée, le modèle fournit le nombre de réalisations requis pour atteindre la même précision.

Ces approches ont été appliquées sur des microstructures artificielles générées numériquement (voir Figure 1.30-(a)) (Kanit et al. 2003), (Gitman et al. 2006) et (Gitman et al. 2007), ou sur des microstructures reconstruites numériquement à partir de la morphologie réelle (voir Figure 1.30-(b)) ((Kanit et al. 2006), (Pelissou et al. 2009)). Plus récemment, (Ramirez et al. 2010) ont appliqué une méthode statistique directement sur des mesures expérimentales.

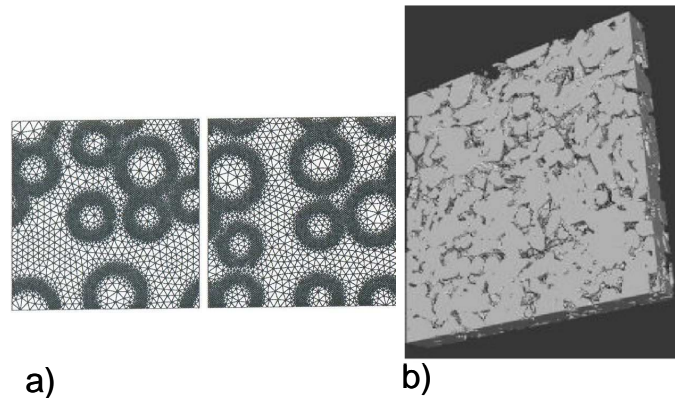


Figure 1.30 Exemples de microstructures numériques artificielle (Gitman et al. 2007) (a) et réelle (Kanit et al. 2006) (b).

Bilan

La notion de VER est associée à celle de microstructure hétérogène. Sa taille est directement liée à la réponse qu'on veut estimer (VER « mécanique »). Parmi les techniques d'estimation de taille d'un VER, trois techniques basées sur l'application d'outils statistiques ont été mises en évidence. Peu d'information existe sur la taille d'un VER pour les semi-cristallins, même au sens morphologique du terme. Avec l'application des trois méthodes énoncées précédemment, on espère pouvoir fournir dans le cadre de ce travail des éléments de réponse pour les semi-cristallins. L'application de ces trois méthodes sera expliquée plus en détails au Chapitre 4.

5 Mesure de champs cinématiques à différentes échelles

Les matériaux avec une microstructure complexe présentent localement un comportement hétérogène. Selon l'échelle à laquelle le comportement est étudié, la réponse peut donc être différente. En conséquence, les techniques d'analyse des matériaux ont été développées à différentes échelles (multi-échelles).

Au titre expérimental, on peut citer par exemple les travaux de (Bornert et al. 2010) (Yang et al. 2011), (Dautriat et al. 2010), (Berfield et al. 2007) qui mettent aux point des mesures de champs cinématiques à différentes échelles en utilisant la corrélation d'images numériques.

Dans ce paragraphe, l'application de la technique de corrélation d'images numériques (CIN) à différentes échelles sur matériaux non conducteurs sera discutée. Une attention spéciale sera donnée aux échelles de mesure, aux moyens de prise de vue et aux motifs aléatoires. L'objectif est mettre en évidence les verrous d'application de ce type d'analyse à l'échelle de la microstructure des polymères semi-cristallins.

5.1. Echelles de mesure

L'application des mesures de champs à différentes échelles est de plus en plus utilisée pour l'étude des matériaux présentant une microstructure hétérogène. Quatre échelles sont classiquement proposées : l'échelle nanoscopique, l'échelle microscopique, l'échelle mésoscopique et l'échelle macroscopique. Ces échelles sont en réalité directement dépendantes de la taille de la microstructure du matériau étudié. Dans le cas des polymères semi-cristallins, on peut distinguer les échelles suivantes : l'échelle nanoscopique se trouve au niveau des interactions lamelle cristalline/phase amorphe (quelques nm), l'échelle microscopique à l'intérieur d'un sphérolite (quelques μm), l'échelle mésoscopique correspond aux interactions inter sphérolitiques (quelques dizaines de μm) et l'échelle macroscopique aux mesures considérées comme homogènes (de l'ordre du mm). Mais par exemple pour certains alliages métalliques polycristallins, les échelles considérées sont supérieures car la taille de la microstructure est aussi supérieure (échelle macroscopique de l'ordre de quelques dizaines de mm).

Pour chaque matériau, il existe donc des échelles caractéristiques, avec, pour chacune, un moyen d'observation approprié. La Figure 1.31 résume les échelles d'observation et les moyens disponibles correspondants.

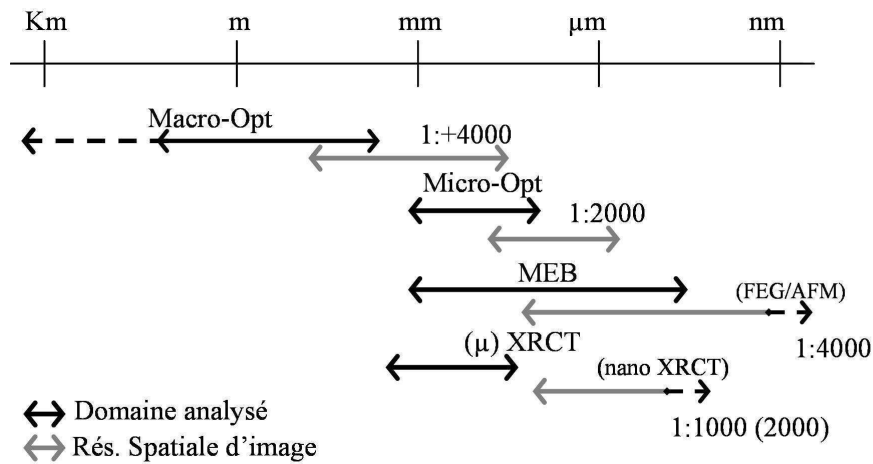


Figure 1.31 Echelles d'observation et moyens d'observation correspondants d'après (Bornert 2010).

Pour effectuer les mesures de champs cinématiques, la technique la plus utilisée dans la littérature est la Corrélation d'Images Numériques (CIN), ou en anglais « Digital Image Correlation » (DIC).

Burch et Tokarski en 1968 (Burch & Tokarski 1968), ont été les premiers à utiliser le principe de mesure d'un champ de déplacements à partir de la comparaison de deux images avec un motif granulaire aléatoire. Ils ont utilisé la lumière cohérente avec un faisceau laser pour créer un motif granulaire, connu comme étant le «speckle».

Quand on illumine la surface traitée avec une lumière blanche et qu'on utilise des supports numériques, on désigne la technique par «corrélacion d'images numériques en lumière blanche». Cette technique est apparue dans les années 80 ((Asundi & Chiang 1982), (Chu et al. 1985), (McNeill et al. 1987), (Sutton et al. 1988)). La technique permet de faire des mesures fines des déformations 2D à la surface des échantillons. C'est une technique simple qui peut être facilement exportée sur toutes les machines d'essais mécaniques et dans de nombreuses configurations : mesure des déformations à très haute température (Lyons & Sutton 1996), essais de fissuration (Gonzalez & Knauss 1998), stéréovision à grande vitesse pour obtenir de la corrélation d'images 3D pour quantifier la réponse dynamique de l'aluminium pendant un chargement de type choc (Vikrant et al. 2009).

L'application de la technique de corrélation d'images numériques peut se faire à n'importe quelle échelle dès que les motifs granulaires et la résolution photographique sont disponibles. Au cours du temps, l'échelle d'application de la technique CIN a diminué, de l'application de la mesure de champs à l'échelle macro du matériau ((Lyons & Sutton 1996), (Vikrant et al. 2009), (Godara & Raabe 2007)), jusqu'à l'application à l'échelle des composants microstructuraux des matériaux ((Knauss et al. 2003), (Lagattu-Touchard et al.

2004), (Li et al. 2005), (Bartali et al. 2010), (Zhou et al. 2011), (Banks-Sills et al. 2011)). Quelques travaux existent où les matériaux sont étudiés à différentes échelles, du microscopique au macroscopique (analyse multi-échelles) : (Berfield et al. 2007), (Cho & Chasiotis 2007), (Sutton et al. 2007a), (Sutton et al. 2007b), (Bornert et al. 2010), (Dautriat et al. 2010) et (Yang et al. 2011).

Pour pouvoir comparer ces différents travaux, un des paramètres caractéristiques de la méthode DIC est la résolution spatiale de la mesure. Ce paramètre correspond à la longueur du côté de la fenêtre de corrélation, c'est-à-dire qu'il indique la taille de chaque « point » de mesure, un « point » étant en réalité une petite surface du matériau contenant un nombre suffisant de motifs aléatoires. La résolution spatiale permet donc de caractériser la « finesse » des mesures, et ainsi de pouvoir les mettre en correspondance avec la microstructure du matériau étudié. Pour les travaux dans lesquels ce paramètre n'était pas précisé, d'autres grandeurs caractéristiques de la mesure, comme la distance entre deux points de mesure ou la taille de la zone globale étudiée, ont été utilisées.

Quant à la sensibilité des mesures, c'est-à-dire la dispersion des valeurs de déformation mesurées par la technique de CIN, ce paramètre ne peut pas être considéré comme caractéristique de la méthode utilisée car il varie avec la distance choisie entre les points de mesure et avec le gradient de déformation à mesurer (Lagattu-Touchard et al. 2004).

Comme applications de la technique de corrélation d'images, on peut citer par exemple la mesure des forts gradients de déformation dans la striction du PP avec une résolution spatiale de $30\mu\text{m}$ (Lagattu-Touchard et al. 2004), et les mesures dans des zones de concentration de déformations en pointe de fissure sur l'alliage TiAl avec une résolution spatiale de $1\mu\text{m}$ (Lagattu-Touchard et al. 2006). Cette technique a aussi été utilisée pour prévoir l'endommagement et la fracture dans le polymère PBX (Li et al. 2005) avec une distance entre points de mesure d'environ $42\mu\text{m}$ (échelle mésoscopique pour ce matériau). (Zhou et al. 2011) ont étudié le même matériau avec une résolution spatiale encore plus fine ($9\mu\text{m}$). (Xu et al. 2008) ont appliqué la technique de CIN pour déterminer et visualiser les revêtements d'or sur les nano fils dans une zone de $5\times 5\mu\text{m}^2$. Plus récemment la technique de CIN a aussi été utilisée par (Banks-Sills et al. 2011) pour mesurer le coefficient de Poisson dans des échantillons de taille micrométrique de monocristal de silicium, avec une résolution spatiale d'environ $18\mu\text{m}$.

(Berfield et al. 2007) ont effectué des mesures de déformation à l'échelle micro ($3\text{-}10\mu\text{m}/\text{pixel}$) et nano ($134\text{-}213\text{nm}/\text{pixel}$) dans des plans internes de matériaux polymères

transparents chargés de nano particules en utilisant la technique de corrélation d'images volumiques (nommée DVC, « Digital Volume Corrélation »).

(Bornert et al. 2010) ont appliqué la technique CIN pour analyser des échantillons de roche argileuse soumis à des efforts de compression dans différents états de saturation d'eau. Les analyses ont été faites à l'échelle macroscopique (résolution spatiale de 1,5mm) et à l'échelle de la microstructure (résolution spatiale de 0,3mm). (Dautriat et al. 2010) ont utilisé la même technique pour quantifier les champs de déplacement et de déformation pendant la compression uniaxiale du carbonate poreux à l'échelle macroscopique (sur une surface de $7,5 \times 7,5 \mu\text{m}^2$), à l'échelle mésoscopique (avec une résolution spatiale de $27 \mu\text{m}$) et à l'échelle microscopique (avec une résolution spatiale de $6,3 \mu\text{m}$). En 2011 (Yang et al. 2011) ont aussi étudié expérimentalement le comportement retardé des roches argileuses, en appliquant la technique de CIN à différentes échelles $100 \mu\text{m}$ ($0,7 \mu\text{m}/\text{pixel}$) et 1cm ($7,4 \mu\text{m}/\text{pixel}$).

5.2. Moyens de prise de vue

Dans les exemples précédents la technique DIC a été appliquée de l'échelle macroscopique à l'échelle de la microstructure du matériau. Pour les échelles macroscopiques, les moyens d'acquisition d'images prédominants sont les caméras de haute résolution, (Lyons & Sutton 1996), (Vikrant et al. 2009), (Godara & Raabe 2007). (Bornert et al. 2010), (Yang et al. 2011) et (Dautriat et al. 2010) utilisent également des caméras de haute résolution pour leurs analyses macroscopique et mésoscopique, parce que l'échelle des composants microstructuraux du matériau étudié le permet.

Dès que l'on atteint des échelles de mesure de l'ordre du μm , l'utilisation des techniques de corrélation en lumière blanche ne sont plus valables (voir Figure 1.31). La profondeur de champ et la résolution ne permettent plus l'acquisition d'images suffisamment nettes pour la corrélation d'images numériques. D'où l'utilisation de moyens d'acquisition à plus fort grossissement comme le MEB (Microscope Electronique à Balayage), le FEG (« Field Emission Gun »), et le MEB environnemental qui permettent d'acquérir des images nettes avec une bonne résolution. On peut citer dans ce cadre les travaux de (Li et al. 2005), (Lagattu-Touchard et al. 2006), (Sutton et al. 2007a), (Sutton et al. 2007b) (Bartali et al. 2010), (Zhou et al. 2011), (Banks-Sills et al. 2011), (Bornert et al. 2010) et (Dautriat et al. 2010). Par exemple (Sutton et al. 2007a) et (Sutton et al. 2007b) ont effectué des tests d'applicabilité de la technique de CIN dans le MEB à différents grossissements. Leur objectif

a été de quantifier la qualité des mesures de la technique de CIN dans le MEB. Les auteurs ont trouvé des erreurs d'image qui ont été considérées comme liées au système de microscopie. Toutefois ces auteurs ont montré que le MEB peut être utilisé pour des mesures de déformation dans le domaine élastique et élasto-plastique.

La microscopie à force atomique AFM a été aussi utilisée par (Cho & Chasiotis 2007), (Berfield et al. 2007) et (Xu et al. 2008). L'application de l'AFM pour la capture d'images permet des résolutions spatiales très fines (nano-échelle), mais par contre la taille de la surface de mesure est plus petite. Par exemple, (Cho & Chasiotis 2007) et (Xu et al. 2008) travaillent sur des images de 2×2 à $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. D'autre part, les images obtenues par AFM passent par des filtres numériques qui sont à choisir par l'utilisateur et qui peuvent modifier les résultats de CIN. De plus, il y a des problèmes de stabilité, i.e. deux images de la même zone d'étude prises dans les mêmes conditions ne sont pas toujours exactement identiques, ce qui peut également provoquer des phénomènes de perturbations lors de la corrélation numérique.

5.3. Motifs aléatoires

La capacité photographique n'est pas tout dans la technique de CIN : pour faire des mesures fines à une échelle donnée, le motif doit être adapté. Deux catégories de motifs aléatoires (mouchetis) peuvent se trouver dans la littérature : les mouchetis naturels et les mouchetis artificiels.

Pour les mouchetis naturels, la surface du matériau doit présenter un motif qui permet de faire une corrélation d'images. Par exemple (Li et al. 2005), (Bornert et al. 2010), (Yang et al. 2011) et (Zhou et al. 2011) utilisent la microstructure du matériau comme mouchetis. Dans la Figure 1.32 on trouve les cartographies correspondantes aux mesures de champs effectuées par (Zhou et al. 2011) sur le PBX. En 2007 (Cho & Chasiotis 2007) ont utilisé la rugosité de la surface du silicium polycristallin pour obtenir un motif aléatoire qui leur a permis d'arriver à une résolution spatiale de 300nm sous AFM.

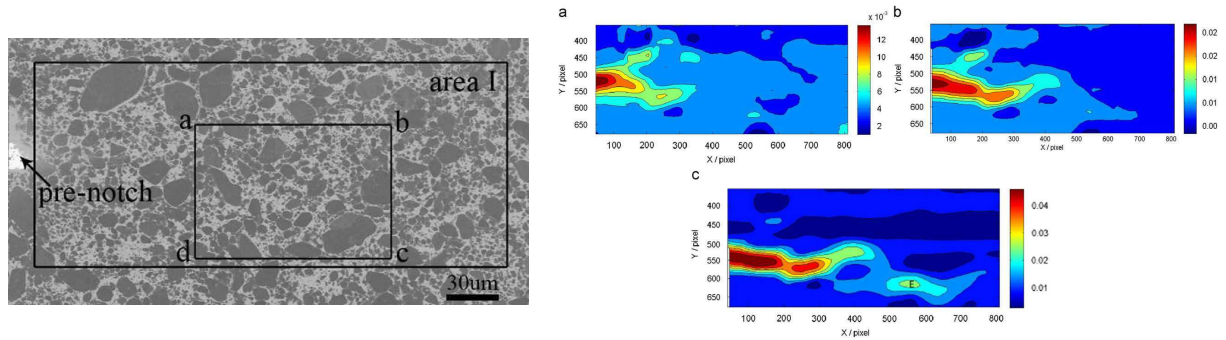


Figure 1.32 Image MEB de la microstructure du PBX utilisée comme mouchetis naturel (à gauche) ; Cartographies de déformation (ϵ_y) pendant l'essai à différents niveaux de charge (à droite) (Zhou et al. 2011).

L'utilisation de la microstructure du matériau comme motif de corrélation permet de faire des mesures à une échelle supérieure à celle de la microstructure.

Pour pouvoir effectuer des mesures à une échelle inférieure, et indépendante de la surface du matériau, il est nécessaire de mettre au point des mouchetis artificiels (voir Figure 1.33). Le motif doit respecter les conditions suivantes : être indépendant de la surface du matériau, présenter des dimensions de grains régulières et être suffisamment fin pour permettre des mesures de déplacements à l'échelle des composants microstructuraux. Différents types de mouchetis et de techniques sont décrits dans la littérature. Pour des résolutions spatiales assez grossières (à l'échelle macroscopique) la technique généralement utilisée est le dépôt de taches par spray acrylique noir (Godara & Raabe 2007), ou la combinaison de peinture de spray blanc avec de la peinture spray noir (Vikrant et al. 2009). Pour obtenir une résolution spatiale plus fine de l'ordre de 40-50 μm , (Chiang et al. 1997) et (Chiang et al. 1998) ont utilisé le dépôt physico-chimique de marqueurs. Cette résolution a été encore affinée par (Lagattu-Touchard et al. 2004) jusqu'à 30 μm en utilisant un mélange de poudres noires et blanches. En utilisant la même technique avec des poudres encore plus fines (Lagattu-Touchard et al. 2006) ont obtenu une résolution spatiale de 1 μm sur des alliages métalliques. En 2007, (Berfield et al. 2007) ont utilisé une solution de nanoparticules fluorescentes de silice mélangées dans le matériau polymère.

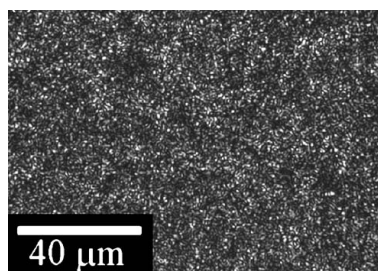


Figure 1.33 Motif aléatoire utilisé par (Berfield et al. 2007) dans des matériaux polymères.

Bilan

Ces dernières années, la technique de corrélation d'images numériques a été développée et appliquée sur de nombreux montages, à des échelles de plus en plus fines et pour de nombreux types de matériaux. A l'échelle macroscopique l'application de la technique de CIN se trouve sur n'importe quel matériau. Mais pour des mesures à des échelles plus fines avec une résolution spatiale fine, le fait de travailler sur des matériaux non conducteurs (comme les matériaux polymères) pose des problèmes spécifiques.

Plus précisément, les faibles échelles microstructurales des polymères semi-cristallins limitent les mouchetis à utiliser. L'utilisation d'un mouchetis naturel est exclue car il ne permet que des mesures à des échelles supérieures aux composantes microstructurales du matériau, les sphérolites dans notre cas. Or, comme l'objectif est d'arriver à faire des mesures de champs dans ces structures, cela implique l'utilisation d'un mouchetis artificiel avec une taille de grain moyenne inférieure à la taille moyenne de sphérolite. A cette échelle les moyens de capture en lumière blanche ne sont pas suffisants. Le choix s'est donc arrêté sur des moyens de capture plus puissants comme la microscopie électronique à balayage.

L'objectif est d'obtenir les champs de déformation à cette échelle et de les relier à la microstructure du matériau, afin d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes de déformation microscopiques dans ces matériaux complexes et encore mal connus.

6 Conclusions et formulation de la problématique

Les semi-cristallins sont des matériaux biphasiques avec une microstructure complexe à plusieurs échelles : celle de l'empilement lamellaire, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et celle des sphérolites, micronique. Cette nette distinction dans les termes entre phase cristalline et phase amorphe n'est pas aussi tranchée en réalité car ce sont les mêmes macromolécules qui participent aux deux phases, rendant les frontières entre les deux mal définies. De ce fait, la contribution de chacune des phases au comportement macroscopique est également complexe et difficile à isoler. Cela est particulièrement vrai pour le comportement de la partie amorphe, fortement confinée géométriquement et contrainte par sa liaison au cristal. La transposition directe de lois de comportement macroscopiques connues pour les amorphes purs caoutchoutiques n'est pas possible. Une difficulté majeure est l'accès expérimental direct à la morphologie du matériau et au comportement mécanique de la phase amorphe. En effet, i) les échelles sont très faibles, ii) la phase amorphe n'existe pas seule dans

le même état confiné que dans la microstructure semi-cristalline et iii) les polymères semi-cristallins relaxent facilement ce qui rend les mesures *in situ* non triviales.

Du point de vue de la modélisation numérique des semi-cristallins plusieurs approches sont proposées. Les modèles phénoménologiques peuvent donner de bonnes prévisions des résultats expérimentaux, y compris dans le domaine des petites déformations, mais au prix d'un grand nombre de paramètres. Cette augmentation du nombre de paramètres, en particulier lorsque l'on veut étendre le domaine d'applicabilité du modèle, est une compensation de la mauvaise connaissance de certains phénomènes physiques.

L'alternative micromécanique s'avère donc intéressante sur le principe, pour mieux prendre en compte les phénomènes physiques et fournir des voies d'optimisation des matériaux par le lien explicite établi entre sa microstructure et le comportement macroscopique. Les modèles micromécaniques actuels sont majoritairement basés sur le problème d'inclusion d'Eshelby. Le motif microstructural élémentaire est celui d'empilements plus ou moins sophistiqués de lamelles amorphe et cristalline. Le souci dans la remontée d'échelle porte majoritairement sur la reconstitution de l'isotropie macroscopique. L'échelle sphérolitique, avec ce qu'elle implique en terme de connection des empilements lamellaires et d'hétérogénéité de déformation, n'est pas décrite explicitement. Ces modèles estiment bien les résultats expérimentaux dans le domaine des grandes déformations, où la microstructure sphérolitique est détruite et se rapproche d'une microstructure lamellaire mono-orientée. Dans le domaine des petites déformations en revanche, les différentes approches ne donnent de bonnes estimations que dans des conditions très spécifiques (de chargement notamment) et dans certains cas nécessitent un grand nombre de paramètres pour décrire le comportement local. Même l'introduction récente d'une troisième phase (limitée pour l'instant en élasticité) ou la reconstitution d'une schématisation sphérolitique simple n'est pas suffisante. Du point de vue de la loi de comportement des constituants, deux remarques importantes peuvent être faites. D'abord, le matériau d'étude est très majoritairement le PE car les paramètres élastiques et les systèmes de glissement plastique sont bien connus dans ce polymère. Ce n'est pas le cas dans la majorité des semi-cristallins pour lequel la transposition de ces modèles pose donc question. Ensuite, la loi de comportement affectée au constituant amorphe est très variable d'un modèle à l'autre. Sa complexification améliore en général la prédiction du comportement effectif, mais les fondements physiques de ces choix de lois ne sont généralement pas discutés.

En l'état actuel des choses, des hypothèses fortes sont donc *simultanément* faites sur la schématisation de la microstructure, à l'échelle lamellaire *et* sphérolitique, et la loi de comportement des constituants, amorphe en particulier. Pour comprendre les limites de ces approches micromécaniques et espérer des voies d'amélioration, l'implication de trois hypothèses doit être au maximum analysée séparément. Les trois questions essentielles qui se posent sont donc les suivantes :

1/ Implication de la description microstructurale

Quel est le rôle de la simplification extrême de la complexité de la microstructure sphérolitique, reconstruite à partir de multiples empilements lamellaires plus ou moins indépendants les uns des autres ? Quel est celui de la représentation de l'empilement lamellaire lui-même ? Quelle est la pertinence et l'incidence d'une partition abrupte entre deux phases amorphes dans les représentations de l'empilement à trois phases ?

2/ Choix de la loi de comportement du constituant amorphe

Etant donné que le confinement géométrique à ces échelles est susceptible d'influencer la réponse viscoélastique, quelle est la loi de comportement la plus adaptée aux spécificités de réponse de cette phase dans le contexte des semi-cristallins ? Cette loi de comportement doit-elle porter les interactions avec le cristal ou doivent-elles être décrites différemment ?

3/ Degré de description des hétérogénéités intra-phases

La plupart des modèles micromécaniques actuels sont formulés en champs moyens au sens où ils n'introduisent pas d'indicateurs des fluctuations intra-phases (second moments) dans l'estimation du comportement global. Or la littérature a montré qu'une prise en compte au moins partielle des hétérogénéités intra-phases était nécessaire dans le cas de constituants non-linéaires, voir par exemple (Moulinec & Suquet 2003). Qu'en est-il dans le cas du semi-cristallin ? Quel est le degré d'hétérogénéité intra-phase généré ? Y-a-t-il lieu de le décrire ? Récemment, des modèles à 3 phases ont vu le jour (phase cristalline, phases amorphes libre et rigide). Une telle représentation à 3 phases distinguant deux phases dans la phase amorphe physique réelle constitue déjà un moyen de description des hétérogénéités à l'intérieur de cette phase unique. Lequel des choix précités devrait-il être privilégié ?

L'objectif de la thèse n'est évidemment pas de répondre à l'ensemble de ces questions. L'étude est focalisée, à la fois par le domaine d'étude considéré, et également par la sélection des questions traitées.

D'abord, l'étude se focalise sur le comportement viscoélastique de ces matériaux dans le domaine des petites déformations, dans lequel la phase amorphe joue un rôle prépondérant. Ensuite, l'étude se focalise successivement sur deux échelles différentes : celle de l'empilement lamellaire puis celle de la structure sphérolitique.

A l'échelle de l'empilement lamellaire, traitée au **Chapitre 2**, l'objectif général est d'étudier les influences respectives du choix du comportement de la phase amorphe (contribution viscoélastique) et des effets de microstructure et hétérogénéités induites sur le comportement macroscopique aux faibles déformations. Dans ce cadre général, la réflexion est plus particulièrement centrée sur les notions d'état relaxé et stabilisé vers lequel le matériau évolue au cours des étapes transitoires viscoélastiques. Deux situations posant question à l'échelle macroscopique seront plus particulièrement considérées : l'état relaxé dans le cas de charge/décharge avec des étapes de relaxation et anti-relaxation au même niveau de déformation, et l'accommodation cyclique. Un calcul de microstructure en champs complets est fait sur un empilement lamellaire, par la méthode des éléments finis. Pour la simulation les conditions aux limites périodiques ont été appliquées en 3D avec un comportement viscoélastique linéaire et non linéaire sur ABAQUS®, et des outils de traitement statistique ont été programmés pour le traitement de résultats. Cette première échelle est celle du motif élémentaire des modèles par inclusion.

Face aux nombreuses questions non résolues qui se posent simultanément aux modèles micromécaniques, la simulation en champs complets constitue une perspective intéressante. Sur microstructure la plus réaliste possible, elle permettrait de mieux appréhender (à comportement fixé affecté à la phase amorphe) les rôles respectifs de la phase amorphe et de la microstructure sur les mécanismes de déformation, mais également, dans une perspective plus long terme, l'identification de la loi de comportement de la phase amorphe par méthode inverse.

Deux verrous freinent la mise en œuvre de cette démarche pour les polymères semi-cristallins. D'une part, ces matériaux présentent une microstructure très complexe (sphérolitique), impossible à capter et à reproduire numériquement avec les moyens technologiques actuels. D'autre part, la recherche de la taille du Volume Élémentaire Représentatif (VER) à simuler pour prévoir avec une précision donnée le comportement macroscopique n'est pas triviale.

En ce qui concerne la deuxième difficulté, une solution à terme pour la contourner (i.e. de s'affranchir de la recherche d'un VER « mécanique ») pourrait être d'imposer les déplacements réels aux bords d'un VER « morphologique ».

Pour cela, il est nécessaire de mettre au point une technique de mesure de champs cinématiques à l'échelle mésoscopique, i.e. échelle sphérolitique pour ce type de matériaux. Le **Chapitre 3** est donc dédié à l'application de la technique de corrélation d'images numériques (CIN) pour la mesure de champs cinématiques aux échelles mésoscopique et macroscopique. Pour la première, la nécessité d'effectuer des mesures à une échelle fine (quelques μm) implique de développer la technique de CIN in-situ dans le microscope électronique à balayage (MEB). Cette extrapolation de la technique de CIN n'est pas triviale, étant donné que ce sont des matériaux non conducteurs et que leur relaxation naturelle complique la capture d'images de qualité. A cette échelle, la corrélation entre mesures de champs et microstructure nécessite le développement d'une technique de repérage précise.

A défaut de pouvoir complètement définir la notion de VER « mécanique » qui nécessiterait la connaissance à la même échelle des champs de contrainte, la taille du VER peut néanmoins être éclairée par l'identification d'un domaine minimal sur lequel la déformation moyenne mesurée ($\langle \varepsilon \rangle_v$) coïnciderait avec la déformation macroscopique (M). En l'absence de toute information sur la taille d'un VER dans ces matériaux, une telle estimation constitue déjà une avancée notable. C'est ce qui est réalisé au **Chapitre 4** sur la base des champs obtenus au Chapitre 3. Plusieurs techniques de détermination de la taille de VER ont été appliquées aux champs cinématiques obtenus dans le Chapitre 3.

Le travail des Chapitres 3 et 4 est entrepris dans la perspective long terme de coupler mesure de champs cinématiques et simulation de microstructure pour travailler par analyse inverse, notamment sur la loi de comportement du constituant amorphe.

Chapitre II

Simulation de microstructure en champs complets : empilement lamellaire simple

1 Introduction

L'attention est focalisée sur le comportement dans le domaine des petites déformations. L'objectif est de mieux cerner l'origine de la réponse macroscopique des polymères semi-cristallins à des trajets de chargement à long terme, charge/décharge avec branches de relaxation et trajet cyclique, questionnant respectivement les notions d'état relaxé et d'accommodation cyclique. Pour mémoire et à titre d'exemple, les réponses expérimentales du PEHD à de tels trajets sont rappelées sur la Figure 2.1.

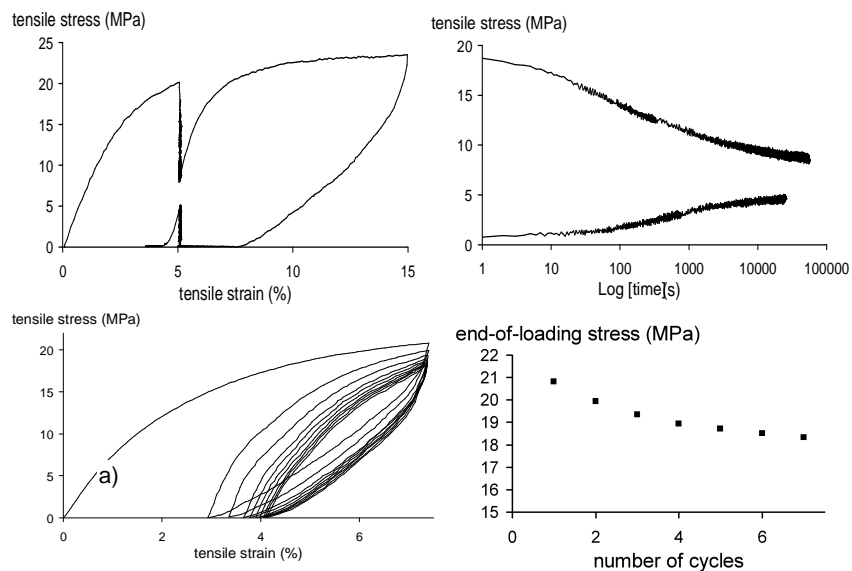


Figure 2.1. Essai de traction sur un PEHD à 10^{-3} s^{-1} et 23°C avec des branches de relaxation à 5% et cinétiques de relaxation correspondantes (haut); Comportement cyclique d'un PEHD à 10^{-3} s^{-1} et 23°C et évolution de la contrainte en fin de charge en fonction du nombre de cycles (bas) (Castagnet 2010).

La question centrale est la suivante : est-ce que la viscoélasticité de la phase amorphe est la seule responsable et/ou la redistribution des contraintes induite par la microstructure joue-t-elle aussi un rôle ?

Les difficultés d'analyse expérimentale des polymères semi-cristallins, dégagées dans le chapitre précédent, suggèrent l'utilisation des approches numériques pour étudier les mécanismes au niveau de la microstructure. Néanmoins, ce type de stratégie se trouve confronté à une triple difficulté : d'une part la génération d'une microstructure numérique réaliste étant donnée la complexité morphologique des matériaux étudiés, d'autre part la recherche d'une taille de VER assurant une précision raisonnable sur les réponses analysées et enfin le post-traitement des résultats.

Dans ce contexte, l'objectif du présent chapitre est d'utiliser le calcul en champs complets afin d'étudier les influences respectives du choix de la loi constitutive de la phase amorphe et des effets de microstructure sur la réponse d'un empilement lamellaire.

A cet effet, dans un premier temps l'analyse à l'échelle globale mais aussi à l'échelle des constituants de l'empilement considéré, sera réalisée en viscoélasticité linéaire (comportement fixé) et dans un second temps en viscoélasticité non linéaire pour cerner l'effet du comportement de la phase amorphe. Des histoires de chargement proches des trajets rappelés sur la Figure 2.1 seront envisagées ainsi que trois types de chargement différents.

Dans la prochaine section, le modèle d'empilement lamellaire considéré sera décrit en termes de géométrie, de comportement des deux phases (cristalline et amorphe), de types et trajets de chargements et d'outils statistiques pour le post-traitement des résultats aux échelles globale et locale. La section 3 sera ensuite focalisée sur la discussion des résultats en viscoélasticité linéaire avant de finalement aborder en section 4 l'influence du comportement de l'amorphe.

2 Description du modèle d'empilement lamellaire

2.1. Géométrie

Pour une approche graduelle des difficultés, l'empilement lamellaire considéré est supposé périodique et de géométrie très simple. La cellule de base est constituée d'une lamelle cristalline rectangulaire entourée d'une demi couche de phase amorphe et extrudée dans la troisième dimension. Au contraire de ce qui est envisagé dans les modèles micromécaniques présentés dans le Chapitre 1, ici une demi couche de phase amorphe est considérée sur les cotés de l'empilement lamelle cristalline/phase amorphe. Cela part du principe que l'empilement est inséré dans un environnement amorphe.

Bien que la géométrie de la lamelle soit très simple, les paramètres morphologiques et sont souhaités réalistes. Les paramètres morphologiques ont été identifiés à partir de mesures réalisées sur un HDPE commercial, le Cestilene500 fourni par « DSM engineering plastic products ». Les températures de fusion et transition vitreuse de ce matériau valent respectivement 134 ± 0.5 °C et -125 ± 3.8 °C et le taux de cristallinité $65 \pm 2\%$, mesurés par DSC (appareil TA-2920) avec un refroidissement sous balayage d'azote à 10°/min.

La Figure 2.2 montre la microstructure semi-cristalline du matériau, observée par Microscopie Electronique à Transmission (MET) sur un échantillon de 70 nm d'épaisseur découpé par cryo-ultramicrotome (Leica UC6-FC6) à -150°C et contrasté avec des vapeurs de RuO_4 . Les observations MET ont été effectuées dans un MET Philips CM 20-200 kV avec un faisceau d'électrons décondensé pour éviter l'endommagement de l'échantillon.

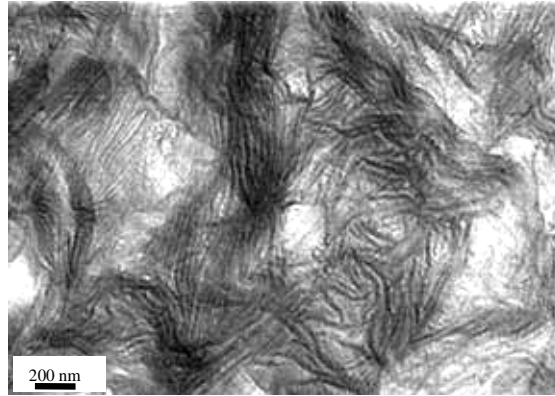


Figure 2.2. Observation au MET de la microstructure d'un HDPE (Par Michel Gerland).

Les paramètres morphologiques définissant les dimensions des constituants de la cellule de base correspondent à des valeurs moyennes de mesures issues des observations MET. Les valeurs de l'épaisseur de la lamelle cristalline (12 nm) de sa longueur (309 nm) et l'épaisseur de la couche de phase amorphe (9,5 nm) ainsi obtenues conduisent à un taux de cristallinité de 53%. Ce dernier diffère nécessairement légèrement du taux réel en raison des simplifications morphologiques introduites par rapport à la réalité du HDPE.

Le modèle est 2D extrudé d'une profondeur correspondant à la longueur d'une demi lamelle cristalline. La cellule est maillée avec des éléments linéaires parallélépipédiques linéaires à 8 nœuds (C3D8 dans ABAQUS®). Le maillage correspondant est illustré sur la Figure 2.3. Sur cette figure, 3 points sont également introduits pour l'analyse ultérieure de l'état de contraintes dans la phase amorphe (paragraphe 3.1.3).

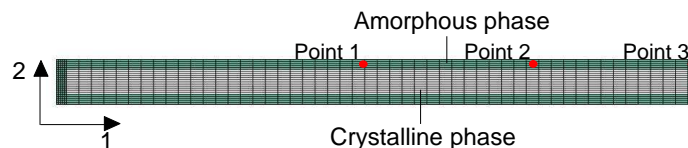


Figure 2.3. Maillage de la cellule unitaire du modèle d'empilement simple (section plane) et points pour l'analyse ultérieure de l'état de contrainte dans la phase amorphe.

2.2. Comportement mécanique des phases

2.2.1. Phase cristalline

Dans les polymères semi-cristallins, la phase cristalline est constituée par des chaînes moléculaires ordonnées régulièrement. Cette structure ordonnée résulte en un comportement orthotrope pour lequel les caractéristiques sont directement liées aux directions cristallographiques. Pour une approche progressive et étant donné le domaine de déformation macroscopique visé, la phase cristalline est ici considérée comme élastique linéaire orthotrope avec les paramètres donnés par (Wobser & Blasembrey 1970), voir Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Composantes élastiques [GPa] du tenseur d'élasticité orthotrope de la phase cristalline dans le HDPE (Wobser & Blasembrey 1970).

C11	C33	C22	C13	C12	C32	C44	C55	C66
13,8	325	12,5	7,34	2,46	3,96	1,98	3,19	6,24

2.2.2. Phase amorphe

La phase amorphe est formée par des segments de macromolécules non cristallisés qui restent orientés aléatoirement et fortement connectés aux lamelles cristallines. La transition du cristal ordonné vers la phase amorphe désorganisée inclut une zone qui contient des molécules repliées. La mobilité des chaînes et leur réponse mécanique dépendent directement du degré de confinement géométrique entre les lamelles cristallines.

Lorsque l'on confine géométriquement un polymère amorphe pur à la même échelle nanométrique qu'entre les lamelles cristallines, il a été montré que la réponse viscoélastique était modifiée (comme vu dans le Chapitre 1, paragraphe 2.1.2). En revanche, dans le contexte du semi-cristallin, il n'est pas possible d'identifier directement par l'expérience le comportement mécanique de la phase amorphe.

En outre, comme montré dans le Chapitre 1, paragraphe 2.2.2, les analyses expérimentales de (El Mohajir & Heymans 2001), (Androsch et al. 2010) et (Martin et al. 2011) révèlent deux signatures différentes de la phase amorphe qui ont conduit ces auteurs à distinguer une phase amorphe libre et une phase amorphe rigide (ou liée). Cette distinction est souvent introduite dans la modélisation micromécanique des polymères semi-cristallins, comme on l'a vu dans le Chapitre 1, paragraphe 3.2. Le comportement mécanique affecté à ces deux phases est purement empirique.

Ici, nous avons choisi d'affecter une seule loi de comportement pour la phase amorphe et un contact parfait entre les phases cristalline et amorphe. L'objectif est d'analyser, déjà dans ce cas simple (i.e. pour un empilement simple et sans distinction entre amorphes libre et liée), l'influence des redistributions de contrainte dans la phase amorphe sur la réponse macroscopique pour des trajets de chargement impliquant les notions d'état relaxé et d'état stabilisé. Dans le cadre de ce travail la phase amorphe sera considérée comme viscoélastique et linéaire isotrope dans un premier temps (paragraphe 3) puis non linéaire (paragraphe 4), pour cette fois cerner l'influence du comportement de l'amorphe sur ces re-distributions.

Comportement viscoélastique linéaire

Les modules de cisaillement et de compressibilité (G et K respectivement) sont définis par des séries de Prony classiques et disponibles dans le logiciel ABAQUS®. Les paramètres caractéristiques des lois de Prony g_i et k_i sont déduits des Equation - 2.3 où G_i et K_i sont les modules de cisaillement et compressibilité associés aux temps de relaxation τ_i . G_0 et K_0 correspondent aux modules vitreux de cisaillement et de compressibilité respectivement.

$$\text{Equation - 2.1.} \quad G(t) = G_0 \left(1 - \sum_{i=1}^N g_i (1 - e^{(-t/\tau_i)}) \right)$$

$$\text{Equation - 2.2.} \quad K(t) = K_0 \left(1 - \sum_{i=1}^N k_i (1 - e^{(-t/\tau_i)}) \right)$$

$$\text{Equation - 2.3.} \quad g_i = \frac{G_i}{G_0} \quad , \quad k_i = \frac{K_i}{K_0}$$

Dans ce travail, le comportement viscoélastique linéaire de la phase amorphe est ajusté à partir d'une courbe maîtresse de complaisance de fluage en cisaillement, obtenu par Plazek (rapporté par (Ferry 1980)) pour le polystyrène (PS). Afin de limiter les temps de calcul, les modules de cisaillement et de compressibilité sont distribués sur 10 temps de relaxation couvrant trois décades, entre 1 et 1000 s, soit une plage de temps plus étroite que la plage expérimentale (12 décades). Le temps de relaxation le plus long est du même ordre de grandeur que le temps maximal simulé. Des distributions identiques sont par ailleurs prescrites pour G et K ($g_i = k_i$), ce qui revient à supposer un coefficient de Poisson constant de 0.49. Les paramètres résultants de la série de Prony sont listés dans le Tableau 2.2. Le module d'Young vitreux de cette distribution réduite vaut 300 MPa et le module relaxé 17 MPa.

L'évolution du module de cisaillement en fonction des temps de relaxation est illustrée dans la Figure 2.4 pour les paramètres considérés.

Tableau 2.2. Paramètres de la série de Prony utilisée pour les modules de cisaillement G et de compressibilité K.

τ (s)	1	2,1544	4,6416	10	21,5443	46,4159	100	215,4435	464,1589	1000
g_i	0,1687	0,1631	0,1540	0,1397	0,1185	0,0898	0,0571	0,0289	0,0137	0,0097
k_i	0,1687	0,1631	0,1540	0,1397	0,1185	0,0898	0,0571	0,0289	0,0137	0,0097

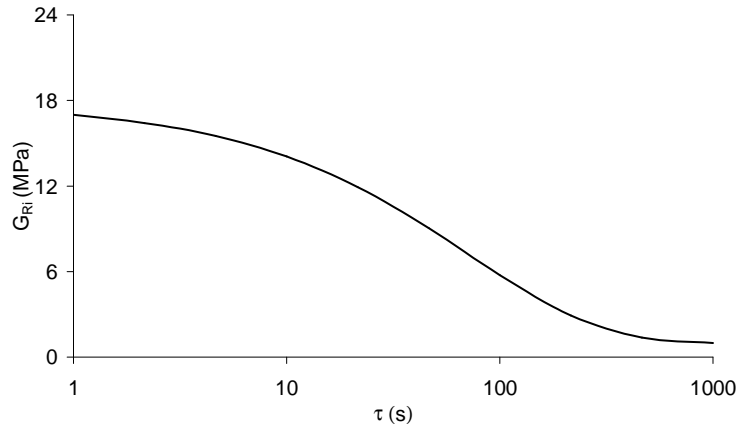


Figure 2.4. Distribution des modules de cisaillement en fonction des temps de relaxation pour la loi viscoélastique linéaire.

Comportement viscoélastique non linéaire

La loi viscoélastique non linéaire phénoménologique utilisée pour cette partie est issue de développements menés au laboratoire pour prédire le comportement mécanique macroscopique des polymères semi-cristallins. Elle est codée sous forme d'une UMAT dont on peut se servir pour des simulations sous ABAQUS®. Elle est appliquée ici à la seule phase amorphe de l'empilement lamellaire. Le sens physique d'une telle loi à l'échelle de la phase amorphe confinée n'est pas garanti, mais le but est d'évaluer l'influence d'une forme de non-linéarité du comportement du constituant amorphe sur la réponse effective et les champs intra-phase.

Cette loi de comportement est formulée dans le cadre de la Thermodynamique des Processus Irréversibles par variables internes. Elle est utilisée ici dans sa version isotherme. Elle s'appuie sur une partition explicite entre les parts hydrostatique et déviatorique du comportement. Le formalisme global est de type Maxwell généralisé.

L'existence d'un potentiel thermodynamique, à savoir l'énergie libre spécifique, est postulée. Ce potentiel est fonction de la déformation, qui apparaît dans les arguments de l'Equation - 2.4 via sa partie hydrostatique ($\text{tr}\bar{\epsilon}$) et son déviateur \bar{e} , et de deux familles de

variables internes $\bar{z}^{tr\epsilon_j}$ (scalaires) et \bar{z}^{e_j} (tensorielles), associées respectivement aux parts hydrostatique et déviatorique.

$$\text{Equation - 2.4.} \quad \rho\psi(\bar{tr}\epsilon, \bar{e}, \bar{z}^{tr\epsilon_j}, \bar{z}^{e_j}) = \frac{1}{2} k_\infty (\bar{tr}\epsilon)^2 + \bar{e} : \bar{G}_\infty : \bar{e} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n k_j (\bar{z}^{tr\epsilon_j} - \bar{z}_\infty^{tr\epsilon_j})^2 + \sum_{j=1}^k (\bar{z}^{e_j} - \bar{z}_\infty^{e_j}) : \bar{G}_j : (\bar{z}^{e_j} - \bar{z}_\infty^{e_j})$$

Dans l'Equation - 2.4, ρ représente la masse volumique du matériau, k_∞ représente le module de compressibilité et \bar{G}_∞ le tenseur des modules de cisaillement (cas anisotrope), tous deux à l'état relaxé, c'est-à-dire après épuisement de tous les processus viscoélastiques décrits par les variables internes z . Les paramètres k_j et \bar{G}_j représentent les mêmes grandeurs, associées au processus de relaxation j . Pour chaque processus viscoélastique j , $\bar{z}_\infty^{tr\epsilon_j}$ et $\bar{z}_\infty^{e_j}$ représentent les valeurs à l'état relaxé des variables internes $\bar{z}^{tr\epsilon_j}$ et \bar{z}^{e_j} . Lorsque ces grandeurs sont proportionnelles à la déformation, c'est-à-dire respectivement à $\bar{tr}\epsilon$ et \bar{e} , cette loi de comportement par variables internes se ramène à une série de Prony du type de celle présentée précédemment dans le cadre linéaire.

Ici, les grandeurs traduisant l'état relaxé $\bar{z}_\infty^{tr\epsilon_j}$ et $\bar{z}_\infty^{e_j}$ sont des *fonctions non-linéaires de la déformation*, comme illustré par l'Equation - 2.5 et l'Equation - 2.6. Cette façon d'introduire de la non-linéarité diffère de ce qui est couramment pratiqué dans la littérature, à savoir une dépendance directe des temps de relaxation à la contrainte ou à la déformation.

$$\text{Equation - 2.5.} \quad \bar{z}_\infty^{tr\epsilon_j} = g^{tr\epsilon_j}(\bar{tr}\epsilon) = k_j \left[2 - \exp(-A_{\text{volume}} \bar{tr}\epsilon) \right] \bar{tr}\epsilon$$

$$\text{Equation - 2.6.} \quad \bar{z}_\infty^{e_j} = g^{e_j}(\bar{e}) = \bar{G}_j : \left[2 - \exp(-A_{\text{cisaillement}} e^{\text{equivalent}}) \right] \bar{e}$$

Dans l'Equation - 2.5 et dans l'Equation - 2.6, la valeur des paramètres A_{volume} et $A_{\text{cisaillement}}$ fixe le degré de non-linéarité de la réponse : ce paramètre peut varier entre 0 (comportement viscoélastique linéaire) et l'infini. Dans le présent travail, ces paramètres (A_{volume} et $A_{\text{cisaillement}}$) ont été pris égaux à 1. La Figure 2.5 illustre la courbe $\sigma_\infty(\epsilon)$ avec le paramètre A égal à zéro (viscoélasticité linéaire) et égal à 1 (viscoélasticité non linéaire).

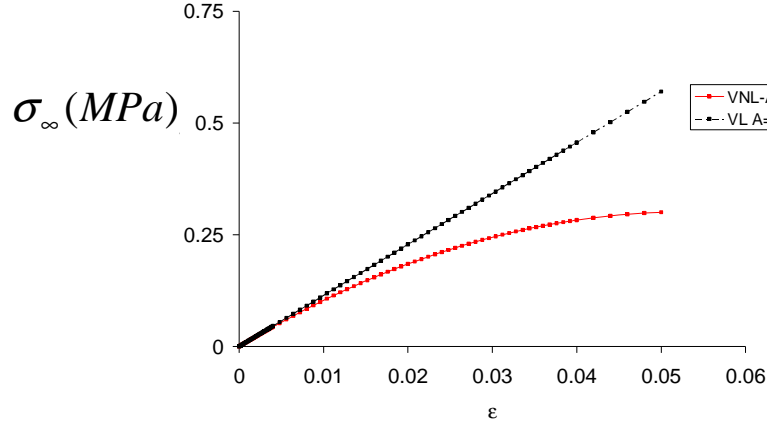


Figure 2.5. Evolution $\sigma_\infty(\epsilon)$ à partir de l'Equation - 2.5 en viscoélasticité linéaire $A_{\text{cisaillement}} = 0$ et viscoélasticité non linéaire $A_{\text{cisaillement}} = 1$, en cisaillement.

Les lois d'état dérivent du potentiel thermodynamique selon les Equation - 2.7 à Equation - 2.10. Les deux premières décrivent les parts hydrostatique et déviatorique de la contrainte. Les deux suivantes fournissent l'expression des forces thermodynamiques associées aux variables internes $z^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j}$ et $z^{\bar{e}_j}$ respectivement.

$$\text{Equation - 2.7.} \quad \text{tr}\bar{\sigma} = \rho \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \text{tr}\bar{\epsilon}} \right) = k_\infty \text{tr}\bar{\epsilon} - \sum_{j=1}^n k_j \frac{\partial g^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j}}{\partial \text{tr}\bar{\epsilon}_j} (z^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j} - z_\infty^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j})$$

$$\text{Equation - 2.8.} \quad \bar{s} = \rho \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \bar{e}} \right) = 2\bar{G}_\infty : \bar{e} - 2 \sum_{j=1}^k \frac{\partial g^{\bar{e}_j}}{\partial \bar{e}_j} \bar{G}_j : (z^{\bar{e}_j} - z_\infty^{\bar{e}_j})$$

$$\text{Equation - 2.9.} \quad -\rho A^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j} = \rho \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial z^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j}} \right) = k_j (z^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j} - z_\infty^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j})$$

$$\text{Equation - 2.10.} \quad -\rho \bar{A}^{\bar{e}_j} = \rho \left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial z^{\bar{e}_j}} \right) = 2\bar{G}_j : (z^{\bar{e}_j} - z_\infty^{\bar{e}_j})$$

On définit le potentiel de dissipation d selon l'Equation - 2.11. Les lois complémentaires d'évolution qui en découlent sont données par l'Equation - 2.12 et l'Equation - 2.13.

$$\text{Equation - 2.11.} \quad d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{k_j \tau_{\text{volume}}^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j}} (\rho A^{\text{tr}\bar{\epsilon}_j})^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^k (\rho \bar{A}^{\bar{e}_j}) : \bar{G}_j^{\equiv -1} \frac{1}{\tau_{\text{cisaillement}}^{\bar{e}_j}} : (\rho \bar{A}^{\bar{e}_j})$$

$$\text{Equation - 2.12.} \quad \frac{dz^{tr \varepsilon_j}}{dt} = - \frac{1}{\tau_{volume}^{tr \varepsilon_j}} (z^{tr \varepsilon_j} - z_{\infty}^{tr \varepsilon_j})$$

$$\text{Equation - 2.13.} \quad \frac{dz^{e_j}}{dt} = - \frac{1}{\tau_{cisaillement}^{e_j}} (z^{e_j} - z_{\infty}^{e_j})$$

Ces lois décrivent la cinétique d'évolution des séries de variables internes $z^{tr \varepsilon_j}$ et z^{e_j} comme des fonctions de leur écart à l'équilibre et font intervenir deux séries de temps de relaxation $\tau_{volume}^{tr \varepsilon_j}$ et $\tau_{cisaillement}^{e_j}$.

Les paramètres de la loi sont donc: k_{∞} , G_{∞} , les n k_j , les n G_j , les n $\tau_{volume}^{tr \varepsilon_j}$ et les n $\tau_{cisaillement}^{e_j}$, et les paramètres A_{volume} et $A_{cisaillement}$ de l'Equation - 2.5 et l'Equation - 2.6. Dans la pratique, les modules et temps de relaxation sont échantillonnés à partir d'une loi de distribution globale qui est elle-même paramétrée. Ainsi, les modules relaxés, les modules vitreux et les k_j , G_j , τ_j sont liés entre eux.

Dans ce travail, le formalisme est encore simplifié. D'abord, on se place dans le cas isotrope (les n tenseurs G_j deviennent des grandeurs scalaires). Puis, les états relaxés non-linéaires volumique et déviatorique suivent la même loi, paramétrée par un coefficient unique A . Ensuite, les distributions de temps de relaxation sont choisies identiques pour les parts volumique et déviatorique. Il n'y a donc plus qu'une série de temps de relaxation τ_j . De la même façon que pour la série de Prony présentée précédemment en linéaire, dix termes ont été retenus pour discrétiser les modules de cisaillement et de compressibilité. Ils sont également distribués sur trois décades, entre 1 et 1000 s. La loi est appliquée avec les mêmes valeurs de module d'Young vitreux et relaxé que celles utilisées pour la série de Prony en linéaire : 300 MPa et 17 MPa respectivement.

La Figure 2.6 illustre la distribution des modules de cisaillement en fonction des temps de relaxation avec les paramètres choisis.

La Figure 2.7 compare les réponses données par la série de Prony linéaire et cette loi non-linéaire avec les paramètres pré-cités, en cisaillement sous charge et décharge avec deux branches de relaxation.

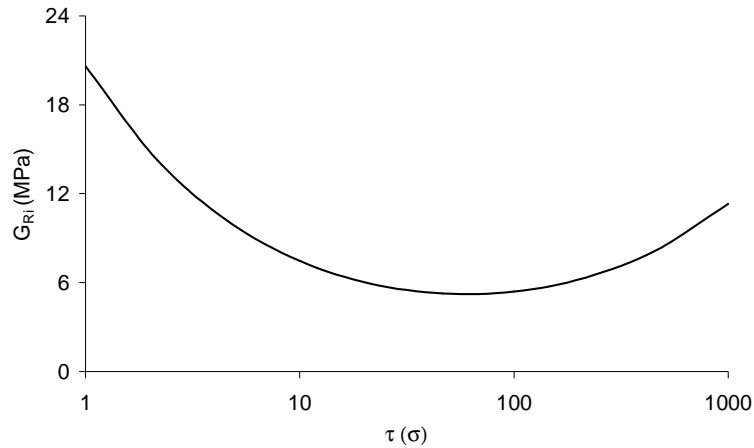


Figure 2.6. Distribution des modules de cisaillement en fonction des temps de relaxation pour la loi viscoélastique non-linéaire.

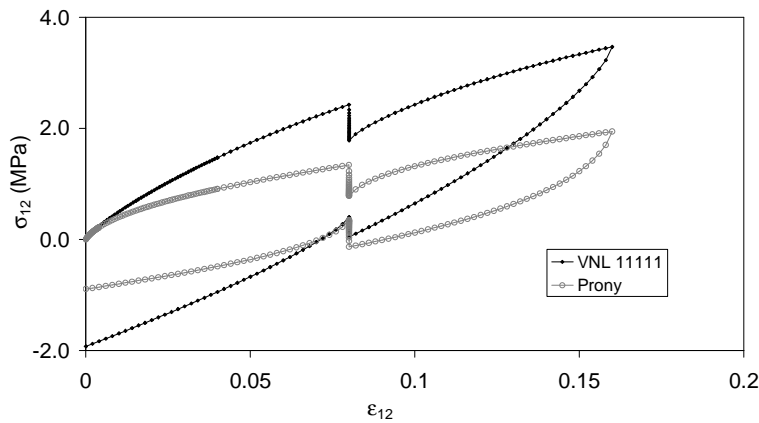


Figure 2.7. Réponses viscoélastique linéaire et non linéaire à un essai de cisaillement, sur un trajet de chargement de charge et décharge avec deux branches de relaxation.

2.3. Types et histoires de chargement

Le modèle d'empilement lamellaire est soumis à trois types de chargement imposés grâce à des conditions aux limites périodiques. Les deux premiers correspondent à des chargements de type « traction uniaxiale », le premier selon la direction longitudinale de la lamelle cristalline et le second selon la direction transverse. Le troisième chargement est un cisaillement plan. Ils sont illustrés sur la Figure 2.8 et précisés en annexe B. Les deux premiers ont pour but de se rapprocher qualitativement des chargements subis in situ (i.e. au sein du sphérolite) par un empilement lamellaire orienté à 0° et 90° par rapport à la direction d'extension globale (cas de la traction). Le troisième chargement est intéressant par sa nature élémentaire. Il n'est par contre que partiellement représentatif du type de chargement subi par un empilement à 45° .

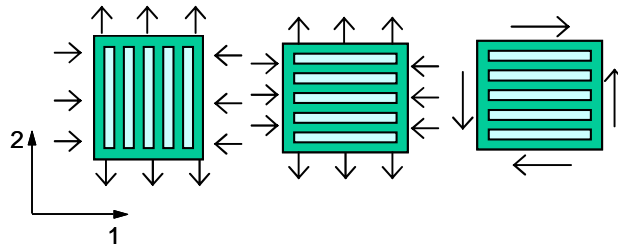


Figure 2.8. Types de chargement appliqués au modèle d'empilement lamellaire simple: « traction » dans la direction longitudinale des lamelles (à gauche), « traction » dans la direction transverse aux lamelles (au centre) et cisaillement plan (à droite).

En lien avec la problématique de l'état relaxé, i.e. l'état mécanique atteint après relaxation ou celle d'état stabilisé pour un trajet cyclique (comme expliqué dans le Chapitre 1 paragraphe 1.3.7), deux trajets de chargement spécifiques sont considérés. La Figure 2.9 schématise ces deux trajets pilotés en déformation macroscopique imposée à la cellule de base. Comme représenté sur la Figure 2.9-(a), le premier trajet, inclut une branche de relaxation de 2000 secondes après charge et décharge partielle au même niveau de déformation. La durée totale du test simulé est de 4800 secondes. Le deuxième trajet de chargement, illustré Figure 2.9-(b), correspond à un chargement cyclique de 25 cycles. Ce trajet sera élargi à 45 cycles en viscoélasticité non linéaire pour des raisons qui seront expliquées dans le paragraphe 4.

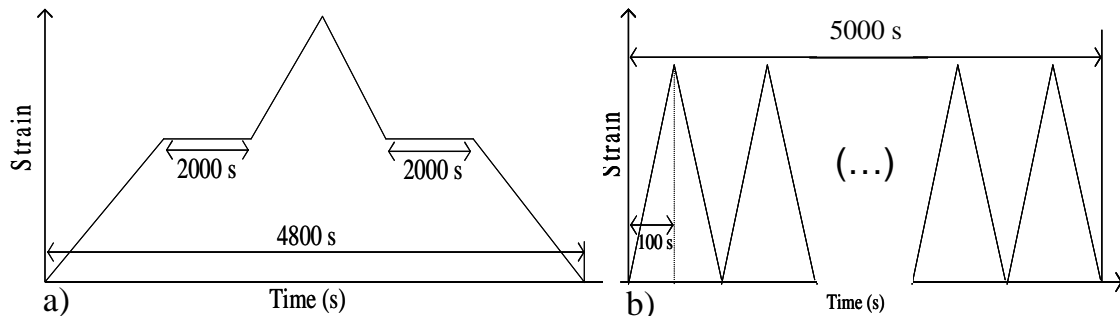


Figure 2.9. Trajets de chargement considérés: charge/décharge avec branches de relaxation et d'anti-relaxation (a), charge/décharge cyclique (b).

Les vitesses de déformation macroscopiques imposées valent $2,4E-4$, $2,3E-5$ et $1,3E-5$ s^{-1} respectivement pour le cisaillement plan, la « traction » longitudinale et la « traction » transversale. Les deux trajets de chargement sont simulés en utilisant des conditions aux limites périodiques. Leur implantation sous ABAQUS®, en 3D et pour des trajets dépendant du temps, constitue une contribution importante des développements numériques de la thèse. Le lecteur trouvera un rappel de quelques notions associées aux conditions aux limites périodiques dans l'annexe A de même qu'une définition plus précise des trois types de chargement en annexe B.

2.4. Outils pour l'analyse statistique des résultats

Cette section présente les outils numériques de post traitement des résultats aux deux échelles, globale et locale, des simulations en champs complets. Les moyennes volumiques classiques et les outils statistiques pour l'analyse de champs locaux hétérogènes sont successivement présentés. Dans cette section, $\bar{\underline{z}}$ représente un champ tensoriel arbitraire (contrainte ou déformation).

Moyennes volumiques

La moyenne spatiale, $\bar{\underline{z}}^{(V)}$, du champ tensoriel $\bar{\underline{z}}$ sur un domaine quelconque V est classiquement définie par:

$$\text{Equation - 2.14.} \quad \bar{\underline{z}}^{(V)} \equiv \left\langle \bar{\underline{z}} \right\rangle_V = \frac{1}{|V|} \int_V \bar{\underline{z}} dv$$

où $|V|$ est le volume du domaine considéré. Les réponses macroscopiques en déformation et contrainte de l'empilement lamellaire seront déduites de l'Equation - 2.14 avec $|V|$ le volume total de la cellule unitaire. Dans le même esprit, les moyennes par phase sont aussi calculées à partir de l'Equation - 2.14 avec $|V| = |V_r|$ le volume de la phase r considérée (ici amorphe ou cristalline). Plus généralement, la formule (Equation - 2.14) peut être appliquée à n'importe quel sous domaine au sein d'une phase donnée. Dans ce travail, elle le sera sur un sous domaine de la phase amorphe entourant l'extrémité de la lamelle cristalline (voir paragraphes 3.2 et 4.2).

Analyse statistique des champs locaux

L'hétérogénéité d'un champ tensoriel quelconque $\bar{\underline{z}}$ à l'intérieur d'une phase r (hétérogénéité intraphase) est attachée à l'amplitude de la fluctuation $\bar{\underline{z}} - \bar{\underline{z}}^{(V_r)}$. La moyenne de cette fluctuation sur la phase r est nulle. Son second moment sur la phase r est le tenseur d'ordre quatre défini par l'Equation - 2.15, voir e.g. (Moulinec & Suquet 2003) :

$$\text{Equation - 2.15.} \quad \left\langle \left(\bar{\underline{z}} - \bar{\underline{z}}^{(V_r)} \right) \otimes \left(\bar{\underline{z}} - \bar{\underline{z}}^{(V_r)} \right) \right\rangle_{V_r}$$

où \otimes est l'opérateur de produit tensoriel. A partir de l'Equation - 2.15, le second moment sur la phase r de la fluctuation d'une composante z_{ij} donnée du tenseur \bar{z} correspond à la variance de cette composante:

$$\text{Equation - 2.16.} \quad \left\langle (z_{ij})^2 \right\rangle_{V_r} - \left(\left\langle z_{ij} \right\rangle_{V_r} \right)^2$$

La variance est nulle quand z_{ij} est uniforme dans la phase r . La quantité (Equation - 2.16) est donc considérée comme une mesure (quadratique) de l'hétérogénéité intraphase dans la phase r . Cet outil statistique tient lieu d'indicateur de l'écart du champ à sa moyenne sur la phase r .

Une quantification plus précise de l'hétérogénéité intra-phase peut être obtenue à partir des fonctions de densité de probabilité dans la phase r , voir e.g. ((Moulinec & Suquet 2003), (Idiart et al. 2006)). Les fonctions densité de probabilité fournissent des histogrammes de la distribution des champs locaux dans la phase r . Pour un champ scalaire donné z (e.g. une composante z_{ij} du champ tensoriel \bar{z} considéré), la fonction densité de probabilité $P_z^{(r)}(z)$ est définie de façon à ce que $P_z^{(r)}(z)dz$ représente la fraction volumique de la phase r dans une configuration donnée où la variable z prend des valeurs entre z et $z+dz$. Pour une valeur donnée z_i , $P_z^{(r)}(z_i)$ est ici post-traitée à partir de la simulation éléments finis de la façon suivante:

$$\text{Equation - 2.17.} \quad P_z^{(r)}(z_i) = \frac{1}{\Delta z} \frac{|V_r^i|}{|V_r|}, \quad z_i = z_{\min} + i\Delta z, \quad \Delta z = \frac{z_{\max} - z_{\min}}{N}$$

où $|V_r^i|$ dénote la somme des volumes des éléments dans la phase r pour lesquels la variable z vérifie $z_i \leq z < z_i + \Delta z$, $|V_r|$ représente le volume total de la phase r et N le nombre de classes considéré (201 pour ce travail). Finalement, z_{\min} et z_{\max} sont respectivement les valeurs minimale et maximale de la variable z sur la durée totale du trajet de chargement simulé, et $i = 0, 1, \dots, N-1$.

Tous les outils (moyennes classiques et traitement statistique) ont été programmés sous la forme de scripts PYTHON® de façon à pouvoir systématiser les procédures de traitement de données à partir du logiciel ABAQUS®. Ils ont été conçus de façon à pouvoir être appliqués sur n'importe quel set d'éléments prédéfinis par l'utilisateur et pour n'importe

quelle microstructure multi-phases. Cet aspect constitue un autre apport de la partie numérique du travail de thèse en vue de calculs en champs complets plus complexes aussi bien dans le cadre de la présente thématique que plus généralement au laboratoire.

3 Résultats en viscoélasticité linéaire

Cette section est dédiée à l'analyse de la réponse du modèle d'empilement lamellaire en viscoélasticité linéaire. L'analyse sera conduite en deux étapes. Une première étape sera consacrée à l'analyse statistique des hétérogénéités du champ de contraintes dans la phase amorphe (paragraphe 3.1). Les tenseurs locaux des contraintes en trois points spécifiques de la phase amorphe, schématisés sur la Figure 2.3 seront aussi analysés. Dans une deuxième étape (paragraphe 3.2), les réponses macroscopique et moyennes par phase seront discutées pour examiner comment les effets se « transmettent » du local au global. Un set d'éléments spécifique sera aussi considéré pour distinguer l'influence de la contribution des différentes zones de la phase amorphe sur la réponse globale de la cellule. Chacun des paragraphes 3.1 et 3.2 traitera successivement les deux trajets de chargement (charge/décharge avec branches de relaxation – cyclage) et les trois types de chargement schématisés sur la Figure 2.8.

3.1. Analyse de l'hétérogénéité du champ de contraintes

Les hétérogénéités des champs de contraintes dans la phase amorphe sont ici analysées en combinant les outils d'analyse statistique introduits dans le paragraphe 2.4 avec l'observation des cartographies.

3.1.1. Charge/décharge avec branches de relaxation

Les moyennes sur la phase amorphe de la contrainte normale dans la direction d'extension pour les deux chargements de type « traction », de la contrainte de cisaillement pour le cisaillement, ainsi que leur variance normalisée respective (i.e. variance divisée par la variance maximale sur le trajet de chargement) sont représentées sur la Figure 2.10 en fonction du temps.

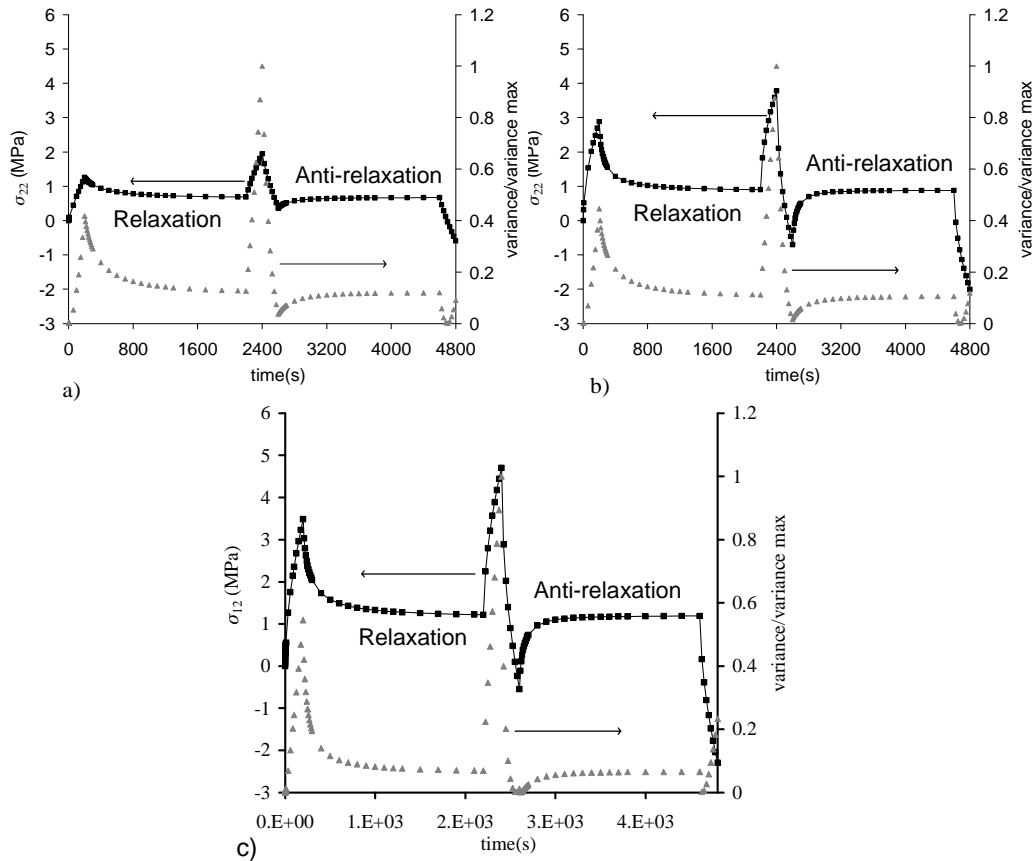


Figure 2.10. Evolutions temporelles de la contrainte moyenne dans la phase amorphe (en noir) et de la variance normalisée (en gris), pour le chargement « longitudinal » (a), « transversal » (b), et de cisaillement plan (c), trajet de charge/décharge avec branches de relaxation. Les contraintes normales dans la direction d'extension (a) et (b) et de cisaillement (c) sont représentées.

Pour chacun des trois types de chargement, la variance augmente avec la valeur absolue de la contrainte moyenne. En conséquence, on peut observer une légère ré-augmentation de la variance normalisée en fin de simulation, c'est à dire juste après que la contrainte moyenne devienne nulle et diminue vers une valeur négative.

Dans les trois cas, l'évolution des fluctuations avec le temps est quasi similaire avec toutefois une variance normalisée plus faible en cisaillement que pour les autres chargements. Pendant les étapes de relaxation et d'anti-relaxation, les contraintes moyennes dans la phase amorphe et les variances évoluent vers des valeurs stabilisées. La stabilisation des contraintes moyennes anticipe la stabilisation des variances, ce qui signifie que l'hétérogénéité dans la phase amorphe continue d'évoluer bien que la contrainte moyenne soit stabilisée. Les valeurs stabilisées à la fin des étapes de relaxation et d'anti-relaxation sont quasi identiques. Cela est vrai aussi bien pour la contrainte moyenne que pour la variance.

La distribution des contraintes locales dans la phase amorphe a été obtenue aux temps clés de l'histoire de chargement, grâce à l'utilisation des fonctions de densité de probabilité. L'analyse des histogrammes a été combinée avec l'observation des cartographies aux mêmes

temps dans le but de conclure sur la répartition spatiale des hétérogénéités dans la phase. A titre d'illustration, la Figure 2.11 et la Figure 2.12 présentent les résultats au début et à la fin des étapes de relaxation et d'anti-relaxation, respectivement pour le cisaillement plan et le chargement de type « traction » dans la direction transverse aux lamelles. Les tendances concernant l'évolution temporelle des hétérogénéités sont similaires pour le trajet de chargement de type « traction » dans la direction des lamelles (malgré des niveaux différents).

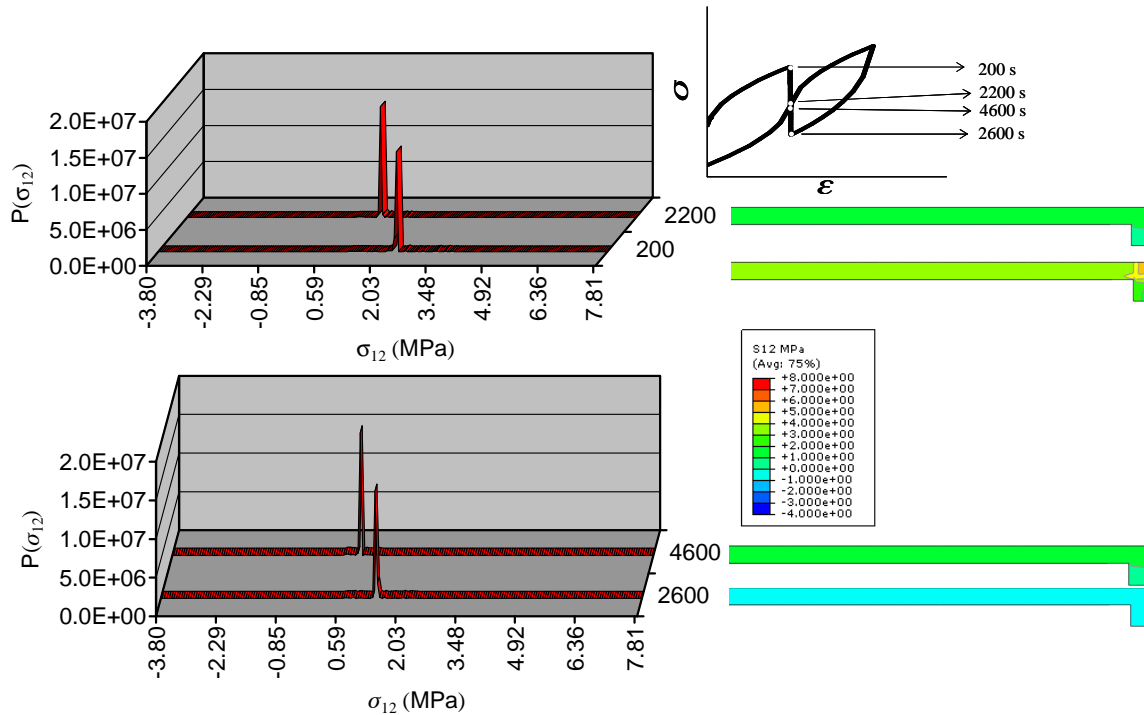


Figure 2.11. Fonctions densité de probabilité de la contrainte de cisaillement locale (dans la phase amorphe) et cartographies correspondantes au début et à la fin des étapes de relaxation et d'anti-relaxation.

Les histogrammes de la Figure 2.11 pour le cisaillement indiquent une classe majoritaire coïncidant avec la valeur moyenne de la contrainte dans la phase. Les hétérogénéités restent localisées dans le voisinage immédiat de l'extrémité de la lamelle et demeurent suffisamment faibles pour ne pas affecter sensiblement la valeur moyenne qui par suite reste proche de la valeur homogène observée dans l'essentiel de la région inter lamellaire. Bien que faibles, les hétérogénéités diminuent en relaxation (de 200s à 2200s) et augmentent en anti-relaxation (de 2600s à 4600s), en accord avec l'évolution temporelle de la variance (Figure 2.10-(c)).

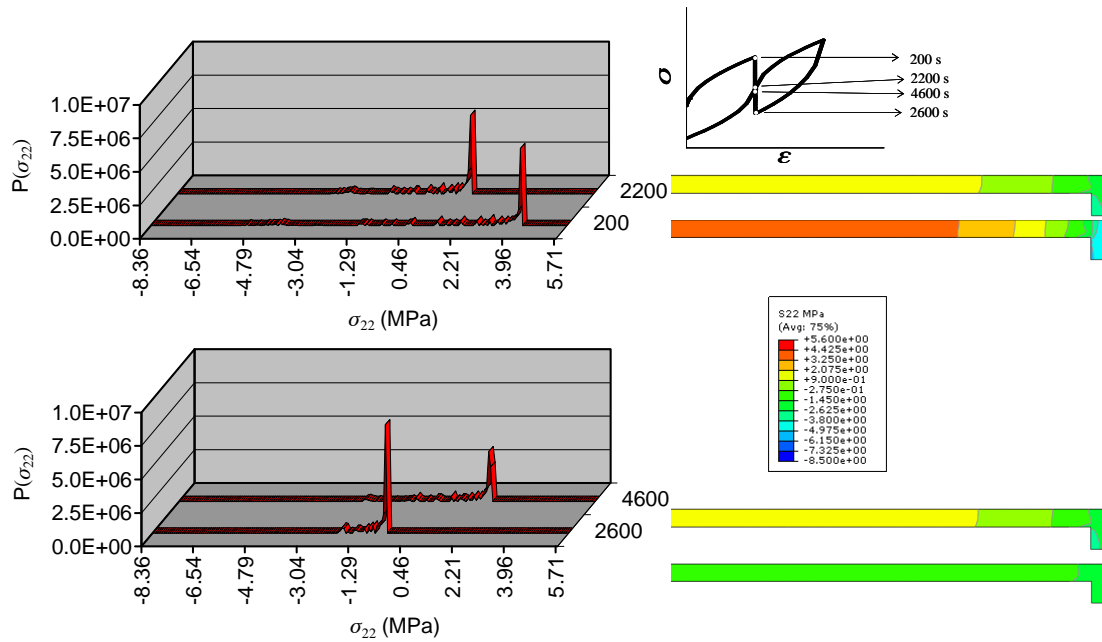


Figure 2.12. Fonctions densité de probabilité de la contrainte normale dans la direction transverse aux lamelles (dans la phase amorphe) et cartographies correspondantes au début et à la fin des étapes de relaxation et d'anti-relaxation.

Comme le montrent les histogrammes de la Figure 2.12, la distribution de la contrainte axiale dans la phase amorphe pour le chargement de type « traction » dans la direction transverse à la lamelle, est différente d'une distribution Gaussienne parfaitement symétrique par rapport à la valeur moyenne. La classe majoritaire correspond à la valeur homogène de la contrainte observée dans la partie centrale de la région inter-lamellaire et les petits pics à gauche de la classe majoritaire sont associés à des zones où les niveaux de contrainte sont différents. Les cartographies montrent que les hétérogénéités de contraintes induites par l'acuité des extrémités des lamelles cristallines s'étendent ici jusque dans le début de la zone inter-lamellaire. Là encore l'hétérogénéité diminue en relaxation et augmente en anti-relaxation (voir l'évolution de la queue à gauche de la classe majoritaire et les cartographies).

Pour les deux types de chargement (« traction transversale » et cisaillement), les cartographies à la fin de l'étape de relaxation (2200s) sont très similaires à celles obtenus à la fin de l'anti-relaxation (4600s) confirmant que des états d'hétérogénéité stabilisés proches sont atteints.

3.1.2. Charge/décharge cyclique

La Figure 2.13 montre l'évolution de la contrainte moyenne dans la phase amorphe et de la variance normalisée aux points de fin de charge et de fin de décharge en fonction du

temps pour le trajet de chargement cyclique. Les résultats sont présentés successivement pour les trois types de chargement : « traction longitudinale », « traction transversale » et cisaillement plan.

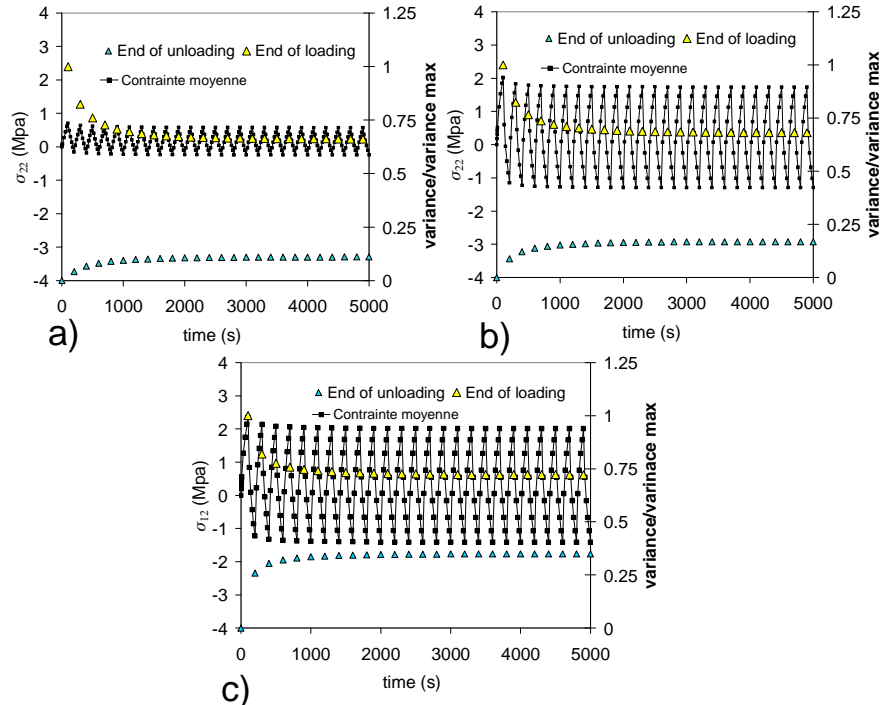


Figure 2.13. Evolutions temporelles de la contrainte moyenne dans la phase amorphe (en noir) et de la variance normalisée en fins de charge et de décharge (en jaune et gris) pour le chargement « longitudinal » (a), « transversal » (b), et de cisaillement (c), trajet de chargement cyclique. Les contraintes normales dans la direction d’extension (a) et (b) et de cisaillement (c) sont représentées.

Pour les trois types de chargement, l’évolution de la variance montre que les fluctuations de contraintes dans la phase amorphe en fin de charge, respectivement décharge, diminuent, respectivement augmentent, avec le nombre de cycles. De plus, la stabilisation de la contrainte moyenne dans la phase amorphe aux points de fins de charge et de décharge paraît anticiper la stabilisation des hétérogénéités.

Pour le trajet de chargement cyclique, les fonctions densité de probabilité ont été calculées aux points de fin de charge et de fin de décharge de chaque cycle. Les distributions obtenues sont ici présentées pour le premier et dernier cycle et combinées avec les cartographies de contraintes. Les résultats sont uniquement donnés pour le cisaillement plan et la « traction » transversale pour les mêmes raisons que pour le premier trajet de chargement.

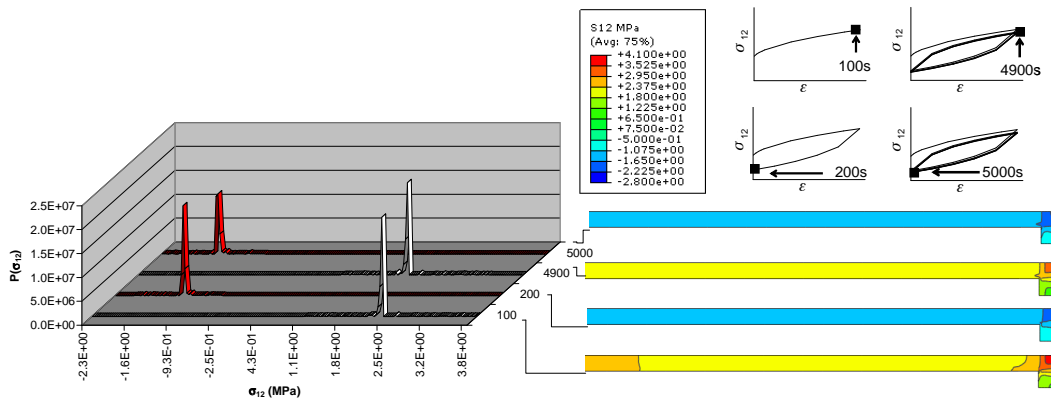


Figure 2.14. Fonctions densité de probabilité de la contrainte de cisailment locale (dans la phase amorphe) et cartographies correspondantes aux temps de fin de charge et de fin de décharge des premier et dernier cycles, soit à 100, 200, 4900 et 5000 secondes.

En cisailment plan comme pour le premier trajet de chargement, les distributions de densité de probabilité sont caractérisées par un seul pic très resserré autour de la valeur moyenne, ce qui montre que la contrainte dans cette phase est quasi homogène. La faible hétérogénéité est localisée autour de l’extrémité de la lamelle cristalline, sauf pour le premier cycle où une légère perturbation est observée dans la zone inter lamellaire en fin de charge.

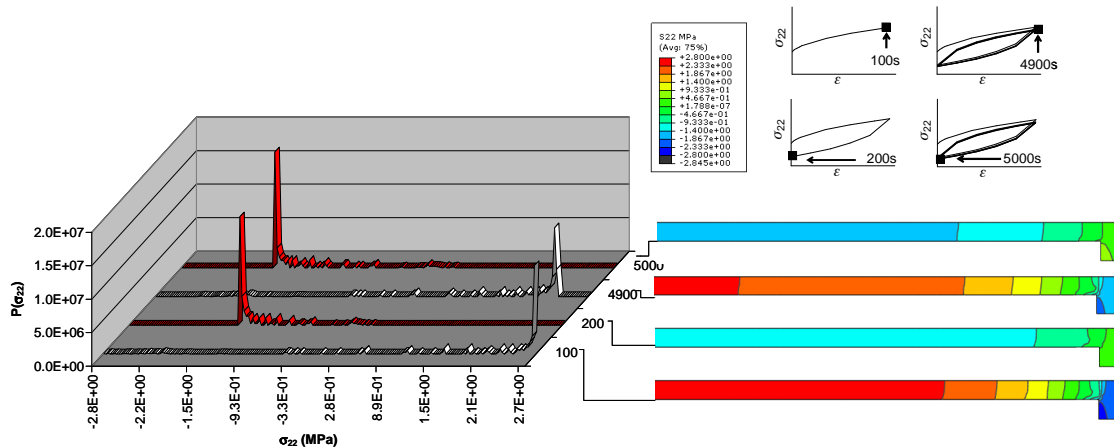


Figure 2.15. Fonctions densité de probabilité de la contrainte normale dans la direction perpendiculaire aux lamelles (dans la phase amorphe) et cartographies correspondantes aux temps 100, 200, 4900 et 5000 secondes.

Comme pour le premier trajet de chargement, en « traction » transversale, les fonctions densité de probabilité montrent l’existence d’une classe majoritaire et plusieurs classes minoritaires correspondant aux hétérogénéités dans la phase amorphe. Les hétérogénéités (associées aux petits pics des distributions) restent localisées dans le proche voisinage de l’extrémité de la lamelle cristalline (faible étendue). Ces hétérogénéités sont suffisamment intenses pour dévier les distributions d’une forme Gaussienne, symétrique par rapport à la moyenne. Les valeurs des contraintes aux pics maximum des distributions correspondent aux valeurs dans la région inter-lamellaire où la contrainte est homogène.

Pour les deux types de chargement, on observe en accord avec les courbes de variance que l'hétérogénéité en fin de charge diminue vers un état stabilisé alors qu'en fin de décharge, elle augmente vers un autre état stabilisé.

3.1.3. Triaxialité des contraintes locales

Pour une analyse plus approfondie de l'état local de contrainte dans la phase amorphe, les tenseurs de contrainte ont été observés en trois points d'intégration, localisés comme le montre schématiquement la Figure 2.3. Les tenseurs de contrainte sont ici donnés à des temps clés des deux histoires de chargement en cisaillement plan et en traction transversale. Les tenseurs sont montrés dans le Tableau 2.3 pour le trajet de charge/décharge avec branches de relaxation, et le Tableau 2.4 pour le trajet cyclique.

Tableau 2.3. Tenseurs de contrainte locaux (MPa) dans la phase amorphe, au début et à la fin des étapes de relaxation et d'anti-relaxation, pour les chargements de cisaillement et de « traction » transversale.

		200 s			2200s			2600s			4600s		
Cisaillement plan	Point 1	0	1,756	0	0	0,612	0	0	-0,281	0	0	0,596	0
		1,756	0	0	0,612	0	0	-0,281	0	0	0,596	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Point 2	0,004	1,744	0	0,001	0,609	0	-0,001	-0,276	0	0,001	0,593	0
		1,744	0,001	0	0,609	0,001	0	-0,276	0,001	0	0,593	0,001	0
		0	0	0,002	0	0	0,001	0	0	0	0	0	0,001
	Point 3	0,065	16,178	0	0,311	0,945	0	-0,129	-0,405	0	0,303	0,920	0
		16,178	0,041	0	0,945	0,308	0	-0,405	-0,125	0	0,920	0,300	0
		0	0	0	0	0	0,304	0	0	-0,124	0	0	0,296
« Traction » transversale	Point 1	3,957	0	0	1,479	0	0	-0,406	0	0	1,440	0,000	0
		0	4,169	0	0	1,549	0	0	-0,449	0	0,000	1,508	0
		0	0	3,939	0	0	1,469	0	0	-0,412	0	0	1,430
	Point 2	3,778	-0,011	0	1,385	-0,006	0	-0,450	-0,003	0	1,349	-0,006	0
		-0,011	3,998	0	-0,006	1,460	0	-0,003	-0,490	0	-0,006	1,421	0
		0	0	3,767	0	0	1,379	0	0	-0,454	0	0	1,343
	Point 3	-2,710	-0,103	0	-1,891	-0,054	0	-1,722	-0,026	0	-1,836	-0,053	0
		-0,103	-4,115	0	-0,054	-2,584	0	-0,026	-1,958	0	-0,053	-2,509	0
		0	0	-3,387	0	0	-2,208	0	0	-1,796	0	0	-2,144

Le confinement de la phase amorphe par les lamelles cristallines induit un état de contrainte sphérique dans la région inter-lamellaire en traction transversale alors que l'état de contrainte est purement déviatorique en cisaillement plan. Cet état de contrainte devient plus complexe au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'extrémité de la lamelle cristalline, avec l'apparition d'une composante de cisaillement en traction transversale et de contraintes normales en cisaillement plan (points 2 et 3). Au point 3, le signe des trois composantes normales du tenseur de contrainte pour la traction transversale est négatif (compression de la phase amorphe dans les trois directions). Ainsi, les hétérogénéités dans la phase amorphe

induited par l'extrémité de la lamelle cristalline concernant les niveaux de contraintes mais aussi la nature de l'état de contrainte local dans cette phase.

Tableau 2.4. Tenseurs de contrainte locaux (MPa) dans la phase amorphe, en fin de charge pour les premier, quatrième, vingt quatrième et dernier cycles, pour les chargements de cisaillement et de « traction » transversale.

		100s			1300 s			4700 s			4900s		
Cisaillement plan	Point 1	0	1.188	0	0	1,024	0	0	1.015	0	0	1.015	0
		1.188	0	0	1,024	0	0	1.015	0	0	1.015	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Point 2	0.003	1.180	0	0,002	1,017	0	0.002	1.008	0	0.002	1.008	0
		1.180	0	0	1,017	0	0	1.008	0	0	1.008	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0	0	0.001
	Point 3	0.591	1.807	0	0,507	1,554	0	0.502	1.540	0	0.502	1.540	0
		1.807	0.583	0	1,554	0,500	0	1.540	0.495	0	1.540	0.495	0
		0	0	0.575	0	0	0,493	0	0	0.489	0	0	0.489
« Traction » transversale	Point 1	2.620	0	0	2,250	0	0	2.228	0.000	0	2.228	0	0
		0	2.766	0	0	2,376	0	0	2.353	0	0	2.353	0
		0	0	2.610	0	0	2,242	0	0	2.220	0	0	2.220
	Point 2	2.518	-0.006	0	2,165	-0,005	0	2.144	-0.005	0	2.144	-0.005	0
		-0.006	2.668	0	-0,005	2,295	0	-0.005	2.273	0	-0.005	2.273	0
		0	0	2.512	0	0	2,160	0	0	2.140	0	0	2.140
	Point 3	-1.271	-0.058	0	-1,008	-0,049	0	-0.977	-0.048	0	-0.977	-0.048	0
		-0.058	-2.102	0	-0,049	-1,707	0	-0.048	-1.665	0	-0.048	-1.665	0
		0	0	-1.682	0	0	-1,355	0	0	-1.320	0	0	-1.320

Pour le trajet cyclique, on peut remarquer que les composantes du tenseur des contraintes en chacun des trois points n'évoluent plus entre les 24^{ème} et 25^{ème} cycles. A la fin du cyclage, l'état d'hétérogénéité au sein de la phase amorphe est donc stabilisé non seulement pour σ_{22} en traction transverse, respectivement σ_{12} en cisaillement, mais aussi pour toutes les composantes. Par ailleurs, on retrouve que l'état d'hétérogénéité continue d'évoluer bien que la contrainte moyenne sur la phase amorphe soit stabilisée au 7^{ème} cycle.

3.2. Evolution des réponses moyennes globale et par phase

Après une analyse des hétérogénéités de contrainte dans la phase amorphe, on aborde dans ce paragraphe les réponses moyennes de chacune des phases et la réponse globale du modèle d'empilement. Une attention particulière sera portée sur les cinétiques de relaxation et la notion d'état relaxé à l'issue des étapes de relaxation et d'anti-relaxation et sur la notion d'accommodation cyclique.

Seules les réponses aux chargements de type « traction » seront étudiées ici car, en cisaillement, les hétérogénéités sont très faibles et n'affectent que très peu les grandeurs moyennes.

3.2.1. Charge/décharge avec branches de relaxation

La Figure 2.16 montre la contrainte macroscopique (moyenne sur le volume total de la cellule) pendant les étapes de relaxation et d'anti-relaxation pour les deux types traction.

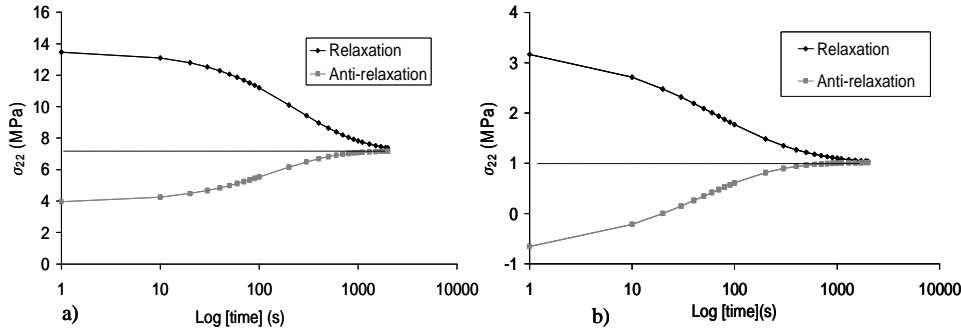


Figure 2.16. Evolutions de la contrainte axiale macroscopique pendant les étapes de 2000-secondes de relaxation et d'anti-relaxation de la figure 2.9, pour le chargement « longitudinal » (a) et le chargement « transversal » (b).

Pour chacun des deux types de chargement, la contrainte macroscopique dans l'axe d'extension durant les étapes de relaxation et anti-relaxation évolue vers la même valeur. Par contre, les cinétiques observées sont différentes entre la relaxation et l'anti-relaxation, avec une amplitude de relaxation plus importante après charge qu'après décharge partielle comme observé expérimentalement pour le HDPE (voir Figure 2.1).

Les cinétiques de relaxation et d'anti-relaxation des contraintes moyennes par phase et sur une région dans la phase amorphe entourant l'extrémité de la lamelle cristalline sont présentées sur les Figure 2.17 à Figure 2.19. L'objectif est de cerner l'origine des caractéristiques macroscopiques observées sur la Figure 2.16 en connexion avec l'hétérogénéité de contrainte analysée dans la section précédente (paragraphe 3.1).

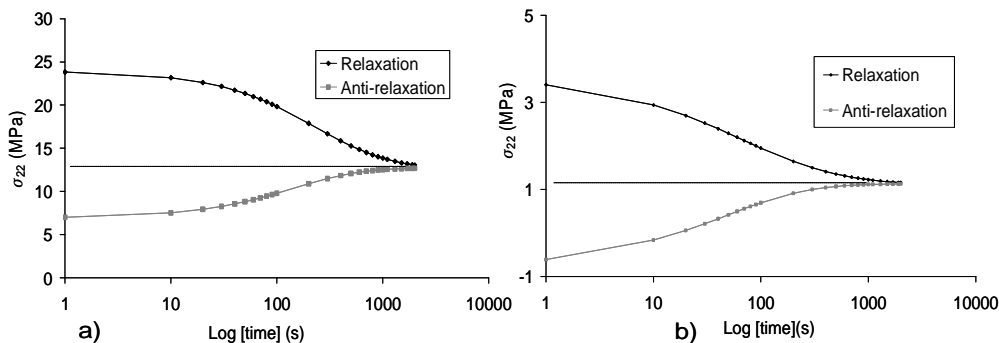


Figure 2.17. Evolutions de la contrainte axiale moyenne dans la phase cristalline pendant les étapes de relaxation et d'anti-relaxation pour le chargement « longitudinal » (a) et le chargement « transversal » (b).

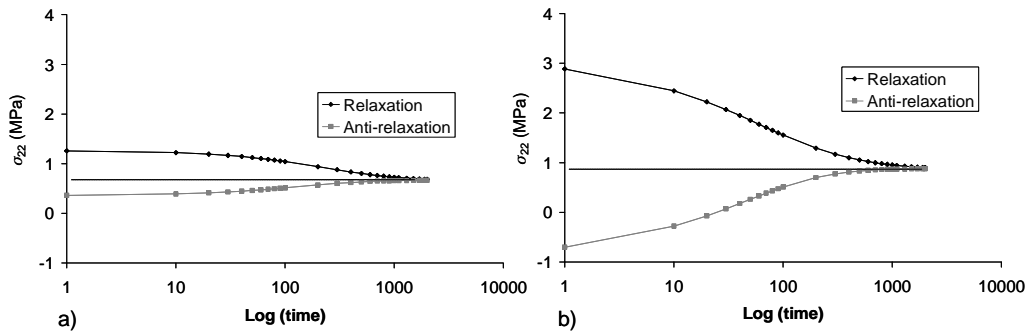


Figure 2.18. Evolutions de la contrainte axiale moyenne dans la phase amorphe pendant les étapes de relaxation et d'anti-relaxation pour le chargement « longitudinal » (a) et le chargement « transversal » (b).

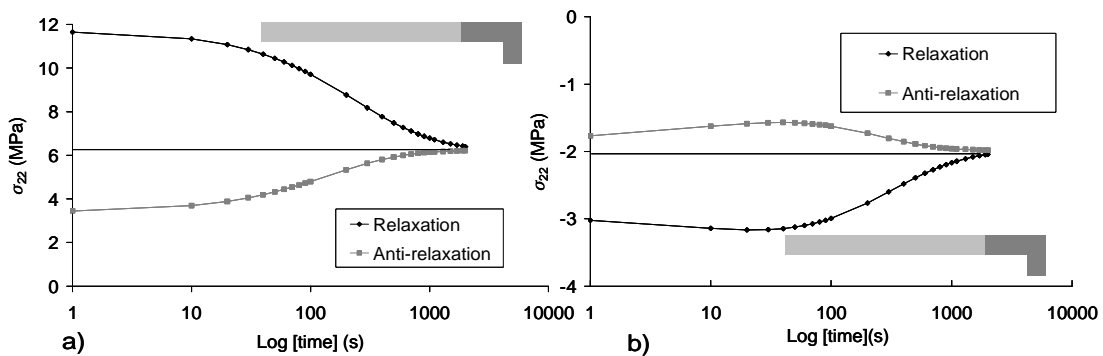


Figure 2.19. Evolutions de la contrainte axiale moyenne sur la région en gris foncé dans la phase amorphe entourant l'extrémité de la lamelle cristalline pendant les étapes de relaxation et d'anti-relaxation pour le chargement « longitudinal » (a) et le chargement « transversal » (b).

Pour chacun des deux types de chargement et pour toutes les régions, la contrainte moyenne dans la direction d'extension montre les mêmes caractéristiques que celles observées macroscopiquement. Seule la réponse moyenne de la phase amorphe autour de la lamelle cristalline pour le chargement « transversal » diffère (voir Figure 2.19-(b)). La phase amorphe est en compression selon les trois axes dans cette région (voir e.g. le point 3 dans le Tableau 2.3). Dans tous les cas, les contraintes moyennes pendant les étapes de relaxation et d'anti-relaxation évoluent vers la même valeur avec une claire dissymétrie. La stabilisation de la contrainte moyenne dans la phase amorphe complète (voir Figure 2.18) précède celle de la contrainte moyenne autour de l'extrémité de la lamelle cristalline (Figure 2.19 et Figure 2.17) puisque l'hétérogénéité continue à évoluer après la stabilisation de la moyenne (voir Figure 2.10 et commentaires associés).

Enfin, si les valeurs relaxées moyennes par phase sont presque identiques pour le chargement « transversal », en accord avec un modèle en série, elles sont significativement différentes pour le chargement « longitudinal ». Cela montre l'effet de l'orientation de la lamelle cristalline par rapport à l'axe d'extension dans les mécanismes de relaxation (voir

aussi la différence entre les réponses moyennes autour de la lamelle cristalline Figure 2.19 pour une autre confirmation).

3.2.2. Charge/décharge cyclique

Pour pouvoir discuter de l'accommodation du matériau pendant le chargement cyclique, l'évolution de la réponse contrainte/déformation est d'abord observée à l'échelle macroscopique. Puis, les réponses contrainte/déformation cycliques moyennes, par phase (phases cristalline, et amorphe) et pour la région entourant l'extrémité de la lamelle cristalline sont successivement étudiées pour voir si une connexion peut être faite entre les stabilisations macroscopique et microscopiques. Les résultats sont donnés sur les Figure 2.20 à Figure 2.23 pour les deux types de chargement « longitudinal » et « transversal ». Pour une meilleure analyse des résultats, un critère de stabilisation a été défini. Il porte sur les pentes des courbes donnant l'évolution en fonction du nombre de cycles des contraintes moyennes en fins de charge et de décharge de chaque cycle. Aussi, on reporte également sur les Figure 2.20 à Figure 2.23 l'évolution en fonction du nombre de cycles des dérivées par rapport au nombre de cycles des deux contraintes précitées. Pour l'analyse, on considère la réponse cyclique étudiée comme stabilisée quand les dérivées deviennent inférieures à $|0,004|$ MPa.

Pour les deux types de chargement, macroscopiquement et dans toutes les régions, les courbes contrainte/déformation évoluent vers une boucle stabilisée, avec un adoucissement progressif, de moins en moins prononcé au fur et à mesure du cyclage. C'est toujours la contrainte en fin de charge qui stabilise en premier.

Pour le chargement « longitudinal », les niveaux de contrainte moyenne dans la phase cristalline sont largement supérieurs à ceux dans la phase amorphe. Dans ce cas, la stabilisation de la réponse macroscopique (moyenne sur les deux phases) succède à celle de la réponse moyenne dans la phase amorphe et précède celle de la phase cristalline. Au contraire, pour le chargement « transversal », les niveaux de contrainte moyenne dans les deux phases sont comparables ; les stabilisations des réponses moyennes par phase et macroscopique se font au même nombre de cycles.

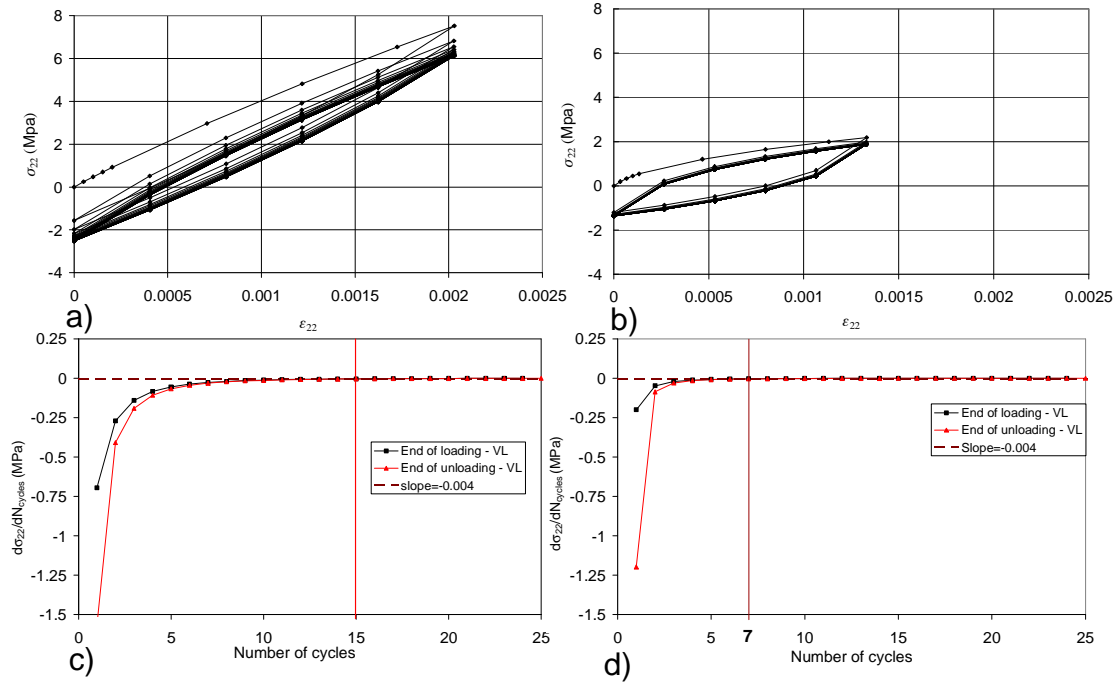


Figure 2.20. Réponses contrainte/déformation macroscopiques dans la direction d’extension pour le chargement « longitudinal » (a) et le chargement « transversal » (b). Evolutions respectives des pentes des courbes (contraintes en fins de charge et de décharge – nombre de cycles) (c) et (d).

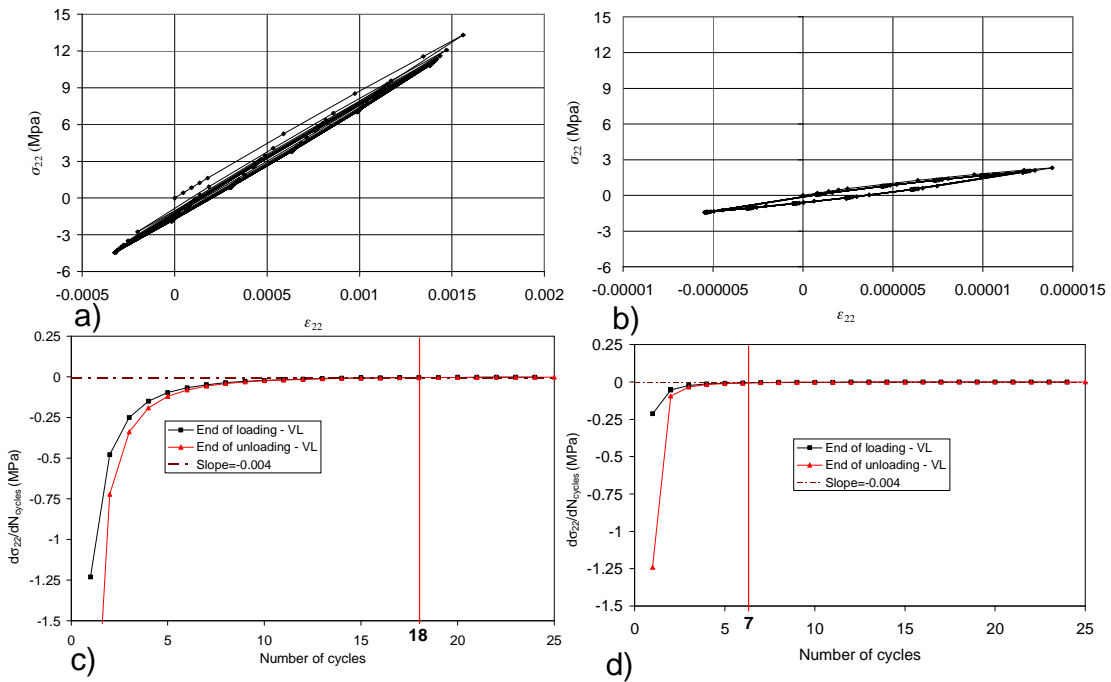


Figure 2.21. Réponses contrainte/déformation moyennes sur la phase cristalline dans la direction d’extension pour le chargement « longitudinal » (a) et le chargement « transversal » (b). Evolutions respectives des pentes des courbes (contraintes en fins de charge et de décharge – nombre de cycles) (c) et (d).

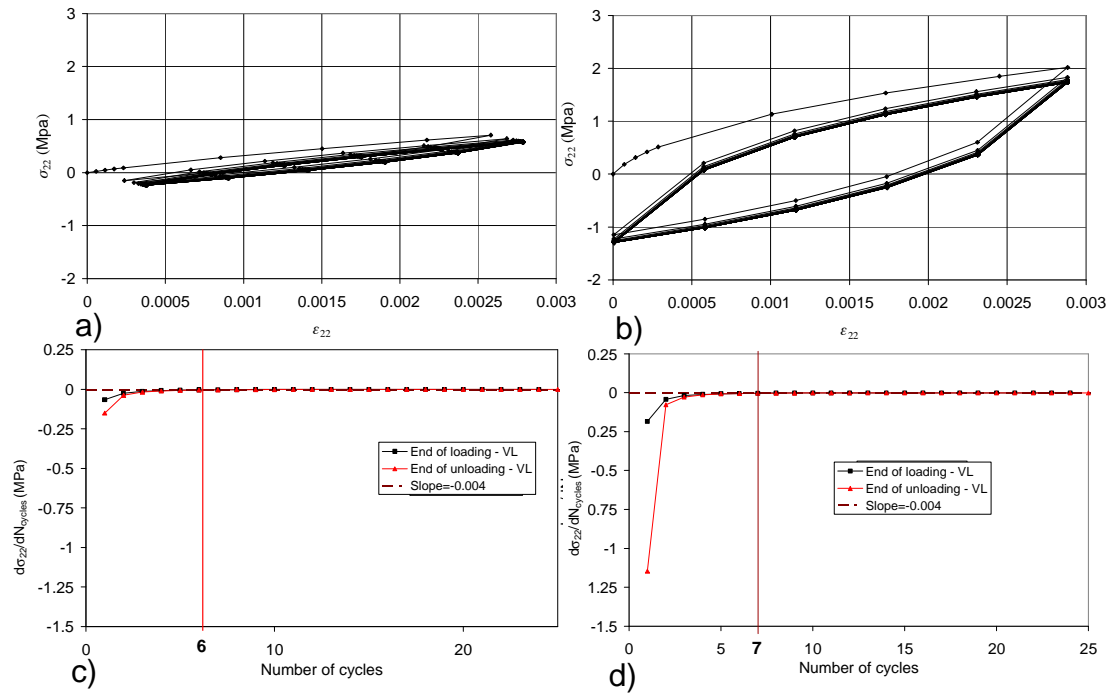


Figure 2.22. Réponses contrainte/déformation moyennes sur la phase amorphe dans la direction d’extension pour le chargement « longitudinal » (a) et le chargement « transversal » (b). Evolutions respectives des pentes des courbes (contraintes en fins de charge et de décharge – nombre de cycles) (c) et (d).

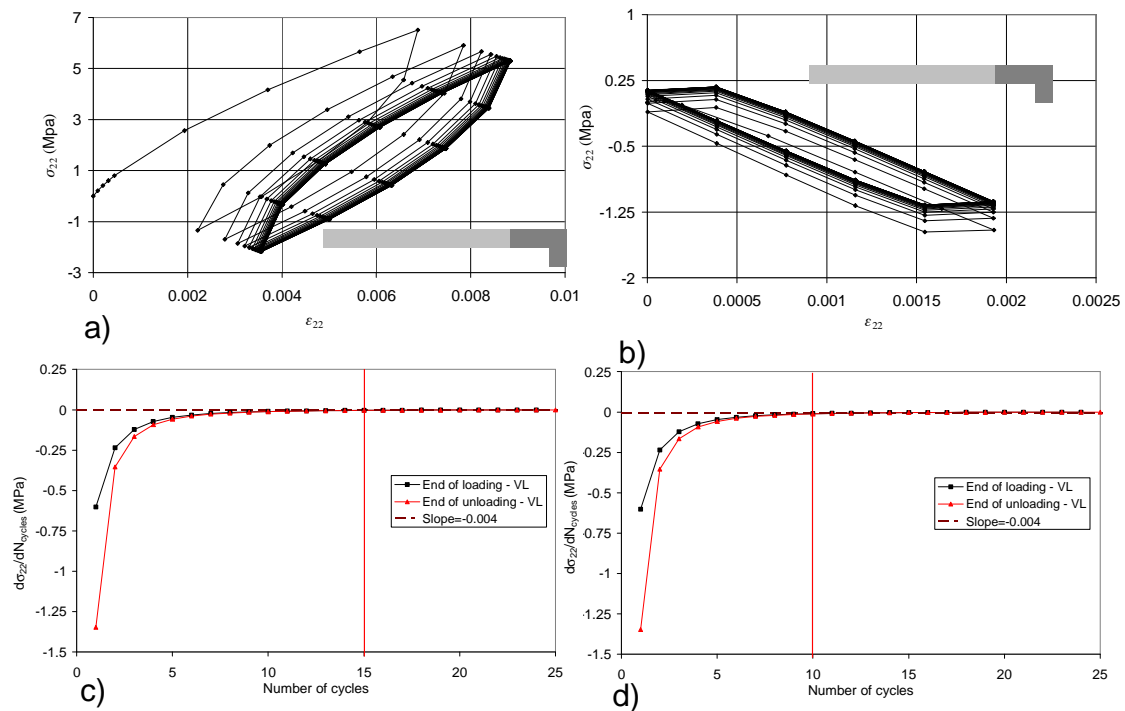


Figure 2.23. Réponses contrainte/déformation dans la direction d’extension, moyennes sur la région d’amorphe en gris foncé entourant l’extrémité de la lamelle, pour le chargement « longitudinal » (a) et le chargement « transversal » (b). Evolutions respectives des pentes des courbes (contraintes en fins de charge et de décharge – nombre de cycles) (c) et (d).

Une dernière remarque commune aux deux chargements concerne la réponse moyenne dans la région amorphe entourant l’extrémité de la lamelle. Même si la réponse

contrainte/déformation moyenne dans la phase amorphe est stabilisée, ce n'est pas le cas dans la zone précitée où les hétérogénéités sont localisées. La Figure 2.23 montre que la stabilisation dans cette zone amorphe arrive aux 15^{ème} et 10^{ème} cycles pour les chargements « longitudinal » et « transversal » respectivement. Cela est dû au fait que l'état d'hétérogénéité dans la phase amorphe n'est pas complètement stabilisé quand la contrainte moyenne est stabilisée, (voir paragraphe 3.1.2).

De même que pour les mécanismes de relaxation, les résultats montrent clairement l'effet de l'orientation de la lamelle cristalline par rapport à l'axe d'extension sur les mécanismes d'accommodation cyclique.

4 Effets du comportement de la phase amorphe

Cette section a pour objectif d'étudier l'effet de l'application d'une loi viscoélastique non linéaire à la phase amorphe sur les réponses de l'empilement lamellaire considéré, notamment sur les mécanismes de relaxation et d'accommodation cyclique. Tout est donc similaire à l'étude précédente (morphologie de l'empilement, élasticité orthotrope du cristal, chargements et trajets) à l'exception du comportement viscoélastique isotrope de l'amorphe devenu non linéaire selon la loi présentée dans le paragraphe 2.2.2.

Pour chacun des deux trajets de chargement successivement, l'analyse sera tout d'abord consacrée à l'étude de l'hétérogénéité du champ de contraintes au sein de la phase amorphe, puis les réponses contrainte/déformation aux deux échelles seront analysées. On commencera par le trajet de chargement avec les branches de relaxation (paragraphe 4.1) et on poursuivra par le trajet cyclique (paragraphe 4.2). Le cœur des analyses sera systématiquement centré sur la comparaison aux résultats obtenus en viscoélasticité linéaire.

Pour simplifier la discussion des résultats, le modèle avec la phase amorphe viscoélastique linéaire sera noté « Viscoélastique Linéaire » (VL), et le modèle avec la phase amorphe viscoélastique non linéaire « Viscoélastique Non Linéaire » (VNL).

4.1. Charge/décharge avec branches de relaxation

4.1.1. Analyse de l'hétérogénéité du champ de contraintes

Pour illustrer l'influence de la loi affectée l'amorphe sur les évolutions temporelles de la contrainte moyenne sur la phase amorphe et de son hétérogénéité, on choisit ici comme support le chargement de « traction » selon la direction transverse à la lamelle (chargement « transversal »). Le calcul numérique pour le chargement longitudinal a d'ailleurs divergé durant l'étape d'anti-relaxation.

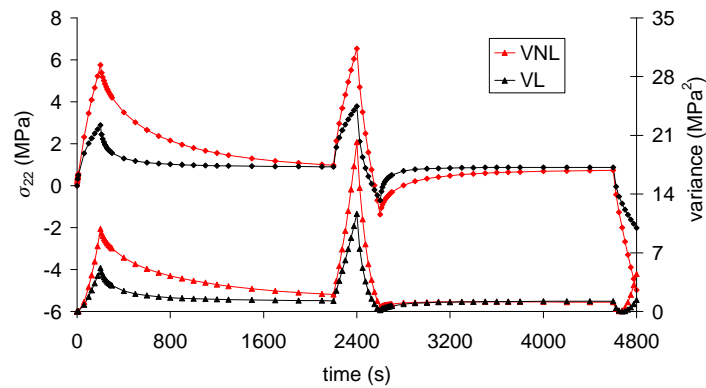


Figure 2.24. Evolutions temporelles des contraintes moyennes sur la phase amorphe (dans la direction d'extension) et des variances correspondantes en VL et VNL pour le chargement « transversal ». Les contraintes moyennes correspondent aux courbes du haut.

Ainsi, la Figure 2.24 compare les évolutions temporelles de la contrainte moyenne sur la phase amorphe et de la variance en VNL et VL.

Avec le modèle viscoélastique non linéaire, la valeur absolue de la contrainte moyenne dans la phase amorphe augmente. Pendant les étapes de relaxation et d'anti-relaxation, les contraintes moyennes évoluent vers des valeurs stabilisées mais plus lentement qu'en viscoélasticité linéaire. D'ailleurs, si les étapes de relaxation et d'anti-relaxation sont suffisamment longues pour permettre aux contraintes moyennes de se stabiliser en VL, ce n'est plus le cas en VNL. La durée de l'étape de relaxation notamment devrait être prolongée pour que la contrainte ait le temps de confirmer sa stabilisation. En conséquence, en VNL, les valeurs des contraintes moyennes sur la phase amorphe à la fin des étapes de relaxation et d'anti-relaxation ne sont plus exactement identiques.

Les variances en VNL semblent tendre vers des valeurs stabilisées. L'étape de relaxation n'est toutefois pas suffisamment longue pour permettre à l'état d'hétérogénéité de

confirmer sa stabilisation. L'« homogénéisation » de la contrainte au sein de la phase amorphe se fait en effet de manière plus lente qu'en VL. Au contraire, en anti-relaxation, la variance semble converger de manière analogue vers sa valeur stabilisée. Les états d'hétérogénéité à l'issue des étapes de relaxation et d'anti-relaxation en VNL sont donc différents alors qu'ils étaient très proches en VL.

Enfin, la loi viscoélastique non linéaire retenue ici pour la phase amorphe ne semblent pas influencer sensiblement les valeurs relaxées vers lesquelles tendent les contraintes moyennes durant les étapes de relaxation et d'anti-relaxation.

Les distributions des fonctions de densité de probabilité pour la contrainte axiale dans la phase amorphe, sont obtenues en VNL aux mêmes temps clés qu'en VL. L'analyse des distributions est combinée à l'analyse des cartographies et en parallèle les résultats sont croisés avec les résultats en VL. La Figure 2.25 et la Figure 2.26 illustrent les résultats pour les étapes de relaxation et d'anti-relaxation respectivement.

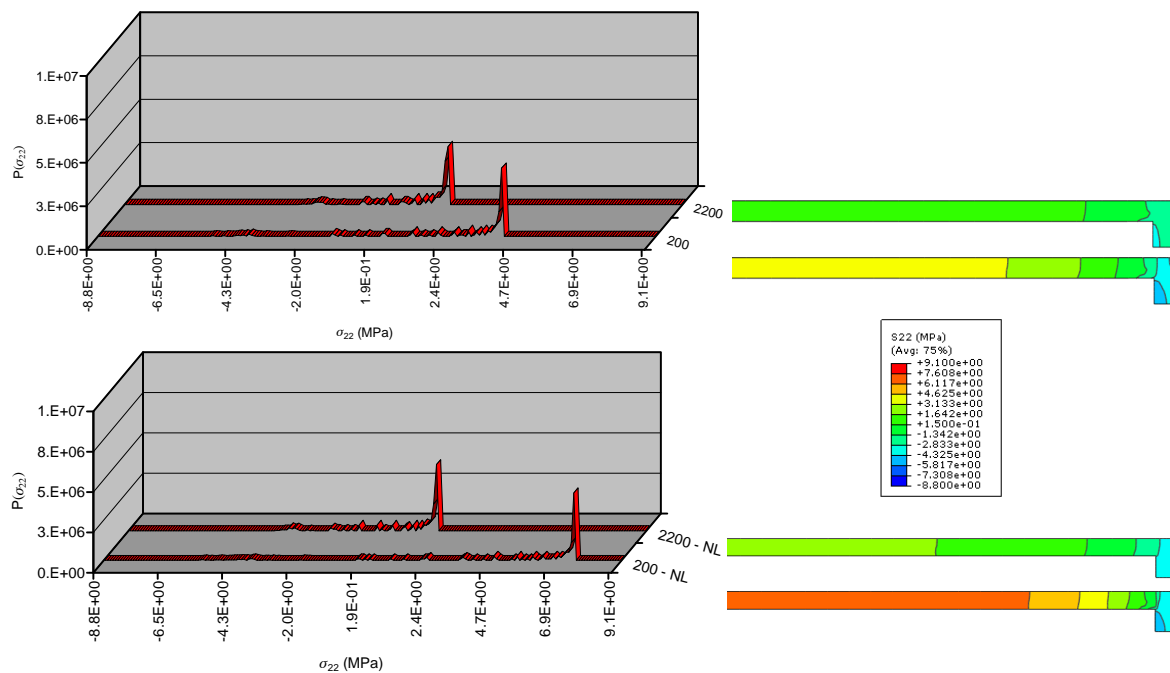


Figure 2.25. Distributions de densité de probabilité et cartographies de la contrainte axiale dans la phase amorphe, au début et à la fin de l'étape de relaxation en VL (au haut) et en VNL (en bas).

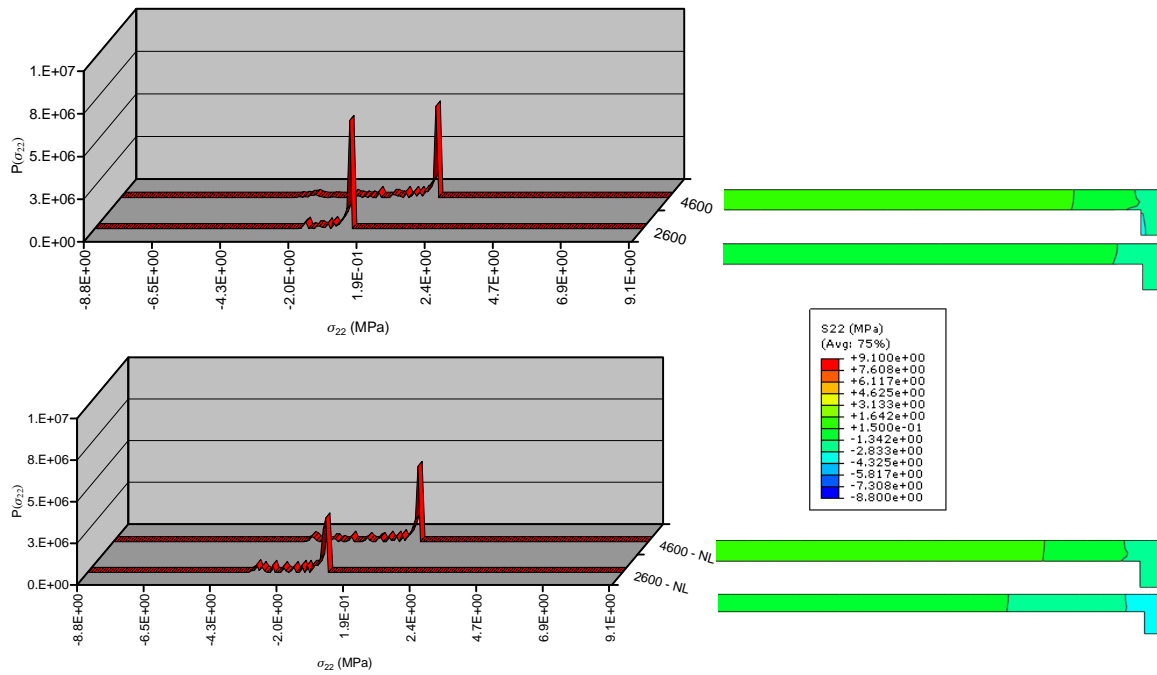


Figure 2.26. Distributions de densité de probabilité et cartographies de la contrainte axiale dans la phase amorphe, au début et à la fin de l'étape d'anti-relaxation en VL (au haut) et en VNL (en bas).

Les conclusions relatives à l'analyse des histogrammes en VNL sont identiques à celles effectuées en VL dans le paragraphe 3.1.1. Par ailleurs, les cartographies montrent que les hétérogénéités en VNL sont toujours localisées autour de l'extrémité de la lamelle cristalline avec une légère propagation vers l'amorphe inter-lamellaire. On constate que les hétérogénéités au début des étapes de relaxation et d'anti-relaxation sont supérieures en VNL. Dans les deux cas, elles diminuent en relaxation, respectivement augmentent en anti-relaxation (faiblement en VNL), voir les densités de probabilité. Néanmoins si les états d'hétérogénéité en fins de relaxation et d'anti-relaxation (stabilisés en VL d'après la Figure 2.24) sont très proches, ces deux états diffèrent en VNL. En VNL, l'hétérogénéité en fin de relaxation (non complètement stabilisée d'après la Figure 2.24) est en effet légèrement plus marquée qu'à la fin de l'anti-relaxation où elle est stabilisée (voir par exemple les cartographies). Enfin, les états d'hétérogénéité en fin d'anti-relaxation que l'on sait stabilisés dans les deux cas sont très proches.

4.1.2. Evolution des réponses moyennes globale et par phase

La Figure 2.27 superpose pour le chargement « transversal » les cinétiques de relaxation et d'anti-relaxation obtenues en VL et VNL.

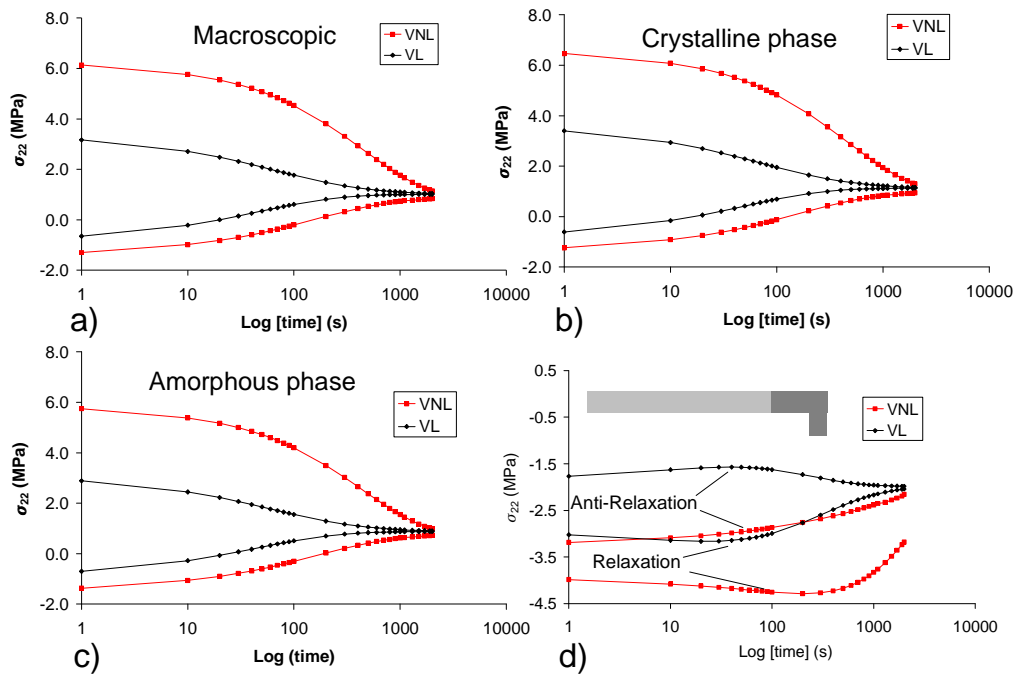


Figure 2.27. Evolutions en VL et VNL de la contrainte axiale pendant les étapes de relaxation et d'anti-relaxation, pour le chargement « transversal » : contraintes macroscopiques (a), contraintes moyennes dans la phase cristalline (b), dans la phase amorphe (c) et sur la région d'amorphe en gris foncé entourant l'extrémité de la lamelle (d).

Bien que plus élevés en valeur absolue en VNL qu'en VL en amont de la stabilisation, les niveaux de contraintes moyennes par phase dans chacun des deux cas sont comparables et de fait très proches des niveaux macroscopiques. Cela est vrai en cours de relaxation et en cours d'anti-relaxation. En VL et en VNL, les cinétiques de relaxation d'une part, et d'anti-relaxation d'autre part, sont quasi identiques pour les deux phases et par suite analogues aux cinétiques macroscopiques. Enfin, dans chacun des deux cas, les contraintes macroscopique et moyennes par phase tendent vers la même valeur relaxée. Notons que cela ne serait pas le cas, pour le chargement « longitudinal », comme en témoignent les courbes des Figure 2.16 à Figure 2.18 en VL. La valeur relaxée semble de plus identique en VL et en VNL (résultat déjà montré pour la seule phase amorphe par l'analyse de la Figure 2.24). En revanche, la VNL accentue la dissymétrie des profils de relaxation et d'anti-relaxation.

En VL, les valeurs des contraintes moyennes par phase et macroscopique atteignent quasi au même moment la valeur relaxée (légèrement plus tôt en anti-relaxation qu'en relaxation), mais la stabilisation n'est pas tout à fait achevée en VNL (surtout en relaxation).

Enfin, le caractère atypique de la réponse moyenne de la phase amorphe autour de la lamelle cristalline, souligné dans le paragraphe 3.2.1, est fortement accentué en VNL Figure 2.27-(d). Les profils obtenus montrent, en accord avec les observations de la section

précédente, que l'état d'hétérogénéité de la contrainte axiale au sein de la phase amorphe en fin de relaxation n'est pas encore stabilisé au contraire de celui en fin d'anti-relaxation.

4.2. Charge/décharge cyclique

L'influence de la loi de l'amorphe pour le trajet de chargement cyclique va être illustrée pour les deux chargements de type « traction » (chargements « transversal » mais aussi « longitudinal »), ce dernier n'ayant pas posé de problème particulier contrairement au premier trajet avec branches de relaxation. En viscoélasticité non linéaire le nombre de cycles simulé a été augmenté à 45 (9000s), pour laisser le temps aux contraintes macroscopique et moyennes par phase de se stabiliser.

4.2.1. Analyse de l'hétérogénéité du champ de contraintes

On illustre sur la Figure 2.28 l'évolution de la contrainte moyenne sur la phase amorphe dans la direction d'extension en VNL. Dans un souci de lisibilité, la contrainte moyenne est seulement reportée aux points de fins de charge et de décharge de chaque cycle. L'évolution des contraintes moyennes est combinée à celle des variances associées. Pour comparaison, on reporte aussi sur la Figure 2.28 les variances précédemment obtenues en VL pour les 25 premiers cycles.

Pour les deux types de chargement, les variances en VL et VNL tendent vers des valeurs stabilisées, bien sûr différentes en fins de charge et de décharge, en diminuant dans le premier cas et en augmentant dans le second. Comme en VL, les contraintes moyennes stabilisent avant les fluctuations. Les fluctuations stabilisent toujours bien plus tard en VNL. Enfin, on peut constater que les états stabilisés vers lesquels tendent les états d'hétérogénéité en fins de charge et de décharge dépendent de la loi affectée à l'amorphe. Cette constatation est plus accentuée pour le chargement « transversal ». Les états d'hétérogénéité stabilisés en fins de charge et de décharge sont plus marqués en VNL qu'en VL.

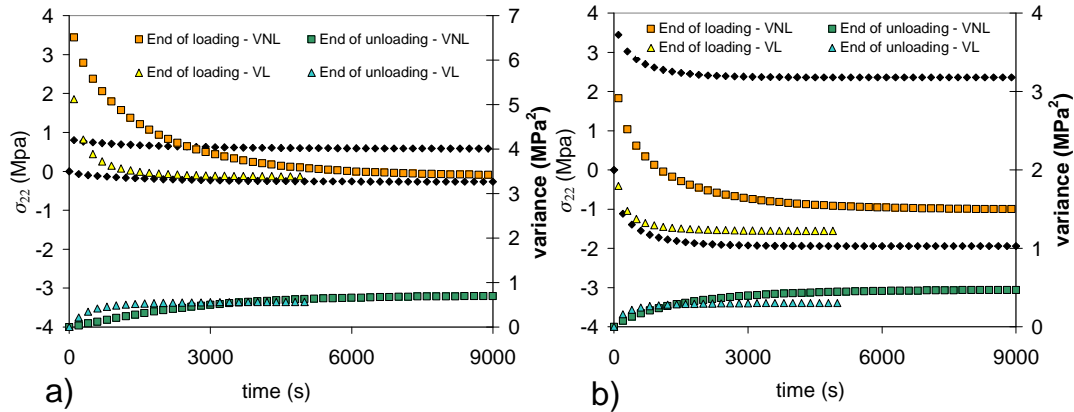


Figure 2.28. Evolutions temporelles des contraintes moyennes sur la phase amorphe (dans la direction d'extension) aux points de fins de charge et de décharge et variances correspondantes en VL et VNL pour les chargements « longitudinal » (a) et « transversal » (b).

Comme pour le trajet de chargement précédent, les fonctions densité de probabilité sont obtenues en VNL pour les mêmes points clés qu'en VL, à savoir aux points de fins de charge et de décharge des premier et dernier cycles (i.e. à 100s, 200s pour le premier cycle et à 8900 et 9000s pour le 45^{ème} cycle). Pour enrichir la comparaison, les distributions aux points de fins de charge et de décharge du 25^{ème} cycle (i.e. à 4900s et 5000s) correspondant au dernier cycle en VL sont aussi tracées. Ces distributions sont associées aux cartographies et comparées aux résultats en VL. La Figure 2.29 et la Figure 2.30 illustrent les résultats pour le chargement « transversal » respectivement aux points de fins de charge et de décharge.

Les conclusions que l'on peut tirer de l'analyse des histogrammes en VNL sont analogues à celles mentionnées au paragraphe 3.1.2 en VL.

Dans les deux cas (VL et VNL) et en accord avec les courbes de variances, l'hétérogénéité des contraintes diminue en fin de charge, respectivement augmente en fin de décharge, au fur et à mesure du cyclage. Les répartitions obtenues en fin de charge du 25^{ème} cycle en VNL (non encore stabilisées d'après la Figure 2.28) sont plus hétérogènes qu'en VL où elles sont stabilisées. Entre les 25^{ème} et 45^{ème} cycles, l'évolution des hétérogénéités en VNL sont presque inexistantes. En conséquence, les champs stabilisés en VNL sont plus hétérogènes qu'en VL en accord avec les courbes de variance.

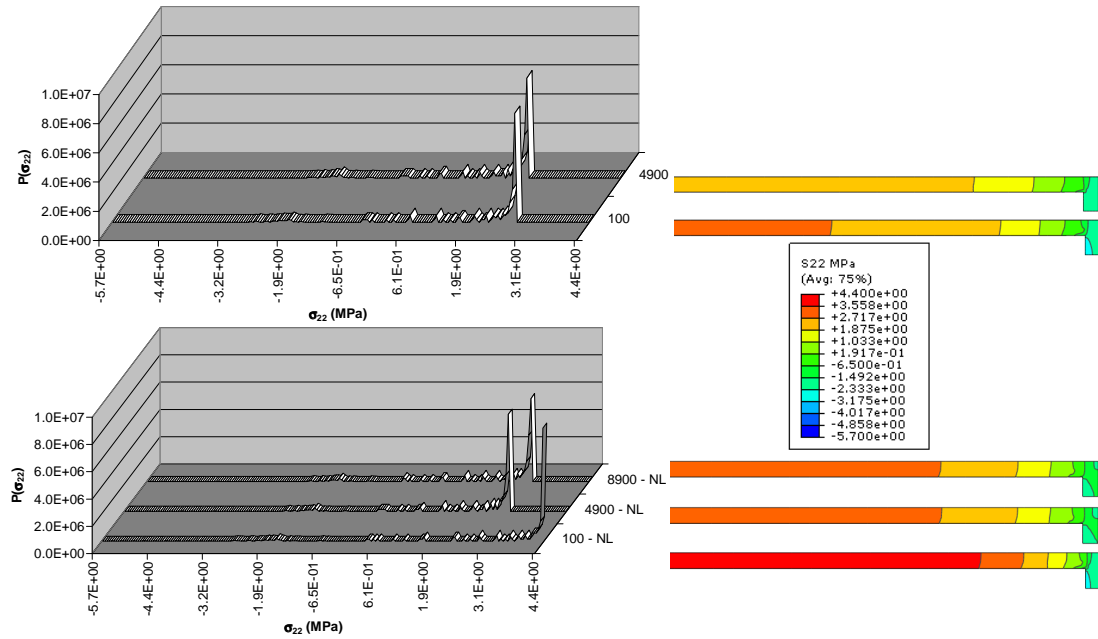


Figure 2.29. Distributions de densité de probabilité et cartographies de la contrainte axiale dans la phase amorphe, aux points de fin de charge des 1er et 25^{ème} cycles en VL (en haut) et des 1er, 25^{ème} et 45^{ème} cycles en VNL (en bas).

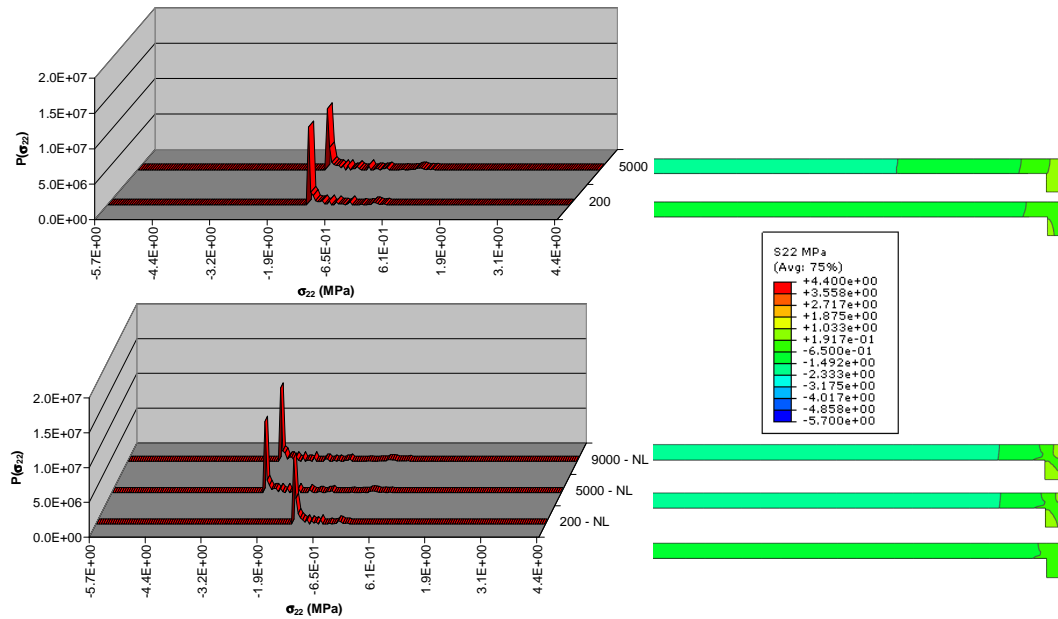


Figure 2.30. Distributions de densité de probabilité et cartographies de la contrainte axiale dans la phase amorphe, aux points de fin de décharge des 1er et 25^{ème} cycles en VL (en haut) et des 1er, 25^{ème} et 45^{ème} cycles en VNL (en bas).

4.2.2. Evolution des réponses moyennes globale et par phase

La Figure 2.31 montre les réponses contrainte/déformation macroscopiques dans l'axe d'extension obtenues en VNL pour les deux chargements « longitudinal » et « transversal ».

La partie basse de la figure compare, pour chacun des chargements, les évolutions des dérivées par rapport au nombre de cycles des contraintes en fins de charge et de décharge, en VNL et VL. Pour ne pas alourdir, sur les Figure 2.32 à Figure 2.34, concernant respectivement la phase cristalline, la phase amorphe et la zone amorphe autour de la lamelle cristalline, seules les évolutions des dérivées des contraintes moyennes seront fournies. Le critère de stabilisation est identique à celui utilisé au paragraphe 3.2.2 en VL : on considère la réponse étudiée comme stabilisée lorsque les deux dérivées (des contraintes moyennes en fins de charge et de décharge) deviennent inférieures à $|0,004|$ MPa. Enfin, le Tableau 2.5 récapitule pour chaque chargement et dans les deux cas (VL et VNL), le nombre de cycles nécessaire à la stabilisation des réponses macroscopique, moyennes par phase et sur la zone réduite d'amorphe.

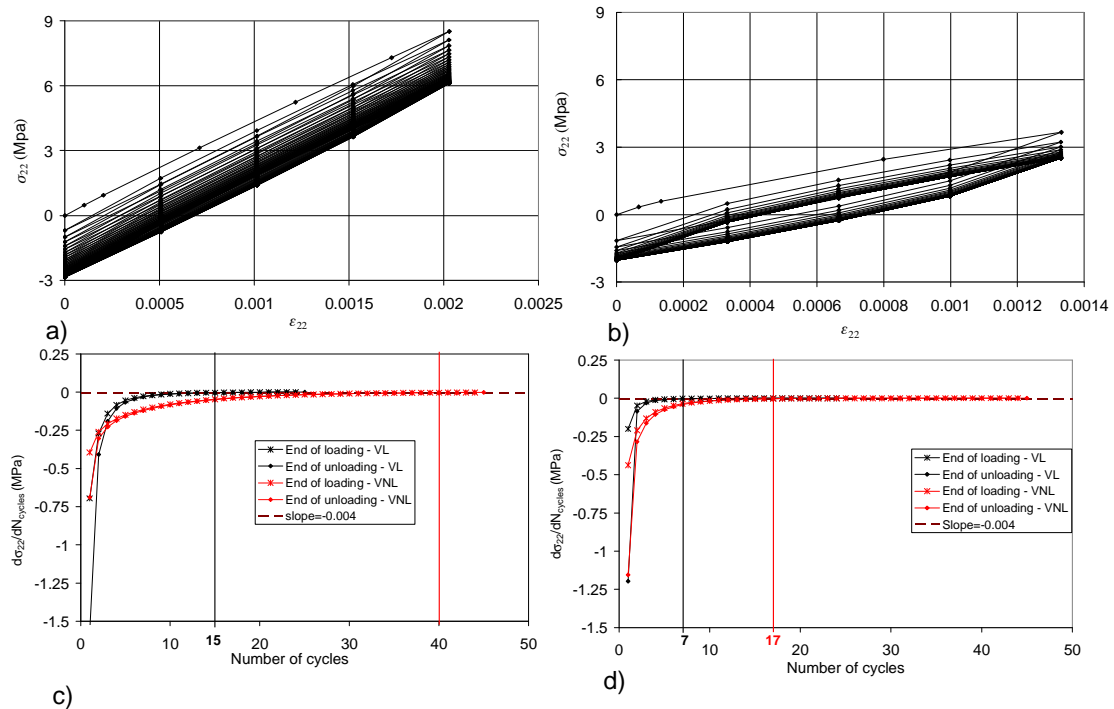


Figure 2.31. Réponses contrainte/déformation macroscopiques en VNL dans la direction d'extension pour le chargement « longitudinal » (a) et le chargement « transversal » (b). Evolutions en VL et VNL des pentes des courbes (contraintes en fins de charge et de décharge – nombre de cycles) pour le chargement « longitudinal » (c) et « transversal » (d).

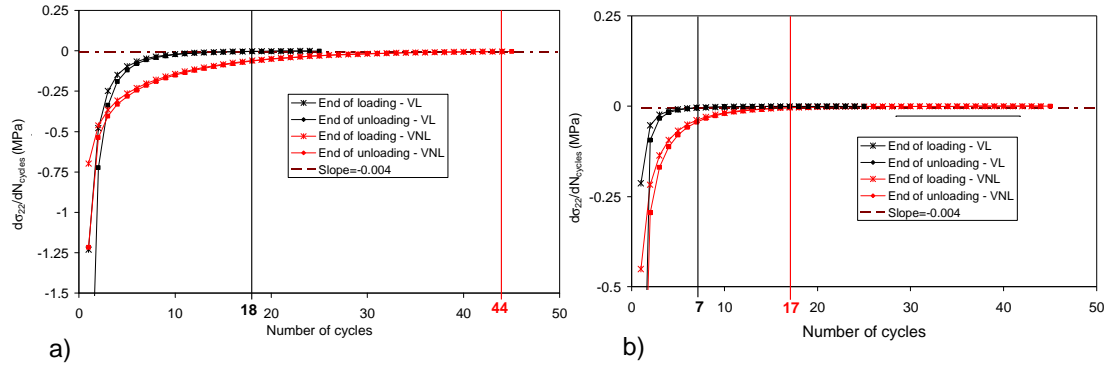


Figure 2.32. Evolutions en VL et VNL des pentes des courbes (contraintes moyennes sur la phase cristalline en fins de charge et de décharge – nombre de cycles) pour les chargements « longitudinal » (a) et « transversal » (b).

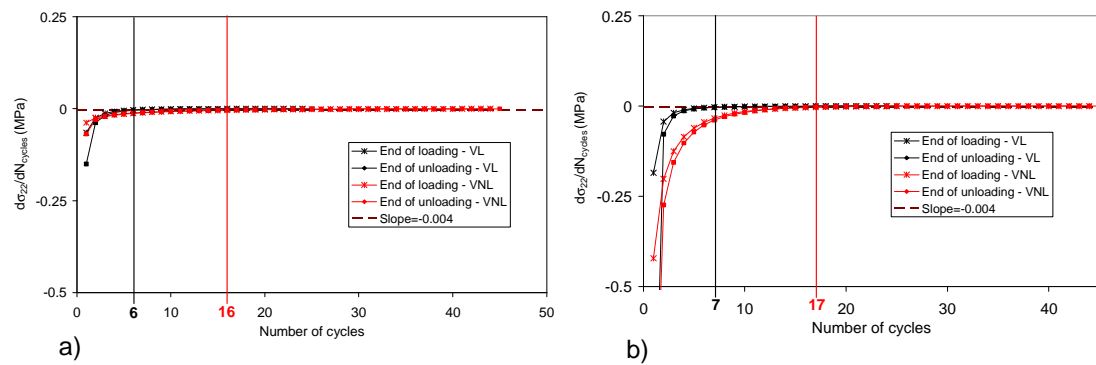


Figure 2.33. Evolutions en VL et VNL des pentes des courbes (contraintes moyennes sur la phase amorphe en fins de charge et de décharge – nombre de cycles) pour les chargements « longitudinal » (a) et « transversal » (b)..

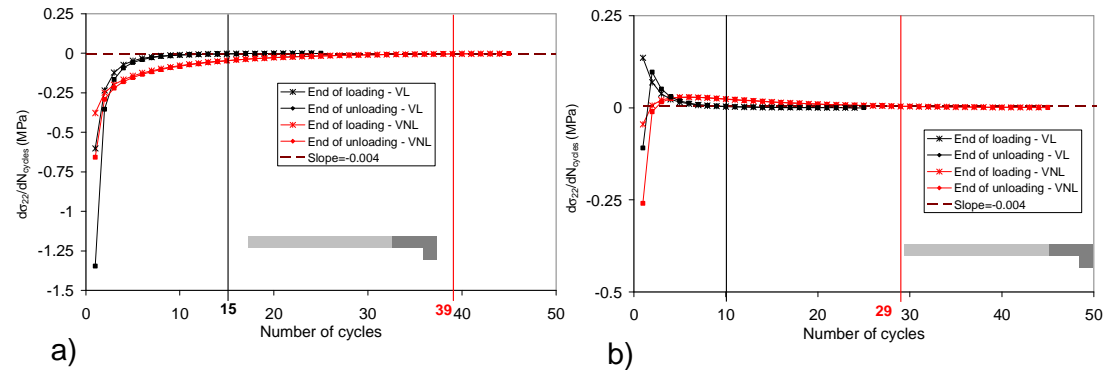


Figure 2.34. Evolutions en VL et VNL des pentes des courbes (contraintes moyennes sur la région en gris foncé en fins de charge et de décharge – nombre de cycles) pour les chargements « longitudinal » (a) et « transversal » (b).

Tableau 2.5. Nombre de cycles assurant la stabilisation des contraintes moyennes macroscopiques, par phase et dans la région amorphe autour de l'extrémité de la lamelle en VL et VNL pour les chargements « longitudinal » et « transversal ».

		Nombre de cycles	
		VL	VNL
Charge ment « longit udinal »	Macroscopique	15	40
	Phase cristalline	18	44
	Phase amorphe	6	16
	Région autour de l'extrémité de la lamelle	15	39
Charge ment « transv ersal »	Macroscopique	7	17
	Phase cristalline	7	17
	Phase amorphe	7	17
	Région autour de l'extrémité de la lamelle	10	29

Pour les deux chargements, la loi viscoélastique non linéaire retenue ici retarde les stabilisations macroscopique et dans toutes les régions locales étudiées. Par contre, les tendances sont logiquement analogues à celles relevées en VL :

-Stabilisations macroscopique et par phase au même nombre de cycles lorsque les niveaux de contrainte moyenne dans les deux phases sont comparables (cas du chargement « transversal »).

- Stabilisation de la réponse moyenne de l'amorphe, puis de la réponse macroscopique, et enfin de la réponse moyenne de la phase cristalline lorsque les niveaux de contrainte moyenne dans cette dernière sont très supérieurs à ceux de l'amorphe (cas du chargement « longitudinal »).

- Pour chacun des chargements, stabilisation de la contrainte moyenne autour de la lamelle cristalline après celle de la contrainte moyenne sur la phase amorphe complète.

Après s'être intéressé à l'influence de la loi de l'amorphe retenue pour l'amorphe sur la notion d'accommodation cyclique (définie ici comme le nombre de cycles nécessaire à la stabilisation selon un critère donné), on peut se poser la question suivante : a-t-on le même cycle stabilisé en VL et VNL ? Pour répondre à cette question, on compare les valeurs des contraintes en fins de charge et de décharge à stabilisation en VL à celles obtenues à stabilisation en VNL. La Figure 2.35 montre les résultats pour les contraintes macroscopiques et moyennes par phase pour les deux chargements.

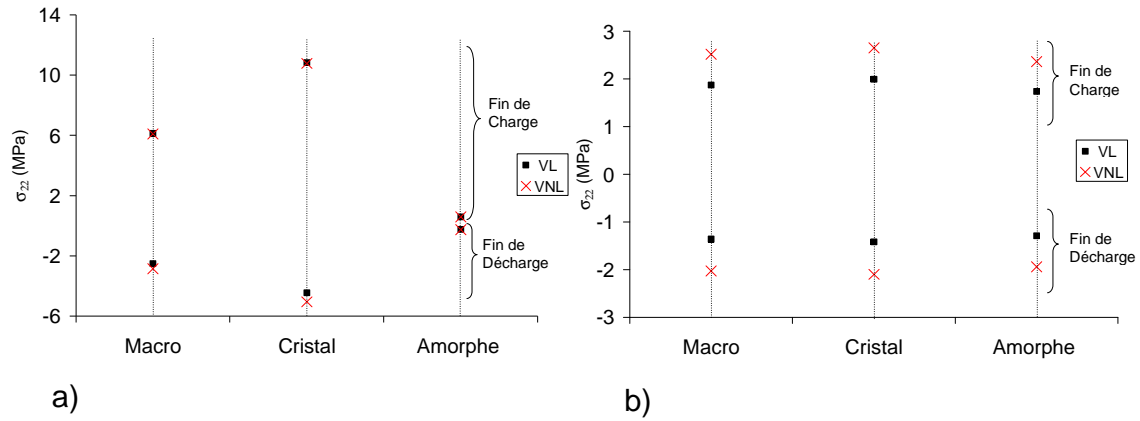


Figure 2.35. Comparaison des contraintes stabilisées en VL et VNL en fins de charge et de décharge (macroscopique et moyennes par phase dans la direction d'extension) pour les chargements « longitudinal » (a) et « transversal » (b).

Tout d'abord dans chacun des deux cas (VL et VNL), les niveaux des contraintes moyennes stabilisées respectent les tendances en cours de chargement : ils sont comparables dans les deux phases et macroscopiquement pour le chargement « transversal », alors que les contraintes macroscopiques sont encadrées par les contraintes moyennes par phase pour le chargement « transversal ».

Pour le chargement « transversal », on constate que les cycles stabilisés ne sont pas identiques en VL et VNL avec une différence d'environ 34% sur les contraintes en fin de charge et de 48% sur celles en fin de décharge, ces chiffres étant identiques pour les deux phases et par suite à l'échelle macroscopique.

En revanche, pour le chargement « longitudinal », les écarts entre les cadres linéaire et non linéaire sont moins marqués avec des valeurs d'environ 2% sur les contraintes en fin de charge et d'environ 13% sur celles en fin de décharge. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que, dans ce cas de chargement, la lamelle élastique participe fortement à la contrainte globale de sorte que la réponse serait moins sensible à la loi viscoélastique affectée à l'amorphe.

Une autre façon d'analyser la réponse à un chargement cyclique est de quantifier l'adoucissement du matériau. A cet effet, on a évalué le rapport suivant :

$$\text{Equation - 2.18.} \quad \text{Adoucissement} = \frac{\sigma_i - \sigma_s}{\sigma_i}$$

où σ_s représente pour la contrainte étudiée la valeur stabilisée en fin de charge et σ_i la valeur au premier cycle de chargement. A titre d'illustration des résultats qui présentent les mêmes tendances pour les deux chargements, la Figure 2.36 synthétise ceux obtenus pour le chargement « transversal ».

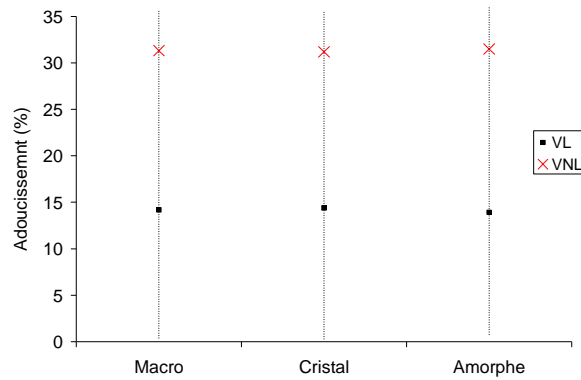


Figure 2.36. Adoucissement des contraintes axiales macroscopiques et moyennes par phase, chargement « transversal ».

Sans surprise, dans les deux cas (VL et VNL), on constate un adoucissement quasi similaire dans les deux phases et macroscopiquement. La loi viscoélastique non linéaire renforce très fortement l'adoucissement du matériau.

5 Conclusions

Le sujet principal dans ce Chapitre concernait la contribution de la phase amorphe sur le comportement global d'un empilement lamellaire simple. Plus précisément, il s'agissait d'étudier les influences respectives du choix du comportement de la phase amorphe (contribution viscoélastique) et des effets de microstructure sur le comportement macroscopique en relaxation et cyclage. L'approche s'est appuyée sur le couplage des simulations numériques avec des outils d'analyse de champs. Le cadre de travail était celui des petites déformations, avec un comportement du cristal considéré élastique linéaire orthotrope, en liaison parfaite avec la partie amorphe. Cette dernière était dotée successivement d'une loi viscoélastique linéaire puis non-linéaire. Par analogie lointaine avec les chargements élémentaires que voient les empilements lamellaires dans le sphérolite, cet empilement lamellaire a été sollicité en « traction » dans la direction des lamelles, perpendiculairement à celles-ci et en cisaillement.

Concernant le premier trajet de charge/décharge avec branches de relaxation et pour le chargement « transversal », dans chacun des deux cas (VL et VNL), les états relaxés vers lesquels tendent les contraintes axiales à l'issue des deux branches paraissent identiques. Cela est observé pour chacune des contraintes moyennes par phase et par suite pour les contraintes macroscopiques (même si leurs convergences en VNL mériteraient d'être confirmées surtout en relaxation). De plus, chacune des contraintes moyennes par phase paraît tendre vers la

même valeur relaxée que l'on soit en VL ou VNL et par suite la contrainte macroscopique aussi. En revanche, la loi viscoélastique non linéaire choisie retarde la stabilisation de l'état d'hétérogénéité de la contrainte axiale dans la phase amorphe (surtout en relaxation), retarde la convergence de chacune des contraintes moyennes par phase et macroscopique (là encore surtout en relaxation) et accentue la dissymétrie des profils.

La notion d'état stabilisé pour un chargement cyclique ne doit pas être confondue avec la notion d'état relaxé (à long terme) telle que définie pour le premier trajet de chargement. La différence vient du fait qu'en relaxation l'état relaxé est directement défini par l'élasticité relaxée de la loi de comportement, alors qu'en cyclage, les temps de relaxation voisins de la période de sollicitation continuent d'être actifs. Ceci suffirait d'ailleurs à contribuer à une différence entre les cycles stabilisés en VL et VNL (des réponses contrainte/déformation moyennes par phase et globale) même si les distributions de modules avaient été choisies identiques pour les deux lois viscoélastiques. En revanche, la loi viscoélastique non linéaire choisie (avec sa distribution propre) retarde la stabilisation de l'état d'hétérogénéité de la contrainte axiale dans la phase amorphe. Elle retarde le moment de la stabilisation de chacune des contraintes axiales moyennes par phase et macroscopique.

Malheureusement, ces retards observés pour les deux trajets ne peuvent pas être directement attribués à la seule non linéarité considérée car les distributions de modules ne sont pas les mêmes pour les deux lois viscoélastiques. Une perspective d'amélioration pour le discernement des effets serait de prendre la même distribution pour les deux lois.

L'orientation de la lamelle par rapport à l'axe d'extension joue un rôle prépondérant sur les mécanismes de relaxation comme sur ceux d'accommodation cyclique et ce indépendamment de la loi de l'amorphe. En effet que l'on soit en VL ou VNL, pour le chargement transversal, les deux phases contribuent de manière similaire à l'évolution de la contrainte axiale macroscopique (les contraintes moyennes par phase étant comparables en cours de chargement). Aussi, les valeurs à long terme des contraintes moyennes par phase et macroscopiques sont identiques pour le premier trajet de chargement et les stabilisations de ces mêmes contraintes se font au même nombre de cycles pour le second trajet. Au contraire, pour le chargement longitudinal, la contrainte moyenne dans la phase cristalline est très supérieure à celle de la phase amorphe. Par suite pour le trajet cyclique, les stabilisations ne sont plus simultanées (i.e. au même nombre de cycles). Le fait que la lamelle influence de manière prépondérante la contrainte macroscopique pourrait peut être aussi être à l'origine de la moindre grande sensibilité des cycles stabilisés à la loi viscoélastique de l'amorphe.

Les hétérogénéités dans la phase amorphe sont induites par l'acuité de la lamelle cristalline. Elles concernent aussi bien les niveaux de contraintes que la nature même de l'état de contraintes, état d'autant plus complexe que l'on se rapproche de l'extrémité de la lamelle. Que l'on soit en VL ou en VNL, l'état d'hétérogénéité de la contrainte axiale dans la phase amorphe diminue, respectivement augmente, en relaxation, respectivement en anti-relaxation. En cyclage, l'état d'hétérogénéité diminue en fin de charge, respectivement augmente en fin de décharge. Dans la majorité des cas, il continue à évoluer après stabilisation de la contrainte moyenne sur la phase amorphe et même macroscopique. Cela souligne en particulier que l'on peut avoir deux états contrainte/déformation macroscopiques parfaitement identiques à deux instants différents et pourtant des distributions de contraintes continuant d'évoluer. Par ailleurs, un état macroscopiquement relaxé ne correspond pas à un champ homogène dans la phase amorphe.

Ainsi à l'échelle de l'empilement lamellaire les hétérogénéités existent et peuvent être non négligeables. Etant donné les résultats de la littérature (e.g. Moulinec et Suquet 2003), il paraît difficilement envisageable de faire l'économie d'un indicateur de ces hétérogénéités dans un modèle d'homogénéisation non linéaire. On notera que ce type d'hétérogénéité n'a pas la même origine que celle issue de la distinction d'une phase amorphe mobile et d'une phase rigide par le biais de comportements respectifs différents. Aussi, indépendamment de la faisabilité, il est possible qu'un modèle d'homogénéisation doive prendre en compte les deux sources.

De façon plus générale, une comparaison aux résultats expérimentaux pose la question de l'extrapolation des conclusions de ce chapitre à une microstructure réelle. Le premier point concerne la forme des lamelles et notamment de leur extrémité. Les hétérogénéités de contraintes issues d'une acuité très prononcée telle que considérée ici seraient vraisemblablement atténuées pour une extrémité plus arrondie. Mais en contre partie, une lamelle plus réaliste ne serait pas plane et présenterait une forme plus complexe qui augmenterait sans doute aussi l'hétérogénéité des champs. Le second point concerne l'orientation spatiale des lamelles. La réponse effective d'un polymère semi-cristallin dépend en effet de la contribution de lamelles orientées de manière variable par rapport à l'axe de chargement. Cela signifie que les empilements lamellaires au sein d'un sphérolite sont chargés de manière différente et à des vitesses différentes. Ici, même d'un point de vue qualitatif, les chargements considérés ne sont que partiellement représentatifs des chargements réels in situ. Néanmoins, des effets de l'orientation la lamelle par rapport à l'axe d'extension ont pu être identifiés. De plus, déjà pour la microstructure très simplifiée, mono

orientée, considérée, certains effets comme la dissymétrie des cinétiques de relaxation et d'anti-relaxation ou encore l'adoucissement cyclique ont pu être mis en évidence et ce même en viscoélasticité linéaire.

Par contre, on ne retrouve pas des valeurs à long terme des contraintes axiales macroscopiques franchement différentes à l'issue des branches de relaxation et d'anti-relaxation même avec la loi viscoélastique non linéaire. Dans une microstructure sphérolitique réelle, outre la désorientation des lamelles, des branchements existent entre elles et favoriseraient les hétérogénéités. Les cinétiques de relaxation et d'anti-relaxation pourraient s'en trouver ralenties, phénomène qui ne manquerait pas d'être accentué pour un comportement d'amorphe non linéaire. Enfin, le comportement viscoélastique du polymère réel inclue une distribution de temps de relaxation pour laquelle les temps plus grands sont inaccessibles expérimentalement. Cette partie non relaxée pourrait contribuer à la différence entre les valeurs de contrainte macroscopique à longs termes atteints après relaxation et anti-relaxation (non détectée ici). D'autres mécanismes pourraient aussi être impliqués, comme par exemple la rotation des cristallites ou encore la plasticité et les processus d'endommagement à l'intérieur des cristallites. Ces aspects n'ont pas été pris en compte.

La simulation d'un assemblage de plusieurs empilements avec différentes orientations permettrait déjà de progresser dans l'analyse. A plus long terme, les investigations devront aussi être faites sur des microstructures plus complexes, plus proches de la microstructure sphérolitique réelle en intégrant en particulier les spécificités de cœur.

Chapitre III

Mesures multi-échelles de champs cinématiques

1 Introduction

La compréhension du comportement local de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins présente de nombreuses difficultés, en particulier la caractérisation expérimentale des mécanismes de déformation à l'échelle de leur microstructure reste un verrou majeur à lever.

Une approche intéressante est l'application de la technique de corrélation d'images numériques CIN in-situ dans le MEB pour effectuer des mesures de champs à l'échelle de la microstructure. Cette extrapolation de la technique de CIN n'est pas triviale, étant donné que ce sont des matériaux non conducteurs et que leur relaxation naturelle complique la capture d'images de qualité.

Dans ce chapitre, on cherche à comprendre les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins grâce à des mesures de champs cinématiques à différentes échelles. L'échelle de mesure minimale atteinte ne permet pas d'accéder au comportement de la phase amorphe, mais correspond à l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire à l'échelle sphérolitique.

Les mesures de champs ont donc été réalisées sur deux polymères semi-cristallins : le PP et le LLDPE, en utilisant la technique de CIN à l'échelle macroscopique (sur table), et à l'échelle mésoscopique (in situ sous MEB). Pour pouvoir effectuer ces mesures, un mouchetis a été déposé à la surface des échantillons : à l'échelle macroscopique, ce mouchetis présente une taille de grain moyenne d'environ $7\mu\text{m}$, et à l'échelle mésoscopique une taille de grain moyenne d'environ 200nm . Pour pouvoir relier les mesures de champs ainsi obtenues à la microstructure observée sous le mouchetis, une technique spécifique de repérage sur les échantillons a été développée.

Le présent chapitre se compose de sept grandes parties. Dans un premier temps, les matériaux objets de l'étude sont présentés et caractérisés expérimentalement (paragraphe 2). Dans le paragraphe 3, le principe de la technique de DIC est expliqué. Le paragraphe 4 est dédié à l'étude du comportement macroscopique des deux matériaux. L'application de la technique de DIC à l'échelle de la microstructure des polymères semi-cristallins sous MEB est détaillée dans le paragraphe 5. Les résultats des mesures de champs de déformation à l'échelle mésoscopique sont présentés et discutés dans le paragraphe 6. La connexion entre les échelles macroscopique et mésoscopique est discutée dans le paragraphe 7. Finalement dans le paragraphe 8, les conclusions sont formulées.

2 Matériaux étudiés : LLDPE, PP

Le choix des matériaux étudiés s'est porté sur des polymères semi-cristallins de la famille des polyoléfines. Le premier, le « Linear Low Density Polyethylene » (LLDPE), a été choisi pour sa difficulté de cristallisation. En effet, sous certaines conditions de mise en œuvre, il présente une microstructure particulière constituée de lamelles cristallines dispersées. Toutefois, les échantillons sur lesquels nous avons réalisé les mesures de champ ont dû subir un traitement thermique de stabilisation qui a conduit finalement à une microstructure sphérolitique classique, avec des sphérolites de petite taille. Le second matériau choisi est le Polypropylène (PP), sur lequel de nombreuses études avaient déjà été réalisées au laboratoire ((Lam 2004), (De Almeida 2007)) et pour lequel les techniques de préparation avaient déjà été éprouvées. Le PP utilisé est constitué de sphérolites de grandes tailles. Ainsi, il nous sera possible d'effectuer une comparaison entre les résultats obtenus sur deux polymères avec des tailles de sphérolites très différentes.

Dans le présent paragraphe, dans un premier temps, les méthodes d'obtention des éprouvettes sont expliquées. Puis les deux matériaux sont caractérisés en termes de propriétés calorimétriques à partir des essais d'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ensuite leur microstructure est analysée à partir des observations MEB.

2.1. Obtention des échantillons

Obtention des micro-éprouvettes

Les méthodes d'obtention des échantillons sont différentes pour les deux matériaux étudiés, étant donné qu'ils ont été fournis sous une forme différente. Le LLDPE ENGAGE-8480 provenant de Dow Industries a été gracieusement fourni par R. Séguéla sous la forme de granulés (voir Figure 3.1-(a)). Le polypropylène fortement isotactique a été fourni par la société Goodfellow sous la forme d'une plaque calandree de 3 mm d'épaisseur (voir Figure 3.1-(b)).

Pour obtenir des plaques de LLDPE à partir des granulés fournis, un moule en aluminium a été conçu et développé (voir Figure 3.2). Les traitements thermiques ont été effectués dans une enceinte thermique Thethys Fisherbrand. Les plaques ont été obtenues selon la procédure suivante :

- Préchauffage jusqu'à 180°C du moule préalablement revêtu avec du papier sulfurisé.
- Remplissage avec des granulés de LLDPE.
- Maintien à 180°C pendant 5 minutes, jusqu'à ce que les grains soient complètement fondus.
- Démoulage et refroidissement à la température ambiante.

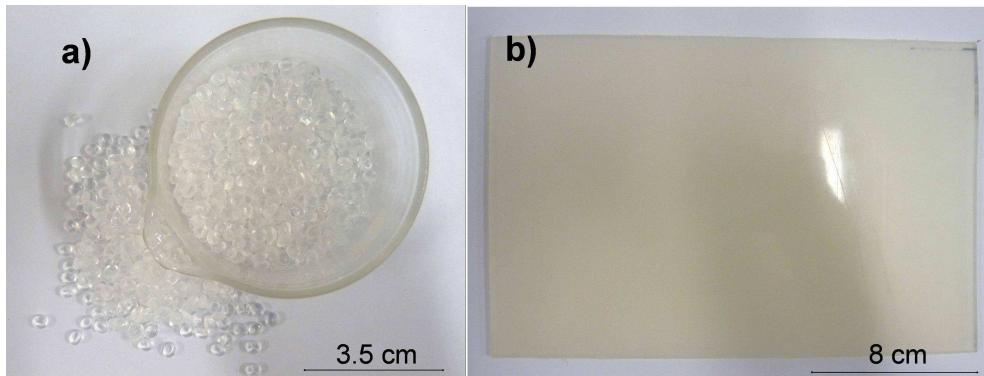


Figure 3.1. (a) LLDPE : granulés fournis ; (b) PP : plaque fournie.

Cette procédure manuelle d'obtention des plaques de LLDPE est dépendante de plusieurs facteurs : la température ambiante de la salle, la disposition des granulés dans le moule, le positionnement du papier sulfurisé, etc.... Par exemple, comme la température de la salle n'était pas contrôlée, et que le temps pour retirer la plaque du moule était difficilement reproductible, le refroidissement de la plaque pouvait se faire plus ou moins rapidement. D'autre part, une mauvaise disposition des grains dans le moule pouvait provoquer l'existence de vides dans la plaque ; de même, une mauvaise disposition du papier sulfurisé pouvait engendrer l'existence de défauts sur la surface de la plaque. Le plus grand soin a donc été apporté à l'élaboration de ces échantillons afin d'obtenir un matériau aussi parfait que possible.

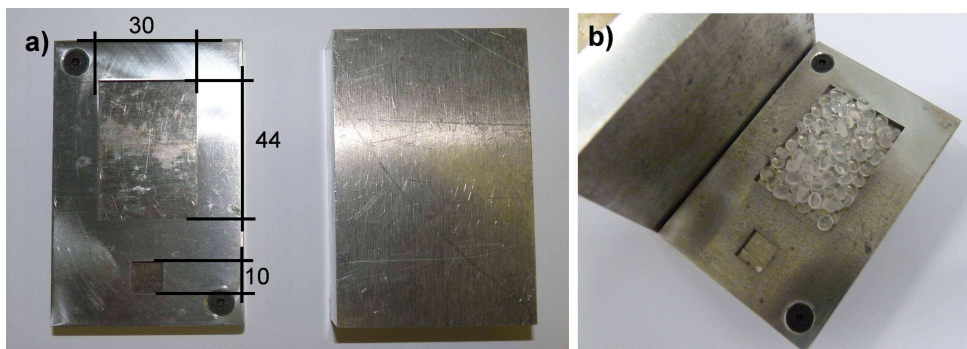


Figure 3.2. Moule utilisé pour réaliser les plaques de LLDPE à partir des granulés (a), dépôt des granulés dans le moule (b) [dimensions en mm].

En ce qui concerne le traitement thermique de post-cuisson, les plaques de LLDPE ont ensuite été mises à recuire à 75°C. L'objectif de ce recuit est de favoriser la croissance des lamelles cristallines et de stabiliser le matériau sous le faisceau du MEB, comme il sera expliqué ultérieurement. Deux temps de recuit ont été testés : 24h ou 48h.

Les micro-éprouvettes de traction ont ensuite été usinées dans les plaques de PP et de LLDPE selon la géométrie indiquée sur la Figure 3.3-(a). Cette géométrie a été dictée par la géométrie de la micro-machine de traction utilisée pour tenir compte de la taille de la chambre du MEB. En ce qui concerne l'usinage des échantillons, pour le PP, les éprouvettes ont été usinées dans la direction d'extrusion de la plaque. Pour le LLDPE, étant donné que la quantité de matière disponible était limitée, les éprouvettes ont été usinées de façon à optimiser la découpe des plaques. Les dimensions de ces micro-éprouvettes de traction et la souplesse du LLDPE ont engendré des difficultés d'usinage. Un exemple des échantillons obtenus après découpe est présenté Figure 3.3-(b).

Après usinage, les échantillons obtenus ont l'épaisseur des plaques d'origine (3mm pour le PP et 2 mm pour le LLDPE). L'épaisseur de chaque échantillon a donc ensuite été réduite à 1mm par polissage. Ainsi, une éventuelle différence de microstructure en surface induite par des effets de nucléation sur la paroi, est évitée.

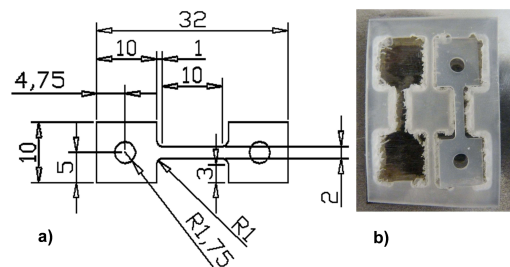


Figure 3.3. (a) Géométrie de la micro-éprouvette de déformation, d'épaisseur 1mm (Dimensions en mm) ; (b) micro-éprouvettes de LLDPE brutes après usinage.

Préparation de l'état de surface

Après l'obtention des micro-éprouvettes de traction, une préparation de surface est nécessaire pour pouvoir visualiser la microstructure de ce type de matériaux sous MEB. La préparation de la surface consiste en deux opérations indépendantes : polissage au micron suivi d'une attaque chimique.

Après le polissage au micron, afin de révéler la microstructure du matériau, une attaque chimique oxydante est nécessaire. Cette attaque chimique consiste à éliminer préférentiellement la phase amorphe présente entre les lamelles cristallines en surface afin de produire un contraste topographique suffisant pour l'observation par MEB. La solution

d'attaque chimique est la même que celle utilisée par Addiego dans ses travaux pour le HDPE (Addiego 2006). Cette solution consiste en un mélange d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 (98%), d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (85%) et de permanganate de potassium $KMnO_4$, dont les proportions pour les deux matériaux sont données dans le Tableau 3.1. Cette solution d'attaque chimique nécessite une exécution minutieuse : avant de mélanger les deux acides, il faut les refroidir dans un bain d'eau avec des glaçons, puis il faut s'assurer que le mélange est bien froid pour éviter une réaction exothermique violente. Il faut aussi s'assurer que tout le matériel est bien nettoyé pour éviter la contamination de la solution par des particules organiques. A la fin de la procédure, il faut obtenir une solution vert foncé et non rose-violet, ce qui serait la conséquence d'une réaction avec des particules organiques. Une fois obtenue la solution d'attaque chimique, il faut immerger les échantillons dans la solution pendant cinq jours pour le PP. Pour attaquer le LLDPE, des tests ont été effectués avec différents temps d'attaque, et finalement le temps d'attaque optimal a été obtenu après 6 h d'immersion. Suite à l'attaque, les échantillons sont rincés de manière méthodique comme expliqué en annexe (voir annexe C).

Tableau 3.1. Pourcentage massique de chaque composante de la solution d'attaque pour les deux matériaux.

	H_2SO_4 (98%)	H_3PO_4 (85%)	$KMnO_4$
PP	68,01	31,60	0,39
LLDPE	65,80	32,90	1,30

La réussite de l'attaque chimique dépend de plusieurs facteurs comme par exemple la température ambiante de la salle. En effet, il a été observé que les résultats de l'attaque chimique sont différents en hiver et en été, avec une attaque plus ou moins intense. Une attaque trop forte peut provoquer l'apparition d'artefacts à la surface des échantillons. La vitesse du mélangeur est également un des facteurs pouvant influencer la puissance de l'attaque chimique. Donc, même s'il était possible d'obtenir une solution d'attaque reproductible, il était beaucoup plus délicat d'obtenir l'état de surface souhaité.

2.2. Caractéristiques calorimétriques

Pour mesurer les caractéristiques calorimétriques comme la température de fusion (T_f), la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c), ainsi que le taux de cristallinité (X_{cm}), des essais de DSC ont été effectués sur les deux matériaux. Les caractéristiques calorimétriques ont été obtenues en utilisant une DSC standard de type TA-

2920 (Figure 3.4) refroidie à l'azote liquide. La vitesse de chauffage et de refroidissement choisie est de 10 °C/min.

Les essais ont été réalisés sur le LLDPE recuit pendant 24 et 48 heures, pour observer l'effet des deux recuits sur la distribution cristalline. Pour ce matériau, comme l'objectif était uniquement de vérifier l'évolution de la cristallinité, la T_g n'a pas été mesurée. Pour le PP, les essais ont été effectués sur le matériau vierge.



Figure 3.4. DSC de type TA-2920 refroidie à l'azote liquide, utilisée pour les deux matériaux.

LLDPE

Les thermogrammes de DSC obtenus pour les échantillons de LLDPE soumis à un recuit de 24 et 48 heures à 75°C sont présentés sur la Figure 3.5. La forme du pic de fusion obtenu pour le LLDPE recuit pendant 24 heures montre l'existence de plusieurs colonies de cristaux avec différentes épaisseurs. Après un recuit pendant 48 heures, les différentes colonies de cristaux diminuent et la taille des cristaux tend à s'homogénéiser vers une plus grande taille.

Les caractéristiques calorimétriques mesurées sur les deux éprouvettes de LLDPE sont listées dans le Tableau 3.2. Les températures de fusion et de cristallisation ne changent presque pas avec le temps de recuit. En ce qui concerne le taux de cristallinité, il a été obtenu à partir du thermogramme (Figure 3.5) en extrapolant la ligne de base et en prenant pour enthalpie de fusion du PE 100% cristallin la valeur de 287 J/g (Wunderlich 1976). L'évolution du taux de cristallinité avec le temps de recuit est également presque négligeable. Donc, en ce qui concerne le temps de recuit, les différences constatées par DSC étant presque négligeables entre les deux recuits, le choix se reporte sur le recuit le plus court : 24h. De plus, on peut voir dans le Tableau 3.2, que la valeur du taux de cristallinité mesuré (voisin de 35%) met en évidence l'existence d'une microstructure cristalline faiblement développée.

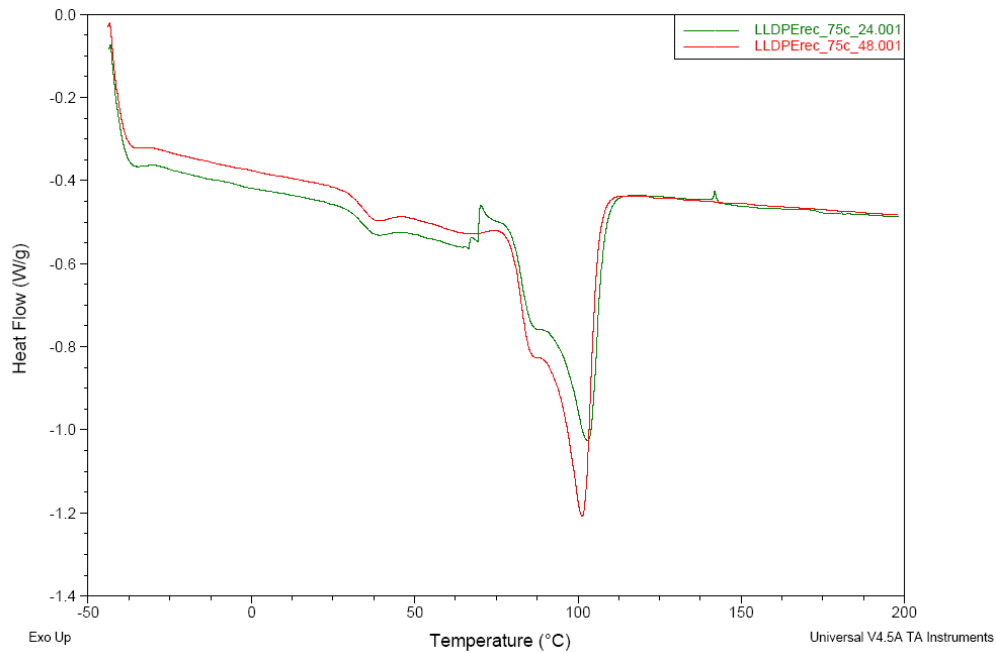


Figure 3.5. Thermogrammes de DSC obtenus pour le LLDPE recuit pendant 24 et 48 heures à 75°C.

Tableau 3.2. Résultats de DSC obtenus sur le LLDPE recuit 24h ou 48h à 75°C.

Eprouvette	T_f (°C)	T_c (°C)	X_{cm} (%)
LLDPE Recuit 24h	102,9	80,5	32,5
LLDPE Recuit 48h	101,3	81,15	36,8

Polypropylène

Le thermogramme obtenu pour le PP dans les mêmes conditions est présenté dans la Figure 3.6.

L'observation du thermogramme montre un pic de fusion bien défini ce qui correspond à l'existence d'une faible variabilité des types de cristaux. En ce qui concerne les caractéristiques calorimétriques, elles sont listées dans le Tableau 3.3. Les températures caractéristiques sont du même ordre que celles trouvées dans la littérature. En comparaison avec le LLDPE, les températures caractéristiques sont supérieures. Le taux de cristallinité a été calculé en utilisant une enthalpie de fusion du PP 100 % cristallin de 149J/g (Poussin 1995). La valeur du taux de cristallinité est de 62.1%, soit environ 1,8 fois supérieure à celle mesurée sur le LLDPE. Le PP présente donc une microstructure majoritairement cristalline, ce qui correspond à une microstructure avec des sphérolites bien développés et des lamelles cristallines épaisses.

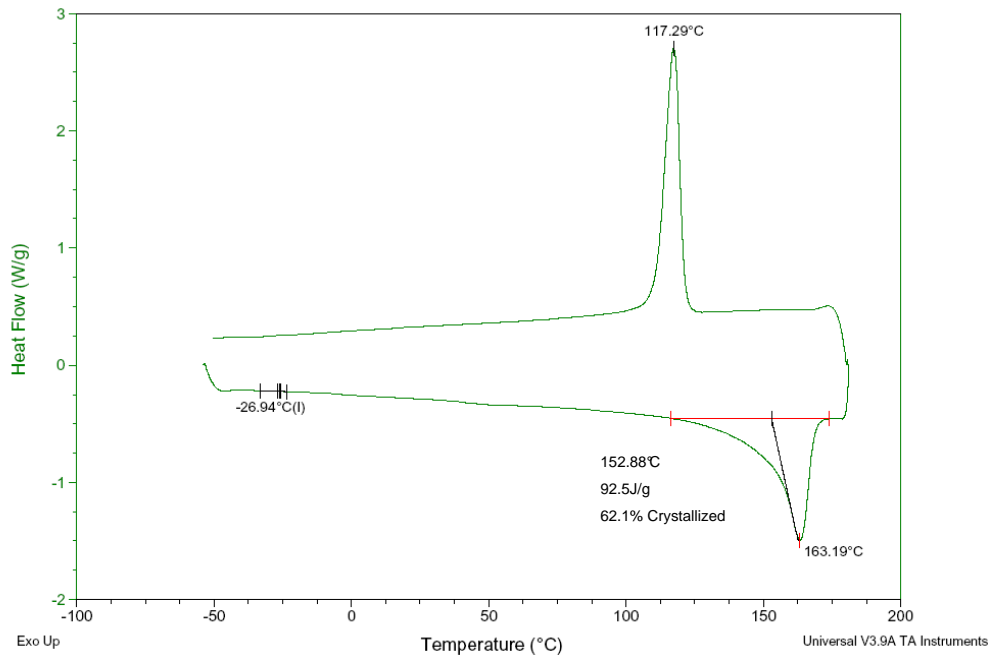


Figure 3.6. Thermogramme de DSC obtenu pour le PP vierge.

Tableau 3.3. Résultats de DSC obtenus sur le PP vierge.

Désignation	T_g (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	X_{cm} (%)
PP vierge	-27,0	163,2	117,3	62,1

Les différences constatées entre les températures caractéristiques des deux matériaux démontrent l'existence d'une différence entre les comportements des deux matériaux à la température ambiante. De plus, ces deux matériaux présentent des taux de cristallinité très différents, et donc des microstructures différentes. Les deux matériaux choisis vont donc nous permettre d'étudier deux polymères thermoplastiques semi-cristallins très différents. La microstructure des deux matériaux va être analysée plus en détail dans le paragraphe suivant.

2.3. Caractéristiques microstructurales

Ce paragraphe est dédié à l'analyse de la microstructure de ces deux matériaux à partir d'observations au MEB. Pour le PP, les images MEB ont été prises sur le matériau vierge. Pour le LLDPE, la microstructure a été analysée tout d'abord sur le matériau non recuit, puis sur le matériau recuit à 75° pendant 24h, dans le but d'observer l'évolution de la microstructure avec le recuit. Les micrographies de la microstructure des trois matériaux sont présentées dans la Figure 3.7.

La première constatation est que le LLDPE non recuit présente une microstructure non sphérolitique, différente des microstructures observées dans le LLDPE recuit et dans le PP.

En effet, la microstructure du LLDPE non recuit présente des empilements de lamelles de différentes orientations (voir Figure 3.7-(a)), alors qu'après recuit, des structures sphérolitiques sont observables (voir Figure 3.7-(b)). En ce qui concerne la taille, les empilements du LLDPE non recuit présentent une dimension moyenne des zones cristallines proche de celle du matériau recuit, 8,6 μm et 9,3 μm respectivement.

Dans le cas du PP (Figure 3.7-(c)) la microstructure est constituée de sphérolites de grande taille et bien formés, avec un diamètre moyen d'environ 60 μm , ce qui confirme les caractéristiques mesurées par DSC.

La microstructure des deux matériaux présente des échelles très différentes, la structure sphérolitique du PP étant 6 fois plus grande que celle observée dans le LLDPE.

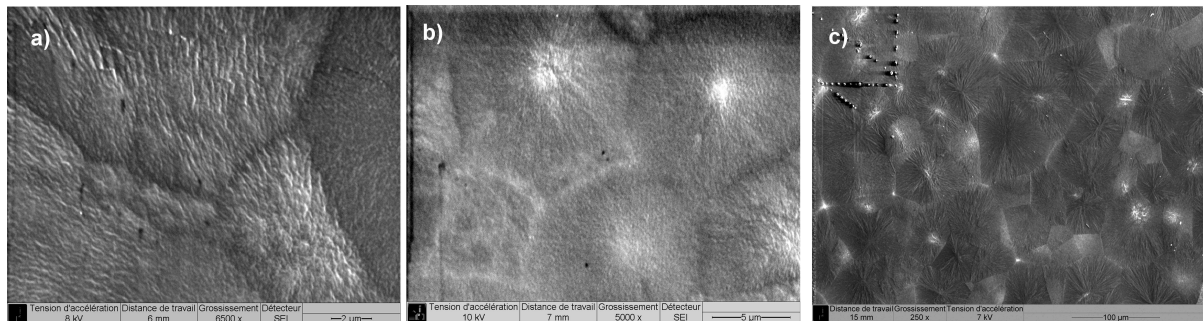


Figure 3.7. Microstructure observée au MEB dans les deux matériaux: LLDPE état vierge (a) LLDPE recuit à 75°C pendant 24h (b) et PP état vierge (c).

La microstructure des matériaux étudiés étant maintenant connue, nous allons nous intéresser à leur comportement mécanique. Pour cela, nous avons besoin de la technique de mesure des déformations par corrélation d'images numériques, qui va être décrite dans le paragraphe ci-après.

3 Principe de mesure par Corrélation d'Images Numériques

La méthode de corrélation d'images numériques en lumière blanche a pour base le même principe que la méthode de granularité laser. La différence se trouve dans le fait que pour la CIN le champ de grains à la surface de l'échantillon ne provient pas d'un phénomène de diffraction, mais est vraiment déposé sur la surface de l'échantillon.

Cette méthode se déroule de la manière suivante :

- Préparation de la surface de l'éprouvette par projection d'un mouchetis noir et blanc afin d'obtenir des motifs aléatoires ;

- Enregistrement numérique de l'image de la surface de l'éprouvette dans un état de référence (T_0) ;
- Enregistrement de l'image de la surface de l'éprouvette dans un état déformé ;
- Détermination, en tout point de la surface de l'éprouvette, du vecteur déplacement correspondant. Le dépouillement est fait en utilisant le logiciel GRANU®;
- Calcul des déformations à partir du champ expérimental des déplacements en utilisant le module de dérivation d'ABAQUS®.

Le dépouillement est fait en utilisant le principe de Burch et Tokarski (Burch & Tokarski 1968), comme annoncé précédemment dans le Chapitre 1. Les vecteurs de déplacement sont déterminés en comparant les deux images. L'utilisation d'un logiciel développé au sein du laboratoire, GRANU®, permet de dépouiller les images numériques du mouchetis par intercorrélation directe, en maîtrisant l'ensemble des paramètres métrologiques.

Sur les images numériques enregistrées, l'utilisateur choisit un ensemble de «points» où il souhaite faire une mesure. Cet ensemble est adapté au type d'échantillon étudié. Chacun de ces «points» de mesure correspond à une petite fenêtre de l'image de N^2 pixels. Chaque fenêtre devra contenir un nombre de motifs aléatoires suffisant pour être unique dans le champ de l'image. En considérant sur la première image un point P de coordonnées (x_p, y_p) , la fenêtre correspondante f_p se compose d'un ensemble de pixels de coordonnées (x_{p+i}, y_{p+j}) , i et $j \in [-N/2, N/2]$. Chacun de ces pixels présente un niveau de gris noté $I_{fp}(x_{p+i}, y_{p+j})$. Le calcul s'effectue par corrélation entre la fenêtre f_p et des fenêtres f_M extraites de la seconde image, centrées sur le point M de coordonnées (x_{p+u_M}, y_{p+v_M}) . Le vecteur déplacement du point P entre les deux images en question est déterminé en maximisant le coefficient de corrélation entre f_p et f_M (Equation - 3.1). Les coordonnées du point M correspondant seront alors (x_{p+u_p}, y_{p+v_p}) , où u_p et v_p sont les composantes du vecteur déplacement recherché.

$$\text{Equation - 3.1.} \quad C_P(M) = \frac{C_i(f_P, f_M)}{\sqrt{C_a(f_P)} \cdot \sqrt{C_a(f_M)}}$$

où C_i et C_a représentent respectivement les fonctions d'intercorrélation et d'autocorrélation définies par :

$$\text{Equation - 3.2.} \quad C_i(f_P, f_M) = \sum_{i=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} I_{f_P}(x_P + i, y_P + j) \cdot I_{f_M}(x_P + i + u_M, y_P + j + v_M)$$

$$\text{Equation - 3.3.} \quad C_a(f_Q) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} I_{f_Q}(x_Q + i, y_Q + j) \cdot I_{f_Q}(x_Q + i, y_Q + j)$$

où Q est un point de coordonnées (x_Q, y_Q) .

Notations :

- (X, Y) : repère dans le plan de l'éprouvette.
- (x_Q, y_Q) : coordonnées en pixels du point Q dans l'image de la surface de l'éprouvette.
- f_Q : fenêtre élémentaire extraite de l'image autour du point Q.
- N : longueur d'un côté de la fenêtre élémentaire.
- $I_{f_Q}(x, y)$: intensité (en niveau de gris) du pixel de coordonnées (x, y) .
- $C_P(M)$: coefficient de corrélation normé, entre les fenêtres f_P et f_M .
- C_i et C_a : fonctions d'intercorrélation et d'autocorrélation.
- u_P, v_P : composantes du vecteur déplacement du point P entre deux états de chargement.

Pour calculer le déplacement au k-ième point de mesure (P_k), le logiciel recherche de façon systématique (couronne par couronne) autour de P_k un point M_i , qui se trouve décalé de d_{k-1} , déplacement mesuré au point précédent. GRANU® effectue différents tests et vérifie si le pic de corrélation déterminé est correct.

Le déplacement est obtenu par interpolation parabolique de la fonction de corrélation, déterminée sur un quadrillage de 5^2 ou 7^2 pixels autour du maximum du pic (voir Figure 3.8). Dans le présent travail, un quadrillage de 5^2 pixels est utilisé, on détermine les paramètres de la parabole en utilisant la méthode des moindres carrés pour approcher le pic calculé du pic expérimental. Cette méthode d'interpolation simple est suffisante pour nous permettre d'avoir une sensibilité sub-pixel. Les champs de déformations (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{xy} et $\epsilon_{\text{VonMises}}$) sont obtenus en utilisant les modules d'intégration et de dérivation du code d'éléments finis ABAQUS®. Le maillage est calqué sur l'ensemble des points de mesure, et la valeur du déplacement mesuré par corrélation est imposée en chaque nœud du maillage.

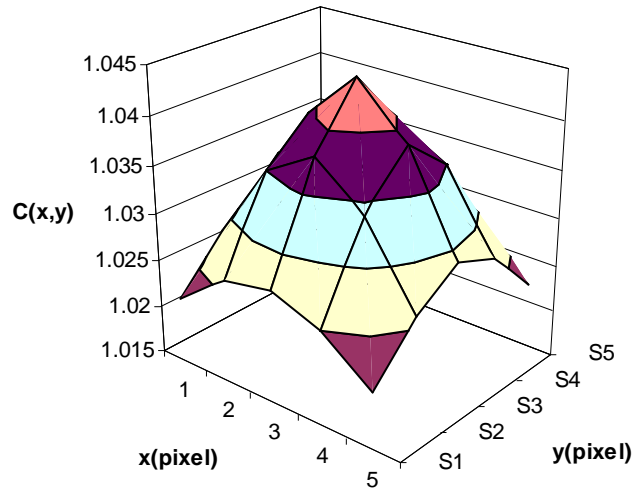


Figure 3.8. Pic de corrélation obtenu par autocorrélation de l'image à T0 pour le PP.

Avec l'augmentation du niveau de déformation, la corrélation entre l'image initiale à T_0 et l'image actuelle à T_n devient de plus en plus difficile. Cette difficulté vient du fait qu'avec le niveau de déformation, les grains de l'image actuelle sortent de la zone de recherche. La solution à ce problème est de prendre comme image de référence l'image précédente à T_{n-1} . Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un maillage adaptatif, i.e. de déplacer les coordonnées des points de mesure de la valeur du déplacement mesuré entre l'image initiale et l'image à T_{n-1} . Cette méthode a été appliquée en utilisant un script Python développé au laboratoire.

Lors des essais de traction que nous avons réalisés, l'axe x est noté 1, axe de traction, et l'axe y est noté 2. Les premiers essais ont été effectués à l'échelle macroscopique.

4 Comportement mécanique macroscopique

L'objectif dans ce paragraphe est d'évaluer le comportement macroscopique des deux matériaux étudiés : LLDPE après recuit à 75°C pendant 24h et PP. Deux micro-éprouvettes avec la géométrie présentée Figure 3.3 ont été sollicitées en traction en utilisant le montage optique-mécanique de la Figure 3.9. Pour le suivi des déformations, la technique de CIN a été utilisée et la force a été mesurée en utilisant une cellule de charge de 650N.

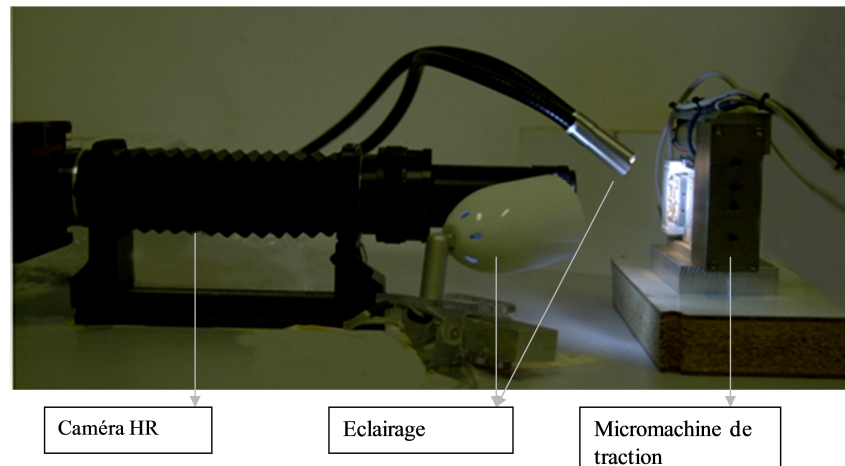


Figure 3.9. Montage optique-mécanique utilisé pour les essais de traction sur table.

Le montage est constitué d'une caméra numérique de haute résolution de 4011x2681 pixels, avec une ouverture $N=5,6$. La caméra est placée face à l'échantillon qui est éclairé par trois sources de lumière blanche pour éviter les ombres sur la surface. A des fins de comparaison, le chargement mécanique est appliqué en utilisant la micromachine de traction qui sera utilisée ultérieurement sous MEB. Mais, pour ces mesures à l'échelle macroscopique, la micromachine était disposée sur une table comme montrée sur la Figure 3.9.

La distance de travail n'était pas exactement la même pour les deux essais. Un grandissement de 1 pixel pour $2,46\mu\text{m}$, et de 1 pixel pour $2,36\mu\text{m}$ a été utilisé respectivement pour le PP et le LLDPE.

L'essai de traction a été piloté en déplacement, avec une vitesse de $0,02\text{ mm/min}$. Il était interrompu pour la capture de chaque image, afin d'obtenir une meilleure qualité d'image.

Pour la mesure des déformations avec la technique de CIN, un motif aléatoire avec une taille de grain de $7\mu\text{m}$ a été déposé sur la surface de l'éprouvette comme montré sur la Figure 3.10. Le dépouillement des résultats est effectué en utilisant une taille de fenêtre de corrélation de 40 pixels pour les deux matériaux, ce qui correspond à une résolution spatiale de $98,4\mu\text{m}$ pour le LLDPE et de $94,4\mu\text{m}$ pour le PP. Les déformations sont obtenues en dérivant les déplacements à l'aide du logiciel ABAQUS® avec une distance entre les points de mesure de 50 pixels, i.e. $118\mu\text{m}$ et $123\mu\text{m}$ respectivement pour le LLDPE et pour le PP.

Tout d'abord, pour pouvoir déterminer la sensibilité de la technique dans la mesure des déplacements à l'échelle macroscopique, deux images ont été capturées : l'image initiale (référence) et une deuxième image non déformée à laquelle un déplacement d'ensemble a été appliqué. Ce déplacement d'ensemble a été réalisé manuellement dans les deux directions : $230\mu\text{m}$ dans la direction longitudinale et $180\mu\text{m}$ dans la direction transverse. Les valeurs des

déplacements mesurés par CIN en pixels en tous les points de mesure sont représentées sur la Figure 3.11-(a) et b) pour les directions longitudinale et transverse respectivement. La sensibilité de la mesure de déplacement a été déterminée en mesurant l'écart moyen à la valeur moyenne de déplacement. Cette mesure a été effectuée sur plusieurs images, sur les deux matériaux étudiés. Le résultat obtenu est très reproductible et est identique dans les deux directions : la sensibilité de mesure est de $\pm 0,054$ pixels. Les mesures par CIN à l'échelle macroscopique ont donc été réalisées avec une sensibilité voisine de $0,13\mu\text{m}$ pour le PP et le LLDPE.

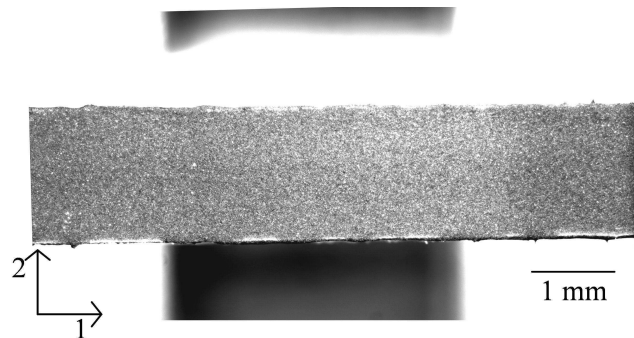


Figure 3.10. Motif aléatoire utilisé pour les mesures de déformations par CIN à l'échelle macroscopique.

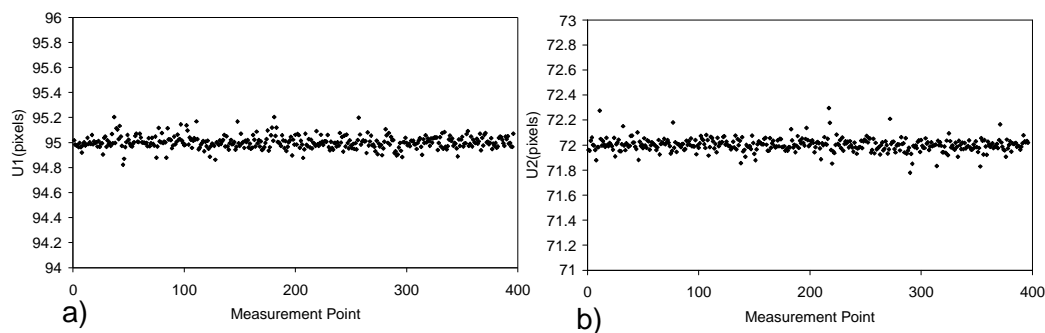


Figure 3.11. Déplacement en pixels, mesuré dans les directions longitudinale a) et transverse b) pour un déplacement d'ensemble de translation appliqué.

Dans un premier temps, pour chaque image dépouillée, on a déterminé la valeur moyenne des déformations longitudinales mesurées dans la zone d'étude. Il a ainsi été possible de tracer la courbe contrainte macroscopique-déformation macroscopique moyenne tout au long de l'essai de traction (Figure 3.24). Cette courbe est comparée avec celle donnée par le déplacement de la traverse de la micromachine, rapporté à la longueur utile de l'échantillon. Sur cette figure, les mesures de déformation sont faites jusqu'à environ 10% de déformation moyenne pour les deux matériaux.

On observe sur la Figure 3.12 que pour une même valeur de contrainte, la déformation moyenne obtenue par CIN est toujours inférieure à celle correspondant au déplacement de la traverse. Ceci s'explique par l'ajout dans les valeurs de déformation-machine de la souplesse de la machine et également de la déformation du talon de l'échantillon.

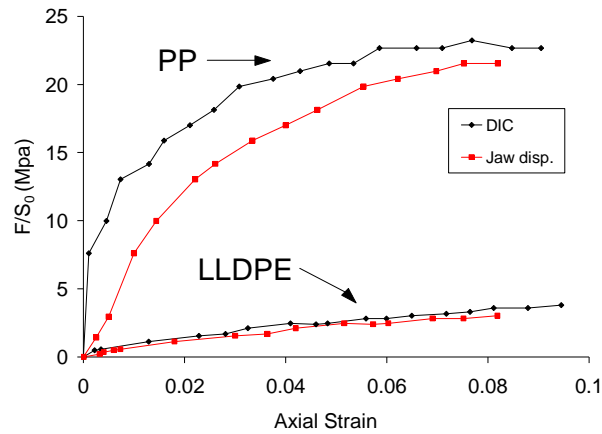


Figure 3.12. Evolution de la contrainte macroscopique en fonction de la déformation moyenne dans la zone d'étude obtenue par CIN et du déplacement relatif de la traverse pour le PP et le LLDPE à une vitesse de déformation de 0,02mm/min.

Sur la figure 3.12, la pente initiale (module de rigidité en traction) obtenue pour le PP est de l'ordre de 1475 MPa, soit environ 8,5 fois la pente initiale du LLDPE, qui est de l'ordre de 171 MPa. Ces valeurs de pente initiale en traction sont en accord avec les valeurs de modules en traction trouvées dans la littérature, qui varient de 150 à 300 MPa pour un LLDPE et de 1100 à 1600 MPa pour un PP (Trotignon et al. 1994).

L'application de la technique de corrélation d'images numériques à l'échelle macroscopique permet d'obtenir les cartographies complètes des champs surfaciques de déplacement et de déformation. Ces cartographies sont présentées Figure 3.13 pour le PP et Figure 3.14 pour le LLDPE, pour des niveaux moyens de déformation longitudinale de 7,68% et 9,45% respectivement.

Les cartographies de déplacements dans la direction de traction obtenues pour les deux matériaux (Figure 3.13-(a) pour le PP et Figure 3.14-(a) pour le LLDPE) présentent un gradient horizontal régulier des déplacements mesurés, comme attendu. Et logiquement, dans la direction transverse (Figure 3.13-(c) pour le PP et Figure 3.14-(c) pour le LLDPE), on observe un gradient vertical des déplacements, dû à l'effet Poisson.

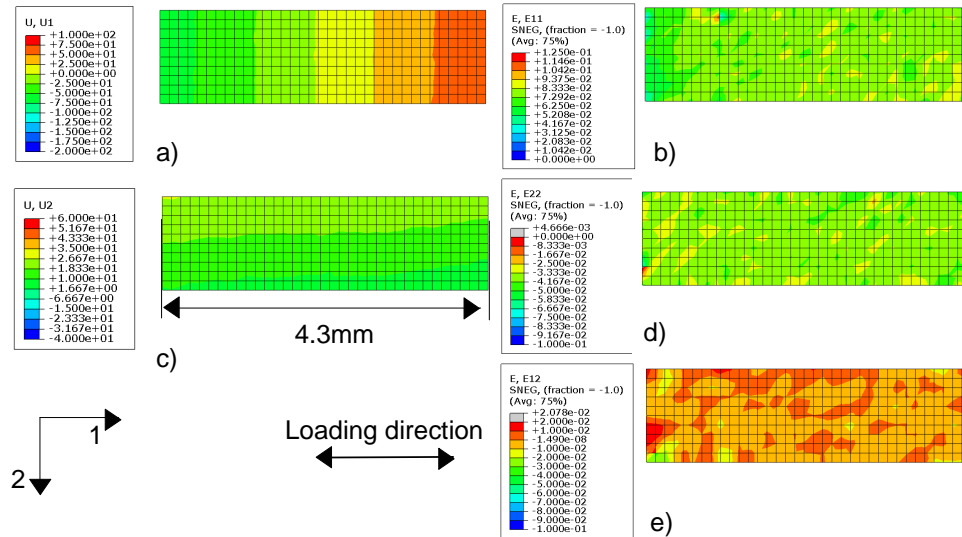


Figure 3.13. Mesures réalisées par CIN à l'échelle macroscopique. Cartographies de déplacement : longitudinal (a) et transverse (c) en pixels ; Cartographies de déformation longitudinale (b), transverse (d) et de cisaillement (e), pour le PP pour une déformation longitudinale moyenne dans la zone d'étude de 7,68% et une contrainte macroscopique de 22,5MPa.

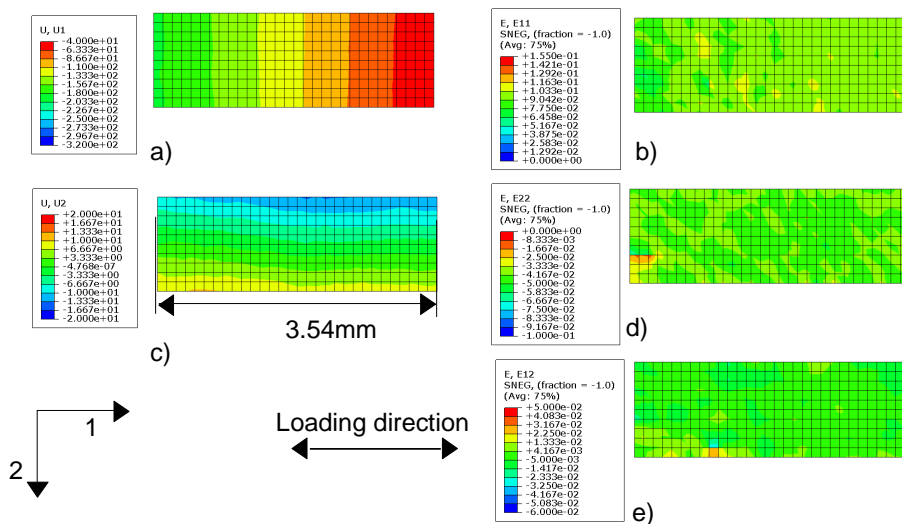


Figure 3.14. Mesures réalisées par CIN à l'échelle macroscopique. Cartographies de déplacement : longitudinal (a) et transverse (c) en pixels ; Cartographies de déformation longitudinale (b), transverse (d) et de cisaillement (e), pour le LLDPE pour une déformation longitudinale moyenne dans la zone d'étude de 9,45% et une contrainte macroscopique de 4,1MPa.

En ce qui concerne les cartographies de déformations, l'observation des Figure 3.13-(b), (d), (e) et Figure 3.14-(b), (d), (e) montre que les champs de déformation mesurés pour les deux matériaux sont « quasi homogènes » dans toutes les directions : longitudinale, transverse et en cisaillement. Les déformations longitudinales mesurées sont voisines de la valeur moyenne (7,68% pour le PP et 9,45% pour le LLDPE), les déformations transverses sont négatives du fait de l'effet Poisson, et les déformations de cisaillement sont proches de zéro puisqu'on réalise un essai de traction pure.

Pour évaluer l'évolution des hétérogénéités de déformation avec le niveau moyen de déformation longitudinale dans la zone d'étude, les distributions de densité de déformation sont calculées en utilisant les fonctions de densité de probabilité décrites dans le Chapitre 2 paragraphe 2.4. Ces distributions de déformation, ainsi que leur largeur à mi hauteur (FWHM), sont illustrées dans les Figure 3.15-(a) et (b) pour le PP et le LLDPE respectivement.

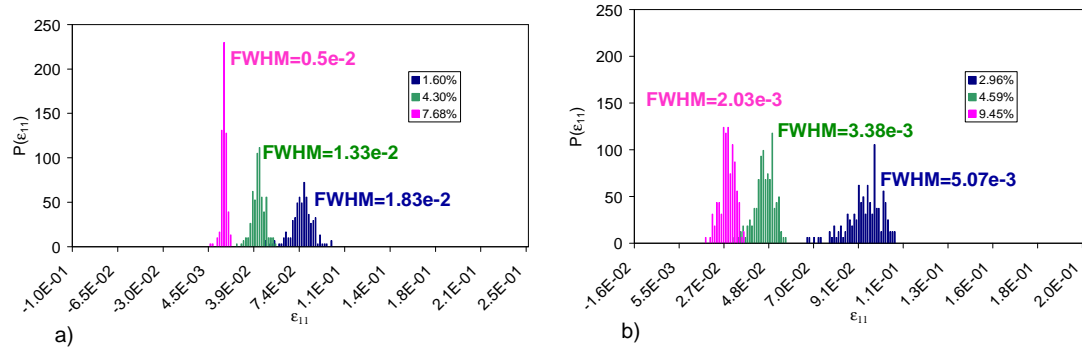


Figure 3.15. Distributions de densité de probabilité déterminées sur les champs de déformation longitudinale obtenus par CIN pour les niveaux de déformation de : 1.60%, 4.30%, 7.68% dans le PP a) et 2.96%, 4.59%, 9.45% pour le LLDPE b).

On retrouve, sur la Figure 3.15, une distribution quasi-homogène des déformations mesurées, avec des distributions très resserrées, et donc des valeurs de FWHM relativement faibles. Individuellement pour chaque matériau, il est possible de voir que la distribution de déformation est caractérisée par une forme de type Gaussienne. Les hétérogénéités de déformation augmentent avec le niveau de déformation moyen dans la zone d'étude, avec un élargissement de la distribution. En comparant les deux matériaux, à partir de la valeur de FWHM, il est possible de constater que les hétérogénéités sont plus importantes pour le PP que pour le LLDPE.

5 Développement de la mesure par corrélation in situ-MEB

La technique de corrélation d'images numériques a été appliquée pour mesurer les champs de déformations à l'échelle mésoscopique dans les polymères étudiés. Cette technique a été développée pour suivre un essai de traction in situ sous MEB. L'utilisation de ce type de technique dans le MEB sur des matériaux conducteurs est connue dans la littérature, mais peu de travaux concernant des matériaux non conducteurs sont trouvés. Dans le présent paragraphe, sont expliquées les différentes étapes ayant permis d'adapter la technique de mesure par corrélation à un essai sous MEB.

5.1. Application de la CIN à l'échelle mésoscopique

Le développement de la technique de mesure de champ sous MEB a été réalisé en collaboration avec David Mellier, ingénieur au laboratoire. L'objectif est de pouvoir mesurer les champs de déformation à l'échelle de la microstructure sphérolitique des matériaux étudiés, et de pouvoir superposer ces champs de mesure à la microstructure correspondante. Pour ce faire, un système de repérage spécifique a tout d'abord été mis au point.

Méthode de Repérage et dépôt du mouchetis micro

Les micro-éprouvettes en PP et en LLDPE recuit 24h subissent pour commencer une préparation de surface comme décrit plus haut (polissage puis attaque chimique). Pour la méthode de repérage, trois traits sont ensuite tracés sur le talon de l'échantillon à l'aide d'une aiguille, comme le montre la Figure 3.16, pour repérer la position verticale de la zone. Ensuite la surface a été métallisée pour l'observation au MEB.

L'échantillon est placé dans la chambre du MEB dans les mêmes conditions que celles qui seront utilisées pour l'essai de traction. Sur la Figure 3.16, on a représenté la zone d'observation sous MEB et la mire correspondante. Le repérage se fait en deux temps.

D'abord, on choisit un grandissement de $\times 25$, et on positionne l'échantillon de façon à faire coïncider le bord gauche de la zone d'observation du MEB avec le talon de l'échantillon (voir Figure 3.16). Ensuite, la ligne horizontale de la mire est alignée sur un des trois repères de position verticale, un grossissement est fait jusqu'à $\times 500$ (échelle à laquelle les mesures par CIN seront effectuées), et une photo de la microstructure est capturée. Cette opération est répétée pour les deux autres repères de position verticale. Afin de vérifier la fiabilité et la reproductibilité de cette méthode de repérage, pour chaque échantillon, après un premier repérage, l'échantillon est sorti de la chambre du MEB, puis l'ensemble de la procédure est à nouveau appliqué. Nous avons ainsi vérifié que l'on retrouvait bien les trois mêmes zones d'observation lors de la deuxième capture.

Suite à la prise des trois photos, la microstructure de chaque zone est analysée et une des trois zones est choisie pour effectuer les mesures de champs. Après cette opération de repérage, la surface de l'échantillon est préparée pour les mesures de champs in situ.

Comme la technique choisie pour la mesure de champs est la technique de CIN, il est nécessaire d'avoir à la surface de la micro-éprouvette un motif aléatoire avec une taille de grain suffisamment petite pour réussir à faire des mesures fines. Un motif aléatoire artificiel avec une taille de grain d'environ 200nm a donc été déposé sur la surface de la zone utile de

chaque échantillon. Cette couche de mouchetis est déposée directement sur la couche de métallisation, et ensuite la surface du mouchetis est re-métallisée pour assurer la sécurité du MEB (voir Figure 3.17).

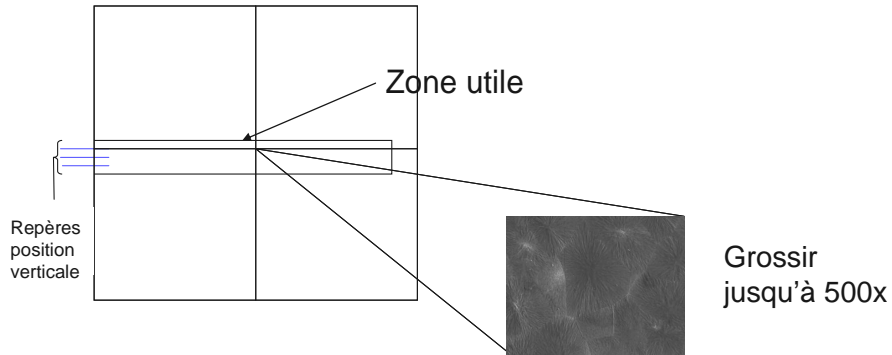


Figure 3.16. Schéma du système de repérage utilisé pour les essais sous MEB.

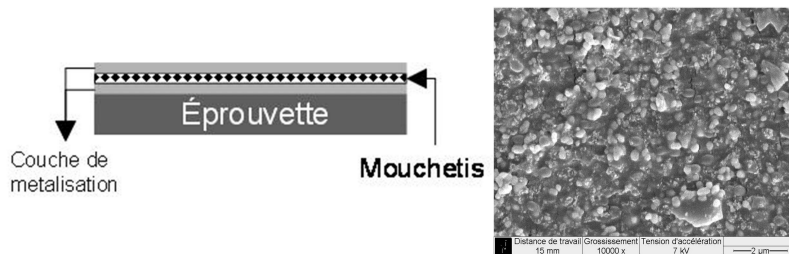


Figure 3.17. Préparation de la surface de l'échantillon pour les mesures de champs in situ sous MEB.

Dispositif expérimental

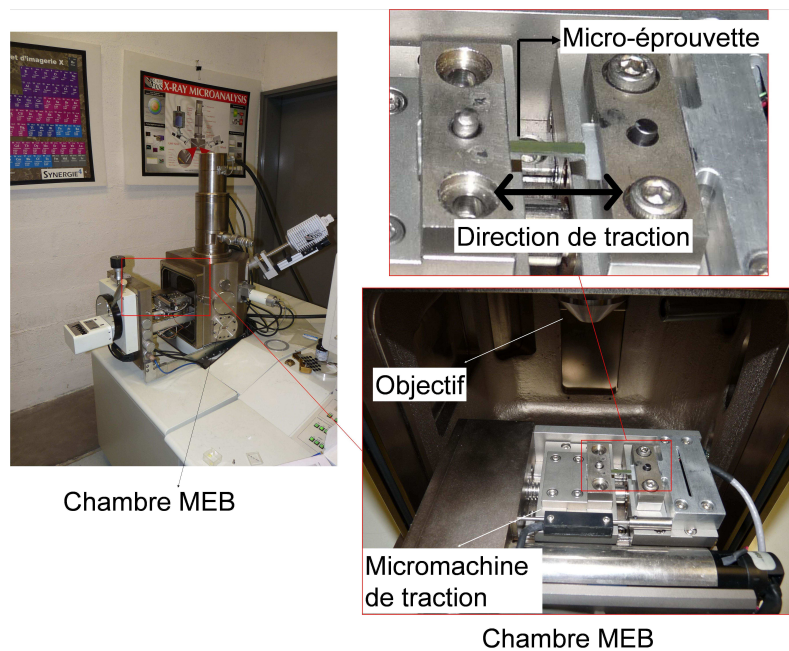


Figure 3.18. Dispositif expérimental utilisé pour les essais de traction in-situ dans le MEB.

Pour l'essai de traction, le dispositif expérimental de la Figure 3.18 a été utilisé. Le chargement mécanique a été réalisé à l'aide de la micromachine de traction (la même que celle utilisée pour les essais macroscopiques) avec une vitesse de déplacement de la traverse de 0,02mm/min. L'éprouvette a été positionnée dans la micromachine, et la micromachine a été placée dans la chambre du MEB. Après la fermeture de la chambre du MEB, la micromachine est montée jusqu'à obtenir une distance de 15mm entre la surface de l'échantillon et l'objectif du microscope.

5.2. Tests préliminaires

La qualité des mesures de déformations dépend étroitement de la qualité de l'image capturée dans le MEB, i.e. la moindre perturbation dans l'image amènera à des mesures erronées. Dans le but d'éviter d'endommager le microscope lors des essais et d'obtenir la performance maximale de mesure, un ensemble de tests préliminaires a été effectué.

Tout d'abord, l'effet du faisceau d'électrons du MEB sur la surface des deux matériaux mouchetés va être étudié. Puis des tests sont faits pour optimiser les réglages du microscope et obtenir une bonne qualité d'image.

Sensibilité au faisceau d'électrons du MEB

L'effet du faisceau d'électrons du MEB sur la surface des deux matériaux mouchetés a été étudié en laissant le faisceau focalisé sur la même zone d'observation pendant un temps assez long. Le test réalisé consiste à placer une éprouvette mouchetée sous le faisceau du MEB (tension d'accélération 7kv) pendant une durée de 200 minutes environ. Des photos sont capturées toutes les 5 minutes pendant la première heure d'exposition et les déplacements et déformations sont mesurés par corrélation. L'objectif est de vérifier si le faisceau d'électrons du MEB crée des déformations parasites dans le mouchetis. Sur la Figure 3.19, sont présentées les évolutions des déplacements et des déformations moyens mesurés sur la zone étudiée dans les directions longitudinale et transverse.

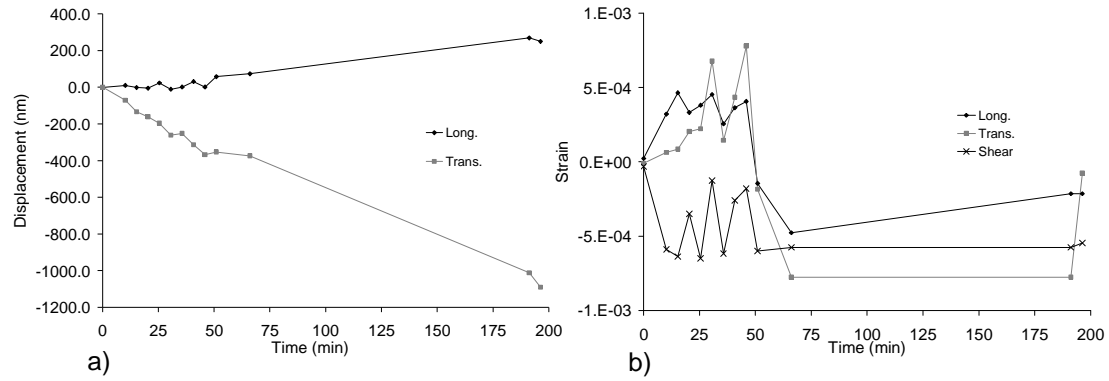


Figure 3.19. Evolution du déplacement moyen dans la direction longitudinale et transverse (a) et de la déformation moyenne dans la direction longitudinale, transverse et en cisaillement (b).

Les résultats montrent l'existence d'un déplacement d'ensemble dans les deux directions. Le déplacement d'ensemble est plus important dans la direction transverse (≈ 1200 nm) que dans la direction longitudinale (≈ 200 nm). Ce déplacement d'ensemble peut être dû au fait que le matériau étudié est non conducteur, et malgré la couche de métallisation, la surface du matériau peut charger un peu. Le champ électrique ainsi généré sur la zone observée va dévier le faisceau d'électrons, ce qui implique un déplacement de l'image enregistrée. Le problème a été résolu en recalant la platine du MEB sur sa position d'origine pour la capture de chaque photo. De toute façon, ces déplacements d'ensemble ne peuvent pas perturber le champ de déformation mesuré car leur dérivation est nulle.

D'ailleurs, sur la Figure 3.19-(b), on vérifie que les déformations mesurées sont très faibles, inférieures à $\pm 1E-3$. Ces tests montrent que le faisceau d'électrons ne perturbe pas les mesures.

Perturbations subies par l'environnement

Pendant les tests préliminaires, il a été observé qu'en prenant deux images successives de la même zone dans les mêmes conditions, des perturbations pouvaient être observées. Ces perturbations influencent la corrélation entre les deux images, et impliquent des mesures fausses (voir Figure 3.20).

Comme le montre la Figure 3.20-(a) les perturbations sont caractérisées par l'apparition de bandes verticales sur les cartographies de déformations, qui correspondent à des déformations fausses s'élevant à environ $1E-2$ (voir Figure 3.20-(b)). Ces perturbations, qui sont liées à la stabilité du MEB et aux champs magnétiques voisins, ne sont donc pas négligeables.

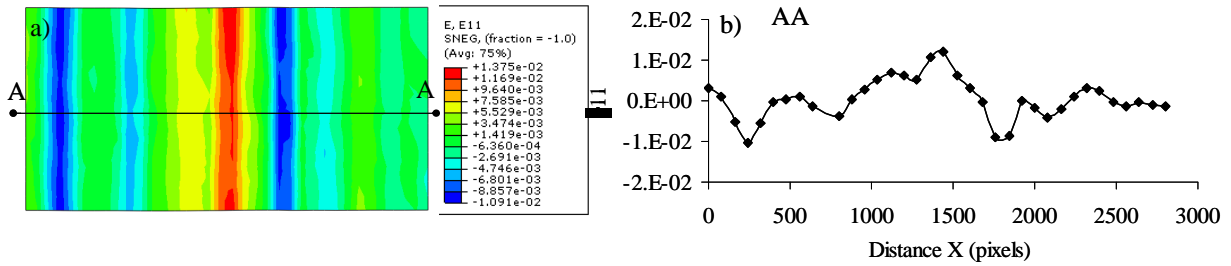


Figure 3.20. Perturbations causées par les champs électromagnétiques pendant la capture des images de corrélation sous MEB a) champs de déformations b) déformation le long du trajet AA.

Dans le but de trouver l'origine de ces perturbations, un ensemble de tests a été effectué en faisant varier les différents réglages du microscope et en analysant l'influence des appareils présents dans le voisinage du microscope. Les tests ont consisté à capturer deux images successives en imposant un déplacement d'ensemble entre elles, mais sans déformation. Pour la capture de ces images, plusieurs ensembles de paramètres ont été réglés sur le microscope (comme la vitesse de balayage, le courant de sonde...), et des appareils électriques environnants ont été éteints (climatisation, lumière...).

En appliquant l'ensemble des réglages listés dans le Tableau 3.4, les sources des perturbations ont pu être supprimées, et les perturbations ont ainsi pu être réduites au niveau du bruit de fond, c'est-à-dire inférieures à la précision de la technique. Cet ensemble de réglages a ensuite été utilisé pendant le déroulement des essais de traction in situ sous MEB sur les deux matériaux.

Tableau 3.4. Ensemble des réglages appliqués pour éliminer les perturbations observées dans la Figure 3.20.

Paramètres	Action
Lumière panneau	éteint
Balayage lent	Activé
Vitesse de Balayage	10 ms/ligne

6 Résultats expérimentaux à l'échelle mésoscopique

6.1. Validation et sensibilité de mesure.

Avant de passer à la détermination des champs de déformations par corrélation d'images numériques, la qualité du mouchetis est évaluée à l'aide de calculs d'auto-corrélation.

Pour les essais, les photos ont été prises avec un grossissement de x500 et une résolution de 4096x3072 pixels, ce qui correspond à une taille de pixel de 55nm. Le dépouillement des résultats pour les deux matériaux a été fait en utilisant une taille de fenêtre de 40x40 pixels, donc une résolution spatiale de 2,2 μ m. La Figure 3.21 montre un exemple de pic de corrélation obtenu en un point P pour une zone de 15x15 pixels autour du point. On voit sur la Figure 3.21 que le pic de corrélation est bien défini, avec une forme bi-parabolique classique et un maximum de corrélation facilement localisable.

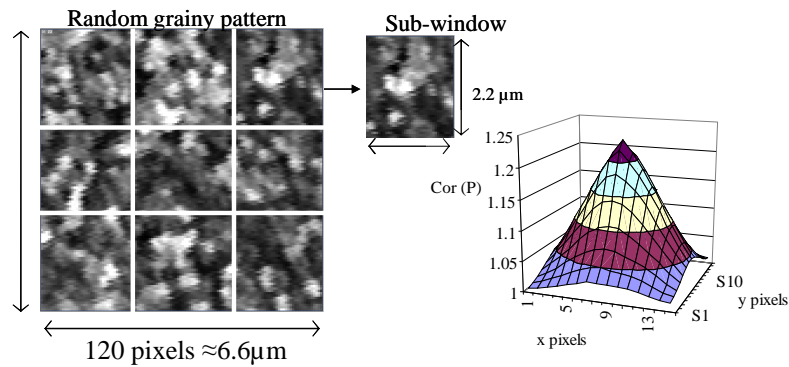


Figure 3.21. Exemple d'un pic de corrélation obtenu sous MEB en un point P pour une zone de 15x15 pixels autour du point avec une taille de fenêtre de 40x40 pixels.

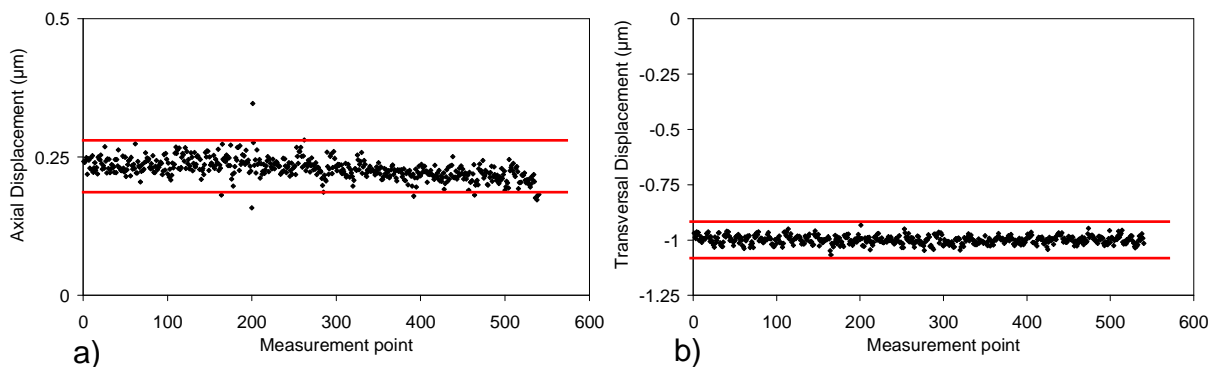


Figure 3.22. Déplacement en fonction des points de mesure obtenu sous MEB par corrélation entre deux images ayant subi un déplacement d'ensemble, direction longitudinale (a) et direction transverse (b).

La sensibilité de la technique dans le MEB pour la mesure des déplacements a également été déterminée. Pour cela, un déplacement d'ensemble a été réalisé entre deux images successives. Puis l'écart type entre les valeurs de déplacement mesurées par corrélation est calculé dans les directions longitudinale et transverse. Sur la Figure 3.22 est tracé le déplacement mesuré dans les directions longitudinale et transverse en fonction des points de mesure.

L'analyse de la Figure 3.22 montre que les déplacements d'ensemble appliqués entre les deux images successives sont de 220 nm dans la direction longitudinale et de -1000 nm

dans la direction transverse. On observe que ces déplacements ont été mesurés avec une précision de ± 18 nm. Ces résultats montrent que la technique utilisée permet de mesurer les déplacements avec une grande sensibilité, même pour des valeurs très faibles de déplacement à mesurer.

Des tests ont également été effectués pour déterminer la limite d'utilisation de cette technique. Pour cela, des mesures de champs de déformation ont été réalisées lors d'essais de traction jusqu'à observer la création d'une fissure dans la zone étudiée. A partir de 15% de déformation moyenne dans la zone d'étude, pour les deux matériaux, une fissure s'est formée sur la surface du mouchetis. La Figure 3.23 montre par exemple la fissure formée sur la surface du mouchetis pour le LLDPE et le champ correspondant de déformations mesuré autour de la fissure. Une analyse post-mortem sur les deux matériaux a montré que les fissures observées sur le mouchetis n'étaient pas présentes à la surface des matériaux. C'est donc le mouchetis qui finit par fissurer aux grandes déformations. Les mesures de CIN ne seront donc valables que jusqu'à une déformation moyenne sur la zone d'étude de 15%. Les résultats qui seront présentés dans la suite ont donc tous été obtenus dans ces limites d'utilisation.

En appliquant l'ensemble de ces précautions, il a donc été possible de mesurer par CIN les champs de déplacements surfaciques avec une précision de ± 18 nm, jusqu'à des niveaux de déformation moyens de 15% pour les deux matériaux. Les cartographies sont obtenues avec une résolution spatiale fine de $2,2\mu\text{m}$ permettant de réaliser en moyenne 4 points de mesure à l'intérieur d'un sphérolite pour le LLDPE et 27 pour le PP.

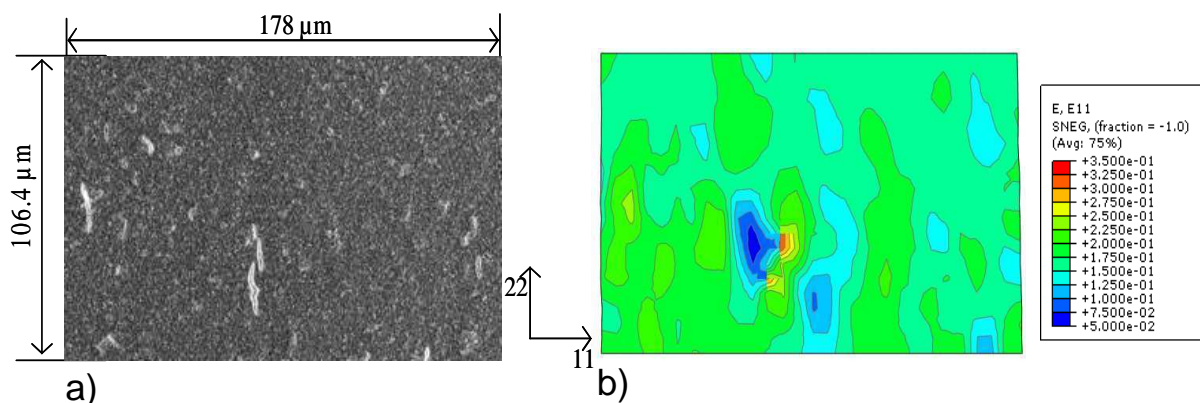


Figure 3.23. Mouchetis fissuré sur le LLDPE (a) et champ de déformation obtenu par CIN sous MEB autour de la fissure (b) pour une force $F=37\text{N}$, dans la direction de traction 11.

6.2. Résultats sur le PP à l'échelle mésoscopique

Pour évaluer le comportement du PP à l'échelle mésoscopique, les résultats des mesures de CIN sont analysés. Dans un premier temps, les cartographies de déplacement et de déformation obtenues pour un niveau moyen de déformation dans la zone d'étude de 7,45% sont discutées. Puis l'évolution des cartographies au cours du chargement est analysée et les hétérogénéités de déformation sont quantifiées grâce à l'utilisation des fonctions de densité de probabilité. Enfin, les cartographies de déformation sont reliées à la microstructure en utilisant la technique de repérage présentée précédemment.

6.2.1. Cartographies des champs de déformation

Lors de l'essai de traction in-situ sous MEB, le chargement est enregistré via la cellule de force de la micro-machine de traction. La contrainte macroscopique est ensuite déterminée en divisant la force appliquée par la section de la zone utile de l'échantillon. Les images enregistrées sous MEB à différents niveaux de contrainte, tout au long du chargement, sont dépouillées à l'aide du logiciel GRANU. Puis, les champs de déplacements ainsi obtenus sont dérivés en utilisant le module de dérivation d'ABAQUS® afin de pouvoir visualiser les cartographies des déformations. La zone totale d'étude couvre une surface de 1920 pixels x 2880 pixels, c'est-à-dire $105,6 \times 158,9 \mu\text{m}^2$.

Dans un premier temps, les valeurs moyennes des déformations longitudinales mesurées dans la zone d'étude ont été calculées et tracées en fonction de la contrainte macroscopique tout au long de l'essai de traction (Figure 3.24). Cette courbe est comparée avec celle donnée par le déplacement de la traverse de la micromachine, rapporté à la longueur utile de l'échantillon. On retrouve, comme pour les mesures à l'échelle macroscopique, que pour une même valeur de contrainte, la déformation moyenne obtenue par CIN est inférieure à celle correspondant au déplacement de la traverse. Là encore, ceci s'explique par l'ajout dans les valeurs de déformation-machine de la souplesse de la machine et également de la déformation des talons de l'échantillon.

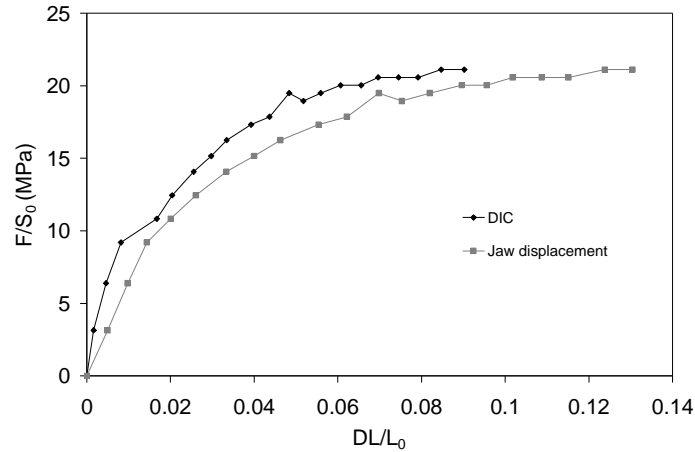


Figure 3.24. Evolution de la contrainte macroscopique en fonction de la déformation longitudinale moyenne obtenue par CIN à l'échelle mésoscopique dans la zone d'étude pendant l'essai de traction in situ MEB, pour le PP à une vitesse de déformation de 0,02mm/min. Comparaison avec la déformation-machine.

Pour analyser plus finement les champs cinématiques mesurés, des exemples de cartographies de déplacements et de déformations sont présentés dans la Figure 3.25. Ces cartographies correspondent à un niveau de déformation mésoscopique longitudinale moyen de 7,45%.

En ce qui concerne les cartographies de déplacement, dans les directions longitudinale et transverse (voir Figure 3.25-(a) et (c)), on retrouve bien les bandes verticales et horizontales d'iso-déplacement comme attendu. On constate également qu'un déplacement d'ensemble s'est superposé au déplacement mesuré, avec en particulier une légère rotation (visible sur la cartographie longitudinale). Ce déplacement d'ensemble n'affectera pas les cartographies de déformation car il sera supprimé par la dérivation.

Les cartographies de déformation dans la zone d'étude pour le niveau de déformation de 7,45% sont illustrées dans la Figure 3.25-(b), (d) et (e) pour les directions longitudinale, transverse et en cisaillement respectivement. Les cartographies sont caractérisées par des zones plus ou moins déformées, liées au fait que les mesures sont effectuées sur une microstructure hétérogène. Cette hétérogénéité de microstructure entraîne des zones de concentration de déformation. Si on compare les cartographies de déformation dans les directions longitudinale et transverse, on observe une certaine cohérence, avec les mêmes zones de sur-déformations. Quant aux déformations de cisaillement, elles restent très faibles et sont donc plus bruitées.

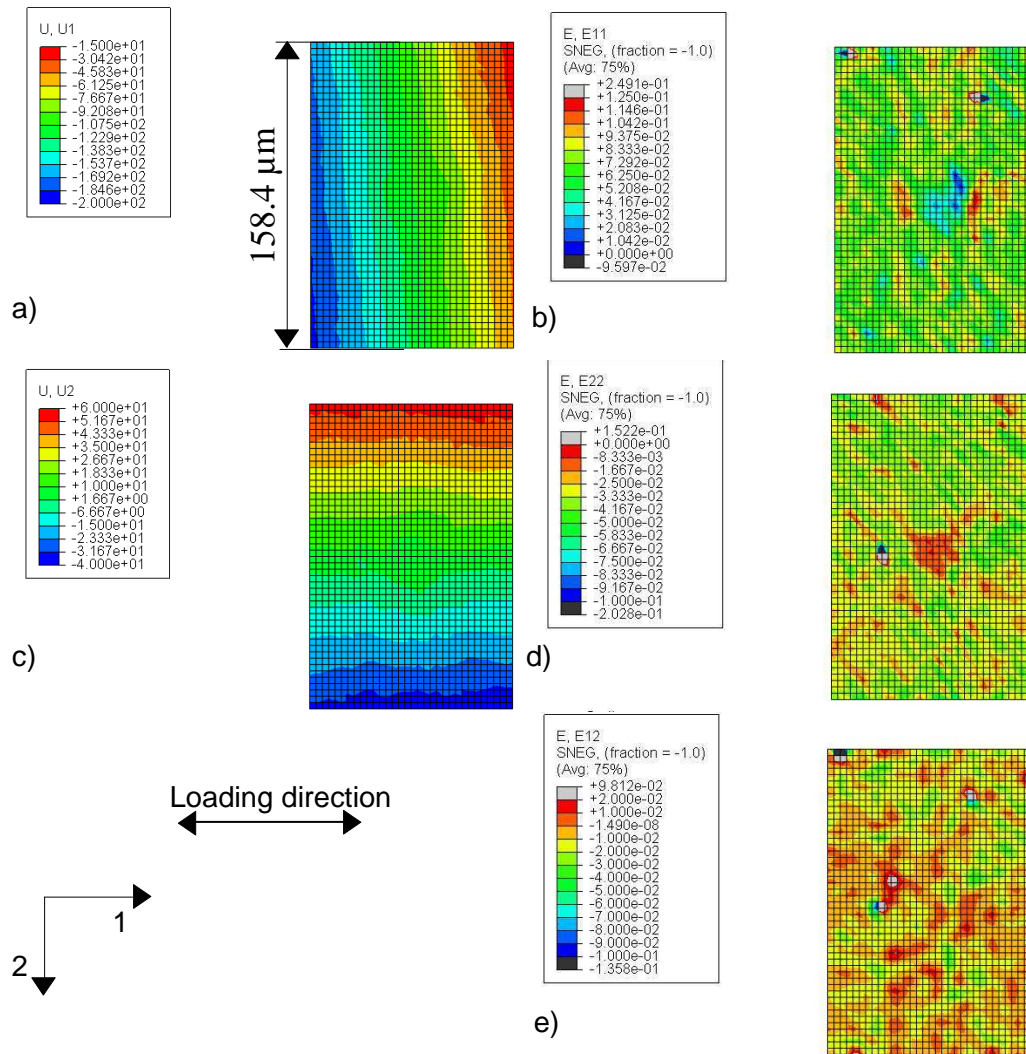


Figure 3.25. Résultats obtenus par CIN sous MEB. Cartographies de déplacement : longitudinal (a) et transverse (c) en pixels ; Cartographies de déformation : longitudinale (b), transverse (d) et cisaillement (e), pour le PP pour une déformation longitudinale moyenne dans la zone d'étude de 7,45% et une contrainte macroscopique de 20,6MPa.

6.2.2. Analyse de l'évolution des déformations

Dans l'objectif d'étudier l'évolution des déformations dans la zone d'étude pendant l'essai de traction in situ, les cartographies de déformation obtenues à trois niveaux de déformation longitudinale moyenne : 1,68%, 4,37% et 7,45% ont été plus particulièrement comparées. Les cartographies de déformation dans la direction longitudinale sont présentées sur la Figure 3.26 et en cisaillement sur la Figure 3.28.

Les cartographies de déformation obtenues par CIN montrent que les déformations dans la zone d'étude deviennent de plus en plus hétérogènes avec l'augmentation du niveau moyen de déformation. Pour le niveau de déformation de 1,68% la cartographie de déformation est caractérisée par un champ de déformation presque homogène où sont visibles

des zones plus faiblement ou fortement déformées. Avec l'augmentation du niveau moyen de déformation (4,37%), les zones moins déformées ont tendance à rester moins déformées et les zones plus déformées à intensifier leur niveau de déformation. Ce phénomène est encore accentué pour le niveau de déformation de 7,45%, où l'écart entre les zones moins et plus déformées est encore plus marqué.

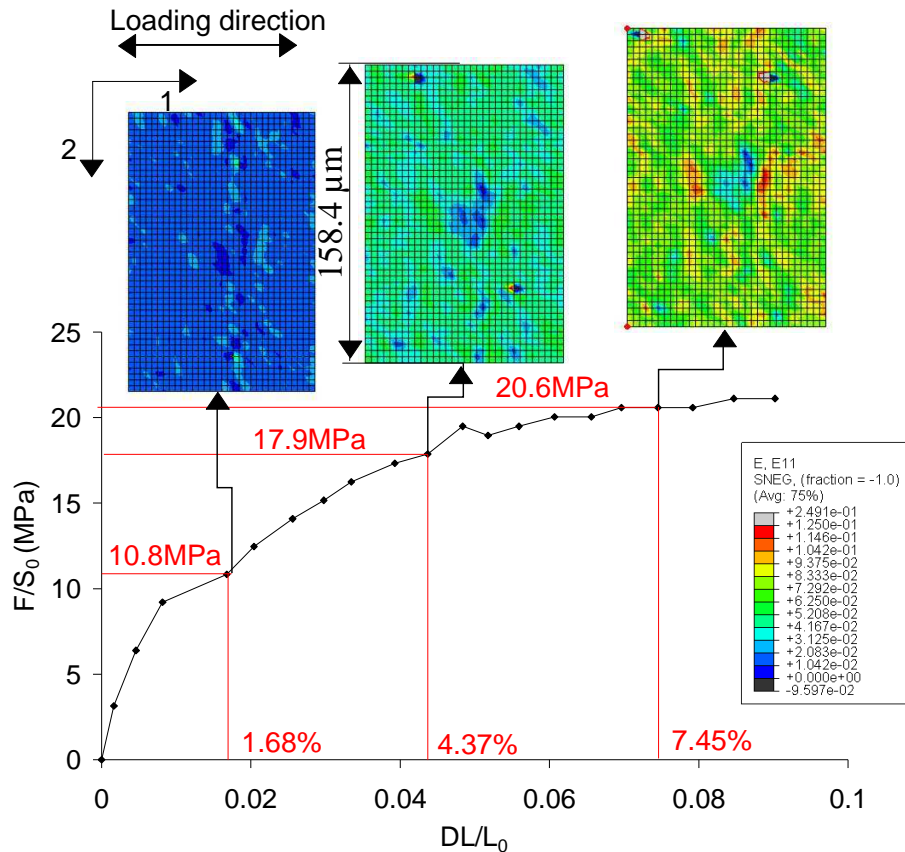


Figure 3.26. Evolution des cartographies de déformation longitudinale obtenue par CIN sous MEB en fonction de la déformation moyenne dans la zone d'étude, pour le PP soumis à une vitesse de traction de 0,02mm/min.

Pour mieux observer l'évolution des hétérogénéités de déformation dans la zone d'étude, les fonctions de densité de probabilité (les mêmes que celles utilisées dans le Chapitre 2) sont appliquées aux mesures de champs. La Figure 3.27 présente les distributions de fonction de densité de probabilité pour les trois niveaux moyens de déformation étudiés. Les distributions de densité de probabilités sont caractérisées par une forme relativement gaussienne, qui se décale avec l'augmentation du niveau de déformation. La largeur de la gaussienne augmente avec le niveau de déformation, ce qui est cohérent avec l'augmentation des hétérogénéités de déformation. Pour mieux quantifier l'évolution de ces hétérogénéités de déformation, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la Gaussienne est déterminée. Le FWHM confirme l'étalement de la Gaussienne avec l'augmentation du niveau moyen de déformation,

et donc l'augmentation des hétérogénéités de déformation au fur et à mesure de l'avancement de l'essai.

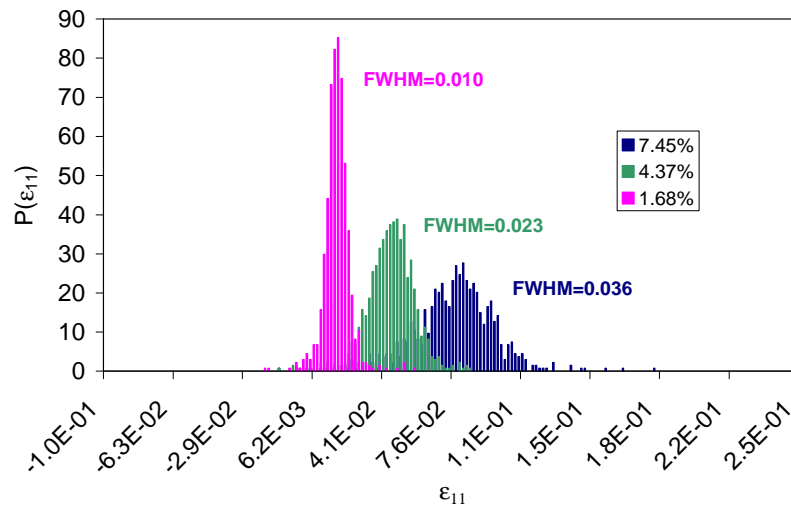


Figure 3.27. Distributions de densité de probabilité déterminées sur les champs de déformation longitudinale obtenus par CIN sous MEB pour les niveaux moyens de déformation de 1,68%, 4,37%, 7,45% dans le PP.

En cisaillement les cartographies sont présentées sur la Figure 3.28. Là encore, on observe une intensification de l'hétérogénéité avec l'augmentation du niveau de déformation. Les distributions de densité de probabilité sont également tracées pour les déformations en cisaillement sur la Figure 3.29. Ces distributions présentent une forme proche d'une gaussienne. Les fonctions de densité de probabilité montrent aussi que la déformation moyenne en cisaillement est proche de zéro (environ $7,5E-4$ en moyenne) pour les trois niveaux de déformation longitudinale. Ce résultat s'explique par le fait que la moyenne de la déformation en cisaillement sur toute l'éprouvette doit donner un cisaillement nul puisqu'on applique un chargement de traction simple. On constate également que les distributions de densité de probabilité s'étalent avec l'augmentation du niveau de déformation, ce qui confirme les observations faites sur les cartographies. L'évolution des valeurs de FWHM permet de quantifier ce phénomène (Figure 3.29).

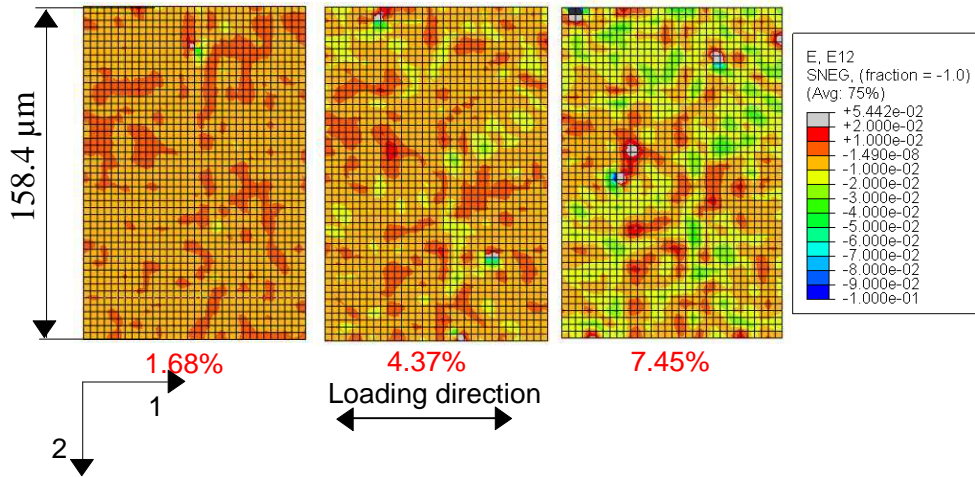


Figure 3.28. Evolution des cartographies de déformation en cisaillement obtenues par CIN sous MEB pour trois niveaux moyens de déformation longitudinale sur PP.

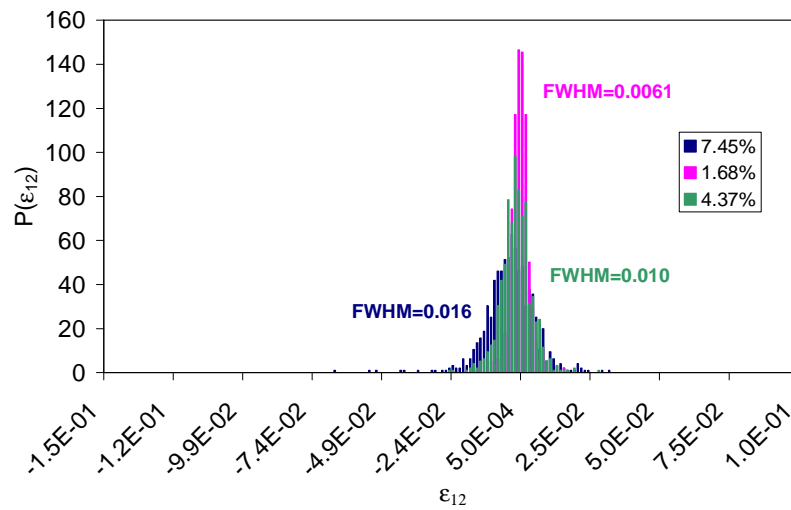


Figure 3.29. Distributions des densités de probabilité déterminées sur les champs de déformation en cisaillement obtenus par CIN sous MEB pour les niveaux moyens de déformation de 1,68%, 4,37%, 7,45% dans le PP.

6.2.3. Interprétation des mesures en relation avec la microstructure

L’objectif est de pouvoir associer les champs de déformation mesurés par corrélation d’images de mouchetis sous MEB à la microstructure sous-jacente. Pour cela, on utilise la méthode de repérage expliquée auparavant. On présente seulement les comparaisons avec les champs de déformation longitudinale et en cisaillement, étant donné que nous avons déjà montré que les déformations transverses sont complémentaires des déformations longitudinales (paragraphe 6.2.1). Les superpositions entre microstructure et cartographies de

déformations sont faites pour les trois niveaux moyens de déformation longitudinale : 1,68%, 4,37% et 7,45% et sont présentées de la Figure 3.31 à la Figure 3.36.

La microstructure dans la zone étudiée, qui couvre une surface de $105,6 \times 158,9 \mu\text{m}^2$, contient plusieurs structures sphérolitiques (voir Figure 3.30). Il est possible de distinguer un grand sphérolite bien défini avec un diamètre d'environ $88 \mu\text{m}$, localisé au centre de la micrographie. Autour de cette sphérolite, plusieurs sphérolites de taille inférieure (diamètre moyen de $60 \mu\text{m}$) sont observés. Pour comparer cette microstructure avec les mesures par CIN, deux types d'images ont été créés. Sur la Figure 3.31-(a), on présente une cartographie des déformations mesurées superposée par transparence avec la microstructure du matériau. Et sur la Figure 3.31-(b), on présente le contour des sphérolites superposé à la cartographie des déformations. En parallèle, la distribution de déformation correspondant au champ présenté est aussi montrée pour avoir une notion d'hétérogénéité.

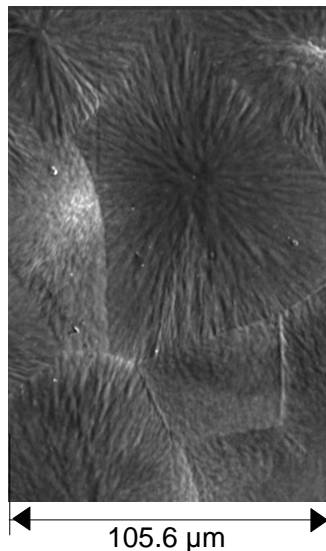


Figure 3.30. Microstructure du PP dans la zone où les mesures de déformation sont faites à l'échelle mésoscopique.

Pour le niveau moyen de déformation longitudinale de 1,68% (voir Figure 3.31 et Figure 3.32), les cartographies montrent de faibles hétérogénéités, que ce soit en déformation longitudinale ou en cisaillement. Cela se retrouve sur les distributions de déformations qui présentent des pics relativement fins. En déformation longitudinale, la cartographie montre une zone de faible déformation localisée à l'intérieur du grand sphérolite au centre de la micrographie. En cisaillement, il semblerait que les zones de fortes déformations soient préférentiellement localisées aux frontières entre les sphérolites.

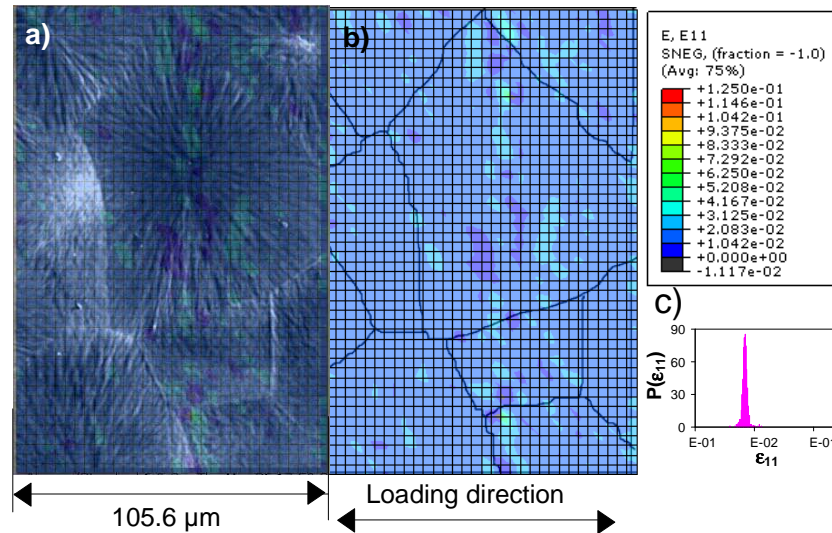


Figure 3.31. Superposition entre la microstructure du PP et le champ de déformation longitudinale mesuré par CIN sous MEB, pour un niveau de déformation moyen dans la zone d'étude de 1,68%.

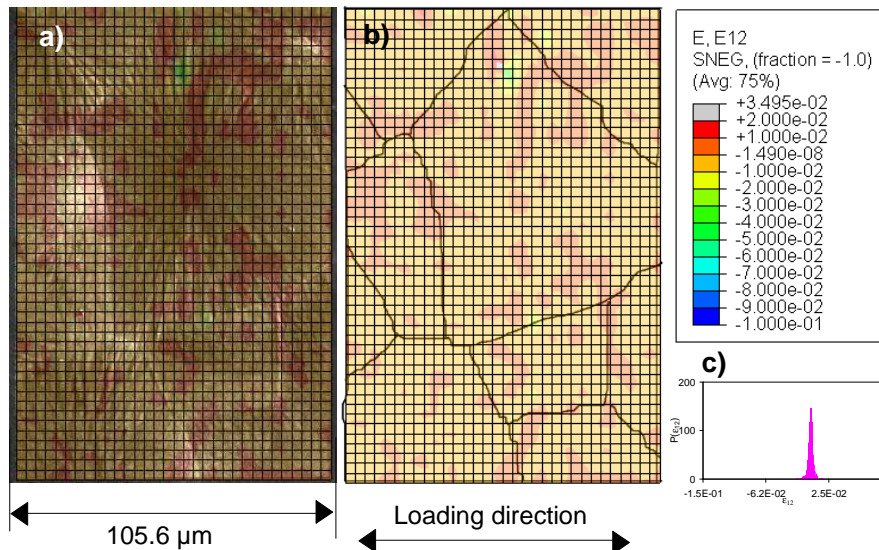


Figure 3.32. Superposition entre la microstructure du PP et le champ de déformation en cisaillement mesuré par CIN sous MEB, pour un niveau de déformation longitudinale moyen dans la zone d'étude de 1,68%.

Quand la déformation longitudinale moyenne dans la zone d'étude augmente jusqu'à 4,37% (voir Figure 3.33 et Figure 3.34), une augmentation des hétérogénéités de déformation est directement constatée sur les cartographies de déformations dans les directions longitudinale et en cisaillement. Cette tendance est confirmée par l'élargissement des pics de distribution des déformations. Concernant les déformations longitudinales, il apparaît, globalement, que c'est à l'intérieur des sphérolites que sont localisées les zones moins déformées. En cisaillement, on observe également une intensification de la différence entre les zones les plus et les moins cisillées. Les zones les plus cisillées continuent à être localisées aux frontières entre les sphérolites mais une propagation de ces zones de fort cisaillement est observée vers l'intérieur des sphérolites.

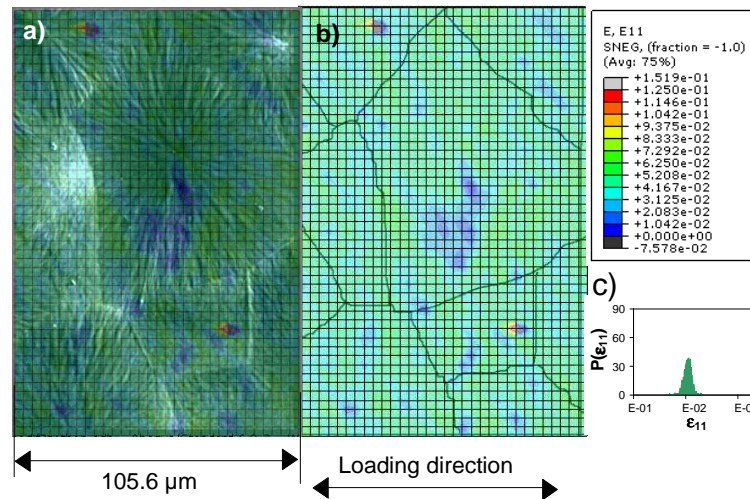


Figure 3.33. Superposition entre la microstructure du PP et le champ de déformation longitudinale mesuré par CIN sous MEB, pour un niveau de déformation moyen dans la zone d'étude de 4,37%.

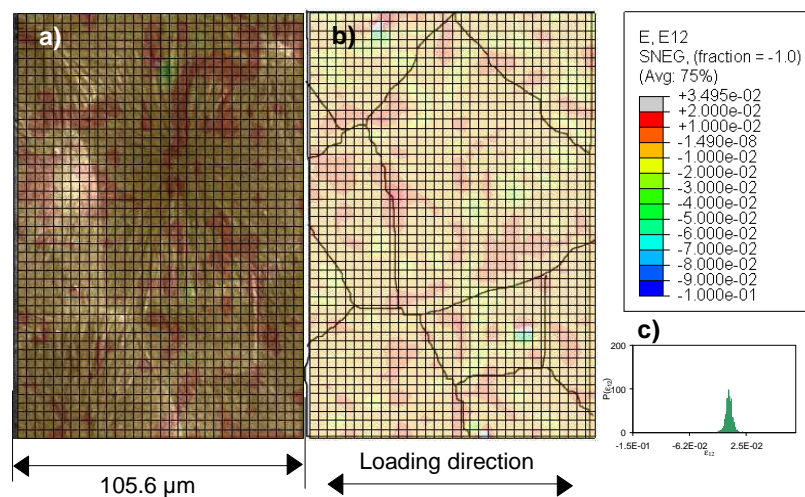


Figure 3.34. Superposition entre la microstructure du PP et le champ de déformation en cisaillement mesuré par CIN sous MEB, pour un niveau de déformation longitudinale moyen dans la zone d'étude de 4,37%.

Pour le troisième niveau moyen de déformation présenté, à 7,45% (Figure 3.35 et Figure 3.36), les hétérogénéités de déformation se sont nettement intensifiées dans les deux cas, pour les déformations longitudinales et les déformations en cisaillement. En effet, la différence entre les zones les plus déformées et les moins déformées augmente. Ce phénomène se retrouve sur les distributions de déformations qui présentent des pics beaucoup plus aplatis. En déformation longitudinale, la zone moins déformée reste majoritairement localisée à l'intérieur des sphérolites. En ce qui concerne le cisaillement, la propagation du cisaillement vers l'intérieur du sphérolite progresse, mais c'est encore aux frontières qu'on observe les maxima.

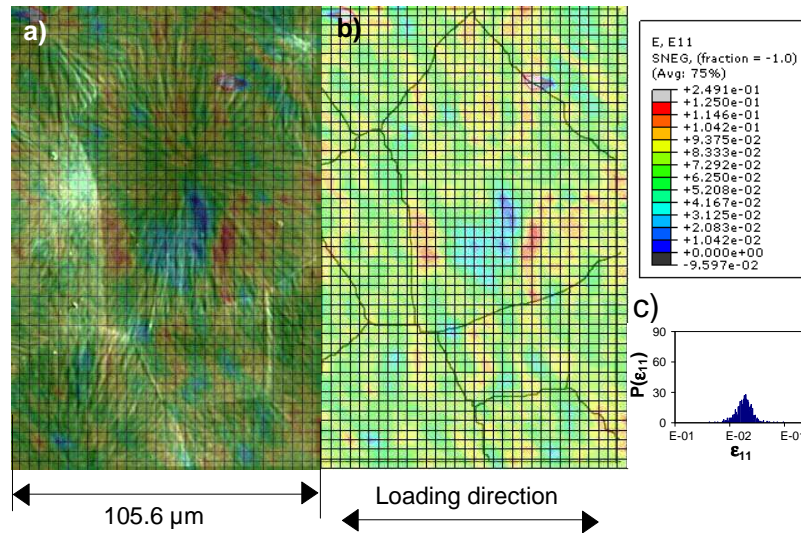


Figure 3.35. Superposition entre la microstructure du PP et le champ de déformation longitudinale mesuré par CIN sous MEB, pour un niveau de déformation moyen dans la zone d'étude de 7,45%.

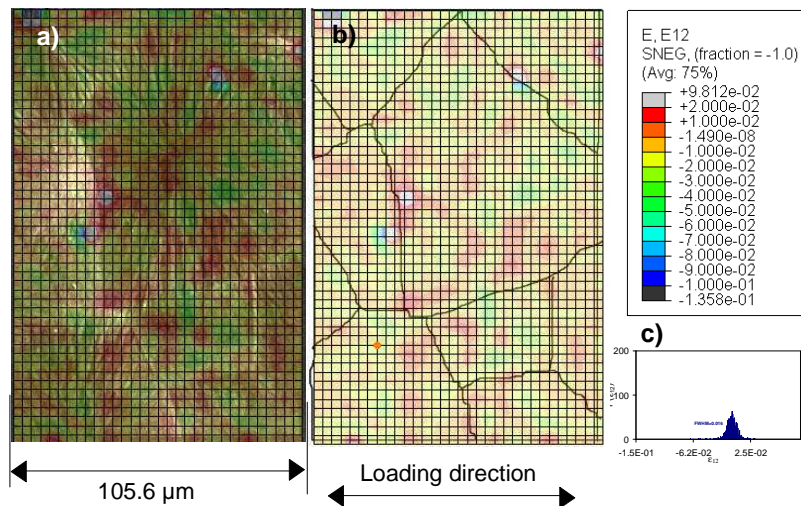


Figure 3.36. Superposition entre la microstructure du PP et le champ de déformation en cisaillement mesuré par CIN sous MEB, pour un niveau de déformation longitudinale moyen dans la zone d'étude de 7,45%.

Ces comparaisons entre microstructure et champs cinématiques mesurés permettent donc de mettre en évidence des tendances sur les localisations et le développement des déformations à l'échelle sphérolitique. Pour un échantillon de PP sollicité en traction, il a été montré qu'au premier niveau de déformation moyen (1,68%) les zones de forte déformation sont majoritairement localisées aux frontières des sphérolites. Puis, au fur et à mesure que le niveau de déformation longitudinale moyen augmente (à 4,37%) les hétérogénéités augmentent. En déformation longitudinale, les zones de faible déformation continuent à être localisées au centre des sphérolites. En cisaillement, une légère migration du cisaillement est observée vers le centre du sphérolite.

Dans le dernier niveau de déformation (7,45%), l'augmentation des hétérogénéités amplifie encore davantage les observations faites au niveau de déformation de 4,37%. En déformation longitudinale, les zones de faible déformation continuent à être fortement localisées à l'intérieur du sphérolite, avec l'apparition de quelques zones de forte déformation. Cela pourrait peut-être être lié au fait que la fragmentation du sphérolite débute à ce niveau de déformation, ce qui expliquerait également qu'en cisaillement, des zones fortement cisillées apparaissent aussi au cœur des sphérolites.

En conclusion, il semblerait donc que la déformation des sphérolites démarre préférentiellement aux frontières des sphérolites, que ce soit en cisaillement ou en longitudinale. Cela est à rapprocher du fait que c'est aux frontières des sphérolites qu'il y a moins de liaisons cristallines. Puis, cette déformation se propage vers l'intérieur des sphérolites au fur et à mesure que le niveau moyen de déformation augmente.

6.3. Résultats sur le LLDPE

Sur le LLDPE, les résultats des mesures de CIN ont été analysés selon le même schéma que pour le PP. Dans un premier temps, les cartographies de déplacement et de déformation sont discutées d'un point de vue qualitatif pour un niveau de déformation moyen de 10% dans la zone d'étude. Ensuite l'évolution des cartographies pendant la traction est analysée et les hétérogénéités de déformation sont quantifiées à partir de l'utilisation des fonctions de densité de probabilité en trois points du trajet de chargement. En ce qui concerne la relation entre la microstructure et les cartographies de déformation, ici la superposition n'a pas été possible en raison d'un problème survenu lors du repérage.

6.3.1. Cartographies des champs de déformation

Sur la Figure 3.37 est présentée la courbe de la contrainte macroscopique en fonction de la déformation moyenne de CIN mesurée dans la zone d'étude. Cette courbe est comparée avec celle obtenue à partir du déplacement de la traverse de la micromachine de traction. On observe à nouveau que la déformation mesurée par CIN est inférieure à celle obtenue à partir du déplacement de la traverse, à cause de la souplesse de la machine et de la déformation des autres parties de l'échantillon.

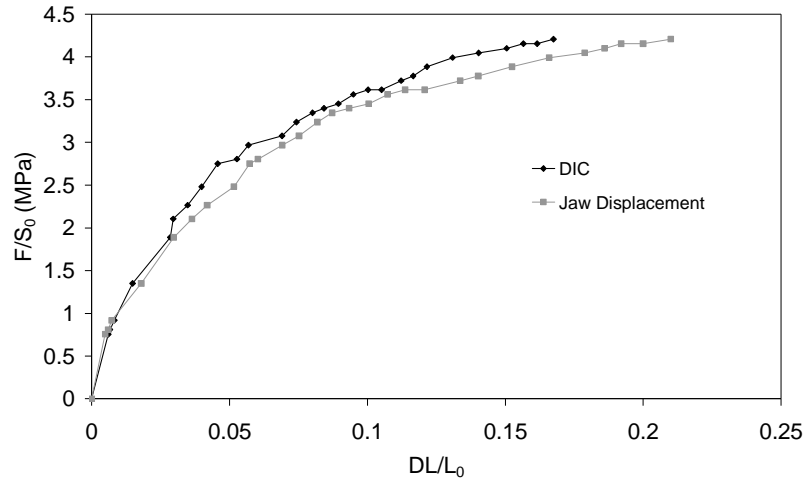


Figure 3.37. Evolution de la contrainte macroscopique en fonction de la déformation moyenne de CIN dans la zone d'étude pendant l'essai de traction in situ MEB, pour le LLDPE à une vitesse de déformation de 0,02mm/min.

Les cartographies de déplacement et de déformation obtenues par corrélation d'images sous MEB pour un niveau moyen de déformation de 10% dans la zone d'étude sont présentées dans la Figure 3.38.

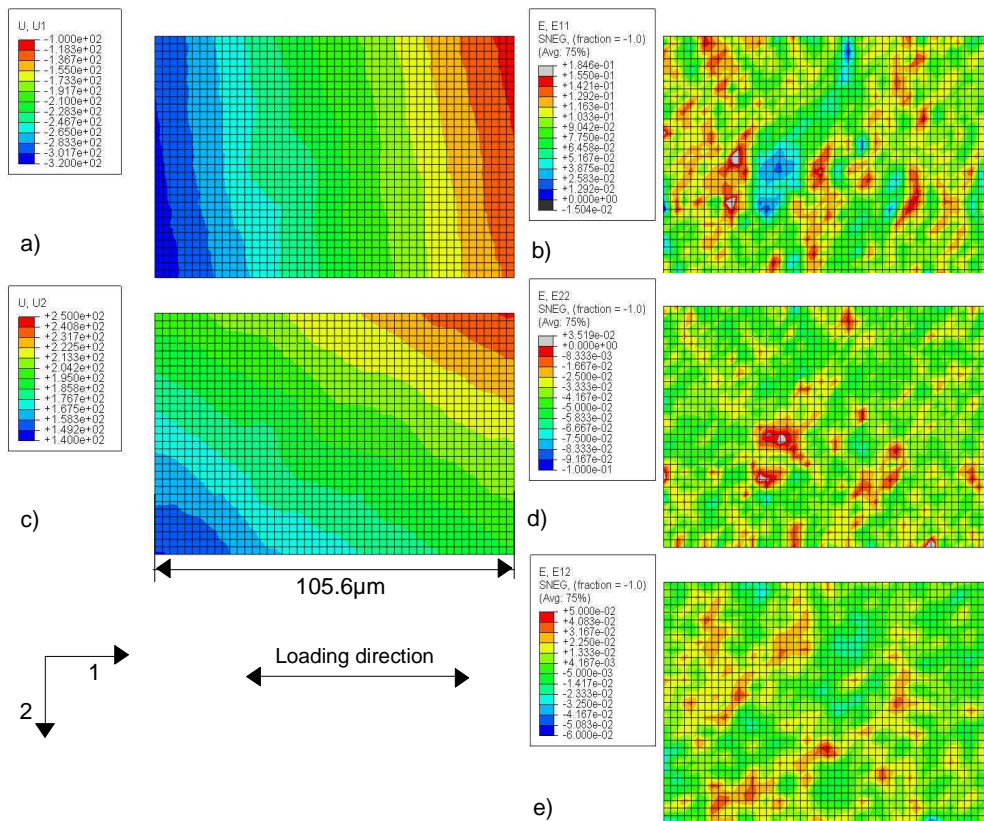


Figure 3.38. Résultats obtenus par CIN sous MEB. Cartographies de déplacement : longitudinal (a) et transverse (c) en pixels ; Cartographies de déformation longitudinale (b), transverse (d) et cisaillement (e), pour le LLDPE pour une déformation longitudinale moyenne dans la zone d'étude de 10% et une contrainte macroscopique de 3,61MPa.

Les cartographies de déplacement dans la direction longitudinale (voir Figure 3.38-(a)) et dans la direction transverse (voir Figure 3.38-(c)) sont cohérentes avec un essai de traction, avec là encore une légère rotation d'ensemble.

En ce qui concerne les cartographies de déformation dans la zone d'étude, pour un niveau moyen de déformation longitudinale de 10%, elles sont présentées sur la Figure 3.38-(b), (c) et (d) pour les directions longitudinale, transverse et en cisaillement respectivement. Comme observé pour le PP, les cartographies sont caractérisées par des hétérogénéités de déformations. On retrouve également une compatibilité entre les cartographies des déformations longitudinale et transverse : une zone étirée dans la direction longitudinale correspond à une zone comprimée dans la direction transverse, comme on peut le voir par exemple au centre des cartographies des Figure 3.38-(b) et (d).

6.3.2. Analyse de l'évolution des déformations

Une étude de l'évolution des cartographies de déformation au cours de l'essai de traction est faite à partir de l'observation des champs mesurés à trois niveaux de déformation moyens dans la zone d'étude : 2,96%, 4,57% et 10%. Les cartographies de déformation correspondantes sont présentées sur la Figure 3.39 pour la direction longitudinale, et sur la Figure 3.40 en cisaillement.

Ces figures montrent que les hétérogénéités de déformation sont détectées même pour le niveau moyen de déformation le plus faible. Puis, elles deviennent de plus en plus marquées avec l'augmentation du niveau moyen de déformation. Les zones de faible déformation observées pour le niveau de déformation de 2,96%, restent faiblement déformées pour les deux autres niveaux de déformation étudiés. Et dans les zones de déformation plus élevée, l'inverse est observé, i.e. que les déformations déjà élevées ont tendance à augmenter encore davantage au cours de l'essai.

En ce qui concerne l'évolution des déformations en cisaillement, la Figure 3.40 montre que pour le niveau de déformation le plus faible (2,96%), la cartographie est presque homogène. Ensuite, lorsque le niveau moyen de déformation longitudinale augmente, des hétérogénéités apparaissent, faisant penser à des micro-bandes avec une composante de cisaillement proches de 45° de la direction de traction. En effet, avec l'augmentation du niveau moyen de déformation (à 4,57% puis 10%), le contraste entre les régions plus et moins cisillées augmente, témoignant de l'augmentation des hétérogénéités.

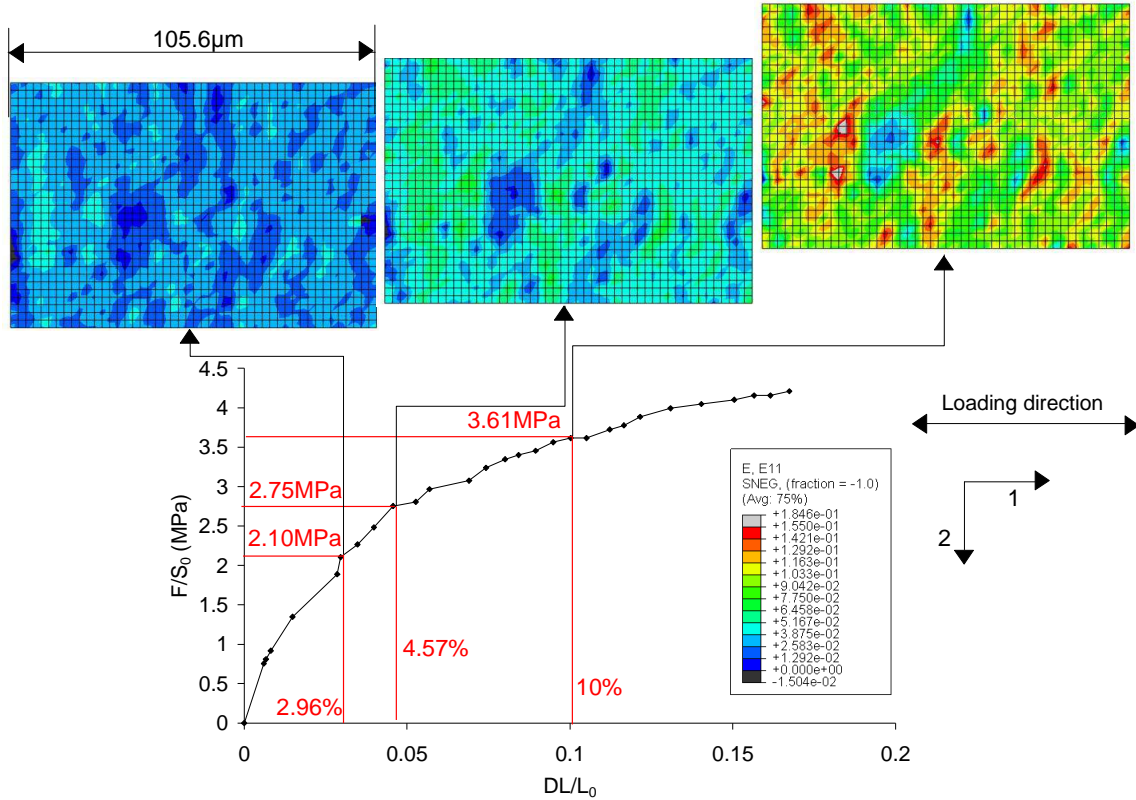


Figure 3.39. Evolution des cartographies de déformation longitudinale obtenue par CIN sous MEB dans la zone d'étude en fonction de la déformation moyenne dans la zone d'étude, pour le LLDPE soumis à une vitesse de traction de 0,02mm/min.

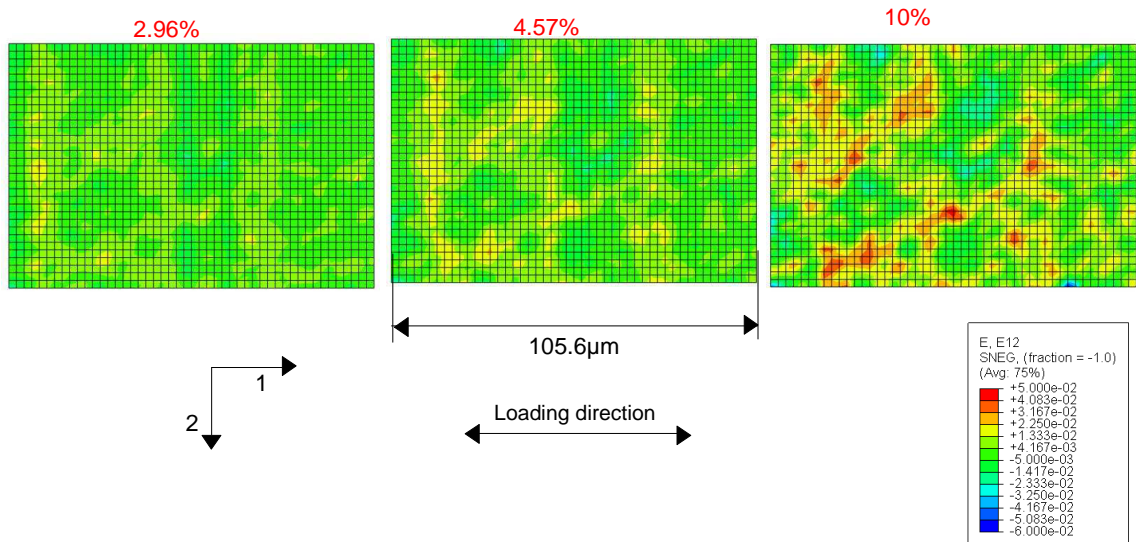


Figure 3.40. Evolution des cartographies de déformation en cisaillement obtenue par CIN sous MEB pour les trois niveaux moyens de déformation longitudinale.

Les fonctions de densité de probabilité sont également utilisées pour obtenir les distributions de densité de probabilité et permettre ainsi la quantification de l'hétérogénéité des déformations mesurées dans la zone d'étude. Les résultats sont affichés dans la Figure

3.41 pour les cartographies des déformations longitudinales, et Figure 3.42 pour les cartographies de déformation en cisaillement. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la distribution est aussi déterminée et affichée avec les distributions de densité de probabilité.

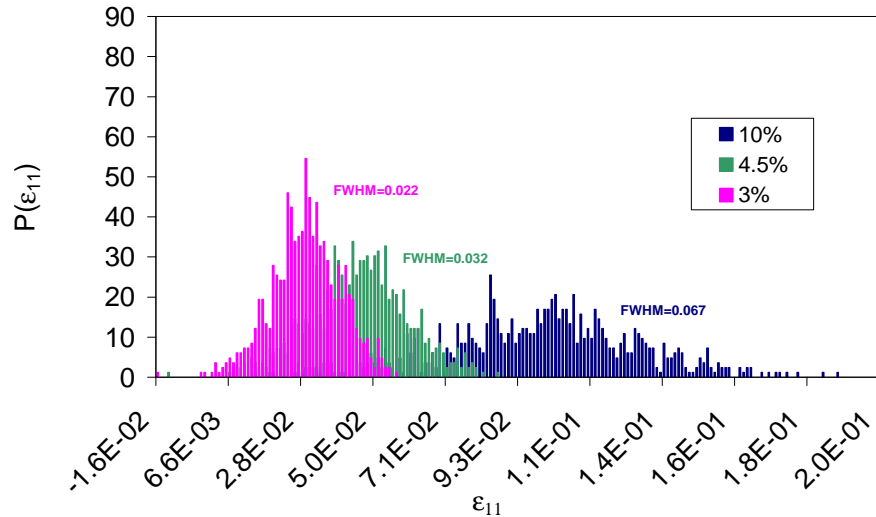


Figure 3.41. Distributions des densités de probabilité déterminées sur les champs de déformation longitudinale obtenus par CIN sous MEB pour les niveaux moyens de déformation de 2,96%, 4,57% et 10% dans le LLDPE.

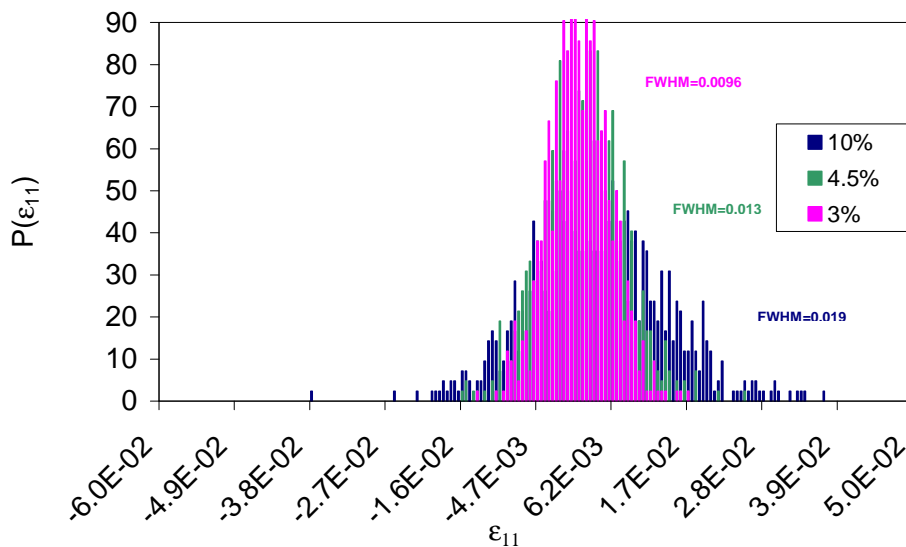


Figure 3.42. Distributions des densités de probabilité déterminées sur les champs de déformation en cisaillement obtenus par CIN sous MEB pour les niveaux moyens de déformation de 2,96%, 4,57% et 10% dans le LLDPE.

En déformation longitudinale, les distributions de densité de probabilité sont caractérisées par une forme d'allure gaussienne symétrique. Cette gaussienne a tendance à s'étaler avec l'augmentation du niveau moyen de déformation, ce que confirme l'augmentation de la valeur de FWHM. Cette tendance correspond bien aux observations faites sur les cartographies.

En cisaillement, les distributions de densité de probabilité ont également une forme de gaussienne. Les distributions de cisaillement ont moins tendance à s'aplatir que dans le cas des déformations longitudinales (faible évolution du FWHM). Pour les trois stades de déformation étudiés, les distributions de cisaillement sont centrées sur le même niveau de déformation proche de zéro ($7,5E-4$). Cela montre que la faible augmentation des hétérogénéités ne se répercute pas sur la déformation moyenne en cisaillement.

7 Discussion sur l'analyse multi-échelles

Pour les deux matériaux polymères semi-cristallins étudiés, deux essais de traction ont été réalisés, avec la même micro-machine de traction et la même géométrie d'échantillons : l'un à l'échelle macroscopique (sur table) et l'autre à l'échelle mésoscopique (sous MEB). Dans les deux cas, des mesures des champs cinématiques ont été réalisées au cours de l'essai par corrélation d'images numériques de mouchetis. Dans cette partie, une connexion entre les résultats obtenus aux deux échelles est faite.

Pour commencer, une comparaison systématique des paramètres de mesure aux deux échelles est réalisée dans le Tableau 3.5. Une analyse de ces caractéristiques montre que la résolution spatiale atteinte dans le MEB est environ 50 fois plus fine que celle obtenue à l'échelle macroscopique, pour un grandissement 40 fois plus grand, et une sensibilité sur les déplacements mesurés pratiquement 10 fois plus fine.

Tableau 3.5. Caractéristiques des mesures de champs aux échelles macroscopique et mésoscopique pour le PP et LLDPE.

	Macroscopique		Mésoscopique	
	PP	LLDPE	PP	LLDPE
Grandissement	2,46 $\mu\text{m}/\text{pixel}$	2,36 $\mu\text{m}/\text{pixel}$	0,055 $\mu\text{m}/\text{pixel}$	
Taille de grain	7 μm	7 μm	0,2 μm	
Résolution spatiale	40pixels=94,4 μm	40pixels=98,4 μm	40pixels=2,2 μm	
Distance - points de mesure	50pixels=118 μm	50pixels=123 μm	40pixels=2,2 μm	
Taille zone d'étude	4305x1230 μm^2	3540x1180 μm^2	105,6x158,4 μm^2	105,6x70,4 μm^2
Diamètre moyen d'un sphérolite	60 μm	9,3 μm	60 μm	9,3 μm
Points de mesure/ sphérolite	2 sphérolites/fenêtre	12 sphérolites/ fenêtre	18 fenêtres/sphérolite	4 fenêtres/sphérolite
Sensibilité de mesure U_1	$\pm 0,053\text{pixels}=0,13\mu\text{m}$	$\pm 0,054\text{pixels}=0,13\mu\text{m}$	$\pm 0,33\text{pixels}=0,018\mu\text{m}$	$\pm 0,33\text{pixels}=0,018\mu\text{m}$

Macroscopiquement, pour le LLDPE, chaque fenêtre de corrélation, c'est-à-dire chaque point de mesure, contient environ 12 sphérolites. Tandis que pour le PP, le nombre de sphérolites est 6 fois inférieur et chaque valeur est donc mesurée sur environ 2 sphérolites.

A l'échelle mésoscopique, pour le LLDPE, il y a environ 4 points de mesure à l'intérieur d'un sphérolite. Alors que pour le PP, chaque structure sphérolitique peut contenir environ 27 fenêtres de corrélation.

On voit donc à partir du Tableau 3.5 que les mesures effectuées correspondent à quatre échelles différentes (voir Figure 3.43) : si l'on note PM la Performance de Mesure, définie par le nombre de points de mesure par sphérolite, on peut classer les différents essais de la plus petite PM à la plus grande :

- PM = 0,083 : 12 sphérolites dans chaque point de mesure (sur le LLDPE à l'échelle macroscopique),
- PM = 0,5 : 2 sphérolites dans chaque point de mesure (sur le PP à l'échelle macroscopique),
- PM = 4 : 4 points de mesure par sphérolite (sur le LLDPE à l'échelle mésoscopique),
- PM = 18 : 18 points de mesure par sphérolite (sur le PP à l'échelle mésoscopique).

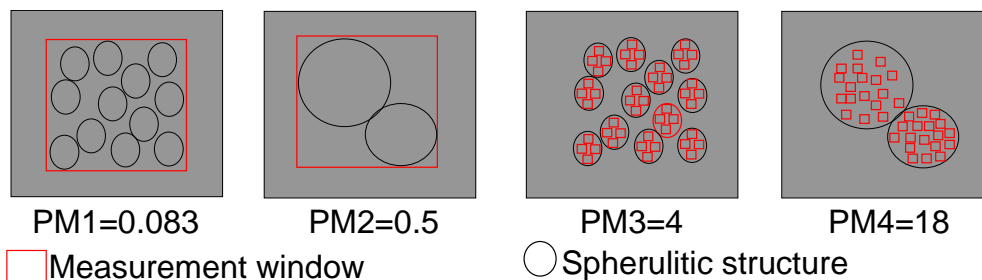


Figure 3.43. Schéma représentatif de la performance de mesure (PM) pour les deux échelles et les deux matériaux.

Les mesures de champ réalisées sur ces deux semi-cristallins sphérolitiques couvrent ainsi une gamme de PM allant de 1 à 217. L'analyse et la comparaison de ces résultats permettent donc une approche multi-échelles très étendue.

Tout d'abord, une comparaison est effectuée entre les courbes globales contrainte-déformation. Pour les deux essais, la contrainte a été calculée à partir de la charge enregistrée par la cellule de force de la micro-machine de traction, et la déformation a été obtenue en faisant la moyenne de toutes les valeurs de déformations mesurées par CIN dans la zone d'étude. Les courbes ainsi obtenues pour chaque matériau étudié aux échelles macroscopique et mésoscopique sont présentées Figure 3.44.

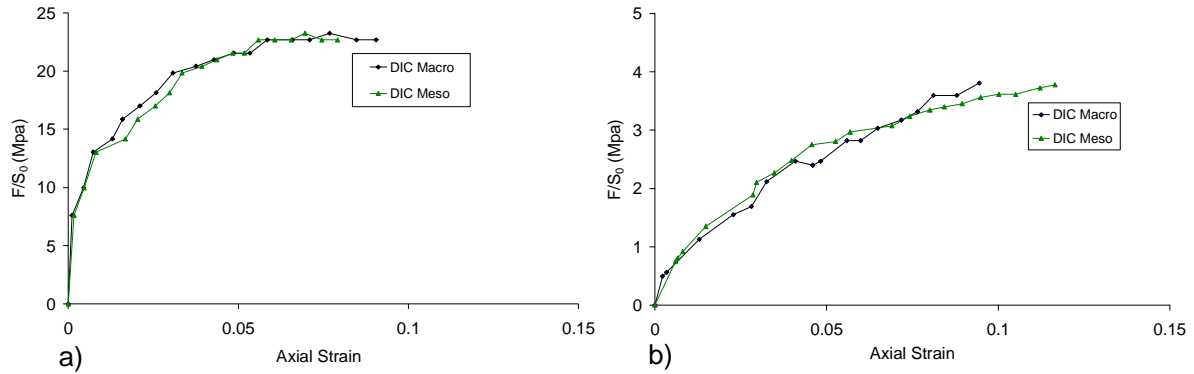


Figure 3.44. Evolution contrainte/déformation moyenne dans la zone d'étude, mesurée par CIN à l'échelle locale et à l'échelle macroscopique pour le PP a) et pour le LLDPE b).

La comparaison des courbes contrainte/déformation Figure 3.44 montre que la déformation moyenne mesurée à l'échelle mésoscopique est assez proche de la déformation moyenne mesurée macroscopiquement. Pour une valeur de contrainte appliquée donnée, on note que l'écart entre la déformation moyenne mesurée localement et la déformation moyenne mesurée macroscopiquement peut atteindre jusqu'à 15% pour les deux matériaux. Ce résultat montre que, pour les deux matériaux, la déformation moyenne mesurée à l'échelle mésoscopique est représentative de la déformation macroscopique à 15% près.

A partir des mesures cinématiques effectuées par CIN, il est également possible de déterminer un coefficient de Poisson moyen, en faisant le rapport entre la déformation transverse moyenne mesurée et la déformation longitudinale moyenne mesurée. La Figure 3.45 présente les valeurs de coefficients de Poisson ainsi obtenues en fonction de la contrainte macroscopique pour les deux matériaux. A l'échelle macroscopique, on constate que la valeur du coefficient de Poisson est assez stable au cours de l'essai pour les deux matériaux. Le coefficient de Poisson est autour de 0,42 pour le PP et 0,46 pour le LLDPE, valeurs proches des valeurs rapportées par (Trotignon et al. 1994) : 0,40 pour le PP et 0,45 pour le LLDPE.

A l'échelle mésoscopique, les valeurs mesurées des coefficients de Poisson présentent beaucoup plus de dispersion. Cela peut s'expliquer par la plus grande variabilité des valeurs mesurées des déformations transverses : les déformations transverses sont peu élevées et donc plus influencées par le bruit. Dans la suite, cette dispersion sur les mesures du coefficient de Poisson sera une des raisons qui amènera à ne pas appliquer les techniques de détermination de VER sur cette propriété.

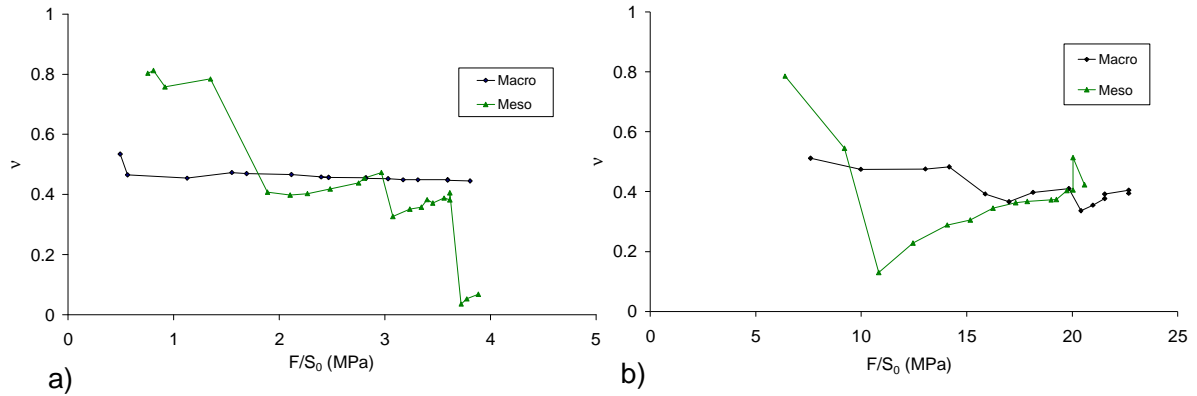


Figure 3.45. Evolution du coefficient de Poisson moyen déterminé par CIN à l'échelle macroscopique et à l'échelle mésoscopique en fonction de la contrainte appliquée pour le PP a) et pour le LLDPE b).

Après ces comparaisons sur les moyennes des mesures, des comparaisons ont également été réalisées sur les distributions de densité des déformations. Les hétérogénéités de déformation ont été quantifiées par la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des distributions de densité de probabilité. Ces valeurs sont représentées sur la Figure 3.46 en fonction de la déformation longitudinale moyenne dans la zone d'étude pour les deux matériaux aux échelles macroscopique et mésoscopique.

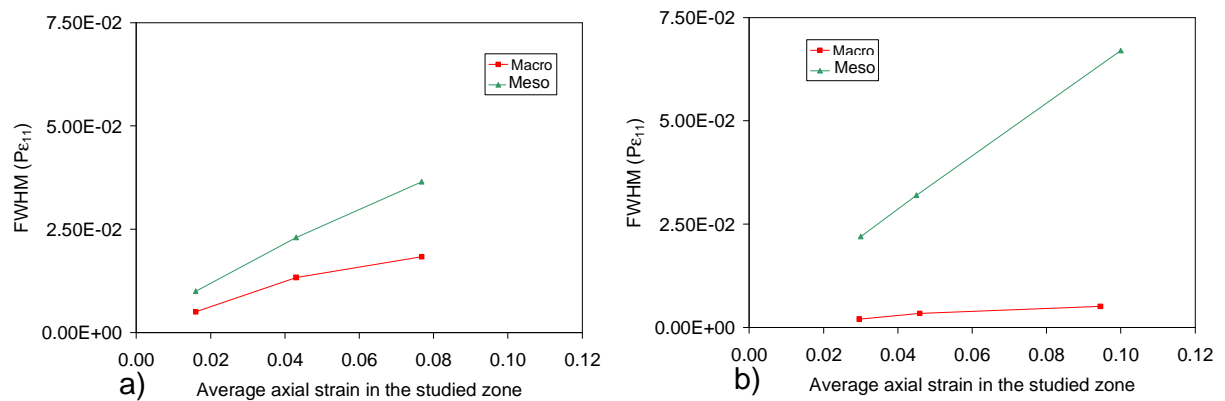


Figure 3.46. Comparaison entre l'évolution des valeurs de FWHM pour les déformations axiales mesurées par CIN aux échelles macroscopique et mésoscopique en fonction de la déformation axiale moyenne dans la zone d'étude pour le PP a) et pour le LLDPE b).

Les résultats présentés sur la Figure 3.46 montrent pour les deux matériaux une augmentation des hétérogénéités de déformation avec la déformation moyenne dans la zone d'étude aux deux échelles. Cela confirme les tendances déjà observées précédemment sur les cartographies de déformations. Pour les deux matériaux, on voit également que les hétérogénéités mesurées sont plus faibles à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle mésoscopique. Ceci s'explique par le fait que plus la résolution spatiale de mesure est fine, plus les hétérogénéités locales de déformation apparaissent. De plus, on constate que pour le

PP, les hétérogénéités de déformation à l'échelle mésoscopique sont plus proches des hétérogénéités à l'échelle macroscopique que pour le LLDPE. Cela tend à montrer que les échelles d'analyse (macro et méso) sont plus proches dans le PP que dans le LLDPE. En effet, si l'on compare les écarts de Performance de Mesure (PM), on constate qu'il vaut 48 (4/0,083) pour le LLDPE et seulement 36 (18/0,5) pour le PP. La Figure 3.46 montre également que les valeurs les plus faibles de FWHM sont obtenues sur le LLDPE à l'échelle macroscopique. Ceci résulte du fait que, dans ce cas, on a la valeur de la PM la plus faible, c'est-à-dire le plus grand nombre de sphérolites par point de mesure, et donc la mesure la plus « homogène » possible. Par contre, à l'échelle mésoscopique, ce sont les mesures effectuées sur le LLDPE qui présentent les valeurs les plus élevées de FWHM, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que ce soit les mesures effectuées sur le PP qui soient les plus dispersées.

Enfin, des comparaisons ont également été effectuées entre différents points de mesure, afin de voir comment les déformations évoluent ponctuellement à l'échelle mésoscopique et à l'échelle macroscopique. Les valeurs de déformation en deux points localisés sur des zones avec des niveaux de déformation très différents ont été tracées en fonction de la déformation moyenne dans la zone d'étude. Elles sont présentées pour les mesures macroscopique et mésoscopique sur la Figure 3.47 et Figure 3.48 pour le PP et pour le LLDPE respectivement. Ces courbes ne sont pas représentatives du comportement de l'ensemble des points de mesure, mais seulement des mesures réalisées dans les zones extrêmes de déformation. La comparaison de ces courbes permet donc d'appréhender le comportement hétérogène en certains points des matériaux étudiés.

Pour les deux matériaux et aux deux échelles, l'écart entre les deux points augmente avec la déformation moyenne. Ceci est en accord avec l'augmentation des hétérogénéités de déformations au fur et à mesure de l'essai de traction, comme discuté précédemment. Cette observation est également valable pour les mesures sur le LLDPE à l'échelle mésoscopique, même si les premiers points sont plus bruités.

On retrouve également sur ces courbes une constatation faite précédemment sur les cartographies : les points de faible déformation restent faiblement déformés tout au long de l'essai, alors que les points de plus forte déformation voient leur valeur de déformation augmenter de façon conséquente au fur et à mesure de l'essai.

Une analyse plus détaillée des résultats montre que, pour les deux matériaux, cet écart est nettement plus élevé à l'échelle mésoscopique qu'à l'échelle macroscopique. En effet, il est logique qu'à l'échelle macroscopique, les mesures étant plus « moyennées », les écarts

entre les différents points sont moins importants. Par contre, les mesures à l'échelle mésoscopique permettent de mettre en évidence les hétérogénéités locales de déformation. On constate par exemple que pour le PP, à l'échelle mésoscopique, alors que la déformation moyenne sur toute la zone d'étude s'élève à 8%, il y a des points où elle n'est que de 1,62%, et d'autres où elle avoisine les 12,6%.

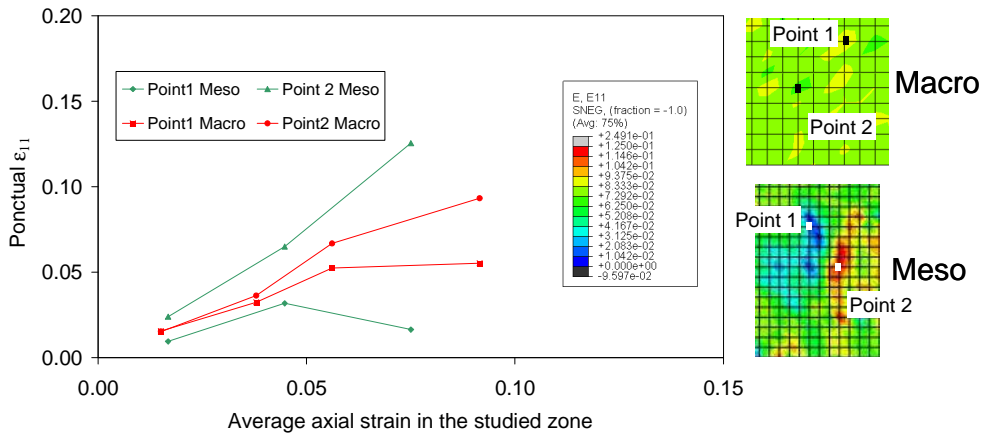


Figure 3.47. Evolution de la déformation ponctuelle mesurée par CIN aux échelles macroscopique et mésoscopique en fonction de la déformation moyenne dans la zone d'étude pour le PP.

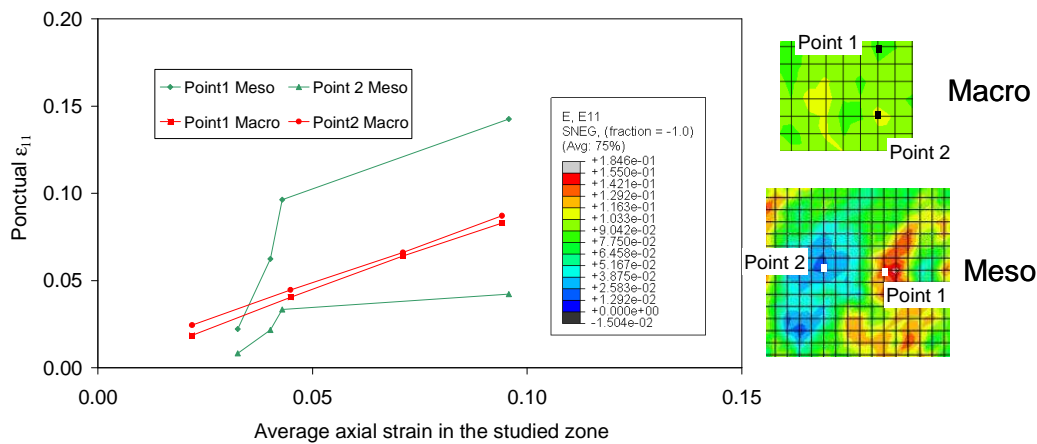


Figure 3.48. Evolution de la déformation ponctuelle mesurée par CIN aux échelles macroscopique et mésoscopique en fonction de la déformation moyenne dans la zone d'étude pour le LLDPE.

8 Conclusion

Pour effectuer les mesures de champs de déformation à deux échelle distinctes (macroscopique et mésoscopique), la technique de CIN est utilisée lors d'essais de traction sur deux polymères semi-cristallins avec des tailles de sphérolites différentes (LLDPE et PP).

Pour les matériaux étudiés, la préparation des échantillons s'est avérée extrêmement minutieuse.

Pour les mesures à l'échelle macroscopique la technique de CIN a été appliquée sur table, avec une résolution spatiale d'environ $100\mu\text{m}$, avec la même micro-machine de traction et la même géométrie d'éprouvettes que celles utilisées à l'échelle mésoscopique.

Pour les mesures à l'échelle de la microstructure, le fait d'appliquer la technique de CIN dans le MEB sur un matériau non conducteur a engendré beaucoup de contraintes. Après différents réglages et mises au point, les mesures de champs ont été effectuées avec succès sur les deux matériaux avec une résolution spatiale fine de $2,2\mu\text{m}$. Dans le cas du PP, il a été possible de relier la microstructure du matériau aux champs mesurés grâce à un système de repérage. Toutefois, nous avons été limités en terme de déformation maximale atteinte en raison de la fissuration du mouchetis pour des valeurs moyennes de déformation d'environ 15%. Les techniques de mesure et de repérage pour analyser les champs de déformation à l'échelle locale développées ici peuvent être facilement extrapolées sur d'autres matériaux non conducteurs.

Les résultats obtenus sur les deux matériaux étudiés aux échelles macroscopique et mésoscopique ont permis de faire une analyse multi-échelles.

A l'échelle macroscopique, les champs de déformations mesurés sont « quasi-homogènes », avec une légère tendance à devenir plus hétérogènes lorsque la contrainte appliquée augmente.

A l'échelle locale, les cartographies des champs de déformations sont nettement hétérogènes, témoignant de la microstructure hétérogène sous-jacente. Ces hétérogénéités augmentent avec le niveau de déformation moyen dans la zone d'étude. Il existe des zones de concentration de déformation où le niveau de déformation s'intensifie avec l'augmentation de la déformation moyenne dans la zone d'étude. Le fait de trouver une gamme d'hétérogénéités élevée à cette échelle confirme que la résolution spatiale atteinte avec la technique de CIN est suffisante pour suivre la déformation à l'échelle sphérolitique.

Le nombre de points de mesure par structure sphérolitique n'est pas suffisant pour obtenir une cartographie de déformation à l'intérieur des sphérolites dans le LLDPE, mais pour le PP cela est possible car la taille des structures sphérolitiques est supérieure. Cela étant, les champs de déformation obtenus suggèrent l'apparition de bandes de cisaillement dans une gamme de déformation proche de celle habituellement enregistrée à l'apparition de la plasticité. Ces bandes de cisaillement ont une extension supérieure à la portée d'un sphérolite.

La superposition des mesures de champs à la microstructure pour le PP a permis de relier les champs de déformation surfaciques à la microstructure de ce matériau. Globalement, il apparaît que les zones de concentration de déformation sont localisées majoritairement aux frontières des structures sphérolitiques. Avec l'augmentation du niveau de déformation moyenne dans la zone d'étude, les déformations locales ont tendance à se propager des frontières vers les centres des sphérolites, selon des zones plutôt orientées perpendiculairement à la direction de traction. En ce qui concerne les zones de faible déformation, elles semblent majoritairement localisées au cœur des structures sphérolitiques. Ce résultat confirme ce qui avait déjà été vu sous AFM.

Ces résultats permettent de proposer le scénario de déformation suivant, constitué de deux stades successifs : tout d'abord une déformation essentiellement inter-sphérolitique, puis une déformation intra-sphérolitique. En effet, pour les niveaux de déformation les plus faibles, les sphérolites ont tendance à se déplacer les uns par rapport aux autres, ce qui expliquerait que les mécanismes de déformation démarrent en frontière des sphérolites. Au fur et à mesure que la déformation macroscopique augmente, les mécanismes de déformation commencent à se propager vers l'intérieur des structures sphérolitiques, ce qui correspondrait aux déformations intra-sphérolitiques.

D'autre part, les analyses effectuées ont montré que le coefficient de Poisson estimé localement présente trop de variabilité pour être utilisé comme propriété pour faire l'étude de VER. Cette étude sera donc réalisée sur les déformations longitudinales.

Par rapport aux enjeux généraux posés au début de ce manuscrit s'agissant des semi-cristallins, deux éléments importants peuvent être apportés.

D'abord, ces résultats confirment des hétérogénéités de déformation en lien avec la structuration sphérolitique, qu'il s'agisse de différences cœur / frontière dans le PP ou de formation de bandes de cisaillement trans-sphérolitique dans le LLDPE. Ces résultats incitent à la réserve quant à l'aptitude d'approches de reconstruction du matériau à partir d'inclusions disjointes aléatoirement orientées à capter ces phénomènes, potentiellement précurseurs de la plasticité ou de formes d'endommagement.

Ensuite, malgré les difficultés rencontrées, la technique de CIN a donc pu être mise en place dans le MEB pour des matériaux non conducteurs avec une résolution spatiale fine. Dans le cas présent, les mesures de champs ont été faites sur des semi-cristallins avec une microstructure trop complexe pour envisager une modélisation numérique en champ complet à cette échelle avec les moyens actuels. Néanmoins elle est encourageante pour une application à des matériaux avec une microstructure simplifiée, susceptible d'être modélisée

numériquement. Cette combinaison d'outils numériques et expérimentaux permettrait d'aller vers une analyse inverse du problème, à partir de la modélisation d'une microstructure réelle avec des conditions aux limites en déplacement réel, pour améliorer la connaissance du comportement de la phase amorphe confinée dans les polymères semi-cristallins.

Chapitre IV

Application des méthodes statistiques pour détermination de VER

1 Introduction

Les essais de traction in situ ont permis d'accéder aux mesures de champs de déformation à l'échelle de la microstructure pour les deux matériaux avec une résolution spatiale fine. La microstructure moyenne sur laquelle les mesures de champs ont été faites est connue. Il est donc possible de définir une fenêtre pour laquelle la déformation moyenne mesurée ($\langle \varepsilon \rangle_v$) coïnciderait avec la déformation macroscopique (M) et en même temps connaître la microstructure à l'intérieur de ce VER.

Plusieurs définitions peuvent être données à cette notion de VER. Selon une approche déterministe, elle correspond à une seule reconstruction de la microstructure pour laquelle la moyenne et la variance sur la propriété/grandeur sont stabilisées et représentatives du macroscopique. Avec une vision statistique, le VER n'existe pas en tant que tel : différents VERs existent, associés à différentes précisions et nombre de réalisations.

Dans le présent chapitre, les champs mésoscopiques de déformation 2D du Chapitre 3 sont utilisés comme base d'application de méthodes de détermination de taille de VER, la moyenne dans le VER devant coïncider avec la déformation axiale macroscopique issue des mesures CIN. Il s'agit des méthodes de ((Kanit et al. 2003) et (Kanit et al. 2006)) déterministe et statistique, de celle de ((Gitman et al. 2006) et (Gitman et al. 2007)) et de celle de (Ramirez et al. 2010). La méthode déterministe de (Kanit et al. 2003 et 2006), et celle de (Ramirez et al. 2010) sont choisies pour leur simplicité d'application aux résultats expérimentaux. Par contre, elles ne permettent pas de donner une précision d'estimation du VER. Pour cela, les méthodes de (Kanit et al. 2003 et 2006) statistique et (Gitman et al. 2006 et 2007) sont utilisées.

L'objectif est, d'une part, de tester l'applicabilité de ces trois méthodes aux résultats expérimentaux et de confronter les tendances de leurs résultats sachant qu'elles sont fondées sur des outils de traitement statistique différents. L'autre objectif est d'avoir une idée de l'ordre de grandeur de la taille de VER nécessaire pour estimer la déformation axiale macroscopique pour les polymères semi-cristallins étudiés, et de fait du nombre d'éléments mésostructuraux (sphérolites) à l'intérieur du VER. Cette information est potentiellement importante pour les choix de modélisations micromécaniques applicables à ces matériaux.

Les trois méthodes pré-citées pour la détermination de VER sont présentées dans un premier temps (paragraphe 2). Ensuite l'application de ces méthodes aux mesures expérimentales de champs de déformation 2D est discutée (paragraphe 3). Pour finir dans le

paragraphe 4 les résultats obtenus sur les trois méthodes statistiques pour les deux matériaux sont comparés et les conclusions formulées.

2 Présentation des méthodes d'estimation de VER utilisées

2.1. Méthode de Gitman et al. 2006 et 2007

(Gitman et al. en 2006 et 2007) ont présenté une méthode pour estimer la taille minimale du VER sur des matériaux hétérogènes. L'objectif est de trouver un VER *statistique*, c'est-à-dire un volume minimal sur lequel une moyenne de la grandeur étudiée soit équivalente à la moyenne macroscopique de cette même grandeur, *avec une précision et un nombre de réalisation donnés*.

L'étude, purement numérique en 2D, a été menée sur un composite à trois phases : une matrice, des inclusions circulaires avec une taille variant uniformément entre 2,5 et 5mm, et une phase de transition entre les inclusions et la matrice. Les trois composants sont définis comme linéaires élastiques isotropes. Les auteurs s'intéressent à l'influence des propriétés des constituants (Coefficient de Poisson et Module d'Young) sur la taille du VER. L'étude publiée en 2007 a été faite pour définir un VER pour estimer la contrainte macroscopique dans différents régimes du comportement effectif observé en traction : élastique linéaire, en phase de durcissement puis dans le régime d'adoucissement.

La méthode proposée par les auteurs repose sur plusieurs séries de réalisations de taille variable (4 tailles), avec un nombre de réalisations par taille fixé à 5. Elle est illustrée sur la Figure 4.1. L'approche est itérative sur la taille de cellule, à partir d'un volume initial de cellule d'au moins deux fois le diamètre maximal des inclusions. Pour chacune de ces tailles, les auteurs réalisent deux séries de simulations : une première série de 5 réalisations à fraction volumique et proportion de petites et grosses inclusions fixées, et une seconde série de 3 réalisations pour lesquelles à la fois la distribution de tailles, la position et la fraction volumique d'inclusions changent.

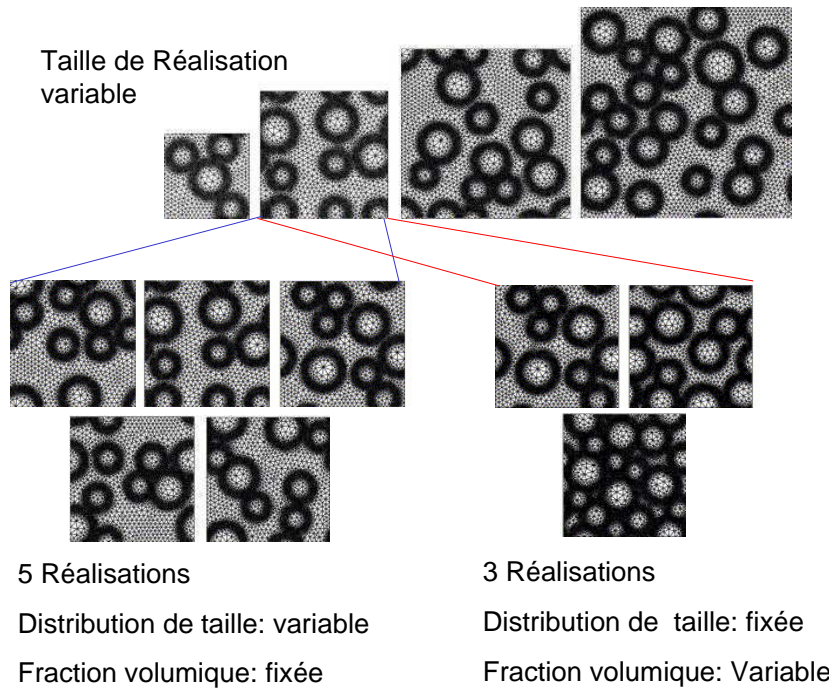


Figure 4.1. Stratégie de variation des tailles de réalisation, distributions de taille et fractions volumiques utilisées par Gitman et al. 2006 et 2007, d'après (Gitman et al. 2006).

Les champs issus de chaque calcul de microstructure sont moyennés pour accéder à la grandeur moyenne considérée. La moyenne volumique de la grandeur étudiée est déterminée pour chaque réalisation à partir de l'Equation - 4.1, où z représente la propriété en question et V le volume total de la réalisation.

$$\text{Equation - 4.1.} \quad \langle z \rangle_v = \frac{1}{|V|} \int_V z dv$$

Le principal outil statistique utilisé est le critère du Khi-2 (χ^2). Il est un indicateur (amplifiée par le carré) de l'écart de la moyenne de la grandeur considérée sur les différentes réalisations, à la valeur moyenne de cette grandeur sur toutes les réalisations d'une même famille (à taille et fraction volumique d'inclusions fixées par exemple). Dans cette démarche itérative, ce critère permet d'apprécier la qualité de la taille de réalisation en cours à représenter un VER, pour notamment savoir si cette taille doit être incrémentée. L'indicateur χ^2 est calculé à partir de l'Equation - 4.2. Dans cette équation, n représente le nombre de réalisations, z_i est la moyenne volumique de la grandeur étudiée pour une réalisation et $\langle z \rangle$ la moyenne de cette même grandeur sur toutes les réalisations de la famille étudiée. Cette dernière $\langle z \rangle$ correspond aussi à la propriété effective (M) si celle-ci est connue.

$$\text{Equation - 4.2.} \quad \chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(z_i - \langle z \rangle)^2}{\langle z \rangle}$$

Une valeur de χ^2 correspond à une précision d'estimation de la grandeur moyenne. Il est associé à un nombre de réalisations minimal pour atteindre cette précision. La précision obtenue est comparée à la précision souhaitée. Si elle lui est supérieure ou égale, la taille des cellules simulées est celle du VER statistique. Si elle lui est inférieure, une itération supplémentaire est effectuée en augmentant la taille de cellule.

L'application de la méthode à la contrainte moyenne sous sollicitation de traction est illustrée sur la Figure 4.2 pour plusieurs fractions volumiques d'inclusions variant de 30 à 60%. Ces résultats montrent que pour des cellules de 15 à 25 mm de coté, pour toutes les fractions volumiques d'inclusions testées, la contrainte moyenne simulée en traction est représentative de la contrainte moyenne macroscopique avec une précision de 95%. Dans une cellule de 15mm de coté et pour une fraction volumique de 60%, le nombre d'inclusions peut varier de 7 à 28 inclusions.

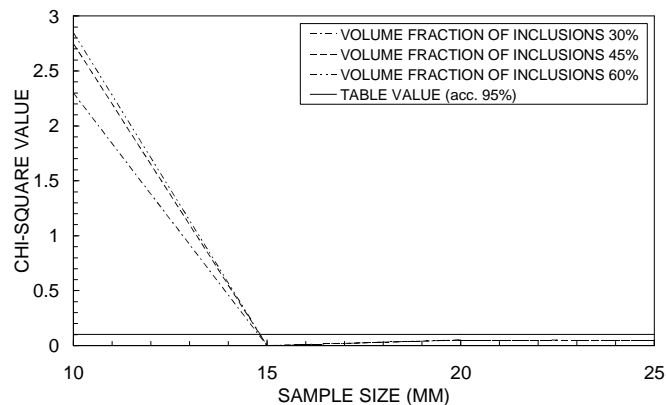


Figure 4.2. Résultats obtenus par (Gitman et al. 2007) sur un test de traction pour une précision de 95% (diamètre minimal de 2.5 et maximal de 5 mm).

2.2. Méthode de Kanit et al. 2003 et 2006

Kanit et al. ont présenté en 2003 et 2006 une définition plus quantitative du VER : le VER doit assurer avec une certaine précision la propriété estimée, obtenue par moyenne spatiale de la contrainte, déformation ou champs d'énergie dans un certain domaine V. Les auteurs présentent une méthode également basée sur l'utilisation d'outils statistiques, appliquée sur une microstructure artificielle (Kanit et al. 2003) et une microstructure réelle (Kanit et al. 2006) régénérée numériquement. Cette microstructure réelle consiste en deux

phases : une phase dure (volume moyen $718\mu\text{m}^3$ pour l'échantillon SA2) et une phase molle. Pour le comportement, chacune des phases a été définie comme linéaire élastique.

Le volume initial de ces matériaux doit être de grande dimension ($1966080\mu\text{m}^3$ dans le cas de (Kanit et al. 2006)), de façon à ce que les propriétés moyennes (cherchées) soient représentatives du comportement macroscopique. Ce volume initial est partitionné en plusieurs sub-divisions appelées réalisations.

Ces travaux comportent un premier volet déterministe pour déterminer le type de conditions aux limites (appliquées aux frontières des réalisations) conduisant le plus rapidement, avec la taille de réalisation, à une stabilisation de la moyenne de la propriété et de l'écart type correspondant. Le second volet de ces travaux consiste en une analyse statistique pour la détermination de la taille d'un VER optimal. Il est fondé sur l'analyse de la variance en fonction de la taille de réalisation. Cette variance est exprimée à partir de la « portée intégrale » sur laquelle nous allons revenir par la suite. Par rapport à celle présentée par (Gitman et al. 2006 et 2007), cette méthode ne fixe pas le nombre de réalisations par taille et ajoute la possibilité de fixer la précision et le nombre de réalisations souhaitées pour estimer la taille de VER.

Partition du volume initial

Pour l'application de cette méthode, il est nécessaire d'effectuer une partition du volume initial en N sub-divisions de même taille, en accord avec la taille de réalisations choisie pour l'étude. Deux types de partitions sont distinguées : partition régulière et partition aléatoire. Pour que la partition soit considérée comme valide, le produit du nombre de divisions N par le volume d'une division doit être au maximum égal au volume initial, pour éviter que le volume global traité ne dépasse le volume initial.

La partition régulière consiste à diviser le volume initial en N sub-divisions de la même taille, le chevauchement partiel ou non des différentes divisions étant complètement interdit. La Figure 4.3 illustre le cas d'une partition régulière en 16 sub-volumes, utilisée par Kanit et al. 2006 dans ses travaux.

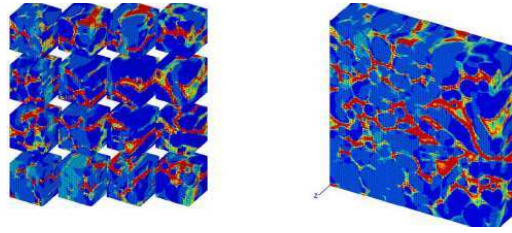


Figure 4.3. Exemple de partition régulière pour 16 divisions, utilisée par Kanit et al. 2006 dans ses travaux.

Dans le cas d'une partition aléatoire, le principe de division du volume initial est le même que pour la partition régulière –c'est-à-dire que le volume initial est divisée en N subdivisions d'une taille donnée– sauf que les divisions peuvent être faites n'importe où dans le volume initial et que le chevauchement partiel entre les différentes divisions est autorisé. Il est admis d'avoir deux réalisations d'une même taille avec une partie en commun.

Premier volet du travail : analyse déterministe

Pour l'analyse déterministe, (Kanit et al. 2003 et 2006) ont utilisé les deux types de partition, aléatoire et régulière. Après génération des différentes réalisations d'une taille donnée, une simulation par éléments finis est conduite pour accéder aux champs de la grandeur $z(x)$ que l'on souhaite étudier. La valeur moyenne volumique $\langle z \rangle_V$ (moyenne de $z(x)$ sur le volume V) peut ainsi être calculée pour chaque réalisation, à partir de l'Equation - 4.1, où $|V|$ est la mesure de V .

Il est alors possible de calculer la moyenne des $\langle z \rangle_V$ pour l'ensemble des réalisations de même taille, ainsi que les fluctuations (variance en statistique - D_z^2) de $\langle z \rangle_V$ entre les différentes réalisations d'une taille donnée, à partir de l'Equation - 4.3.

$$\text{Equation - 4.3.} \quad D_z^2 = \langle (z)^2 \rangle_V - (\langle z \rangle_V)^2$$

En menant cette démarche pour des familles de réalisations de taille différentes, il est donc possible de tracer la moyenne volumique de la grandeur z , ainsi que l'intervalle de variation $[\langle z \rangle - 2D_z, \langle z \rangle + 2D_z]$, en fonction de la taille de volume. La Figure 4.4 illustre des résultats obtenus par (Kanit et al. 2006) en appliquant cette méthode au module de cisaillement, selon une partition régulière ou aléatoire, et avec différentes conditions aux limites aux frontières des réalisations. Pour les quatre situations considérées, la Figure 4.4 représente l'évolution de la moyenne sur les différentes réalisations du module de cisaillement moyen et l'intervalle de variation de ce module, en fonction de la taille de réalisation.

Le module de cisaillement moyen se stabilise à partir de tailles de volumes différentes selon les conditions de partition et les conditions aux limites.

D'abord, c'est avec les conditions aux limites périodiques que la moyenne stabilise le plus rapidement. Ensuite, le fait d'utiliser une partition aléatoire diminue l'intervalle de variation de la propriété moyenne. Avec cette approche, il est aussi possible d'estimer une taille de VER, donnée par la taille de volume pour laquelle le module de cisaillement moyen sur les différentes réalisations et l'écart type correspondant sont stabilisés. Par contre, aucune information n'existe par rapport à la précision de ce volume.

Cette approche montre qu'avec une partition aléatoire et en utilisant les conditions aux limites périodiques, le module de cisaillement ne dépend plus de la taille des réalisations à partir d'un volume de $13824\mu\text{m}^3$. Pour la microstructure simulée par les auteurs, le volume contient environ 19 éléments structuraux.

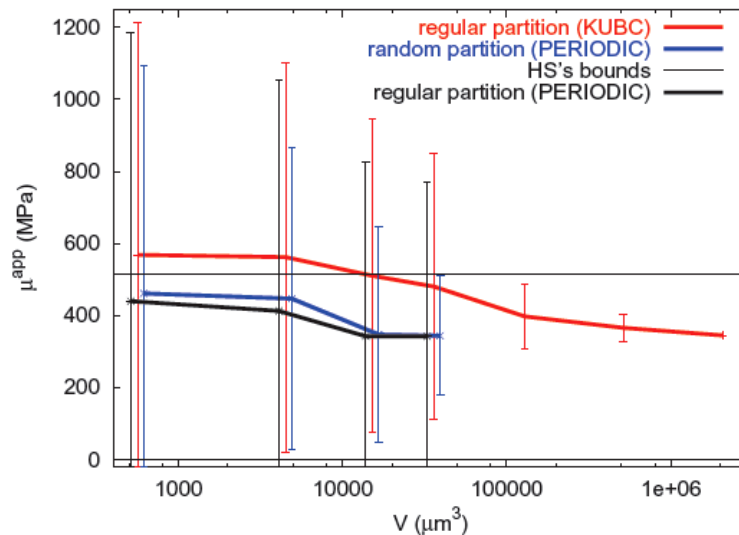


Figure 4.4. Evolution du module de cisaillement moyen et de son intervalle de variation en fonction de la taille de domaine pour l'échantillon SA2 (Kanit et al. 2006).

Second volet : détermination statistique de la taille de VER

Le second volet, statistique, de l'approche permet de fixer une précision d'estimation de la grandeur par rapport à la grandeur macroscopique et un nombre de réalisations comme entrées de l'estimation de la taille de VER minimale pour une grandeur donnée.

Dans cette approche, Kanit et al. 2003 expriment la variance de la valeur moyenne de la grandeur sur les différentes réalisations d'une taille donnée, en fonction du volume de réalisation V , à l'aide de la portée intégrale A_z . La portée intégrale permet de déterminer une gamme de tailles de domaine de la structure sur lequel les paramètres mesurés ont une bonne représentativité statistique (Kanit et al. 2006). C'est une notion très utile pour prévoir la

variabilité des propriétés d'un matériau en fonction de la géométrie de ses composantes. La variance $D_z^2(V)$ traduit la précision de l'estimation de la propriété étudiée.

- Dans le cas où z est un scalaire additif sur le volume V , la variance est définie par l'Equation - 4.4.

$$\text{Equation - 4.4.} \quad D_z^2(V) = D_z^2 \times \left(\frac{A_z}{V} \right)$$

où D_z^2 correspond à la variance ponctuelle sur la fonction $z(x)$ (grandeur effective).

- Dans le cas d'une propriété non additive, Kanit et al. 2003 proposent l'expression de l'Equation - 4.5 pour $D_z^2(V)$.

$$\text{Equation - 4.5.} \quad D_z^2(V) = D_z^2 \times \left(\frac{A_z}{V} \right)^\alpha \text{ avec } \alpha \neq 1$$

Selon les auteurs, l'erreur absolue ε_{abs} et l'erreur relative ε_{rel} d'estimation de la grandeur par rapport à la valeur exacte M du processus aléatoire $\langle z \rangle_v(V)$, obtenue avec N réalisations indépendantes du volume V , sont déduites à partir de l'intervalle de confiance par l'Equation - 4.6 et Equation - 4.7.

$$\text{Equation - 4.6.} \quad \varepsilon_{abs} = \frac{2D_z(V)}{\sqrt{N}}$$

$$\text{Equation - 4.7.} \quad \varepsilon_{rel} = \frac{\varepsilon_{abs}}{M} = \frac{2D_z(V)}{M\sqrt{N}}$$

Pour une valeur d'erreur relative souhaitée, le nombre de réalisations N à simuler peut donc s'exprimer à partir de l'Equation - 4.5, Equation - 4.6 et Equation - 4.7, comme suit :

$$\text{Equation - 4.8.} \quad N = \frac{D_z^2(V)}{\varepsilon_{rel}^2 M^2} = \frac{4}{\varepsilon_{rel}^2 M^2} D_z^2 \left(\frac{A_z}{V} \right)^\alpha$$

L'Equation - 4.8 est valable pour une propriété additive ou non additive.

De la même façon, pour une erreur relative ε_{rel} et un nombre de réalisations N souhaités, le plus petit volume à simuler est donné par l'Equation - 4.9.

$$\text{Equation - 4.9.} \quad V^{VER} = \left(\frac{4}{\varepsilon_{rel}^2 M^2 N} D_z^2 \right)^{1/\alpha} A_z$$

Algorithme de détermination de la taille de VER optimale pour une propriété additive

La démarche de détermination de la taille de VER optimale pour une propriété additive à partir des outils statistiques de (Kanit et al. 2006) peut se décrire de la façon suivante :

- Générer différentes réalisations de la microstructure pour chacune des différentes tailles de sub-division V choisies ;
- Soumettre chaque réalisation de la microstructure à un chargement et mesurer la grandeur $z(x)$;
- Calculer la moyenne volumique et la variance correspondante de la grandeur effective sur les différentes réalisations d'une même taille; vérifier que le nombre de réalisations est suffisant pour chaque taille de volume à partir de l'estimation de l'erreur absolue (Equation - 4.6) ou relative (Equation - 4.7) ;
- Identifier la portée intégrale dans l'Equation - 4.4
- Définir la précision souhaitée pour l'estimation de la propriété effective ε_{rel} et le nombre de réalisations N et utiliser l'Equation - 4.9 pour trouver le VER final.

L'Equation - 4.6, Equation - 4.7 et Equation - 4.8 nécessitent la connaissance des valeurs vraies (ou au moins une estimation précise) de la variance $D_z^2(V)$ et de la valeur moyenne exacte M .

La précision de la méthode présentée par (Kanit et al. 2003 et 2006) dépend fortement du nombre de réalisations choisi par les utilisateurs. L'algorithme décrit précédemment nécessite un grand nombre de calculs (de 10 à 2500, selon la taille de volume V (Kanit et al. 2003)). Le critère d'arrêt pour définir le nombre de réalisations est basé sur la stabilisation de l'estimation de la moyenne de la propriété et de sa variance.

2.3. Méthode de Ramirez et al. 2010

Pour pouvoir quantifier les paramètres structuraux (cellules d'air) de deux types de pain, (Ramirez et al. 2010) ont utilisé le concept de VER. Le VER a été obtenu à partir d'une relation entre la taille d'échantillon et le coefficient de variation du module d'Young apparent mesuré expérimentalement sur 25 échantillons, selon la démarche présentée Figure 4.5 pour un matériau donné. Le VER est considéré comme atteint quand le coefficient de variation

converge vers une valeur constante. De la même façon que pour la méthode de (Gitman et al. 2006 et 2007), le nombre de réalisations par taille est fixé. Par rapport aux deux méthodes présentées antérieurement, cette méthode ne permet pas de fixer une précision comme entrée de la démarche d'estimation de la taille de VER minimal.

Le module d'Young apparent a été mesuré expérimentalement à partir de 25 essais de compression sur 6 tailles d'échantillon différentes pour les 3 matériaux de l'étude. Le coefficient de variation du module d'Young apparent obtenu pour une taille d'échantillons (%CV_{S_i}) est déterminé à partir de l'Equation - 4.10 pour chaque taille.

$$\text{Equation - 4.10.} \quad \text{Coeff.Var.(\%)} = \frac{D_{E_{app},25R}}{\langle E_{app} \rangle_{25R}}$$

Dans l'Equation - 4.10, $D_{E_{app},25R}$ représente l'écart type de la mesure du module d'Young apparent sur les 25 échantillons d'une taille donnée, et $\langle E_{app} \rangle_{25R}$ la moyenne du module d'Young sur les 25 échantillons.

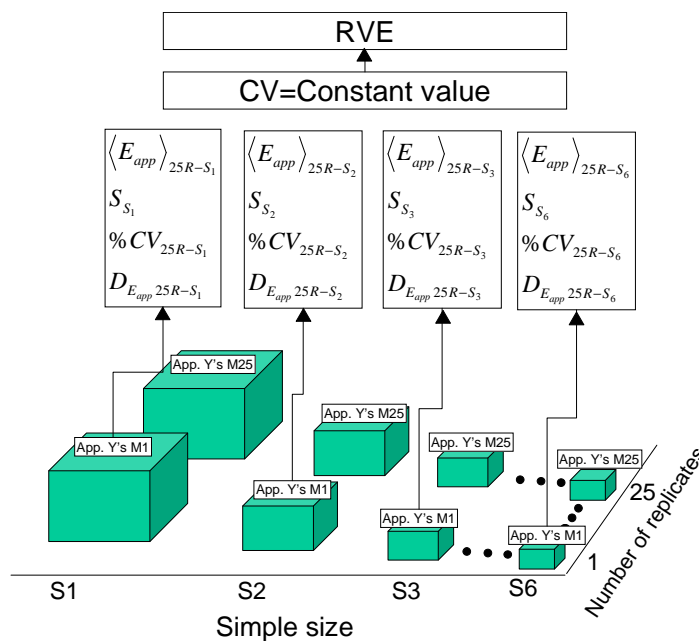


Figure 4.5. Représentation schématique de la détermination de la taille de VER pour un matériau donné d'après (Ramirez et al. 2010).

Les auteurs représentent finalement le coefficient de variation %CV en fonction de la d'échantillon, comme illustré sur la Figure 4.6 pour l'un des trois matériaux, le pain de Vienne. La figure montre que le coefficient de variation pour la taille de 45 mm est le même que pour la taille de 65mm. Donc la taille de 45 mm de côté peut être considérée comme le VER mécanique pour le module d'Young apparent, étant donné que le coefficient de variation

se stabilise pour une taille supérieure. Pour le pain de Vienne pris en exemple, l'aire des cellules d'air varie entre 0,8 et 228,79 mm² : ce volume estimé peut donc contenir entre 9 et 2531 cellules d'air.

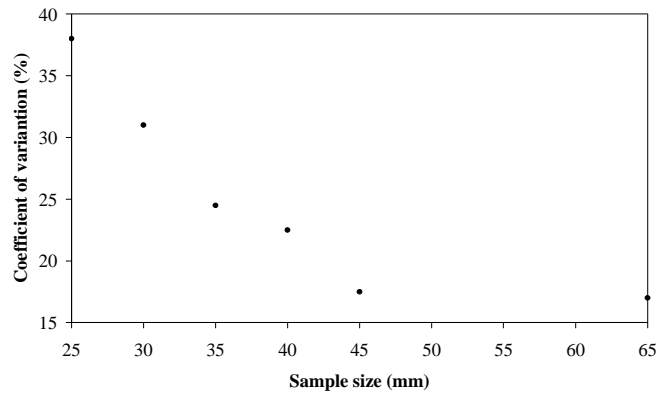


Figure 4.6. Effet de la taille d'échantillon sur le coefficient de variation du module d'Young apparent sur le pain de Vienne (Ramirez et al. 2010).

3 Application aux mesures de champs cinématiques du Chapitre 3

Dans ce travail, ces méthodes de détermination de VER sont appliquées aux mesures de champs cinématiques présentées au chapitre précédent. L'objectif est d'estimer la plus petite taille de domaine sur lequel la déformation axiale moyenne est représentative de la déformation axiale macroscopique. La valeur de déformation axiale macroscopique (grandeur exacte) est obtenue à partir d'un seul essai de traction macroscopique (comme expliquée dans le Chapitre 3). Cette donnée unique ne permet pas de traitement statistique pour estimer une variance sur cette mesure.

Le présent cadre d'application de ces méthodes est spécifique pour plusieurs raisons. D'une part, il s'agit de résultats expérimentaux et non de résultats de calculs numériques, mais surtout le fait d'appliquer ces méthodes à des mesures de champs 2D amène à trouver une « Surface Élémentaire Représentative » (SER) et non un VER. Cela étant, pour une facilité d'interprétation, le terme VER sera gardé dans la suite.

Etant donné qu'on travaille avec des champs de déformations 2D, l'équation de la moyenne volumique 4.1 a dû être adaptée pour le calcul d'une moyenne surfacique (voir Equation - 4.11).

$$\text{Equation - 4.11.} \quad \langle z \rangle_s = \frac{1}{|S|} \int_S z ds$$

Les trois méthodes sont appliquées sur deux niveaux de déformation axiale moyenne pour chaque matériau : 4,50% et 10,00% pour le LLDPE et 4,37% et 7,45% pour le PP.

Les partitions faites sur la zone d'étude pour l'application de chaque méthode sont présentées dans un premier temps. Ensuite, l'application de chacune des méthodes aux mesures de champs cinématiques est montrée. Pour finir, les résultats obtenus sur les deux matériaux en suivant les trois méthodes sont comparés et les conclusions formulées.

3.1. Application de la méthode Gitman et al. 2006 et 2007

Partition de la zone d'étude

Pour l'application de la méthode de (Gitman et al. 2006 et 2007), cinq tailles de zones ont été choisies pour chaque matériau. Pour l'application de cette méthode, le nombre de réalisations est fixé pour toutes les tailles et doit être supérieur à 5. Etant donnée que la taille de la zone d'étude est limitée, le nombre de réalisations est maximisée dans la mesure du possible, en tenant compte du fait que, pour la plus grande taille, le produit du nombre de réalisations par l'aire de chaque réalisation ne dépasse pas l'aire totale de la zone d'étude. Ce qui conduit finalement à utiliser une partition aléatoire avec un nombre de réalisations fixé à 7. Le chevauchement partiel entre réalisations est autorisé. La taille de chaque zone sur les deux matériaux et le nombre moyen de sphérolites par zone sont listés dans le Tableau 4.1. Un exemple des 7 réalisations pour la taille 1 du tableau Tableau 4.1 est illustré dans la Figure 4.7.

Tableau 4.1. Tailles de réalisation choisies et correspondance avec le nombre de sphérolites pour l'application de la méthode de Gitman et al. aux mesures de champs cinématique dans le PP et le LLDPE.

Taille	PP		LLDPE	
	Aire Zone (μm^2)	Nombre de sphérolites par zone	Aire Zone (μm^2)	Nombre de sphérolites par zone
1	2352	0,8	1045	16,4
2	1633	0,6	726	11,4
3	1045	0,4	464	7,3
4	588	0,2	261	4,1
5	261	0,09	116	1,8

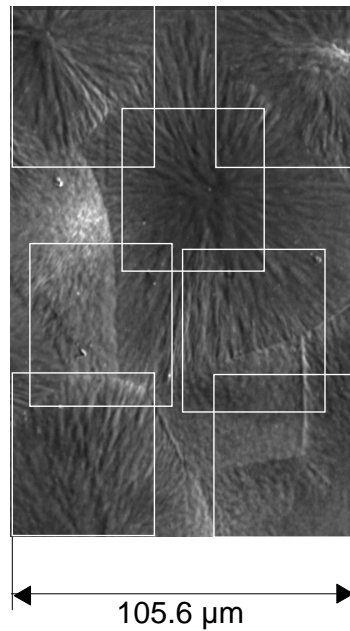


Figure 4.7. Exemple d'une partition aléatoire avec divisions de taille 1 sur le Tableau 4.1 sur la microstructure du PP.

Application de la méthode

La méthode de Gitman et al. 2006 et 2007 est appliquée pour chacune des cinq tailles précédentes. Sur chaque réalisation, la déformation longitudinale moyenne surfacique est déterminée à partir de l'Equation - 4.11. L'écart entre chacune des réalisations de chaque taille et la valeur moyenne de déformation macroscopique est déterminée par le calcul du critère χ^2 à partir de l'Equation - 4.2.

La valeur de χ^2 calculée pour les différentes tailles est ensuite comparée à la valeur de χ^2 pour une précision donnée. Si on fixe une taille, pour laquelle la valeur de χ^2 correspond à une précision tabulée de 95% (la même que celle utilisée par (Gitman et al. 2006 et 2007)), la valeur du critère doit être $\chi^2 \leq 0,1026$, c'est-à-dire qu'une moyenne surfacique de la déformation sur une zone de taille identique à celle choisie est représentative de la déformation macroscopique avec une précision de 95%.

Pour faciliter la comparaison entre le χ^2 calculé pour les différentes tailles et la valeur de χ^2 pour une précision donnée, la valeur de ce critère est tracée en fonction de la taille pour les deux niveaux de déformation longitudinale retenus et pour les deux matériaux. Cette évolution est illustrée dans la Figure 4.9 et Figure 4.11.

Dans les deux cas, les précisions atteintes pour toutes les tailles de réalisations sont supérieures à celle utilisée par (Gitman et al. en 2006 et 2007). Les précisions atteintes sont supérieures à 99% ($\chi^2 \leq 0,0201$) et 99,5% ($\chi^2 \leq 0,01$).

Quel que soit le matériau, la différence entre les valeurs de χ^2 obtenues pour les deux niveaux de déformations étudiés (4,37 et 7,45% pour le PP et 4,5% et 10% pour le LLDPE) peut se justifier par les différences d'hétérogénéité observée dans le Chapitre 3. Il a été montré dans cette partie que les hétérogénéités augmentent avec la déformation moyenne dans la zone d'étude. Ceci implique une augmentation de l'écart entre les valeurs moyennes sur les différentes réalisations, donc une augmentation de la valeur du critère χ^2 .

L'étude sur le PP (voir Figure 4.9) montre que toutes les tailles sur les deux niveaux de déformation présentent une précision supérieure à 99%, sauf les tailles inférieures à $410\mu\text{m}^2$ du niveau de déformation à 7,45%. Par contre, la précision supérieure de 99,5% n'est atteinte que pour le plus faible niveau de déformation de 4,37%.

Sur le PP à 7,45% de déformation moyenne, une diminution suivie d'une augmentation de la valeur de χ^2 est enregistrée entre les tailles de 1633 à $2500\mu\text{m}^2$. Une observation similaire est faite à 4,37% de déformation entre $1500\mu\text{m}^2$ et la taille la plus petite. Ceci peut se justifier par la partition aléatoire utilisée pour l'application de cette méthode. Ce type de partition fixe aléatoirement des réalisations d'une même taille dans la zone d'étude. Les extrema de déformations peuvent donc se trouver aléatoirement pris en compte ou pas dans les réalisations d'une taille fixée. En fonction de cette prise en compte ou non, l'écart entre les différentes réalisations d'une taille donnée augmente ou diminue. Avec l'augmentation de la taille, la probabilité de capturer les extrema maximal et minimal sur deux réalisations différentes est plus élevée et donc la valeur de χ^2 peut augmenter. La Figure 4.8 montre spécifiquement ce phénomène sur une cartographie de déformation axiale sur le PP à 7,45% de déformation moyenne dans la zone d'étude.

Sur le PP, la microstructure du matériau présente une taille élevée par rapport à la zone d'étude considérée. En conséquence, même les réalisations de taille maximale ne contiennent pas une structure sphérolitique complète (0,83 sphérolites), ce qui n'est pas en accord avec la méthode de (Gitman et al. 2006 et 2007) pour laquelle les réalisations générées devront contenir plusieurs éléments mésostructuraux. Malgré cela, l'application de cette méthode sur le PP a été tentée, avec l'objectif de tester la méthode sur deux matériaux ayant des tailles d'éléments mésostructuraux très différentes.

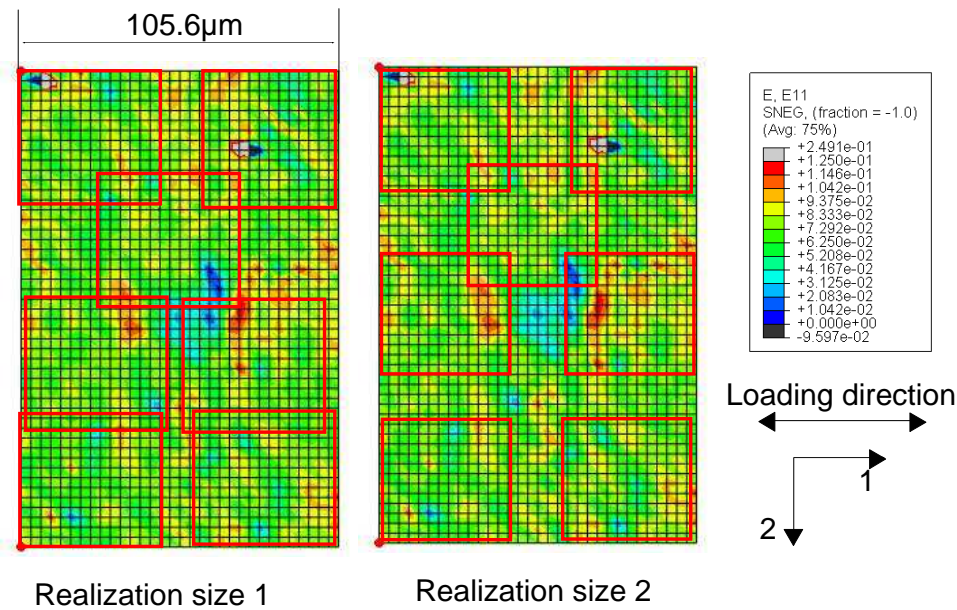


Figure 4.8. Localisation des réalisations correspondantes à la taille 1 (à gauche) et taille 2 (à droite) du Tableau 4.1, sur la cartographie de déformation axiale du PP avec un niveau de déformation moyen dans la zone d'étude de 7,45%.

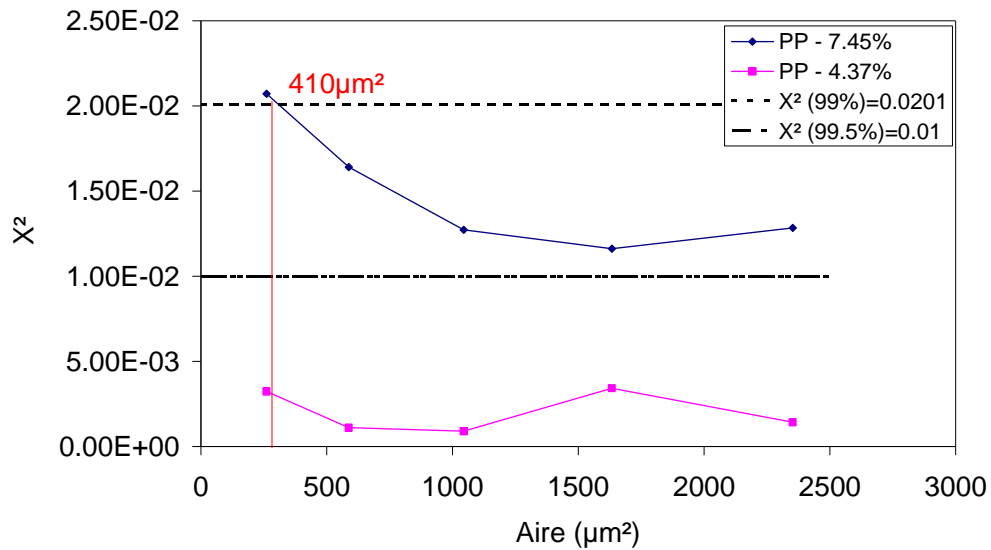


Figure 4.9. Evolution du critère χ^2 en fonction de la taille de réalisation pour les deux niveaux de déformation retenus sur le PP.

Les résultats obtenus sur le LLDPE (Figure 4.11) montrent que la précision atteinte pour toutes les tailles de réalisation et pour les deux niveaux de déformation retenus est supérieure à 99,5%, à l'exception, pour une déformation longitudinale moyenne de 10%, des réalisations sur des domaines compris entre 155 et 424μm². Dans cet intervalle, la précision diminue paradoxalement lorsque l'aire de la réalisation augmente. De la même façon que dans le PP, ceci peut s'expliquer par la partition aléatoire utilisée pour l'application de la méthode. Comme toute la zone d'étude n'est pas prise complètement en compte, lorsque la taille de

réalisation diminue, la probabilité que les extrema de la déformation ne soient pas pris en compte dans les réalisations augmente. De façon similaire à ce qui a été fait pour le PP dans la Figure 4.8, la Figure 4.10 montre spécifiquement ce phénomène sur une cartographie de déformation axiale sur le LLDPE à 10% de déformation moyenne dans la zone d'étude.

Ici, la taille de domaine augmente globalement avec la déformation macroscopique mais dans des proportions faibles. (Gitman et al. 2006 et 2007) avaient obtenu un VER beaucoup plus grand dans le régime de durcissement qui suit le régime élastique linéaire que dans ce dernier. Ceci était associé à un surcroît d'hétérogénéité. Ensuite, dans le régime d'adoucissement, les phénomènes de localisation empêchent d'accéder à un VER. Dans notre cas, les cartographies du Chapitre 3 montrent bien l'existence de zones de concentration de déformation pour les niveaux de déformation plus élevées mais leurs répercussions dans ce traitement statistique restent faibles.

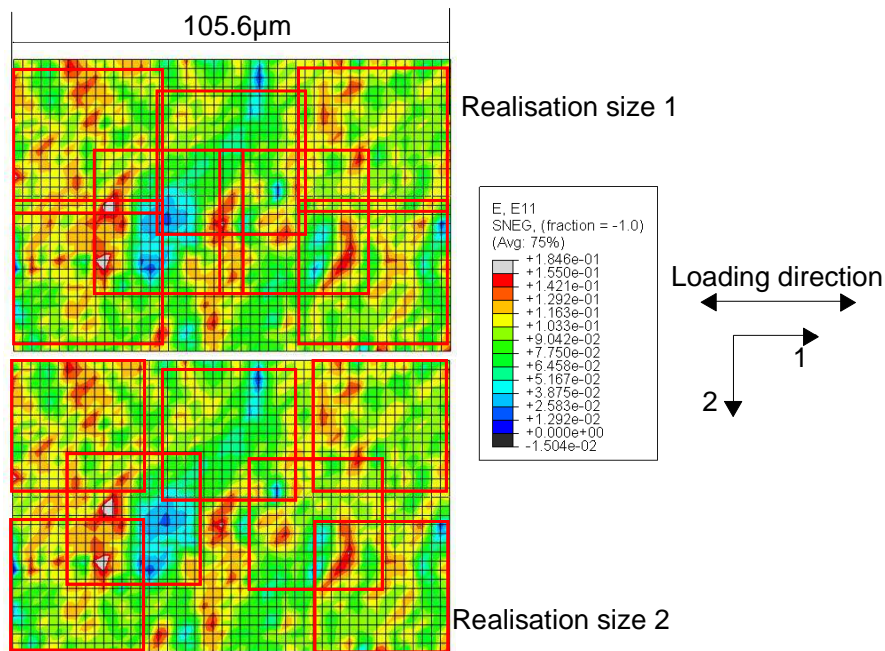


Figure 4.10. Localisation des réalisations correspondant à la taille 1 (en haut) et taille 2 (en bas) du Tableau 4.1, sur la cartographie de déformation axiale du LLDPE avec un niveau de déformation moyen dans la zone d'étude de 10%.

La Figure 4.12 compare les résultats obtenus sur les deux matériaux pour des niveaux voisins de déformation moyenne dans la zone d'étude (4,37% pour le PP et 4,50% pour le LLDPE). La comparaison est limitée à la gamme de tailles de réalisations commune aux deux matériaux (260-1050 μm²). Pour une même taille de réalisation, la valeur de χ^2 est toujours supérieure pour le LLDPE : la précision obtenue est donc moindre dans le LLDPE comparativement au PP.

Ceci peut paraître incohérent si on ne considère que la taille moyenne des sphérolites de chaque matériau comme paramètre microstructural. Etant donnée que les objets sphérolitiques dans le PP sont environ 6 fois supérieurs à ceux du LLDPE, le VER correspondant devrait être plus grand dans le PP que dans le LLDPE pour une valeur de précision donnée. Cela étant, les objets sphérolitiques du LLDPE et du PP sont très différents, ce qui peut expliquer la différence obtenue.

Dans le LLDPE, pour un niveau de déformation moyen de 4,5% et une précision de 99%, la gamme de tailles de VER peut aller de $116\mu\text{m}^2$ à $1045\mu\text{m}^2$. Le nombre de structures sphérolitiques à l'intérieur du VER peut donc varier entre 2 et 16. Bien que la précision requise dans notre cas soit supérieure et que le comportement des constituants ne soit pas linéaire élastique, cet ordre de grandeur est comparable au nombre d'inclusions par VER trouvé par (Gitman et al. 2007) entre 7 et 28.

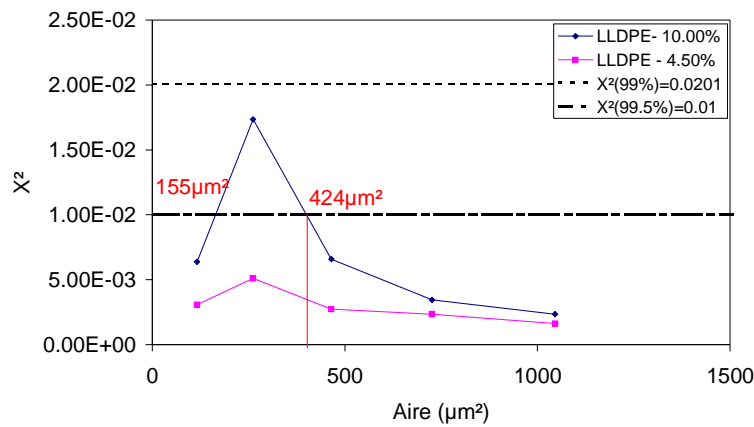


Figure 4.11. Evolution du critère χ^2 en fonction de la taille de réalisation pour les deux niveaux de déformation retenus sur le LLDPE.

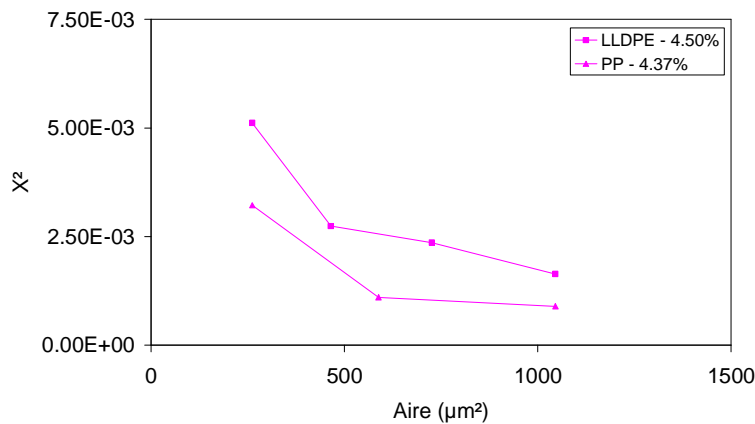


Figure 4.12. Evolution du critère χ^2 en fonction de la taille de réalisation pour le niveau de déformation de 4,37% et 4,5% respectivement sur le PP et LLDPE.

3.2. Application de la méthode Ramirez et al. 2010

Pour l'application de cette méthode, la partition aléatoire de la zone d'étude est la même que celle définie dans la section précédente. Dans cette partition aléatoire, cinq tailles sont fixées au lieu des six utilisées par (Ramirez et al. 2010). Pour chaque taille, sept réalisations différentes sont analysées au lieu des 25 échantillons testés par Ramirez et al. 2010. La déformation moyenne surfacique dans la direction de traction est calculée à partir de l'Equation - 4.11 pour chaque réalisation. Ensuite le coefficient de variation entre les 7 réalisations d'une famille de taille fixée est déterminé par l'Equation - 4.10.

L'évolution de ce coefficient de variation en fonction de l'aire des réalisations peut donc être tracée pour les deux matériaux et pour les deux niveaux de déformation moyenne. Cette évolution est illustrée sur la Figure 4.13-(a) et (b) respectivement pour le PP et pour le LLDPE.

L'application de cette méthode ne permet pas de se donner comme entrée une précision pour l'estimation du VER et ne donne pas non plus la précision d'estimation de celui-ci. Par contre, c'est une méthode très simple à appliquer aux résultats expérimentaux.

Pour les trois plus petites tailles de réalisation étudiées dans le PP (voir Figure 4.13-(a)) le coefficient de variation diminue logiquement avec l'augmentation de l'aire. Ensuite, le coefficient de variation réaugmente pour la taille de domaine de 1633 μm , pour diminuer ensuite pour des tailles de domaine encore supérieures. Comme c'est la même partition aléatoire que celle utilisée dans la méthode précédente, l'application de cette méthode se heurte aux mêmes soucis de prise en compte ou non des extremas dans des réalisations de taille variables. Comme expliquée antérieurement, cet effet peut influencer la variance et consécutivement l'écart type.

Dans le cas du LLDPE (Figure 4.13-(b)) le coefficient de variation diminue aussi avec l'augmentation de l'aire des réalisations. L'augmentation observée entre la taille minimale et celle immédiatement supérieure a aussi été observée dans le paragraphe 3.1, ce qui renforce l'idée de que cet artefact est lié à la partition aléatoire utilisée.

Les résultats des deux matériaux sont comparés sur la Figure 4.14 par superposition des résultats sur le niveau de déformation de 4,37% pour le PP et 4,5% pour le LLDPE, sur le domaine d'aires communes.

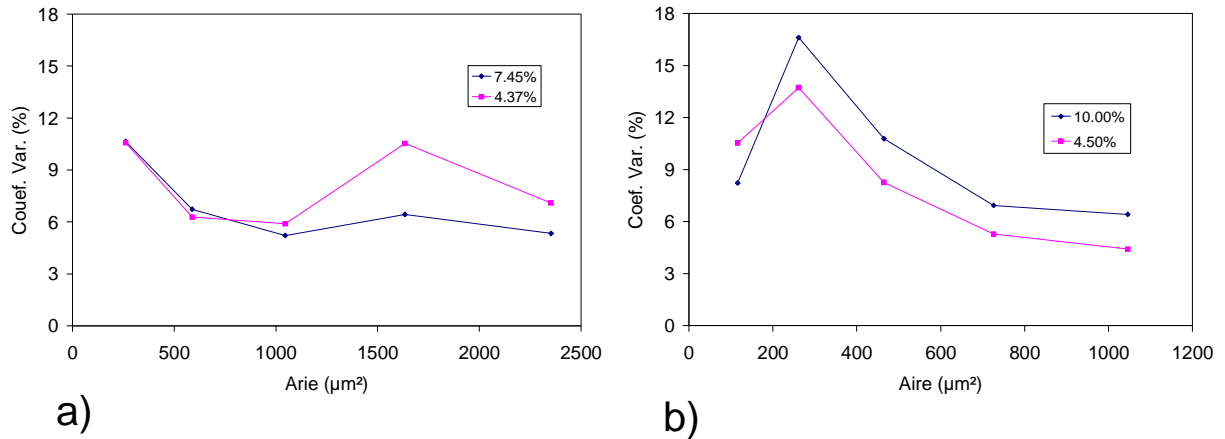


Figure 4.13. Evolution du coefficient de variation en fonction de la taille de zone pour le PP (a) et pour le LLDPE (b).

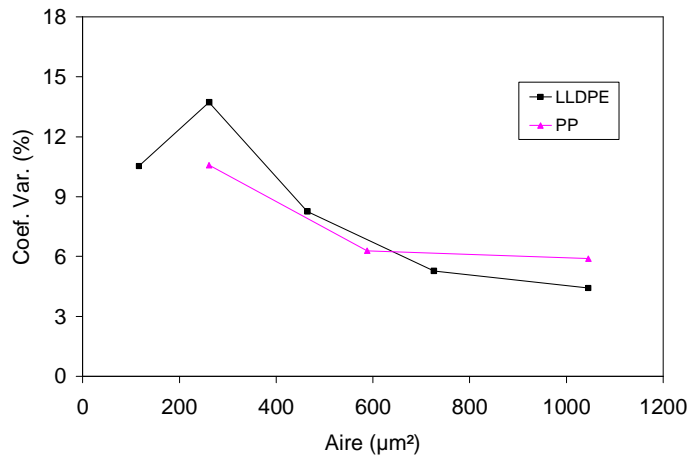


Figure 4.14. Superposition de l'évolution du coefficient de variation en fonction de l'aire pour le PP et pour le LLDPE.

La comparaison des résultats entre les deux matériaux de la Figure 4.14 montre que le coefficient de variation pour le LLDPE diminue d'une façon légèrement plus rapide que pour le PP. Cet effet pourrait être justifié par la taille réduite des éléments mésostructuraux du LLDPE (6 fois plus petites que pour le PP). Avec l'augmentation de l'aire des réalisations, le nombre d'éléments mésostructuraux (sphérolites) à l'intérieur des réalisations augmente. L'écart entre la déformation moyenne surfacique calculée dans les différentes réalisations pour une taille fixée tend à diminuer. Ceci est en accord avec les résultats de la méthode du paragraphe précédent. Par contre, les tailles de VER trouvées ne sont pas du tout du même ordre de grandeur. Cela peut se justifier par le fait que les outils statistiques utilisés sont différents ; les hétérogénéités de déformation axiale ne sont pas prises en compte de la même façon.

Malgré l'utilisation d'un faible nombre de réalisations (sept) pour chaque taille, l'application de cette méthode conduit à des résultats cohérents. Une augmentation de la taille

des réalisations améliore l'estimation de la déformation macroscopique. Par contre, la gamme de tailles de réalisations explorée n'est pas suffisante pour atteindre effectivement la stabilité du coefficient de variation. Il est donc difficile de conclure par rapport à une taille de VER. Sur la présente zone d'étude, il n'est pas possible de définir des réalisations plus grandes. On propose de définir la taille de VER comme la taille pour laquelle le coefficient de variation n'évolue plus que de 1% par rapport à une taille supérieure. Pour les niveaux de déformation moyenne dans la zone d'étude, le VER est ainsi de $1045\mu\text{m}^2$ et $726\mu\text{m}^2$ respectivement pour le PP et le LLDPE. De la même façon que pour les résultats trouvés avec la méthode de Gitman et al. 2006 et 2007 avec une précision de 99%, cette méthode ne montre pas de sensibilité par rapport au niveau de déformation, la même taille de VER est trouvée pour les deux niveaux de déformation analysés.

Le VER trouvé pour le LLDPE et le PP contient en moyenne respectivement 11,4 et 0,4 structures sphérolitiques. Le nombre d'éléments mésostructuraux est très inférieur à celui obtenu par (Ramirez et al. 2010) en élasticité linéaire, où le nombre de cellules d'aire pourrait varier de 9 à 2531 selon la taille des cellules. Ce nombre devrait être supérieur compte tenu du fait que le comportement des constituants de notre matériau est visqueux et probablement non-linéaire. Toutefois, la distribution de taille des éléments mésostructuraux est plus serrée dans notre cas.

Pour améliorer la performance de cette méthode, une augmentation du nombre de réalisations et de la gamme de tailles de réalisations analysées doit permettre de trouver la stabilisation du coefficient de variation, et donc permettre d'estimer une taille de VER.

3.3. Application de la méthode Kanit et al. 2003 et 2006

A la fois les approches déterministe et statistique proposées par Kanit et al. en 2003 et 2006 ont été appliquées aux mesures de champs de déformation 2D. Par rapport aux deux autres méthodes utilisées auparavant, le volet déterministe de la méthode est basé sur la stabilisation de la moyenne et de la variance. Le volet statistique ajoute la possibilité de fixer la précision et le nombre de réalisations souhaités comme entrées pour l'estimation du VER. Une autre grande différence entre cette méthode et celles appliquées dans les paragraphes 3.1 et 3.2, est que le nombre de réalisations n'est pas fixé pour les différentes tailles analysées. La seule contrainte imposée est que le produit du nombre de réalisations par l'aire de chaque réalisation doit être au maximum égal à l'aire de la zone d'étude.

Dans leurs travaux, (Kanit et al. 2003 et 2006) appliquent leur méthode sur des microstructures reconstruites numériquement, dans lequel le plus grand domaine est représentatif du macroscopique. Pour l'application de cette méthode avec une approche statistique, il est nécessaire de connaître la variance ponctuelle de la grandeur effective sur le champ dans ce plus grand domaine.

Dans le présent travail, la méthode de (Kanit et al. 2003 et 2006) est appliquée à des résultats de mesures de champs 2D de déformation axiale. Rien n'établit que la déformation moyenne sur la zone d'étude (c'est à dire le plus grand domaine) où les mesures de champs sont faites est représentative de la déformation macroscopique. Donc, on ne dispose pas de la variance ponctuelle sur la grandeur effective, ni la grandeur moyenne effective sur la zone d'étude. Par contre, comme un essai de traction macroscopique a été effectué, la déformation axiale macroscopique (grandeur exacte) est connue, mais sur un seul essai : il n'existe pas de statistique pour estimer la variance sur cette grandeur.

Deux partitions (une régulière et une aléatoire) de la zone d'étude ont été utilisées, en respectant les paramètres utilisés par (Kanit et al. 2006). Elles sont présentées dans un premier temps.

Partition Régulière

Pour la partition régulière illustrée sur la Figure 4.15, la zone d'étude est d'abord subdivisée en deux domaines, qui sont ensuite eux-mêmes divisés en deux, et ainsi de suite jusqu'à une partition de la zone d'étude en 64 domaines de taille identique. Chacun de ces domaines contient une microstructure différente des autres. L'aire en μm^2 de chaque réalisation, ainsi que le nombre de sphérolites moyen par réalisation, sont listés dans le Tableau 4.2.

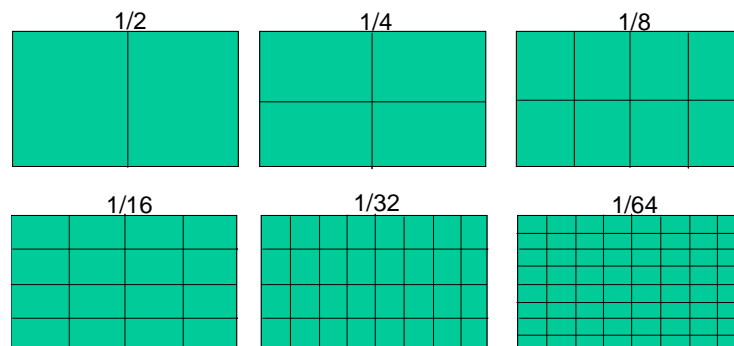


Figure 4.15. Partition régulière appliquée à la zone d'étude des deux matériaux.

Tableau 4.2. Taille des réalisations et correspondance microstructurale pour chaque division de la partition régulière pour le PP et pour le LLDPE.

Réalisations	Aire zone PP (μm^2)	Nombre moyen de sphérolites (PP)	Aire zone LLDPE (μm^2)	Nombre moyen de sphérolites (LLDPE)
2	8363	5,9	7434	58,5
4	4181	3,0	3717	29,2
8	2090	1,5	1858	14,6
16	1045	0,7	929	7,3
32	522	0,4	464	3,7
64	261	0,2	232	1,8

Partition Aléatoire

Pour la partition aléatoire, les réalisations sont choisies au hasard dans la zone d'étude. Le recouvrement partiel entre deux réalisations est autorisé et un minimum de 7 réalisations est analysé, comme pour l'application des méthodes précédentes dans les sections 4.4.1 et 4.4.2). Etant donné que le recouvrement partiel entre deux réalisations est autorisé, le nombre et la taille des réalisations sont combinés de façon à ce que le produit du nombre de réalisations par l'aire de chaque réalisation soit au maximum égal à l'aire totale de la zone d'étude. Le nombre de réalisations, leur taille, ainsi que le nombre moyen de sphérolites correspondants, sont listés dans le Tableau 4.3 pour les deux matériaux.

Tableau 4.3. Taille des réalisations pour chaque division et nombre de sphérolites à l'intérieure.

Réalisations	Aire zone PP (μm^2)	Nombre de sphérolites Moyen (PP)	Aire zone LLDPE (μm^2)	Nombre de sphérolites Moyen (LLDPE)
7	2352	0,8	1045	16,4
11	1633	0,6	726	11,4
16	1045	0,4	464	7,3
28	588	0,2	261	4,1

Approche Déterministe

Pour l'analyse avec la méthode déterministe, les deux types de partition sont utilisés. Quelle que soit la forme de la partition, la moyenne surfacique de la déformation axiale est calculée pour chaque réalisation à partir de l'Equation - 4.11. Ensuite, la moyenne arithmétique de cette déformation moyenne est calculée pour chaque taille de réalisation, et la variance entre les différentes réalisations d'une taille donnée est déterminée à partir de l'Equation - 4.3.

La déformation moyenne et l'intervalle de variation correspondant $[\langle z \rangle_v - 2D_z, \langle z \rangle_v + 2D_z]$ sont tracés en fonction de l'aire des réalisations pour les deux niveaux de déformation macroscopique choisis, et pour les deux matériaux (Figure 4.16 et Figure 4.17 respectivement pour le PP et pour le LLDPE).

Considérons dans un premier temps les résultats de la partition *régulière* (tracés en pointillés sur les Figure 4.16 et Figure 4.17). La première chose importante à noter est que la valeur moyenne de la déformation axiale est toujours identique. Ceci est complètement lié à la partition régulière puisque, quel que soit le nombre de domaines issus du découpage de la zone d'étude, c'est toujours la même surface totale sur laquelle est calculée la moyenne des déformations.

Ensuite, l'intervalle de variation de la déformation moyenne diminue avec l'augmentation de la taille des réalisations. Plus la taille de réalisation s'approche du VER, plus les déformations moyennes calculées sur des domaines de même taille sont proches les unes des autres. Enfin, d'une façon générale pour les deux matériaux, les intervalles de variation augmentent avec la déformation moyenne, à taille de réalisation donnée. Cette observation est en concordance avec l'augmentation des hétérogénéités dans la zone d'étude observée dans le Chapitre 3. En augmentant le niveau de déformation dans la zone d'étude, l'intensité des hétérogénéités à l'échelle de la microstructure augmente aussi (voir paragraphes 6.2.2. et 6.3.2 du Chapitre 3). Une augmentation des hétérogénéités dans la zone d'étude implique une augmentation de la taille de VER. L'écart entre la moyenne des différentes réalisations pour une taille fixée augmente.

Considérons maintenant les résultats obtenus sur une partition *aléatoire* pour les deux matériaux, représentés Figure 4.16 pour le PP et Figure 4.17 pour le LLDPE. En ce qui concerne la valeur moyenne, nous observons quelques fluctuations autour de la moyenne obtenue par la partition régulière. Pour les deux niveaux de déformation, la moyenne tend à se stabiliser avec l'augmentation de la taille des réalisations sans que la stabilisation effective ne soit constatée. Ceci est dû au trop faible nombre de tailles de réalisation analysé. Concernant l'intervalle de variation de la déformation moyenne, les figures montrent que celui-ci ne décroît pas régulièrement comme observé précédemment avec la partition régulière. Cet effet, plus marqué dans le LLDPE que dans le PP, peut notamment être associé à la non stabilisation effective de la déformation moyenne estimée. Une incrémentation du nombre de tailles de réalisation doit amener à une stabilisation de la déformation moyenne et donc à une diminution de l'intervalle de variation.

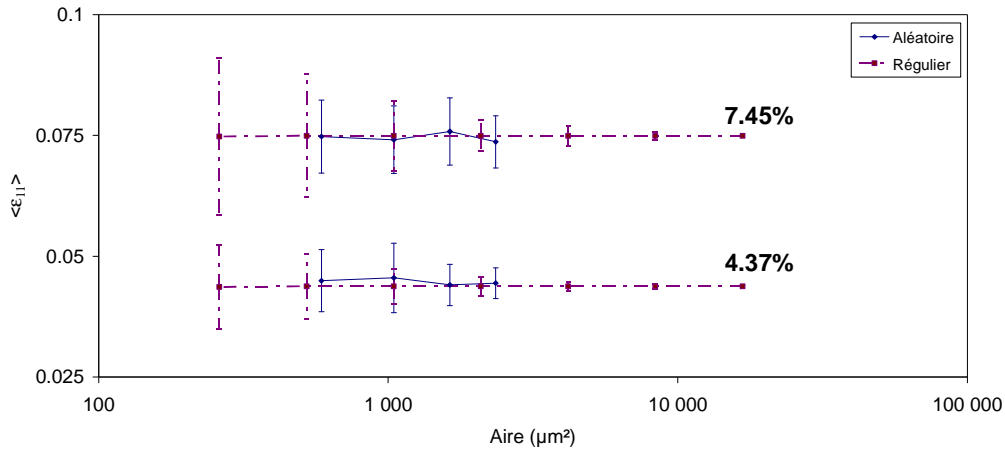


Figure 4.16. Evolution de la déformation moyenne et intervalle respectif de variation en fonction de la taille du domaine pour le PP.

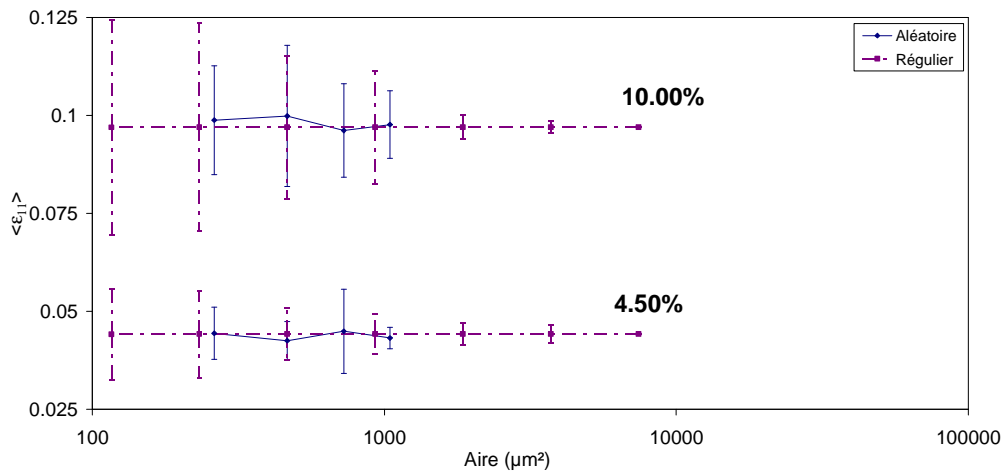


Figure 4.17. Evolution de la déformation moyenne et intervalle respectif de variation en fonction de la taille du domaine pour le LLDPE.

Pour analyser plus en détail la stabilisation de l'écart à la moyenne avec l'augmentation de la taille de réalisation, nous avons calculé la dérivée de l'écart type par rapport à l'aire des réalisations. Les valeurs obtenues sont tracées pour les deux matériaux et les deux niveaux de déformation sur la Figure 4.18 et la Figure 4.19.

Ces figures montrent spécifiquement que pour la partition aléatoire, l'écart à la moyenne varie fortement, indépendamment du niveau de déformation et du matériau analysé. L'écart type dans ce type de réalisation ne montre pas de tendance : il existe beaucoup de variabilité entre les valeurs de déformation moyenne des différentes réalisations analysées. Ceci montre que la quantité de données n'est pas suffisante pour un traitement statistique. Pour pouvoir obtenir des résultats concluants avec la méthode déterministe basée sur une partition aléatoire, il est indispensable d'échantillonner plus largement le nombre de tailles de réalisation analysées et le nombre de réalisations par taille.

Pour la partition régulière il est possible de tirer des conclusions. La Figure 4.16 et Figure 4.17 ont montré que l'écart type a tendance à diminuer vers une valeur constante avec l'augmentation de l'aire de réalisation. Il est donc possible de fixer un critère de stabilisation de l'écart type pour l'estimation du VER. Nous proposons ici de considérer que la taille de réalisation corresponde au VER lorsque la dérivée de l'écart type par rapport à la taille de réalisation devient inférieure à une certaine valeur ($-1E-7$). Le choix est motivé par deux raisons. D'abord, elle permet de traiter les deux matériaux et les deux niveaux de déformation analysés. Par exemple, le choix d'une valeur supérieure ne prendrait pas en compte les valeurs de dérivée obtenues sur le LLDPE. Ensuite, cette valeur permet d'exclure la zone plus bruitée du début de courbe.

Pour le plus faible niveau de déformation moyenne, voisin de 4,5% pour les deux polymères, la stabilisation de l'écart type intervient, selon ce critère, pour une taille de réalisation inférieure pour le LLDPE ($3717\mu\text{m}^2$) que pour le PP ($6000\mu\text{m}^2$). Ce résultat est qualitativement cohérent avec la différence de taille moyenne des sphérolites observée dans les deux matériaux. Cela étant, le rapport entre la taille de VER des deux matériaux est de 1,6 et non 6 comme le rapport entre les diamètres de sphérolite. Il apparaît donc insuffisant d'envisager la notion de VER uniquement à partir de la taille moyenne des entités mésostructurales. Même si l'on est en présence de deux polyoléfinés, des différences de morphologie intra-sphérolitique à l'échelle des lamelles, et de mécanismes de déformation locale à l'échelle de l'empilement lamellaire peuvent avoir des conséquences sur l'homogénéité des déformations à l'échelle de la mésostructure.

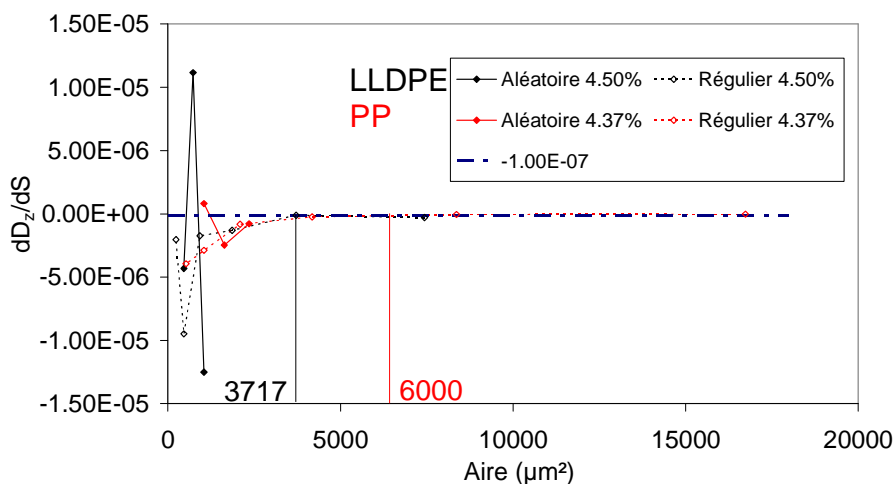


Figure 4.18. Evolution de la dérivée de l'écart type en fonction de l'aire de réalisation sur les deux types de partition au plus faible niveau de déformation macroscopique.

Quand le niveau de déformation augmente, la taille de VER a aussi tendance à augmenter. En appliquant le même critère de stabilisation de la dérivée de l'écart-type par rapport à la taille de réalisation ($-1E-7$), la taille de VER pour le PP à 7,45% de déformation moyenne augmente à $8363 \mu\text{m}^2$ au lieu de $6000 \mu\text{m}^2$ pour le niveau de déformation inférieur de 4,37%. Une observation similaire est aussi faite sur le LLDPE, avec une taille de VER de $7434 \mu\text{m}^2$ pour un niveau de déformation moyen de 10%, au lieu de $3717 \mu\text{m}^2$, à 4,5% de déformation moyenne. Soulignons néanmoins que cette augmentation de la taille de VER n'est pas proportionnelle à la déformation moyenne mais augmente dans des proportions un peu plus faible, et ce pour les deux matériaux.

Le nombre d'entités mésostructurales par VER est de 59 et 2.1 pour le LLDPE et le PP respectivement à 4.5% de déformation moyenne, et de 118 et 3 respectivement pour le LLDPE et le PP à 10 et 7.45% de déformation moyenne. Le nombre d'entités mésostructurales est du même ordre de grandeur que celui obtenu par VER (≈ 19) par (Kanit et al. 2006) en version déterministe.

Il est difficile de comparer directement ce volet déterministe de Kanit et al. avec la méthode statistique de Gitman et al. La comparaison sera faite ultérieurement entre les deux approches statistiques.

En comparant aux résultats obtenus avec la méthode (Ramirez et al. 2010), cette méthode déterministe prévoit pour un même matériau et un même niveau de déformation moyenne, une taille de VER bien supérieure. Mais il faut noter que les outils statistiques et le critère d'arrêt utilisés ici sont différents.

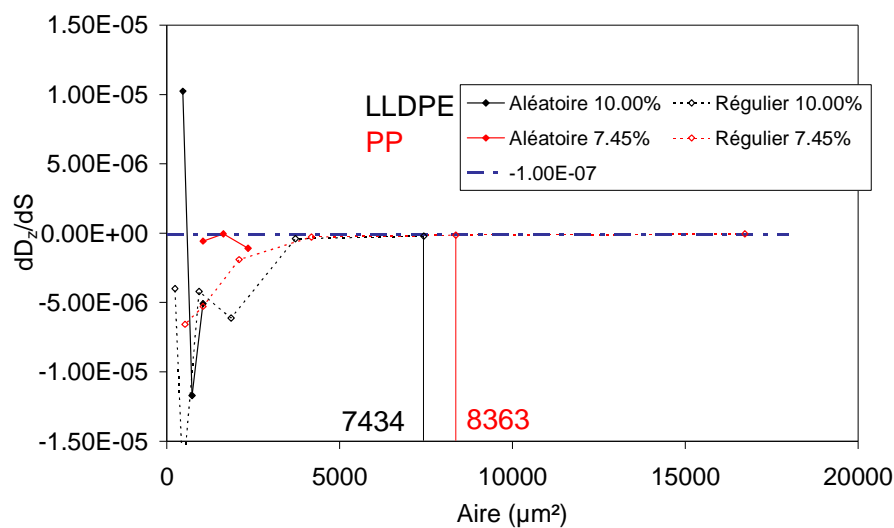


Figure 4.19. Evolution de la dérivée de l'écart type en fonction de l'aire de réalisation pour les deux types de partition à 7.45% (PP) et 10.00% (LLDPE) de déformation.

Approche statistique

Une analyse de la taille de VER est menée cette fois-ci en utilisant l'approche statistique décrite auparavant (Kanit et al. 2003 et 2006). Cette approche statistique diffère de l'approche déterministe dans le fait qu'elle permet de trouver un VER pour une précision et un nombre de réalisations donnés. En d'autres termes, à taille fixée on peut avoir plus qu'un VER dépendant de la précision et du nombre de réalisations souhaité. Cette méthode est appliquée sur la partition aléatoire.

Quatre tailles de domaines ont été choisies pour les deux matériaux : 2352, 1633, 1045, 588 μm^2 pour le PP et 1045, 726, 464, 261 μm^2 pour le LLDPE. Pour une meilleure visualisation, les différentes réalisations définies pour chaque taille sont superposées à la microstructure des deux matériaux sur la Figure 4.20.

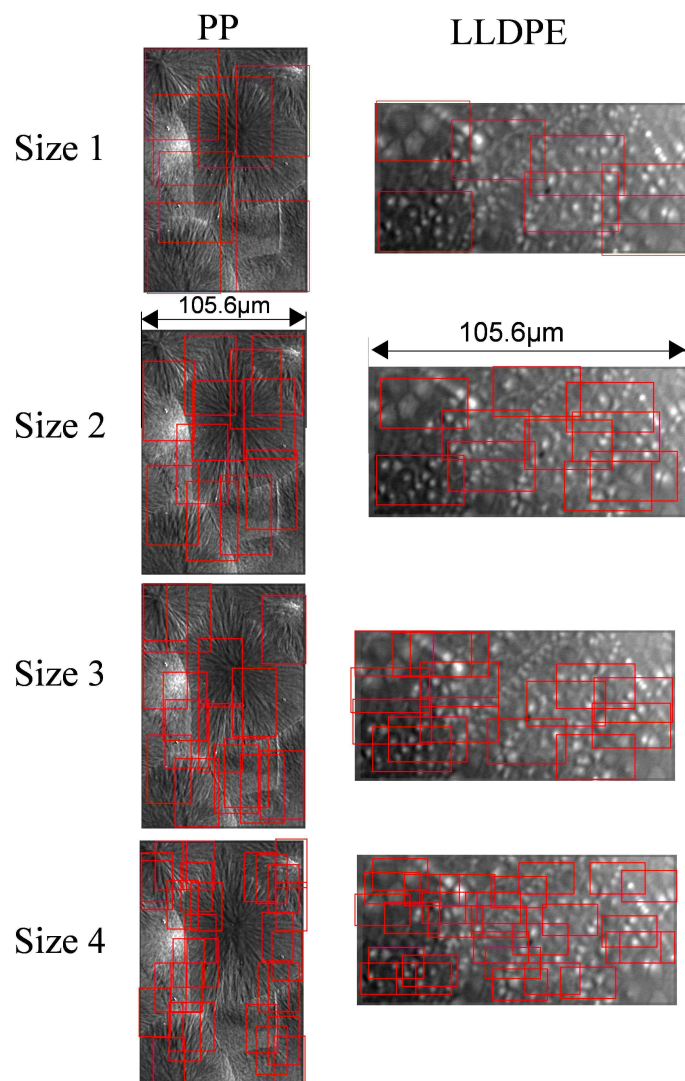


Figure 4.20. Superposition sur les microstructures des deux matériaux étudiés, des différentes réalisations de chaque taille utilisées pour l'application de la méthode (Kanit et al. 2003 et 2006).

Pour chaque réalisation, la moyenne surfacique de la déformation axiale est calculée comme auparavant à partir de l'Equation - 4.11. Ensuite, la variance entre les différentes réalisations d'une taille donnée est calculée à partir de l'Equation - 4.3.

Il faut noter que cette approche a été développée pour l'application sur des microstructures reconstruites numériquement (artificielles ou réelles). L'étude est considérée sur un grand domaine, sur lequel la moyenne de la grandeur étudiée est représentative de la grandeur macroscopique. Il est donc possible d'accéder à la grandeur effective et à sa variance ponctuelle sur ce domaine. Comme évoqué précédemment, rien n'assure que la taille de la zone d'étude dans les deux matériaux soit supérieure à un VER dans notre travail. La variance sur la déformation macroscopique doit être fixée arbitrairement. La valeur de 0,01 est retenue, et gardée constante pour les deux matériaux et les deux niveaux de déformation, de façon à permettre la comparaison. Cette valeur (0,01) est conservative car elle correspond à une variance très grande, probablement supérieure à la variance expérimentale. La sensibilité à ce choix arbitraire du résultat, en terme de VER, s'exprime de la façon suivante : l'estimation de la taille de VER varie linéairement avec cette valeur de variance ponctuelle ; si on double la valeur (0,02) la taille de VER est multipliée par deux.

Dans un premier temps, l'erreur relative d'estimation de VER pour le nombre de réalisations considérée pour chaque taille est calculée à partir de l'Equation - 4.7, pour évaluer si le nombre de réalisations choisie par taille est suffisant ou non pour appliquer l'analyse. Dans le Tableau 4.4, sont listées les erreurs relatives obtenues avec le nombre de réalisations proposées pour la partition aléatoire, pour les deux matériaux et les deux niveaux de déformations.

Tableau 4.4. Erreur relative en (%) calculée à partir de l'équation 3.11, pour les PP et Le LLDPE aux deux niveaux de déformation moyenne étudiés pour chacun.

Réalizations	PP		LLDPE	
	7,75%	4,37%	10,00%	4,50%
7	2,40	2,78	3,46	2,25
11	2,47	3,02	3,80	7,03
16	2,07	4,20	4,77	2,66
28	1,68	2,85	2,77	2,73

Pour toutes les tailles considérées, le nombre de réalisations défini conduit à une erreur relative toujours inférieure à 5%. Une augmentation du nombre de réalisations pour une taille donnée diminuerait l'erreur relative, le nombre de réalisations apparaissant au dénominateur de l'Equation - 4.7. Toutefois, ces erreurs relatives inférieures à 5% sont considérées comme acceptables, de même que le nombre de réalisations considérées par taille pour l'application de la méthode statistique.

Comme énoncé auparavant, cette méthode statistique est fondée sur une grandeur, la portée intégrale A_z , qui permet de déterminer une gamme de tailles de domaine de la structure sur lesquels les paramètres mesurés ont une bonne représentativité statistique. A partir de cela, la variance peut être définie en fonction de la taille des réalisations (dans notre cas, de l'aire). Pour le cas d'une grandeur additive, la variance en fonction du volume peut s'exprimer par l'Equation - 4.5, où A_z représente la portée intégrale. Pour une propriété additive, la portée intégrale correspond à la pente de la droite obtenue par le tracé de la variance normée par la déformation macroscopique $D_z^2(V)/\varepsilon_{macro}$ en fonction de l'inverse de l'aire. Ces tracés sont donnés sur la Figure 4.21 et Figure 4.22 pour les deux matériaux et pour les deux niveaux de déformation. Les limites de la portée intégrale sont aussi tracées en rouge. Ce tracé permet d'avoir une idée de l'intervalle dans lequel peut varier la portée intégrale. Néanmoins celle-ci est identifiée sur les résultats de la courbe bleue. Ces limites sont obtenues à partir de la variance maximale (en ne considérant que le maximum et le minimum de déformation moyenne calculée sur des réalisations d'une taille donnée) et la variance minimale (variance nulle). La limite supérieure n'est pas une indication absolue mais dépend du cas particulier des réalisations retenues dans notre étude. Dans tous les cas la variance maximale amplifient la forme de la courbe en bleu.

Les courbes de la Figure 4.21 et Figure 4.22 sont accidentées, principalement dans le cas du LLDPE. Cela peut être lié au fait que, pour une taille donnée, les réalisations considérées peuvent contenir les extrema de déformation, ce qui implique une variance élevée entre les réalisations. En ne considérant que la moyenne des deux déformations extrêmes pour chaque taille, cet effet est encore plus amplifié (courbes en rouge).

La Figure 4.21 et Figure 4.22 montrent une croissance de la variance normée lorsque la taille de réalisation diminue. Cette croissance est plus ou moins nette pour les deux matériaux et pour les deux niveaux de déformation observés. Dit autrement, lorsque la taille de réalisation diminue, il est fortement probable que la déformation moyenne diffère entre les différentes réalisations pour une taille fixée. Cela peut se justifier par l'hétérogénéité des champs de déformation qui, comme cela a été observé au Chapitre 3, présentent des zones de faible et forte déformation.

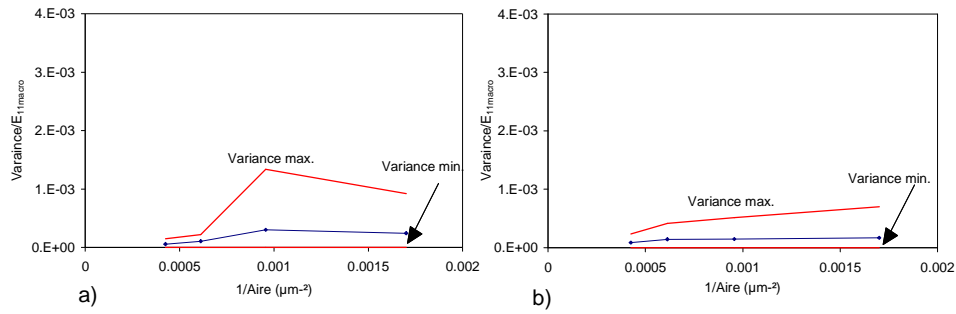


Figure 4.21. Variance normée par la déformation macroscopique en fonction de l'inverse de l'aire de réalisation pour le PP à 4,37% (a) et 7,45% (b) de déformation moyenne.

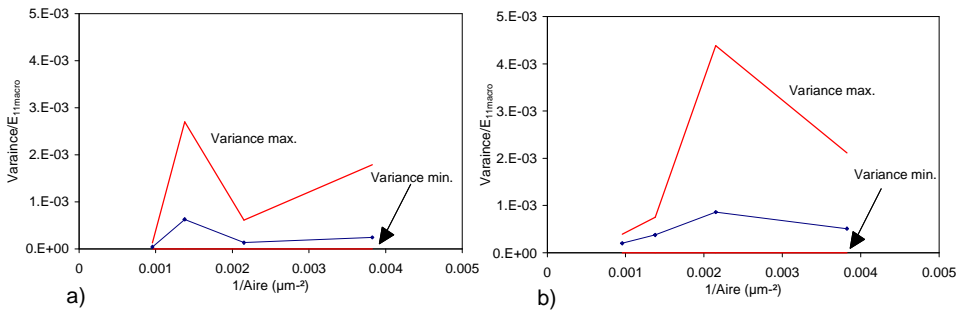


Figure 4.22. Variance normée par la déformation macroscopique en fonction de l'inverse de l'aire de réalisation pour le LLDPE à 4,50% (a) et 10,00% (b) de déformation moyenne.

Pour le niveau de déformation de 4,50 % pour le LLDPE, le deuxième point s'écarte de la tendance définie par les autres points. Cela affecte la détermination de la pente de la droite à identifier pour accéder à la portée intégrale. Pour améliorer l'approximation à une droite de ces courbes, il est décidé de ne pas tenir compte du deuxième point dans la Figure 4.22-(a). Pour les cas de la Figure 4.21-(a) et Figure 4.22-(b), le fait d'avoir enlevé le point de la courbe qui est écarté pour l'approximation à une droite, n'amène pas à des variations importantes dans la pente, donc tous les points sont gardés.

Les valeurs de portée intégrale identifiées pour les deux matériaux et pour les deux niveaux de déformation sont listées dans le Tableau 4.5. La portée intégrale montre une croissance avec le niveau de déformation pour le LLDPE, ce qui semble logique, car la variance augmente aussi. Pour le PP par contre, le résultat est inverse, c'est-à-dire que la valeur de la portée intégrale diminue. Cela étant, dans ce polymère, la zone d'étude contient un faible nombre d'éléments mésostructuraux : il existe donc des zones de déformation moins hétérogènes. Comme le montre la cartographie de déformation de la Figure 4.23, les réalisations pour la plus petite taille sont involontairement localisées sur des zones de déformation proche. Or, si les valeurs de déformation moyenne dans les différentes réalisations sont proches, la variance entre les réalisations pour cette taille diminue.

Tableau 4.5. Valeurs de portée intégrale obtenues pour le PP et pour le LLDPE sur les deux niveaux de déformation à partir des courbes des figures 3.57 et 3.58.

	PP		LLDPE	
Déformation moyenne	4,37%	7,45%	4,50%	10,00%
Portée intégrale	0,14	0,050	0,061	0,56

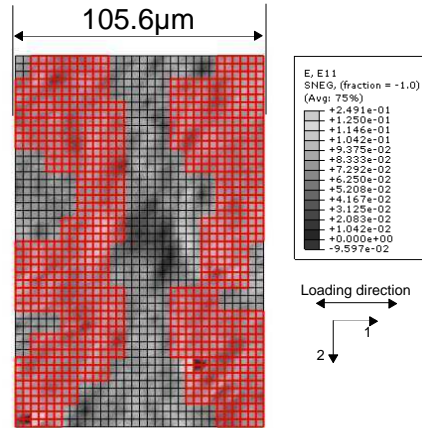


Figure 4.23. Localisation des différentes réalisations de la plus petite taille de réalisation sur la cartographie de déformation axiale du PP à 7.45% de déformation moyenne (représentées en nuances de gris pour faciliter la visualisation des différentes réalisations).

En utilisant les valeurs de portée intégrale du Tableau 4.5 et en définissant une erreur de 2.5% et 1%, la taille de VER obtenue à partir de l'Equation - 4.9 est représentée en fonction du nombre de réalisations dans la Figure 4.24 et Figure 4.25 respectivement pour le PP et pour le LLDPE. Pour certaines divisions, les erreurs relatives estimées dans le Tableau 4.4 sont supérieures aux valeurs d'erreur relative choisies. Le choix de cette valeur d'erreur relative de 1% a toutefois pour objectif de permettre la comparaison aux résultats de la méthode de (Gitman et al. 2006 et 2007) avec une précision de 99%. Le choix d'une seconde valeur d'erreur relative de 2.5% a pour objectif d'évaluer son influence sur les tailles de VER. Pour l'application de l'Equation - 4.9, il est nécessaire à nouveau de disposer de la variance ponctuelle de la propriété effective (déformation longitudinale macroscopique dans notre cas). La même valeur constante de 0,01 que précédemment a été retenue.

Pour les deux niveaux de déformation considérés, la Figure 4.24 montre que pour une valeur d'erreur fixée, la taille de VER diminue avec l'augmentation du nombre de réalisations de forme non linéaire. Cela peut se justifier par le fait que, dans l'Equation - 4.9, le nombre de réalisations intervient au dénominateur. Aussi, une augmentation de la population de réalisations pour l'étude résulte en une meilleure estimation de la grandeur pour une erreur relative fixée.

En ce qui concerne la sensibilité à la valeur d'erreur relative utilisée, on peut voir qu'une légère incrémentation de la précision (diminution de ϵ_{rel}) résulte dans une augmentation sévère de la taille de VER. Cela est observé pour les deux matériaux.

A nombre de réalisations et précisions fixées, la taille du VER statistique diminue quand la déformation moyenne augmente pour le PP. Ce résultat est en contradiction avec les observations du Chapitre 3, qui montraient un renforcement des hétérogénéités au fur et à mesure de la déformation. On retrouve, pour l'application de ce schéma statistique à ce matériau, les mêmes limites que celles discutées pour la méthode de (Gitman et al. 2006 et 2007) sur ce même matériau. En particulier, la zone d'étude compte trop peu d'entités mésostructurales.

Pour le LLDPE (voir Figure 4.25) la taille de VER diminue également avec l'augmentation du nombre de réalisations pour une valeur d'erreur relative fixée. Par contre, à la différence du PP, la taille du VER statistique augmente avec le niveau de déformation moyenne à erreur relative fixé. Cela est cohérent avec l'augmentation de la portée intégrale reportée dans le Tableau 4.5, et l'augmentation des hétérogénéités de déformation avec le niveau de déformation moyenne observée au Chapitre 3. Ceci induit une augmentation de la variance et donc du VER.

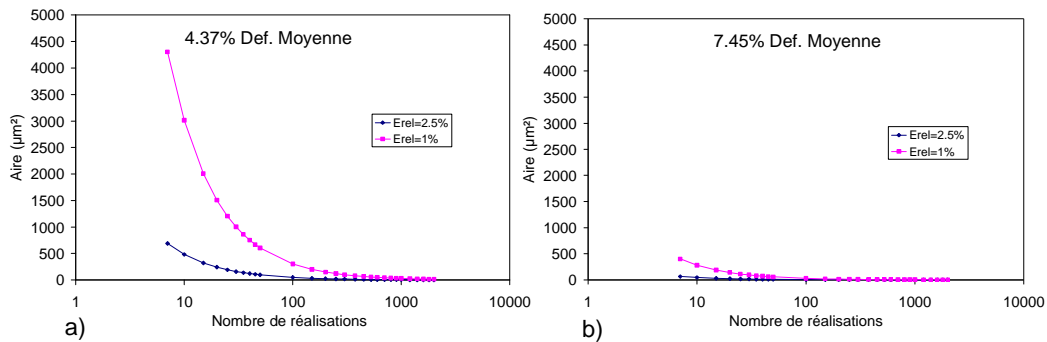


Figure 4.24. Evolution pour le PP de la taille de zone en fonction du nombre de réalisations pour une erreur relative donnée, pour des niveaux de déformation moyenne de 4.37% (a) et 7.45% (b).

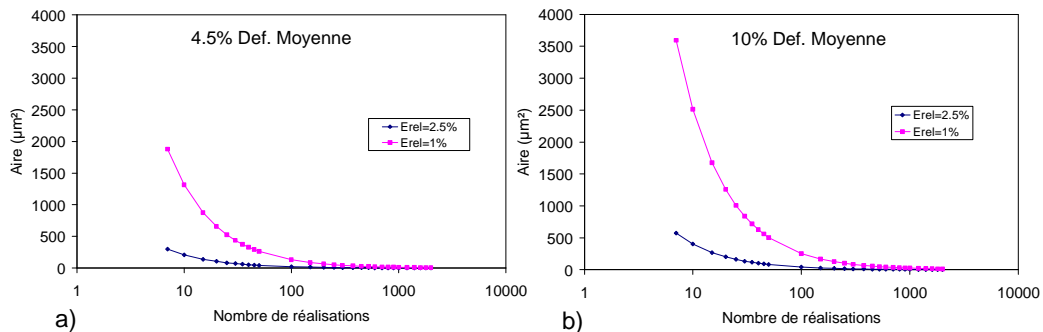


Figure 4.25. Evolution pour le LLDPE de la taille de zone en fonction du nombre de réalisations pour une erreur relative de 2.5 et 1 %, pour des niveaux de déformation moyenne de 4.5% (a) et 10% (b).

Pour pouvoir comparer les résultats de l'application de cette méthode statistique sur les deux matériaux, la Figure 4.26 rassemble les évolutions de l'aire en fonction du nombre de réalisations pour les deux matériaux et pour deux niveaux de déformation voisins de 4.5%.

La Figure 4.26 montre que la taille de VER dans le PP est toujours supérieure à celle du LLDPE. Cette observation est qualitativement cohérente avec la taille des éléments mésostructuraux à l'échelle sphérolitique. Cependant, si l'on considère plus précisément les résultats à nombre de réalisations fixé (par exemple pour le nombre le plus faible de 7), le rapport de la taille de VER entre les deux matériaux est de 2,3 fois, ce qui ne correspond pas au rapport entre les diamètres des sphérolites observée à la section 1 du Chapitre 3. Un tel constat avait déjà été fait dans la méthode déterministe.

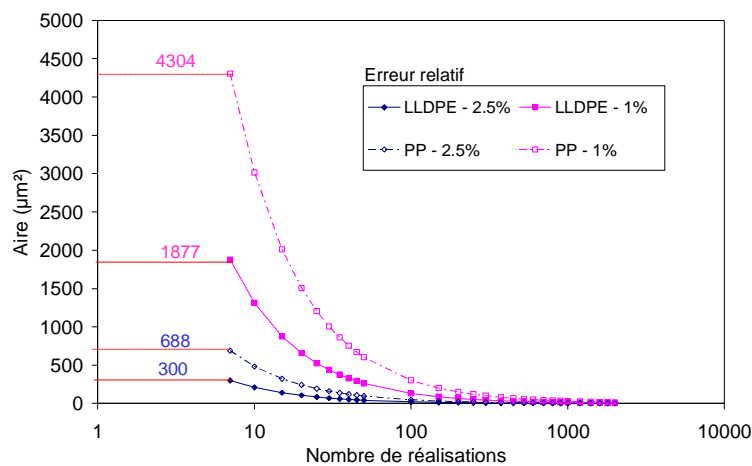


Figure 4.26. Comparaison de l'évolution de la taille de zone en fonction du nombre de réalisations pour une erreur relative donnée pour le PP et le LLDPE, au même niveau de déformation de 4.5%.

4 Confrontation des trois méthodes et conclusions

Trois méthodes statistiques pour la détermination de la taille de VER ont été extrapolées sur les champs de déformation longitudinale 2D mesurés expérimentalement. La dénomination de VER a néanmoins été conservée par facilité de langage.

Ces méthodes ont été appliquées aux mesures de champs cinématiques sous traction sur deux polymères semi-cristallins de caractéristiques microstructurales différentes : un PP et un LLDPE. La composition chimique des macromolécules est différente, de même que leur empilement dans les lamelles cristallines, leur taux de cristallinité ou le diamètre de leurs sphérolites.

Pour l'application de la méthode déterministe de (Ramirez et al. 2010) et les méthodes statistiques de (Gitman et al. 2006 et 2007) et (Kanit et al. 2003 et 2006) sur le PP, les

partitions de la zone d'étude définissent des réalisations de taille inférieure à la taille moyenne des structures sphérolitiques. Elles peuvent se retrouver à l'intérieur d'un VER. Pour ce polymère, les résultats de ces trois méthodes semblent choquants, car ils estiment qu'un domaine contenant entre 0.14 et 1.5 sphérolites permet d'estimer la déformation macroscopique. Parmi celles testées ici, la seule méthode qui pourra donner une bonne estimation de la taille de VER dans le PP, est celle de (Kanit et al. 2003 et 2006) déterministe avec la partition régulière. C'est la seule qui prenne en compte des réalisations de taille supérieure à la taille moyenne des sphérolites.

Ce problème ne se pose pas dans le LLDPE car la taille moyenne des éléments microstructuraux est inférieure et incluse dans la gamme de tailles de réalisations analysées.

Le Tableau 4.6 compare les résultats obtenus par l'application des trois méthodes de détermination de taille optimisée de VER aux mesures de champs cinématiques réalisées à l'échelle sphérolitique sur un PP et un LLDPE.

Les résultats du Tableau 4.6 montrent que les trois méthodes estiment des tailles de VER différentes. Cela est attendu, étant donné que ces trois méthodes sont fondées sur des notions et outils de traitement statistique différents, qui prennent en compte de façon différente la variabilité de déformation moyenne entre les différentes réalisations.

Tableau 4.6. Surface représentative de la déformation axiale macroscopique (en μm^2) obtenue à partir des méthodes de (Gitman et al. 2006 2007), (Kanit et al. 2003 et 2006) et (Ramirez et al. 2010), sur le PP et LLDPE.

Critère d'évaluation	Gitman et al. 2006 et 2007		Kanit et al. 2003 et 2006 déterministe		Kanit et al. 2003 et 2006 statistique (7 réalisations)		Ramirez et al. 2010 Stabilisation
	Précision >99%	Précision >99.5%	Régulière	Aléatoire	Erreur rel.=2.5%	Erreur rel.=1%	
PP (4.37%)	260-2352	260-2352	6000	Non conclusive	688	4304	>1045
PP (7.45%)	260-2352	aucune taille	8363	Non conclusive	64	399	>1045
LLDPE (4.5%)	116-1045	116-1045	3717	Non conclusive	300	1877	>726
LLDPE (10%)	116-1045	116-1045	7434	Non conclusive	575	3592	>726

C'est la méthode proposée par (Kanit et al. 2003 et 2006), soit avec une approche déterministe soit avec une approche statistique, qui donne les estimations de VER les plus cohérentes avec la taille des composantes mésostructuraux des deux matériaux analysés. Les deux approches montrent une sensibilité au niveau de déformation moyenne dans la zone d'étude.

L'approche déterministe est assez simple à appliquer mais ne donne pas d'indication de la précision du VER estimé. Le problème posé par cette approche pour estimer le VER, est que, si la zone d'étude n'est pas supérieure à un VER, les résultats peuvent être erronés. Dans les deux matériaux, il est nécessaire de traiter une surface supérieure à la surface moyenne d'un sphérolite pour que la moyenne surfacique de la déformation soit représentative de la déformation moyenne sur toute la zone d'étude. Pour le PP, des surfaces de 2,1 et 3 fois la surface moyenne d'un sphérolite sont respectivement nécessaires pour 4,37% et 7,45% de déformation axiale. Pour le LLDPE, des surfaces de 59 et 118 fois la surface moyenne d'un sphérolite sont nécessaires respectivement pour 4,5% et 10% de déformation.

L'approche statistique est plus complexe à appliquer, mais donne en compensation la possibilité de fixer comme entrée de la méthode, à la fois une précision et un nombre de réalisations. Sur le LLDPE, pour une précision et un nombre de réalisations donnés, l'approche statistique s'est avérée un outil intéressant pour la détermination de VER. Par contre, la taille optimale de VER est très dépendante du nombre de réalisations. En incrémentant le nombre de réalisations au maximum, la taille de VER peut être réduite à une taille inférieure à la taille des composants mésostructuraux. La faible taille des réalisations est compensée par leur nombre, qui permet de capter autrement les hétérogénéités. Pour sept réalisations dans les deux cas, et la même erreur relative de 1% (soit 99% de précision) que pour la méthode de (Gitman et al. 2006 et 2007), une surface correspondant à 28 et 53 sphérolites (respectivement pour 4,5 % et 10% de déformation moyenne dans la zone d'étude) est nécessaire pour estimer la déformation moyenne macroscopique dans le LLDPE.

Même si elle ne permet pas de donner comme entrée la précision d'estimation de la taille de VER, la méthode proposée par (Ramirez et al. 2010) est d'une grande simplicité d'application. Par contre, elle nécessite l'utilisation d'un grand nombre de réalisations et de tailles de réalisation. Cette méthode ne présente pas de sensibilité élevée par rapport au niveau de déformation dans la zone d'étude : avec le critère choisi, la même taille de VER est estimée pour les deux niveaux de déformation macroscopique analysés. Dans le cas du LLDPE, la moyenne de la déformation sur une surface correspondante à 11,4 sphérolites est suffisante pour estimer la déformation macroscopique.

Enfin, la méthode de (Gitman et al. 2006 et 2007) est aussi une méthode qui peut être facilement appliquée sur des résultats expérimentaux. Cette méthode permet de trouver la taille de VER à partir de laquelle le VER a une précision donnée. Par contre, elle montre des résultats peu cohérents avec les deux autres méthodes pour les cas analysés : presque toutes les tailles présentent une bonne précision d'estimation (supérieure à 99%). L'application de

cette méthode montre aussi une sensibilité très faible au niveau de déformation moyen dans la zone d'étude. Pour le LLDPE, la déformation moyennée sur une surface correspondant à 2 et 16 sphérolites est représentative de la déformation macroscopique pour les deux niveaux de déformation étudiés.

Ces trois méthodes sont développées à priori pour l'estimation de propriétés mécaniques et non de la déformation de façon isolée. Mais il est impossible d'accéder aux champs de contraintes à cette échelle. Plus encore, le fait que le coefficient de Poisson mesuré présente une variabilité élevée liée au bruit de la mesure de déformation dans la direction traverse (comme expliqué dans le Chapitre 3) a restreint l'application à la composante axiale de la déformation. En outre, les champs de déformations mesurées expérimentalement correspondent à des déformations 2D en surface du matériau. Malgré toutes ces restrictions, en l'absence d'information sur la taille d'un VER pour cette classe de polymères, l'objectif était d'avoir une première idée de la taille de ce VER. Toutefois, la déformation de la microstructure en volume pourrait être différente et affecter les tailles estimées en 2D.

Ces méthodes sont par ailleurs développées a priori pour application à des microstructures reconstruites, où le nombre de réalisations et la taille de chaque réalisation peuvent être facilement contrôlées. Dans le présent cas, le fait d'avoir des mesures sur une zone réduite limite le rapport taille/nombre de réalisations. Le choix est limité, soit à un grand nombre de réalisations avec une taille réduite, soit à un faible nombre de réalisations avec une taille élevée. Le problème de taille de zone d'étude pourrait être résolu en effectuant plusieurs mesures sur différentes zones de la surface de l'échantillon. Ceci permettrait d'augmenter le nombre de réalisations et la taille des réalisations.

Les tailles de VER estimées ici donnent une information par rapport au nombre d'éléments structuraux (sphérolites) nécessaires pour estimer la déformation macroscopique. Toutefois, il faut tenir compte du fait que les semi-cristallins sont des matériaux avec une microstructure hétérogène complexe, constituée par des sphérolites qui sont eux-mêmes constitués par des lamelles cristallines intégrées dans une phase amorphe. Le comportement à l'intérieur de ces structures varie avec l'orientation et l'arrangement des lamelles. Il varie également entre le cœur et les zones périphériques. Ceci influence localement la déformation à cette échelle et génère des hétérogénéités de comportement intra-sphérolitique, à la différence des cas de la littérature pour lesquels les inclusions sont homogènes. Les résultats de ce chapitre suggèrent que, dans les polymères semi-cristallins, il est réducteur d'analyser la

taille du VER à partir de paramètres microstructuraux simples comme le nombre et/ou le diamètre des sphérolites.

Néanmoins, le travail développé apporte une information supplémentaire pour la modélisation micromécanique des semi-cristallins. Un grand nombre d'éléments mésostructuraux est nécessaire pour estimer la déformation macroscopique. Etant donné la complexité de ces éléments la seule contrainte reste leur modélisation.

Conclusion Générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont dédiés à l'analyse du comportement des semi-cristallins à deux échelles : celle de l'empilement lamellaire puis celle de la structure sphérolitique. L'étude était principalement focalisée sur le comportement viscoélastique de ces matériaux dans le domaine des petites déformations, domaine dans lequel la phase amorphe joue un rôle prépondérant.

Quatre enjeux majeurs concernant la modélisation du comportement mécanique des semi-cristallins par transition d'échelles ont été tirés de la bibliographie :

- Le premier concerne l'*implication de la description microstructurale* utilisée actuellement, simplification extrême de la microstructure sphérolitique.

- Le deuxième concerne le *choix de la loi de comportement du constituant amorphe*, choix non trivial, même au-dessus de la température de transition vitreuse, compte tenu du fait que le confinement géométrique à ces échelles est susceptible d'influencer la réponse viscoélastique.

- Le troisième concerne le *degré nécessaire de description des hétérogénéités intra-phases*, étant donné qu'actuellement, la plupart des modèles micromécaniques introduisent la prise en compte de l'hétérogénéité intra-phase amorphe au mieux par le biais d'une généralisation de la notion de phase.

- Le quatrième, intrinsèque à la modélisation micromécanique, pose la question de la *taille de volume élémentaire représentatif (VER)* à utiliser pour les semi-cristallins.

Les travaux présentés au long de ce manuscrit essaient d'apporter des éléments de réponse à ces questions et de fournir des voies d'amélioration.

La première partie du travail concerne l'échelle de l'empilement lamellaire dans le domaine des petites déformations. Un calcul de microstructure en champs complets est fait sur un empilement lamellaire simplifié périodique, par la méthode des éléments finis. Les influences respectives, sur la réponse macroscopique à long terme d'un semi-cristallin aux faibles déformations, du choix du comportement de la phase amorphe (contribution viscoélastique) et des effets de microstructure et hétérogénéité induite sont étudiées. La réflexion a été particulièrement centrée sur les notions d'état relaxé et d'état stabilisé vers lesquels le matériau évolue respectivement après relaxation et cyclage.

Même en utilisant une microstructure lamellaire mono orientée très simplifiée, certains effets comme la dissymétrie des cinétiques de relaxation et d'anti-relaxation ou encore l'adoucissement cyclique ont pu être analysés. L'orientation de la lamelle cristalline par

rapport à l'axe d'extension joue un rôle prépondérant, indépendamment de la loi de comportement de l'amorphe.

La loi de comportement de la phase amorphe affecte la stabilisation des contraintes moyennes par phase et macroscopique et également celle de l'état d'hétérogénéité dans la phase amorphe, toutes deux retardées avec l'application de la loi viscoélastique non linéaire. Toutefois, ces retards ne peuvent pas être directement attribués à la seule non linéarité, car les distributions de modules ne sont pas les mêmes pour les deux lois viscoélastiques employées dans ce travail. Une perspective, pour mieux cerner l'influence de la non linéarité sur ces effets, serait de prendre la même distribution pour les deux lois.

A l'échelle de l'empilement lamellaire, les hétérogénéités existent dans la phase amorphe, a fortiori si elle est dotée d'un comportement viscoélastique non linéaire. Ces hétérogénéités peuvent être non négligeables, et en lien avec les résultats de la littérature (par exemple Moulinec & Suquet 20003), dans le cadre d'un modèle d'homogénéisation non linéaire, il serait sans doute prudent de prendre en compte un indicateur de ces hétérogénéités au-delà de la seule généralisation de la notion de phase.

Le second volet du travail concerne l'échelle sphérolitique. Il repose sur la mesure de champs de déformation à l'échelle des sphérolites. La technique de corrélation d'images numériques a été appliquée avec succès lors d'un essai de traction in-situ dans le MEB. Pour corréler les échelles, des essais macroscopiques ont également été effectués sur table avec la même micro-machine de traction. Deux semi cristallins, avec des tailles de sphérolites différentes ont été testés : un LLDPE et un PP de diamètre sphérolitique moyen de 9 μm et 60 μm respectivement. La mesure de champs fournit des informations intra-sphérolitiques dans le cas du PP, et à l'échelle de plusieurs sphérolites dans le cas du LLDPE.

Les résultats sur le LLDPE suggèrent, pour un niveau de déformation moyenne proche de celui habituellement enregistré à l'apparition de la plasticité, l'apparition de bandes de cisaillement avec une extension supérieure à la portée d'un sphérolite. Sur le PP, un scénario de déformation constitué de deux stades successifs peut être proposé :

- Pour les niveaux de déformation les plus faibles, la déformation est essentiellement inter-sphérolitique : les maxima de déformation sont situés essentiellement aux frontières des structures sphérolitiques, tandis que le cœur reste faiblement déformé.

- Pour les niveaux de déformation les plus élevés, la déformation intra-sphérolitique se marque.

Avec les résultats obtenus, des éléments importants peuvent être apportés sur le premier enjeu de la description microstructurale. D'une part, ces résultats confirment une déformation essentiellement hétérogène associée à la structuration sphérolitique : qu'il s'agisse de différences cœur / frontière dans le PP ou de formation de bandes de cisaillement trans-sphérolitique dans le LLDPE. Ces résultats soulignent l'importance de la prise en compte de la complexité de la microstructure sphérolitique pour la modélisation micromécanique. Ils incitent à la réserve quant à l'aptitude d'approches de modélisation qui schématise le matériau comme un agrégat d'inclusions disjointes aléatoirement orientées à capter ces phénomènes, potentiellement précurseurs de la plasticité ou de formes d'endommagement.

Sur la base des données nouvelles obtenues à l'échelle sphérolitique par ces mesures de champs cinématiques, la notion de Volume Élémentaire Représentatif (VER) peut être éclairée. Trois techniques de détermination de taille de volume élémentaire représentatif, déterministe ou statistique, ont été appliquées aux champs de déformation mesurés, afin d'estimer une taille de domaine et/ou un nombre de réalisations sur lesquels la moyenne de la déformation mesurée est représentative de la déformation macroscopique avec une précision donnée. Compte tenu de la taille maximale des domaines analysés comparativement au diamètre moyen des sphérolites, l'application de l'ensemble des trois méthodes s'est avérée probante sur le LLDPE.

Les tailles de VER obtenues par ces différentes méthodes sont, de façon attendue, différentes. Compte tenu des hétérogénéités mises en évidence expérimentalement, l'augmentation attendue de la taille de VER avec la déformation moyenne est variablement captée d'une méthode à l'autre. Les tailles de VER obtenues par les méthodes déterministes sont supérieures à celles issues des méthodes statistiques. Ces dernières se distinguent par la possibilité de fixer ou non, en plus de la précision, la taille et/ou le nombre des réalisations. La lourdeur de mise en œuvre de ces méthodes est directement liée à ces choix. La méthode proposée par (Kanit et al 2003 et 2006), soit avec une approche déterministe soit avec une approche statistique, est la plus conservative au sens où elle fournit, à précision identique s'agissant de la méthode statistique, des tailles de VER supérieures. Par la souplesse qu'elle offre en permettant le choix de la précision et du nombre de réalisations et par la sensibilité des résultats obtenus à la déformation moyenne, la méthode statistique proposée par ces auteurs s'avère un bon compromis. Elle est plus complexe à appliquer, mais donne en compensation la possibilité de fixer comme entrée de la méthode, à la fois une précision et un nombre de réalisations. L'augmentation du nombre de réalisations permet de réduire la taille

de VER à une taille inférieure à celle des composants mésostructuraux pour capter autrement les hétérogénéités. Selon la méthode utilisée, le nombre de sphérolites moyens peut varier de 12 à 118 pour le LLDPE. Dans le cas de la méthode statistique de (Kanit et al 2003 et 2006), pour sept réalisations et une erreur relative de 1%, une surface correspondant à 28 et 53 sphérolites moyens (respectivement pour 4,5 % et 10% de déformation moyenne dans la zone d'étude) est nécessaire pour estimer la déformation moyenne macroscopique dans le LLDPE. Ce nombre de sphérolites moyens semble important dans la perspective d'une simulation de microstructure en champs complets, étant donnée la difficulté de modélisation d'un seul de ces sphérolites.

Par ailleurs, les résultats suggèrent que des paramètres microstructuraux simples comme le nombre et/ou le diamètre des sphérolites sont trop réducteurs pour estimer la taille d'un VER. Les différences de structure et de mécanismes intra-sphérolitique entre deux semi-cristallins différents font qu'un plus ou moins grand nombre de ces sphérolites doit probablement être pris en compte pour définir un VER.

De nombreuses questions restent encore ouvertes.

La première concerne l'extrapolation des résultats obtenus à l'échelle de l'empilement lamellaire au matériau réel. Est-ce que les effets mis en évidence dans le Chapitre 2 seront les mêmes à plus grande échelle ? La simulation d'un assemblage périodique de plusieurs empilements du type de celui étudié, avec différentes orientations, devrait permettre de progresser dans l'analyse. Cette simulation doit être ensuite encore étendue pour prendre en compte les désorientations des empilements dans la troisième direction. A plus long terme, les investigations devront se poursuivre en prenant en compte une schématisation de la microstructure plus proche de la microstructure sphérolitique.

Un verrou subsistant concerne la loi de comportement de la phase amorphe en situation confinée. Un cadre de travail pour progresser sur le comportement de cette phase pourrait être celui d'une identification par méthode inverse en effectuant des simulations en champs complets à partir des résultats des deux derniers chapitres de ce document. La technique de mesures de champs présentée dans le chapitre 3, constitue un outil puissant pour obtenir les champs de déformation à l'échelle de la microstructure. Par ailleurs, on a maintenant une idée de la taille d'un domaine (pour un nombre de réalisations fixé) telle que la moyenne spatiale de la déformation mesurée sur ce domaine corresponde à la déformation macroscopique avec une précision donnée. Dans l'idéal, on pourrait appliquer cette déformation moyenne en entrée des calculs précités. Toutefois, le grand nombre d'éléments

sphérolitiques nécessaire pour une précision raisonnable et leur complexité, amène à une impossibilité d'exécution via les moyens technologiques disponibles actuellement. Une autre solution pour contourner cette difficulté serait d'imposer les déplacements réels issus des mesures de champs par CIN sur des zones réduites plus facilement simulables et de travailler par comparaison des champs de déformations simulés aux champs mesurés dans ces zones.

Le verrou concernant la modélisation d'une microstructure complexe pourrait aussi être contourné via l'application d'un couplage numérique / expérimental à un semi-cristallin présentant une microstructure non sphérolitique.

ANNEXES

Annexe A

Conditions aux limites périodiques

Cette annexe rappelle les notions essentielles attachées aux conditions aux limites périodiques et fournit quelques aspects relatifs à leur implémentation dans le logiciel Abaqus®.

Conditions aux limites naturelles pour un milieu périodique, les conditions aux limites périodiques sont aussi majoritairement utilisées pour la simulation de microstructures aléatoires. En effet, elles sont aujourd'hui reconnues pour conduire à de meilleures estimations que des conditions aux limites en contraintes ou déformations homogènes pour des tailles de volumes inférieures à la taille du VER déterministe (voir par exemple Kanit et al. 2003 et 2006).

Le champ de déplacement en tout point de la cellule de base V vérifie :

$$\text{Equation - A.1.} \quad u(x) = \bar{\varepsilon} \cdot x + u'(x) \quad \forall x \in V$$

où $\bar{\varepsilon}$ est la déformation moyenne de la cellule et $u'(x)$ un champ fluctuant de moyenne nulle, périodique sur la frontière ∂V de V , c'est-à-dire prenant des valeurs égales aux points de ∂V se correspondant par périodicité. Le vecteur contrainte local est antipériodique sur ∂V , i.e. les vecteurs contraintes selon la normale extérieure à ∂V aux points se correspondant par périodicité sont opposés. Ces conditions de périodicité assurent que la moyenne spatiale du champ de déformation local corresponde à $\bar{\varepsilon}$. Le tenseur de contrainte macroscopique $\bar{\sigma}$ est alors calculé par moyenne spatiale du champ de contrainte locale.

En pratique, l'Equation - A.1 conduit à imposer :

$$\text{Equation - A.2.} \quad u(x^B) - u(x^A) = \bar{\varepsilon} \cdot (x^B - x^A)$$

pour tout couple de points A et B parfaitement en vis-à-vis sur deux faces opposées de la cellule (voir Figure A.1). Cette équation permet de signifier au calcul que le milieu est périodique et que le chargement se fait en moyenne sur la cellule. Le chargement macroscopique que l'on souhaite imposer à la cellule est donc caractérisé par la donnée de $\bar{\varepsilon}$.

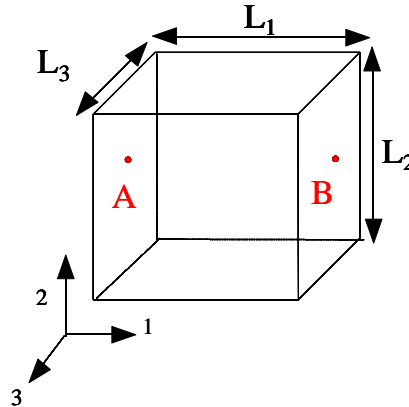


Figure A.1. Illustration de deux points A et B d'une cellule de base dont les déplacements sont liés par l'Equation - A.2.

Dans le cas de la figure précédente, les points A et B appartiennent aux faces de normales ± 1 si bien que $x^B - x^A = (L_1, 0, 0)$. En notation indicielle, il vient :

$$\text{Equation - A.3.} \quad \begin{cases} u_1(x^B) - u_1(x^A) = \varepsilon_{11} L_1 \\ u_2(x^B) - u_2(x^A) = \varepsilon_{21} L_1 \\ u_3(x^B) - u_3(x^A) = \varepsilon_{31} L_1 \end{cases}$$

L'Equation - A.3 doit être appliquée à tous les couples de points situés sur les faces de normales ± 1 . Pour les autres types de faces, des équations analogues faisant intervenir les

dimensions de la cellule dans les directions ± 2 et ± 3 sont à expliciter. Toutes ces conditions doivent être appliquées séparément aux faces (arêtes et coins exceptés), ensuite aux arêtes (coins exceptés) et enfin aux coins de la cellule de base. En effet, l'application d'une de ces relations avec le mot clé « *Equation » dans Abaqus® engendre la suppression de certains degrés de liberté qui ne peuvent donc pas être réutilisés dans une autre équation. Or, les nœuds appartenant aux arêtes ou aux coins vérifient plusieurs équations puisqu'ils appartiennent à plusieurs faces en même temps. Ces nœuds sont donc traités indépendamment du cas des faces. D'où, la nécessité de créer des « sets » d'éléments pour définir chacune des faces (sans les arêtes, ni les coins), chacune des arêtes (sans les coins) et par là même une programmation directement dans l'inp. L'ordre des nœuds au cours de la définition des groupes est par ailleurs essentielle puisque le premier nœud du groupe « face1+ » (de normale $+1$) doit correspondre, i.e. être effectivement en face- du premier nœud du groupe « face1- » (de normale -1). Comme le maillage est généré automatiquement par le logiciel, les nœuds dans les différents sets ont donc été réordonnés par ordre croissant de leurs coordonnées selon $+1, +2, +3$.

Annexe B

Définition et pilotage des chargements macroscopiques imposés à l'empilement lamellaire simple

Les calculs de microstructure en champs complets du Chapitre 2 ont été effectués en appliquant des conditions aux limites périodiques aux bords de la cellule de base (rappelées dans l'annexe A). Trois types de chargement ont été définis, « tractions » dans les directions longitudinale et transverse à la lamelle cristalline et cisaillement plan. L'objectif de cette annexe est de définir plus précisément ces chargements.

La cellule de base de l'empilement lamellaire considéré, dont une coupe est illustrée sur la Figure B.1, est extrudée dans la troisième dimension avec deux axes de symétrie dans le plan (1,2).

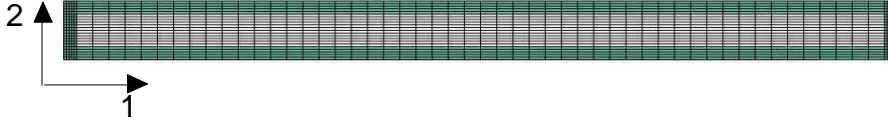


Figure B.1. **Maillage de la cellule unitaire du modèle d'empilement simple (section plane).**

Dans la perspective de pouvoir ultérieurement réutiliser les outils numériques développés dans le cadre de la thèse à des simulations de microstructures aléatoires tridimensionnelles sans symétrie particulière, nous avons opté pour une programmation des conditions aux limites périodiques dans un cadre le plus général possible et en 3D. Ainsi, ni le caractère extrudé dans la troisième dimension de la cellule, ni ses symétries n'ont été exploitées.

Ce choix de généralité étant fait, les conditions aux limites périodiques (rappelées en Annexe A) avec lesquelles le chargement est imposé via la donnée du tenseur de déformation macroscopique, ne permettent pas de simuler, de manière directe, un chargement de traction simple défini par celle d'un tenseur de contrainte macroscopique uniaxial. En élasticité linéaire, la procédure est néanmoins simple puisque le comportement effectif est élastique linéaire ($\bar{\varepsilon} = \bar{C}^{\text{Hom-1}} : \bar{\sigma}$). Le tenseur de déformation macroscopique $\bar{\varepsilon}$ est déduit de la donnée du tenseur macroscopique uniaxial $\bar{\sigma}$ par inversion du tenseur de rigidité homogénéisé obtenu préalablement à partir de la simulation (via des conditions aux limites périodiques) de 6 chargements élémentaires (voir par exemple Bornert et al. 2001). Si la généralisation d'une telle procédure s'avère possible en viscoélasticité linéaire, cela n'est pas trivial en viscoélasticité non linéaire.

Dans ce contexte, le chargement qualifié de « traction » dans la direction transversale à la lamelle (chargement « transversal ») est défini à chaque instant t par un tenseur de déformation macroscopique $\bar{\varepsilon}(t)$ de la forme suivante dans le repère $(1,2,3)$ de la figure B.1 (voir aussi figure 2.8) :

$$\bar{\varepsilon}(t) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}(t) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22}(t) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}(t) \end{pmatrix}_{(1,2,3)}$$

avec $\varepsilon_{11}(t) = -\nu^{\text{Hom}} \cdot \varepsilon_{22}(t)$, $\varepsilon_{33}(t) = -\nu'^{\text{Hom}} \cdot \varepsilon_{22}(t)$ où ν^{Hom} et ν'^{Hom} sont les coefficients de Poisson homogénéisés, déduits du tenseur de rigidité homogénéisé \bar{C}^{Hom} en

élasticité linéaire. Ce dernier a été préalablement estimé grâce à la simulation de 6 chargements élémentaires selon la procédure évoquée plus haut (voir par exemple Bornert et al. 2001 pour les détails) en considérant la phase cristalline orthotrope avec les paramètres donnés dans le Tableau 2.1 et la phase amorphe isotrope avec $E = 300\text{MPa}$ et $\nu = 0.49$.

Le chargement appliqué est donc une extension dans la direction transverse aux lamelles couplée à des contractions dans les deux autres directions respectant l'anisotropie initiale de la cellule. Les coefficients de Poisson homogénéisés étant constants dans le temps, un tel chargement en déformation macroscopique ne correspond pas à un chargement de traction uniaxiale au sens strict du terme d'où l'emploi volontaire des guillemets quand on parle de « traction » transversale (chargement « transversal »). La définition du chargement qualifié de « traction » dans la direction longitudinale à la lamelle (chargement « longitudinal »), illustré sur la Figure 2.8, se fait de façon analogue.

Enfin, le chargement en cisaillement est directement défini par la donnée du tenseur de déformation macroscopique $\overline{\varepsilon}(t)$ suivant dans le repère $(1,2,3)$ de la Figure 2.8 :

$$\overline{\varepsilon}(t) = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_{12}(t) & 0 \\ \varepsilon_{12}(t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{(1,2,3)}$$

Pour les deux trajets de chargement représentés sur la Figure 2.9, les vitesses de déformation macroscopique dans l'axe d'extension sont respectivement de $1,3\text{E-}5 \text{ s}^{-1}$ et de $2,3\text{E-}5 \text{ s}^{-1}$ pour les chargements « transversal » et « longitudinal ». Pour le chargement en cisaillement la vitesse de déformation vaut $2,4\text{E-}4 \text{ s}^{-1}$. Le Tableau B.1 et le Tableau B.2 fournissent les tenseurs de déformation macroscopique aux temps clé des deux histoires de chargement.

Tableau B.1. Tenseurs de déformation macroscopique maximale et au début et à la fin des branches de relaxation, pour le trajet de charge / décharge avec les branches de relaxation de la Figure 2.9.

	Maximal			début et fin de relaxation et anti-relaxation		
« Traction » longitudinale	-1,94E-3	0	0	-9,72E-4	0	0
	0	8,12E-03	0	0	4,06E-03	0
	0	0	-4,49E-03	0	0	-2,25E-03
« Traction » transversale	-1,79E-03	0	0	-8,97E-04	0	0
	0	5,32E-03	0	0	2,66E-03	0
	0	0	-1,71E-03	0	0	-8,56E-04
Cisaillement plan	0	9,60E-02	0	0	4,80E-02	0
	9,60E-02	0	0	4,80E-02	0	0
	0	0	0	0	0	0

Tableau B.2. Tenseurs de déformation macroscopique en fin de charge (maximal), pour le trajet de charge / décharge cyclique de la Figure 2.9.

	Maximal		
« Traction » longitudinale	-4,86E-3	0	0
	0	2,03E-03	0
	0	0	-1,12E-03
« Traction » transversale	-4,49E-04	0	0
	0	1,33E-03	0
	0	0	-4,28E-04
Cisaillment plan	0	2,40E-02	0
	2,40E-02	0	0
	0	0	0

Annexe C

Préparation des échantillons de LLDPE et PP pour observation au microscope électronique à balayage

Cette annexe englobe la préparation des échantillons de LLDPE et PP pour observation au MEB qui est faite en trois étapes complémentaires : polissage, attaque chimique et métallisation.

Polissage

Le polissage des échantillons est fait de façon à obtenir une surface lisse et plane. Les échantillons sont polis par passage successif sur des papiers abrasifs avec granulométrie inversée (P500, P1000, P2400 et P4000). Pour la finition de surface, l'échantillon est poli au micron par le passage successif sur les draps de polissage imprégnés par le spray de polissage avec des grains à 3 μ m et 1 μ m.

Attaque chimique

Après le polissage au micron, afin de révéler la microstructure du matériau, une attaque chimique oxydante est nécessaire. Cette attaque chimique consiste à éliminer préférentiellement la phase amorphe présente entre les lamelles cristallines en surface afin de produire un contraste topographique suffisant pour l'observation par MEB. La solution d'attaque chimique est la même que celle utilisée par Addiego dans ces travaux pour le HDPE (Addiego 2006). Cette solution consiste en un mélange d'acide sulfurique concentré H_2SO_4 (98%), d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (85%) et de permanganate de potassium $KMnO_4$, dont les proportions pour les deux matériaux sont données dans le tableau 3.1. Cette solution d'attaque chimique nécessite une exécution minutieuse : avant de mélanger les deux acides, il faut les refroidir dans un bain d'eau avec des glaçons, puis il faut s'assurer que le mélange est bien froid pour éviter une réaction exothermique violente. Il est aussi possible de laisser reposer les bouteilles d'acide dans le congélateur pendant 30 minutes. Surtout il faut aussi s'assurer que tout le matériel est bien nettoyé pour éviter la contamination de la solution par des particules organiques. A la fin de la procédure, il faut obtenir une solution vert foncé et non pas rose-violet, ce qui serait la conséquence d'une réaction avec des particules organiques. Une fois obtenu la solution d'attaque chimique, il faut immerger les échantillons dans la solution pendant cinq jours pour le PP. Pour attaquer le LLDPE, des tests ont été effectués avec différents temps d'attaque, et finalement le temps d'attaque optimal a été obtenu après 6 h d'immersion. Suite à l'attaque, les échantillons devront être rincés de manière méthodique :

- Rinçage à l'eau distillée dans le bac ultrasons (10min)
- Rinçage à l'eau oxygénée H_2O_2
- Rinçage à l'éthanol dans le bac ultrasons (10min)
- Séchage de la surface à faible température
- Rinçage à l'éthanol dans le bac ultrasons (5min)
- Séchage de la surface à faible température
- Répéter les deux derniers points jusqu'à ce que aucune tache ne soit visible sur la surface de l'échantillon.

Tableau C.1. Pourcentage massique de chaque composante de la solution d'attaque pour les deux matériaux.

	H_2SO_4 (98%)	H_3PO_4 (85%)	$KMnO_4$
PP	68,01	31,60	0,39
LLDPE	65.8	32.9	1.3

Métallisation

Pour pouvoir observer sur le MEB des matériaux non conducteurs, un dépôt d'or sur la surface est nécessaire afin de rendre la surface conductrice. Le dépôt d'or est fait à l'aide du métalliseur à 20 mA pendant 2 minutes, ce qui au dépôt d'une couche d'or d'environ 20nm.

Références

- Aboulfaraj, M., G'Sell C., Ulrich D. & Dahoun A., 1995. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polymer*, 36(4), p.731-742.
- Aboutajeddine, A. & Neale, K.W., 2005. The double-inclusion model: a new formulation and new estimates. *Mechanics of Materials*, 37, p.331-341.
- Adams, W., Yang, D. & Thomas, E.L., 1986. Direct visualisation of microstructural déformation processes in polyethylene. , 21, p.2239-2253.
- Addiego, F., 2006. *Caractérisation de la Variation Volumique de polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage*. THESE DE DOCTORAT, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Ahzi, S., Lee, B.J. & Asaro, R.J., 1994. Plasticity and anisotropy evolution in crystalline polymers. *Materials Science and Engineering A*, 189, p.35-44.
- Alcoultabi, M. & McKenna, G.B., 2005. Effects of confinement on material at the nanometre size scale. *Journal of Physics: Condensed Mater*, 17, p.461-524.
- De Almeida, O., 2007. *Etude des mécanismes de déformation de polypropylènes-chocs par analyse des champs de déformation tridimensionnels. Evolution des matériaux de pare-chocs automobiles au cours du cycle de vie (vieillesse, pollution et recyclage)*. Poitiers: Université de Poitiers.
- Androsch, R., Di Lorenzo, M.L., Schick, C. & Wunderlich, 2010. Mesophases in polyethylene , polypropylene, and poly(1-butene). *Polymers*, 51, p.4639-4662.
- Arridge, R.G.C., 1975. *Mechanics of Polymers* Clarendon Press., Oxford.
- Asundi, A. & Chiang, F.P., 1982. Theory and applications of the white light speckle method for strain analysis. *Optical Engineering*, 21, p.570-580.
- Ayoub, G., Zaïri, F., Nait-Abdelaziz M. & Gloaguen, J.M., 2010. Modelling large deformation behaviour under loading–unloading of semicrystalline polymers: Application to a high density polyethylene. *International Journal of Plasticity*, 26, p.329-347.
- Banks-Sills, L., Hikri, Y., Krylov, S., Fourman, S., Gerson Y. & Bruck, H. , 2011. Measurement of Poisson's ratio by means of a direct tension test on micron-sized specimens. *Sensors and Actuators A*, 169, p.98-114.
- Bartali, A.E., Aubin, V., Herenu, S., Alvarez-Armas, I., Armas, A.F. & Begallaix-Moreuil, S.; 2010. Strain heterogeneities between phases in a duplex stainless steel. comparison between measurements and simulation. *Procedia Engineering*, 2, p.2229-2237.
- Bartczak, Z., Argon, A.S. & Cohen, R.E., 1992. Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal high density polyethylene." *Macromolecules*. *Macromolecules*, 25, p.5036-5053.

- Bédoui, F., Diani, J., Régnier, G. & Seiler, W., 2006. Micromechanical modeling of isotropic elastic behaviour of semicrystalline polymers. *Acta Materialia*, 54, p.1513-1523.
- Belec, L., 1995. *Mise en évidence de la contribution des phases amorphe et cristalline dans la déformation de PA11 et du PA12 autour de la transition vitreuse*. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers.
- Ben Hadj Hamouda, H., Laiarinandrasana, L. & Piques, R., 2007. Viscoplastic behaviour of a medium density polyethylene (MDPE): Constitutive equations based on double nonlinear deformation model. *International Journal of Plasticity*, 23, p.1307-1327.
- Berfield, T.A., Patel, J.K., Shimmin, R.G., Braun, P.V., Lambros J. & Sottos, N. R., 2007. Micro- and Nanoscale Deformation Measurement of Surface and Internal Planes via Digital Image Correlation. *Experimental Mechanics*, 47, p.51-62.
- Bergstrom, J.S., Kurtz, S.M., Rimnac C.M. & Edidin A.A, 2002. Constitutive modeling of ultra-high molecular weight polyethylene under large-deformation and cyclic loading conditions. *Biomaterials*, 23(11), p.2329-2343.
- Bodiguel, H. & Fretigny, C., 2007. Viscoelastic properties of ultrathin polystyrene films. *Macromolecules*, 40(20), p.7291-7298.
- Bornert, M., 2010. Caractérisations expérimentales des champs locaux.
- Bornert, M., Valés, F., Ghabi, H. & Nguyen Minh, D., 2010. Multiscale full-field strain measurements for micromechanical investigations of the hydromechanical behaviour of clayey rocks. *Strain*, 46, p.33-46.
- Bornert, M., Bretheau, T. & Gilormini, P., 2001. *Homogénéisation en mécanique des milieux matériaux 1 Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques* Hermes Science., Paris: Hermes Science Europe.
- Bowden, P.B. & Young, R.J., Deformation mechanisms in crystalline polymers. *Journal of Materials Science*, 9, p.2034-2051.
- Boyce, M.C., Socrate, S. & Llana, P.G., 2000. Constitutive model for the finite deformation stress-strain behaviour of poly(ethylene terephthalate) above de glass transition. *Polymer*, 41, p.2183-2201.
- Boyd, R., 1985. Relaxation processes in crystalline polymers: molecular interpretation - a review. *Polymer*, 26, p.1123-1133.
- Brooks, N.W.J., Ghazali, M., Duckett, R.A., Unwin, A.P. & Ward, I.M., 1999. Effects of morphology on the yield stress of polyethylene. *Polymer*, 40, p.821-825.
- Brooks, N.W.J., Duckett, R.A. & Ward, I.M., 1999. Effects of crystallinity and stress state on the yield strain of polyethylene. *Polymer*, 40, p.7367-7372.
- Brusselle-Dupend, N. & Cangémi, L., 2008a. A two phase model for the mechanical behaviour of semicrystalline polymers: Part I Large strains multiaxial validation on HDPE. *Mechanics of Materials*, 40, p.743-760.

- Brusselle-Dupend, N. & Cangémi, L., 2008b. A two-phase model for the mechanical behaviour of semicrystalline polymers. Part II – Modelling of the time-dependent mechanical behaviour of an isotropic and a highly oriented HDPE grade. *Mechanics of Materials*, 40, p.761-770.
- Burch, J.M. & Tokarski, J.M.J., 1968. Production of multi beam fringes from photographic scatters. *Opt. Acta*, 15, p.101.
- Butler, M.F., Donald, A.M. & Ryan, A.J., 1998. Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: II. Cold drawing of linear polyethylene. *Polymer*, 39(1), p.39-52.
- Carbeck, J.D. & Rutledge, G.C., 1996. A method for studying conformational relaxations by molecular simulation: conformational defects in alpha-phase Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, 29, p.5190-5199.
- Castagnet S., 2008. *Déformation et durabilité des thermoplastiques semi-cristallins : mécanismes physiques et modélisation macroscopique*. Mémoire de HDR, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique: Université de Poitiers
- Castagnet, S., 1998. *Comportement Mécanique du PVDF: Compétition entre cavitation et écoulement visqueux*. THESE DE DOCTORAT, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique: Université de Poitiers.
- Castagnet, S., 2009. High-temperature mechanical behaviour of semi-crystalline polymers and relationship to rubber like « relaxed » state. *Mechanics of Materials*, 41, p.75-86.
- Castagnet, S. & Deburck, Y., 2007. Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer. *Materials Science and Engineering A*, 448, p.56-66.
- Castagnet, S., Gacougnolle, J.L. & Dang, P., 2000. Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF). *Materials Science and Engineering A*, 276, p.152-159.
- Castagnet, S., 2010. Communication interne.
- Chen, M.X., Zheng, Q.-S. & Yang W., 1996. A micromechanical model of texture induced orthotropy in planar crystalline polymers. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 44, p.157-178.
- Chiang, F.P., Wang, Q. & Lehman, F., 1997. Non traditional methods of sensing stress, strain and damage in materials and structures. In *New developments in full field strain measurements using speckles*. Lucas, Stubbs editors, p. 156-69.
- Chiang, F.P., Wang, Q. & Zhu, N., 1998. *Speckle interferometry* Proc of IUTAM 98., France: Futuroscope: Lagarde éditeur.
- Cho, S.W. & Chasiotis, I., 2007. Elastic Properties and Representative Volume Element of Polycrystalline Silicon for MEMS. *Experimental Mechanics*, 47, p.37-49.

- Chu, T.C., Ransona, W.F., Sutton, M.A. & Peters W.H., 1985. Applications of digital image correlation technique to experimental mechanics. *Experimental Mechanics*, 25, p.232-245.
- Corneliussen, R. & Peterlin, A., 1967. Influence of temperature on plastic deformation of polyethylene. *Die Makromolekulare Chemie*, 105, p.193-203.
- Dasari, A. & Misra, R.D.K., 2003. On the strain rate sensitivity of high density polyethylene and polypropylenes. *Materials Science and Engineering A*, 358, p.356-371.
- Dautriat, J., Gland, N., Bornert, M., Dimanov, A. & Raphael, J., 2010. Localized deformation induced by heterogeneities in porous carbonate analysed by multi-scale digital image correlation. *Tectonophysics*.
- Davies, R.J., Zafeiropoulos, N.E., Schneider, K., Roth, S.V., Burghamer, M., Riekel, C., Kotek, C. & Stamm, M. 2004. The use of synchrotron X-ray scattering coupled with in situ mechanical testing for studying deformation and structural change in isotactic polypropylene. *Colloid and Polymer Science*, 282, p.854-866.
- Detrez, F., Cantournet, S. & Séguéla, R., 2010. A constitutive model for semi-crystalline polymers deformation involving lamellar fragmentation. *Comptes rendus Mécanique*, 338, p.681-687.
- Diani, J., Bédoui, F. & Régnier, G., 2008. On the relevance of the micromechanics approach for predicting the linear viscoelastic behavior of semi-crystalline poly(ethylene)terephthalates (PET). *Materials Science and Engineering A*, 475, p.229-234.
- van Dommelen, J.A.W., Parks, D.M., Boyce, M.C., Brekleman W.A.M. & Baaijens, F.P.T., 2003a. Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behaviour of semi-crystalline polymers. *Journal of Mechanics and Physics of Polymers*, 51, p.519-541.
- van Dommelen, J.A.W., Parks, D.M., Boyce, M.C., Brekleman W.A.M. & Baaijens, F.P.T., 2003b. Micromechanical modeling of intraspherulitic deformation of semicrystalline polymers. *Polymer*, 44, p.6086-6101.
- Drozdov, A.D. & Christiansen, J. de C., 2008. Thermo-viscoelastic and viscoplastic behavior of high-density polyethylene. *International Journal of Solids and Structures*, 45, p.4274-4288.
- Drozdov, A.D. & Christiansen, J. de C., 2007. Viscoelasticity and viscoplasticity of semicrystalline polymers: Structure–property relations for high-density polyethylene. *Computational Materials Science*, 39, p.729-751.
- Dusunceli, N., Ozgen, U. & Colak, U., 2006. High density polyethylene (HDPE): Experiments and modeling. *Mechanics of Time Dependent Materials*, 10, p.331-345.
- Drugan, W. & Willis, J., 1996. A micromechanics-based non local constitutive equation and estimates of representative volume element size for elastic composites. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 44(4), p.497-524.

- El Mohajir, B.E. & Heymans, N., 2001. Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in Structure. *Polymer*, 42, p.5661-5667.
- Escaig, B., 1982. Kinetics and Thermodynamics of plastic flow in polymeric glasses. *Plastic deformation of amorphous and semi-cristalline polymers*, p.187.
- Eshelby, J.D., 1957. The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proceedings of the Royal Society of London series-A Mathematical and Physical Sciences*, 241, p.376-396.
- Ferry, J.D., 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers* 3rd Revised Edition.,
- Freiderich, K., 1983. *Crazes and Shear bands in semi-crystalline thermoplastics* Knauch H.H., Germany: Springer-Verlag.
- G'Sell, C. & Haudin, J.-M., 1995. *Introduction à la mécanique des polymères* INPL., Nancy: G'Sell C. et Haudin J-M.
- Gaucher-Miri, V., 1995. *Etude de la plasticité des polymères en traction uniaxiale*. THESE DE DOCTORAT. Laboratoire de Structures et Propriétés de l'Etat Solide: Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Gitman, I.M., Gitman, M.B. & Askes, H., 2006. Quantification of stochastically stable representative volumes for random heterogeneous materials. *Arch Appl Mech*, 75, p.79-92.
- Gitman, I.M., Askes, H. & Sluys, L.J., 2007. Representative volume: Existence and size determination. *Engineering Fracture Mechanics*, 74, p.2518-2534.
- Godara, A. & Raabe, D., 2007. Influence of fiber orientation on global mechanical behavior and mesoscale strain localization in a short glass-fiber-reinforced epoxy polymer composite during tensile deformation investigated using digital image correlation. *Composites Science and technology*, 67, p.2417-2427.
- Gonzalez, J. & Knauss, W.G., 1998. Strain inhomogeneity and discontinuous crack growth in a particulate composite. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46, p.1981-1995.
- Gueguen, O., Ahzi, S. & Markradi, A. & Belloutar S., 2010. A new three-phase model to estimate the effective elastic properties of semi-crystalline polymers: Application to PET. *Mechanics of Materials*, 42, p.1-10.
- Gueguen, O., Richeton, J., Ahzi, S. & Markradi, A., 2008. Micromechanically based formulation of the cooperative model for the yield behavior of semi-crystalline polymers. *Acta Materialia*, 56, p.1650-1655.
- Haudin, J.-M., 1982. Plastic deformation of semi-crystalline polymers. *Plastic deformation of amorphous and semi-cristalline polymers*, p.291-311.
- Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 11, p.357-372.

- Hobeika, S., Men, Y. & Strobl, G., 2000. Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). 33, p.1827-1833.
- Hoekstra, H.D., Spoormaker, J.L., Breen, J., Audouin, L. & Verdu, J., 1995. UV-exposure of stabilized and non stabilized films: physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 49, p.251-262.
- Hong, H., Rastogi, A. & Strobl, G., 2004a. A Model Treating Deformation of Semicrystalline Polymers: Quasi-Static Stress-Strain Relationship and Viscous Stress Determined for Sample of Polyethylene. *Macromolecules*, 37(26), p.10165-10173.
- Hong, H., Rastogi, A. & Strobl, G., 2004b. A Model Treating Deformation of Semicrystalline Polymers: Static Elastic Moduli and Creep Parameters for a Sample of Polyethylene. *Macromolecules*, 37(26), p.10174-10179.
- Idiart, M.I., Moulinec, H., Ponte Castañeda, P. & Suquet, P., 2006. Macroscopic behaviour and field fluctuations in viscoplastic composites: Second order estimates versus full-field simulations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54, p.1029-1063.
- Kanit, Toufik, 2003. *Notion de Volume Elementaire Répresentatif pour les Matériaux Hétérogènes: Approche Statistique et Numérique*. Paris: Ecole de Mines De Paris.
- Kanit, T., N'Guyen, F., Forest, S., Jeulin, D., Reed, M. & Singleton, S., 2003. Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach. *International Journal of Solids and Structures*, 40, p.3647-3679.
- Kanit, T., Forest, S., Galliet, I., Mounoury, V. & Jeulin, D., 2006. Apparent and effective physical properties of heterogeneous materials: Representativity of samples of two materials from food industry. *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 195, p.3960-3982.
- Kitagawa, M., Zhou, D. & Qiu, J., 1995. Stress strain curves for solid polymers. *Polymer Engineering and Science*, 35, p.1725-1732.
- Knauss, W.G., Chasiotis, I. & Huang, Y., 2003. Mechanical measurements at the micron and nanometer scales. *Mechanical of materials*, 35, p.217-231.
- Knauss, W.G. & Emri, I.J., 1981. Non-linear viscoelasticity based on free-volume consideration. *Comput. Struc.*, 13, p.123-128.
- Kovacs, A.J., 1964. Transition vitreuse dans les polymères amorphe. Etude Phenomenologique. *Fortschr Hochpolym-Forsch*, 3, p.394-507.
- Krempf, E. & Khan, F., 2003. Rate (time)-dependent deformation behavior: an overview of some properties of metals and solid polymers. *International Journal of Plasticity*, 19, p.1069-1095.
- Lagattu-Touchard, F., Bridier, F., Villechaise, P. & Brillaud, J., 2006. In-plane strain measurements on a microscopic scale by coupling digital image correlation and in situ SEM technique. *Materials Characterization*, 56, p.10-18.

- Lagattu-Touchard, F., Brillaud, J. & Lafarie-Frenot, M., 2004. High strain gradient measurements by using digital image correlation technique. *Materials Characterization*, 53.
- Lai, D., Yakimets, I. & Guigon, M., 2005. A non-linear viscoelastic model developed for semi-crystalline polymers deformed at small strains with loading and unloading paths. *Materials Science and Engineering A*, 405, p.266-271.
- Lam, T.Q., 2004. *Qualificaton mécanique de composites à base de polymères recyclés et de fibres végétales. Caractérisation des mécanismes de rupture par imagerie numérique.* Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique: Université de Poitiers.
- Lee, B.J., Argon, A.S., Parks, D.M., Ahzi, S. & Bartczak, Z., 1993a. Simulation of large strain plastic deformation and texture evolution in high density polyethylene. *Polymer*, 34(17), p.3555-3575.
- Lee, B.J., Ahzi, S. & Asaro, R.J., 1995. On the plasticity of low symmetry crystals lacking 5 independent slip systems. *Mechanics of Materials*, 20, p.1-8.
- Lee, B.J., Parks, D.M. & Ahzi, S., 1993b. Micromechanical modeling of large plastic deformation and texture evolution in semi-crystalline polymers,. *Journal of the Mechanics Physics of Solids*, 41, p.1651-1687.
- Li, M., Zhang, J., Xiong, C.Y., Fang, J., Li, J.M. & Hao, Y., 2005. Damage and fracture prediction of plastic-bonded explosive by digital image correlation processing. *Optics and Lasers in Engineering*, 43, p.856-868.
- Lu, X., Qian, R. & Brown, N., 1995. The effect of crystallinity on fracture and yielding of polyethylenes. *Polymer*, 36(22), p.4239-4244.
- Lyons, J.S. & Sutton, M.A., 1996. High temperature deformation measurements using digital image correlation. *Experimental Mechanics*, 36, p.64-70.
- Marand, H., Alizadeh, H., Farmer, R., Desai, R. & Velikov, V., 2000. Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behaviour of the Polymers. 2. Poly(arylene ether ether ketone). *Macromolecules*, 33, p.3392-3403.
- Martin, S., Vega, J.F., Exposito, M.T., Flores, A. & Martinez-Salazar, J., 2011. A three-phase microstructural model to explain the mechanical relaxations of branched polyethylene. a DSC, WAXD and DMTA combined study. *Colloid and Polymer Science*, 289, p.257-268.
- McNeill, S.R., Peters, W.H. & Sutton, M.A., 1987. Estimation of stress intensity factor by digital image correlation. *Engineering Fracture Mechanics*, 28, p.101-112.
- Meyer, R. & Pruitt, L.A., 2001. The effect of cyclic true strain on the morphology, structure, and relaxation behavior of ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer*, 42, p.5293-5306.
- Miyamoto, Y. & Miyagi, H., 1996. Anisotropy of dielectric relaxation in crystal form II of Poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Edition*, 18, p.597-606.

- Monasse, B., 1990. Les théories de la cristallisation des polymères. *Annales de chimie Science des Matériaux*, 15, p.173-220.
- Moulinec, H. & Suquet, P., 2003. Intrapphase strain heterogeneity in nonlinear composites: a computational approach. *European Journal of Mechanics, A/Solids*, 22, p.751-770.
- Nakayasu, H., Markovitz, H. & Plazek, D.J., 1961. The frequency and temperature dependence of the dynamic mechanical properties of a high density polyethylene. *Trans. Soc. Rheol.*, 261.
- Neidhöfer, M., Beaume, F., Ibos, L., Bernès, A. & Lacabanne, C., 2004. Structural evolution of PVDF during storage or annealing. *Polymer*, 45, p.1679-1688.
- Nikolov, S., Doghri, I., Pierard, O., Zealouk, L. & Goldberg, A., 2002. Multi-scale constitutive modeling of the small deformations of semi-crystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50, p.2275-2302.
- Nikolov, S. & Doghri, I., 2000. A micro/macro constitutive model for the small-deformation behavior of polyethylene. *Polymer*, 41, p.1883-1891.
- Nitta, K.-H. & Takayanagi, M., 1999. Role of tie molecules in the yielding deformation. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Edition*, 37, p.357-368.
- O'Connell, P.A., Hutchesson, S.A. & McKenna, G.B., 2008. Creep Behavior of Ultra-Thin Polymer Films. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 46, p.1952-1965.
- Oudet, C., 1994. *Polymères Structure et propriétés Introduction*, Paris: Masson.
- Ostoja-Starsweski, M., 1998. Random field models of heterogeneous materials. *Journal of Solids Structures*, 35, p.2429-2455.
- Parks, D.M. & Ahzi, S., 1990. Polycrystalline plastic-deformation and texture evolution for crystals lacking 5 independent systems. *Journal of the Mechanics Physics of Solids*, 38, p.701-724.
- Pegoretti, A., Ashkar, M., Migliaresi, C. & Marom, G., 2000. Relaxation processes in polyethylene fiber-reinforced polyethylene composites. *Composites Science and Technology*, 60, p.1181-1189.
- Pelissou, C., Baccou, J., Monerie, Y. & Perales, F., 2009. Determination of the size of the representative volume element for random quasi-brittle composites. *International Journal of Solids and Structures*, 46, p.2842-2855.
- Pengtao, H. & Cebe, P., 1992. Temperature-Dependent Relaxation of the Crystal-Amorphous Interphase in Poly(ether ether ketone). *Macromolecules*, 25, p.902-909.
- Perez, J., 1992. *Physique et mécanique des polymères amorphes* Technique & Documentation - Lavoisier., Paris.

- Polanco-Loria, M., Clausen, A.H., Berstand, T. & Hoperstad, O., S., 2010. Constitutive model for thermoplastics with structural applications. *International Journal of Impact Engineering*, 37, p.1207-1219.
- Popli, R. & Mandelkern, L., 1987. Influence of structural and morphological factors on the mechanical-properties of the polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 25(3), p.441-483.
- Poussin, L., 1995. *Influence de traitement thermiques et d'irradiation sur le polypropylène*. THESE DE DOCTORAT. Université de Poitiers.
- Ramirez, C., Young, A., James, B. & Aguilera, J.M., 2010. Determination of a Representative Volume Element Based on the Variability of Mechanical Properties with Sample size in Bread. *Journal of Food Science*, 75, p.516-521.
- Rault, J., 2002. *Les polymères solides* Edition CEPADUES., Toulouse, France.
- Rault, J., 1997. The alpha c transition in semi-crystalline polymers: a new look at crystallization deformation and ageing process. *Review of Macromolecular Chemistry and Physics*, C37(2), p.335-387.
- Read, B.E. & Tomlins, P.E., 1997. Time-dependent deformation of polypropylene in response to different stress histories. *Polymer*, 38, p.4617-4628.
- Regrain, C., Laiarinandrasana, L., Toillon, S. & Saï, K., 2009. Multi-mechanism models for semi-crystalline polymer: Constitutive relations and finite element implementation. *International Journal of Plasticity*, 25, p.1253-1279.
- Roguet, E., 2006. *Caractérisation expérimentale et modélisation de l'état relaxé dans le polyamide 11 à hautes températures*. THESE DE DOCTORAT, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et Aérotechnique: Université de Poitiers.
- Schapery, R.A., 1969. On characterisation of non linear viscoelastic materials. *Polymers Engineering Science*, 9, p.295.
- Schneider, K., 2010. Investigation of structural changes in semi-crystalline polymers during deformation by Synchrotron X-ray scattering. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Edition*, 48, p.1574-1586.
- Schultz, J., 1974. *Polymer materials science* Englewood cliffs., New Jersey.
- Sedighuiamiri, A., Van Erp, T.B., Peters, G.W.M., Govaert, L.E. & van Dommelen, J.W.W., 2010. Micromechanical Modeling of the Elastic Properties of Semicrystalline Polymers: A three phase approach. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics Edition*, 48(2173-2184).
- Séguéla, R., Elkoun, S. & Gaucher-Miri, V., 1998. Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers - Part II Heterogeneous crystal slip and strain-induced phase change. *Journal of Materials Science*, 33(7), p.1801-1807.
- Séguéla, R., Gaucher-Miri, V. & Elkoun, S., 1998. Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers. *Journal of Materials Science*, 300, p.1273-1279.

- Séguéla, R., Gaucher-Miri, V. & Elkoun, S., 1998. Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers - Part I homogeneous crystal slip and molecular mobility. *Journal of Materials Science*, 33(5), p.1273-1279.
- Séguéla, R. & Reitsch, F., 1990. Double yield point in PE under tensile loading. *Journal of Materials Science letters*, 9, p.46-47.
- Sab, K., 1992. On the homogenization and simulation of random materials. *European Journal of Mechanics Solids*, 11, p.585-607.
- Sirotkin, R.O. & Brooks, N.W.J., 2001. The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution. *Polymer*, 42, p.9801-9808.
- Stafford, C.M., Vogt, V.D., Harrison, C., Julthongpiput, D. & Huang, R., 2006. Elastic Moduli of Ultrathin Amorphous Polymer Films. *Macromolecules*, 39, p.5095-5099.
- Struik, L.C.E., 1987. The mechanical and physical ageing in semicrystalline polymers: 1. *Polymer*, 28, p.1521-1533.
- Sutton, M.A., McNeill, S.R., Jang, J. & Babai, M., 1988. Effect of subpixel image restoration on digital image correlation estimates. *Optical Engineering*, 27, p.870-877.
- Sutton, M.A., Li, N., Joy, D.C., et al., 2007a. Scanning Electron Microscopy for Quantitative Small and Large Deformation Measurements Part I: SEM Imaging at Magnifications from 200 to 10,000. *Experimental Mechanics*, 47, p.775-787.
- Sutton, M.A., Li, N., Garcia, D., et al., 2007b. Scanning Electron Microscopy for Quantitative Small and Large deformation Measurements Part II: Experimental Validation for Magnifications from 200 to 10,000. *Experimental Mechanics*, 47, p.789-804.
- Tijssens, M.G.A., Van der Giessen, E. & Sluys, L.J., 2000. Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing. *International Journal of Solids and Structures*, 37, p.7307-7327.
- Trotignon, J.P., Piperaud, M., Verdu, J. & Dobrasczynski A., 1994. *Précis de matières plastiques - Structures, Propriétés, Mise en oeuvre et Normalisation* 5e édition., Paris: AFNOR NATHAN.
- Trias, D., Costa, J., Turon, A. & Hurtado, J.E., 2006. Determination of the critical size of a statistical representative volume element (SRVE) for carbon reinforced polymers. *Acta Materialia*, 54, p.3471-3484.
- Uchida, M., Tokuda, T. & Tada, N., 2010. Finite element simulation of deformation behaviour of semi-crystalline polymers with multi-spherulitic mesostructure. *International Journal of Mechanics Sciences*, 52, p.158-167.
- Vikrant, T., Sutton, M.A., McNeill, S.R., Shaowen, X., Xiaomin, D., William, L., F. & Damien, B., 2009. Application of 3D image correlation for full-field transient plate deformation measurements during blast loading. *International Journal of Impact Engineering*, 36, p.862-874.

- Ward, I.M. & Hadley, D.W., 1993. *Mechanical properties of solid polymers* John Wiley & Sons., Chichester: John Wiley & Sons.
- Weynant, E., 1981. *La déformation plastique et la transformation de la phase cristalline II - I du polybutène isotatique*. Thèse de Doctorat. INSA Lyon et Université de Claude Bernard-Lyon I.
- Wobser, G. & Blasembrey, S., 1970. *Kolloid Z.Z. Polym*,
- Wunderlich, B., 1973. *Macromolecular Physics, Volume 1: Crystal structure, morphology, defects*, New York: Academic Press.
- Wunderlich, B., 1976. *Macromolecular Physics, Volume 2: Crystal nucleation, growth, annealing*, New York: Academic Press.
- Xu, Z.-H., Sutton, M.A. & Li., X., 2008. Mapping nanoscale wear field by combined atomic force microscopy and digital image correlation techniques. *Acta Materialia*, 56, p.6304-6309.
- Yakimets, I., Lai, D. & Guigon, M., 2007. Model to predict the viscoelastic response of a semi-crystalline polymer under complex cyclic mechanical loading and unloading conditions. *Mechanics of Time Dependent Materials*, 11, p.47-60.
- Yang, D., Bornert, M., Chanchole, S., Wang, L., Valli, P. & Gatzmiri, B., 2011. Experimental investigation of the delayed behaviour of unsaturated argillaceous rocks by means of Digital Image Correlation techniques. *Applied Caly Science*, 54, p.53-62.
- Yang, W. & Chen, M.X., 2001. Modeling of large plastic deformation crystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49, p.1719-1736.
- Zang, Z. & Chen, X., 2009. Uniaxial ratcheting behaviour of the PTFE at room temperature. *Polymer Testing*, 28, p.288-295.
- Zang, Z., Chen, X. & Wang, Y., 2010. Uniaxial ratcheting behaviour of polytetrafluoroethylene at elevated temperature. *Polymer Testing*, 24, p.352-357.
- Zaoui, A., 1992. *Matériaux hétérogènes*,
- Zhang, C. & Moore, I.D., 1997. Nonlinear mechanical response of high density polyethylene Part II: uniaxial constitutive modelling. *Polymer Engineering and Science*, 37, p.141-420.
- Zhou, Z., Chen, P., Huang, F. & Liu, S., 2011. Experimental study on the micromechanical behavior of a PBX simulant using SEM and digital image correlation method. *Optics and Lasers in Engineering*, 49, p.366-370.