Caractérisation de la variation volumique du polyethylène au cours de la deformation plastique en traction et en fluage :

Frédéric Addiego

▶ **To cite this version:**

Frédéric Addiego. Caractérisation de la variation volumique du polyethylène au cours de la deformation plastique en traction et en fluage :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL013N . tel-01752491

HAL Id: tel-01752491
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752491

Submitted on 29 Mar 2018

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.

AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy

THESE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Discipline : "Science et Ingénierie des Matériaux"

par

Frédéric ADDIEGO

CARACTERISATION DE LA VARIATION VOLUMIQUE DU POLYETHYLENE AU COURS DE LA DEFORMATION PLASTIQUE EN TRACTION ET EN FLUAGE

Date de soutenance : 29 Mars 2006

Membres du Jury :

M. Jacques VERDU, ENSAM	Président
M. Christophe FOND, CNRS	Rapporteur
M. Jean-Marc HAUDIN, Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
M. Christian CUNAT, ENSEM	Examinateur
M. Christian G'SELL, Ecole des Mines de Nancy	Directeur
M. Abdesselam DAHOUN, Ecole des Mines de Nancy	Co-Directeur
M. Jean-Louis COSTA, Ineos	Invité

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy, au sein de l'équipe "Polymères et Composites" dirigée par le Professeur Christian G'SELL.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur G'SELL pour m'avoir accueilli dans son équipe, d'abord pour un stage de DEA et ensuite pour le Doctorat. En outre, notre collaboration avec INEOS n'aurait jamais vu le jour sans le savoir-faire et la ténacité qu'il a démontrés à nos partenaires. Ma gratitude va également à Abdesselam DAHOUN, Maître de Conférence à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, pour m'avoir aidé et guidé par des discussions multiples et enrichissantes. Je voudrais aussi remercier Jean-Marie HIVER, Ingénieur de Recherche CNRS, pour avoir mis à ma disposition tous les moyens techniques de caractérisation microstructurale nécessaires à la réussite de cette étude. Un grand merci à Petra DE RONSERAY, Jean-Michel JEANROMAIN, Farouk REZGUI et Olivier GODARD.

Je suis tout particulièrement reconnaissant envers Jean-Louis COSTA (INEOS), Chris FRYE (INEOS), Aurélien CARIN (INEOS) et Virgile ROUYER (BP PETROCHEMICALS) en tant que correspondants industriels pour leur gentillesse, leur soutien et leurs compétences scientifiques.

Je remercie Jacques VERDU pour avoir accepté de présider mon jury de Thèse, ainsi que Jean-Marc HAUDIN et Christophe FOND pour avoir rapporté avec minutie mon manuscrit. Merci également à Christian CUNAT pour avoir examiné mon travail.

Je souhaite également remercier tous les membres du Laboratoire pour leur accueil amical, leur bonne humeur et leur collaboration efficace, en particulier Sylvie MIGOT, Technicienne CNRS, et Xavier DEVAUX, Chercheur CNRS, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée en microscopie.

Merci aussi à ma famille, à Aurore et à mes amis pour leur soutien.

Table des matières

INTRODUCTION 7

CHAPITRE I : Eléments bibliographiques 11

I.1 PROPRIETES GENERALES DU POLYETHYLENE 12

I.1.1 Synthèse et mise en forme du polyéthylène 12

I.1.2 Description multi-échelle du matériau 15
I.1.2.1 Structure macromoléculaire 15
I.1.2.2 Phase amorphe et phase cristalline 17
I.1.2.3 Morphologie semi-cristalline 19

I.1.3 Propriétés physiques générales 20
I.1.3.1 Cristallinité et fusion 20
I.1.3.2 Processus de relaxation 23

I.2 COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS 25

I.2.1 Micromécanismes de déformation 26
I.2.1.1 Déformation de la phase amorphe 26
I.2.1.2 Déformation de la phase cristalline 26
I.2.1.3 Fragmentation des lamelles cristallines 28
I.2.1.4 Déformation des sphérolites 30

I.2.2 Comportement plastique macroscopique 32
I.2.2.1 Essais de traction 32
I.2.2.2 Essais de fluage 34

I.3 DEFORMATION VOLUMIQUE DES POLYMERES 36

I.3.1 Micromécanismes d'endommagement 36
I.3.1.1 Généralités sur le craquelage 36
I.3.1.2 Formation des craquelures 37
I.3.1.3 Croissance des craquelures 38
I.3.1.4 Rupture des fibrilles de la craquelure 38
I.3.1.5 Craquelures dans les polymères semi-cristallins 39

I.3.2 Mesure de la déformation volumique 40
I.3.2.1 Généralités 40
I.3.2.2 Evolution des techniques de mesure 40
I.3.2.3 Résultats obtenus sur les polymères semi-cristallins 45
Essais de traction 45
Essais de fluage 49

I.3.2.4 Décomposition de la déformation volumique 50
I.3.2.5 Bilan des mesures de la variation de volume 52

I.4 CONCLUSIONS 53

CHAPITRE II : Matériaux et techniques expérimentales 55

II.1 PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DU POLYETHYLENE 56

II.1.1 Nature des matériaux 56

II.1.2 Paramètres caractérisant l'architecture macromoléculaire 58

II.1.3 Paramètres caractérisant la cristallinité 59

II.1.4 Paramètres caractérisant la viscoélasticité 64

II.1.5 Morphologies semi-cristallines 69

II.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES 71

II.2.1 Essais mécaniques à pilotage vidéométrique 71
II.2.1.1 Préparation des éprouvettes 71
II.2.1.2 Principe du système VidéoTraction 73
II.2.1.3 Caractéristiques du comportement mécanique et volumique 76
II.2.1.4 Influence de la géométrie des éprouvettes et des marqueurs 77

II.2.2 Microtomographie 81

II.2.3 Mesure de densité par radiographie 82

II.2.4 Mesure de densité par pesée hydrostatique 85

II.2.5 Diffraction des rayons X 86

II.2.6 Microscopie électronique à balayage 91

II.3 CONCLUSIONS 93

CHAPITRE III : Comportement macroscopique global 95

III.1 ESSAIS DE TRACTION 96

III.1.1 Comportement sous chargement monotone 96
III.1.1.1 Matériau PE5 96
Effet de la vitesse de déformation 96
Effet de la température 97
III.1.1.2 Matériaux PE1, PE2, PE3, PE4 99

Effet de la vitesse de déformation 99
Effet de la température 101
Effet de l'épaisseur de l'éprouvette 104
Corrélation des grades PE1 à PE4 107
III.1.1.3 Matériau PE0 110
III.1.1.4 Corrélation des matériaux 110

III.1.2 Stades de décharge et de recouvrance 112
III.1.2.1 Evolution des propriétés mécaniques 112
III.1.2.2 Caractérisation de la densité résiduelle 115
Mise en évidence qualitative de la variation de densité 115
Mise en évidence quantitative de la variation de densité 117

III.2 ESSAIS DE FLUAGE 122

III.2.1 Matériau PE5 122

III.2.2 Matériaux PE1, PE2, PE3, PE4 123

III.2.3 Corrélation des matériaux 125

III.3 MODELISATION 126

III.3.1 Choix de la forme de la loi de comportement 126

III.3.2 Application aux essais de traction 129

III.3.3 Application aux essais de fluage 130

III.4 CONCLUSIONS 133

CHAPITRE IV : Comportement microscopique 135

IV.1 CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE SEMI-CRISTALLINE 137

IV.1.1 Matériau PE5 137
IV.1.1.1 Evolution de la morphologie révélée par attaque chimique 137
IV.1.1.2 Evolution de la morphologie obtenue par rupture cryogénique 139
IV.1.1.3 Corrélation des morphologies attaquées chimiquement et cryofracturées 140

IV.1.2 Matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 141
IV.1.2.1 Evolution des morphologies révélées par attaque chimique 141
IV.1.2.2 Evolution des morphologies obtenues par cryofracture 142

IV.1.3 Matériau PE6 145

IV.2 ETUDE DES PARAMETRES CRISTALLINS ET AMORPHES 146

IV.2.1 Matériau PE5 146

IV.2.1.1 Description générale des résultats de diffraction des rayons X 146
Analyses des clichés SAXS 146
Analyses des clichés WAXS 149
IV.2.1.2 Evolution du taux de cristallinité 152
IV.2.1.3 Evolution de la phase cristalline 153
IV.2.1.4 Evolution de la phase amorphe 155

IV.2.2 Matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 156
IV.2.2.1 Description générale des résultats de diffraction des rayons X 156
Analyses des clichés SAXS 156
Analyses des clichés WAXS 159
IV.2.2.2 Evolution du taux de cristallinité 161
IV.2.2.3 Evolution de la phase cristalline 162
IV.2.2.4 Evolution de la phase amorphe 164

IV.2.3 Matériau PE6 165
IV.2.3.1 Evolution des clichés SAXS et WAXS 165
IV.2.3.2 Evolution globale des paramètres cristallins et amorphes 168

IV.3 CONCLUSIONS 169

CHAPITRE V : Corrélation entre les comportements macroscopique et microscopique 171

V.1 VALIDITE DES EFFETS MACROSCOPIQUES EN TRACTION 172

V.1.1 Quantification de l'erreur de mesure de la déformation axiale 172
V.1.1.1 Effet de l'espacement entre les marqueurs 172
V.1.1.2 Effet de la courbure de l'éprouvette 176

V.1.2 Quantification de l'erreur de mesure de la déformation transverse 179
V.1.2.1 Vérification de l'hypothèse de symétrie transverse 179
V.1.2.2 Effet de l'espacement entre les marqueurs 180

V.1.3 Bilan des sources d'erreur et améliorations possibles 181
V.1.3.1 Erreur expérimentale de la déformation volumique 181
V.1.3.2 Evolutions de la configuration de VidéoTraction 182

V.2 ORIGINES MICROSCOPIQUES DES PROCESSUS MACROSCOPIQUES 184

V.2.1 Déformation en traction 184
V.2.1.1 Stade viscoélastique 184
Description moléculaire 184
Processus de variation volumique 186

V.2.1.2 Stade plastique 188
Description moléculaire 188
Processus de variation volumique 192

V.2.2 Déformation en fluage 198
V.2.2.1 Mécanismes de déformation 198
V.2.2.2 Processus de variation de volume 199

V.3 INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES EN TRACTION 200

V.3.1 Effet de la vitesse de déformation et de la température 200
V.3.1.1 Influence sur les mécanismes de déformation 200
V.3.1.2 Influence sur les processus de la variation de volume 201

V.3.2 Effet de la géométrie des éprouvettes 203

V.4 MODELISATION MICROSCOPIQUE DE LA VARIATION DE DENSITE 204

V.4.1 Décomposition de la variation de volume 204

V.4.2 Mesure des composantes de la variation de volume 205
V.4.2.1 Contribution de la matrice polymère 205
V.4.2.2 Contribution de la cavitation 208

V.4.3 Corrélation entre les mesures volumiques microscopique et macroscopique 211

V.5 INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR L'ENDOMMAGEMENT 212

V.5.1 Effet de la cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines 212

V.5.2 Effet du diamètre des sphérolites 214

V.5.3 Effet de l'architecture moléculaire 215

V.5.4 Prédiction de l'endommagement 216

V.6 CONCLUSIONS 219

CHAPITRE VI : Comportement macroscopique intrinsèque 221

VI.1 MODELISATION DES CONTRAINTES ET DES DEFORMATIONS 222

VI.1.1 Calcul des déformations 222

VI.1.2 Influence de la géométrie des cavités 224

VI.1.3 Calcul des contraintes 228

V1.2 APPLICATION AUX MATERIAUX 229

VI.2.1 Matériau PE5 229
VI.2.1.1 Comportement en traction 229

VI.2.1.2 Comportement en fluage 231

VI.2.2 Matériau PE4 232
VI.2.2.1 Comportement en traction 232
VI.2.2.2 Comportement en fluage 232

VI.3 CONCLUSIONS 233

CONCLUSIONS GENERALES 235

ANNEXE A : Investigations microstructurales des matériaux 239

ANNEXE B : Simulation du fluage vrai 249

ANNEXE C : Analyse d'image quantitative 253

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 259

INTRODUCTION

Le développement des polymères structuraux est lié à leurs propriétés mécaniques, qui dépendent elles-mêmes de la microstructure. C'est ainsi que les polymères semi-cristallins ont pour la plupart une ténacité élevée qui répond aux exigences de produits devant résister à des conditions d'utilisation sévères (impact, fluage, fatigue). Parmi ces matériaux, le polyéthylène à haute densité (PEHD en bref) reçoit une double attention depuis de nombreuses années. En effet, il est considéré comme un matériau "modèle" pour l'étude scientifique du comportement mécanique de cette classe de polymère. De plus, c'est un polymère "innovant" car ses formulations sont sans cesse améliorées pour aboutir à des grades performants, pouvant même concurrencer certains matériaux traditionnels dans des applications de pointe. La société BRITISH GAZ a ainsi utilisé le PEHD dès 1969 pour la production de tuyaux pressurisés d'eau ou de gaz comme alternative à l'acier ou à la fonte car en plus de ses propriétés mécaniques, ce polymère possède une bonne résistance à la corrosion. L'efficacité de ce matériau pour la fabrication de ces tuyaux a été prouvée durant ces trente dernières années, si bien qu'à l'heure actuelle, de nombreux groupes pétroliers comme BP (BP PETROCHEMICALS, puis INNOVENE en 2005 et maintenant INEOS) ont développé cette activité. Pour cette application, la résistance à la fissuration fait partie des critères mécaniques de sélection d'un matériau. Or, la modélisation des processus d'endommagement de cette classe de polymère est loin d'être satisfaisante.

Les aspects nano et mésostructuraux de la déformation plastique du PEHD ont été qualitativement étudiés par de nombreux auteurs (Hay et Keller (1965), Peterlin (1971), Meinel et Peterlin (1971), Friedrich (1983), Wade Adams et al. (1986), G'Sell et Dahoun (1994), Lin et Argon (1994), Butler et al (1995), Bartczak et al. (1996), Butler et Donald (1997)) qui ont mis en évidence la transformation de la morphologie semi-cristalline en une structure microfibrillaire au cours de l'étirage. Cependant, l'analyse quantitative du comportement plastique a été traitée avec beaucoup moins d'attention. Ce manque d'information est largement dû à la formation des instabilités plastiques qui rend difficile la détermination des variables intrinsèques de la déformation plastique. Quelques auteurs ont surpassé ce problème en mesurant en temps réel la réduction de la section au centre de la striction lors d'un essai de traction, à l'aide de transducteurs mécaniques ou optiques (G'Sell et

al. (1979, 1992), Hiss et al. (1999), Hillmansen et al. (2000), Hobeika et al. (2000)). Ainsi, sous l'hypothèse d'une déformation sans variation de densité, ces auteurs ont établi des courbes contrainte vraie – déformation vraie pour un volume élémentaire représentatif (VER) du matériau. De plus, l'actionneur de la machine de traction a été contrôlé afin d'assurer une vitesse de déformation constante au cours de l'essai mécanique. Les lois de comportement obtenues par ces approches locales ont été introduites par de nombreux mécaniciens dans des codes de calcul pour optimiser la géométrie de pièces en polymère devant être soumises à des conditions de sollicitation bien définies au cours de leur application. La loi la plus utilisée pour les polymères semi-cristallins est la loi de G'Sell et Jonas (1979).

Ainsi, les modèles de plasticité des polymères mis au point dans le passé supposent pour la plupart que l'endommagement est négligeable. Une transformation isochore de ces matériaux est systématiquement considérée dès que la limite élastique est dépassée. En conséquence, le coefficient de Poisson tangent est systématiquement pris égal à 0,5 pour le domaine plastique. Pourtant, G'Sell et Dahoun (1994) ont prouvé par des mesures de masse volumique post-mortem que le PEHD subit une diminution de densité non négligeable au cours de la déformation plastique. L'inadaptation des lois macroscopiques aux processus d'endommagement de la microstructure s'explique encore une fois par la difficulté de mesurer le changement de volume in situ du VER après la formation de la striction. Plusieurs techniques ont été développées pour accéder au changement de volume local. Les dilatomètres à fluide ont été les premiers dispositifs mis au point (Whitney et Andrews (1967), Pampillo et Davis (1971), Cessna (1974)) mais le volume sondé était trop grand par rapport à la taille caractéristique de la structure. Ensuite, de nombreuses études ont été menées à l'aide d'extensomètres mécaniques (Mallon et al. (1972), Cherry et Hin (1981), Sinien et al. (1992), Naqui et Robinson (1993)) mais encore une fois, la précision des mesures était faible. L'apparition et de développement des extensomètres vidéométriques a permis de faire un grand pas dans la mesure in situ de la variation de volume des polymères (François et al. (1994), Gaucher-Miri et al. (1997), Gloaguen et Lefebvre (2001)). Ainsi, la dernière version du système VidéoTraction© (Hiver et al. (2001), G'Sell et al. (2002)) permet aujourd'hui de mesurer l'évolution de la variation de volume d'un matériau soumis à un étirage. En outre, la mesure précise de la déformation volumique donne accès au comportement intrinsèque du matériau, c'est à dire au comportement de la matrice polymère entre les cavités créées au cours de la transformation (Dahoun (2004), Jeanromain (2005)). La détermination du

comportement intrinsèque d'un matériau apporte une information spécifique sur les propriétés mécaniques de la matière macromoléculaire.

Dans cette thèse, on appelle "polyéthylène" le matériau générique principalement composé de chaînes obtenues par la répétition du monomère -(CH_2)-. Ce travail porte ainsi sur la caractérisation de six matériaux couvrant une grande plage de propriétés chimiques et physiques : un grade de PEHD modèle produit par DUPONT, quatre grades de PEHD innovants fournis par INNOVENE et un grade de polyéthylène à basse densité (PEBD en bref) également fabriqué par INNOVENE. Nous nous efforçons de répondre à quatre objectifs à travers l'étude de ces différents matériaux : i) appliquer le système VidéoTraction© à ces polymères lors de sollicitations en traction et en fluage pour mettre en évidence leur comportement mécanique global, ii) vérifier l'impact des paramètres expérimentaux et microstructuraux sur les lois de comportement et sur la variation de volume, iii) identifier les processus microscopiques responsables de la variation de volume macroscopique dans le cas de la déformation en traction, iv) construire différents modèles géométriques à partir du comportement mécanique global et de la variation de volume afin de déterminer le comportement intrinsèque de la matrice macromoléculaire.

Pour répondre à ces buts, l'étude s'articule autour de six grandes parties. Tout d'abord, le chapitre I constitue un résumé des éléments bibliographiques pertinents de cette étude. Le chapitre II présente les propriétés chimiques et physiques des matériaux, ainsi que l'ensemble des techniques expérimentales utilisées. Le chapitre III, quant à lui, expose le comportement macroscopique global des matériaux en regroupant les essais mécaniques expérimentaux et leur simulation. Le chapitre IV traite ensuite du comportement microscopique des différents grades où sont rassemblées les caractérisations effectuées par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X. Le chapitre V est consacré à l'origine microscopique des effets macroscopiques. Finalement, le chapitre VI porte sur la détermination du comportement intrinsèque.

CHAPITRE I :

Eléments bibliographiques

Avant d'examiner les travaux réalisés dans cette étude, il est important de faire le point des connaissances actuelles sur les relations entre la microstructure du polyéthylène et ses propriétés mécaniques. Nous nous intéressons d'abord à la microstructure de cette famille de matériaux, à son influence sur le comportement macroscopique et enfin aux processus d'endommagement qui accompagnent les grandes déformations. Cette revue bibliographique vise notamment à comprendre pourquoi la déformation volumique a été un processus si peu considéré dans le comportement mécanique des polymères.

I.1 PROPRIETES GENERALES DU POLYETHYLENE

Les nombreux procédés de synthèse du polyéthylène développés au cours de ces soixante dernières années conduisent à une grande plage de matériaux ayant des propriétés bien spécifiques. L'architecture chimique obtenue contrôle directement les propriétés rhéologiques et physiques.

Dans cette partie, nous rappelons les principaux modes de polymérisation du PE, puis nous décrivons l'architecture de ce polymère de l'échelle nanoscopique à l'échelle mésoscopique et enfin nous exposons ses propriétés physiques générales.

I.1.1 Synthèse et mise en forme du polyéthylène

En 2000, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 180 millions de tonnes. Le PE à lui seul a constitué un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses propriétés physiques et mécaniques compatibles avec de nombreuses applications de la vie courante (Rault (2002)). En effet, ce polymère permet une mise en forme généralement aisée (extrusion, injection), possède d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire). Enfin, bien que le PE soit recyclable thermomécaniquement, le devenir des objets de PE en fin de vie reste encore la valorisation thermique pour une part majeure de la production.

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition du monomère CH_2 (figure I.1.1).

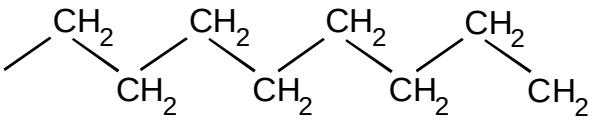


Figure I.1.1 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène

La première synthèse à l'échelle industrielle de ce matériau est réalisée en 1939 par la société anglaise ICI. Le procédé utilisé est fondé sur une polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. Cette réaction de

polymérisation consiste à faire réagir simultanément de l'éthylène avec divers comonomères (acétate de vinyle, esters acryliques…). Suivant le comonomère choisi, le matériau possède des propriétés particulières : résistance au froid, adhérence sur divers supports… On obtient ainsi des copolymères ou des terpolymères statistiques. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a pour conséquence une cristallisation difficile du matériau qui est alors appelé polyéthylène à basse densité (PEBD) (figure I.1.2-a).

Un autre mode de synthèse du PE apparaît dans les années 1950 : la polymérisation ionique catalysée. De nombreuses entreprises pétrochimiques déposent des brevets de synthèse sur la base de divers catalyseurs. En 1953, Ziegler dépose un brevet en collaboration avec Natta sur un catalyseur complexe $TiCl_4$-AlR_3 (Al*R3* étant un composé alkylé de l'aluminium, par exemple $Al(C_2H_5)_3$) qui est utilisé par la société Hoechst en 1955 avec la première production à grande échelle du polyéthylène à haute densité (PEHD). La synthèse de ce matériau est caractérisée par une polymérisation à basse pression des chaînes de polymère poussant par insertion du monomère dans l'interstice du catalyseur stéréo spécifique $TiCl_4$-AlR_3. On obtient ainsi des chaînes avec moins de branchements (donc plus linéaires) qui mènent à un matériau plus cristallin (figure I.1.2-b). D'autres systèmes à basse pression apparaissent comme les procédés Philips et Standard Oil qui utilisent respectivement des catalyseurs à base d'oxydes de chrome hexavalent et de molybdène. Les synthèses haute pression et basse pression sont à cette époque synonymes de PEBD et PEHD, respectivement. Cependant, en 1979, CDF-Chimie met au point une méthode haute pression de production du PEHD avec un catalyseur Ziegler-Natta. En 1980, cette même société développe un autre type de polyéthylène selon le même procédé, un polymère linéaire contenant des ramifications courtes. Ces dernières sont produites par copolymérisation de l'éthylène avec des alpha-oléfines (propylène, butène, octène…). Il est appelé polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) (figure I.1.2-c).

De nouveaux catalyseurs sont développés dans les années 1990 par Dow et Exxon. Ce sont les métallocènes qui ont la particularité d'assurer un meilleur contrôle de la dispersion des masses moléculaires, de la dispersion des comonomères le long de la chaîne et du degré de branchement long/branchement court d'un polyéthylène (figure I.1.2-d). Ces catalyseurs sont des complexes organométalliques de Zr ou de Ti associés à du méthylaluminoxane. Contrairement aux catalyseurs Ziegler-Natta, ils présentent un site actif unique à caractéristiques stériques et électroniques bien définies permettant d'amorcer facilement la polymérisation et de conduire à des polymères stéréoréguliers. Ce procédé permet de produire

de nombreux grades de PE allant d'un matériau de moyenne densité (PEMD) à un matériau de haute densité (PEHD). Grâce à ce nouveau mode de préparation, le PE est capable de répondre à des exigences techniques pointues et permet ainsi la fabrication de produits de haute technologie (tuyaux pour eau ou gaz résistant à de fortes pressions et à la fissuration, réservoirs d'essence pour automobile résistant à la chaleur et aux rayonnements…). Deux autres types de PE sont crées : le polyéthylène à bas poids moléculaire (PEBPM) et à l'inverse le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PEUHPM). L'architecture macromoléculaire des différents PE contrôle les propriétés du matériau à l'état fondu (la rhéologie), ce qui influence le procédé de mise en forme, puis les propriétés mécaniques du produit fini (Audureau (1982), Hert (1982), Trotignon et al. (1996), Carrega et al. (2000), Rault (2002)).

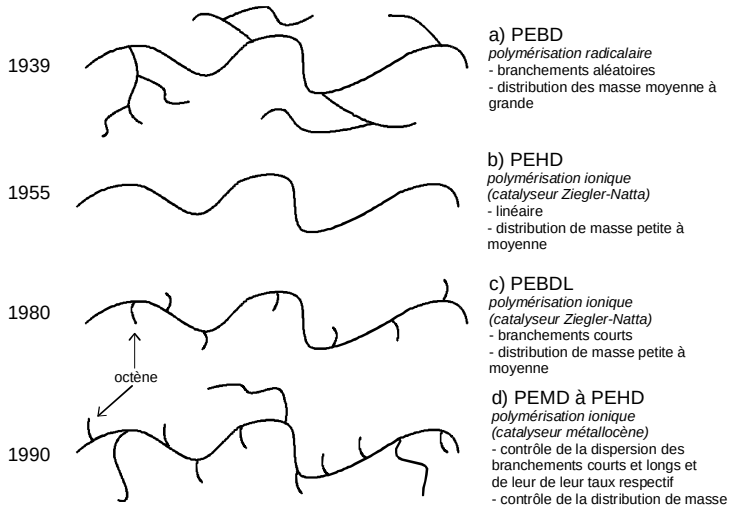


Figure I.1.2 : Evolution du mode de synthèse du polyéthylène (Audureau (1982), Rault (2002))

Les différents grades de PE se mettent en œuvre par les techniques classiques. L'extrusion est la technique employée pour la fabrication des produits longs. Elle consiste à convoyer, à fondre et à pomper sous pression une formulation donnée. Suivant la géométrie voulue, il existe différents dispositifs de post-extrusion : extrusion de profilés (plaques, joncs, tubes ou fils), extrusion-gonflage (films), extrusion-souflage (corps creux). Le polyéthylène est également mis en œuvre par les techniques d'injection (pièces moulées) ou de moulage par compression (plaques) (Trotignon et al. (1996), Carrega et al. (2000)). L'aptitude rhéologique à la mise en œuvre est le premier critère de sélection pour adopter une technique donnée de transformation. Le contrôle le plus répandu dans l'industrie est la mesure de l'indice de fluidité IF ou "melt index". Il correspond au débit de matière en grammes à travers un capillaire (aux dimensions imposées par des normes) à 190 °C sous une charge de 2,16 kg et ce, pendant 10

minutes. Ce paramètre dépend de la longueur des chaînes et des ramifications. En effet, plus les chaînes sont compactes, plus IF est élevé. En outre, cet indice est couplé à un autre test qui consiste à déterminer des courbes de viscosité d'un matériau. La viscosité exprimée en Pascal×seconde (Pa.s) est le rapport de la contrainte sur la vitesse de déformation soit $\eta = \tau/\gamma$ pour un cisaillement donné. Deux stades existent : i) le domaine Newtonien aux faibles cisaillements et ii) le domaine non Newtonien aux grands cisaillements. L'indice de fluidité et la viscosité non Newtonienne d'un grade de PE influencent par exemple les conditions d'utilisation d'une extrudeuse.

I.1.2 Description multi-échelle du matériau

I.1.2.1 Structure macromoléculaire

Dans une macromolécule, les liaisons fortes covalentes assurent la cohésion entre chaque atome. Le squelette ainsi formé possède une certaine masse moléculaire. Dans le cas du polyéthylène linéaire, la macromolécule est obtenue par la répétition n fois du motif -(CH_2)- de masse molaire M_m, n étant appelé degré de polymérisation. La masse moléculaire de la chaîne est donc $M = n\ M_m$. Cependant, les synthèses de polymères conduisent toujours à un mélange de macromolécules de longueurs différentes. Dès lors, un tel matériau se caractérise par une fonction de distribution des masses moléculaires $N_i = f(M_i)$, où N_i est le nombre de mole de l'espèce i de masse moléculaire M_i. On définit la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ et la masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ par les relations suivantes :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \qquad \text{I-1}$$

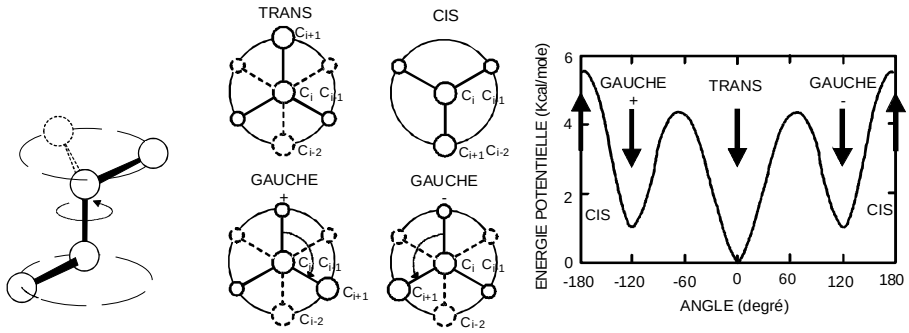
$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \qquad \text{I-2}$$

Le rapport $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ est une mesure de l'étalement de la répartition des masses moléculaires que l'on désigne sous le vocable d'indice de polymolécularité I_P et est en général compris entre 2 et 10 pour le polyéthylène. La distribution massique des macromolécules est accessible à l'aide de la méthode de chromatographie par perméation de gel (GPC) (appelée également chromatographie par exclusion stérique (SEC)) qui permet de fractionner les espèces macromoléculaires selon leurs tailles. En outre, suivant le mode de synthèse, les

macromolécules sont caractérisées par la nature et le taux de branchements courts (BC) ou longs (BL). Une branche courte est une molécule contenant 1 à 6 carbones, tandis que le second type de branche possède plusieurs centaines d'atome de carbone. Généralement, le PEBD radicalaire contient 10 à 25 BC et 2 à 8 BL pour 1000 carbones, alors que le PEHD linéaire contient seulement 1 à 5 BC pour 1000 carbones. La teneur en branches courtes à un carbone (CH_3) est mesurable par spectroscopie infrarouge. De plus, la fréquence des branches courtes contenant plus d'un carbone et des branches longues est déterminée par résonance magnétique nucléaire (NMR) avec du C^{13} ou du H^2. D'autres méthodes permettent d'accéder au taux de BL comme le couplage de la GPC et d'un viscosimètre (Audureau (1982), Trotignon et al (1996), Yan et al. (1999), Bubeck (2002), Zhang et al. (2004)).

La présence des branches longues influence les propriétés du polymère à l'état fondu (la rhéologie). En effet, d'après Hert (1982), Yan et al. (1999) et Bubeck (2002), lorsque le taux de BL augmente, la viscosité non Newtonienne diminue. Parallèlement, l'étirage d'un matériau fondu ayant des BL demande une contrainte plus importante et atteint un taux de déformation plus faible qu'un matériau linéaire fondu. En outre, les ramifications longues n'influencent pas de manière significative le taux de cristallinité du PE. En revanche, le taux de BL modifie la taille des lamelles cristallines (Yan et al. (1999)). Les ramifications courtes, quant à elles, n'ont pas d'effet sur les propriétés rhéologiques. Elles agissent principalement sur les processus de cristallisation du PE.

Une chaîne macromoléculaire est caractérisée par une conformation locale qui correspond à l'orientation relative des segments et des groupes latéraux des chaînes. La conformation locale dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupements d'atomes. Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes (figure I.1.3-a) en fonction de l'encombrement stérique des différents groupements fixés sur la chaîne (figures I.1.3-b et c). Une seconde caractéristique des chaînes macromoléculaires est la conformation globale à l'échelle de la chaîne. Elle définit la position relative des atomes de carbone constituant l'ossature de la chaîne. Dans le cas du PE, la chaîne macromoléculaire peut adopter deux conformations globales : en pelote statistique (figure I.1.4-a) ou en zigzag plan (figure I.1.4-b).



a) b) c)

Figure I.1.3 : Conformation locale du polyéthylène a) Rotation d'une liaison covalente b) Convention d'angle de Newmann ; c) Potentiel d'interaction (Schultz (1974), Dahoun (1992))

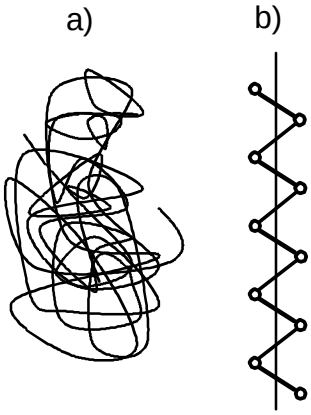


Figure I.1.4 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène a) Pelote statistique ; b) Zigzag plan

I.1.2.2 Phase amorphe et phase cristalline

La phase amorphe se caractérise par l'absence d'ordre moléculaire à grande distance. En effet, les chaînes ont une conformation de pelote statistique car elles sont désordonnées et enchevêtrées (figure I.1.4-a). Dès lors, à l'état solide, elles ont la même conformation qu'à l'état fondu. Les enchevêtrements jouent un rôle important dans le comportement viscoélastique de la phase amorphe. En effet, lorsque le temps de la déformation est faible devant le temps caractéristique du polymère (temps de relaxation), les enchevêtrements sont considérés comme les nœuds d'un réseau tridimensionnel, ce qui donne naissance à un comportement de type élastique. Au contraire, si le temps de la déformation est élevé devant le temps de reptation des chaînes, les enchevêtrements peuvent se déplacer et le matériau présente un comportement de type visqueux (Rault (2002)).

Si un certain nombre de conditions sont réunies (régularité structurale et refroidissement lent) (Wunderlich (1973, 1976), Monasse (1990)), le refroidissement d'un polymère

semi-cristallin à partir de l'état liquide provoque une cristallisation de ses chaînes macromoléculaires. Dès lors, elles s'arrangent parallèlement les unes par rapport aux autres et un processus de repliement multiple d'une même chaîne en segments de longueur voisine se produit pour former les lamelles cristallines (figure I.1.5). La structure la plus stable du PE correspond à une maille orthorhombique (dont les paramètres de maille mesurés par Bunn en 1939 sont a = 0,740 nm, b = 0,493 nm et c = 0,253 nm) contenant des chaînes en zigzag plan (figure I.1.5). D'autres structures cristallines existant sous certaines conditions sont reportées dans la littérature, comme la maille monoclinique (Seto et al. (1968)) ou la maille hexagonale (Tsubakihara et al. (1991)).

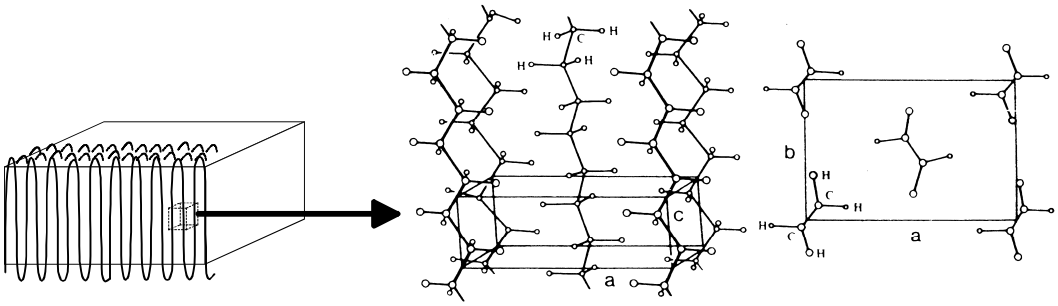


Figure I.1.5 : Structure cristalline du polyéthylène

Le processus de cristallisation est contrôlé par les cinétiques de germination et de croissance qui nécessitent une surfusion (Monasse (1990)). A la fin de cette transformation, la morphologie cristalline du polyéthylène est caractérisée par des lamelles torsadées (figure I.1.6). D'après Abo el Maaty et Basset (2001), Patel et Basset (2002) et Lotz et al. (2005), la formation de lamelles torsadées est due à deux phénomènes en compétition pendant la croissance des cristallites : i) la mise en ordre des surfaces de replis des chaînes macromoléculaires et ii) l'avance radiale des lamelles. Aux basses températures de cristallisation (< 127 °C), l'avance radiale des lamelles est prépondérante. Ainsi, on a d'abord formation des lamelles cristallines de forme plane avec des surfaces de replis parallèles à l'axe $\vec{c}$ mais désordonnées. La mise en ordre des surfaces de replis a alors lieu pour éliminer les contraintes de surface des lamelles en inclinant certaines chaînes suivant les plans {201}. Cela donne aux lamelles un profil torsadé le long de l'axe $\vec{b}$ (figure I.1.6). L'épaisseur des lamelles cristallines, déterminée par diffraction des rayons X aux petits angles, est comprise entre 10 et 30 nm dans le cas du polyéthylène. De la compaction des segments de chaîne selon la maille orthorhombique, il en résulte une masse volumique ρ_c assez élevée, égale à 0,997 g/cm^3 et supérieure à celle du matériau à l'état amorphe (ρ_a = 0,854 g/cm^3) (Wunderlich (1976)).

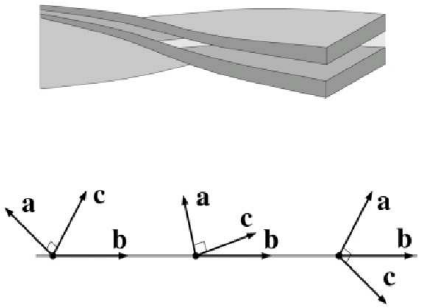


Figure I.1.6 : Lamelles torsadées du polyéthylène (Van Dommelen et al. (2003))

Dans une lamelle cristalline, la cohésion entre les segments de chaîne est assurée par les forces de van der Waals qui ont une énergie beaucoup plus faible que les liaisons covalentes à l'intérieur des molécules (tableau I.1.1). Ces forces inter et intra moléculaires jouent un rôle important au cours de la déformation des cristaux de polymère.

Tableau I.1.1 : Energie et distance des interactions de van der Waals et des liaisons covalentes (Rodriguez (1982), Wunderlich (1973))

Type de liaison	covalente		van der Waals		
	C - C	C - H	C…C	C…H	H...H
Energie (kJ/mol)	19,8	23,7	0,1 - 0,5	0,7 - 1,2	0,1 - 0,5
Distance (nm)	0,154	0,109	0,34 - 0.85	0,29 - 0,7	0,23 - 0,6

I.1.2.3 Morphologie semi-cristalline

La morphologie semi-cristalline du PE à haute densité se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (figure I.1.7). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaîne macromoléculaire appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps (Monasse (1990), Haudin (1995), Nitta et Takayanagi (1999, 2000)).

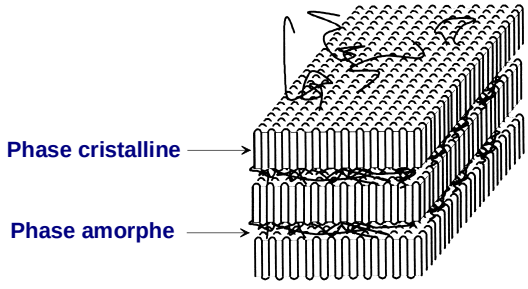


Figure I.1.7 : Structure d'un polymère semi-cristallin

A l'échelle mésoscopique, la croissance radiale de lamelles cristallines reliées entre elles par la phase amorphe forme une structure sphérolitique. La figure I.1.8 montre une telle morphologie dans le cas d'un grade de PEHD. On observe un ensemble de sphérolites de forme grossièrement polyédrale ayant un aspect d'annelures concentriques. Ce phénomène s'explique par le profil torsadé des lamelles (figure I.1.6).

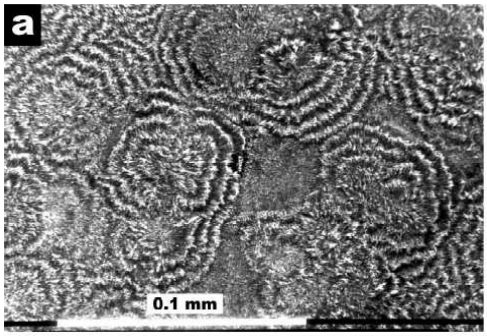


Figure I.1.8 : Sphérolites de polyéthylène à haute densité observés au microscope électronique à balayage (Amornsakchai et al. (2000))

I.1.3 Propriétés physiques générales

I.1.3.1 Cristallinité et fusion

Dans les polymères semi-cristallins, il est important de connaître la proportion massique ou volumique de la phase cristalline car celle-ci influence directement les propriétés mécaniques. Le mode de polymérisation de ces matériaux conduit à des taux de cristallisation variables. Ils sont d'autant plus difficiles à cristalliser que les chaînes sont longues ($\overline{M}_n$ ou $\overline{M}_w$ importante) et possèdent des ramifications courtes (Audureau (1982), Hert (1982), Trotignon et al. (1996), Dlubek et al. (2002)). En effet, ces dernières gênent l'arrangement macromoléculaire. Le taux de cristallinité est exprimé en masse (X_{cm}) ou en volume (X_{cv}) et se détermine par des méthodes volumétriques comme la densitométrie. En effet, à partir de la détermination expérimentale de la masse volumique ρ du matériau et en considérant l'additivité des fractions volumique de la phase amorphe (de densité volumique ρ_a) et cristalline (de densité volumique ρ_c), le taux de cristallinité en masse et en volume est donné par les relations suivantes :

$$X_{cm} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \qquad \text{I-3}$$

$$X_{cv} = X_{cm} . \frac{\rho_c}{\rho} \qquad \text{I-4}$$

Cependant, ces relations supposent que la densité de la phase amorphe entre cristallites est égale à la densité du matériau totalement amorphe obtenu par trempe, ce qui est une approximation (Rault (2002)).

La figure I.1.9 met en évidence l'effet du taux et de la nature des branchements courts et l'influence du taux de branchement long sur la masse volumique du PE. On note sur la figure I.1.9-a une diminution de la densité du matériau lorsque le taux de branchement court augmente. De plus, pour un même indice de BC, on constate une diminution de la masse volumique lorsque la longueur des chaînes latérales augmente (Audureau (1982)). En outre, lorsque la quantité de ramification longue augmente dans le PEHD, la densité du matériau reste constante (figure I.1.9-b) (Yan et al. (1999)).

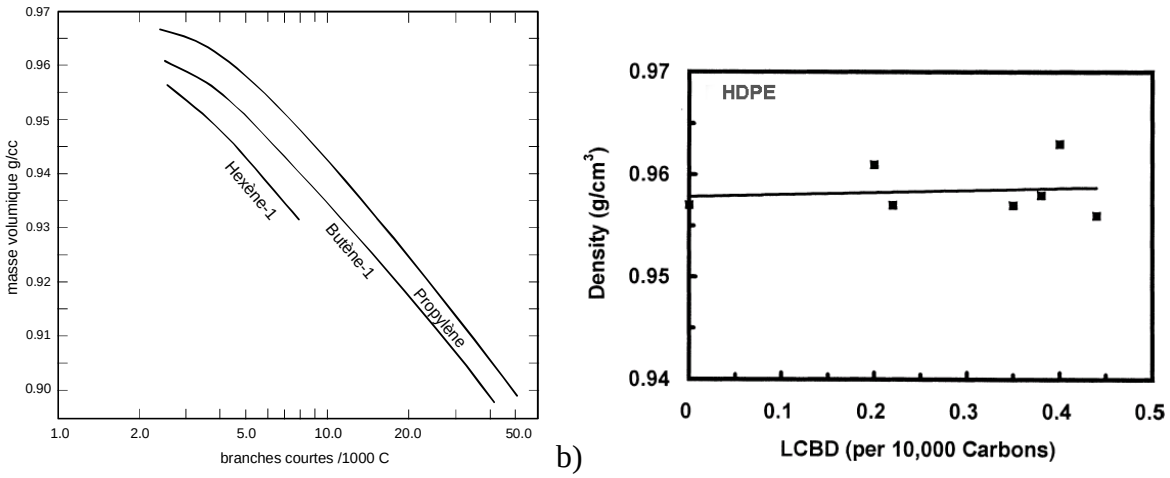


Figure I.1.9 : Variation de la masse volumique du PE en fonction
a) du taux et de la nature des branchements courts (Audureau (1982))
et b) du taux de branchement long (Yan et al. (1999))

Une deuxième technique de mesure de la cristallinité est la diffraction des rayons X aux grands angles. En effet, on obtient un cliché de diffraction qui est analysé comme la superposition d'un halo amorphe et d'un spectre cristallin. Après déconvolution des pics cristallins et du halo amorphe, le taux de cristallinité en masse est déterminé selon la méthode de Hermans et Weidinger, c'est à dire par l'aire totale des pics cristallins C divisé par l'aire totale de tous les éléments diffractant cristallins et amorphe C + A (Galeski et al. (1991), Haudin (1995), Schrauwen (2003)) :

$$X_{cm} = \frac{C}{C + A} \qquad \text{I-5}$$

A partir du taux de phase cristalline dans le matériau et de la mesure de la longue période l_p obtenue par diffraction des rayons X aux petits angles, on détermine l'épaisseur moyenne des lamelles l_c (Butler et al. (1998), Schrauwen (2003)):

$$l_c = X_{cv}.l_p \qquad \text{I-6}$$

De plus, on a accès à X_{cm} par analyse enthalpique différentielle. En effet, la mesure de l'enthalpie de fusion ΔH_f du matériau permet de déterminer X_{cm} à partir de l'expression suivante :

$$X_{cm} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^o} \qquad \text{I-7}$$

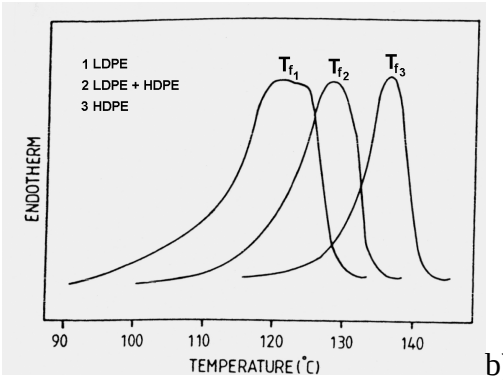
où $\Delta H_f{}^o$ représente l'enthalpie de fusion du PE totalement cristallin. Cette valeur est de 292 J/g d'après Wunderlich (1976) et Ghijsels et Waals (1980). La température de fusion dépend de la taille des lamelles cristallines. Ainsi, comme le matériau possède une certaine distribution de taille de lamelle, le processus de fusion se produit dans une plage de température dépendant de cette distribution. On définit alors une température de fusion moyenne T_f qui est la température où le maximum d'énergie est absorbé par la fusion. A chaque température de fusion T_{fx} correspond une taille de lamelle l_{cx} selon la relation de Gibbs-Thomson :

$$T_{fx} = T_f{}^o.\left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f{}^o.l_{cx}}\right) \qquad \text{I-8}$$

où $T_f{}^o$ représente la température de fusion du cristal de dimension infinie et σ_e est l'énergie de surface du plan de repliement des chaînes. A partir des données de la littérature, nous prenons $T_f{}^o$ = 141,4 °C et σ_e = 0,07 J/m^2 (Wunderlich (1976)). Cependant, au cours de la montée en température du dispositif d'analyse calorimétrique, un phénomène de réorganisation du matériau par recuit peut avoir lieu. Ainsi, ΔH_f et par conséquent X_{cm} peuvent être surestimés.

Les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle de trois grades de PE ayant différentes structures moléculaires sont représentés à la figure I.1.10-a. Les trois matériaux sont i) le PEBD radicalaire contenant des ramifications courtes et longues, ii) le PEHD linéaire contenant peu de branche courte et iii) un mélange de ces deux polymères. La température de fusion moyenne de ces trois matériaux augmente en passant d'un matériau branché à un matériau peu branché (Norton et Keller (1984)). On constate ainsi que

l'épaisseur moyenne des lamelles augmente lorsque le nombre de ramification diminue. Ce phénomène est dû à la fois à la quantité de BC et au taux de BL. Effectivement, d'après Yan et al. (1999), la taille des lamelles cristallines diminue lorsque l'indice de BL augmente. En outre, la cristallinité n'est pas modifiée par la quantité de BL (figure I.1.10-b).

a) 

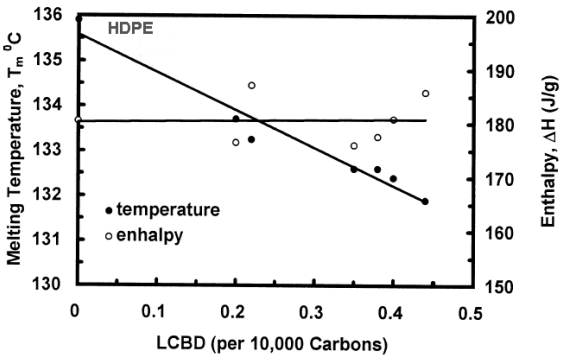
b) 

Figure I.1.10 : a) Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle de trois PE d'architectures macromoléculaires différentes (Norton et Keller (1984)) et b) effet du taux de branchement long sur la température et l'enthalpie de fusion du PEHD (Yan et al. (1999))

I.1.3.2 Processus de relaxation

Trois processus de relaxation sont généralement observés dans le PE : γ, β et α par ordre de température croissante (figure I.1.11) (Arridge (1975), Leung et al. (1988), Brooks et al. (1999), Pegoretti et al. (2000), Sirotkin et Brooks (2001), Rault (2002)). Ces différents processus sont mesurables par spectroscopie mécanique (matériau soumis à une déformation alternative) ou diélectrique (matériau soumis à un champ électrique alternatif).

La relaxation γ qui a lieu vers T_γ (ou T_g) = - 120 °C caractérise des mouvements moléculaires dans la phase amorphe. C'est la relaxation principale associée à la transition vitreuse (Rault (2002)). Plus le taux de cristallinité est élevé, moins le pic est intense (diminution de la quantité de phase amorphe) et plus T_γ est importante. Cette température de transition vitreuse varie inversement avec la masse moléculaire en nombre. En outre, le nombre et la disposition des ramifications (branches courtes ou longues) dans une macromolécule influent sur la transition vitreuse. D'un point de vue général, plus les branchements sont petits et symétriques, plus la température de transition vitreuse est faible. L'énergie d'activation de la transition vitreuse est comprise entre 50 et 100 kJ/mol (Arridge (1975), Rault (2002), Pegoretti et al. (2000)).

La deuxième relaxation a lieu aux alentours de T_β = - 20 °C. L'origine de cette transition est beaucoup plus controversée que la transition vitreuse. Effectivement, d'après la littérature, trois processus collectifs participent à cette relaxation : i) des mouvements de segments de chaînes de la phase amorphe (Arridge (1975), Pegoretti et al. (2000), Sirotkin et Brooks (2001) et Fu et al. (2003)), ii) des mouvements de molécules de la région interfaciale phase amorphe / phase cristalline (Castagnet (1998), Sirotkin et Brooks (2001) et Rault (2002)) et iii) des mouvements de boucles de repliement "libres" dans les lamelles cristallines (Arridge (1975), Pegoretti et al. (2000)). Cependant, il est généralement admis que l'intensité de ce phénomène β augmente avec le nombre de branchements latéraux courts et longs (Ward (1971), Arridge (1975), Brooks et al. (1999), Pegoretti et al. (2000), Sirotkin et Brooks (2001), Fu et al. (2003)). En effet, d'après la figure I.1.11, cette relaxation est beaucoup plus marquée pour le PEBD branché que pour le PEHD linéaire. Ces ramifications participent directement et indirectement au processus β. Ainsi, d'après Arridge (1975), les points de branchement sur la chaîne principale dissipent l'énergie fournie au système au cours de la sollicitation. De plus, selon ce même auteur, les ramifications gênent le processus de mise en ordre des repliements de chaînes dans les lamelles, créant ainsi les boucles "libres" dont le mouvement contribue à la relaxation. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 120 et 400 kJ/mol (Rault (2002), Pegoretti et al. (2000)).

La relaxation α se produit entre T_α = 50 et 100 °C et s'explique par des mécanismes intralamellaires (Ward (1971), Arridge (1975), Leung et al. (1988), Brooks et al. (1999), Sirotkin et Brooks (2001)). Ils se caractérisent par des mouvements coopératifs impliquant toute la longueur des chaînes cristallines se traduisant par un glissement des chaînes par cisaillement. Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent, plus la transition α est marquée et plus T_α est élevée. L'énergie d'activation de ce processus est comprise entre 100 et 400 kJ/mol (Pegoretti et al. (2000), Rault (2002)). Par ailleurs, cette relaxation α se caractérise dans certains cas par l'apparition d'un second pic noté α' (figure I.1.11). L'origine de ce phénomène est très controversée. En effet, d'après Pegoretti et al. (2000), ce second pic est dû à une cristallinité inhomogène au sein du matériau. Ward (1971) suggère que le pic α' résulte de phénomènes de glissement à la surface des lamelles conduisant à une flexion de celles-ci. Une dernière approche provient des travaux de Gaucher-Miri (1995) montrant que α provient d'un glissement inhomogène des lamelles (ces dernières se transformant en plusieurs blocs) et α' résulte au contraire d'un glissement homogène des lamelles (ces dernières étant peu fragmentées).

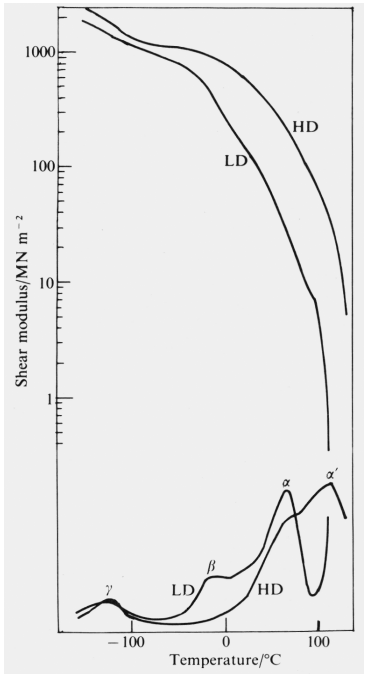


Figure I.1.11 : Evolution du module élastique (log E') du facteur de dissipation (tan δ) en fonction de la température lors d'analyses mécaniques dynamiques réalisées sur le PEHD et le PEBD (Arridge (1975))

I.2 COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement mécanique des polymères semi-cristallins en nous appuyant sur des corrélations entre micromécanismes de déformation et lois de comportement. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les relaxations caractéristiques d'un matériau traduisent l'activation de mécanismes moléculaires différents suivant la température. En dessous de la température de transition vitreuse, la phase amorphe est rigide. Dès lors, la déformation plastique s'opère par la formation et la propagation de bandes de cisaillement dans l'amorphe vitreux (Perez (1992), Escaig (1982), Castagnet et al. (2000), Rault (2002)) et par cisaillement des lamelles (Allisson et Ward (1967)). Au dessus de la température de la relaxation α, la phase amorphe possède un comportement caoutchoutique tandis que le glissement des lamelles est facilité car les processus de nucléation et de propagation des dislocations sont thermiquement activés (Corneliussen et Peterlin (1967), Gaucher-Miri et Séguéla (1997), Séguéla et al. (1998)). Notre étude porte sur le comportement mécanique du polyéthylène aux températures comprises entre T_γ et T_f et plus précisément entre la température ambiante et 110 °C. Nous allons donc détailler les processus microscopiques et macroscopiques qui ont lieu entre ces deux températures.

I.2.1 Micromécanismes de déformation

I.2.1.1 Déformation de la phase amorphe

La phase amorphe du matériau est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements et une partie liée aux lamelles cristallines. Le rôle mécanique de cette phase est la transmission de contrainte d'une cristallite à un autre par l'intermédiaire de molécules de lien. Ces connexions interlamellaires sont des points de réticulation physique qui confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique. En outre, le glissement des chaînes au niveau des enchevêtrements est une source de déformation irréversible.

Il existe deux modes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules de lien et les empilements de lamelles : le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire. Le glissement lamellaire correspond au cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte de cisaillement (Haudin et G'Sell (1995)) (figure I.2.1-b). La séparation interlamellaire se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à ces lamelles (Balta-Calleja et Peterlin (1970), Petermann et Schultz (1978), Haudin et G'Sell (1995), (figure I.2.1-c). Cette déformation a pour conséquence une diminution de la densité de la phase amorphe et une création de microcavités (Balta-Calleja et Peterlin (1970), Friedrich (1983), Kramer (1983), Tijssens et al. (2000), Castagnet et al. (2000)). Ces deux mécanismes provoquent uniquement la déformation de la phase amorphe.

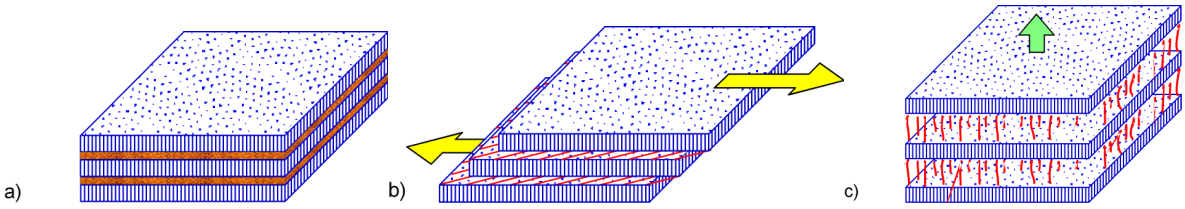


Figure I.2.1 : Mécanismes de déformation interlamellaire, a) Etat non déformé, b) Glissement interlamellaire et c) Séparation interlamellaire (Haudin et G'Sell (1995))

I.2.1.2 Déformation de la phase cristalline

Dans un cristal métallique, le glissement consiste en un déplacement de blocs cristallins le long d'un plan atomique dense bien défini. Ce dernier est appelé plan de glissement, tandis que la direction de ce processus est qualifiée de direction de glissement. En réalité, le

glissement ne se produit pas en bloc mais progressivement, de proche en proche, grâce au mouvement de dislocation.

Les cristallites de polymère se déforment également par un mécanisme de glissement. Cependant, contrairement aux métaux, seuls sont actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes. Cette restriction est due à la présence des liaisons covalentes le long des chaînes. Ainsi, dans un cristal de polymère, le plan de glissement doit contenir la direction des macromolécules (Peterlin (1971)). Les cissions critiques résolues des systèmes de glissement dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de van des Waals entre les chaînes macromoléculaires (Lin et Argon (1994)).

Si la direction des macromolécules est [001], les plans de glissement ont comme indices de Miller (hk0) et les directions de glissement ont deux orientations possibles : i) parallèle à l'axe des chaînes <001> et ii) perpendiculaire à l'axe des chaînes <uv0> (figure I.2.2). Un système de glissement {hk0}<001> est nommé "chain slip", alors qu'un système de glissement du type {hk0}<uv0> est appelé "transverse slip". Dans le polyéthylène, les systèmes de glissement parallèles aux chaînes sont (100)[001], (010)[001] et {110}[001] tandis que les systèmes de glissement perpendiculaires à la direction des chaînes sont (100)[010], (010)[100] et {110}<110> (figure I.2.3) (Dahoun (1992), G'Sell et Dahoun (1994), Lin et Argon (1994)).

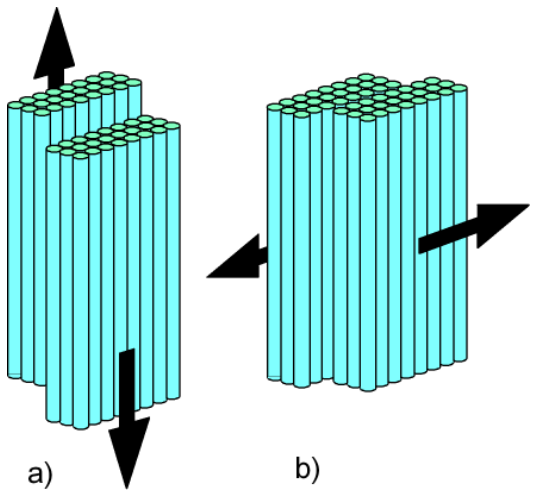


Figure I.2.2 : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines (Dahoun (1992), G'Sell et Dahoun (1994))

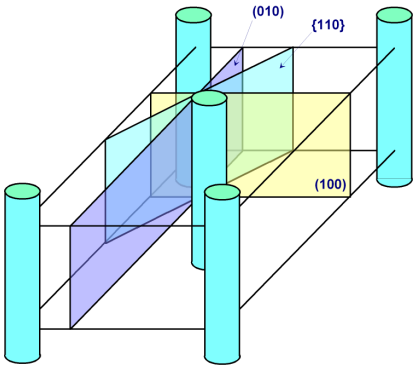


Figure I.2.3 : Système de glissements perpendiculaires aux chaînes des cristallites (Dahoun (1992))

La déformation du cristal de polyéthylène induite par la formation et le mouvement des dislocations a été très étudiée au cours de ces 40 dernières années et a donné lieu à de nombreux modèles (Peterson (1968), Petermann et Gleiter (1973), Young (1974), Crist (1988), Ritchie (2000)). D'après Ritchie (2000), dans un système de glissement {hk0}<001>, le mouvement des dislocations dans une cristallite de polyéthylène provoque le déplacement d'une chaîne de deux distances interatomiques $l_{c\text{-}c}$ entre carbone du fait de la conformation "trans" des chaînes (figure I.2.4). De cette façon, les chaînes de la phase cristalline ayant subi le glissement retrouvent les mêmes interactions avec leurs chaînes voisines. Le mécanisme de multiplication des dislocations dans une lamelle de PE est différent de celui des métaux. Les lamelles cristallines sont trop fines pour que le mécanisme de Frank et Read soit opérationnel. Par conséquent, c'est l'activation thermique des dislocations plus que le glissement qui contrôle leur processus de multiplication.

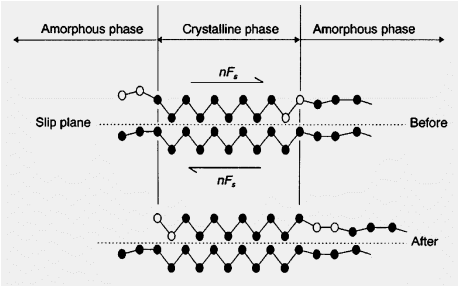


Figure I.2.4 : Glissement dans un cristal de polyéthylène ● CH_2 (Ritchie (2000))

I.2.1.3 Fragmentation des lamelles cristallines

Lors d'un effort de traction, les lamelles cristallines et les zones amorphes sont soumises à des déformations en traction, en cisaillement, en flexion ou en compression selon leur

orientation au sein du sphérolite (Balta-Calleja et Peterlin (1970), Peterlin (1971), Schultz (1974), Friedrich (1983), Nitta et Takayanagi (1999, 2000), Fond et G'Sell (2001)). Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline.

Parmi ces modes locaux de déformation, l'action d'un cisaillement sur la structure "sandwich" lamelles/couches amorphes conduit à une destruction de l'ordre cristallin par fragmentation de la phase cristalline (figure I.2.5). Selon Schultz (1974), Haudin (1982), et Friedrich (1983), ce mécanisme de cisaillement est précédé par la séparation et le glissement interlamellaire (figures I.2.5-b et I.2.5-I) donnant lieu à la formation de microvides entre les lamelles. Lorsque les chaînes amorphes sont totalement étirées, le cisaillement intervient au niveau des cristallites, privilégiant les systèmes de glissement parallèles aux chaînes. On obtient ainsi une orientation des chaînes cristallines vers la direction de traction. Parallèlement, les phénomènes de cavitation s'amplifient au cours de la transformation où la densité et la taille des microcavités augmentent (figure I.2.5-II). Sous l'effet combiné de la séparation interlamellaire et du glissement intracristallin, la déformation conduit à une fragmentation de la structure (figures I.2.5-c et I.2.5-II), suivie d'un dépliement de certains segments de chaînes appartenant aux lamelles. Il en résulte une structure microfibrillaire contenant des cavités orientées parallèlement à l'axe de sollicitation (figures I.2.5-d et I.2.5-III). D'après Fond et G'Sell (2001), ce mécanisme de destruction des cristallites par traction et cisaillement est amplifié par un effet de compression latéral des lamelles.

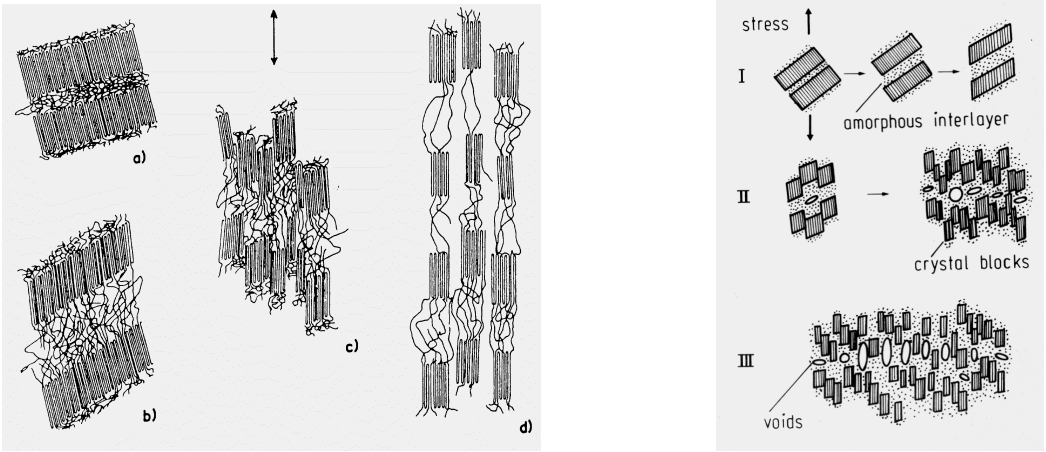


Figure I.2.5 : Mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines : modèles de Schultz (1974) sans cavitation et de Friedrich (1983) avec cavitation

Lorsque les lamelles cristallines ont une orientation qui ne favorise pas les mécanismes de déformation de type cristallographique, Nitta et Takayanagi (1999, 2000) proposent un

modèle de fragmentation des cristallites. Après l'ouverture ou l'évasement des phases amorphes entre lamelles, les chaînes macromoléculaires étirées entre les lamelles (les molécules liens) soutiennent la force externe et transmettent l'effort aux cristallites (figure I.2.6-a). Ces dernières sont soumissent à des forces de flexion (figure I.2.6-b) et finissent par se fissurer en donnant naissance à plusieurs blocs (figure I.2.6-c).

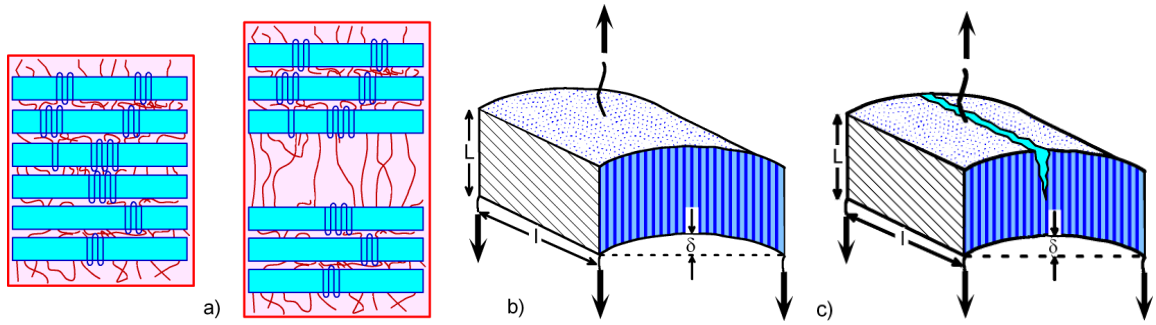


Figure I.2.6 : Mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines selon Nitta et Takayanagi (2000) : a) Séparation interlamellaire, b) Flexion des lamelles et c) Rupture des lamelles

I.2.1.4 Déformation des sphérolites

Les sphérolites se déforment par une combinaison de deux processus de déformation : un processus homogène et un processus inhomogène (ou hétérogène) (Hay et Keller (1965), Predecki et Thornton (1970), Breedon et al. (1973), Reed et Zhao (1982), Ferreiro et al. (2000)). La déformation homogène pure est caractérisée par une déformation simultanée de toutes les régions des sphérolites qui évoluent vers une forme ellipsoïdale avant d'être totalement détruits lors de la formation de la structure micro-fibrillaire. Les phénomènes de cavitation sont très limités au cours de ce mode de déformation. La déformation inhomogène pure, quant à elle, s'explique par une localisation de la déformation dans certaines régions intrasphérolitiques et/ou intersphérolitiques, tandis que les autres régions ne subissent aucun processus de déformation. Les sphérolites sont ensuite totalement transformés en micro-fibres. Cette localisation de la déformation se traduit par des processus de cavitation marqués.

L'intensité relative de ces phénomènes homogènes et inhomogènes dépend des conditions expérimentales de l'essai mécanique. D'après Predecki et Thornton (1970), ce type de déformation se produit majoritairement à haute température ($T > T_\alpha$). Au contraire, si $T_\gamma < T < T_\alpha$ la déformation devient en très grande partie inhomogène. En outre, d'après Hay et Keller (1965), plus l'épaisseur de l'échantillon augmente, plus la déformation inhomogène est favorisée.

A l'intérieur des sphérolites, la déformation des lamelles dépend de l'orientation des chaînes cristallisées par rapport à l'axe de sollicitation. Selon Aboulfaraj et al. (1995) et Haudin et G'Sell (1995), on doit distinguer trois régions :

- une région équatoriale (figure I.2.7-a) où la direction des chaînes est parallèle à l'axe de traction. La déformation plastique par glissement intracristallin de cette région est très difficile. Le mécanisme le plus actif est la séparation interlamellaire qui peut donner lieu à la formation de microcavités sous certaines conditions (Friedrich (1983), Aboulfaraj et al. (1995), Castagnet et al. (2000)). Ce processus est suivi par un mécanisme de fragmentation par flexion des lamelles (Nitta et Takayanagi (1999, 2000)).

- une région diagonale (figures I.2.7-b et I.2.7-d) caractérisée par une orientation oblique des lamelles par rapport à la direction de traction. Dans cette zone, les lamelles sont soumises à un cisaillement provoquant le glissement interlamellaire puis à une séparation interlamellaire et enfin on assiste à une déformation plastique des lamelles conduisant à la fragmentation de celles-ci.

- une région polaire (figure I.2.7-c) où la direction des chaînes est orthogonale à l'axe de traction. Dans cette zone, la compression latérale due à la déformation des zones diagonales provoque une fragmentation précoce des cristaux.

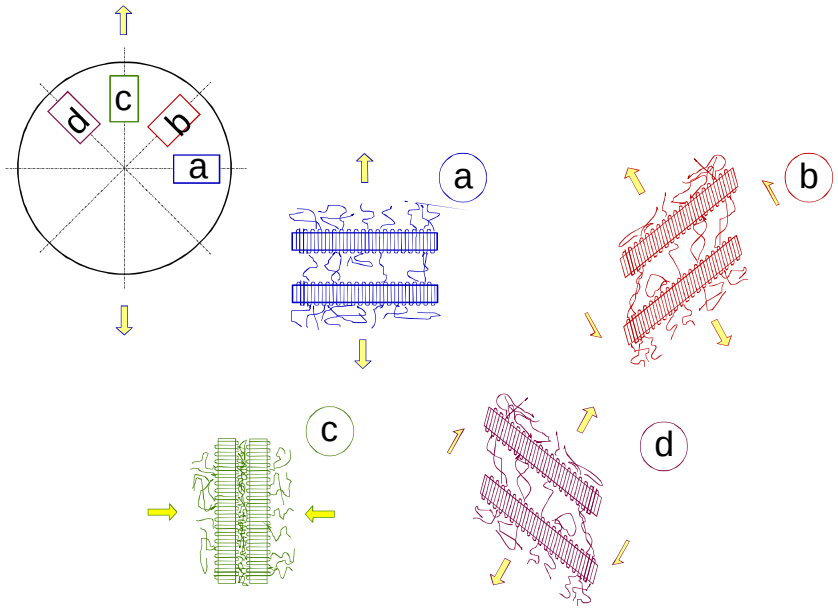


Figure I.2.7 : Déformation des régions a) équatoriales, b) et d) diagonales et c) polaires des sphérolites (Aboulfaraj et al. (1995), Haudin et G'Sell (1995))

Butler et Donald (1997) ont examiné les processus de déformation plastique de films minces de PE, en mettant en évidence des phénomènes de déformation inhomogène de la superstructure sphérolitique. La déformation débute par une séparation intersphérolitique via la phase amorphe et se localise aux nœuds séparant trois sphérolites (figure I.2.8-a). Lorsque la contrainte augmente, la déformation se localise dans les zones équatoriales des sphérolites. Ce second phénomène est aggravé par la propagation de la déformation intersphérolitique à l'intérieur des sphérolites. Ces deux mécanismes de déformation, ainsi que la déformation des zones diagonales, conduisent à la création de zones microfibrillaires de faible densité à l'origine des craquelures (figure I.2.8-b). Ces phénomènes de séparation intersphérolitique ont également été observés dans le PE massif (Predecki et Thornton (1970), Friedrich (1979, 1983)).

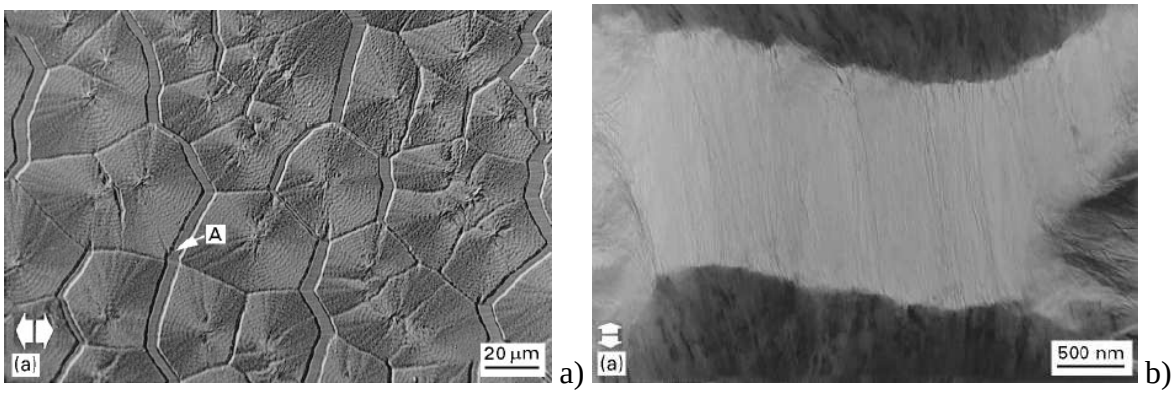


Figure I.2.8 : Observations du polyéthylène étiré à 20 % : a) Image d'un ensemble de sphérolites obtenue au microscope optique ; b) Zone fibrillaire intersphérolitique observée au microscope électronique à transmission (Butler et Donald (1997))

I.2.2 Comportement plastique macroscopique

I.2.2.1 Essais de traction

Les premières études du comportement plastique des polymères semi-cristallins, réalisées dans les années 60, étaient basées sur des lois nominales qui ne tiennent pas compte des instabilités plastiques (striction) se produisant au cours de la déformation (Vincent (1960), Hall (1967), Corneliussen et Peterlin (1967), Peterlin et Balta-Calleja (1970), Balta-Calleja et Peterlin (1970), Andrews et Ward (1970), Meinel et Peterlin (1971)). Les études suivantes ont cherché à établir le comportement plastique vrai du matériau et à caractériser les

micromécanismes de déformation qui le contrôlent (G'Sell et Jonas (1979), G'Sell et al. (1992, 1997), Amoedo et Lee (1992), G'Sell et Dahoun (1994), Hillmansen et al. (2000), Hobeika et al. (2000), Fu et al. (2003)).

Des exemples de comportement nominal du PE déformé en traction à la température ambiante sont donnés à la figure I.2.9. Dans cette dernière, on observe l'influence de l'indice de fluidité IF sur la courbe nominale charge – extension. L'évolution de la charge en fonction de l'extension est caractérisée par trois stades : i) un domaine viscoélastique, ii) une transition entre les stades viscoélastique et plastique avec un crochet de traction et iii) un domaine plastique où l'on constate un phénomène de durcissement plastique. La présence de ce crochet est due à la non prise en compte de la réduction de section de l'éprouvette au cours de la déformation. Lorsque l'IF augmente, la limite élastique diminue, le domaine plastique subit un raccourcissement et le phénomène de durcissement est moins marqué (Vincent (1960)). Ces phénomènes sont respectivement expliqués par la diminution de la masse moléculaire, par une diminution de la proportion des cisaillements intracristallins dans la déformation totale et par une orientation plus faible des chaînes. Ces résultats sont partiellement confirmés par les lois de comportement vrai du PEHD. En effet, Hillmansen et al. (2000) observent un durcissement de moins en moins prononcé lorsque la masse moléculaire du matériau diminue mais parallèlement, une augmentation de la limite élastique est notée. Le taux de cristallinité a également une grande influence sur le seuil plastique. En effet, plus le matériau est cristallin, plus la limite élastique est élevée (Allison et Ward (1967), Lu et al. (1995), Brooks et al. (1999)).

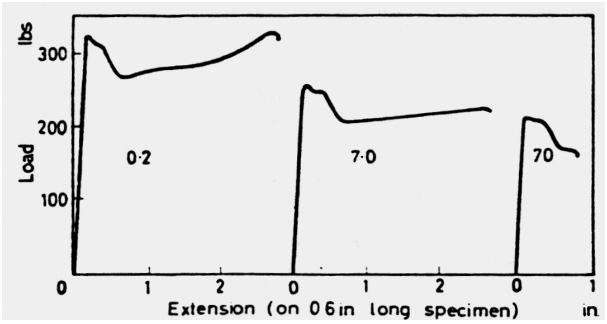


Figure I.2.9 : Influence de l'indice de fluidité du polyéthylène branché sur le comportement nominal en traction réalisée à la température ambiante et sous 0,3 in/s (Vincent (1960))

Des courbes de traction représentatives du comportement vrai du PEHD sont montrées à la figure I.2.10. Cette dernière met en évidence l'influence de la vitesse de déformation et de la température sur l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie obtenue en traction. Contrairement au comportement nominal (figure I.2.9), le comportement

vrai ne comporte pas de crochet de traction. Lorsque la vitesse de déformation diminue ou lorsque la température augmente, la limite élastique chute et le phénomène de durcissement plastique diminue d'intensité (Hobeika et al. (2000)). En effet, si la température augmente, la viscosité des chaînes amorphes diminue donc le réarrangement de la texture amorphe est facilité. De plus, le glissement intralamellaire demande moins d'énergie car les processus de formation et de propagation des dislocations sont thermiquement activés. Lorsque la vitesse de déformation diminue, les frottements résultant des mécanismes de glissement entre les chaînes amorphes et cristallines sont plus faibles. Dès lors, la déformation de la phase amorphe et des cristaux de polymère demande moins d'énergie.

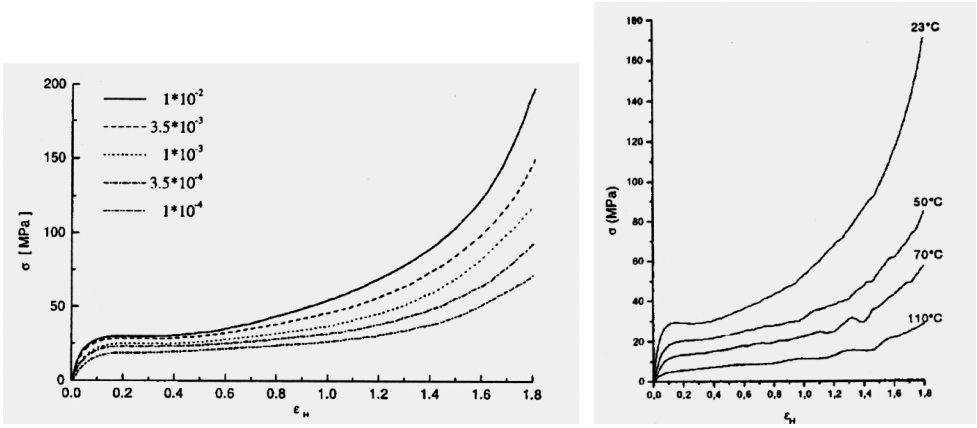


Figure I.2.10 : Influence de la vitesse de déformation (à la température ambiante) et de la température (sous la vitesse de 5.10^{-3} s^{-1}) sur la loi de comportement vrai du PEHD déformé en traction (Hobeika et al. (2000))

I.2.2.2 Essais de fluage

Tout comme les essais de traction, les premiers essais de fluage étaient caractérisés par des courbes nominales. La figure I.2.11 met en évidence l'influence du taux de branchement court sur l'évolution de la déformation en fonction du temps lors d'essais nominaux de fluage réalisés sur du PE (Rasburn et al. (1994)). Les courbes sont caractérisées par trois domaines de déformation non élastique : i) un stade primaire où la déformation augmente rapidement avec le temps, ii) un stade secondaire caractérisé par une stabilisation de la déformation et iii) un stade tertiaire où l'on constate une réaugmentation rapide et constante de la déformation avec le temps. Ce stade tertiaire coïncide avec la formation de la striction. Effectivement, lorsque la section de l'éprouvette diminue brutalement, la contrainte macroscopique augmente rapidement car la force imposée est constante. Dès lors, la déformation du matériau s'accélère. En outre, bien que le taux de branche courte soit faible, celui-ci a une grande influence sur le comportement en fluage de PE. En effet, lorsque le taux de BC augmente, la vitesse de

déformation diminue dans les différents stades et le stade tertiaire est retardé. Ainsi, la "résistance" du matériau au fluage augmente lorsque le taux de branchement court augmente. De plus, le taux de cristallinité influe directement le comportement en fluage du matériau. En effet, à isocontrainte imposée, plus X_{cm} est important, plus le stade tertiaire est retardé (Gedde et Jansson (1979)).

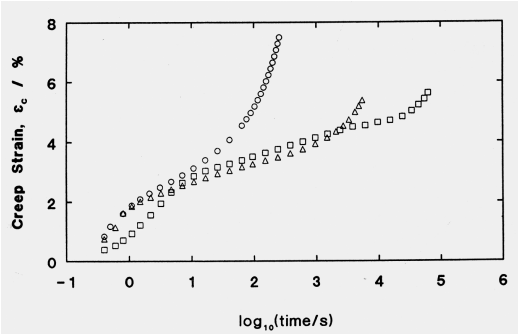
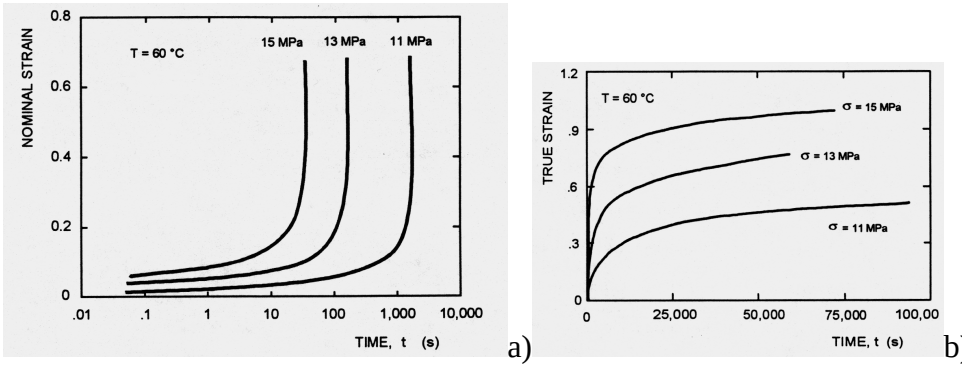


Figure I.2.11 : Influence du branchement court sur le comportement en fluage du PE sous une charge de 0,3 GPa à 22,5 °C (taux de butyles pour 1000 carbones : 0 (○), 0,4 (Δ) et 1,3 (□)) (Rasburn et al. (1994))

Une corrélation entre le comportement nominal et le comportement vrai en fluage est représentée à la figure I.2.12. Dans cette étude, le PEHD est déformé en fluage à 60 °C sous différentes forces constantes (comportement nominal) ou contraintes constantes (comportement vrai) (G'Sell et al. (1995)). Ces deux types de comportement sont caractérisés par des courbes déformation – temps ayant une allure différente. En effet, lorsque la réduction de section est prise en compte (comportement vrai), il n'existe pas de domaine de fluage tertiaire. Ainsi, l'évolution de la déformation vraie en fonction du temps est composée de deux stades après la déformation élastique : i) un domaine où la déformation vraie augmente rapidement avec le temps et ii) un domaine caractérisé par une stabilisation de la déformation vraie avec le temps car l'état de contrainte s'est homogénéisé dans le volume de matériau sondé. Plus la contrainte imposée est importante, plus le second domaine débute tôt.



a) b)

Figure I.2.12 : Essais de fluage a) nominaux et b) vrais du PEHD à 60 °C (G'Sell et al. (1995))

I.3 DEFORMATION VOLUMIQUE DES POLYMERES

L'objet de cette dernière partie est de faire le point sur la notion d'endommagement des polymères et de montrer un panorama des différentes techniques permettant de quantifier de manière in situ la variation de volume de ces matériaux. On expose ainsi les principaux résultats obtenus lors d'essais de traction et de fluage réalisés sur les semi-cristallins purs ou chargés.

I.3.1 Micromécanismes d'endommagement

La variation de volume d'un matériau est systématiquement associée à une notion d'endommagement microstructural. D'après Castagnet (1998), la notion d'endommagement se définit comme la création de surface de décohésion au sein du matériau au cours de la déformation plastique. Dans l'étude du comportement mécanique des polymères semi-cristallins, nous avons vu en détail un premier mécanisme d'endommagement qui est la fragmentation des lamelles cristalline, et nous avons cité un deuxième mécanisme qui est la formation et le développement de microcavités. Dans ce paragraphe, nous nous focalisons sur le processus de cavitation généré par la création de microvides ou craquelures qui est généralement le phénomène d'endommagement induisant la plus grande variation de densité.

I.3.1.1 Généralités sur le craquelage

Le craquelage est généralement plus connu sous son appellation anglo-saxonne "crazing". Il se produit par multiplication et extension de craquelures ("crazes"). D'après Schirrer (1995), l'étude des propriétés physiques et mécaniques des craquelures élémentaires est très difficile à réaliser car il existe peu de moyens directs qui permettent d'examiner l'évolution de ces défauts dans un matériau de manière in situ et en temps réel. Ainsi, la majeure partie des études portant sur le craquelage est effectuée dans les polymères transparents (généralement amorphes) car l'observation des craquelures y est aisée.

Les craquelures apparaissent perpendiculairement à la direction de plus grande contrainte principale et sont formées de deux surfaces de décohésion. Ces dernières sont reliées entre elles par des fibrilles entre lesquelles se développent des microvides (figure

I.3.1). On distingue deux types de fibrilles : i) des fibrilles primaires traversant la craquelure d'une surface à l'autre et ii) des fibrilles secondaires reliant latéralement deux microvides (Kramer et Berger (1990)). D'après Kramer (1983) et Schirrer (1995), les craquelures ont un diamètre compris entre 0,01 et 1 mm et une épaisseur allant de 1 à 10 microns. Elles contiennent entre 30 et 50 % en volume de fibrilles ayant un diamètre de l'ordre de 10 nm. Ces dernières sont étirées de plusieurs centaines de pourcents. Toutes ces caractéristiques dépendent du réseau macromoléculaire du matériau (plus précisément de la nature des enchevêtrements) et de la contrainte locale au niveau de la craquelure. Le processus de craquelage a lieu en trois étapes : i) germination, ii) croissance et iii) rupture interne.

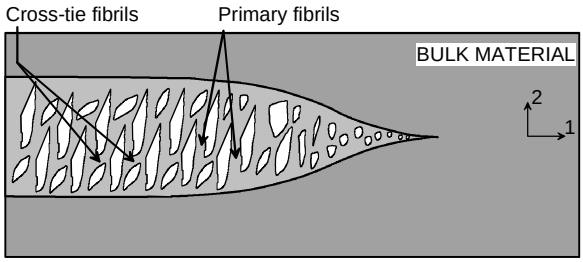


Figure I.3.1 : Structure d'une craquelure (Kramer et Berger (1990))

I.3.1.2 Formation des craquelures

La genèse des craquelures se déroule en deux étapes : i) des microvides apparaissent sous l'action d'un champ de contrainte dilatant et ii) une forte déformation plastique localisée autour de ces microvides mène à une structure fibrillaire (Kramer et Berger (1990)) (figure I.3.2). La concentration de contrainte induisant une microcavité peut se produire sur une impureté ou une fluctuation de densité. Selon Kausch (1978), l'hétérogénéité de répartition des enchevêtrements et par conséquent de leurs interactions est à l'origine de la cavitation. Les défauts se forment alors dans les régions de faible densité d'enchevêtrements. A cet endroit, les chaînes subissent localement une contrainte dix fois égales à la contrainte macroscopique menant à une rupture des liaisons covalentes (Rault (2002)). Une autre source de nucléation de microvides est due à la distorsion générée par l'intersection de deux bandes de cisaillement orientées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre (Friedrich (1983)). La formation des microvides se produit généralement pour des contraintes comprises entre 0,4 et 0,5 fois la contrainte de la limite élastique (Argon et Hannoosh (1977), Kramer et Berger (1990)).

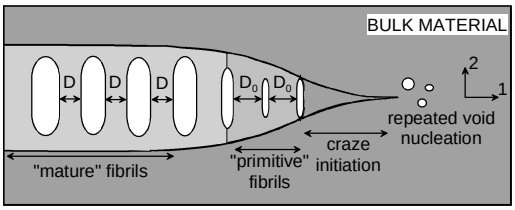


Figure I.3.2 : Formation d'une craquelure (Kramer et Berger (1990))

I.3.1.3 Croissance des craquelures

La croissance des craquelures a lieu par formation de fibrilles et par allongement de celles-ci entre les microvides. L'allongement des fibrilles se produit par i) un processus de fluage ayant pour conséquence une diminution du diamètre des fibrilles et par ii) extraction de matière de la masse de polymère conduisant à un maintien constant du diamètre des fibrilles (Kramer (1983), Kramer et Berger (1990)). En effet, un processus d'étirement local conduit à la formation d'une nouvelle structure dans une zone active près de la frontière craquelure – matériau solide. Un désenchevêtrement des chaînes se produit alors dans cette zone active (figure I.3.3). Le front de craquelure avance par un mécanisme d'instabilité de ménisque. Ce processus est décrit par l'écartement progressif de deux plaques faisant un angle entre elles. Le polymère au point de jonction des deux plaques se comporte comme un liquide en formant des "doigts" qui s'amincissent progressivement jusqu'à se séparer pour former de nouvelles fibrilles (Kramer (1983), Schirrer (1995)).

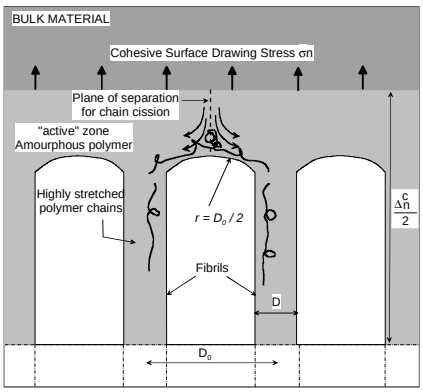


Figure I.3.3 : Elargissement d'une craquelure (Kramer (1983), Tijssen et al. (2000))

I.3.1.4 Rupture des fibrilles de la craquelure

La ruine d'un polymère endommagé débute lorsque les fibrilles des craquelures commencent à se rompre. Il existe deux modes de rupture de ces fibrilles en fonction de la vitesse de chargement, de la température et de la structure du polymère (Döll (1983), Kramer

et Berger (1990), Schirrer (1995)) (figure I.3.4). Le premier mode conduit à une rupture des fibrilles en leur milieu qui est favorisée aux températures élevées car les mouvements moléculaires permettent un désenchevêtrement aisé des chaînes. Le second processus est un mode aléatoire de rupture le long des fibrilles, qui se produit généralement à basse température car les chaînes n'ont pas assez de degrés de liberté à courte distance.

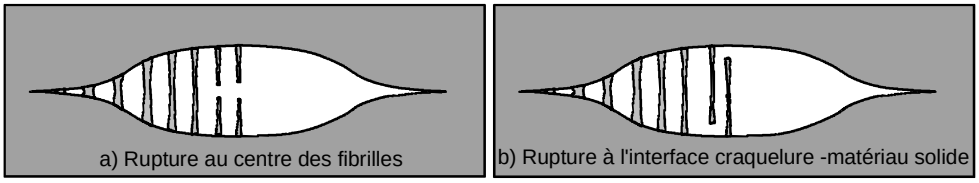


Figure I.3.4 : Ruptures des craquelures : a) au centre des fibrilles (Döll (1983));
b) aléatoire ex : à l'interface craquelure - matériau solide (Kramer et Berger (1990))

I.3.1.5 Craquelure dans les polymères semi-cristallins

Castagnet et al. (2000) proposent un modèle de formation de craquelure dans les polymères semi-cristallins en fonction de la température de sollicitation (figure I.3.5). Au cours des mécanismes de séparation interlamellaire, la cavitation est présentée comme un processus en compétition avec l'écoulement des chaînes amorphes. Effectivement, en dessous de la température de la transition γ, lorsque l'écoulement visqueux ne peut plus s'accommoder à la déformation macroscopique, des microvides se forment entre les lamelles pour relaxer les contraintes. Au dessus de la température de transition vitreuse, la mobilité des chaînes augmente donc la déformation macroscopique est mieux accommodée. Ainsi, les processus de cavitation sont retardés et ont une amplitude plus faible.

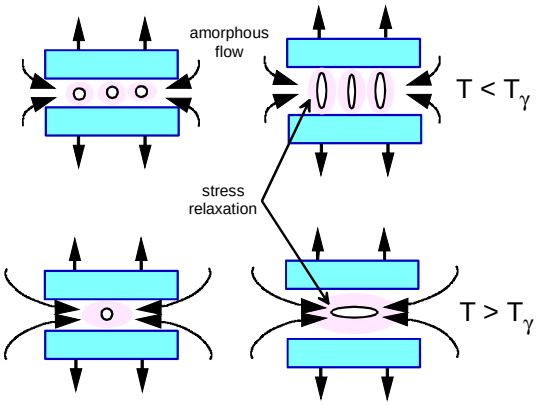


Figure I.3.5 : Processus de cavitation dans la couche amorphe interlamellaire des polymères semi-cristallins (Castagnet et al. (2000))

I.3.2 Mesure de la déformation volumique

I.3.2.1 Généralités

Depuis plus de trente ans, de nombreuses études portant sur la mesure et la caractérisation microstructurale de la variation de volume des polymères thermoplastiques ont été menées. Ainsi, de multiples techniques de quantification de la déformation volumique ont été développées et appliquées sur diverses machines d'essais mécaniques afin de caractériser de manière in situ le comportement élastique et plastique de ces matériaux. Les principaux polymères thermoplastiques ont été étudiés (PE, PP, PET, PVDF, PA, PVC, PC, PS, PMMA, …) de même que les composites résultant de ces matériaux (PE + billes de verre, PP + $CaCO_3$, PP + craie, PA + craie, PS + PEBD, HIPS, …). Les mécanismes à l'origine de la variation de volume de ces matériaux ont été mis en évidence lors de sollicitations en traction simple, en traction cyclique, en fluage, en compression et en torsion.

Les premières études ont cherché à prouver que la déformation plastique des polymères purs est de nature non isochore (Whitney et Andrews (1967), Pampillo et Davis (1971), Benham et McCammond (1971), Powers et Caddell (1972), Mallon et al. (1972)). Les études suivantes ont permis d'identifier qualitativement les mécanismes à l'origine de la variation volumique des polymères purs et chargés par des caractérisations microstructurales (Bucknall et Clayton (1972), Bucknall et al. (1972), Tang et al. (1987), Sinien et al. (1992), Meddad et Fisa (1996)). Récemment, les études portant sur la variation de volume des polymères ont cherché principalement à augmenter la précision des mesures avec l'apparition des techniques vidéométriques (François et al. (1994), Gloaguen et Lefebvre (2001), G'Sell et al. (2002)). Par conséquent, les mécanismes induisant la variation de volume sont analysés de manière plus quantitative.

Dans cette partie, nous réalisons une revue critique des diverses techniques de mesure de la variation volumique et nous mettons en évidence les principaux résultats obtenus sur les polymères semi-cristallins. L'objectif de cette partie est de faire le point sur l'identification et la modélisation des mécanismes à l'origine de la variation de volume.

I.3.2.2 Evolution des techniques de mesure

Les systèmes de mesure de la variation de volume des polymères ont beaucoup évolué depuis les techniques pionnières des années 60. En effet, si pendant la déformation élastique

la déformation maximale de l'éprouvette est bien homogène, elle devient très localisée à partir de la formation de la striction. Par conséquent, la communauté scientifique a cherché à augmenter la précision des mesures en développant sans cesse des techniques toujours plus précises et plus locales. On note trois types de techniques : i) des dilatomètres à fluide, ii) des extensomètres mécaniques et iii) des extensomètres optiques.

Les dispositifs expérimentaux alliant un système d'essai mécanique et un dilatomètre à fluide se caractérisent par une enceinte close contenant un fluide où est disposée l'éprouvette. Les fluides utilisés n'ont aucune réactivité avec les matériaux étudiés (eau, mercure, huile de silicone, kérosène,…). Le volume du fluide est relevé sur un tube capillaire sortant de l'enceinte au cours du test (figure I.3.6). Au cours de l'essai mécanique sur l'éprouvette, la variation de volume du fluide correspond à la variation de volume de l'échantillon. (Whitney et Andrews (1967), Pampillo et Davis (1971), Cessna (1974), Coumans et Heikens (1979), Spitzig et Richmond (1979), Pixa et al. (1988), Duran et McKenna (1990), Delin et al. (1994), Ramsteiner (1996)). Cependant, ces systèmes possèdent une faible résolution sur la variation de volume. En effet, pendant la déformation du matériau, le volume de matière sondé correspond au volume utile de l'éprouvette et non au volume représentatif du comportement du matériau. De plus, le volume du liquide est très sensible aux fluctuations de température. Par conséquent, le système a besoin d'être régulé très précisément en température. Une autre limite de ces systèmes réside dans l'intervention d'un dispositif de lecture du niveau du liquide, ce qui contribue à augmenter les incertitudes expérimentales. Enfin, le fluide est soumis aux forces de la machine d'essais mécaniques, d'où l'introduction d'erreur dans la mesure de la variation de volume.

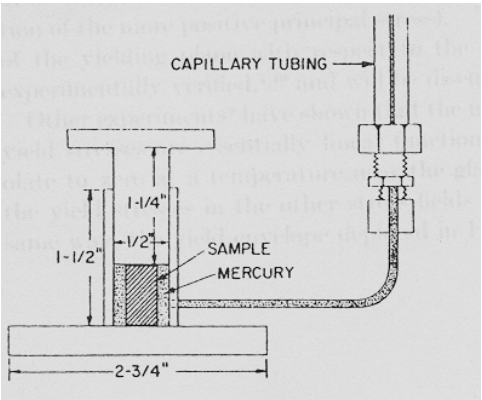


Figure I.3.6 : Système de compression avec dilatomètre à mercure (Whitney et Andrews (1967))

Les extensomètres mécaniques sont des jauges d'extensométrie positionnées suivant les trois directions des échantillons afin de caractériser l'extension longitudinale et la réduction de la section des éprouvettes (Mallon et al. (1972), Sinien et al. (1992)). Les variations de dimensions des éprouvettes se traduisent par un mouvement d'extension latérale de la partie mobile de ces dispositifs qui est transformé en un signal électrique (figure I.3.7). Ce dernier est analysé et transformé en déformation axiale ou transverse du matériau suivant l'emplacement de l'extensomètre. La somme des déformations dans les trois directions de l'éprouvette donne accès à la variation de volume. Cette dernière est également obtenue à partir d'une seule mesure de contraction latérale avec supposition de l'isotropie transverse (Cherry et Hin (1981), Naqui et Robinson (1993), Meddad et Fisa (1996)). Cependant, ces extensomètres mécaniques caractérisent un volume de matière supérieur au volume représentatif du comportement du matériau au cours de la déformation plastique. Par conséquent, la mesure de la variation de volume devient imprécise à partir du développement de la striction. En outre, ces jauges mécaniques, qui sont au contact des échantillons, peuvent entailler le matériau et ne sont pas utilisables à des températures élevées.

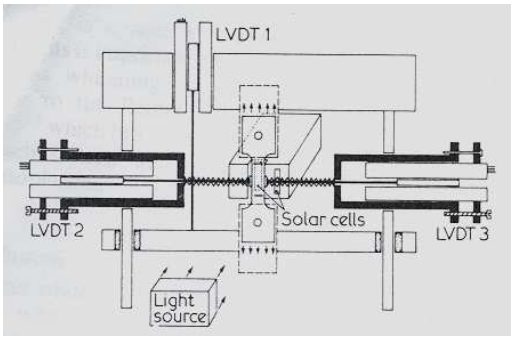


Figure I.3.7 : Mesure de la déformation axiale et transverse d'une éprouvette à l'aide d'extensomètres mécaniques (système associé à un dispositif de suivi du blanchiment de l'éprouvette, Cherry et Hin (1981))

L'apparition des extensomètres optiques a permis d'éliminer les contacts entre l'éprouvette et les systèmes de mesure. Dans un premier temps, les extensomètres optiques ont été associés à des extensomètres mécaniques en remplacement des jauges d'extensométries axiales (Tang et al. (1987)) ou transverses (figure I.3.8) (Castagnet et al. (2000)). Diverses techniques de mesure optique ont été développées. Il existe par exemple des dispositifs employant un micromètre à balayage laser fixé sur la traverse mobile de la machine d'essais mécaniques (figure I.3.8) (Castagnet et al. (2000)).

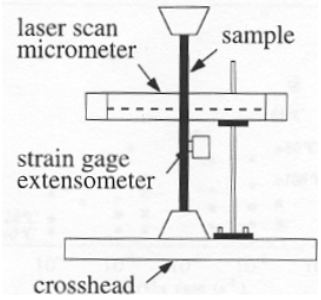
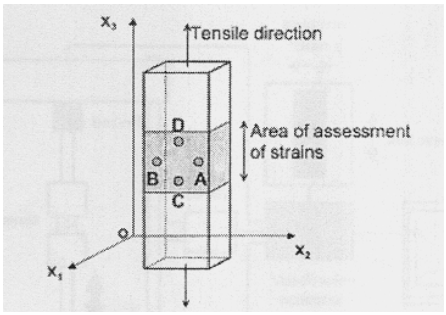


Figure I.3.8 : Micromètre à balayage laser associé à un extensomètre axial mécanique donnant accès à la variation de volume d'une éprouvette (Castagnet et al. (2000))

Les extensomètres optiques les plus utilisés sont les extensomètres par mesures vidéo. La détermination de la variation de volume par analyses vidéométriques repose sur la visualisation en temps réel de marqueurs disposés sur une éprouvette par un système de caméra vidéo CCD ("charge-coupled device") (figure I.3.9-a). Les images obtenues par cette dernière sont analysées par un système informatique qui détermine les déformations axiales et transverses à partir du déplacement des marqueurs disposés respectivement suivant la direction de sollicitation et suivant les directions perpendiculaires à l'axe de sollicitation. On distingue des dispositifs utilisant deux caméras qui visualisent la face principale et une face latérale de l'éprouvette (François et al. (1994), Gaucher-Miri et al. (1997), Gloaguen et Lefebvre (2001)) et des dispositifs comprenant une seule caméra qui suit l'évolution de la face principale de l'éprouvette avec supposition de l'isotropie transversale (G'Sell et al. (2002), Quatravaux et al. (2002), Bai et Wang (2003), Cangemi et al. (2004)) (figure I.3.9-b). L'apparition de ces extensomètres a permis d'augmenter la résolution de la mesure de la variation de volume et d'améliorer la flexibilité d'utilisation. En effet, les dispositifs de mesure vidéométrique peuvent être adaptés sur toutes les machines d'essais mécaniques et être utilisés dans toutes les conditions de température et de vitesse de déformation. La nature et la disposition des marqueurs déterminent la précision des mesures. Les premiers dispositifs vidéométriques ne permettent pas de caractériser finement l'évolution de la déformation volumique au delà de la formation de la striction (François et al. (1994), Gaucher-Miri et al. (1997), Gloaguen et Lefebvre (2001)). Le système développé par G'Sell et al. (2002) et qui est revu plus en détail dans le chapitre suivant, permet de caractériser la variation de volume d'un petit élément volumique représentatif localisé dans la striction tout au long de l'essai mécanique. Cependant, les éprouvettes utilisées avec ces techniques d'analyse vidéo nécessitent l'introduction d'un défaut géométrique pour que la déformation se localise au centre du système des marqueurs. Ce phénomène modifie le champ de contrainte de l'éprouvette en augmentant la triaxialité au cœur de l'échantillon.

a) 

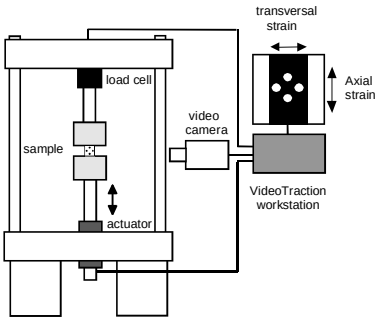
b) 

Figure I.3.9 : Extensomètre vidéo (Quatravaux et al. (2002))
a) configuration des éprouvettes et b) dispositif expérimental utilisant une seule caméra

En outre, une autre méthode vidéométrique appelée corrélation d'image digitale permet d'obtenir le champ de déformation surfacique d'un matériau sollicité mécaniquement (Lyons et al. (1996), Wattrisse et al. (2001), Lagattu et al. (2004)). La surface des échantillons destinés à cette méthode doit avoir un aspect granulé. Si ce n'est pas naturellement le cas, la granulométrie peut être obtenue en pulvérisant un mouchetis de peinture à la surface du matériau (Lagattu et al. (2004)). La zone d'étude de l'éprouvette est observée à l'aide d'une caméra CCD qui effectue une prise de vue de l'état non déformé et une prise de vue correspondant à un certain état de contrainte. Cette caméra est couplée à un système informatique qui traite le signal et réalise les différents calculs. Le champ de déplacement est calculé en trois étapes : i) la région d'étude est d'abord définie (elle n'est pas nécessairement toute l'image acquise mais garde toujours les mêmes dimensions), ii) cette région est découpée en plusieurs zones d'intérêt ou imagettes plus petites et iii) la corrélation des imagettes entre l'état initial et l'état déformé est effectuée. Au cours de cette troisième étape, la méthode tente de retrouver sur l'image de l'état déformé le motif qui ressemble le plus à chaque imagette de référence. Les vecteurs de déplacement de chaque imagette ainsi déterminés donnent accès au champ de déformation surfacique pour l'état de contrainte considéré, donc à la variation de volume après traitement de ces informations. La corrélation d'image possède deux inconvénients majeurs : i) la résolution spatiale est de l'ordre de 1 mm et ii) une décorrélation peut intervenir lorsque la surface du matériau à l'état déformé n'est pas plane. Par conséquent, cette technique n'est pas précise pour des matériaux subissant un fort gradient de déformation comme les polymères. En outre, les développements récents de l'interférométrie de "speckle" (Smigielski (2001), Goudemand (2004), Slangen et al. (2004)), où la granularité est obtenue par un laser, permet d'obtenir le champ de déformation bidimensionnel ou tridimensionnel d'un matériau au cours de sa déformation. Cependant, les temps de calculs peuvent être longs.

I.3.2.3 Résultats obtenus sur les polymères semi-cristallins

Essais de traction

Powers et Caddell (1972) ont étudié le comportement mécanique du PE déformé en traction uniaxiale à 25 °C et sous la vitesse de déformation de 0,05 cm/min (figure I.3.10). La variation de volume est obtenue à l'aide d'extensomètres mécaniques positionnés dans les trois directions de l'éprouvette. Dans cette étude, seuls le comportement viscoélastique et le début du domaine plastique ont été caractérisés. La courbe variation volumique - déformation vraie du matériau montre un processus de compaction monotone. Par conséquent, aucune dilatation volumique élastique n'est détectée. Pour une déformation vraie maximale de 0,09, l'élément de matière sondé a un volume inférieur de 1,8 % par rapport à son état initial. L'origine de ce phénomène n'a pas été discutée.

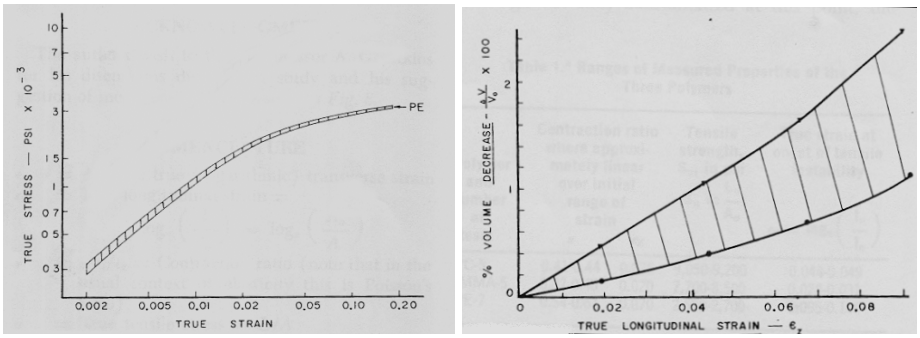


Figure I.3.10 : PE déformé en traction uniaxiale à 25 °C et 0,05 cm/min (extensomètres mécaniques, Powers et Caddell (1972))

Castagnet et al. (1998, 2000) ont mis en évidence les phénomènes de cavitation dans le PVDF déformé en traction uniaxiale à température ambiante et sous la vitesse de déformation de 1,5 10^{-3} s^{-1} (figure I.3.11). Cette dernière est déterminée à partir de la vitesse de déplacement de la traverse qui est de 10 mm/min. La mesure de la déformation volumique est réalisée jusqu'à l'apparition de la striction dans le matériau. La courbe déformation volumique – déformation axiale ainsi obtenue est caractérisée par deux stades : i) une dilatation volumique élastique de faible intensité au début de la déformation puis ii) une augmentation régulière de la variation de volume dans le domaine plastique. Dans ce dernier stade, la variation volumique maximale atteinte est de 13,5 % pour une déformation axiale de 22 %. Cette dilatation est expliquée par la formation de microvides dans la phase amorphe interlamellaire du matériau. En effet, lorsque l'écoulement visqueux de la phase amorphe ne peut accommoder la contrainte macroscopique, des microcavités apparaissent pour relaxer les

contraintes. La variation de volume globale ε_{vol} est décomposée en la somme d'une variation volumique élastique $(\varepsilon_{vol})_{elastic}$ et d'une variation de volume due à la cavitation $(\varepsilon_{vol})_{cavitation}$. La dilatation élastique est déterminée à partir du coefficient de Poisson et du module d'Young du matériau. A partir de ε_{vol} et de $(\varepsilon_{vol})_{elastic}$, les auteurs ont calculé l'évolution de $(\varepsilon_{vol})_{cavitation}$ en fonction de la déformation. Dès lors, la cavitation débute à partir d'une déformation de 5 %.

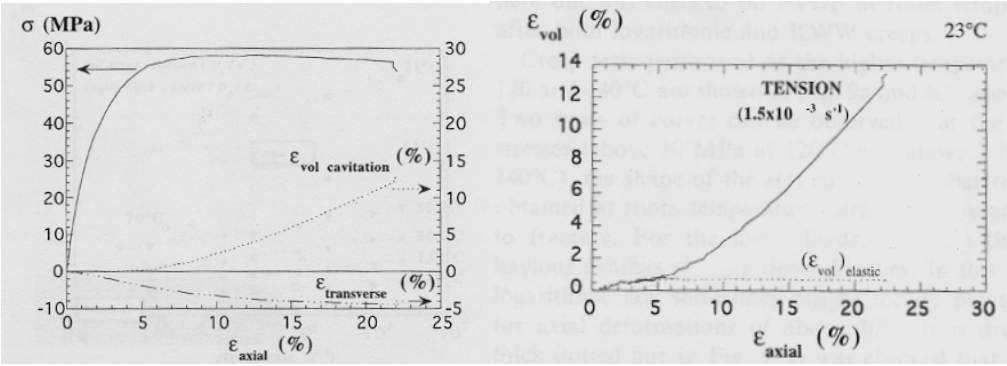


Figure I.3.11 : PVDF déformé en traction à 23 °C et $1{,}5.10^{-3}$ s^{-1} (extensomètre axial mécanique + extensomètre transverse laser, Castagnet el al. (2000))

Gaucher-Miri et al. (1997) ont étudié la variation de volume du copolymère éthylène basse densité/butène à l'aide de l'extensométrie vidéo jusqu'à des grandes valeurs de déformations plastiques (figure I.3.12). Le matériau a été sollicité en traction à la température de 20 °C et sous la vitesse de déplacement de la traverse de 0,5 mm/min. Au début de la déformation, une variation de volume négative est observée jusqu'à une déformation vraie de 2,0. La compaction maximale correspond à une variation de volume de – 3 % pour une déformation de 0,6. A partir d'une déformation de 2,0, la déformation volumique est positive et augmente de manière constante avec la déformation. La dilatation maximale est caractérisée par une variation volumique de 7,5 % pour une déformation vraie de 3,3. Le processus de compaction du matériau est expliqué par une organisation sous contrainte de la phase amorphe. En effet, un alignement des chaînes vers l'axe de traction a lieu. Une caractérisation du matériau par analyse mécanique dynamique confirme ces résultats en montrant une importante immobilisation des chaînes amorphes pour l'état de compaction macroscopique maximale.

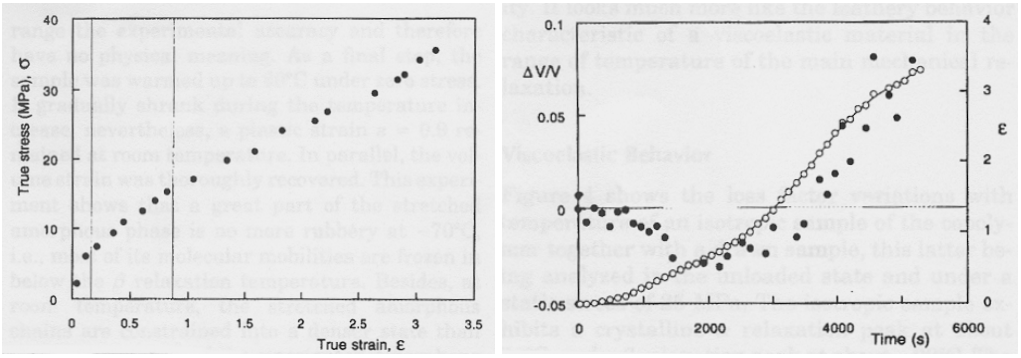


Figure I.3.12 : Copolymère éthylène/butène déformé en traction à 20 °C et 0,5 mm/min (extensomètres vidéos, Gaucher-Miri et al. (1997))

L'effet de la température sur l'évolution de la déformation volumique en fonction de la déformation en traction a été mis en évidence par Cangemi et al. (2004) jusqu'à des déformations vraies de 1,0 (figure I.3.13). Le matériau étudié dans ces travaux est le PVDF, sollicité avec une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} pour des températures allant de 25 à 130 °C. D'un point de vue général, quelle que soit la température, la variation de volume en traction est majoritairement négative. A 25 °C, la déformation volumique diminue, se stabilise, puis augmente légèrement au cours de la déformation. La compaction maximale correspond à une déformation volumique de –0,015 relevée à une déformation de 0,33. A 80 et 130 °C, l'évolution de la déformation volumique est différente par rapport à celle obtenue à 25 °C. Effectivement, la variation de volume diminue de manière monotone en fonction de la déformation vraie. Pour une déformation vraie de 0,8, à 80 °C et à 130 °C on note respectivement une déformation volumique de –0,07 et –0,10. Par conséquent, lorsque la température augmente, le phénomène de compaction est de plus en plus marqué. Ces auteurs ont expliqué la diminution de volume par une orientation de la phase amorphe vers la direction de sollicitation. Cet alignement des chaînes est amplifié lorsque la température augmente, car la mobilité des chaînes est plus importante.

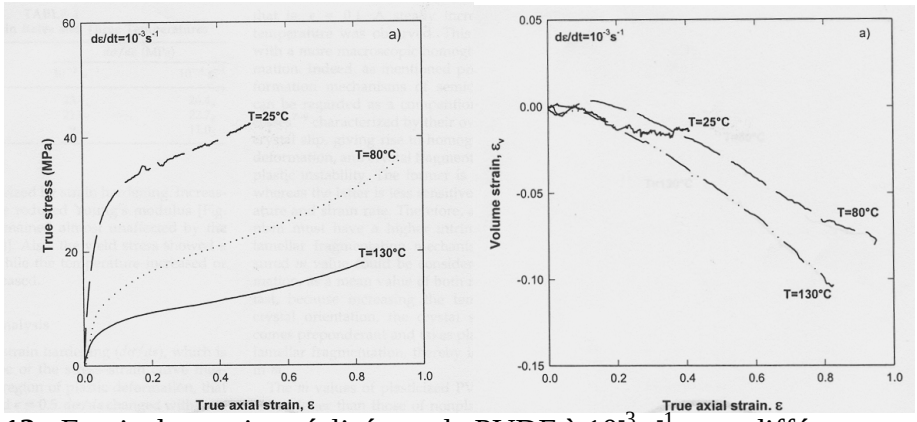


Figure I.3.13 : Essais de traction réalisés sur le PVDF à 10^{-3} s^{-1} pour différentes températures (extensomètre vidéométrique, Cangemi et al. (2004))

L'influence de la vitesse de déformation sur l'évolution de la variation de volume en fonction de la déformation vraie est mise en évidence par les travaux de Tang et al (1987) (figure I.3.14). Dans cette étude, le PP a été déformé en traction à 23 °C pour des vitesses de déformation allant de 0,51 %/min à 5,1 %/min. La déformation volumique est mesurée à l'aide d'un système hybride alliant un extensomètre axial vidéo et deux extensomètres mécaniques transversaux. Sous la vitesse de déformation la plus rapide, on note une dilatation régulière du matériau en fonction de la déformation. Pour une déformation de 60 %, la variation de volume obtenue est de 8 %. Lorsque la vitesse de déformation diminue, on observe l'apparition d'un phénomène initial de compaction volumique qui retarde le processus de dilatation. Lors d'un essai réalisé à 0,51 %/min, l'effet de compaction maximale est caractérisé par une déformation volumique de –1 % relevée à une déformation de 15 %. Les auteurs n'ont pas caractérisé expérimentalement le phénomène de diminution de volume mais l'ont expliqué par une augmentation du taux de cristallinité du matériau.

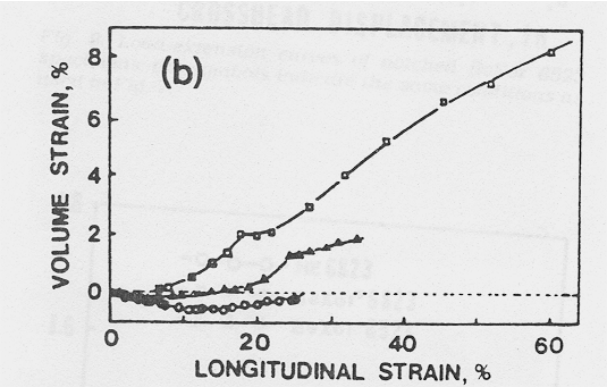


Figure I.3.14 : PP déformé en traction à 23 °C pour différentes vitesses de déformation (○= 0,51 %/min, ∆= 2,5 %/min, □ = 5,1 %/min, extensomètre axial vidéo + extensomètres transverses mécaniques, Tang et al. (1987))

Gloaguen et Lefebvre (2001) ont étudié l'effet de l'ajout d'une charge minérale (craie de taille nanométrique) sur l'évolution du comportement volumique du PP en traction (figure I.3.15). Cette étude est réalisée à l'aide de deux caméras qui suivent l'évolution de marqueurs disposés sur la face principale et la face latérale d'une éprouvette de traction. Le comportement déterminé à 23 °C et sous 10^{-3} s^{-1} varie en fonction de la quantité de charge présente dans le matériau. On constate ainsi que lorsque le polymère est modifié par l'introduction de 3 % en masse totale de craie, la limite élastique chute de 6 % et le processus de durcissement est moins marqué. Les courbes variation volumique – déformation correspondant à ces deux matériaux montrent également de grandes différences. En effet, la courbe du PP pur se caractérise par une expansion élastique dans le domaine viscoélastique,

puis une augmentation de la déformation volumique à partir du domaine plastique et enfin une stabilisation du volume à partir d'une déformation de 0,4. La variation volumique maximale correspond à $\Delta V/V_o$ = 0,07 pour ε = 0,6. Lorsque le matériau est modifié, on note une expansion élastique du matériau plus importante, suivie par une augmentation quasi-régulière de la variation de volume à partir du seuil plastique. Pour une déformation de 0,6, la variation de volume est de 26 %. L'expansion volumique plastique dans le PP modifié par l'ajout de craie a été caractérisée par microscopie électronique à balayage. Ainsi, des phénomènes de décohésion entre la charge minérale et la matrice sont observés.

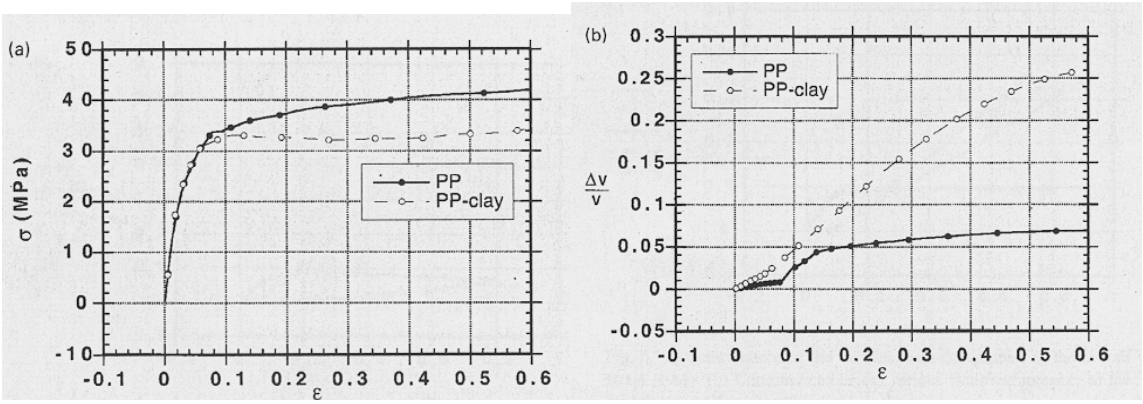


Figure I.3.15 : Essais de traction sur du PP pur et chargé de craie nanocomposite effectués 23 °C et 10^{-3} s^{-1} (extensomètres vidéométriques, Gloaguen et Lefebvre (2001))

Essais de fluage

Cherry et Hin (1981) ont étudié le comportement en fluage du PE à 23 °C pour diverses forces imposées constantes (figure I.3.16). La déformation volumique est calculée à l'aide de trois extensomètres mécaniques. Quelle que soit la force imposée, l'évolution de la variation de volume en fonction du logarithme du temps possède deux stades : i) un stade initial où le volume du matériau varie peu puis ii) un stade où le volume du matériau diminue en devenant inférieur au volume initial de l'élément volumique sondé du PE. Plus la force imposée est importante, plus le second stade débute tôt en déformation. L'effet de compaction maximale correspond à une variation de volume de –1,6 % relevée sous une contrainte de 17,08 MPa au bout de 25 000 s. Aucune explication n'a été donnée sur l'origine du phénomène de compaction par ces auteurs.

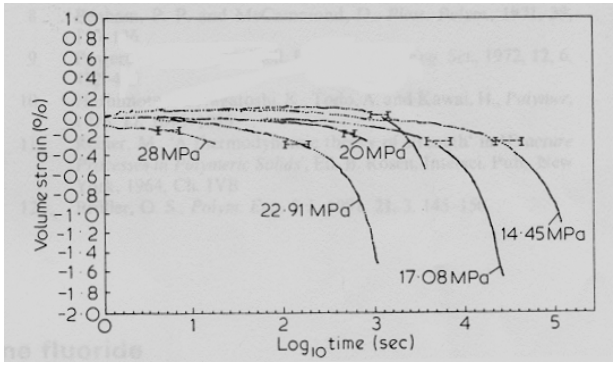


Figure I.3.16 : PE déformé en fluage à 23 °C pour différentes forces imposées constantes (extensomètres mécaniques, Cherry et Hin (1981))

Cangemi et al. (2004) ont déterminé la variation volumique du PVDF au cours d'un test de fluage. Ce dernier a été réalisé à 80 °C sous une contrainte vraie constante de 15 MPa (figure I.3.17). Les mesures de déformation sont effectuées par extensométrie vidéo à l'aide d'une caméra CCD qui suit l'évolution de marqueurs disposés à la surface de l'éprouvette (système VidéoTraction©). La courbe déformation volumique – temps montre une diminution rapide de la déformation volumique au début de la déformation, puis le volume du matériau se stabilise à partir de 10 000 s. La déformation volumique minimale est de –0,018 % à environ 15 000 s. Ce processus est expliqué qualitativement par l'orientation des chaînes amorphes vers l'axe de sollicitation.

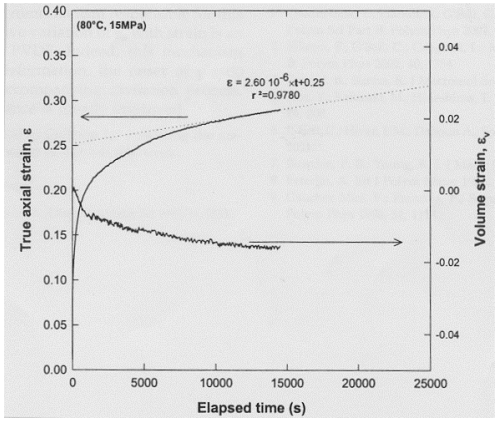


Figure I.3.17 : PVDF déformé en fluage à 80 °C sous 15 MPa (extensomètre vidéo, Cangemi et al. (2004))

I.3.2.4 Décomposition de la déformation volumique

Bucknall et Clayton (1972) et Bucknall et al. (1972) ont caractérisé les propriétés mécaniques et volumiques des mélanges de polymères HIPS et HIPS/PS/PPO. D'après les résultats obtenus, la déformation totale ε est décomposée en trois déformations : une

déformation élastique ε_{el}, une déformation due à la cavitation ("crazing") ε_{cr} et une déformation induite par les mécanismes de cisaillement ("shear") ε_{sh} :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_o} = \frac{\Delta l_{el}}{l_o} + \frac{\Delta l_{sh}}{l_o} + \frac{\Delta l_{cr}}{l_o} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{sh} + \varepsilon_{cr} \qquad \text{(I-9)}$$

Ces auteurs ont ensuite décomposé la déformation volumique totale comme la déformation totale, c'est à dire comme la somme d'une déformation volumique élastique $(\Delta V/V_o)_{el}$, d'une déformation volumique de cavitation $(\Delta V/V_o)_{cr}$ et d'une déformation volumique due aux mécanismes de cisaillement $(\Delta V/V_o)_{sh}$:

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \left(\frac{\Delta V}{V_o}\right)_{el} + \left(\frac{\Delta V}{V_o}\right)_{sh} + \left(\frac{\Delta V}{V_o}\right)_{cr} \qquad \text{(I-10)}$$

Ce modèle a été repris dans de nombreuses études jusqu'à l'heure actuelle (Heikens et al. (1981), Frank et Lehmann (1988), Naqui et Robinson (1993), Castagnet et al. (2000), Quatravaux et al. (2002)). La déformation volumique élastique, tout d'abord, est communément exprimée en fonction du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_o}\right)_{el} = \frac{\sigma}{E}(1 - 2\nu) \qquad \text{(I-11)}$$

Une des applications de cette modélisation est la détermination de $(\Delta V/V_o)_{cr}$ à partir de la mesure globale de la variation de volume (I-12) et (I-13) :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_o}\right)_{cr} = \frac{\Delta V}{V_o} - \left(\frac{\Delta V}{V_o}\right)_{el} - \left(\frac{\Delta V}{V_o}\right)_{sh} \qquad \text{(I-12)}$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V_o}\right)_{cr} = \frac{\Delta V}{V_o} - \frac{\sigma}{E}(1 - 2\nu)_{el} - \left(\frac{\Delta V}{V_o}\right)_{sh} \qquad \text{(I-13)}$$

La mesure de la déformation volumique due à la cavitation permet de caractériser le début de l'endommagement au cours de la déformation (Frank et Lehmann (1988), Castagnet et al. (2000), Quatravaux et al. (2002)). Afin d'accéder à $(\Delta V/V_o)_{cr}$, ces auteurs, tout comme Bucknall et al. (1972) avant eux, ont négligé la déformation volumique introduite par les mécanismes de cisaillement.

I.3.2.5 Bilan des mesures de la variation de volume

Les techniques de mesure ont beaucoup évolué depuis les premières tentatives de mesure de la variation de volume des polymères. Cependant, les mécanismes à l'origine des effets volumiques n'ont été que qualitativement analysés car tous les dispositifs de mesure de la variation de volume deviennent imprécis lorsque la déformation se localise dans une striction. Après l'expansion élastique, la variation volumique des polymères semi-cristallins se caractérise par un effet de compaction, un processus de dilatation ou une compétition entre ces deux phénomènes. La modification de densité macroscopique ne peut donc plus être uniquement rattachée à la notion d'endommagement. Les phénomènes volumiques sont gouvernés par la composition du matériau (pur, présence de charges, mélange,…) et par les conditions expérimentales (température et vitesse de déformation).

Dans la littérature, peu de corrélation entre l'architecture macromoléculaire (masse moléculaire, taux de branchement, taux de cristallinité…) et l'évolution du volume spécifique du matériau ont été réalisée. Or, le développement de matériaux plus performants réside souvent dans la formulation de nouvelles configurations macromoléculaires. Les effets de dilatation sont très documentés contrairement aux phénomènes de compaction qui restent souvent vagues, ce qui explique la non prise en compte de ce mécanisme dans la modélisation de la déformation volumique. Les caractérisations in situ et post mortem de la déformation volumique sont respectivement très limitées et incomplètes. En ce qui concerne les explorations microstructurales après décharge du matériau, une information importante a été négligée : l'évolution de la variation volumique pendant la phase de recouvrance. Ainsi, il n'existe pas de corrélation fine entre l'évolution de la déformation volumique résiduelle et l'évolution microstructurale des polymères. Or, cette dernière est fondamentale pour comprendre les mécanismes qui gouvernent la compaction ou l'endommagement. Enfin, la déformation volumique résiduelle obtenue par dilatométrie ou extensométrie n'est pas comparée avec des mesures de densité réalisées avec d'autres techniques.

L'apparition des techniques de mesures vidéométriques permet maintenant d'accéder à une mesure précise de la variation de volume au cours de la déformation plastique des polymères semi-cristallins et de suivre son évolution au cours des phases de décharge et de

recouvrance. Les effets de compaction ou d'endommagement sont caractérisés de manière quantitative dans notre travail.

I.4 CONCLUSIONS

Grâce aux progrès de la chimie macromoléculaire, il est désormais possible de produire de nombreuses variétés de polyéthylène la masse moléculaire, la distribution de masse, la nature et la disposition des branchements. L'industrie est aussi capable d'optimiser à la demande les conditions de mise en forme, les propriétés physiques des phases amorphe et cristalline et les propriétés mécaniques globales. Les relations entre la microstructure et les propriétés physiques et mécaniques sont bien établies. Cependant, la déformation volumique du polyéthylène, ainsi que l'influence de la microstructure sur ce processus, sont très mal connues. En effet, de nombreuses techniques de mesure in situ de la variation de volume au cours de la déformation plastique ont été développées mais aucune de ces techniques n'est précise lorsque la déformation se localise dans une striction. Cela explique pourquoi la variation de volume est peu considérée dans le comportement plastique des polymères. Les premières tentatives de mesure de cette déformation volumique mettent en évidence le fait que la déformation volumique ne peut pas être uniquement caractérisée par des mécanismes d'endommagement car selon des conditions bien précises, la variation de volume peut être négative. L'origine de cet effet est loin d'être identifiée.

CHAPITRE II :

Matériaux et techniques expérimentales

Dans un premier temps, nous présentons les différents grades de PE étudiés dans ce travail et les résultats de leur caractérisation microstructurale. Ainsi, pour chacun d'entre eux, l'architecture macromoléculaire, les paramètres cristallins, les relaxations viscoélastiques et la morphologie semi-cristalline sont déterminés. Pour cela, diverses techniques ont été employées : la chromatographie sur gel, l'analyse enthalpique différentielle, l'analyse dynamique mécanique et la microscopie.

Par la suite, nous décrivons en détails la technique d'essais mécaniques à pilotage vidéométrique VidéoTraction© donnant accès au comportement mécanique vrai et à la variation de volume des matériaux. Enfin, les techniques de caractérisation post mortem utilisées dans ce travail sont abordées. La microtomographie nous permet de visualiser qualitativement la distribution spatiale de variation de densité au sein d'un matériau endommagé par étirage. Les techniques de radiographie et de pesée hydrostatique donnent des mesures de densité que l'on compare à celles déterminées par le système VidéoTraction©. Les analyses par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage sont également mises en œuvre pour identifier les processus microscopiques à l'origine des variations de volume macroscopique.

II.1 PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DU POLYETHYLENE

II.1.1 Nature des matériaux

Le premier polymère étudié dans ce travail est le PEHD produit par la société DUPONT (Canada) sous la référence Sclair 2907. Ce polymère a été souvent considéré comme un PE "modèle" car il se caractérise par une grande pureté, une structure chimique simple et de gros sphérolites (Chivers et al. (1982)). Ce polyéthylène, qui est un homopolymère, se caractérise par une architecture linéaire car il est synthétisé par polymérisation ionique avec un catalyseur Ziegler-Natta (paragraphe I.1.1 et figure I.1.1-b). Ce grade est généralement mis en forme par injection, mais pour des raisons d'homogénéité structurale, nous avons choisi de travailler avec un matériau extrudé. Ainsi, des barreaux cylindriques de 110 mm de diamètre sont produits par la compagnie PLASTIFAB (Montréal, Canada). A la sortie de la filière, le matériau est refroidi lentement à l'air ambiant pour obtenir la microstructure la plus homogène possible de la peau jusqu'au cœur et minimiser ainsi les contraintes internes. Le Sclair 2907 se caractérise par une dureté élevée et une grande résistance aux chocs. Il offre également une grande capacité de chargement et un fini très brillant. Par conséquent, ce polymère est utilisé dans des applications nécessitant une bonne esthétique et une grande résistance aux impacts comme les équipements sportifs de protection ou les casques de sécurité.

Deux grades commerciaux et deux grades expérimentaux de PEHD synthétisés par la société BP PETROCHEMICALS (Bruxelles, Belgique) avant 2005, ont été examinés dans cette étude. Ces quatre matériaux se caractérisent chimiquement par une distribution bimodale de leurs chaînes macromoléculaires qui sont obtenues par copolymérisation de l'éthylène avec de l'hexène ou du butène. Ainsi, des chaînes ayant une masse moléculaire faible assurent une forte cristallisation pour que le matériau résiste au fluage. Parallèlement, des chaînes caractérisées par une grande masse moléculaire limitent le processus de cristallisation et induisent la formation d'une forte densité de molécules liens pour limiter les effets de fissuration.

Les deux grades commerciaux sont produits par polymérisation ionique avec un catalyseur Ziegler-Natta (paragraphe I.1.1) conduisant à des chaînes linéaires et à une distribution large des deux types de macromolécules. La distribution massique des chaînes et la nature et le taux de ramification courte sont différents dans ces deux matériaux.

Les deux grades expérimentaux, quant à eux, sont synthétisés par polymérisation ionique avec un catalyseur métallocène (paragraphe I.1.1) qui mène à des chaînes ramifiées

(BC et BL) et à une distribution étroite des deux types de macromolécules. L'architecture de ces deux résines diffère par la distribution de masse, le taux de branchement long et le taux de branchement court.

Ces quatre matériaux sont utilisés pour produire des tuyaux servant à transporter l'eau ou le gaz sous pression car ils possèdent une bonne résistance au fluage et à la fissuration. De plus, du noir de carbone est ajouté dans la formulation de ces quatre résines afin d'obtenir une bonne résistance aux rayons ultraviolets et une grande stabilité thermique (Ahmad Fuad et al. (1997)). Les matériaux ont ainsi une couleur noire. Ni la proportion, ni la taille et ni la morphologie de ces charges ne sont connues. Pour cette étude, INNOVENE a spécialement mis en forme ces matériaux sous forme de plaques de dimensions 200×138×6 mm par moulage en compression.

Afin de balayer une grande plage de propriétés chimiques et physiques, nous avons complété ce travail avec un grade commercial de PEBD produit par INNOVENE sous la référence Novex 21H460. Ce matériau est un homopolymère produit par polymérisation radicalaire conduisant à une architecture macromoléculaire branchée (paragraphe I.1.1 et figure I.1.1a). Des plaquettes de 4 mm d'épaisseur ont été produites par injection à partir des granulés. Ce PEBD est principalement utilisé pour la production de film plastique utilisé notamment dans l'agriculture, l'emballage industriel et l'emballage alimentaire.

Les données commerciales et chimiques des six matériaux de cette étude sont regroupées dans le tableau II.1.1. Pour des raisons de simplification, les grades de PE sont nommés de PE0 à PE5 : le grade PE0 étant le PEBD INNOVENE, les grades PE1 à PE4 représentant les PEHD INNOVENE et le PE5 correspondant au PEHD DUPONT.

Tableau II.1.1 : Origine et nature des matériaux

Matériau	Producteur	Nature	Catalyseur	Architecture globale	Architecture macromoléculaire
PE0	INNOVENE	PEBD	-	monomodale	branché (BC + BL)
PE1	INNOVENE	PEHD	Ziegler-Natta	bimodale large	linéaire (BC)
PE2	INNOVENE	PEHD	Ziegler-Natta	bimodale large	linéaire (BC)
PE3	INNOVENE	PEHD	métallocène	bimodale étroite	branché (BC + BL)
PE4	INNOVENE	PEHD	métallocène	bimodale étroite	branché (BC + BL)
PE5	DUPONT	PEHD	Ziegler-Natta	monomodale	linéaire (BC)

II.1.2 Paramètres caractérisant l'architecture macromoléculaire

Les caractéristiques de la structure macromoléculaire des grades de PE sont données dans le tableau II.1.2. La masse moléculaire moyenne en poids et en nombre de tous les matériaux a été déterminée par chromatographie sur gel (GPC). Ainsi, des analyses GPC correspondantes aux grades PE0 à PE4 nous ont été fournies par INNOVENE, alors que les paramètres $\overline{M}_w$ et $\overline{M}_n$ relatifs au PE5 sont des données moyennes de la littérature (Van Prooijen et al. (1999), Amornsakchai et al. (2000), Abo el Maaty et Basset (2001)). Le taux de branchement court du PE0 est inconnu, alors que celui des matériaux PE1 à PE4 a été déterminé par nos partenaires industriels et celui du PE5 a été relevé dans les travaux de Van Prooijen et al. (1999). Dans ces derniers, l'indice de BC a été calculé par résonance magnétique nucléaire (RMN) avec du C^{13}. Au niveau de la masse moléculaire en poids, on observe deux familles de matériaux : une famille dont $\overline{M}_w$ est de l'ordre de 200 000 g/mol (PE1, PE2, PE3 et PE4) et une famille dont $\overline{M}_w$ est d'environ 100 000 g/mol (PE5 et PE0). Parallèlement, les matériaux ont globalement une masse moléculaire en nombre $\overline{M}_n$ comprise entre 10 000 et 20 000 g/mol. Le taux de branchement court des PEHD (PE1 à PE5) est compris entre 1,2 et 3,5.

Tableau II.1.2 : Données relatives à l'architecture macromoléculaire des matériaux

Matériau	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	I_p	comonomère	BC pour 1000 C
PE0	117 203	19 862	5.9	-	?
PE1	242 622	12 851	18,9	hexène	2,3
PE2	225 295	18 472	12,2	butène	3,5
PE3	213 539	11 243	19,0	hexène	1,4
PE4	204 140	8 915	22,9	hexène	1,2
PE5	99 200	16 262	6,1	-	1,9

Les distributions massiques des masses moléculaires des grades de PE sont représentées à la figure II.1.1. La courbe correspondante au PE5 a été obtenue par Van Prooijen et al. (1999), tandis que les courbes relatives aux autres matériaux ont été déterminée par la société INNOVENE. Le design bimodal des grades PE3 et PE4 est plus large que celui des résines PE1 et PE2. Le matériau PE5, quant à lui, possède la distribution de masse moléculaire la plus étroite.

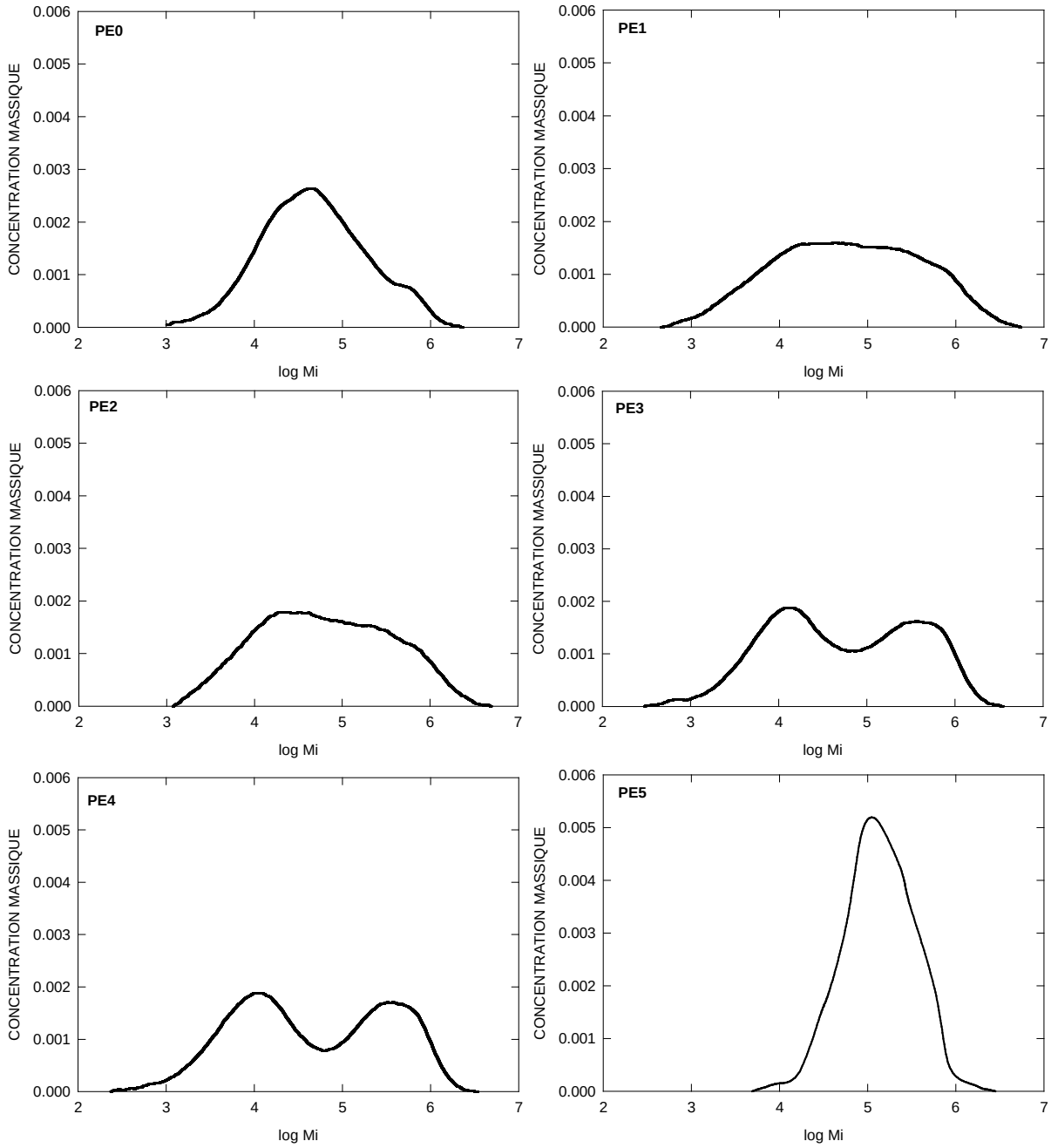


Figure II.1.1 : Distribution des masses moléculaires des différents grades déterminée par GPC

II.1.3 Paramètres caractérisant la cristallinité

La phase cristalline des différents grades de PE est caractérisée à partir des analyses de DSC, WAXS et SAXS. En outre, la cristallinité est caractérisée à l'aide de la technique de pesée hydrostatique qui donne accès à la masse volumique du matériau, donc à son taux de cristallinité en masse (relation I-3).

Le dispositif de DSC utilisé est un microcalorimètre de marque PERKIN ELMER (référence DSC 7) relié à un ordinateur. Les échantillons destinés à cette analyse ont une

masse comprise entre 5 et 10 mg et sont encapsulés dans des cellules en aluminium afin d'améliorer les contacts thermiques. Sous circulation d'azote, les capsules sont tout d'abord soumises à un maintien isotherme à 20 °C pendant 1 minute, puis à une montée en température de 10 °C par minute jusqu'à 160 °C. L'enthalpie de fusion ΔH_f est calculée automatiquement par le logiciel d'analyse fourni avec l'appareil de DSC. En outre, l'épaisseur des lamelles cristallines est déterminée à partir de la relation de Gibbs-Thomson (équation I-8) qui donne accès à l'épaisseur de lamelles l_{cx} à partir de la température de fusion T_{fx}. De cette façon, nous obtenons l'épaisseur moyenne des cristallites l_c en considérant la température maximale du pic de fusion T_f. L'évolution de la fraction massique des lamelles $\Delta m_{lcx}/m_l$ en fonction de l'épaisseur de lamelle l_{cx} est déterminée par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta m_{lcx}}{m_l} = \frac{\Delta Q_{lcx}}{Q_l} = f\left(l_{cx}\right) \qquad \text{II-1}$$

où Δm_{lcx} est la masse des lamelles d'épaisseur l_{cx}, m_l est la masse totale des lamelles, Q_{lcx} est l'énergie absorbée par la fusion des lamelles d'épaisseur l_{cx} et Q_l est la puissance totale absorbée par le processus de fusion cristalline du matériau.

Les résultats des analyses de DSC sont regroupés dans le tableau II.1.3, tandis qu'un thermogramme représentatif de chaque matériau est donné à la figure II.1.2. La température de fusion, et par conséquent l'épaisseur des lamelles cristallines, augmente suivant ce classement de polyéthylène : PE0, PE2, PE1, PE3, PE4, PE5. A part pour le grade PE3, plus T_f est importante, plus le taux de cristallinité en masse X_{cm} est élevé. La distribution massique de l'épaisseur des lamelles des différents grades est mise en évidence à la figure II.1.3. Nous remarquons que la largeur de la distribution de taille de lamelle augmente avec la température de fusion. Elle devient donc de plus en plus étendue suivant cet ordre des matériaux : PE0, PE2, PE1, PE3, PE4, PE5.

La technique de diffraction des rayons X utilisée, alliant une détection aux petits et aux grands angles, est décrite dans la partie suivante (paragraphe II.2.5). Les résultats obtenus avec cette technique sont représentés dans le tableau II.1.4. On constate ainsi que le classement des matériaux en fonction du taux de cristallinité et de l'épaisseur des cristallites confirme les résultats obtenus par DSC à l'exception du PE1 qui a un taux de cristallinité inférieur au PE3. Cependant, par rapport aux mesures de DSC, on obtient généralement un taux de cristallinité plus faible et une épaisseur de lamelle beaucoup plus élevée par diffraction des rayons X. Cette différence de taille des lamelles l_c est due en grande partie à

son mode de calcul en DSC. En effet, l'énergie de surface σ_e et/ou la température de fusion du cristal de dimension infinie T_f^o relevées dans la littérature et utilisées dans la relation I-8, ne correspondent certainement pas aux propriétés réelles de nos matériaux. Toutefois, les différentes étapes du traitement d'un cliché SAXS peuvent conduire à une position du pic lamellaire, donc à une longue période, ayant une certaine marge d'erreur.

La technique de pesée hydrostatique est décrite dans le paragraphe II.2.4. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.1.5, où nous constatons une augmentation de la densité (donc de la cristallinité) d'après cet ordre de grades : PE0, PE2, PE1, PE3, PE4 et PE5.

Tableau II.1.3 : Caractéristiques des matériaux déterminées par DSC

Matériau	T_f (°C) DSC	X_{cm} (%) DSC	l_c (nm) DSC
PE0	108,0	30,9	2,0
PE1	130,3	66,7	6,1
PE2	128,7	59,9	5,3
PE3	131,5	65,7	6,8
PE4	132,2	67,6	7,4
PE5	136,0	77,0	12,6

Tableau II.1.4 : Caractéristiques des matériaux obtenues par WAXS et SAXS

Matériau	X_{cm} (%) WAXS	l_p (nm) SAXS	l_c (nm) WAXS + SAXS
PE0	47,1	12,6	6,4
PE1	58,6	25,2	15,7
PE2	54,7	22,2	13,0
PE3	61,0	24,7	16,0
PE4	65,3	26,2	17,9
PE5	73,0	28,5	21,7

Tableau II.1.5 : Caractéristiques des matériaux calculées par pesée hydrostatique

Matériau	ρ (g/cm^3) Pesée hydro.	X_{cm} (%) Pesée hydro.
PE0	0,913	41,2
PE1	0,940	60,1
PE2	0,931	53,8
PE3	0,945	63,6
PE4	0,949	66,4
PE5	0,962	75,5

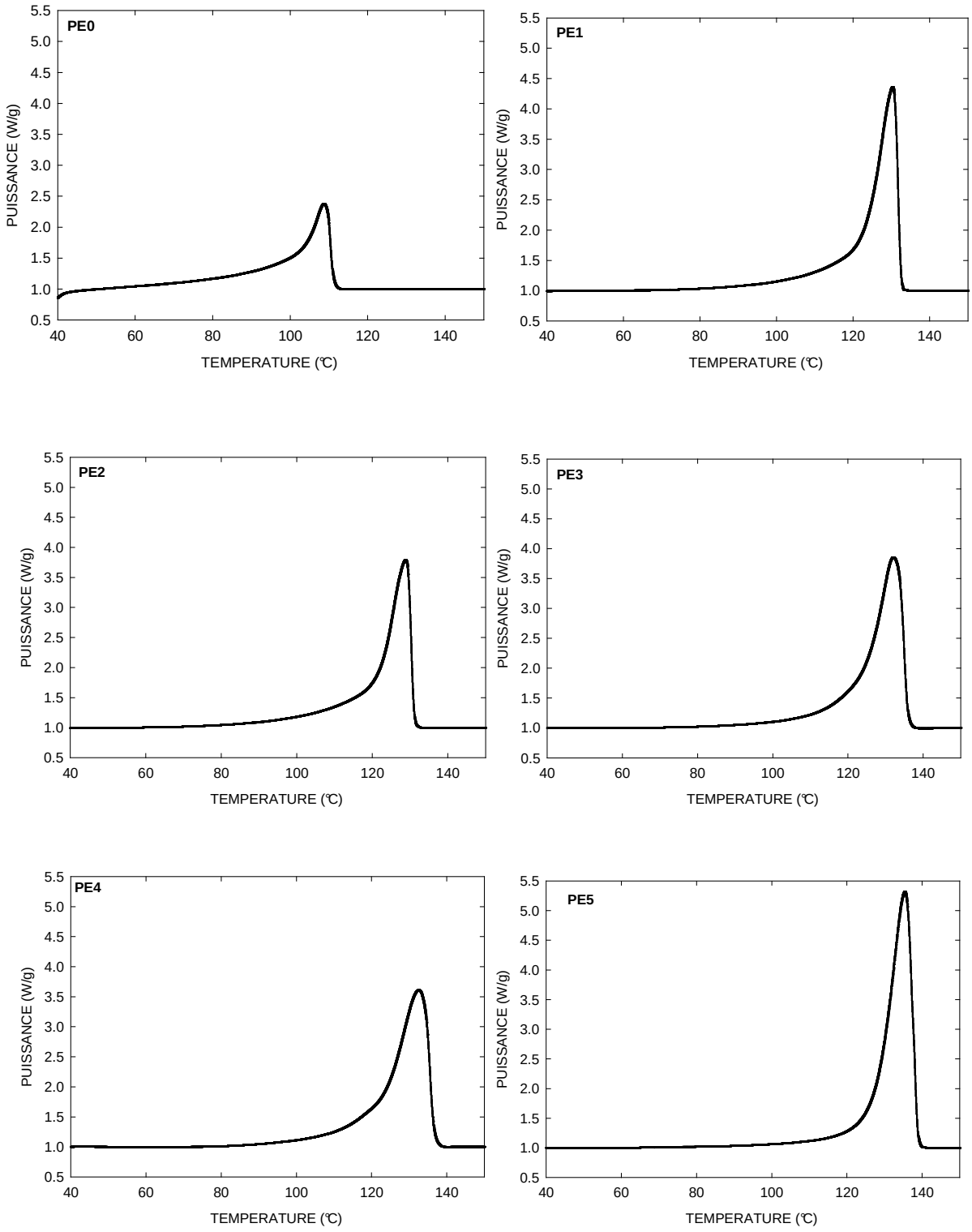


Figure II.1.2 : Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle des différents grades

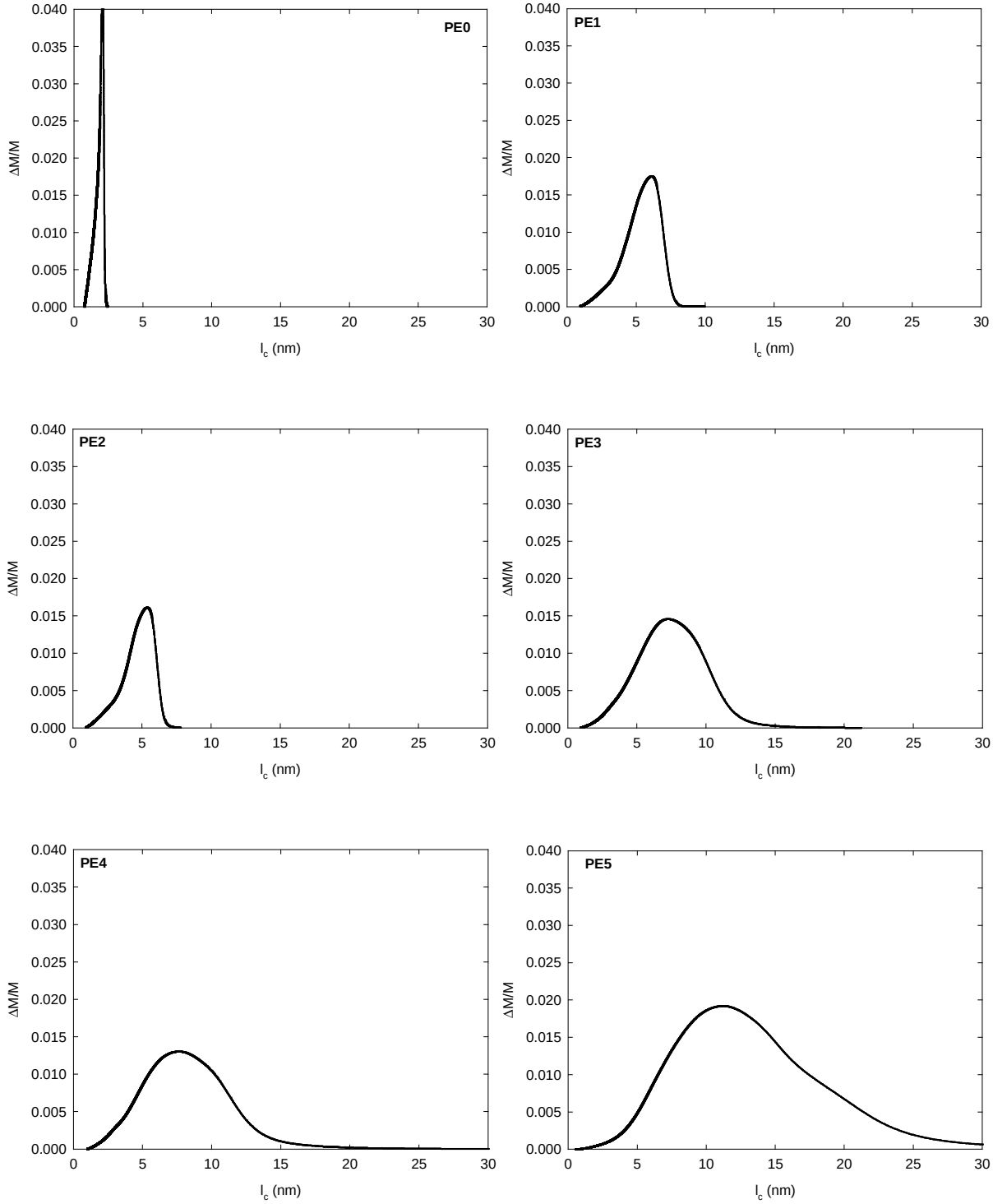


Figure II.1.3 : Distributions massiques de l'épaisseur des lamelles cristallines dérivées des analyses enthalpiques différentielles des différents matériaux

Nous calculons un taux de cristallinité en masse moyen $\overline{X}_{cm}$ à partir des résultats des diverses techniques (DSC, WAXS et pesée hydrostatique, tableaux II.1.3, II.1.4 et II.1.5). Successivement, nous déterminons un taux de cristallinité en volume moyen $\overline{X}_{cv}$ et une masse volumique moyenne $\overline{\rho}$ à partir de $\overline{X}_{cm}$ (relations I-3 et I-4). Ces paramètres moyens sont regroupés dans le tableau II.1.6, où sont également représentées les épaisseurs des lamelles obtenues par DSC et WAXS+SAXS. En effet, l'écart entre l'épaisseur des lamelles cristallines déterminée par ces deux techniques est trop important pour calculer une épaisseur moyenne. Le grade PE0 possède le taux de cristallinité en masse le plus faible (39,7 %), tandis que le matériau PE5 a la cristallinité en masse la plus importante (75,2 %). Entre ces deux matériaux, le taux de cristallinité massique augmente selon l'ordre suivant des matériaux : PE2 (56,1 %), PE1 (61,8 %), PE3 (63,4 %) et PE4 (66,4 %).

Tableau II.1.6 : Caractéristiques cristallines globales de la microstructure des matériaux

Matériau	$\overline{X}_{cm}$ (%)	$\overline{X}_{cv}$ (%)	$\overline{\rho}$ (g/cm^3)	l_c (nm) DSC	l_c (nm) WAXS+SAXS
PE0	39,7	43,4	0,911	2,0	6,4
PE1	61,8	65,4	0,942	6,1	15,7
PE2	56,1	59,9	0,934	5,3	13,0
PE3	63,4	66,9	0,944	6,8	16,0
PE4	66,4	69,8	0,949	7,4	17,9
PE5	75,2	78,0	0,961	12,6	21,7

II.1.4 Paramètres caractérisant la viscoélasticité

Le comportement viscoélastique des six grades est étudié par analyse dynamique mécanique (DMA). Le dispositif de DMA utilisé au laboratoire est de marque NETZSCH (référence DMA 242C). Les échantillons (non déformés) utilisés sont des plaquettes de dimensions 60 × 6 × 2 mm. Ils sont soumis à une déformation en flexion trois points (système à double encastrement avec une longueur utile de 32 mm) avec une force maximale de 6 N et à des fréquences allant de 0,25 Hz à 20 Hz. La plage de température sondée s'étend de -150 à 110 °C sous la vitesse de montée en température de 2 °C / min.

L'évolution du module élastique réel (log E') et du facteur de dissipation (tan δ) en fonction de la température est représentée aux figures II.1.4 et II.1.5 pour les six grades, tandis que les caractéristiques des transitions relevées sont regroupées dans le tableau II.1.7. Ce dernier rassemble la température de chaque processus de relaxation en fonction de la fréquence de sollicitation et l'énergie d'activation résultante.

Concernant la transition vitreuse, qui se déroule entre de -120 et -110 °C, on constate que l'énergie d'activation de ce processus, de l'ordre de 80 kJ/mol, augmente dans l'ordre suivant des matériaux : PE4, PE0, PE2, PE1, PE5, PE3.

Si la relaxation γ a une amplitude importante pour toutes les résines, la relaxation β n'est pas toujours observée avec la même intensité en fonction du matériau. En effet, le pic β, positionné entre -20 et 0 °C, est intense pour le grade PE0, faible pour les grades PE2 et PE3 et très faible ou inexistant pour les matériaux PE1, PE4 et PE5. L'amplitude de la relaxation β augmente avec le taux de branchements latéraux (paragraphe I.1.3.2). Ainsi, les matériaux PE0 et PE3 qui ont une architecture branchée (BC+BL) présentent un processus de relaxation β intense, contrairement aux grades linéaires PE1 et PE5. Le matériau PE4, d'architecture branchée, ne semble pas posséder un taux de branchement court et/ou long assez important pour activer ce phénomène de relaxation. Le grade PE2, quant à lui, contient le taux de branchement court le plus important des PEHD (tableau II.1.2), ce qui explique le déclanchement de ce processus de relaxation β. L'énergie d'activation de cette transition β, qui est comprise entre 200 et 500 kJ/mol, augmente dans l'ordre suivant des grades : PE3, PE5, PE1, PE4, PE2 et PE0.

En outre, on note l'apparition d'un pic situé vers -50 °C dans le cas du matériau PE3 (figure II.1.5). Comme ce pic est proche et qu'il a la même amplitude que le processus β, nous considérons que l'origine de cette nouvelle relaxation est la même que la transition β. Par conséquent, nous appelons ce processus β'. De plus, son énergie d'activation est de 471,2 kJ/mol.

Le processus de relaxation α, dont le pic est situé entre 50 et 100 °C, a une énergie d'activation comprise entre 100 et 500 kJ/mol pour les différents matériaux. Cette dernière augmente dans l'ordre suivant : PE1, PE4, PE3, PE5, PE2, PE0. Par ailleurs, on constate l'apparition d'un pic α' dans le grade PE0 aux alentours de 80 °C et sous une sollicitation de 20 Hz et dans le matériau PE3 vers 90 °C et sous une sollicitation de 0,25 Hz (figure II.1.5). Nous n'avons pas balayé une plage de température et/ou de fréquence suffisante pour calculer une énergie d'activation du processus α'.

Tableau II.1.7 : Paramètres caractérisant les relaxations γ et α mesurés par DMA

			PE0	PE1	PE2	PE3	PE4	PE5
γ	T_γ (°C)	0,25 Hz	-120,0	- 122,7	- 120,9	- 118,5	- 122,8	-118,1
		1 Hz	-115,7	- 119,3	- 117,0	- 114,5	- 118,8	-114,9
		5 Hz	-111,7	- 115,3	- 112,5	- 110,9	- 114,3	-110,8
		20 Hz	-107,5	- 111,4	- 109,0	- 107,9	- 110,9	-107,3
	$E_{a\ \gamma}$ (kJ/mol)		**74,8**	**78,6**	**76,0**	**87,9**	**69,1**	**86,2**
β'	$T_{\beta'}$ (°C)	0,25 Hz	-	-	-	-55,8	-	-
		1 Hz	-	-	-	-55,5	-	-
		5 Hz	-	-	-	-54,7	-	-
		20 Hz	-	-	-	-52,5	-	-
	$E_{a\ \beta'}$ (kJ/mol)		-	-	-	**471,2**	-	-
β	T_β (°C)	0,25 Hz	-8,7	-13,3	-18,7	-16,5	-	-
		1 Hz	-6,2	-11,3	-15,3	-14,8	-17,2	-12,5
		5 Hz	-4,2	-6,3	-12,0	-10,4	-14,7	-9,2
		20 Hz	-2,8	-3,8	-9,4	-3,7	-10,8	-5,5
	$E_{a\ \beta}$ (kJ/mol)		**437,4**	**250,2**	**262,5**	**186,1**	**255,9**	**247,5**
α	T_α (°C)	0,25 Hz	50,6	44,1	49,4	50,6	56	71,1
		1 Hz	53,6	62,6	49,9	61	68,1	79,6
		5 Hz	56,0	76,4	53,2	76,3	82,9	91,6
		20 Hz	59,3	84	58,2	87,2	95,4	98,6
	$E_{a\ \alpha}$ (kJ/mol)		**460,7**	**99,8**	**315,5**	**113,9**	**111,7**	**164,8**

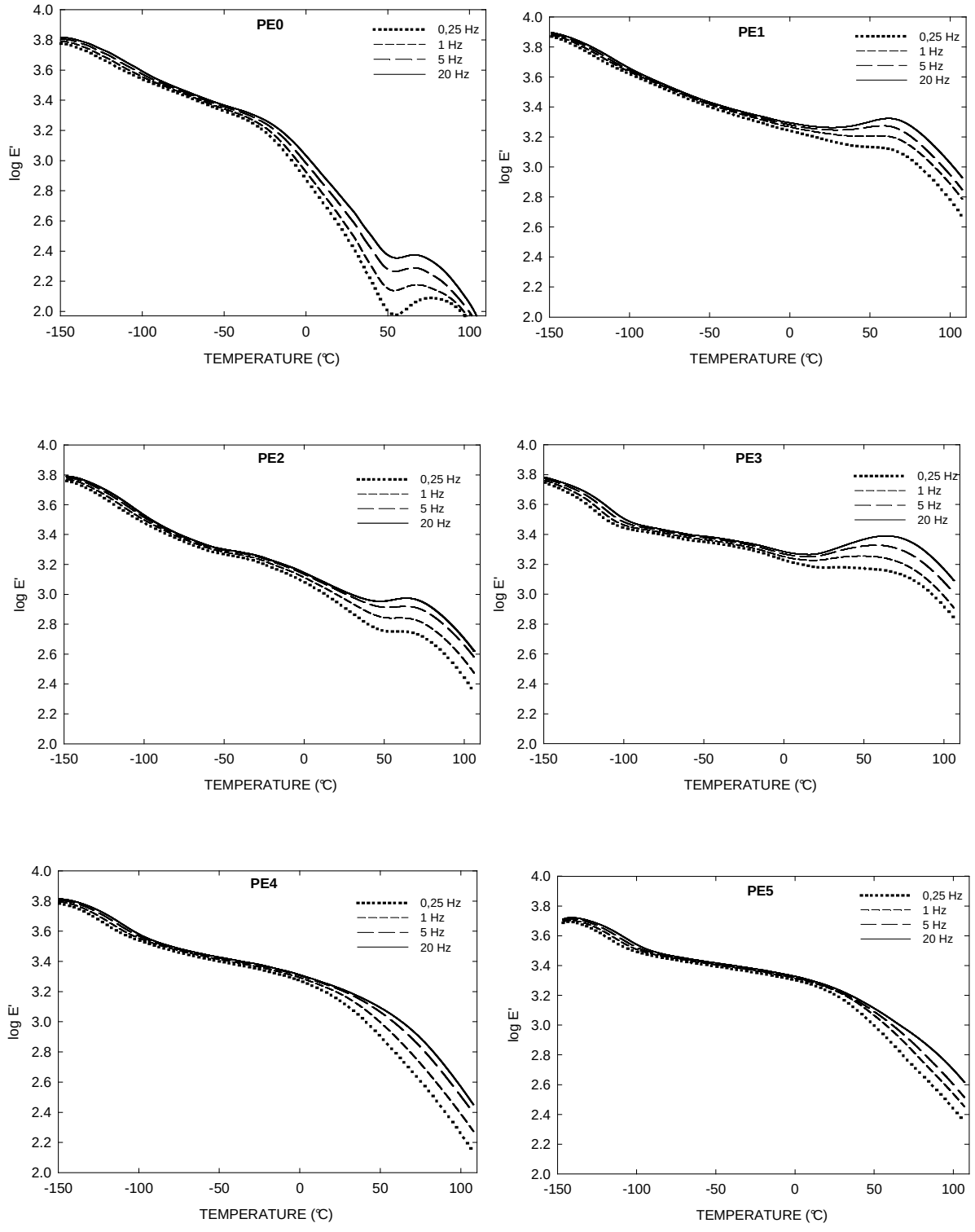


Figure II.1.4 : Evolution du module élastique log E' en fonction de la température et de la fréquence pour les différents grades

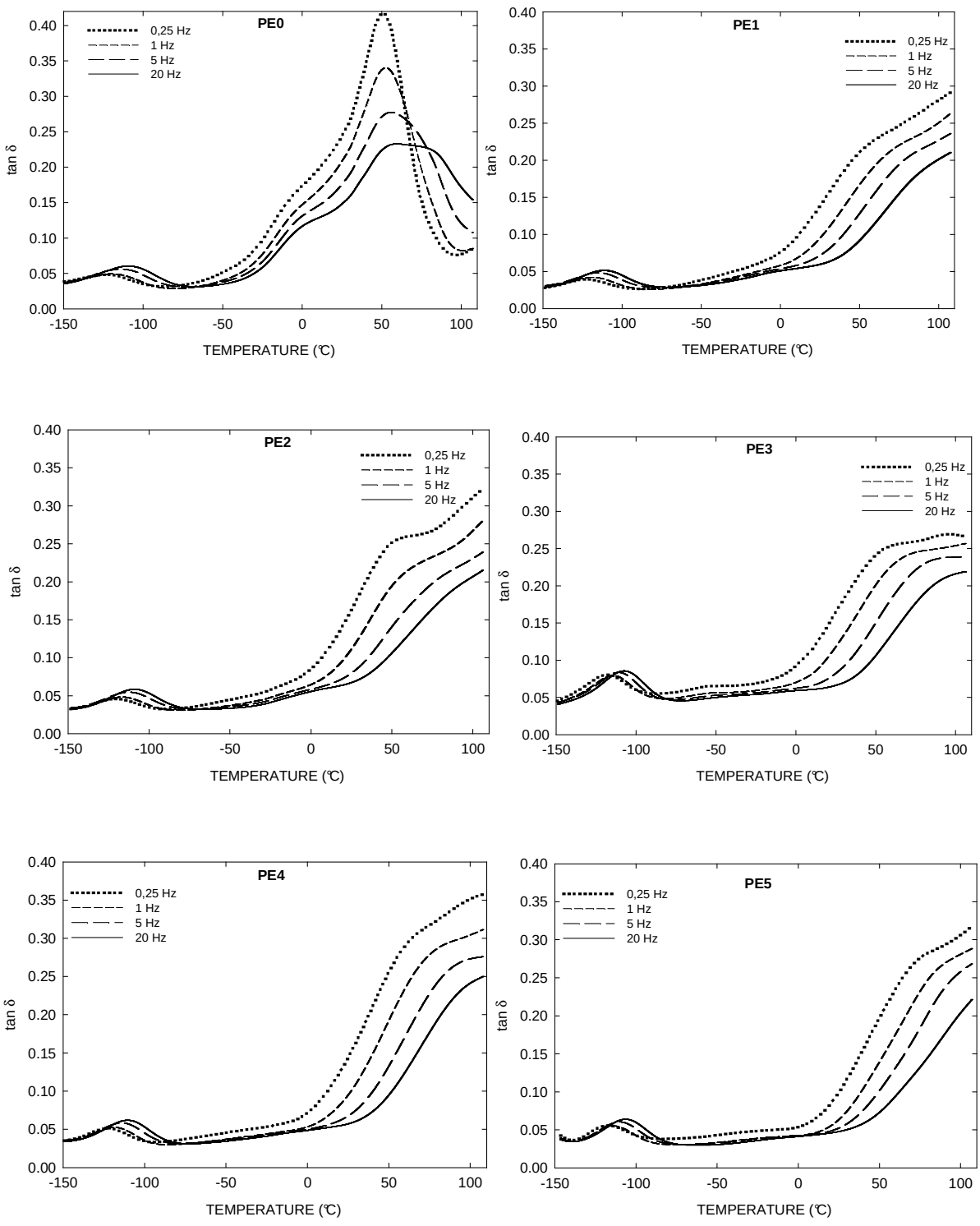
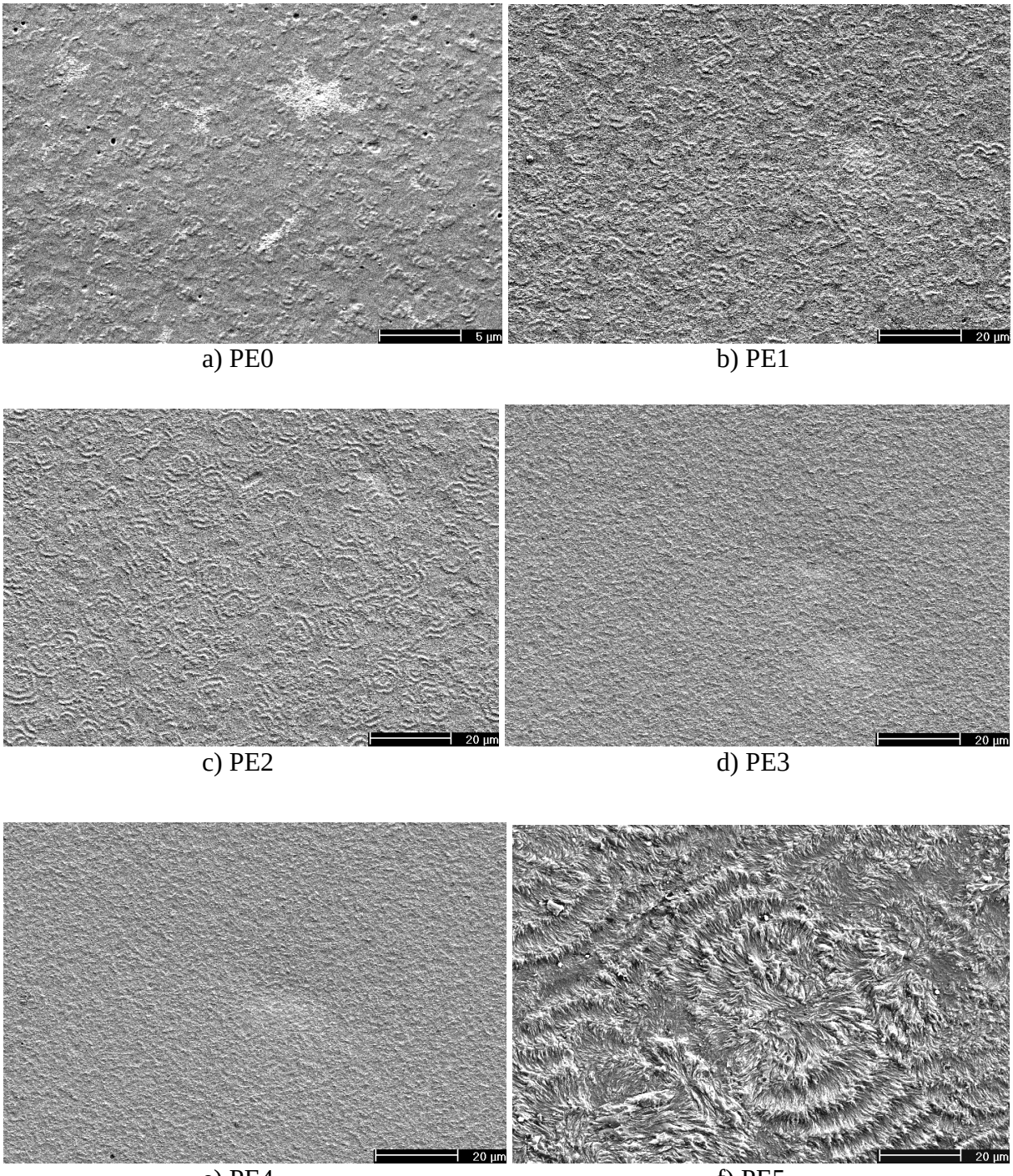


Figure II.1.5 : Evolution du module de perte tan δ en fonction de la température et de la fréquence pour les différents grades

II.1.5 Morphologies semi-cristallines

La figure II.1.6 représente les morphologies observées par microscopie électronique à balayage à partir d'échantillons attaqués chimiquement (la méthode est décrite au paragraphe II.2.6). On donne également en annexe A des micrographies des matériaux obtenues à des grandissements différents par rapport à la figure II.1.6. Les grades PE0, PE1, PE2 et PE5 se caractérisent par une morphologie sphérolitique annelée avec un diamètre moyen de sphérolite d_s augmentant dans l'ordre suivant : PE0 (d_s = 1 µm), PE1 (d_s = 8 µm), PE2 (d_s = 10 µm), PE5 (d_s = 50 µm) (figures II.1.6-a, II.1.6-b, II.1.6-c et II.1.6-f). L'origine des annelures est décrite au paragraphe I.1.2.2. En revanche, la superstructure des matériaux PE3 et PE4 n'est pas constituée de sphérolites. En effet, on observe une structure lamellaire avec une orientation aléatoire des lamelles (figures II.1.6-d et II.1.6-e et figures A.4 et A.5).

En outre, le grade PE0 contient des particules isolées, de forme sphérique, dont le diamètre moyen est de l'ordre d'un quart de micromètre (figure A.1). L'énergie de cohésion entre les précipités et la matrice de PE0 semble faible car on observe de nombreuses microcavités en bordure de ces particules à l'état non déformé. Il est probable que ces cavités se soient formées sous l'effet des efforts de cisaillement en surface lors du polissage des échantillons de microscopie (paragraphe II.2.6). Dans les grades PE1, PE2, PE3 et PE4 (figures A.2 à A.5), on note également la présence de particules. Ces dernières, mesurant quelques dixièmes de micromètres, sont des agglomérats de plusieurs particules plus petites. En revanche, le PE5 possède très peu de particules (figures II.1.6 et A.6) mais une superstructure grossière par rapport aux autres matériaux. Les particules observées sont certainement des résidus catalytiques ou des agents nucléants dans le cas des grades PE0 et PE5, et du noir de carbone dans les matériaux PE1 à PE4.



a) PE0 b) PE1

c) PE2 d) PE3

e) PE4 f) PE5

Figure II.1.6 : Morphologies des matériaux à l'état non déformé observées au MEB

II.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2.1 Essais mécaniques à pilotage vidéométrique

II.2.1.1 Préparation des éprouvettes

Les matériaux de l'étude étant mis en forme par des procédés différents, nous décrivons successivement le mode de préparation des éprouvettes de PE0, puis celle de la famille de grades PE1 à PE4 et enfin celle du PE5.

Le grade PE0 est mis en forme par injection de petites plaquettes de 4 mm d'épaisseur. Ainsi, ce matériau possède naturellement une structure de peau légèrement différente du reste du matériau. Chaque éprouvette est usinée à partir d'une seule plaquette à l'aide d'une fraiseuse numérique de marque CHARLYROBOT (modèle CR.A4) pilotée par un ordinateur, suivant la géométrie représentée à la figure II.2.1-d. Elles ont respectivement comme longueur et épaisseur 90 et 4 mm. On réalise un fraisage dans la partie centrale des éprouvettes avec un rayon de courbure r_c de 15 mm afin d'y localiser la striction. Ainsi, la section la plus faible au centre de l'éprouvette a une largeur l de 6,8 mm. Enfin, on réalise un polissage très fin sur l'une des deux faces principales où seront appliqués les marqueurs afin d'éliminer la structure superficielle du matériau.

Les éprouvettes de matériaux PE1 à PE4 sont fraisées à partir des plaques de 6 mm d'épaisseur mises en forme par INNOVENE, comme l'illustre la figure II.2.1-c. La géométrie finale des éprouvettes est la même que celle du PE0 (figure II.2.1-d), à l'exception de l'épaisseur qui est plus importante dans les grades PE1 à PE4 (e = 6 mm).

Les cylindres de PE5 sont d'abord découpés en tronçons de 150 mm de long puis, après élimination des bords, ils sont sciés en plaques de dimensions 150 x 100 x 7 mm comme indiqué aux figures II.2.1-a et II.2.1-b. Ensuite, des éprouvettes de même morphologie que les autres matériaux sont usinées dans les plaques à l'aide de la fraiseuse numérique (figures II.2.1-c et II.2.1-d). Les échantillons sont enfin polis au papier abrasif pour éliminer les stries de l’usinage et ce, jusqu'à obtenir une surface totalement lisse et une épaisseur finale de 6 mm.

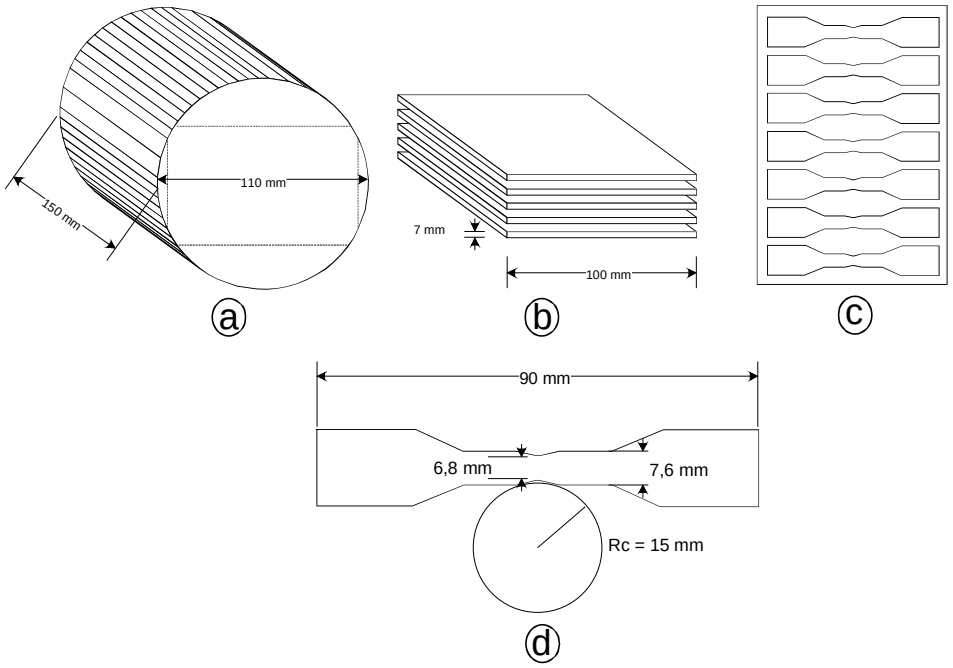


Figure II.2.1 : a) à c) Préparation des éprouvettes de traction à partir d'un cylindre extrudé de PE5 et d) Géométrie finale des éprouvettes

Les éprouvettes nécessitent l'application de marqueurs pour les mesures vidéométriques de déformation. Ainsi, sous une loupe binoculaire, on applique sept taches de peinture fluorescente sur l'une des deux grandes faces selon la géométrie représentée sur la figure II.2.2. Cinq de ces taches sont alignées de manière équidistante selon la direction axiale x_3 de l'échantillon, tandis que les deux autres taches sont alignées avec la tache centrale de l'ensemble précédent selon la direction transversale x_1 (G'Sell et al. (2002)). La peinture utilisée est composée d'une poudre de céramique fluorescente, de latex et d'un solvant organique. La distance entre le centre des deux marqueurs axiaux extrêmes est Δd_{ma} = 5 mm, alors que la distance entre le centre des deux marqueurs transversaux extrêmes est Δd_{mt} = 3,5 mm (figure II.2.2).

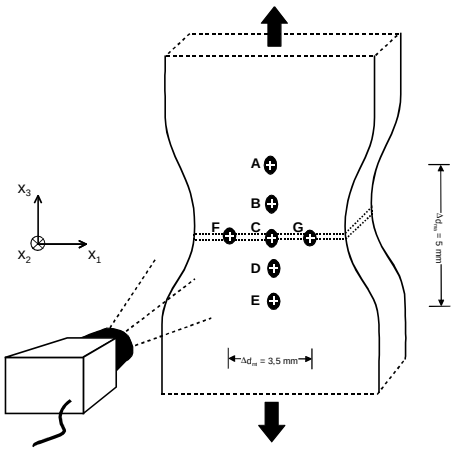


Figure II.2.2 : Configuration des marqueurs sur une éprouvette de traction (G'Sell et al. (2002))

II.2.1.2 Principe du système VidéoTraction

G'Sell et Hiver (2001) ont mis au point une technique d'essais mécaniques à pilotage vidéométrique dérivée du système VidéoTraction© inventé dans les années 90 (G'Sell et al. (1992)). Cette nouvelle technique permet la détermination du comportement vrai d'un matériau à partir de mesures vidéo de la déformation axiale d'un volume élémentaire représentatif (VER). Dans ce dernier, la distribution de contrainte et de déformation est supposé homogène. Si le matériau forme une striction, ce VER est choisi de façon à ce que la striction se forme au niveau de cet élément volumique. Ainsi, la technique nous donne accès à la loi de comportement à l'endroit où la déformation axiale est la plus importante au cours de l'essai mécanique. Le système calcule également une déformation transverse du VER et considère que la seconde déformation transverse est égale à la première avec l'hypothèse d'isotropie transverse (distribution de déformation homogène). Cette dernière a été appliquée dans de nombreuses études portant sur la mesure de la variation volumique des polymères (Bucknall et Clayton (1972), Naqui et Robinson (1993), Pukanszky et al. (1994), Castagnet (1998)). Par conséquent, la somme des déformations dans les trois directions est égale à la déformation volumique du matériau. En outre, l'actionneur de la machine de traction est contrôlé en temps réel par une boucle d'asservissement qui le relie au système informatique (figure II.2.3). Ainsi, le système régule en permanence le déplacement du vérin de la machine de traction en fonction des valeurs instantanées de la déformation axiale afin d'assurer une vitesse de déformation axiale constante. La technique VidéoTraction© peut être utilisée en traction simple, en traction cyclique, en fatigue oligo-cyclique ou en fluage dans une grande plage de température (G'Sell et Hiver (2001), G'Sell et al. (2002), Hiver et al. (2001), Bai et Wang (2003)).

Toutefois, Jeanromain (2005) a démontré par éléments finis que la distribution de déformation dans la section d'une éprouvette de PMMA n'est pas homogène au cours de la déformation en traction uniaxiale. Dès lors, l'hypothèse d'isotropie transverse n'est pas applicable. Dans le cas du PE, il importera de quantifier ce phénomène d'hétérogénéité des déformations qui est une source d'erreur probable sur la variation de volume. Nous continuons l'étude en considérant que les déformations transverses sont égales par symétrie.

Les essais mécaniques sont réalisés sur une machine de traction universelle hydraulique MTS 810 dans laquelle on place l'éprouvette marquée (figure II.2.3). On illumine les taches

fluorescentes à l'aide d'une lampe à rayonnement ultraviolet, tandis qu'une camera CCD de résolution 800×600 pixels, placée de manière juxtaposée à la lampe, suit l'évolution en temps réel des sept taches. Le signal de la camera est traité à une cadence maximale de 50 images par seconde par un micro-ordinateur équipé d'une carte d'acquisition d'images Genesis de MATROX et d'une carte de conversion analogique - digitale NATIONAL INSTRUMENT (Hiver et al. (2001)).

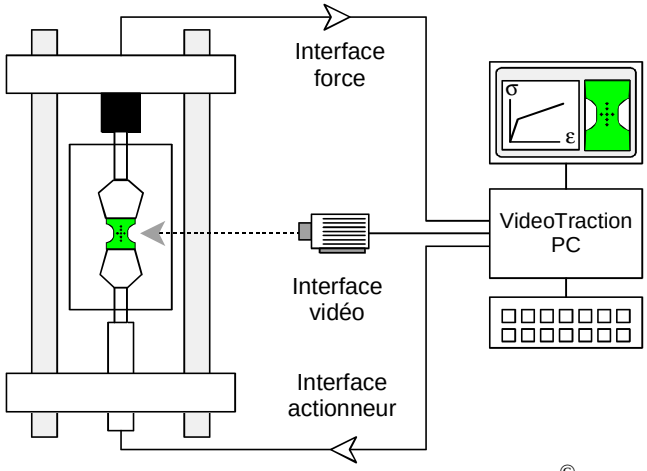


Figure II.2.3 : Dispositif expérimental de la VidéoTraction© (G'Sell et al. (2002))

Le système d'analyse repère le barycentre de chaque tache et par conséquent, la variation de la distance entre chaque marqueur suivant les deux directions. On a ainsi accès à la déformation entre chaque marqueur successif (figure II.2.2). Lors d'un essai de traction, le logiciel analyse et enregistre en permanence les données suivantes :

- la force axiale appliquée

- le temps

- le milieu du segment séparant le barycentre de deux taches voisines (A-B, B-C, C-D et D-E), ainsi que le barycentre des trois taches transverses (F, G, H) (figure II.2.2)

- les déformations axiales partielles relatives aux zones AB, BC, CD et DE selon les relations suivantes :

$$\varepsilon_{33}^{AB} = \ln\left(\frac{AB}{A_oB_o}\right),\quad \varepsilon_{33}^{BC} = \ln\left(\frac{BC}{B_oC_o}\right),\quad \varepsilon_{33}^{CD} = \ln\left(\frac{CD}{C_oD_o}\right),\quad \varepsilon_{33}^{DE} = \ln\left(\frac{DE}{D_oE_o}\right) \qquad \text{II-2}$$

où AB, A_oB_o, BC, B_oC_o, etc… représentent les distances entre les barycentres des taches respectives après et avant déformation.

- la déformation axiale au niveau de la zone FCG à un instant t donné par interpolation polynomiale de degré 5 des déformations axiales partielles (figure II.2.4) :

$$\varepsilon_{33} = [\text{interpolation de } \varepsilon_{33}^{AB}, \varepsilon_{33}^{BC}, \varepsilon_{33}^{CD}, \varepsilon_{33}^{DE}]\ x_{33\,(FCG)} \qquad \text{II-3}$$

- les déformations transverses dans la même zone FCG supposées symétriques :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{1}{2}\left[\ln\left(\frac{FC}{F_oC_o}\right) + \ln\left(\frac{CG}{C_oG_o}\right)\right] \qquad \text{II-4}$$

- la déformation volumique :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \qquad \text{II-5}$$

- la contrainte vraie axiale (contrainte de Cauchy) qui prend en compte la réduction de section de l'éprouvette :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0}\exp(-2\varepsilon_{11}) \qquad \text{II-6}$$

On obtient donc la variation de la contrainte vraie et de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie.

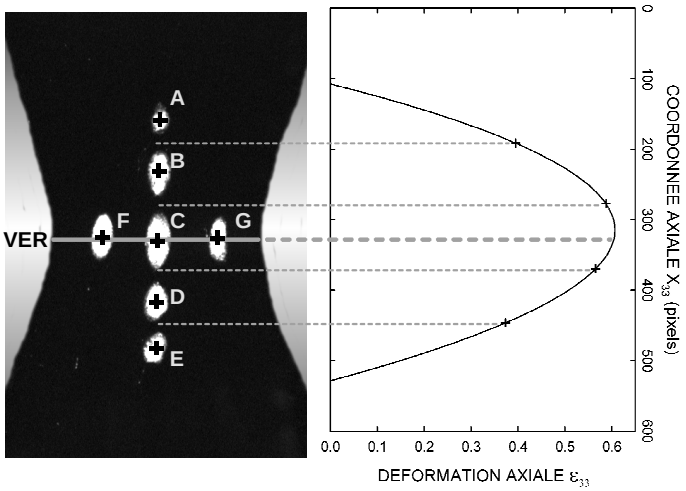


Figure II.2.4 : Principe schématique de la méthode à sept taches (G'Sell et al. (2002))

La corrélation entre l'évolution des marqueurs et l'évolution de la déformation axiale est montrée à la figure II.2.5. Dans cet exemple, les marqueurs sont appliqués sur une éprouvette de PE4 déformée en traction à 23 °C et 5.10^{-3} s^{-1}. Au cours de la déformation, on observe clairement une localisation de la déformation au centre du système de marqueurs à partir d'une déformation ε_{33} = 0,6 (système 2) où se forme la striction. Ce phénomène illustre clairement l'intérêt de réaliser une interpolation des déformations axiales pour accéder à la

déformation axiale du VER. Cette localisation de la déformation s'intensifie puis, à partir d'une déformation de 1,5 (système 5), la déformation s'homogénéise. L'évolution de la morphologie des marqueurs transversaux est homogène au cours de la déformation.

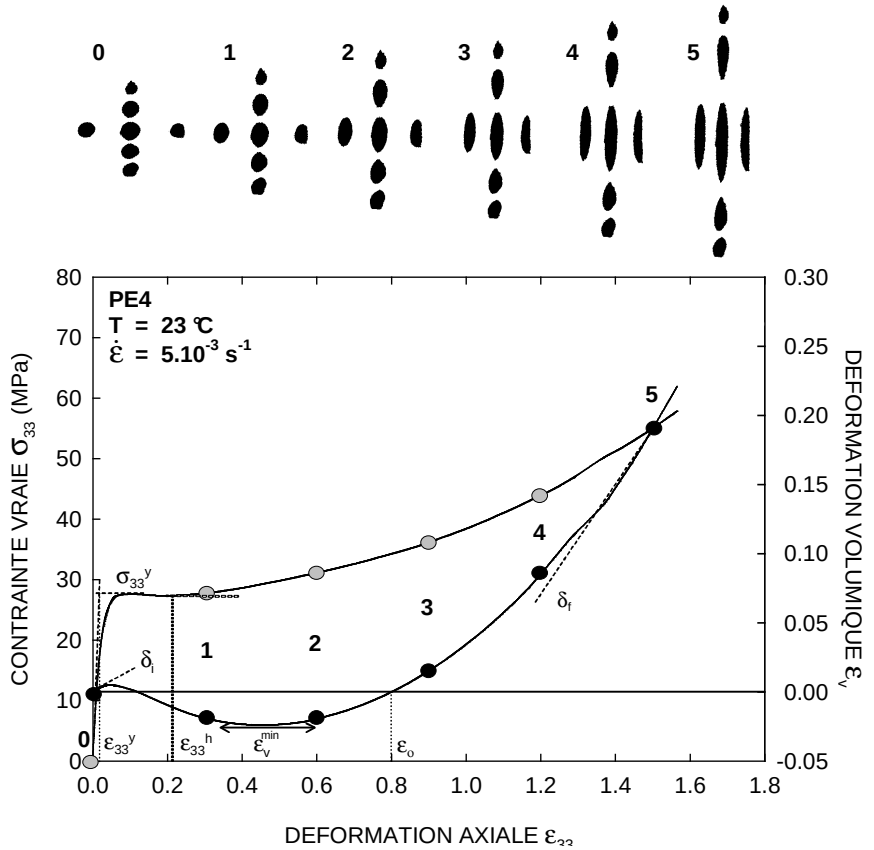


Figure II.2.5 : Essai de traction uniaxiale réalisé sur le PE4 avec évolution des marqueurs

II.2.1.3 Caractéristiques du comportement mécanique et volumique

Les courbes de la figure II.2.5 représentent l'évolution de la contrainte vraie et de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie du PE4 déformé en traction à la température de 23 °C et sous la vitesse de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1}. Les paramètres caractérisant les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ sont définis dans le tableau II.2.1. A partir de la courbe $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$, on détermine la limite élastique σ_{33}^y et la déformation limite ε_{33}^y comme l'intersection entre la tangente initiale et la tangente du plateau de la courbe. Dans cet exemple, la limite élastique correspond à une contrainte σ_{33}^y = 27,45 MPa et à une déformation vraie ε_{33}^y = 0,02. Par conséquent, le module d'Young E = σ_{33}^y / ε_{33}^y est égal à 1 372 MPa. En outre, le point d'inflexion ε_{33}^h = 0,22 entre la courbe $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et le plateau du stade plastique caractérise le début du stade de durcissement. L'évolution de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ comporte trois stades décrits par différents paramètres :

- un stade élastique où la variation de volume est reliée au coefficient de Poisson ν (relation I-14). La pente initiale de la courbe $\delta_i = (1-2\nu)$ vaut 0,186, par conséquent le coefficient de Poisson est égal à 0,407. Ensuite, jusqu'au stade suivant de la déformation, ce coefficient tend vers 0,5 (pas de changement de volume) car la pente de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ tend vers 0.

- un stade plastique initial caractérisé par une diminution de volume entraînant un processus de compaction du VER. La compaction maximale correspond à une déformation volumique ε_v^{min} égale à -0,024.

- un stade plastique final débutant à partir d'une déformation vraie $\varepsilon_{33} = 0,47$ caractérisé par une augmentation progressive du volume du VER en fonction de la déformation. Ainsi, la variation volumique redevient nulle à une déformation $\varepsilon_o = 0,8$ et la fin de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ se caractérise par une pente finale δ_f égale à 0,429.

Tableau II.2.1 : Paramètres décrivant les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$

Paramètre	Définition
σ_{33}^y	contrainte au seuil plastique
ε_{33}^y	déformation au seuil plastique
E	module d'Young $\sigma_{33}^y / \varepsilon_{33}^y$
ε_{33}^h	début du durcissement plastique (point d'inflexion entre la courbe $\sigma_{33(\varepsilon_{33})}$ et le plateau du stade plastique)
δ_i	pente initiale de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$
ν	coefficient de Poisson $(1 - \delta_i)/2$
ε_v^{min}	compaction maximale de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$
ε_o	déformation nulle après l'effet de compaction
δ_f	pente finale de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$

II.2.1.4 Influence de la géométrie des éprouvettes et des marqueurs

Il n'est pas recommandé, pour les essais mécaniques avec le système VidéoTraction©, d'utiliser des éprouvettes normalisées de type ISO R527 (norme française AFNOR NF T 51-034); dont l'épaisseur mesure 4 mm et la largeur utile 10 mm. En effet, la grande différence de ces deux dimensions tend à induire une asymétrie transverse significative au cours de la déformation plastique. C'est pourquoi, nous avons choisi de travailler avec des

sections de dimension 6,8 × 6 mm ou 6,8 × 4 mm selon les grades employés. Ces sections ne sont pas tout à fait carrées par conséquent, une quantification de l'erreur commise sur la déformation transverse ε_{22} sera effectuée. L'utilisation d'éprouvette de différentes épaisseurs pose le problème de l'influence de la géométrie des éprouvettes sur le comportement mécanique afin de comparer les propriétés de matériaux ayant des éprouvettes d'épaisseurs différentes. De plus, d'un point de vue fondamental, si les mécanismes de la variation volumique commencent à être finement quantifiés, il n'existe aucune corrélation entre ces mécanismes et la géométrie des éprouvettes comme dans le cas d'essais mécaniques effectués avec des éprouvettes cylindriques (Wu et Brown (1977)) ou le cas des essais de résistance à la fracture réalisés avec des éprouvettes pré-entallées (Che et al. (1997)). Ainsi, nous étudions l'effet de l'espacement des marqueurs axiaux et transversaux (Δd_{ma} et Δd_{mt}) et l'influence des dimensions des éprouvettes (épaisseur e, largeur l, rayon de courbure r_c) sur les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$. Lorsqu'un paramètre géométrique varie, les autres caractéristiques ne sont pas modifiées et sont celles décrites dans le paragraphe II.2.1.1 (e = 6 mm, l = 6,8 mm, r_c = 15 mm, Δd_{ma} = 5 mm et Δd_{mt} = 3,5 mm). L'effet de ces paramètres est étudié sur le PE1 sollicité en traction à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation constante de 5.10^{-3} s^{-1}.

L'effet de la configuration des marqueurs sur le comportement mécanique du PE1 est montré à la figure II.2.6. On constate une influence significative de l'espacement des marqueurs axiaux sur la contrainte et la déformation volumique du matériau. En effet, lorsque Δd_{ma} passe de 5 à 7 mm, le durcissement plastique augmente d'intensité, ainsi que le phénomène de compaction. La position transversale des taches, quant à elle, n'a pas d'influence significative sur le comportement plastique. En revanche, elle modifie également la variation de volume du matériau. Des marqueurs transversaux trop espacés conduisent à une amplification de l'effet de compaction et à un retardement de la dilatation finale. Ainsi, lorsque Δd_{mt} passe de 1,5 à 6 mm, ε_v^{min} évolue de 0 à -0,085, tandis que ε_o passe de 0,4 à 1,51.

L'influence des dimensions de l'éprouvette sur le comportement mécanique du PE1 est représentée à la figure II.2.7. Lorsque l'épaisseur e diminue de 6 à 2 mm ou lorsque la largeur l augmente de 4,8 à 8,4 mm, le seuil plastique n'évolue pas, l'amplitude du durcissement plastique diminue et le phénomène de compaction est de moins en moins prononcé, donc le processus de dilatation a lieu plus rapidement. Quand le rayon de courbure r_c augmente de 6 à 30 mm, la limite élastique σ_{33}^y diminue. Parallèlement, au niveau de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$, nous

n'observons pas de changement entre 6 et 15 mm, puis lorsque r_c passe de 6 à 30 mm, ε_v^{min} diminue et ε_o augmente.

La disposition des marqueurs et la morphologie de l'éprouvette influencent de manière importante les mesures des déformations, et jouent donc un rôle fondamental sur le comportement mécanique et la variation volumique. Ces phénomènes seront discutés ultérieurement dans cette étude où l'on vérifiera la réalité des mesures de la variation de volume avec la configuration d'éprouvette habituellement utilisée (e = 6 mm, l = 6,8 mm, r_c = 15 mm, Δd_{ma} = 5 mm et Δd_{mt} = 3,5 mm). Toutefois, ne pouvant comparer dans tous les cas la variation de volume des matériaux en fonction de la géométrie des éprouvettes, nous préparons spécialement des éprouvettes de 4 mm d'épaisseur à partir de tous les matériaux PE0 à PE5. Nous présentons plus loin ces résultats.

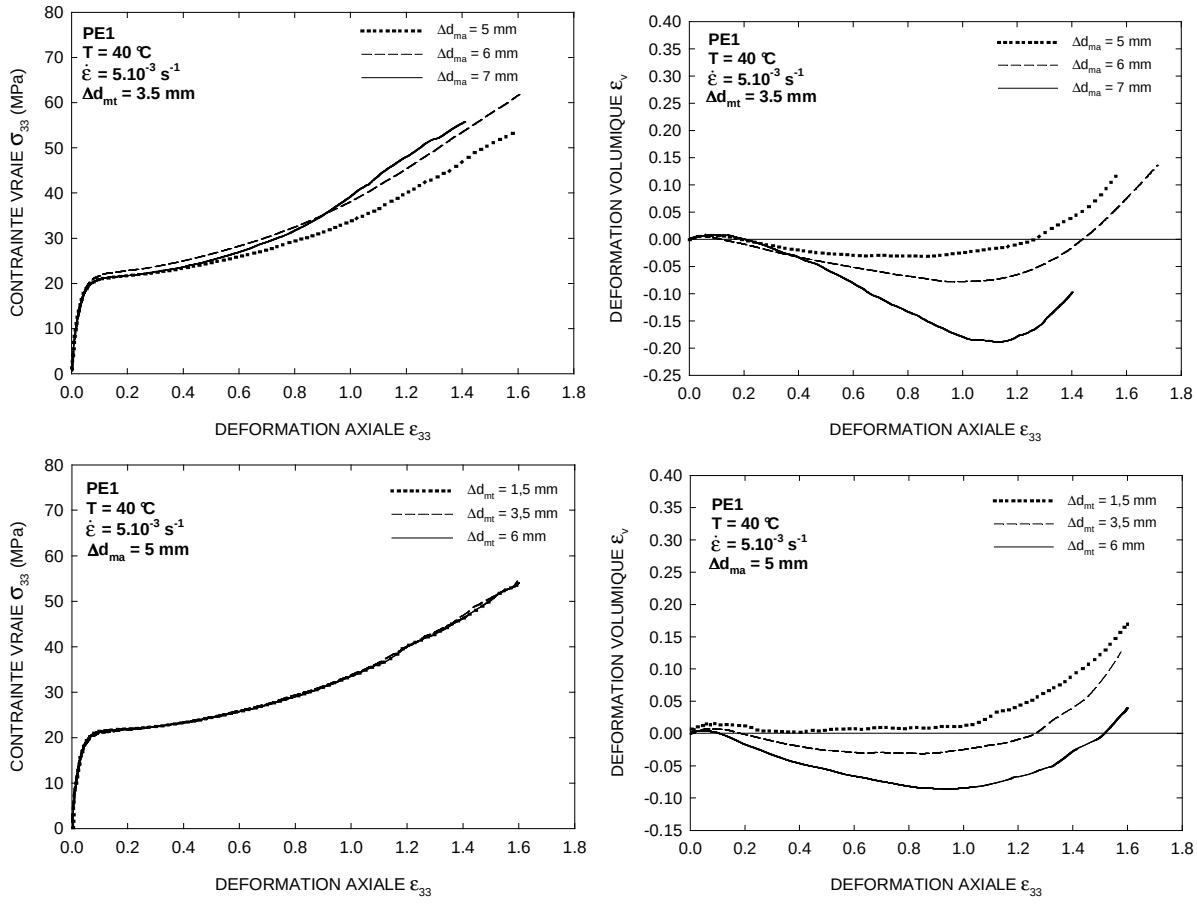


Figure II.2.6 : Effet de l'espacement entre les marqueurs axiaux et transversaux (Δd_{ma} et Δd_{mt}) sur le comportement mécanique du PE1 déformé en traction à 40 °C et sous 5.10^{-3} s^{-1} (Paramètres inchangés : e = 6 mm, l = 6,8 mm et r_c = 15 mm)

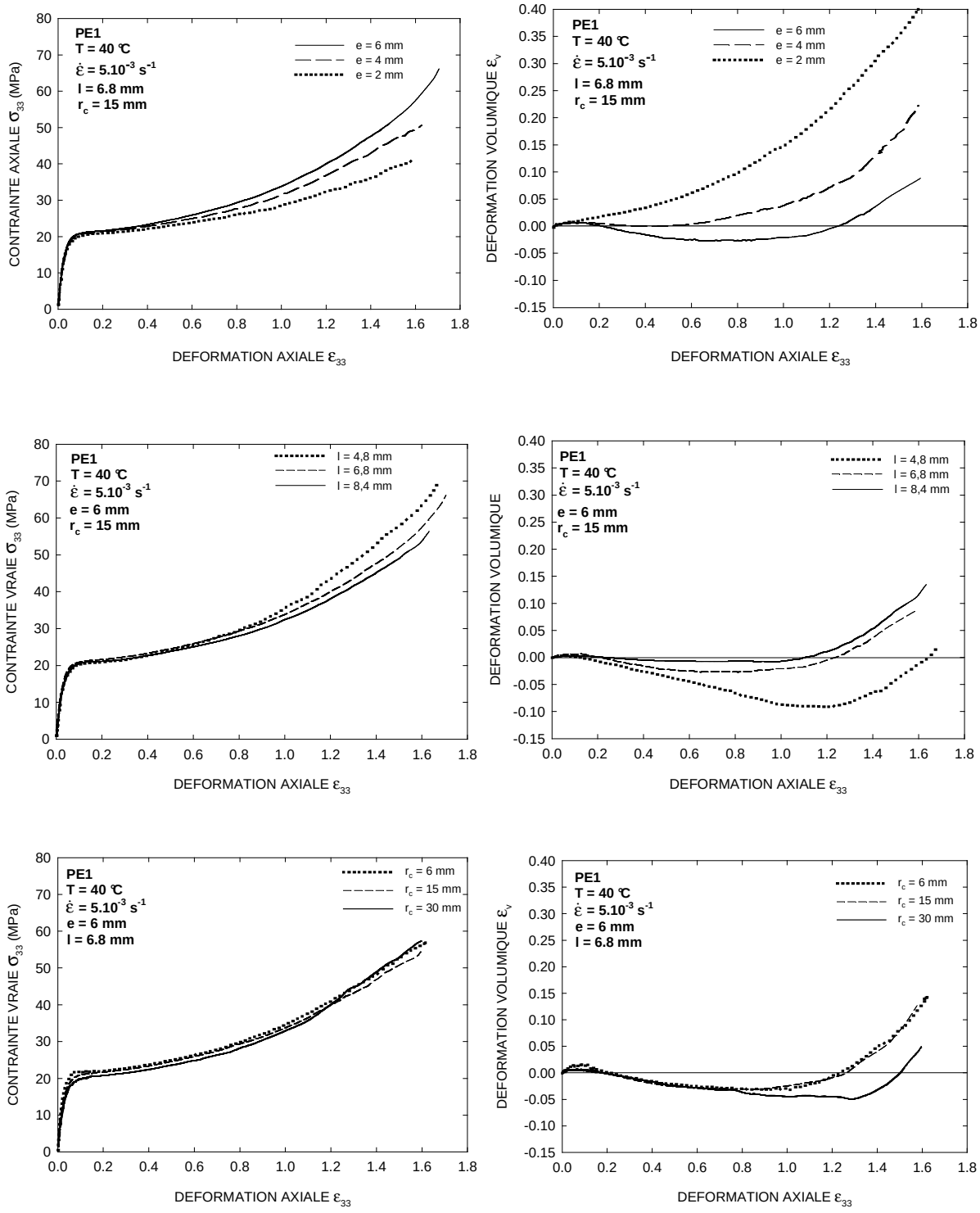


Figure II.2.7 : Effet de l'épaisseur e, de la largeur l et du rayon de courbure r_c des éprouvettes sur le comportement mécanique du PE1 déformé en traction à 40 °C et sous 5.10^{-3} s^{-1} (Paramètres inchangés : Δd_{ma} = 5 mm et Δd_{mt} = 3,5 mm)

II.2.2 Microtomographie

La microtomographie est une technique non destructive qui permet d'obtenir la numérisation volumique d'un objet avec une résolution allant de 5 à 100 µm suivant la configuration du dispositif. Cette technique consiste à radiographier par rayons X un objet sous diverses incidences dans une rotation de 360° (figure II.2.8). Un cliché est pris à chaque pas de rotation qui, suivant la précision recherchée, varie d'un quart de degrés à quelques degrés, le système peut donc traiter jusqu'à 1440 images. Après avoir traversé l'objet, les rayons X sont détectés par des écrans à amplification de brillance ou par des écrans plats photosensibles. L'amplitude relevée dépend de la masse volumique de la matière sondée. Ainsi, une région dense absorbe plus de rayons X qu'une région peu dense (cette propriété d'absorption des rayons X est exploitée dans le paragraphe suivant). Les radiographies sont traitées par un système informatique selon un algorithme de reconstruction qui calcule l'intensité réelle de chaque "voxel" de l'objet pour aboutir à une distribution tridimensionnelle de l'intensité. Le nombre de voxels et le nombre de niveaux de gris sont imposés par l'utilisateur. Dans une configuration typique, le volume de reconstruction peut contenir au maximum 1024×1024×1024 voxels, sachant que plus le nombre de voxels est important, plus le temps de reconstruction est long. On peut ainsi visualiser la structure interne d'un matériau contenant plusieurs phases de densités variables. Dans notre étude, l'utilisation de cette technique a pour but de déterminer la distribution des microcavités dans un matériau endommagé. Pour cela, le volume sondé doit être inférieur à la taille de ces microcavités. Cette caractérisation a un caractère exploratoire et est appliquée dans un matériau où la déformation volumique résiduelle est importante.

L'essai de microtomographie a été réalisé par la société DIGISENS (Savoie Technolac, Le Bourget du Lac (73), France). Le rayonnement X utilisé est émis par une tension de 225 kV et une intensité de 100 µA, détecté par un écran à amplification de brillance. Les radiographies sont prises tous les degrés, le système analyse donc 360 images. La résolution obtenue est de 12 µm sur la reconstruction finale. Le matériau caractérisé est le PE5 déformé en traction à la température ambiante sous une vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1}. Le matériau est déformé jusqu'à une déformation de 1,5 puis déchargé et laissé à contrainte nulle pendant trois heures. La déformation résiduelle est $\varepsilon_{33r} = 1,3$, tandis que la déformation volumique résiduelle est $\varepsilon_{vr} = 0,18$.

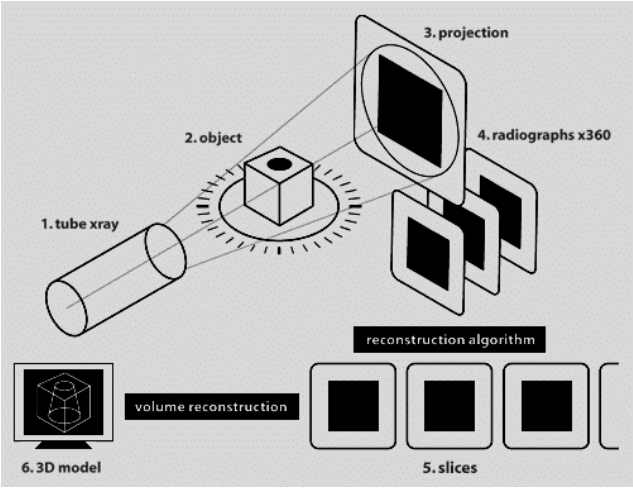


Figure II.2.8 : Principe de la microtomographie (www.digitalscanservice.com, DIGISENS)

II.2.3 Mesure de densité par radiographie

On utilise une technique de radiographie beaucoup plus simple (sans rotation) afin de quantifier la variation volumique résiduelle au sein des matériaux déformés en traction. Lorsqu'une substance est traversée par des rayons X, une certaine quantité de ces rayons est dissipée par diffusion et par éjection d'électrons orbitaux. Ce phénomène est décrit par la relation de Beer-Lambert (II-7) qui dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de sa masse volumique, du coefficient d'absorption du matériau et de la longueur d'onde des rayons X (Kakudo et Kasai (1972)). Si I_o est l'intensité des rayons X incident, l'intensité I des rayons X après passage dans une substance d'épaisseur e (cm) de densité ρ (g/cm^3) est donnée par :

$$I = I_o \exp\left(-\mu \rho e\right) \qquad \text{II-7}$$

où μ, exprimé en cm^2/g, représente le coefficient d'absorption massique du matériau qui dépend de la nature de ces éléments et de la longueur d'onde du rayonnement. Si la formule chimique de la substance est $A_{n_1}B_{n_2}\ldots$, μ est représenté par la relation suivante :

$$\mu = \frac{n_1 a \mu_A + n_2 b \mu_B + \ldots}{n_1 a + n_2 b + \ldots} \qquad \text{II-8}$$

où a, b, … sont les masses atomiques des éléments présents et μ_A, μ_B,… correspondent aux coefficients d'absorption massique des différents éléments pour une longueur d'onde donnée.

Par conséquent, pour une longueur d'onde fixée et pour un matériau non déformé ayant une épaisseur donnée, le rapport entre I et I_o donne accès à la densité du matériau. Si les rayons X traversent un échantillon déformé en traction puis poli de façon à avoir une épaisseur constante e, on récupère une intensité I_{nd} du faisceau transmis par une zone non déformée et une intensité I_d du faisceau transmis par la zone la plus déformée (figure II.2.9). Les intensités I_{nd} et I_d s'expriment chacune en fonction de l'intensité I_o, de l'épaisseur de l'échantillon e, du coefficient d'absorption massique μ et des masses volumiques respectives ρ_{nd} et ρ_d selon la relation suivante :

$$I_{nd} = I_o \exp\left(-\mu \rho_{nd} e\right); I_d = I_o \exp\left(-\mu \rho_d e\right) \qquad \text{II-9}$$

En extrayant les masses volumiques des expressions de I_{nd} et I_d, on obtient :

$$\mu \rho_{nd} e = -\ln\left(I_{nd}/I_o\right); \mu \rho_d e = -\ln\left(I_d/I_o\right) \qquad \text{II-10}$$

D'où, en effectuant le rapport des deux équations II-10 et en prenant le logarithme de ce rapport, nous avons accès à la déformation volumique résiduelle du matériau obtenue par radiographie X $\varepsilon_{vr}{}^{x} = \ln\left(V_d/V_{nd}\right)$:

$$\varepsilon_{vr}{}^{x} = \ln\left(V_d/V_{nd}\right) = \ln\left(\rho_{nd}/\rho_d\right) = \ln\left[\ln\left(I_o/I_{nd}\right)\right] - \ln\left[\ln\left(I_o/I_d\right)\right] \qquad \text{II-11}$$

Le rayonnement X utilisé est produit par un générateur INEL (modèle XRG 3000) muni d'une anode de tungstène. Après essai mécanique, le VER est repéré par une légère entaille puis les échantillons sont polis jusqu'à ce qu'ils aient une épaisseur homogène. Les matériaux à caractériser sont ensuite placés dans le faisceau de rayons X généré par une tension de 10 kV et une intensité de 1 mA pendant quelques secondes (figure II.2.9). Le détecteur des rayons X est une plaque radiographique FUJIFILM de résolution 25 microns qui est numérisée par un scanner adapté (FUJIFILM BAS 5000), puis analysée par le logiciel TINA (Raytest).

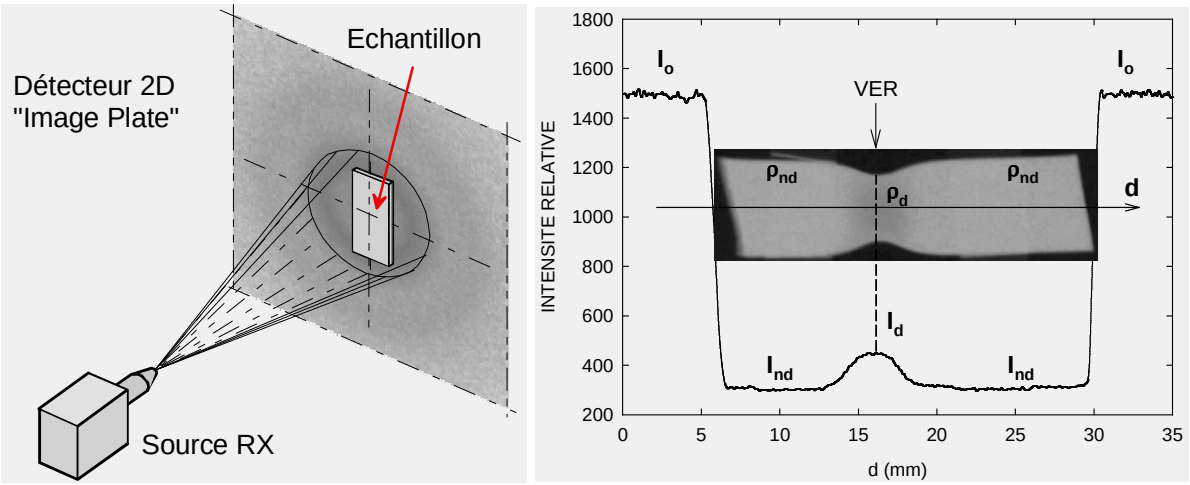


Figure II.2.9 : Radiographie d'un échantillon de PE5 (ε_r = 0,71)
avec intégration en surface de l'intensité transmise suivant l'axe d'investigation d

Nous avons vérifié la précision de notre système à l'aide d'échantillons ayant la même masse volumique ρ mais des épaisseurs e différentes. Ainsi, trois échantillons de PE5 ont été préparé par polissage jusqu'à des épaisseur e_1 = 7,14 mm, e_2 = 4,25 mm et e_3 = 2,53 mm. Si on appelle I_1, I_2 et I_3 les intensités relevées respectivement sur les profils de radiographie des échantillons d'épaisseur e_1, e_2 et e_3 (figure II.2.10), nous obtenons les relations suivantes :

$$I_1 = I_o \exp(-\mu \rho e_1); I_2 = I_o \exp(-\mu \rho e_2); I_3 = I_o \exp(-\mu \rho e_3) \qquad \text{II-12}$$

Par conséquent, le rapport des épaisseurs est exprimé en fonction des intensités relevées :

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{\ln(I_1/I_0)}{\ln(I_2/I_0)} \; ; \; \frac{e_2}{e_3} = \frac{\ln(I_2/I_0)}{\ln(I_3/I_0)} \; ; \; \frac{e_1}{e_3} = \frac{\ln(I_1/I_0)}{\ln(I_3/I_0)} \qquad \text{II-13}$$

Le profil de radiographie des trois échantillons est représenté à la figure II.2.9. Le tableau II.2.2 regroupe les rapports d'épaisseurs obtenus par radiographie et les rapports d'épaisseurs réels. Les mesures d'absorption de rayons X sont bien corrélées avec les rapports réels d'épaisseurs. La marge d'erreur relative est globalement comprise entre 0 et 4 %.

Tableau II.2.2 : Corrélation entre le rapport d'épaisseur réel
et le rapport d'épaisseur déterminé par radiographie

	réel	radiographie	différence (%)
e_1/e_2	1,68	1,62	-3,6
e_2/e_3	1,68	1,69	0,6
e_1/e_3	2,82	2,73	-3,2

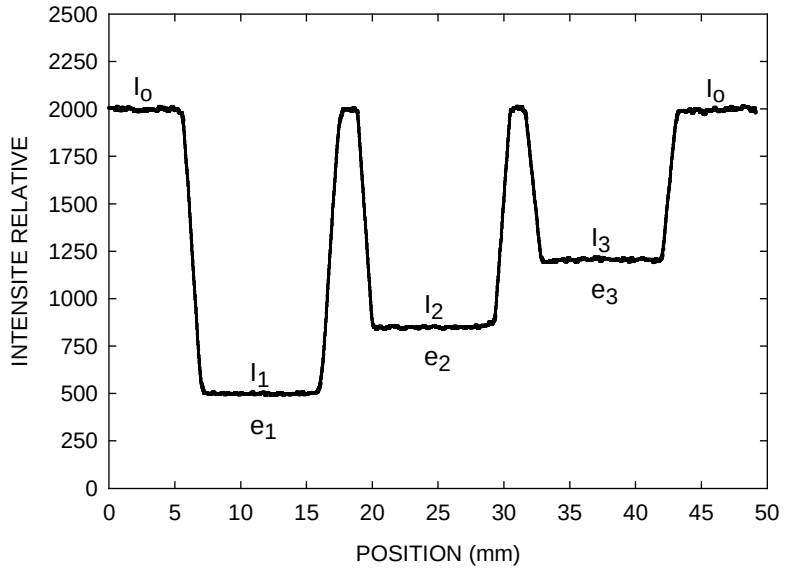


Figure II.2.10 : Radiographie d'échantillons de PE5 à l'état non déformé ayant des épaisseurs e_1 = 7,14, e_2 = 4,25 et e_3 = 2,53 mm

II.2.4 Mesure de densité par pesée hydrostatique

Cette technique de densitométrie repose sur le principe de la poussée d'Archimède. En effet, les échantillons dont on veut déterminer la masse volumique sont pesés successivement dans l'air et dans un liquide de densité obligatoirement inférieure à celle des matériaux à analyser (Zok et Shinozaki (1987), G'Sell et Dahoun (1994)). Le milieu choisi est le méthanol de masse volumique $\rho_{mét}$ = 0,79 g/cm^3 à 23 °C, tandis que l'air à cette même température possède une masse volumique $\rho_{air} = 6{,}47.10^{-4}$ g/cm^3. On mesure la masse de l'échantillon M_1 dans l'air :

$$M_1 = m_{éch} - V_{éch}\,\rho_{air} = V_{éch}\,(\rho_{éch} - \rho_{air}) \qquad \text{II-14}$$

On détermine la masse de l'échantillon et du support de l'échantillon M_2 dans le méthanol :

$$M_2 = m_{éch} - V_{éch}\,\rho_{mét} - V_{sup}\,\rho_{mét} + m_{sup} = m_{éch} + m_{sup} - \rho_{mét}(V_{éch}+V_{sup}) \qquad \text{II-15}$$

On mesure la masse du support de l'échantillon M_3 dans le méthanol :

$$M_3 = -V_{sup}\,\rho_{mét} + m_{sup} = -V_{sup}\,(\rho_{éch} - \rho_{sup}) \qquad \text{II-16}$$

On aboutit au système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} M_1 &= V_{éch}\left(\rho_{éch} - \rho_{air}\right) \\ M_2 &= V_{éch}\left(\rho_{éch} - \rho_{mét}\right) - V_{sup}\,\rho_{mét} + m_{sup} \\ M_3 &= -V_{sup}\left(\rho_{éch} - \rho_{sup}\right) \end{aligned} \qquad \text{II-17}$$

La résolution du système II.17 donne :

$$\rho_{éch} = \frac{M_1\,\rho_{mét} + \left(M_3 - M_2\right)\rho_{air}}{M_1 - M_2 + M_3} \qquad \text{II-18}$$

Le dispositif utilisé est constitué d'une balance METTLER (référence AE 163, précise à 0,01 mg) supportée par des amortisseurs qui assurent sa stabilité mécanique. La balance est placée dans une enceinte régulée en température. Les pesées dans le méthanol sont effectuées à l'aide d'un bécher à double paroi où circule de l'eau régulée à 23 °C. De plus, la masse volumique du méthanol est vérifiée à l'aide d'essais réalisés sur des billes étalons de densité connue. L'erreur absolue obtenue avec ce système sur $\rho_{éch}$ a été estimée à plusieurs reprises (Dahoun (1992), Debes et Berger (1989)) et est d'environ 3.10^{-3} g/cm^3. Trois essais par conditions sont réalisés afin d'obtenir un résultat significatif. Le VER des éprouvettes destinées aux mesures de densité est découpé avec soin, on obtient ainsi des échantillons parallélépipédiques ayant une masse comprise entre 50 et 100 mg. La déformation volumique résiduelle obtenue par pesée hydrostatique $\varepsilon_{vr}^{\,p}$ est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_{vr}^{\,p} = \ln\left(\rho_{éch}^{\,o} / \rho_{éch}\right) \qquad \text{II-19}$$

où $\rho_{éch}^{\,o}$ et $\rho_{éch}$ sont respectivement la densité du matériau à l'état non déformé et la masse volumique du matériau déformé.

II.2.5 Diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X reposent sur la méthode de Debye Scherrer sur film plan en transmission qui est appliquée sur un dispositif commercialisé par la société INEL (figure II.2.11). Le système possède deux modes de détection aux grands angles

(compteur courbe 1D INEL ou film plan 2D FUJIFILM de résolution 25 microns) et un mode de détection aux petits angles (film plan 2D identique à celui utilisé aux grands angles). La tension et l'intensité du générateur produisant le rayonnement X sont respectivement 30 kV et 40 mA. Le rayonnement émis est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 0,1542 nm) qui est sélectionnée par un miroir multicouche parabolique de marque OSMIC puis réglée à l'aide d'un collimateur de 350 µm de diamètre. Les rayons X arrivent normalement à la surface de l'échantillon (d'épaisseur 0,8 mm) où le VER a été préalablement repéré. Un système de visée laser permet d'ajuster le point d'impact des rayons X sur l'échantillon, la région d'intérêt (le VER) est donc positionnée de manière précise. Aux grands angles (figure II.2.11), le film plan est placé à 75 mm de l'échantillon. A partir de ce cliché de diffraction, nous calculons le taux de cristallinité en masse X_{cm} et étudions les propriétés de la phase amorphe. Pour caractériser cette dernière, on relève la position $2\theta_a$ et l'intensité maximale I_a de son halo de diffraction (Salazar et al. (1977), Murphy et al. (1993), Bartczak et al. (1996)). Cette position nous renseigne sur la distance de Bragg d_a des chaînes amorphes en appliquant la loi de Bragg $d_a = \lambda/(2.\sin\theta_a)$ (Fischer et al. (1969), Bartczak et al. (1996)). Aux petits angles, le film est positionné à 835 mm de l'échantillon. Le traitement de ce film nous renseigne sur la taille et la distribution spatiale des lamelles cristallines et/ou des éventuelles microcavités.

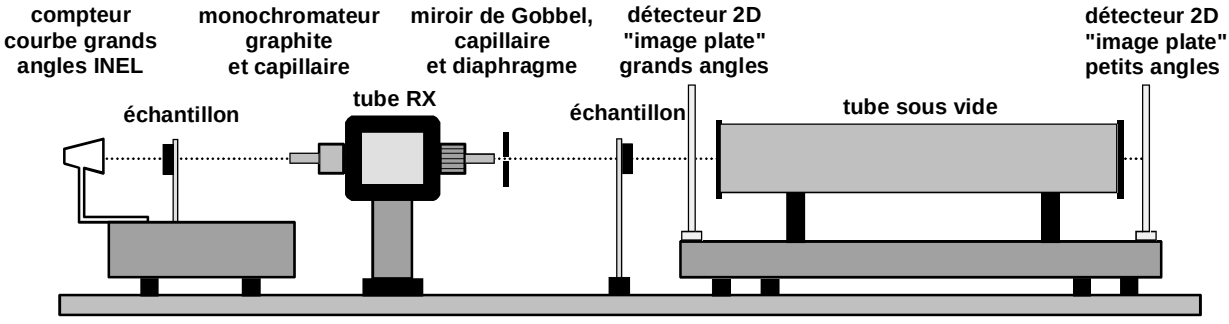


Figure II.2.11 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X

Les films plans sont numérisés à l'aide d'un scanner de marque FUJIFILM (modèle BAS 5000) et sont explorés par le logiciel TINA (Raytest). Puis, les diffractogrammes relevés à l'aide de TINA sont analysés mathématiquement à l'aide du logiciel PEAKFIT (SPSS Inc). Ainsi, l'intensité I_o obtenue est corrigée à l'aide de la relation de Beer-Lambert qui tient compte du volume de matière absorbant en fonction de la position angulaire 2θ :

$$I = I_o \,.\exp\left(\frac{\mu \times e}{\cos(2\theta)}\right) \qquad \text{II-20}$$

Nous prenons un coefficient d'absorption μ = 3,85 cm^{-1} et une épaisseur d'éprouvette e = 0,08 cm.

Sur les clichés obtenus aux grands angles, l'utilisation du logiciel PEAKFIT permet i) d'éliminer l'intensité du fond continu, ii) d'extraire les pics de diffraction et iii) de déterminer le halo amorphe. Les contributions des phases cristallines et amorphes sont modélisées par des fonctions gaussiennes (Galeski et al. (1991), Bartczak et al. (1996)) :

$$I = a_o \,.\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{2\theta - a_1}{a_2}\right)^2\right] \qquad \text{II-21}$$

avec θ l'angle de diffraction, I l'intensité du pic considéré, a_o l'amplitude maximale du pic, a_1 la position angulaire du pic et a_2 la déviation standard. A partir de l'aire des pics identifiés que l'on quantifie à l'aide du logiciel PEAKFIT, nous déduisons le taux de cristallinité en masse X_{cm} d'un matériau à l'état non déformé en divisant l'aire des pics cristallins par l'aire totale de tous les pics (pics cristallins et halo amorphe)(relation I-5).

Lorsque le matériau est à l'état déformé, d_a et X_{cm} varient suivant la direction de mesure qui est matérialisée par l'angle d'inclinaison ϕ. Nous calculons donc une distance de Bragg moyenne des chaînes amorphes $<d_a>$ et un taux de cristallinité moyen $<X_{cm}>$ dans l'espace en fonction de l'état de déformation. Pour cela, on réalise une moyenne pondérée de d_a et X_{cm} dans une sphère selon l'angle ϕ :

$$\langle d_a \rangle = \frac{\int d_a(\phi).I_a(\phi).\sin(\phi).\delta\phi}{\int I_a(\phi).\sin(\phi).\delta\phi} = \frac{\sum_0^{90} d_a(\phi).I_a(\phi).\sin(\phi)}{\sum_0^{90} I_a(\phi).\sin(\phi)} \qquad \text{II-22}$$

$$\langle X_{cm} \rangle = \frac{\int X_{cm}(\phi).\sum I(\phi).\sin(\phi).\delta\phi}{\int \sum I(\phi).\sin(\phi).\delta\phi} = \frac{\sum_0^{90} X_{cm}(\phi).\sum I(\phi).\sin(\phi)}{\sum_0^{90} \sum I(\phi).\sin(\phi)} \qquad \text{II-23}$$

où, pour un angle ϕ donné, $I_a(\phi)$ représente l'intensité maximale du halo de diffusion de la phase amorphe, $d_a(\phi)$ est la distance de Bragg de la phase amorphe, $\sum I(\phi)$ correspond à la somme des intensités de tous les pics (cristallins et amorphe) et X_{cm} est le taux de cristallinité

en masse. Ces deux intégrales (relations II-22 et II-23) sont transformées en sommes discrètes de ϕ = 0 à 90 ° (car les échantillons sont déformés en traction uniaxiale) et nous effectuons les calculs à partir de profils relevés tous les dix degrés.

Nous déterminons également les fonctions d'orientation de Hermans f de la phase cristalline et de la phase amorphe (Glenz et Peterlin (1971), Kakudo et Kasai (1972), Haudin (1977)). Cette fonction varie de -0,5 (orientation perpendiculaire à la direction considérée) à 1 (orientation parallèle à la direction considérée). En outre, la valeur 0 met en évidence une orientation aléatoire dans l'espace. Pour un état de déformation donné, la fonction de Hermans d'un plan cristallin d'indices de Miller (hkl) par rapport à l'axe z (l'axe de traction de l'éprouvette) est donnée par l'équation suivante :

$$f_{hkl,z} = \frac{3\left\langle \cos^2 \rho_{hkl,z} \right\rangle - 1}{2} \qquad \text{II-24}$$

où $\rho_{hkl,z}$ représente l'angle entre la normale aux plans (hkl) et l'axe z. Afin d'accéder à l'orientation des axes de la maille cristalline, nous considérons les plans $(200)_o$ et $(020)_o$. Dès lors, l'orientation de l'axe a ($f_{a,z}$) et de l'axe b ($f_{b,z}$) correspondent respectivement aux fonctions $f_{200,z}$ et $f_{020,z}$. La fonction $f_{c,z}$, quant à elle, se calcule à partir de la relation II-25 :

$$f_{c,z} = \frac{3\left(1 - \left\langle \cos^2 \rho_{200,z} \right\rangle - \left\langle \cos^2 \rho_{020,z} \right\rangle\right) - 1}{2} = 1 - f_{a,z} - f_{b,z} \qquad \text{II-25}$$

Le paramètre $\left\langle \cos^2 \rho_{hkl,z} \right\rangle$ est donné par l'expression suivante :

$$\left\langle \cos^2 \rho_{hkl,z} \right\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} . \cos^2 \phi . \sin \phi . \delta\phi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} . \sin \phi . \delta\phi} \qquad \text{II-26}$$

où I_{hkl} représente l'intensité maximale diffractée par les plans de type (hkl) pour un angle ϕ donné. Tout comme pour le calcul de $<d_a>$ et $<X_{cm}>$, la relation II-26 est transformée en une somme discrète de ϕ = 0 à 90 ° en prenant des profils tous les dix degrés :

$$\left\langle \cos^2 \rho_{hkl,z} \right\rangle = \frac{\sum_0^{90°} I_{hkl}.\cos^2\phi.\sin\phi.\delta\phi}{\sum_0^{90°} I_{hkl}.\sin\phi.\delta\phi} \qquad \text{II-27}$$

L'orientation de la phase amorphe est caractérisée par l'angle $\rho_{am,z}$ entre la direction des chaînes et l'axe de sollicitation z. Le cosinus de cet angle est donné par l'expression suivante :

$$\left\langle \cos^2 \rho_{am,z} \right\rangle = \frac{\sum_0^{90°} I_a.\cos^2\phi.\sin\phi.\delta\phi}{\sum_0^{90°} I_a.\sin\phi.\delta\phi} \qquad \text{II-28}$$

où I_a est l'intensité maximale du halo amorphe. La fonction d'orientation des chaînes amorphes $f_{am,z}$ s'écrit alors :

$$f_{am,z} = \frac{3\left\langle \cos^2 \rho_{am,z} \right\rangle - 1}{2} \qquad \text{II-29}$$

Comme nous ne nous intéressons qu'aux processus d'orientation suivant l'axe z, nous notons les différentes fonctions d'orientation f_a, f_b, f_c et f_{am}.

En outre, la largeur à mi-hauteur des pics cristallins est reliée à la taille des lamelles cristallines d'après la relation de Scherrer :

$$l_{hkl} = \frac{0{,}9.\lambda}{\Delta 2\theta.\cos\theta} \qquad \text{II-30}$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée, $\Delta 2\theta$ est la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) considéré (à ne pas confondre avec le paramètre a_2 de la relation II-21), θ est le demi angle de diffraction des plans (hkl) considérés et l_{hkl} représente la dimension du cristal dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) (Kakudo et Kasai (1972), Castagnet (1998)). Dans le polyéthylène, l'épaisseur des lamelles cristallines est obtenue à partir des plans de type (00l), alors que les dimensions latérales des lamelles sont déterminées en considérant les plans de type (0k0) ou (h00).

Les diffractogrammes relevés sur les clichés acquis aux petits angles sont décomposés à l'aide de PEAKFIT afin de déterminer le pic correspondant à la contribution de la structure lamellaire. Puis, l'intensité I de ce pic de est corrigée selon la correction de Lorentz (Butler et al. (1995) et (1998)). Cette dernière consiste à multiplier l'intensité I par q^2 où q est le vecteur d'onde qui est donné par la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi.\sin\theta}{\lambda} \qquad \text{II-31}$$

Ainsi, on représente l'évolution de $I.q^2$ en fonction du vecteur d'onde q (graphe de Guinier). La position q de ce pic de diffraction nous donne accès à la longue période l_p qui égale à $2\pi/q$. Enfin, l'intensité du diffractogramme est réduite en la divisant par son amplitude Iq^2 maximale.

II.2.6 Microscopie électronique à balayage

On réalise deux types d'observation de la microstructure du polyéthylène par microscopie électronique à balayage : i) une étude au cœur des différents grades sur des échantillons polis jusqu'à leur centre et attaqués chimiquement et ii) une investigation de la morphologie des matériaux après rupture cryogénique des échantillons.

L'attaque chimique consiste à éliminer préférentiellement et superficiellement la phase amorphe présente entre les lamelles cristallines créant ainsi un contraste topographique nécessaire en microscopie électronique à balayage. La solution d'attaque chimique a été mise au point par Olley et al. (1979) puis améliorée par Olley et Basset (1982). Elle est constituée d'acide sulfurique concentré H2SO4 (98 %), d'acide orthophosphorique H3PO4 pur (85 %) et de permanganate de potassium KMnO4, dont les proportions sont données dans le tableau II.2.3. Ce mélange produit la substance active O3MnOSO3H, tandis que l'acide orthophosphorique permet d'éliminer les artefacts se formant à la surface du polyéthylène durant l'attaque. Avant de réaliser le mélange, les bouteilles d'acide sont placées au réfrigérateur pendant 1 heure. Puis, on verse lentement et sous agitation l'acide orthophosphorique dans un bêcher contenant l'acide sulfurique. Lorsque ce mélange est froid, on introduit la poudre de KMnO4. Enfin, on suspend l'échantillon dans la solution d'attaque pendant 18 heures avec une agitation très lente. Une fois l'attaque chimique terminée, on effectue un rinçage méthodique pour éliminer les produits de l'attaque. Il se déroule de la façon suivante :

- rinçage dans une solution refroidie de H2SO4 diluée 8 fois
- rinçage à l'eau distillée dans un bac à ultrasons
- rinçage au peroxyde d'hydrogène H2O2
- rinçage à l'eau distillée dans un bac à ultrasons
- rinçage au méthanol
- séchage

Tableau II.2.3 : Composition de la solution d'attaque chimique

Composants	% Massique	% Volumique	ρ (g/cm^3)	V (mL) pour 120 mL	m (g) pour 120 mL
H_2SO_4	65,8	65	1,83	78	-
H_3PO_4	32,9	35	1,7	42	-
$KMnO_4$	1,3	-	-	-	2,81

La rupture cryogénique est une autre manière de révéler la morphologie et les défauts du PE. Les échantillons sont préalablement entaillés au centre de leur section puis sont plongés dans de l'azote liquide pendant 10 minutes. Ensuite, à l'aide d'un marteau on frappe d'un coup sec un petit couteau placé sur l'entaille afin d'obtenir un faciès de rupture fragile du matériau parallèlement à l'axe de l'échantillon (figure II.2.12). La cassure se produit par un amorçage de multiples microfractures puis par une propagation rapide de ces dernières (Kausch (1978), Brough et al. (2004)).

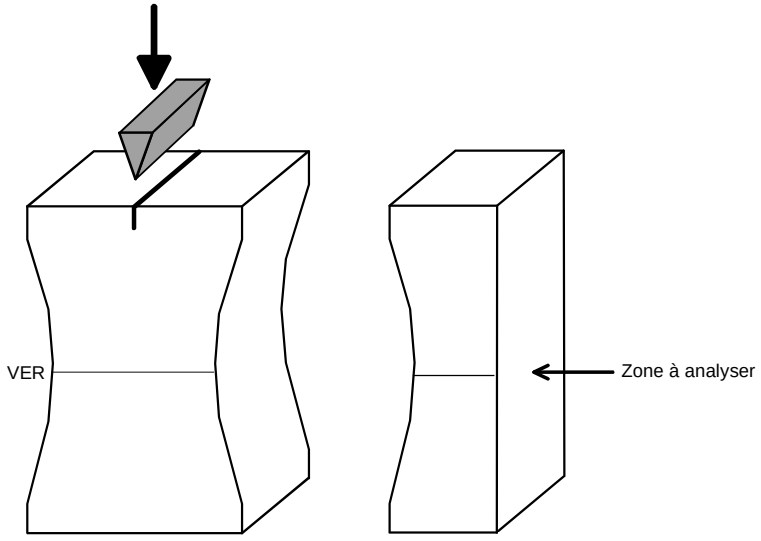


Figure II.2.12 : Fracture d'une éprouvette refroidie à l'azote liquide

Afin de rendre la surface des échantillons conductrice et faciliter ainsi l'observation au microscope électronique à balayage, on effectue un dépôt sous vide d'une fine couche d'or sur les échantillons à l'aide du métalliseur EMSCOPE modèle SC-500. Cet appareil est utilisé avec une intensité de 20 mA et un temps de dépôt de 2 minutes. Les investigations sont réalisées au centre du VER à l'aide du microscope électronique à balayage PHILIPS FEG XL 30 à émission de champ.

II.3 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les propriétés chimiques et physiques des six grades de PE, de l'architecture macromoléculaire à la superstructure semi-cristalline. La connaissance des paramètres microstructuraux comme la masse moléculaire, le taux de cristallinité ou l'épaisseur des lamelles cristallines nous permettra de déceler une éventuelle corrélation entre ces caractéristiques et la variation volumique des matériaux. De plus, nous avons décrit en détail la technique VidéoTraction© qui nous donne accès au comportement mécanique en traction et en fluage, incluant la variation volumique. La morphologie des éprouvettes et la disposition des marqueurs ont une profonde incidence sur les courbes mécaniques. Il importera dans la suite de l'étude de vérifier l'exactitude des effets observés avec la configuration d'éprouvette utilisée et de comprendre l'influence de la configuration des éprouvettes sur les micromécanismes de déformation. La radiographie X et la pesée hydrostatique, que l'on a finement décrites dans cette partie, nous permettrons de vérifier les phénomènes de variation de volume relevés avec le système vidéométrique. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage sont deux techniques de caractérisation microstructurale fiables et riches en informations pour l'étude des micromécanismes de déformation plastique et volumique, il nous a donc paru essentiel de les exposer ici.

CHAPITRE III :

Comportement macroscopique global

Au début de ce chapitre, nous mettons en évidence l'effet des conditions expérimentales sur le comportement mécanique du polyéthylène sollicité en traction et en fluage, à l'aide du dispositif VidéoTraction©. Ensuite, nous comparons les mesures de variation de volume obtenues en traction en caractérisant différents états de déformation par les techniques de densitométrie décrites dans le chapitre précédent. Ces caractérisations étant post mortem, il est fondamental de connaître les états résiduels en suivant l'évolution des paramètres mécaniques au cours des stades de déchargement et de recouvrance. Enfin, les courbes expérimentales des essais de traction sont modélisées et confrontées aux lois de comportement du fluage sur la base d'une équation d'état de plasticité.

III.1 ESSAIS DE TRACTION

III.1.1 Comportement sous chargement monotone

III.1.1.1 Matériau PE5

Effet de la vitesse de déformation

La figure III.1.1 représente l'évolution de la contrainte vraie et de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie du PE5 déformé en traction. Ces essais sont réalisés à la température de 23 °C et sous différentes vitesses de déformation. Les paramètres mécaniques décrivant ces courbes (σ_{33}^{y}, ε_{33}^{y}, E, ε_{33}^{h}, δ_i, ν, ε_v^{min}, ε_o et δ_f), définis dans le tableau II.2.1, sont regroupés dans le tableau III.1.1. A la vitesse de déformation 5.10^{-5} s^{-1}, les essais mécaniques ne parviennent pas jusqu'à leur terme car on assiste à un phénomène de rupture prématurée des éprouvettes aux alentours de la déformation axiale ε_{33} = 0,6. Les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ sont représentatives du comportement en traction des polymères semi-cristallins déformés au dessus de T_g (paragraphe I.2.2.1). Effectivement, on observe un stade viscoélastique où la contrainte augmente fortement, un stade plastique initial où la contrainte varie peu ("plateau" de la courbe) et un stade plastique final caractérisé par une augmentation de la contrainte (stade de durcissement). Lorsque la vitesse de déformation augmente, le seuil plastique augmente en contrainte et diminue en déformation. En effet, pour les vitesses de déformation 5.10^{-5} s^{-1} et 5.10^{-3} s^{-1}, les limites élastiques sont repérées respectivement par les couples (σ_{33}^{y}, ε_{33}^{y}) suivants : (21,6 MPa ; 0,028) et (32,5 MPa ; 0,020). Par conséquent, le module d'Young passe de 771 MPa à 1 625 MPa. Le stade plastique est également affecté par la vitesse de déformation. On constate ainsi que lorsque $\dot{\varepsilon}$ augmente, le plateau initial du stade plastique est de plus en plus long, retardant alors le stade de durcissement final. Cet effet est caractérisé par une augmentation du paramètre ε_{33}^{h} qui évolue de 0,30 à 0,53 lorsque la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ passe de 1.10^{-4} s^{-1} à 5.10^{-3} s^{-1}.

L'évolution de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale est très affectée par la vitesse de déformation. Toutes les courbes se caractérisent par une expansion initiale d'origine élastique comme l'ont observé de précédents auteurs sur de nombreux polymères sollicités en traction (paragraphe I.3.2.3). Lorsque la vitesse de déformation croît, la pente initiale δ_i de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ augmente, donc le coefficient de Poisson ν diminue. Dans le domaine de déformation plastique, pour les faibles vitesses de déformation, nous observons la même allure de courbe que pour l'essai modèle décrit dans le chapitre précédent (paragraphe II.2.1.3) où un effet de compaction suivi d'un processus de dilatation est observé.

Lorsque la vitesse de déformation augmente, le phénomène de compaction diminue d'intensité et par conséquent, le processus de dilatation a lieu de plus en plus tôt en déformation. Ce phénomène se traduit par la disparition des paramètres ε_v^{min} et ε_o à partir de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 1.10^{-3}$ s^{-1}. En outre, la pente finale δ_f de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ diminue avec la vitesse de déformation. L'effet de compaction maximale se traduit par le paramètre ε_v^{min} = -0,039 relevé à la vitesse de déformation de 5.10^{-5} s^{-1}, tandis que le phénomène de dilatation le plus marqué correspond à ε_v = 0,33 pour ε_{33} = 1,5 obtenu sous une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}.

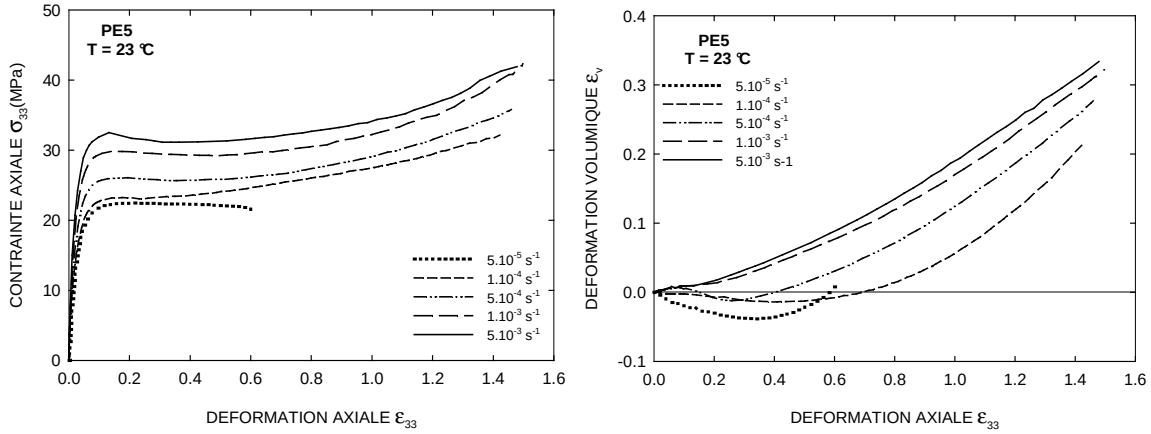


Figure III.1.1 : Influence de la vitesse de déformation sur les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ du PE5 déformé en traction à 23 °C

Effet de la température

L'influence de la température sur le comportement mécanique du PE5 sollicité en traction est représentée à la figure III.1.2. Dans cette dernière, on observe l'évolution de la contrainte vraie et de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie de ce matériau déformé sous la vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1} à différentes températures. Les paramètres décrivant ces courbes sont donnés dans le tableau III.1.1. Les essais réalisés à 80 et 110 °C n'ont pas été menés jusqu'à leur terme en raison d'un phénomène de rupture des marqueurs fluorescents. Lorsque la température augmente de 23 à 110 °C, on note une diminution de σ_{33}^y qui évolue de 30 à 6,9 MPa et une augmentation de ε_{33}^y qui passe de 0,022 à 0,049, d'où une diminution de E de 1 364 à 140 MPa. De plus, le stade plastique des courbes est modifié par la température, le stade de durcissement final débutant plus tôt à haute température. Ce phénomène est caractérisé par le paramètre ε_{33}^h qui varie de 0,48 à 0,10 lorsque T passe de 23 à 110 °C.

Les courbes déformation volumique – déformation axiale sont très sensibles à la température T de l'essai mécanique. En effet, lorsque celle-ci augmente, la pente initiale δ_i de

la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ diminue, donc le coefficient de Poisson ν augmente. On constate ainsi que ce coefficient évolue de 0,412 pour 23 °C à 0,450 pour 110 °C. A part pour les deux températures les plus élevées, l'augmentation de la température provoque le même effet que la diminution de vitesse dans le domaine plastique : on remarque l'apparition d'un processus de compaction de plus en plus marqué quand la température croît et un retard du phénomène de dilatation finale (ε_v^{min} diminue et ε_o augmente). L'évolution de ε_v en fonction de ε_{33} obtenue à 80 °C et 110 °C est différente des autres températures à partir du stade plastique. En effet, on note une chute progressive de ε_v avec la déformation axiale qui mène à une compaction croissante du VER. Le phénomène de compaction le plus important correspond à ε_v = -0,18 pour ε_{33} = 0,9 à 110 °C. Cependant, cette importante valeur négative de la variation volumique nous semble improbable. Nous devrons donc comprendre l'origine de ce phénomène. Au contraire, le processus de dilatation le plus marqué se caractérise par la déformation volumique ε_v = 0,32 relevée pour une déformation ε_{33} = 1,5 à 23 °C.

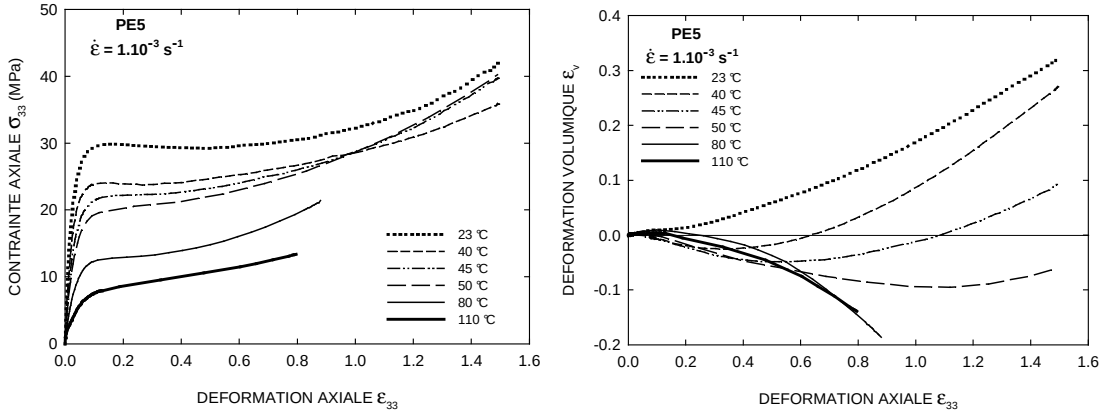


Figure III.1.2 : Influence de la température sur les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ du PE5 déformé sous la vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1}

Tableau III.1.1 : Effet de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ (à 23 °C) et de la température T (sous 1.10^{-3} s^{-1}) sur les paramètres mécaniques du PE5 déformé en traction

$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})	σ_{33}^y (MPa)	ε_{33}^y	E (MPa)	ε_{33}^h	δ_i	ν	ε_v^{min}	ε_o	δ_f
5.10^{-3}	32,5	0,020	1 625	0,53	0,229	0,385	-	-	0,290
1.10^{-3}	30,0	0,022	1 364	0,48	0,175	0,412	-	-	0,303
5.10^{-4}	25,6	0,022	1 164	0,40	0,162	0,419	-0,012	0,408	0,335
1.10^{-4}	22,9	0,024	954	0,30	0,133	0,433	-0,016	0,696	0,400
5.10^{-5}	21,6	0,028	771	-	0,107	0,446	-0,039	0,552	0,417
T (°C)	**σ_{33}^y (MPa)**	**ε_{33}^y**	**E (MPa)**	**ε_{33}^h**	**δ_i**	**ν**	**ε_v^{min}**	**ε_o**	**δ_f**
23	30,0	0,022	1 364	0,48	0,175	0,412	-	-	0,303
40	24,0	0,026	923	0,35	0,165	0,417	-0,028	0,636	0,378
45	21,3	0,029	734	0,32	0,165	0,417	-0,047	1,092	0,273
50	18,6	0,030	620	0,30	0,150	0,422	-0,100	-	-
80	11,9	0,034	350	0,21	0,145	0,427	-	-	-0,483
110	6,9	0,049	140	0,10	0,100	0,450	-	-	-0,301

III.1.1.2 Matériaux PE1, PE2, PE3, PE4

Effet de la vitesse de déformation

La figure III.1.3 représente les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ des matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction à la température de 40 °C et sous différentes vitesses de déformation. Les paramètres mécaniques décrivant ces courbes sont regroupés dans les tableaux III.1.2 et III.1.3. Les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ de ces matériaux possèdent la même allure que celle du PE5 (figures III.1.1 et III.1.2). Les grades PE1 à PE4 se distinguent par leur contrainte seuil σ_{33}^{y}. En effet, quelle que soit la vitesse de déformation, σ_{33}^{y} augmente dans l'ordre suivant des matériaux : PE2, PE1, PE3 et PE4. Ainsi, pour une vitesse de déformation de 5.10^{-5} s^{-1}, ces grades possèdent respectivement des contraintes limites 11,52, 13,42, 14,22 et 15,50 MPa. Comme nous l'avons vu précédemment pour le PE5 (tableau III.1.1), σ_{33}^{y} augmente et ε_{33}^{y} diminue lorsque la vitesse de déformation augmente, donc E augmente. On constate également que le stade plastique des différents matériaux est affecté par la vitesse de déformation, car le paramètre ε_{33}^{h} des matériaux diminue globalement avec la vitesse de déformation. Ainsi, le stade de durcissement plastique est d'autant plus précoce que la vitesse de sollicitation est faible.

Les matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 possèdent des courbes $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ voisines qui se caractérisent par une expansion initiale d'origine élastique, par un stade de compaction et par un stade de dilatation finale. Sous la vitesse de 5.10^{-3} s^{-1}, la pente initiale δ_i des courbes $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ est d'environ 0,2, il en résulte donc un coefficient de Poisson ν de l'ordre de 0,4. Lorsque la vitesse de déformation augmente, δ_i augmente d'où ν diminue. Dans le domaine de déformation plastique, la variation de volume des grades se caractérise par un stade de compaction d'amplitude différente, ce qui mène à une déformation plus ou moins élevée au niveau de la dilatation finale. En effet, à 5.10^{-5} s^{-1}, l'intensité des processus de compaction, quantifiée par le paramètre ε_v^{min}, augmente selon l'ordre suivant des matériaux : PE2, PE1, PE3, PE4. Dès lors, une augmentation du paramètre ε_o est notée suivant le même ordre des matériaux. D'un point de vue général, lorsque la vitesse de déformation augmente, le processus de compaction diminue et le phénomène de dilatation finale débute plus tôt. De plus, la pente finale δ_f des courbes $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ augmente avec la vitesse de déformation.

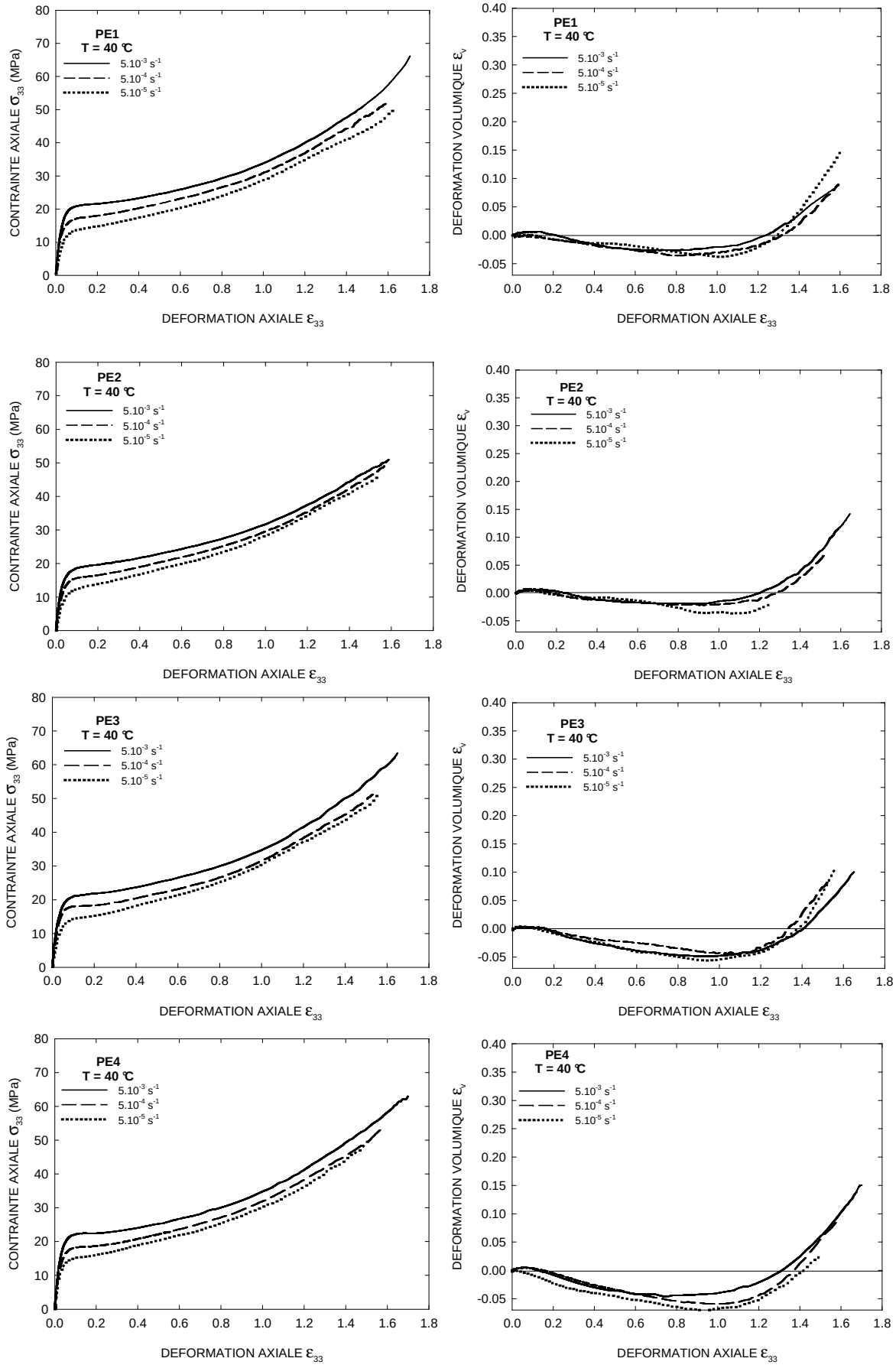


Figure III.1.3 : Influence de la vitesse de déformation sur les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction à 40 °C

Tableau III.1.2 : Effet de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ sur les paramètres de la loi de comportement des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction à 40 °C

PE1					**PE3**				
$\dot{\varepsilon}$ **(s^{-1})**	σ_{33}^{y} **(MPa)**	ε_{33}^{y}	**E (MPa)**	ε_{33}^{h}	$\dot{\varepsilon}$ **(s^{-1})**	σ_{33}^{y} **(MPa)**	ε_{33}^{y}	**E (MPa)**	ε_{33}^{h}
5.10^{-3}	20,90	0,022	950	0,32	5.10^{-3}	21,05	0,021	1 002	0,30
5.10^{-4}	16,75	0,024	698	0,30	5.10^{-4}	17,81	0,027	659	0,25
5.10^{-5}	13,42	0,026	516	0,30	5.10^{-5}	14,22	0,029	490	0,24
PE2					**PE4**				
$\dot{\varepsilon}$ **(s^{-1})**	σ_{33}^{y} **(MPa)**	ε_{33}^{y}	**E (MPa)**	ε_{33}^{h}	$\dot{\varepsilon}$ **(s^{-1})**	σ_{33}^{y} **(MPa)**	ε_{33}^{y}	**E (MPa)**	ε_{33}^{h}
5.10^{-3}	18,64	0,023	810	0,32	5.10^{-3}	22,16	0,021	1 055	0,28
5.10^{-4}	15,10	0,027	560	0,29	5.10^{-4}	18,31	0,023	796	0,25
5.10^{-5}	11,52	0,028	411	0,30	5.10^{-5}	15,50	0,025	620	0,22

Tableau III.1.3 : Effet de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ sur les paramètres de la déformation volumique des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction à 40 °C

PE1						**PE3**					
$\dot{\varepsilon}$ **(s^{-1})**	δ_i	ν	ε_v^{min}	ε_o	δ_f	$\dot{\varepsilon}$ **(s^{-1})**	δ_i	ν	ε_v^{min}	ε_o	δ_f
5.10^{-3}	0,167	0,417	-0,026	1,23	0,192	5.10^{-3}	0,233	0,383	-0,049	1,40	0,307
5.10^{-4}	0,100	0,450	-0,036	1,31	0,258	5.10^{-4}	0,176	0,411	-0,045	1,33	0,385
5.10^{-5}	0,100	0,450	-0,038	1,30	0,414	5.10^{-5}	0,144	0,427	-0,057	1,38	0,530
PE2						**PE4**					
$\dot{\varepsilon}$ **(s^{-1})**	δ_i	ν	ε_v^{min}	ε_o	δ_f	$\dot{\varepsilon}$ **(s^{-1})**	δ_i	ν	ε_v^{min}	ε_o	δ_f
5.10^{-3}	0,218	0,390	-0,019	1,20	0,362	5.10^{-3}	0,286	0,357	-0,044	1,31	0,317
5.10^{-4}	0,222	0,389	-0,022	1,28	0,330	5.10^{-4}	0,217	0,391	-0,060	1,36	0,327
5.10^{-5}	0,200	0,400	-0,037	-	-	5.10^{-5}	0,169	0,415	-0,070	1,42	0,231

Effet de la température

Nous observons à la figure III.1.4 l'influence de la température sur le comportement mécanique des polyéthylènes PE1 à PE4. Les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ sont obtenues pour une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} à différentes températures. Les paramètres mécaniques caractérisant ces courbes sont représentées dans les tableaux III.1.4 et III.1.5. Les essais réalisés à 80 °C n'ont pas pu être effectués jusqu'aux grandes déformations en raison de phénomène de fissuration des marqueurs. Les quatre matériaux ont une contrainte seuil σ_{33}^{y} différente dans la plage de température 23 °C - 80 °C. En effet, quelle que soit la température, σ_{33}^{y} augmente d'après le classement des matériaux : PE2, PE1, PE3 et PE4. A la température de 23 °C, ces grades possèdent respectivement des contraintes limites 25,05, 27,10, 27,20 et 27,45 MPa. Lorsque la température augmente, σ_{33}^{y} diminue et ε_{33}^{y} augmente, donc E diminue. De plus, lorsque T croît, le paramètre ε_{33}^{h} des différents grades diminue. Ainsi, le stade de durcissement plastique est thermiquement activé.

L'augmentation de la température a la même influence que la diminution de la vitesse de déformation sur le stade élastique des courbes $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$. En effet, lorsque T augmente, on observe une diminution de δ_i, donc une augmentation du coefficient de Poisson ν. Dans le domaine de déformation plastique, les courbes déformation volumique - déformation axiale se caractérisent par un stade de compaction d'amplitude différente, ce qui mène à une dilatation finale plus ou moins retardée en déformation. Ainsi, à 23 °C, l'effet de compaction, quantifié par le paramètre ε_v^{min}, augmente selon l'ordre suivant des matériaux : PE4, PE1, PE2, PE3. Par conséquent, le coefficient ε_o augmente suivant le même ordre des matériaux. Lorsque la température croît, le phénomène de compaction augmente et le phénomène de dilatation finale est retardé. Enfin, le paramètre δ_f n'étant pas mesurable à 80 °C, nous ne pouvons pas observer un effet significatif de la température sur ce paramètre.

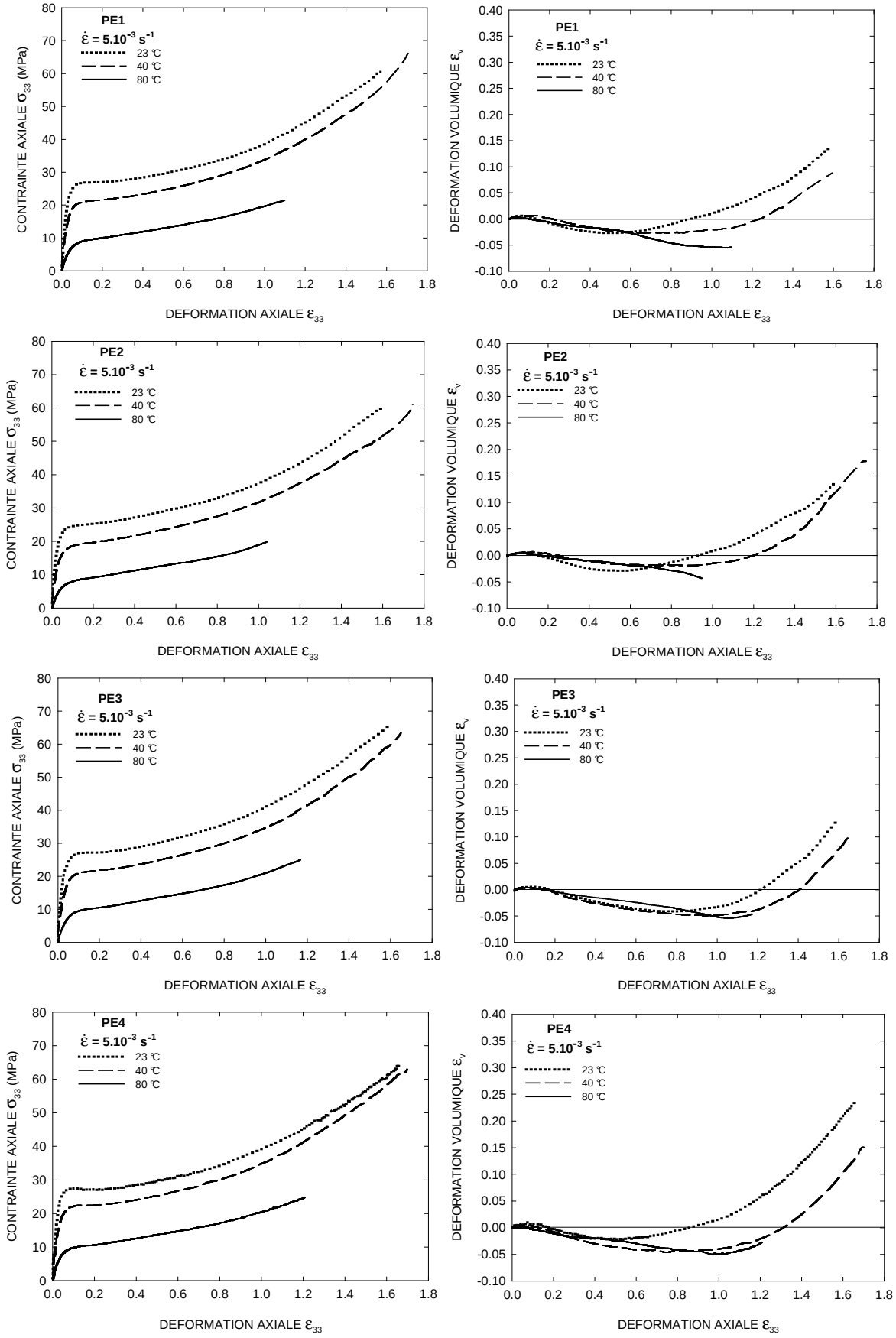


Figure III.1.4 : Influence de la température sur les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction sous la vitesse de déformation 5.10^{-3} s^{-1}

Tableau III.1.4 : Effet de la température T sur les paramètres de la loi de comportement des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}

PE1					**PE3**				
T (°C)	**σ_{33}^y (MPa)**	**ε_{33}^y**	**E (MPa)**	**ε_{33}^h**	**T (°C)**	**σ_{33}^y (MPa)**	**ε_{33}^y**	**E (MPa)**	**ε_{33}^h**
23	27,10	0,020	1 355	0,33	23	27,20	0,020	1 360	0,30
40	20,90	0,022	950	0,32	40	21,05	0,021	1 002	0,30
80	9,50	0,028	339	0,25	80	10,20	0,032	319	0,26
PE2					**PE4**				
T (°C)	**σ_{33}^y (MPa)**	**ε_{33}^y**	**E (MPa)**	**ε_{33}^h**	**T (°C)**	**σ_{33}^y (MPa)**	**ε_{33}^y**	**E (MPa)**	**ε_{33}^h**
23	25,05	0,020	1 252	0,34	23	27,45	0,020	1 372	0,37
40	18,64	0,023	810	0,32	40	22,16	0,021	1 055	0,28
80	9,00	0,033	272	0,23	80	10,25	0,033	310	0,25

Tableau III.1.5 : Effet de la température T sur les paramètres de la déformation volumique des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction sous 5.10^{-3} s^{-1}

PE1						**PE3**					
T (°C)	**δ_i**	**ν**	**ε_v^{min}**	**ε_o**	**δ_f**	**T (°C)**	**δ_i**	**ν**	**ε_v^{min}**	**ε_o**	**δ_f**
23	0,270	0,365	-0,027	0,89	0,255	23	0,191	0,404	-0,041	1,21	0,267
40	0,167	0,417	-0,026	1,23	0,192	40	0,233	0,383	-0,049	1,40	0,307
80	0,100	0,450	-0,055	-	-	80	0,110	0,445	-0,054	-	-
PE2						**PE4**					
T (°C)	**δ_i**	**ν**	**ε_v^{min}**	**ε_o**	**δ_f**	**T (°C)**	**δ_i**	**ν**	**ε_v^{min}**	**ε_o**	**δ_f**
23	0,220	0,390	-0,029	0,92	0,250	23	0,339	0,330	-0,022	0,86	0,375
40	0,218	0,390	-0,019	1,20	0,362	40	0,286	0,357	-0,044	1,31	0,317
80	0,090	0,454	-0,043	-	-	80	0,087	0,456	-0,050	-	-

Effet de l'épaisseur de l'éprouvette

La figure III.1.5 met en évidence l'effet de l'épaisseur de l'éprouvette sur les courbes contrainte vraie - déformation vraie et déformation volumique - déformation vraie des grades PE1 à PE4 sollicités en traction à la température de 40 °C pour une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. Les tableaux III.1.6 et III.1.7 regroupent les paramètres σ_{33}^y, ε_{33}^y, E, ε_{33}^h, δ_i, ν, ε_v^{min}, ε_o et δ_f décrivant les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$. La limite élastique des polyéthylènes n'est pas affectée par l'épaisseur des éprouvettes. On note le même classement des matériaux en fonction de la contrainte seuil σ_{33}^y que dans les parties précédentes. Ainsi, σ_{33}^y augmente dans l'ordre : PE2, PE1, PE3 et PE4. En revanche, l'épaisseur des éprouvettes a une grande influence sur le stade plastique. En effet, lorsque e passe de 2 à 6 mm, on constate une diminution du paramètre ε_{33}^h qui se traduit par un phénomène de durcissement plastique de plus en plus précoce.

L'allure des courbes $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ varie dans le domaine élastique et plastique lorsque l'épaisseur e des éprouvettes est modifiée. En effet, si e augmente, le coefficient de Poisson ν diminue, le phénomène de compaction augmente et l'effet de dilatation est retardé (ε_v^{min} diminue et ε_o augmente). Dans le cas des essais mécaniques réalisés avec des éprouvettes de 4 mm, le paramètre ε_v^{min} diminue dans l'ordre suivant : PE2, PE4, PE1, PE3. Dès lors, le paramètre ε_o augmente suivant le même ordre. Enfin, quand l'épaisseur des éprouvettes de traction est de 2 mm, la variation de volume des matériaux est strictement positive. En outre, la pente finale de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ évolue indépendamment de l'épaisseur des éprouvettes.

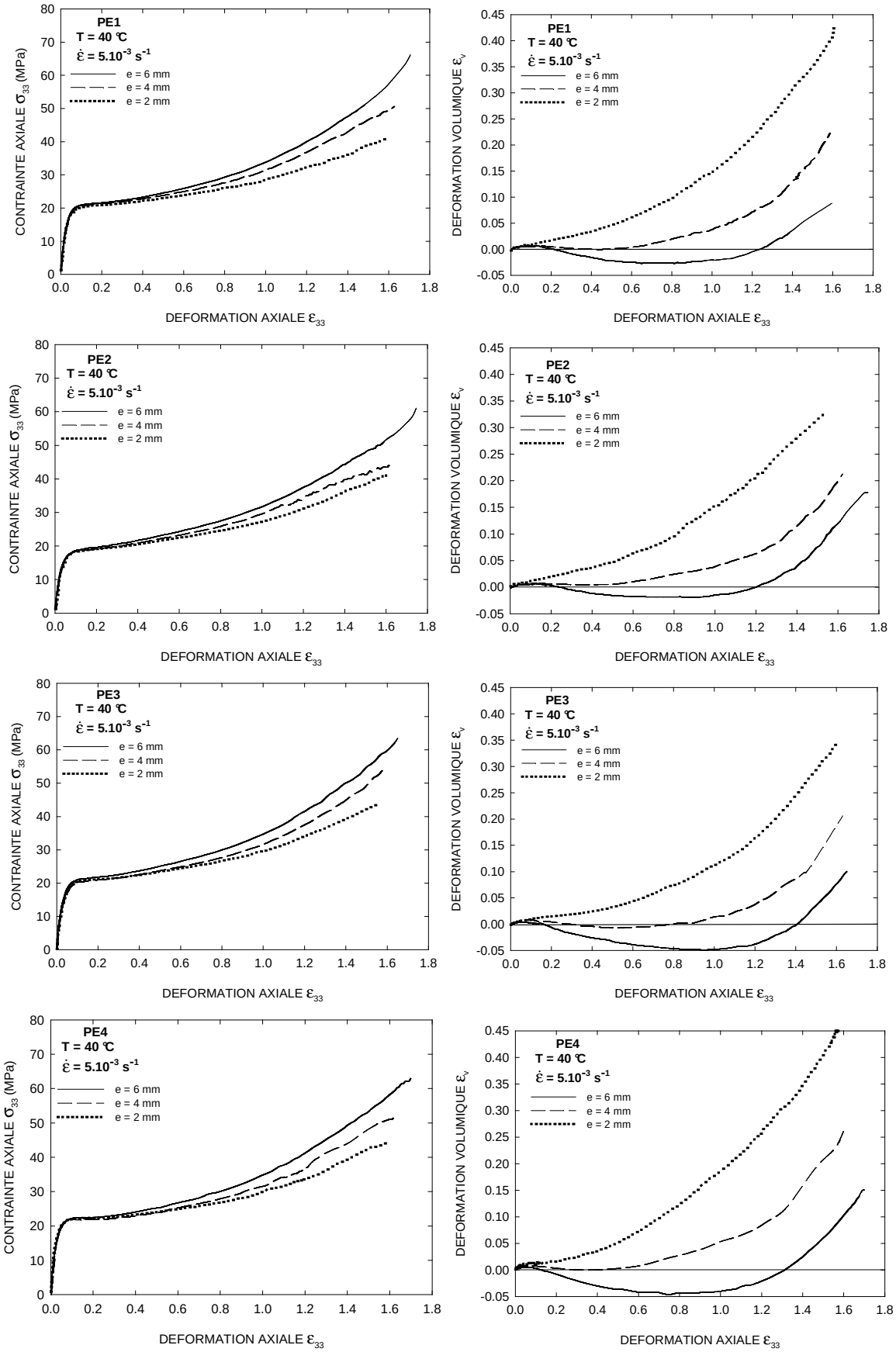


Figure III.1.5 : Influence de l'épaisseur de l'éprouvette sur les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction à 40 °C et sous la vitesse de 5.10^{-3} s^{-1} (paramètres géométriques inchangés : l = 6,8 mm et r_c = 15 mm)

Tableau III.1.6 : Effet de l'épaisseur e de l'éprouvette sur les paramètres de la loi de comportement des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction à la température de 40 °C sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}

PE1					**PE3**				
e (mm)	**σ_{33}^{y} (MPa)**	**ε_{33}^{y}**	**E (MPa)**	**ε_{33}^{h}**	**e (mm)**	**σ_{33}^{y} (MPa)**	**ε_{33}^{y}**	**E (MPa)**	**ε_{33}^{h}**
6	20,90	0,022	950	0,32	6	21,05	0,021	1 002	0,30
4	20,25	0,022	920	0,40	4	20,15	0,021	959	0,42
2	20,00	0,023	870	0,48	2	20,25	0,022	920	0,44
PE2					**PE4**				
e (mm)	**σ_{33}^{y} (MPa)**	**ε_{33}^{y}**	**E (MPa)**	**ε_{33}^{h}**	**e (mm)**	**σ_{33}^{y} (MPa)**	**ε_{33}^{y}**	**E (MPa)**	**ε_{33}^{h}**
6	18,64	0,023	810	0,32	6	22,16	0,021	1 055	0,28
4	18,10	0,023	787	0,42	4	21,85	0,021	1 040	0,44
2	18,05	0,023	784	0,47	2	22,05	0,021	1 050	0,46

Tableau III.1.7 : Effet de l'épaisseur e de l'éprouvette sur les paramètres de la déformation volumique des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en traction à la température de 40 °C sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}

PE1						**PE3**					
e (mm)	**δ_i**	**ν**	**ε_v^{min}**	**ε_o**	**δ_f**	**e (mm)**	**δ_i**	**ν**	**ε_v^{min}**	**ε_o**	**δ_f**
6	0,167	0,417	-0,026	1,23	0,192	6	0,233	0,383	-0,049	1,40	0,307
4	0,132	0,434	-0,0004	0,46	0,427	4	0,15	0,425	-0,007	0,79	0,350
2	0,115	0,442	-	-	0,439	2	0,15	0,425	-	-	0,272
PE2						**PE4**					
e (mm)	**δ_i**	**ν**	**ε_v^{min}**	**ε_o**	**δ_f**	**e (mm)**	**δ_i**	**ν**	**ε_v^{min}**	**ε_o**	**δ_f**
6	0,218	0,390	-0,019	1,20	0,362	6	0,286	0,357	-0,044	1,31	0,317
4	0,220	0,390	0,004	-	0,356	4	0,241	0,379	-0,000	0,37	0,456
2	0,090	0,455	-	-	0,305	2	0,185	0,407	-	-	0,450

Corrélation des grades PE1 à PE4

La figure III.1.6 regroupe les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ des matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} à 23 °C (pour e = 6 mm) et 40 °C (pour e = 6, 4 et 2 mm). Tout d'abord, les matériaux se distinguent par leur limite élastique. En effet, quels que soient les paramètres expérimentaux, la contrainte seuil σ_{33}^{y} augmente suivant l'ordre suivant : PE2, PE1 ≈ PE3 et PE4 (tableaux III.1.4 et III.1.6). En revanche, les stades de déformation plastique de ces grades sont relativement proches. Parallèlement, nous constatons plusieurs phénomènes au niveau des courbes $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ des polyéthylènes. Tout d'abord, les grades PE1 et PE2 possèdent des courbes $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ très proches. Par conséquent, nous ne pouvons pas distinguer le comportement volumique de ces deux matériaux qui ne différent que par leur limite élastique. En revanche, le comportement volumique de ces deux

grades est différent d'une part de celui du matériau PE3, et d'autre part du grade PE4. A 40 °C et pour e = 6 mm, les différences entre le groupe PE1/PE2, le PE3 et le PE4 sont faibles. Ces divergences sont amplifiées lorsque la température T diminue ou lorsque l'épaisseur e devient plus faible. Cette différence marquée de variation volumique entre les matériaux s'explique surtout par la modification importante du comportement volumique du PE4 par rapport à celui des autres matériaux.

Les paramètres ε_v^{min} et ε_o différentient clairement le comportement volumique des matériaux lorsque le phénomène de compaction est marqué (tableaux III.1.3 et III.1.5). Mais lorsque la compaction a une amplitude faible ou nulle, ces paramètres ne permettent plus de décrire la variation de volume des grades de PE. Nous définissons un nouveau paramètre mécanique $\varepsilon_v(1,0)$ qui est la déformation volumique atteinte pour une déformation axiale de 1,0 lorsque l'effet de compaction est faible ou inexistant. Ce coefficient caractérise ainsi l'intensité de l'endommagement dans un matériau lorsque les conditions expérimentales favorisent les processus de dilatation. Lorsque les tests mécaniques sont effectués à partir d'éprouvette de 4 mm d'épaisseur, la paramètre d'endommagement $\varepsilon_v(1,0)$ augmente d'après l'ordre suivant des matériaux : PE3 (0,015), PE1(0,04), PE2 (0,04) et PE4 (0,05). Enfin, pour l'épaisseur e = 2 mm, la paramètre $\varepsilon_v(1,0)$ augmente selon le classement suivant des grades : PE3 (0,11), PE1 (0,15), PE2 (0,15) et PE4 (0,19).

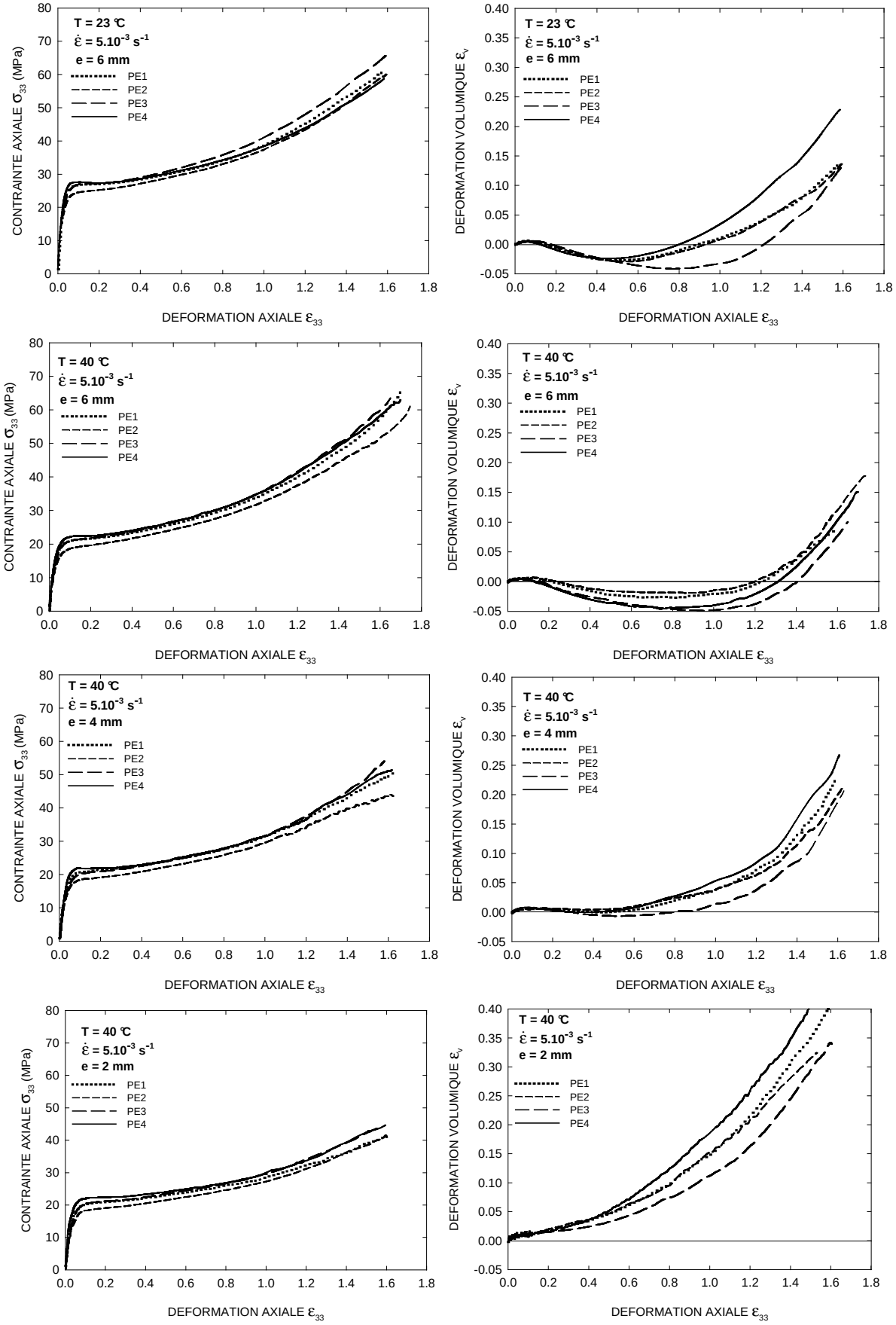


Figure III.1.6 : Influence du grade sur l'évolution des courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ obtenues lors d'essais de traction réalisés à 5.10^{-3} s^{-1} pour différentes températures et épaisseurs d'éprouvette

III.1.1.3 Matériau PE0

Nous étudions maintenant les propriétés mécaniques du matériau PE0 sollicité en traction pour une seule condition expérimentale. Ce grade a été étudié dans le but d'être un point de comparaison vis à vis des autres matériaux de l'étude en raison de son taux de cristallinité particulièrement faible. La figure III.1.7 représente l'évolution de la contrainte vraie et de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale du PE0 (e = 4 mm) à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. Le matériau est sollicité jusqu'à sa rupture finale. Le comportement enregistré pour ce dernier est une courbe caractéristique des polymères semi-cristallins peu cristallins déformés au dessus de la température de transition vitreuse. La limite élastique est repérée par le couple $(\sigma_{33}^{y} ; \varepsilon_{33}^{y})$ = (7,15 MPa ; 0,049), ce qui induit un module d'Young E = 146 MPa. Ensuite, le stade plastique est caractérisé par plateau très court puis par un durcissement continu et relativement important jusqu'à la rupture finale. La courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$, quant à elle, est constituée d'une expansion initiale d'origine élastique où la pente δ_i est égale à 0,09, ce qui se traduit par un coefficient de Poisson ν de 0,455. Enfin, dans le stade de déformation plastique, on constate un plateau où la déformation volumique a une valeur très faible, de l'ordre de 0,01. On y relève un coefficient $\varepsilon_v(1,0)$ égale à 0,006.

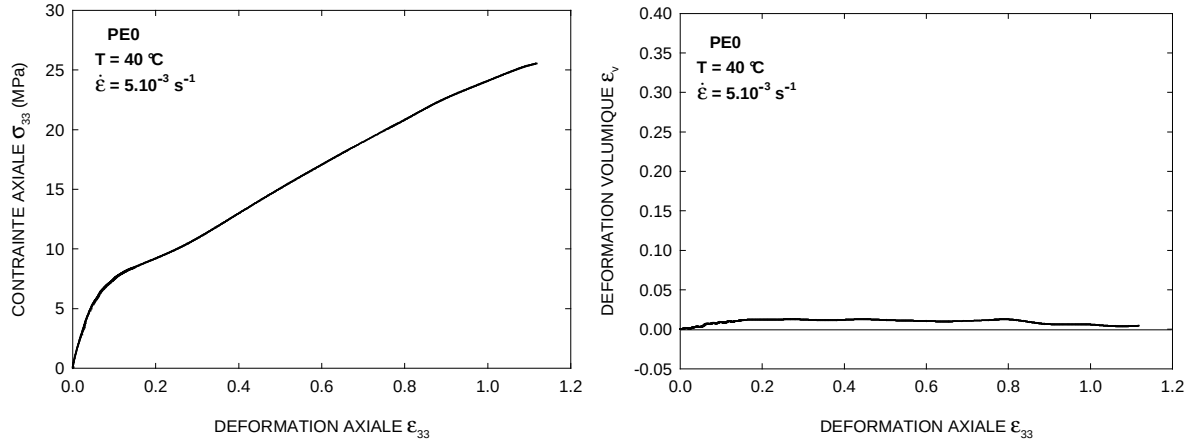


Figure III.1.7 : Courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ du PE0 déformé en traction à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}

III.1.1.4 Corrélation des matériaux

La figure III.1.8 met en évidence les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ des grades PE0, PE1, PE2, PE3, PE4 et PE5 déformés en traction à partir d'éprouvette de 4 mm d'épaisseur à la

température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. Ces matériaux se distinguent par des limites élastiques différentes. En effet, σ_{33}^{y} augmente d'après l'ordre suivant des matériaux : PE0 (7,15 MPa), PE2 (18,10 MPa), PE3 (20,15 MPa), PE1 (20,25 MPa), PE4 (21,85 MPa) et PE5 (25,8 MPa). De plus, ε_{33}^{y} diminue selon ce classement des polyéthylènes : PE0 (0,049), PE2 (0,023), PE1 (0,022), PE3 (0,021), PE4 (0,021) et PE5 (0,020). En outre, les matériaux ont un comportement plastique variable. En effet, le stade plastique du PE5 est constitué d'un plateau initial long puis possède un stade de durcissement moins prononcé que celui des autres matériaux (ε_{33}^{h} = 0,70). Ainsi, la courbe $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ de ce grade passe en dessous de celui du groupe de matériaux PE1 à PE4 à partir d'une déformation ε_{33} = 0,7. Les stades plastiques des grades PE1 à PE4 sont plus ou moins parallèles entre eux et se caractérisent par un plateau très court, puis par un stade de durcissement important ($\varepsilon_{33}^{h} \approx 0{,}42$). Le polyéthylène PE0, quant à lui, possède un stade de déformation plastique caractérisé par un plateau très court et un processus de durcissement monotone (ε_{33}^{h} = 0,2). Parallèlement, le comportement volumique de ces matériaux est différent. Dès lors, on distingue trois groupes de grades à partir du stade plastique : le PE0 qui a une déformation volumique constante de l'ordre de 0,01, le groupe PE1 à PE4 où on observe une variation de volume proche de 0 puis une dilatation régulière à partir de ε_{33} = 0,8, et le PE5 qui subit un processus de dilatation constant avec la déformation. Afin de comparer le processus d'endommagement de ces matériaux, nous choisissons le paramètre $\varepsilon_v(1,0)$ qui nous semble être le paramètre le plus pertinent. Celui-ci est croissant selon l'ordre suivant : PE0 (0,006), PE3 (0,014), PE1 (0,038), PE2 (0,038), PE4 (0,055) et PE5 (0,25).

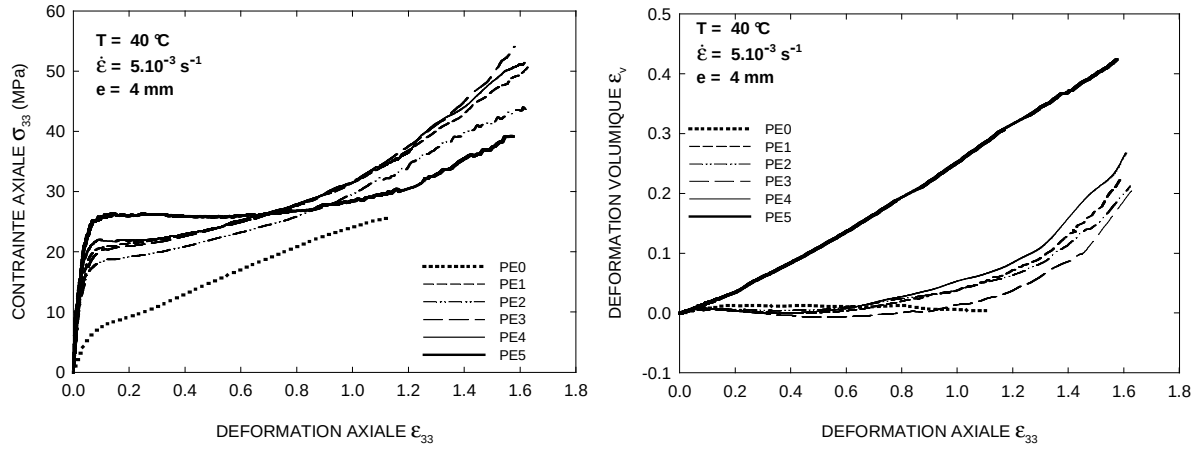


Figure III.1.8 : Effet du matériau sur les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ obtenues lors d'essais de traction réalisés à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} à partir d'éprouvettes de 4 mm

III.1.2 Stades de décharge et de recouvrance

III.1.2.1 Evolution des propriétés mécaniques

Dans la suite de l'étude, les caractérisations microstructurales sont réalisées pour différentes déformations résiduelles obtenues en traction pour les conditions : T = 23 °C et 80 °C et $\dot{\varepsilon} = 1.10^{-3}\ s^{-1}$ pour le PE5, T = 40 °C et $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-3}\ s^{-1}$ pour les grades PE0 à PE4. Les conditions de sollicitation pour les explorations microstructurales ne sont pas les mêmes entre les deux groupes de matériau car ce travail a débuté par l'étude du PE5 puis a été complété par l'examen des autres matériaux dans des conditions expérimentales un peu différentes. Les investigations microstructurales constituent donc deux études complémentaires qui ne sont pas tout à fait parallèles. Nous analysons ici en détail les stades de chargement, de déchargement et de recouvrance relatifs au matériau PE5 déformé en traction uniaxiale à la température de 23 °C et pour une vitesse de déformation de $1.10^{-3}\ s^{-1}$. Puis, nous exposons les courbes du grade PE4 sollicité en traction à 40 °C et sous $5.10^{-3}\ s^{-1}$ puis déchargé et relaxé (les courbes de ce polyéthylène sont représentatives des matériaux PE1 à PE4). Comme nous étudions un seul état de déformation du grade PE0, il ne nous a pas paru essentiel de présenter la courbe de relaxation de ce matériau.

Les figures III.1.9 à III.1.11 montrent l'évolution de la déformation axiale ε_{33} et de la déformation volumique ε_v du PE5 durant les stades de chargement en traction à la température ambiante et à la vitesse de déformation vraie $\dot{\varepsilon} = 1.10^{-3}\ s^{-1}$, et au cours des phases de déchargement jusqu'à la contrainte nulle et de recouvrance. Dans les figures III.1.19 et III.1.10, le PE5 est d'abord sollicité jusqu'à une déformation en charge de 1,0, puis est consécutivement déchargé et relaxé pendant trois heures. La courbe $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ (figure III.1.19) obtenue montre une chute de la déformation axiale de ε_{33} = 1,0 à 0,93 (-7 %) durant la phase de déchargement, puis de ε_{33} = 0,93 à 0,71 (-24 %) pendant le stade de recouvrance. La courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ (figure III.1.10), quant à elle, met en évidence une diminution de la dilatation au cours de la décharge qui se caractérise par une variation de volume allant de ε_v = 0,17 à 0,13 (-24 %). Cette augmentation de la densité du matériau se poursuit au cours du stade de recouvrance qui mène à une déformation volumique résiduelle ε_{vr} de 0,04, ce qui correspond à une baisse de 70 % par rapport à l'état déchargé avant le processus de recouvrance. Par conséquent, la chute de déformation volumique est plus importante que celle de la déformation axiale durant l'essai de recouvrance. L'évolution de la déformation volumique et

de la déformation axiale en fonction du temps est donnée à la figure III.1.10. La déformation axiale et la déformation volumique diminuent pendant la décharge et le maintien à contrainte nulle puis se stabilisent quasiment au bout de trois heures. Dès lors, on considère que la structure du matériau n'évolue quasiment plus trois heures après l'essai mécanique.

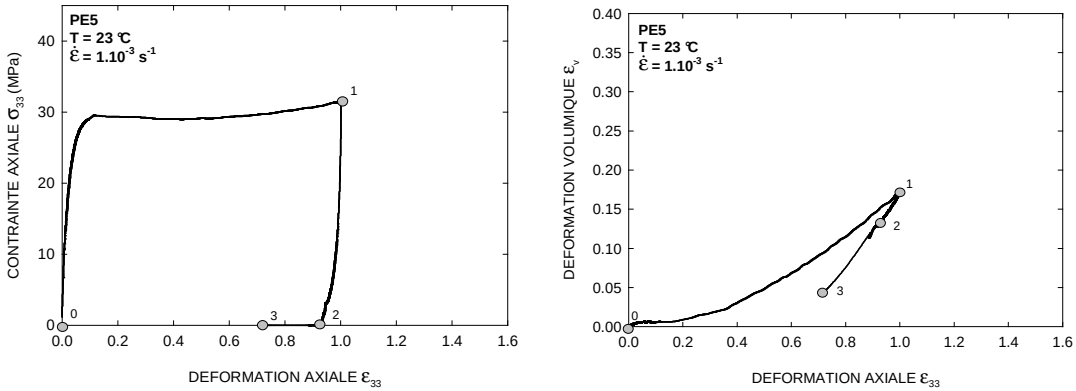


Figure III.1.19 : Evolution de la contrainte axiale et de la déformation volumique du PE5 en fonction de la déformation axiale au cours des stades de chargement (0-1), de déchargement (1-2) et de recouvrance (2-3)

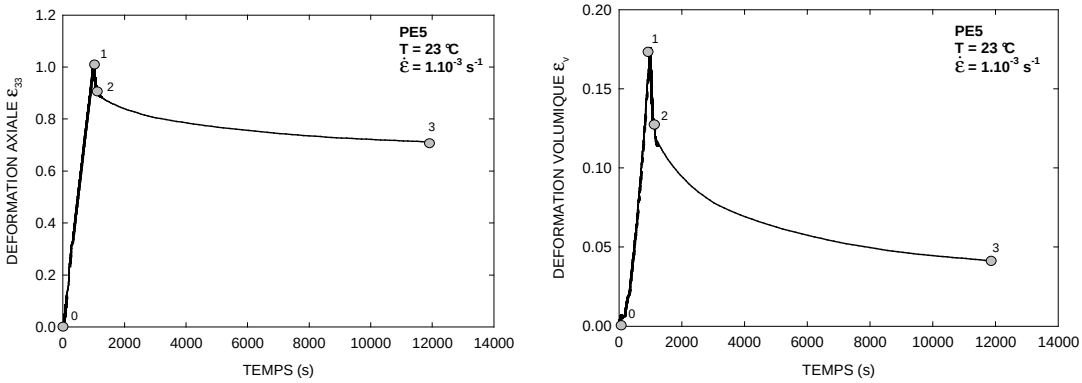


Figure III.1.10 : Evolution de la déformation axiale et de la déformation volumique du PE5 en fonction du temps au cours des stades de chargement (0-1), de déchargement (1-2) et de recouvrance (2-3)

La figure III.1.11 représente les courbes déformation volumique – déformation axiale obtenues au cours des essais de chargement/déchargement pour différentes déformations maximales du PE5. D'une manière générale, plus la déformation en charge augmente, plus la variation relative de déformation volumique $(\varepsilon_v - \varepsilon_{vr})/\varepsilon_{vr}$ entre l'état chargé et relaxé diminue. En effet, pour les déformations axiales $\varepsilon_{33} = 0,2$ et $\varepsilon_{33} = 1,5$, la variation relative de déformation volumique est respectivement de 128 % et 41 %. Cependant, la plus grande variation relative de déformation volumique est observée pour une déformation maximale $\varepsilon_{33} = 0,4$ (177 %). L'évolution de la déformation volumique résiduelle en fonction de la déformation axiale résiduelle met en évidence la disparition de l'expansion volumique élastique et l'apparition d'une compaction jusqu'à une déformation $\varepsilon_{33r} = 0,48$. La compaction maximale correspond à une variation de volume $\varepsilon_{vr} = -0,02$ relevée pour un état de

déformation ε_{33r} = 0,14. Puis, on observe une dilatation régulière du matériau qui se caractérise par une déformation volumique ε_{vr} = 0,18 à une déformation maximale ε_{33r} = 1,3.

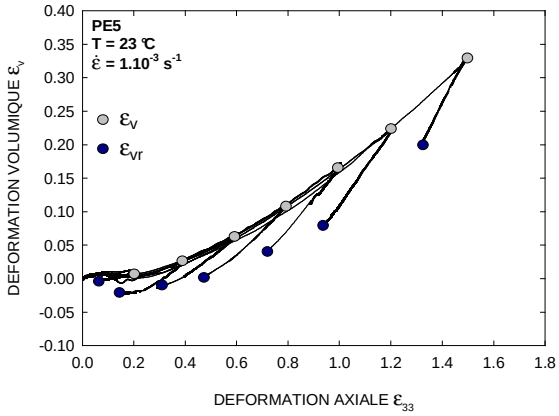


Figure III.1.11 : Essais de chargement/déchargement/recouvrance du PE5 sollicité en traction pour différentes déformations axiales maximales

La figure III.1.12 met en évidence les phases de chargement, déchargement et recouvrance du PE4 sollicité en traction à la température de 40 °C pour une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. Le VER de ce matériau subit une chute de sa déformation axiale et de sa déformation volumique au cours de la décharge et du maintien à contrainte nulle. Un phénomène remarquable est observé ici : le changement de position de la décharge volumique par rapport à la courbe de chargement. En effet, jusqu'à une déformation axiale maximale de 1,2 la courbe du déchargement est en dessous de courbe de chargement, alors que pour la déformation en charge de 1,6, la courbe de déchargement est au dessus de la courbe de chargement. L'évolution de la déformation volumique résiduelle en fonction de la déformation résiduelle montre un phénomène de compaction de forte intensité pour le PE4. Dès lors, la compaction maximale correspond à une déformation volumique ε_{vr} = -0,075 pour ε_{33r} = 0,94.

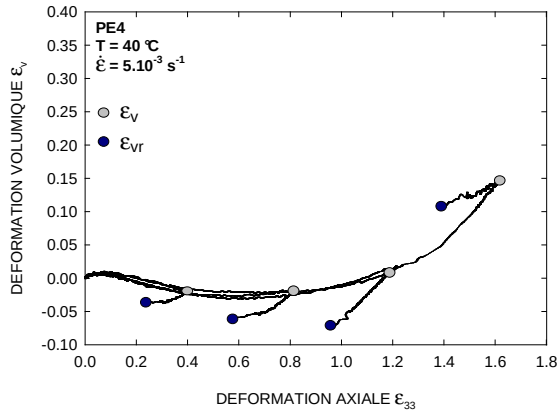


Figure III.1.12 : Essais de chargement/déchargement/recouvrance du PE4 sollicité en traction pour différentes déformations axiales maximales

III.1.2.2 Caractérisation de la densité résiduelle

Mise en évidence qualitative de la variation de densité

Au cours d'une analyse par microtomographie, les différences de densité dans le matériau se caractérisent par une modification de l'intensité des rayons X reçus par le détecteur. Plus cette intensité est importante, moins la région sondée est dense. On caractérise ainsi la distribution spatiale de densité dans une éprouvette de 6 mm d'épaisseur de PE5 déformé en traction à 23 °C et sous 1.10^{-3} s^{-1} jusqu'à une déformation axiale ε_{33} = 1,5, puis l'éprouvette a été successivement déchargée et relaxée. Les conditions résiduelles obtenues lors de cet essai mécanique sont ε_{33r}= 1,3 et ε_{vr}= 0,18.

Les variations de densité de trois coupes transverses de l'éprouvette sont représentées à la figure III.1.13. Pour chaque coupe, l'intensité a été intégrée en surface suivant la direction axiale z et transverse x. La coupe 1 correspond à la première surface plane que l'on rencontre lorsque l'on sonde la surface de l'éprouvette parallèlement à son axe. Le profil de variation axiale d'intensité montre une évolution sous forme de pic de l'intensité. Ainsi, on observe une diminution de la densité du matériau des têtes de l'éprouvette vers le centre de la striction. Au contraire, le profil transverse met en évidence une densité presque constante dans la section centrale de l'éprouvette. La coupe 2, quant à elle, est située entre le cœur de l'échantillon et la coupe 1. On constate une homogénéisation de la densité axiale au centre du VER qui se caractérise par une distribution axiale de l'intensité sous forme de pic large. De plus, l'intensité des rayons X augmente des bords vers le cœur de l'éprouvette, ce qui se traduit par une localisation transverse de la déformation volumique. Au cœur de l'échantillon (coupe 3), on remarque une amplification des phénomènes observés sur la coupe 2.

On reporte à la figure III.1.14, la coupe axiale ayant la plus grande déformation du matériau (VER). Tout d'abord, les contours de l'échantillon de matière sondée par microtomographie ne sont pas plans, mais légèrement incurvés vers l'intérieur du matériau. Parallèlement, nous constatons une localisation de l'endommagement au cœur du PE. En effet, à partir de l'intégration surfacique de l'intensité suivant la direction x, la quantité de rayons X réceptionnés augmente de la peau vers le cœur. Dès lors, tout comme la déformation axiale ε_{33}, les deux déformations transverses ε_{11} et ε_{22} sont localisées. L'intensité des bords est d'environ 40 000 (U.A.), alors que l'intensité moyenne de la coupe est de l'ordre de 45 000 (U.A.). Si en première approximation cette variation d'intensité correspond à la variation de masse volumique, la densité en surface est 11 % plus importante que la densité moyenne du matériau.

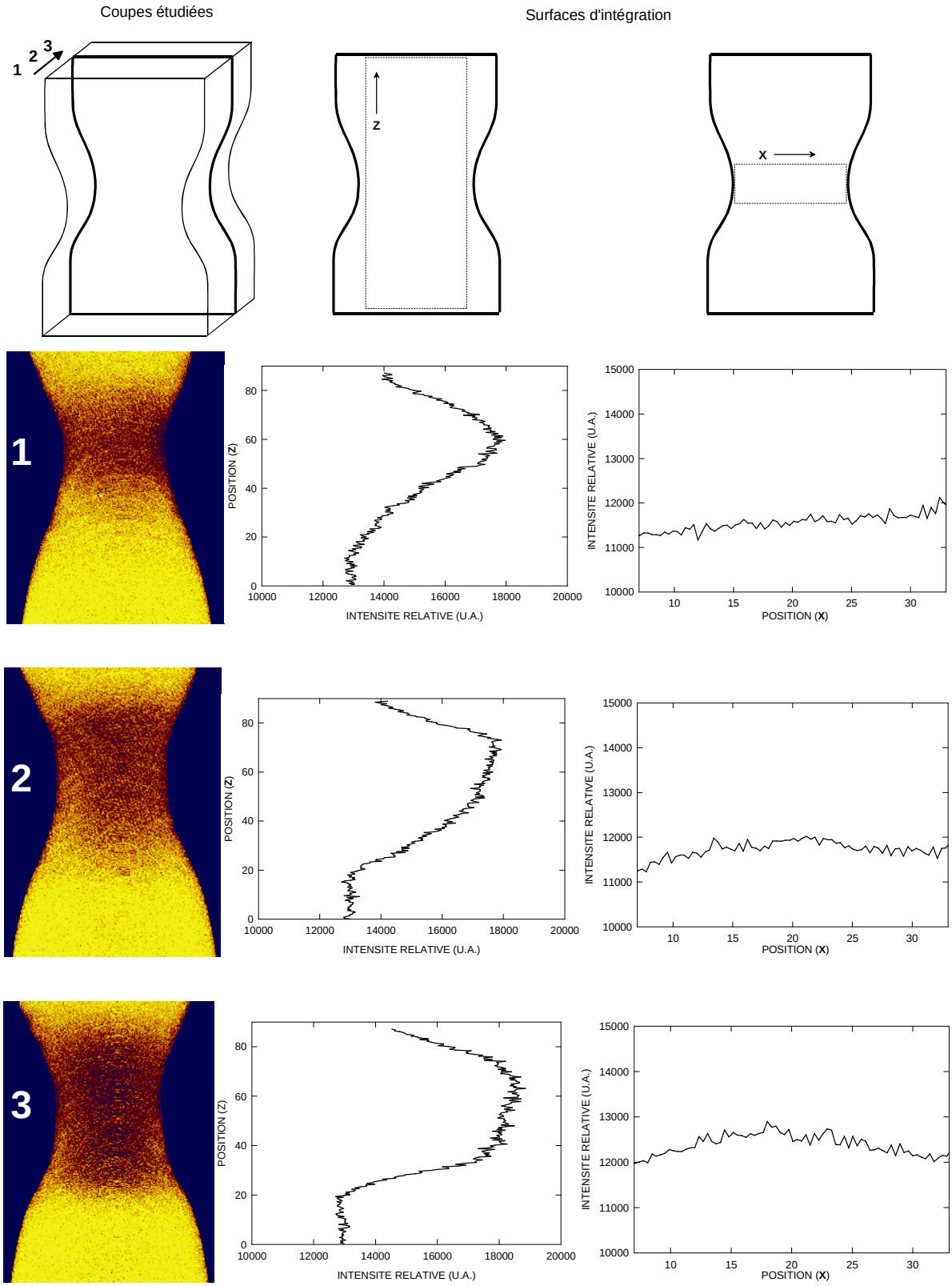


Figure III.1.13 : Profils de microtomographie suivant trois coupes transverse d'un échantillon de PE5 déformé en traction (ε_{33r} = 1,3 ; ε_{vr} = 0,18)

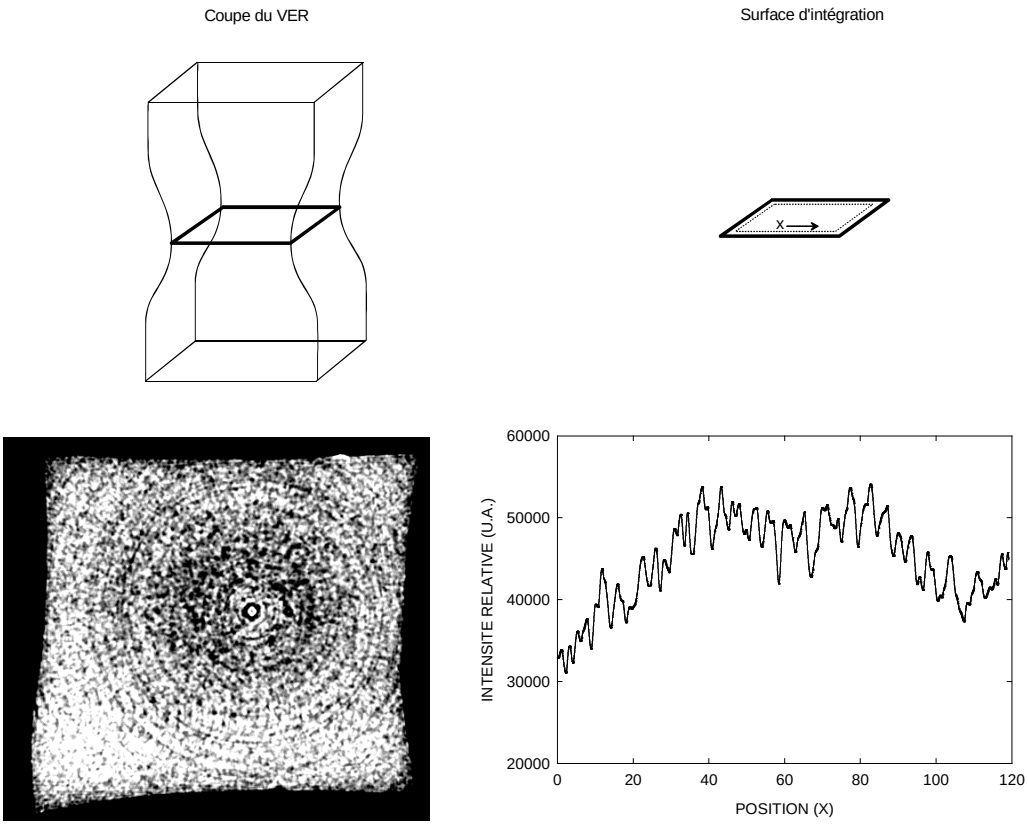


Figure III.1.14 : Coupe axiale d'un échantillon de PE5 déformé en traction (ε_{33r} = 1,3 ; ε_{vr} = 0,18) caractérisée par microtomographie

Mise en évidence quantitative de la variation de densité

Différents états de déformation résiduelle des matériaux ont été étudiés par radiographie X et par pesée hydrostatique. Nous exposons d'abord les mesures de variation de volume déterminées par radiographie X, puis celles obtenues par pesée hydrostatique et enfin, nous comparons les résultats de ces deux techniques avec la déformation volumique résiduelle donnée par le dispositif VidéoTraction©.

La figure III.1.15 représente les résultats de mesure de densité obtenus par radiographie sur le matériau PE5 déformé en traction à 23°C et 1.10^{-3} s^{-1}. Dans cette figure, on expose la variation de volume du polyéthylène en fonction de la position axiale de l'éprouvette pour différents états de déformation résiduelle. Pour des raisons de clarté, le VER de chaque échantillon a été centré. Une augmentation de la déformation volumique du VER se produit jusqu'à une déformation axiale résiduelle ε_{33r} = 0,93 en atteignant la valeur maximale ε_{vr}^{x} = 0,44. Puis, la déformation volumique diminue et devient égale à ε_{vr}^{x} = 0,37 pour une déformation axiale ε_{33r} = 1,30. La forme de la courbe ε_{vr}^{x} - position évolue en fonction de la

déformation. En effet, au cours de l'étirage, on observe la croissance et l'élargissement d'un pic jusqu'à une déformation ε_{33r} = 0,93, puis on constate une décroissance de ce pic. La présence d'un pic large pour la déformation ε_{33r} = 1,3 confirme les résultats obtenus par microtomographie (figure III.1.13).

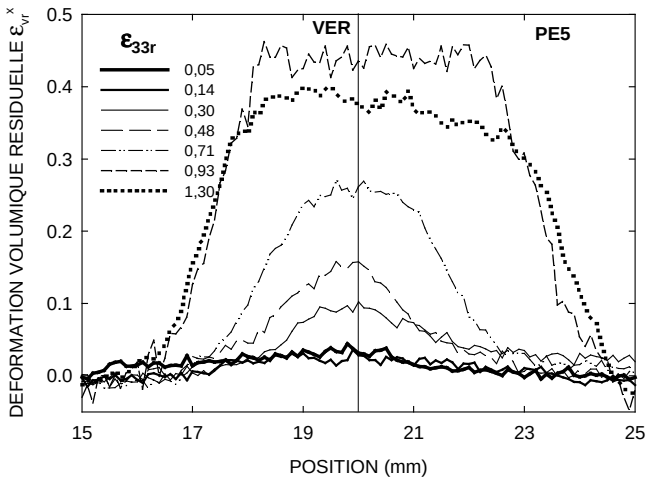


Figure III.1.15 : Profils de radiographie du PE5 avec calcul de la déformation volumique en fonction de la position axiale de l'éprouvette pour différentes déformations résiduelles ε_{33r} obtenues lors d'essais de traction à 23 °C et 1.10^{-3} s^{-1}

La figure III.1.16 met en évidence les mesures de radiographie effectuées sur le PE4 sollicité jusqu'à différents états de déformation en traction à 40 °C et 5.10^{-3} s^{-1}. On observe aucune variation significative de densité jusqu'à ε_{33r} = 0,58. Ensuite, une augmentation du volume du matériau est constatée pour les états de déformation supérieurs. En effet, ε^{x}_{vr} atteint 0,075 lorsque la déformation axiale ε_{33r} est égale à 1,40.

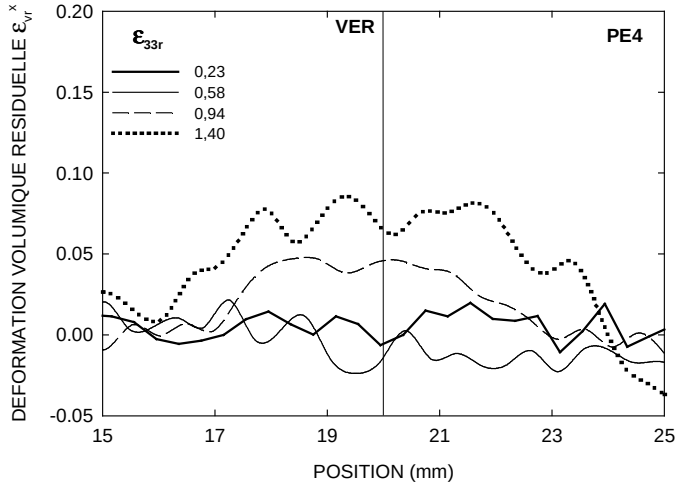


Figure III.1.16 : Profils de radiographie du PE4 avec calcul de la déformation volumique en fonction de la position sur l'éprouvette pour différentes déformations résiduelles ε_{33r} obtenues lors d'essais de traction à 40 °C et 5.10^{-3} s^{-1}

L'évolution de la déformation volumique ε_{vr}^{p} du PE5 déterminée par pesée hydrostatique est représentée à la figure III.1.17. Ce matériau est, comme dans le cas des mesures de radiographie, déformé en traction uniaxiale à la température de 23 °C et sous la vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1} à l'aide d'éprouvettes de 6 mm d'épaisseur. Ces mesures mettent en évidence une augmentation quasi linéaire de la déformation volumique en fonction de la déformation résiduelle ε_{33r}. Ainsi, ε_{vr}^{p} est égale à 0,165 pour une déformation ε_{33r} de 1,3.

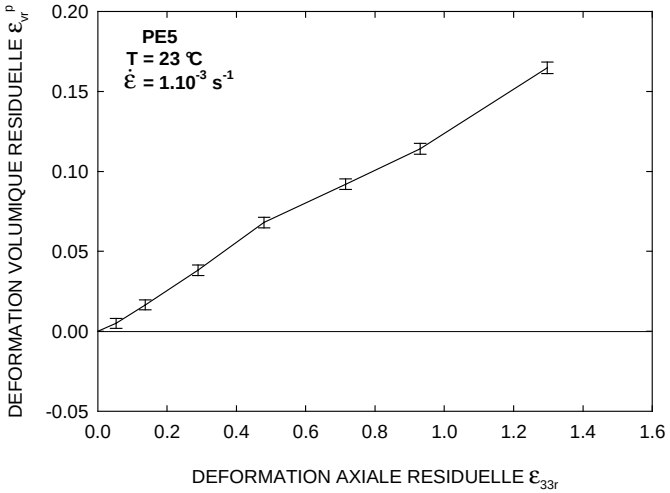


Figure III.1.17 : Evolution de la déformation volumique résiduelle obtenue par pesée hydrostatique en fonction de la déformation résiduelle du PE5 déformé en traction à 23 °C et sous 1.10^{-3} s^{-1}

La figure III.1.18 représente l'évolution de ε_{vr}^{p} dans le cas du matériau PE4 sollicité en traction à 40 °C et sous 5.10^{-3} s^{-1}. Nous constatons une augmentation de la déformation volumique résiduelle de pesée hydrostatique en fonction de la déformation résiduelle ε_{33r}. Dès lors, la variation de volume atteint 0,07 pour la déformation maximale de 1,4.

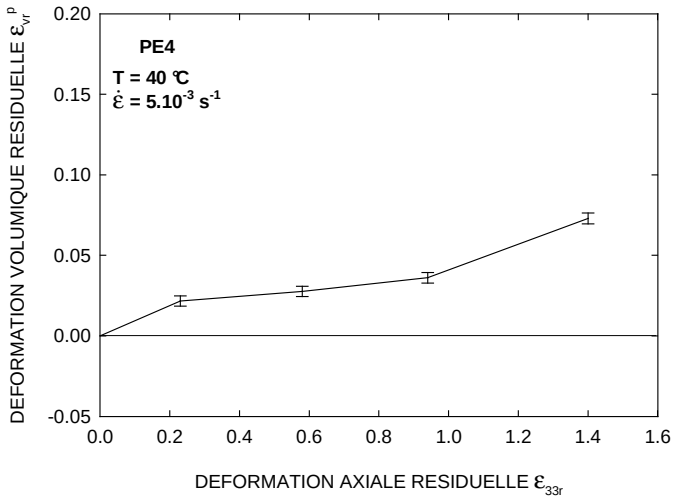


Figure III.1.18 : Evolution de la déformation volumique résiduelle obtenue par pesée hydrostatique en fonction de la déformation résiduelle du PE4 déformé en traction à 40 °C et sous 5.10^{-3} s^{-1}

La corrélation entre la déformation volumique déterminée par VidéoTraction©, radiographie X et pesée hydrostatique (respectivement ε_{vr}, ε_{vr}^{x} et ε_{vr}^{p}) des grades PE5 et PE4 est représentée à la figure III.1.19. Dans le cas du grade PE5, nous observons une divergence entre les résultats des différentes techniques. La déformation volumique résiduelle la plus faible est mesurée à l'aide du dispositif VidéoTraction©, tandis que la déformation volumique la plus élevée est obtenue par radiographie. La pesée hydrostatique, quant à elle, donne des valeurs intermédiaires. En ce qui concerne le matériau PE4, la variation de volume déterminée par radiographie et pesée hydrostatique sont proches, alors que l'analyse par VidéoTraction© donne une déformation volumique plus faible que les deux autres techniques.

D'après ces observations, les techniques de pesée hydrostatique et de radiographie X ne montrent pas d'effet de compaction au début de la déformation comme celui mis en évidence par les mesures vidéométriques. Par conséquent, il importera par la suite de comprendre l'origine de ce processus de compaction en identifiant puis en quantifiant les sources d'erreurs du système VidéoTraction©. En outre, les mesures radiographiques réalisées sur le matériau PE5 divergent par rapport aux mesures de la pesée hydrostatique et ce, contrairement au grade PE4. Or globalement, la variation volumique de ce dernier est plus faible que celle du PE5. Par conséquent, la méthode de radiographie et/ou la pesée hydrostatique sont imprécises lorsqu'elles sont appliquées sur un matériau fortement endommagé. Cependant, l'allure finale de la courbe volumique obtenue par radiographie mérite un approfondissement.

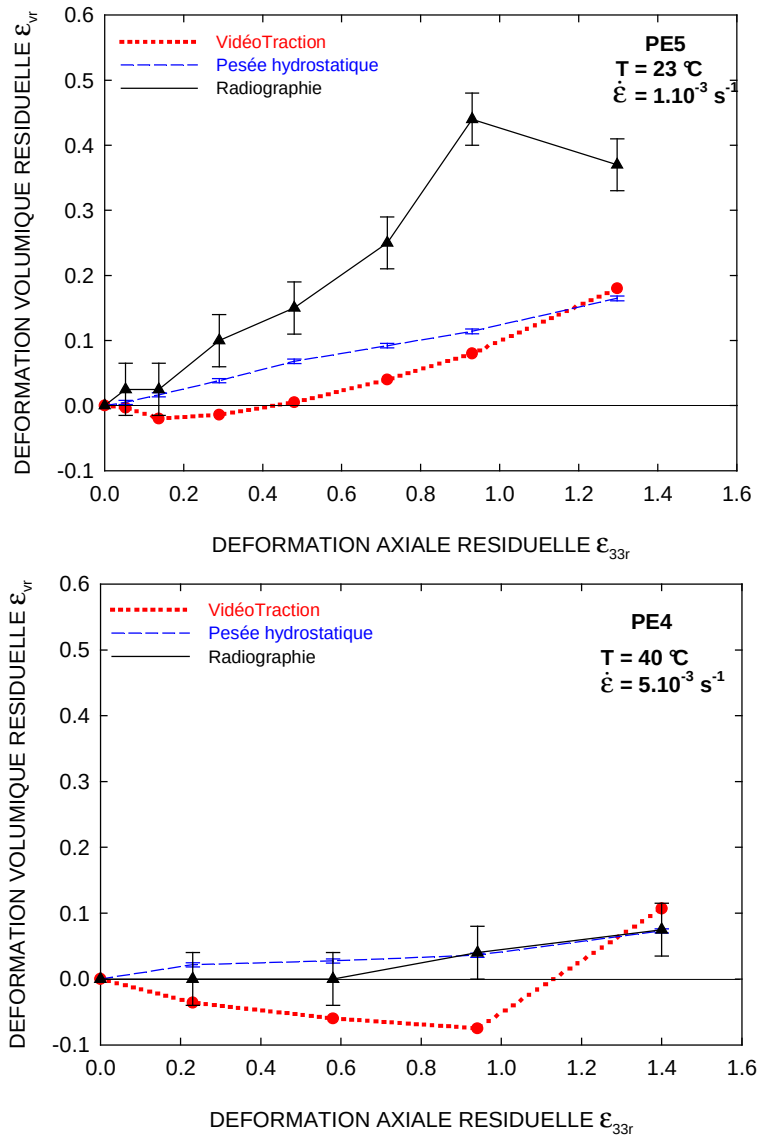


Figure III.1.19 : Corrélation des déformations volumiques résiduelles obtenues par VidéoTraction©, pesée hydrostatique et radiographie des matériaux PE5 et PE4

III.2 ESSAIS DE FLUAGE

III.2.1 Matériau PE5

La figure III.2.1 représente le comportement mécanique du matériau PE5 déformé en fluage à contrainte imposée constante. Ces essais sont réalisés à la température de 40 °C pour les contraintes axiales 11,6, 14,5, 17,4 et 23,2 MPa. Ces dernières correspondent respectivement à 45 %, 56 %, 67 % et 90 % de la limite élastique σ_{33}^{y} = 25,8 MPa relevée en traction à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} (figure III.3.1). Les courbes $\varepsilon_{33}(t)$ sont caractéristiques du comportement vrai en fluage du polyéthylène avec deux stades de déformation non élastique au lieu de trois dans le comportement nominal (paragraphe I.2.2.2). Nous décrivons les courbes $\varepsilon_{33}(t)$ à l'aide de plusieurs paramètres qui sont i) la vitesse de déformation du premier stade de déformation δ_1, ii) le point d'intersection entre la tangente du premier stade et celle du second stade de déformation repérée par le couple ($t_{1\text{-}2}$, $\varepsilon_{33}^{1\text{-}2}$) et iii) la vitesse de déformation du second stade de déformation δ_2. Parallèlement, la variation de volume est caractérisée à l'aide des paramètres ε_v^{min} et δ_f. Les caractéristiques mécaniques décrivant les courbes de fluage du PE5 sont regroupés dans le tableau III.2.1.

Les tests réalisés à 23,2 MPa donnent lieu à une rupture rapide du matériau au bout d'environ 1 000 s où la déformation axiale atteinte est proche de ε_{33} = 1,0. Lorsque la contrainte imposée passe de 17,4 à 11,6 MPa, on constate une diminution de la vitesse de déformation dans le premier stade. En effet, δ_1 passe de $2{,}1.10^{-4}$ s^{-1} à $4{,}5.10^{-6}$ s^{-1}. De plus, on note à la fois une chute de $\varepsilon_{33}^{1\text{-}2}$ qui diminue de 0,71 à 0,08 et une augmentation de $t_{1\text{-}2}$ qui évolue de 3 500 s à 17 600 s. En outre, la vitesse de déformation dans le second stade diminue de $1{,}8.10^{-5}$ s^{-1} à 7.10^{-7} s^{-1}. Le comportement volumique du PE5 est très influencé par la contrainte imposée. Toutes les courbes sont composées d'un stade de dilatation élastique qui n'est pas visible avec l'échelle de temps de la figure III.2.1. Après ce stade, le test effectué sous 23,2 MPa montre une dilatation constante du matériau jusqu'à la rupture où ε_v est égale à 0,12. Lorsque le matériau est soumis à une contrainte de 17,4 MPa, la déformation non élastique se caractérise par un processus de compaction ayant une faible amplitude suivi par un effet de dilatation. Quand la contrainte imposée est de 14,5 MPa, le phénomène de compaction est amplifié et le phénomène de dilatation est retardé dans le temps. La compaction maximale correspond à ε_v^{min} = -0,06 au bout de 10 000 s. Enfin, sous la plus

faible contrainte imposée, on remarque une déformation volumique constante avec le temps qui vaut ε_v^{min} = -0,008. En outre, la pente finale δ_f diminue avec la contrainte imposée.

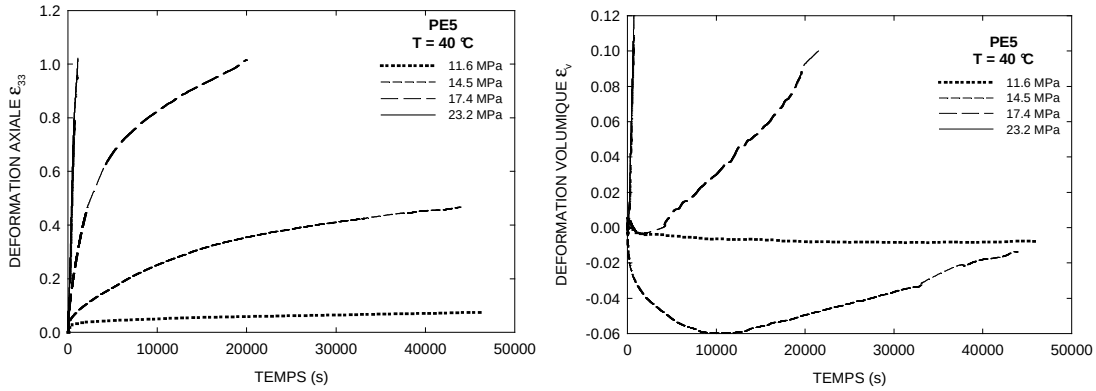


Figure III.2.1 : Courbes déformation vraie – temps et déformation volumique – temps du PE5 déformé en fluage à 40 °C sous différentes contraintes vraies imposées

Tableau III.2.1 : Effet de la contrainte imposée sur les paramètres mécaniques du PE5 déformé en fluage à 40 °C

σ_{33} (MPa)	δ_1 (s^{-1})	$t_{1\text{-}2}$ (s)	$\varepsilon_{33}^{1\text{-}2}$	δ_2 (s^{-1})	ε_v^{min}	δ_f
23,2	$1{,}0.10^{-3}$	-	-	-	-	$1{,}0.10^{-4}$
17,4	$2{,}1.10^{-4}$	3 500	0,71	$1{,}8.10^{-5}$	-0,004	$4{,}9.10^{-6}$
14,5	$4{,}5.10^{-5}$	8 500	0,38	$3{,}5.10^{-6}$	-0,06	$1{,}6.10^{-6}$
11,6	$4{,}5.10^{-6}$	17 600	0,08	7.10^{-7}	-0,008	$-1{,}0.10^{-7}$

III.2.2 Matériaux PE1, PE2, PE3, PE4

Le comportement mécanique et la variation volumique des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 au cours des essais de fluage sont montrés à la figure III.2.2, tandis que les caractéristiques de ces courbes sont reportées dans le tableau III.2.2. Les matériaux sont sollicités à 40 °C sous des contraintes axiales correspondant à 95, 87 et 80 % de la limite élastique déterminée en traction à 40 °C et sous 5.10^{-3} s^{-1} (tableau III.1.3). Les courbes $\varepsilon_{33}(t)$ de ces grades ont une allure proche. Quel que soit le matériau, lorsque la contrainte imposée diminue, la vitesse de déformation δ_1 dans le premier stade non élastique diminue, la déformation $\varepsilon_{33}^{1\text{-}2}$ séparant les deux stades de déformation chute et le temps $t_{1\text{-}2}$ entre les deux stades de déformation augmente. Cependant, la vitesse de déformation dans le second stade est peu affectée par la contrainte imposée. Les quatre matériaux possèdent également des courbes $\varepsilon_v(t)$ voisines. Après le stade d'expansion volumique élastique, nous observons un processus de compaction qui se stabilise assez rapidement dans le temps. Cette diminution du volume du VER augmente d'intensité avec la contrainte imposée. Pour les contraintes imposées les plus importantes, les matériaux PE1, PE2, PE3, PE4 possèdent respectivement une déformation volumique minimale ε_v^{min} égale à -0,041, -0,040, -0,045 et -0,048. Enfin, quelles que soient les conditions, la pente finale δ_f des courbes $\varepsilon_v(t)$ est proche de zéro.

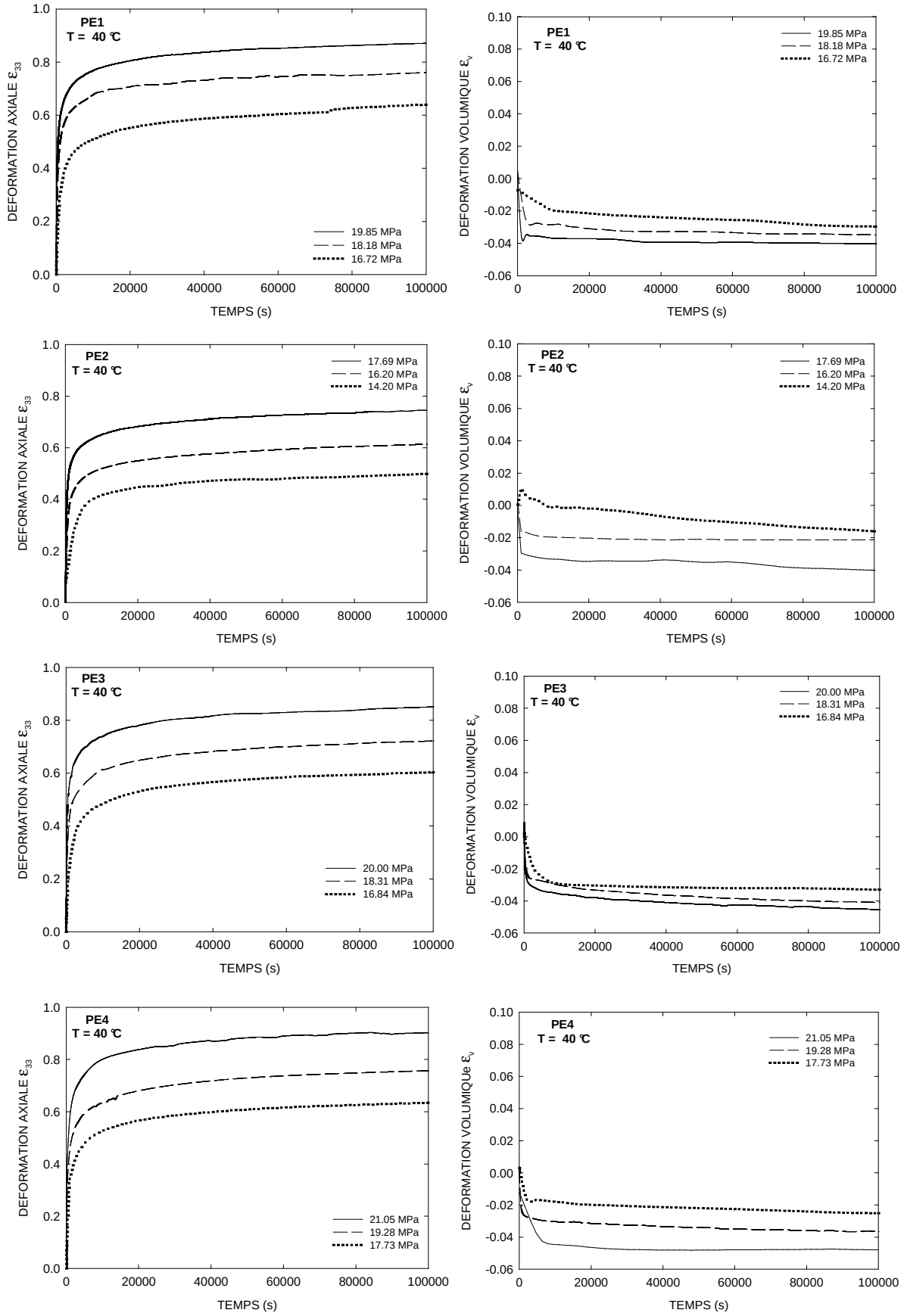


Figure III.2.2 : Courbes déformation vraie – temps et déformation volumique – temps des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 déformés en fluage à 40 °C sous différentes contraintes

Tableau III.2.2 : Effet de la contrainte imposée sur les paramètres mécaniques des matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 sollicités en fluage à 40 °C

PE1						
σ_{33} (MPa)	**δ_1 (s^{-1})**	**$t_{1\text{-}2}$ (s)**	**$\varepsilon_{33}^{1\text{-}2}$**	**δ_2 (s^{-1})**	**ε_v^{min}**	**δ_f**
19,85	$1,0.10^{-3}$	800	0,83	$4,0.10^{-7}$	-0,041	$1,0.10^{-8}$
18,18	$4,8.10^{-4}$	1 520	0,73	$3,0.10^{-7}$	-0,033	$-1,0.10^{-8}$
16,72	$2,8.10^{-4}$	2 000	0,57	$6,1.10^{-7}$	-0,029	$-8,0.10^{-8}$
PE2						
σ_{33} (MPa)	**δ_1 (s^{-1})**	**$t_{1\text{-}2}$ (s)**	**$\varepsilon_{33}^{1\text{-}2}$**	**δ_2 (s^{-1})**	**ε_v^{min}**	**δ_f**
17,69	$6,7.10^{-4}$	1 040	0,70	$4,5.10^{-7}$	-0,040	$-4,0.10^{-8}$
16,20	$3,8.10^{-4}$	1 440	0,55	$6,5.10^{-7}$	-0,021	$-5,0.10^{-9}$
14,20	$1,9.10^{-4}$	2 400	0,46	$4,0.10^{-7}$	-0,015	$-1,3.10^{-7}$
PE3						
σ_{33} (MPa)	**δ_1 (s^{-1})**	**$t_{1\text{-}2}$ (s)**	**$\varepsilon_{33}^{1\text{-}2}$**	**δ_2 (s^{-1})**	**ε_v^{min}**	**δ_f**
20,00	$6,7.10^{-4}$	1 200	0,80	$5,0.10^{-7}$	-0,045	$-6,0.10^{-8}$
18,31	$4,2.10^{-4}$	1 600	0,67	$5,1.10^{-7}$	-0,041	$-6,0.10^{-8}$
16,84	$2,0.10^{-4}$	2 800	0,55	$5,1.10^{-7}$	-0,033	$-3,0.10^{-8}$
PE4						
σ_{33} (MPa)	**δ_1 (s^{-1})**	**$t_{1\text{-}2}$ (s)**	**$\varepsilon_{33}^{1\text{-}2}$**	**δ_2 (s^{-1})**	**ε_v^{min}**	**δ_f**
21,05	$1,1.10^{-3}$	800	0,87	$3,1.10^{-7}$	-0,048	$-1,0.10^{-8}$
19,28	$5,3.10^{-4}$	1 360	0,72	$4,0.10^{-7}$	-0,038	$-8,0.10^{-8}$
17,73	$3,4.10^{-4}$	1 600	0,59	$4,1.10^{-7}$	-0,025	$-5,0.10^{-8}$

III.2.3 Corrélation des matériaux

La figure III.2.3 relie la contrainte axiale imposée, la déformation axiale atteinte et le temps résultant des essais de fluage réalisés sur les matériaux PE1 à PE5 à 40 °C et met ainsi en évidence les différences de comportement mécanique en fluage des matériaux. Les courbes relatives aux matériaux PE1 à PE4 sont globalement parallèles dans l'évolution de log σ_{33} en fonction de log t et ce, quelle que soit la déformation ε_{33} atteinte. En revanche, les courbes représentant le matériau PE5 ne sont pas parallèles aux courbes des autres matériaux. Pour les polyéthylènes PE1 à PE4, à isocontrainte imposée, la vitesse de déformation globale augmente d'après l'ordre suivant des matériaux : PE2, PE1, PE3 et PE4 ; ce qui correspond au classement des grades en fonction de la contrainte seuil σ_{33}^y (tableau III.1.2). D'un point de vue général, le polyéthylène PE5 possède une vitesse de déformation globale moins importante que les autres grades pour les grandes contraintes imposées et les faibles déformations atteintes (ou pour les temps courts). En revanche, dans le cas contraire, la vitesse de déformation du PE5 est supérieure à celle des autres grades.

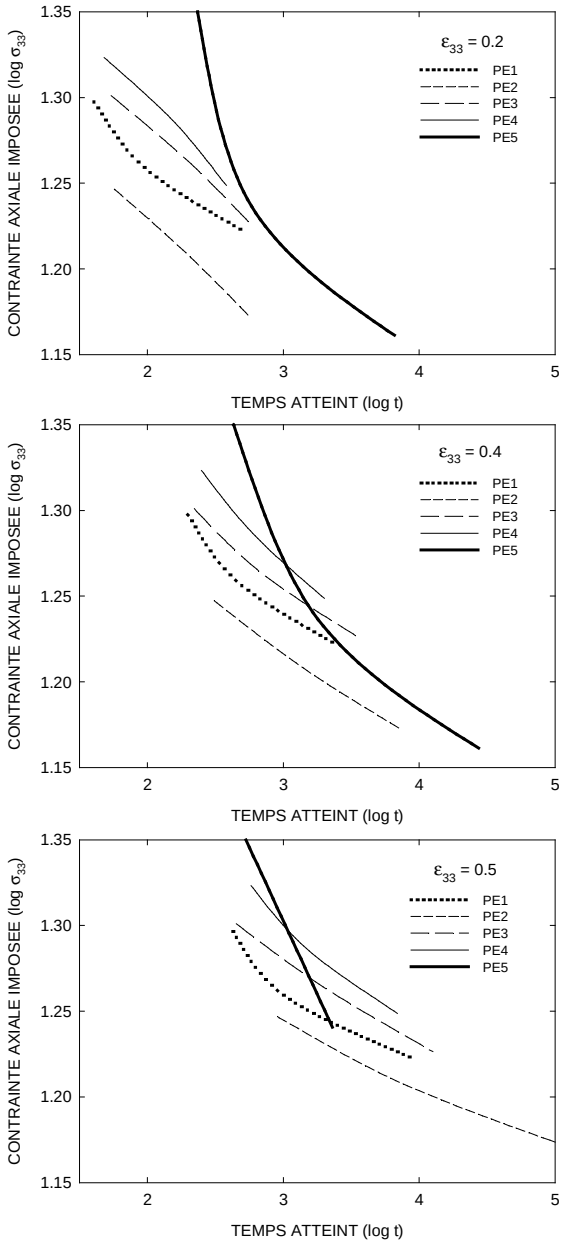


Figure III.2.3 : Corrélation entre la contrainte imposée, la déformation atteinte et le temps des grades PE1 à PE5 déformés en fluage à 40 °C

III.3 MODELISATION

III.3.1 Choix de la forme de la loi de comportement

A partir des résultats des essais de traction et de fluage présentés dans les paragraphes III.1 et III.2, nous déterminons la loi de comportement des matériaux sous une forme fonctionnelle du type :

$$\sigma_{33} = \sigma_{33}(\varepsilon_{33}, \dot{\varepsilon}_{33}, T) \qquad \text{III-1}$$

Le principal problème posé par la description analytique des courbes contrainte-déformation se résume au choix d'une expression parmi toutes celles proposées dans la littérature. Il existe deux approches : i) une approche micromécanique et ii) une approche macromécanique.

L'approche micromécanique a pour but de déduire, à l'aide d'une transition d'échelle, le comportement mécanique d'un matériau homogène équivalent au matériau micro-homogène, à partir de la description de la microstructure et du comportement local. Ainsi, des approches moléculaires sont généralement appliquées dans le cas des polymères amorphes. En effet, ces matériaux sont considérés comme isotropes et peuvent être analysés au moyen d'une cellule élémentaire représentative du comportement global du matériau. L'activation de la plasticité est liée au franchissement de barrières enthalpiques (Escaig et Lefebvre (1978)), tandis que le durcissement est de nature entropique (Boyce et Arruda (1990)). Dans les polymères semi-cristallins, les approches microscopiques cherchent à associer le comportement caoutchoutique de la phase amorphe au comportement plastique des lamelles cristallines qui se déforment par glissement (G'Sell et Dahoun (1994), Ritchie (2000)). Les modèles micromécaniques sont complexes et ne donnent de bons résultats que dans une plage limitée de température et de vitesse de déformation. Cependant, des théories micromécaniques tridimensionnelles ont été développées, ce qui apporte une plus grande précision sur le comportement mécanique.

Les modèles macroscopiques sont plus simples, corrèlent mieux les résultats expérimentaux mais sont généralement empiriques et unidirectionnels. Un des modèles les plus intéressants est l'équation de G'Sell et Jonas (1979) dont la pertinence a été démontrée à plusieurs reprises (G'Sell et al. (1992, 1995, 1997)). Cette relation décompose la contrainte en une limite élastique et un terme structural caractérisant le durcissement. Autrement dit, elle consiste à séparer l'influence de la déformation et de la vitesse de déformation sous une forme multiplicative :

$$\sigma_{33}(\varepsilon_{33}, \dot{\varepsilon}_{33}, T) = f(\varepsilon_{33}).g(\dot{\varepsilon}_{33}) \qquad \text{III-2}$$

Dans le cas de la traction uniaxiale, Aly Helal (1982) a ainsi adopté pour le polyéthylène à haute densité une équation de la forme :

$$f(\varepsilon_{33}) = K.Y(\varepsilon_{33}).H(\varepsilon_{33}) \qquad \text{III-3}$$

où K est un facteur d'échelle, parfois désigné dans la littérature comme coefficient de consistance (Ferry (1961)), $Y(\varepsilon_{33})$ correspond à la fonction viscoélastique qui décrit la courbe jusqu'au seuil de plasticité et $H(\varepsilon_{33})$ représente la fonction d'écrouissage qui rend compte de la consolidation croissante du matériau aux grandes déformations. D'après l'analyse de Aly Helal (1982), la fonction viscoélastique peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$Y(\varepsilon_{33}) = 1 - e^{-w.\varepsilon_{33}} \qquad \text{III-4}$$

La fonction d'écrouissage a été approchée avec succès par l'équation qui suit :

$$H(\varepsilon_{33}) = e^{h.\varepsilon_{33}^{n}} \qquad \text{III-5}$$

où n est un coefficient généralement proche de 2. En ce qui concerne la fonction g, il est classique de l'exprimer sous une forme de puissance :

$$g(\dot{\varepsilon}_{33}) = \dot{\varepsilon}_{33}^{m} \qquad \text{III-6}$$

où m est désigné comme le coefficient de sensibilité moyen à la vitesse de déformation :

$$m = \left[\frac{\partial \ln \sigma_{33}}{\partial \ln \dot{\varepsilon}_{33}}\right]_{\varepsilon_{33}} \qquad \text{III-7}$$

Le coefficient de consistance K, viscoélastique w, de durcissement h et de sensibilité à la vitesse m sont dépendants de la température. En résumé, nous avons choisi de modéliser les courbes expérimentales en traction et en fluage par les relations suivantes :

$$\sigma_{33}(\varepsilon_{33}, \dot{\varepsilon}_{33}, T) = K.(1 - e^{-w.\varepsilon_{33}}).e^{h.\varepsilon_{33}^{n}}.\dot{\varepsilon}_{33}^{m} \qquad \text{III-8}$$

$$\dot{\varepsilon}_{33}(\varepsilon_{33}, \sigma_{33}, T) = \left[\frac{\sigma_{33}}{K.(1 - e^{-w.\varepsilon_{33}}).e^{h.\varepsilon_{33}^{n}}}\right]^{\frac{1}{m}} \qquad \text{III-9}$$

Les différents paramètres de la loi de G'Sell et Jonas sont déterminés pour les essais de traction et ce, par ajustement manuel à l'aide du logiciel Excel.

III.3.2 Application aux essais de traction

La modélisation de la loi de comportement est réalisée sur le PE5 déformé à deux températures (40 et 23 °C) et sur les grades PE1 à PE4 sollicités à 40 °C. Le tableau III.3.1 regroupe les paramètres de la loi de G'Sell et Jonas pour les différents matériaux. Les courbes relatives au matériau PE5 sont représentées à la figure III.3.1. L'évolution théorique et expérimentale de la contrainte axiale en fonction de la déformation axiale de ce polyéthylène ont une allure voisine aux deux températures et pour les trois vitesses de déformation. La figure III.3.2 représente la corrélation entre la simulation et l'expérience du comportement en traction des grades PE1 à PE4 sollicités à la température de 40 °C. Les courbes obtenues à partir de la loi de G'Sell et Jonas sont globalement proches des courbes expérimentales. Cependant, sous la vitesse de déformation la plus élevée et sous la vitesse de déformation la plus faible, le durcissement plastique simulé est respectivement plus important et plus faible que le processus de durcissement expérimental.

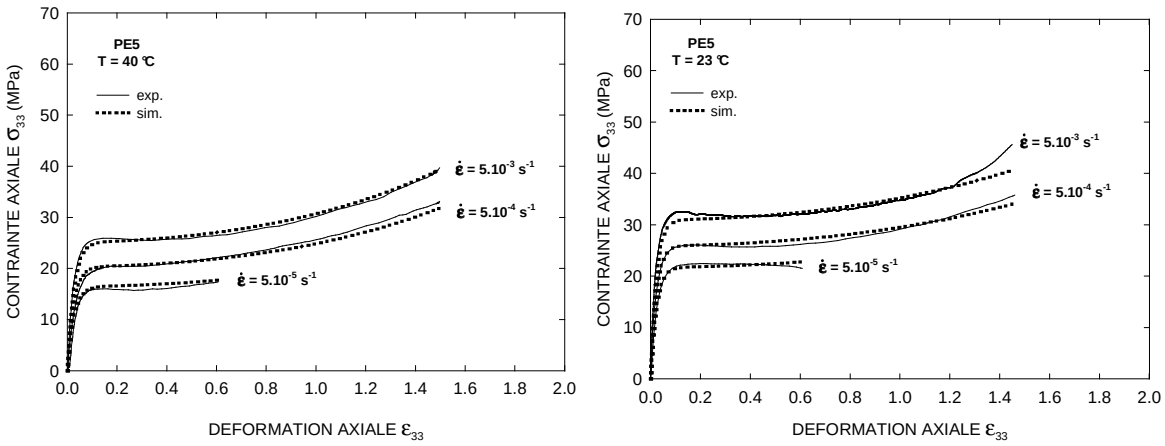


Figure III.3.1 : Comparaison entre la simulation et l'expérience du comportement en traction du grade PE5 aux températures 40 et 23 °C

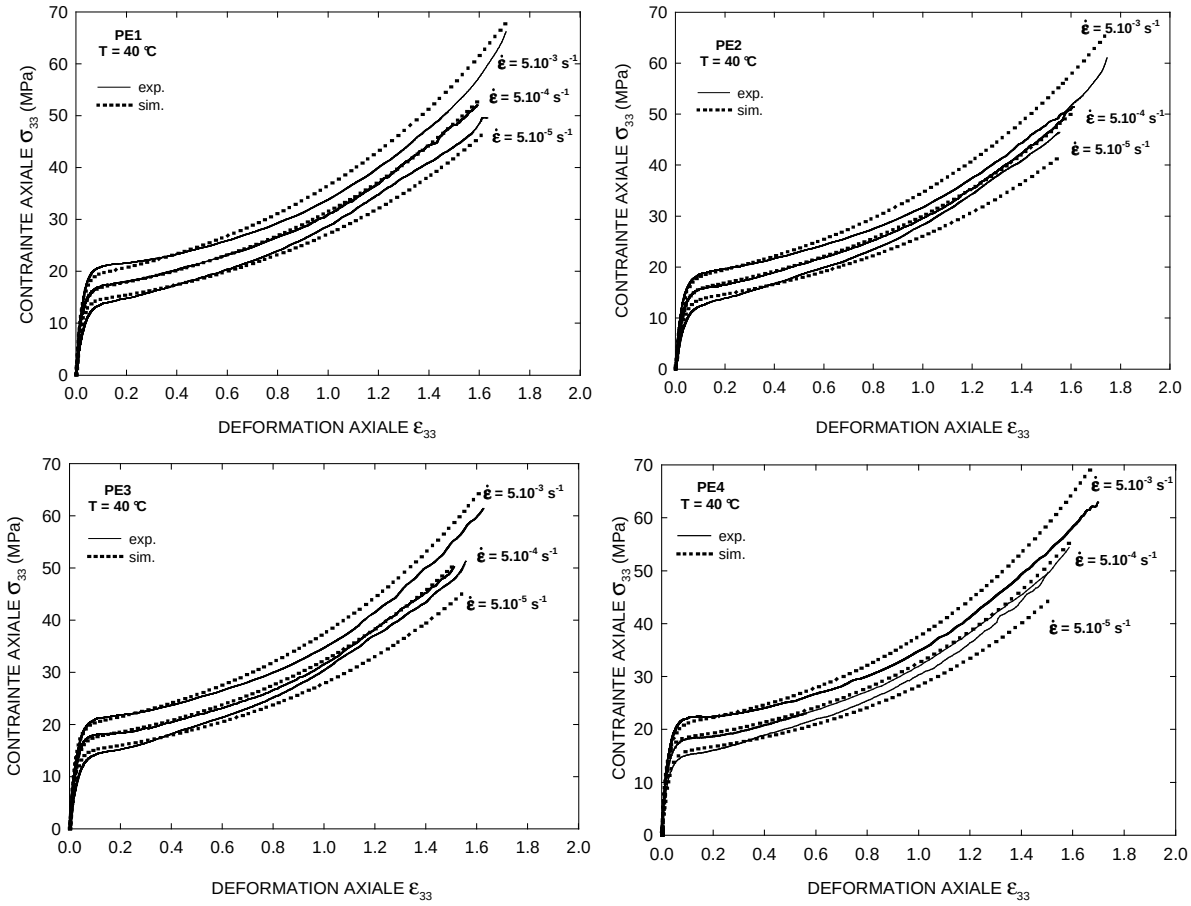


Figure III.3.2 : Comparaison entre la simulation et l'expérience du comportement en traction des grades PE1 à PE4 à la température de 40 °C

Tableau III.3.1 : Paramètres de la loi de G'Sell et Jonas des différents matériaux

Paramètres	PE1 (T = 40 °C)	PE2 (T = 40 °C)	PE3 (T = 40 °C)	PE4 (T = 40 °C)	PE5 (T = 40 °C)	PE5 (T = 23 °C)
K	26,7	24,6	27,95	29,15	41,0	46,5
w	51	41	48	43	39,0	45,0
h	0,653	0,673	0,633	0,583	0,199	0,169
n	1,25	1,2	1,3	1,4	2	2
m	0,064	0,062	0,064	0,062	0,092	0,077

III.3.3 Application aux essais de fluage

Les courbes théoriques $\varepsilon_{33}(t)$ du comportement en fluage des matériaux PE1 à PE5 à 40 °C sont déterminées à partir de l'équation III-9 en l'intégrant par la méthode de Runge-Kutta (Poinsot (1994))(la procédure utilisée est donnée à l'annexe B). La corrélation entre les courbes expérimentales et théoriques du fluage du polyéthylène PE5 est représentée à la figure III.3.3. Quelle que soit la contrainte imposée, on constate une bonne corrélation

entre le comportement théorique et expérimental. La figure III.3.4 met en évidence l'évolution expérimentale et théorique de la déformation axiale en fonction du temps des grades PE1 à PE4 sollicités en fluage vrai à la température de 40 °C. Les simulations sont relativement proches des tests expérimentaux. Cependant, quelle que soit la contrainte appliquée, on observe une divergence entre les deux types de courbes pour les grandes durées de fluage. Ce phénomène est dû à la précision du modèle, mais également aux erreurs expérimentales.

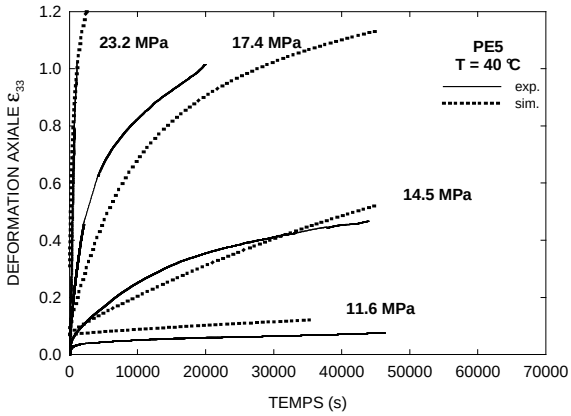


Figure III.3.3 : Comparaison entre la simulation et l'expérience
du comportement en fluage du grade PE5 à la température de 40 °C

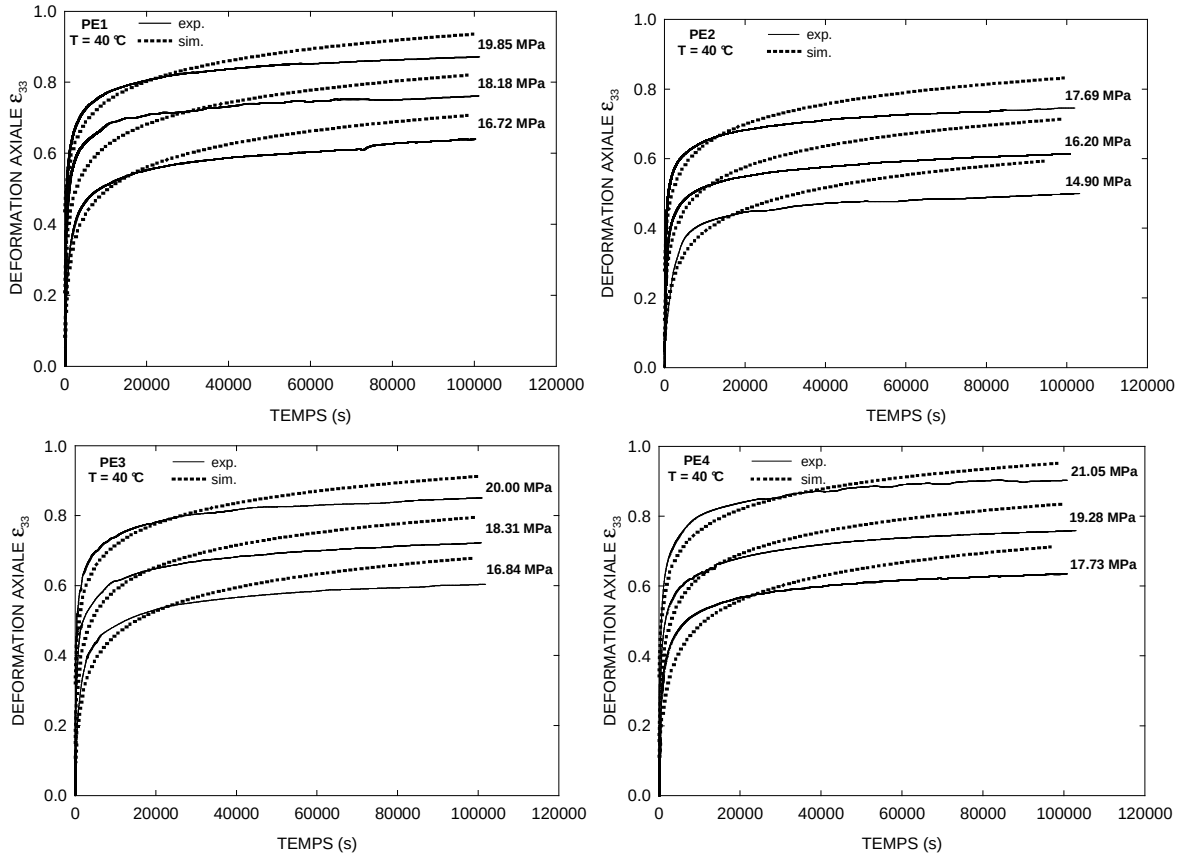


Figure III.3.4 : Comparaison entre la simulation et l'expérience du comportement en fluage des grades PE1 à PE4 à la température de 40 °C

De plus, nous avons comparé le comportement en fluage simulé des matériaux PE1 à PE5 pour trois contraintes appliquées (figure III.3.5). On constate que quelle que soit la contrainte, pour un temps donné, la déformation atteinte augmente dans l'ordre suivant des grades : PE4, PE3, PE1 et PE2, ce qui conforte les corrélations expérimentales (figure III.2.3). Le matériau PE5, quant à lui, a une vitesse de déformation globale plus faible que les autres grades si deux conditions sont satisfaites : i) la contrainte appliquée doit être importante et ii) la durée de l'essai doit être courte ; confirmant ainsi les observations expérimentales (figure III.2.3).

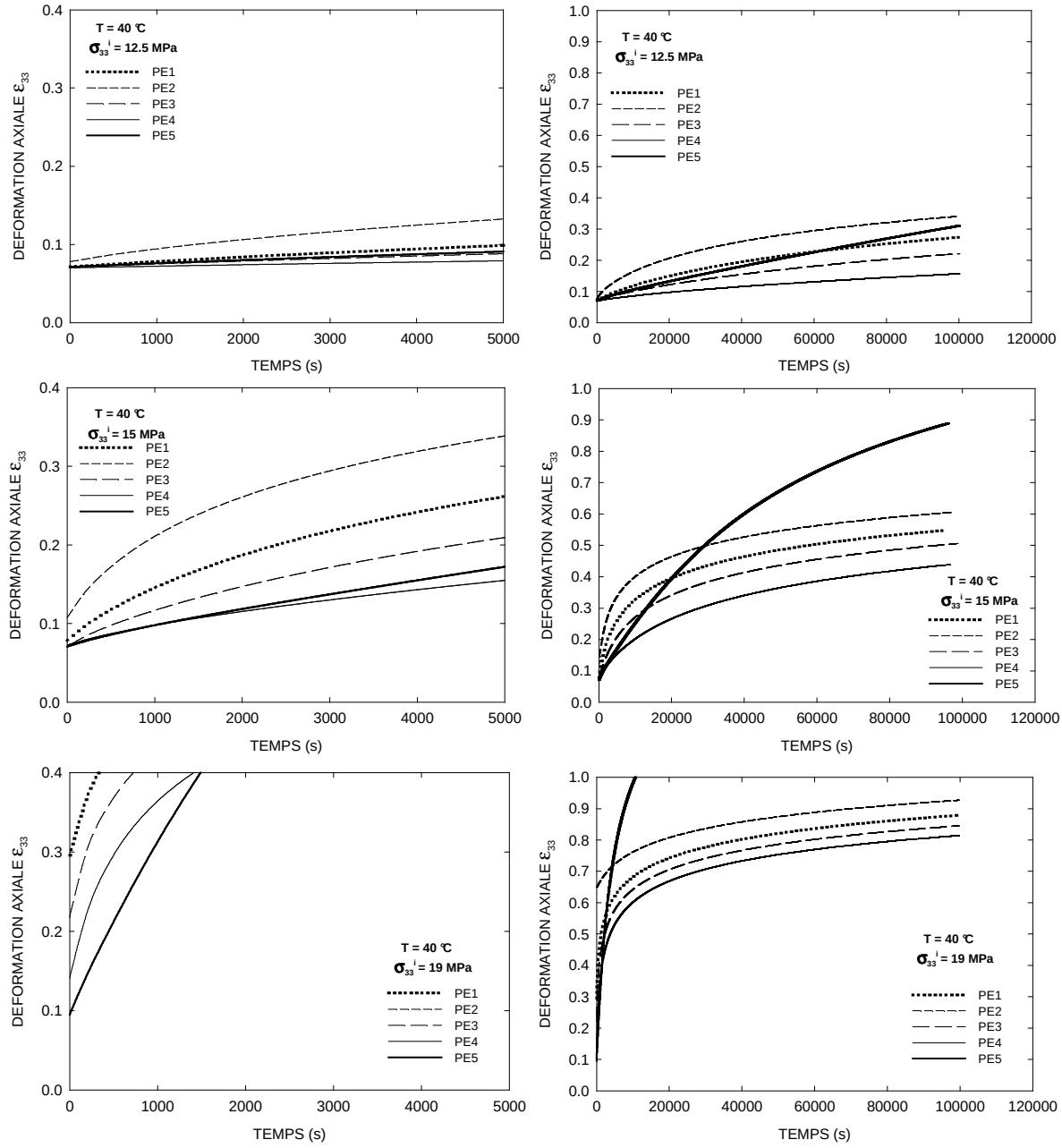


Figure III.3.5 : Simulation du comportement en fluage vrai des matériaux PE1 à PE5 à la température de 40 °C

III.4 CONCLUSIONS

Le comportement mécanique et la variation de volume du polyéthylène sont fortement dépendants des conditions expérimentales. En effet, les essais de traction ont montré que la contrainte seuil augmente avec la vitesse de déformation et diminue avec la température. De plus, le stade de durcissement plastique de ces essais de traction se produit généralement plus tôt lorsque la température augmente, lorsque la vitesse de déformation diminue et lorsque l'épaisseur des éprouvettes augmente. Parallèlement, la variation de volume du PE montre un effet de dilatation élastique au début de la sollicitation, puis une compétition entre un processus de compaction et un effet de dilatation. Lorsque la température croît, lorsque la vitesse de déformation diminue ou lorsque l'épaisseur des éprouvettes augmente, le processus de compaction est amplifié et le phénomène de dilatation est retardé. En revanche, le matériau le moins cristallin ne subit aucune variation de volume significative après le stade élastique.

Au cours des stades de décharge et de recouvrance, on constate une forte diminution de la déformation axiale et de la déformation volumique. Ainsi, les effets de compaction deviennent plus importants au début de la déformation plastique, alors que les processus de dilatation diminuent d'intensité aux grandes déformations. Nous avons caractérisé qualitativement la variation spatiale de densité dans une éprouvette ayant une importante déformation volumique résiduelle par microtomographie. Cette analyse a mis en évidence une diminution de densité de la peau vers le cœur de l'échantillon, donc une distribution spatiale inhomogène des déformations dans le VER. Cette observation confirme le fait que l'hypothèse d'isotropie transverse est inapplicable dans le PE, tout comme dans le PMMA (Jeanromain (2005)). Afin de vérifier la généralité de ce processus, la caractérisation par microtomographie devrait être étendue à plusieurs états de déformation et à des matériaux de microstructure différente. Ce phénomène est donc une première source d'erreur sur la mesure de la déformation volumique. En outre, nous avons comparé la déformation volumique résiduelle obtenue avec le dispositif VidéoTraction© avec celle déterminée par radiographie X et pesée hydrostatique. Ces deux dernières techniques ont donné des variations de volume supérieures aux mesures vidéométriques. Ainsi, aucun effet de compaction à l'état post mortem n'a été détecté par ces deux techniques. Il importera dans la suite de l'étude d'identifier et de quantifier les autres sources d'erreur du système VidéoTraction©.

Les essais de fluage ont montré des vitesses de déformation variant d'un matériau à l'autre et ce, pour des contraintes imposées inférieures à la limite élastique. Le comportement

en fluage de la famille de matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 est directement relié à la différence de limite élastique entre ces matériaux. En effet, la vitesse de déformation augmente lorsque la contrainte seuil diminue. Dès lors, la résistance au fluage des matériaux est décroissante suivant cet ordre des matériaux : PE4, PE3, PE1, PE2. Quant au matériau PE5, il possède une vitesse de déformation plus faible que ces derniers grades sous de fortes contraintes imposées et de faibles durées de fluage, mais pas pour les autres conditions. Ce phénomène est certainement relié aux processus de dilatation volumique se déroulant au sein de ce matériau et qui n'ont pas lieu dans les matériaux PE1 à PE4. En effet, dans ces quatre grades, on remarque un effet de compaction qui augmente d'intensité avec la contrainte impliquée au cours des essais de fluage.

Enfin, les courbes contrainte vraie – déformation vraie des matériaux PE1 à PE5 ont été modélisées à l'aide de la loi macroscopique de G'Sell et Jonas. Après dérivation du modèle en traction, nous avons déterminé les lois mathématiques des essais de fluage. La simulation a donné des résultats proches des expériences dans une grande plage de conditions expérimentales. Le comportement global des matériaux peut donc être prédit suivant ces deux "histoires" de chargement mais peut également être déterminé pour d'autres "modes" de chargement (traction plane, traction biaxiale, cisaillement) en appliquant des critères d'équivalence sur les lois mathématiques de la traction uniaxiale. Cependant, cette prédiction ne tient pas compte de l'évolution de la texture au cours des différents modes de sollicitation. Par exemple, le cisaillement des lamelles cristallines est facilité lors d'un essai de cisaillement, dès lors le durcissement plastique est nul au cours de ce mode de déformation. Le calcul du comportement plastique en cisaillement à partir de la loi mathématique en traction donnerait donc des résultats à considérer avec prudence aux grandes déformations. Par ailleurs, les effets de la variation de volume se produisant au cours de la déformation plastique ne sont pas pris en compte dans la loi de traction. Enfin, une autre limite de cette prédiction est l'effet des contraintes hydrostatiques, variant selon le mode de sollicitation, sur la contrainte du seuil de plasticité.

CHAPITRE IV :

Comportement microscopique

L'objectif de cette partie est de caractériser l'évolution des caractéristiques microscopiques des matériaux au cours de leur déformation en traction. Les états de déformation étudiés dans cette étude sont regroupés dans le tableau IV.1.1. Dans un premier temps, nous mettons en évidence l'évolution de la microstructure semi-cristalline en fonction de la déformation axiale résiduelle par microscopie électronique à balayage. Pour cette investigation, deux modes de préparation d'échantillon sont effectués : des attaques chimiques sélectives et des cryofractures (paragraphe II.2.6). Dans un second temps, nous analysons les grades de polyéthylène par diffraction des rayons X aux grands angles et aux petits angles afin d'accéder à l'évolution des propriétés des phases cristalline et amorphe (paragraphe II.2.5).

Tableau IV.1.1 : Etats de déformation étudiés des matériaux sollicités en traction en fonction des conditions expérimentales

T (°C) $\dot{\varepsilon}$ (s^{-1}) e (mm)	PE1		PE2		PE3		PE4		PE5		PE6	
	$\varepsilon_{33r}(\varepsilon_{33})$	$\varepsilon_{vr}(\varepsilon_v)$	$\varepsilon_{33r}(\varepsilon_{33})$	$\varepsilon_{vr}(\varepsilon_v)$	$\varepsilon_{33r}(\varepsilon_{33})$	$\varepsilon_{vr}(\varepsilon_v)$	$\varepsilon_{33r}(\varepsilon_{33})$	$\varepsilon_{vr}(\varepsilon_v)$	$\varepsilon_{33r}(\varepsilon_{33})$	$\varepsilon_{vr}(\varepsilon_v)$	$\varepsilon_{33r}(\varepsilon_{33})$	$\varepsilon_{vr}(\varepsilon_v)$
40 5.10^{-3} 6	0,23 (0,40)	-0,025 (-0,017)	0,23 (0,40)	-0,022 (-0,012)	0,22 (0,40)	-0,032 (-0,026)	0,23 (0,40)	-0,036 (-0,030)	-	-	-	-
	0,58 (0,80)	-0,035 (-0,028)	0,53 (0,80)	-0,032 (-0,018)	0,58 (0,80)	-0,043 (-0,047)	0,58 (0,80)	-0,06 (-0,043)	-	-	-	-
	0,93 (1,20)	-0,059 (-0,005)	0,90 (1,20)	-0,065 (0,0005)	0,95 (1,20)	-0,082 (-0,037)	0,94 (1,20)	-0,075 (-0,015)	-	-	-	-
	1,35 (1,60)	0,075 (0,090)	1,36 (1,60)	0,094 (0,12)	1,39 (1,60)	0,057 (0,075)	1,40 (1,60)	0,107 (0,14)	-	-	-	-
40 5.10^{-3} 4	-		-		-		-		-		0,80 (1,12)	-0,02 (0,004)
23 1.10^{-3} 6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,053 (0,20)	-0,003 (0,010)	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,137 (0,40)	-0,02 (0,030)	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,290 (0,60)	-0,014 (0,060)	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,480 (0,80)	0,005 (0,110)	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,715 (1,00)	0,040 (0,170)	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,930 (1,20)	0,080 (0,220)	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	1,297 (1,50)	0,180 (0,320)	-	-
80 1.10^{-3} 6	-		-				-		0,35 (0,80)	-0,18 (-0,13)	-	

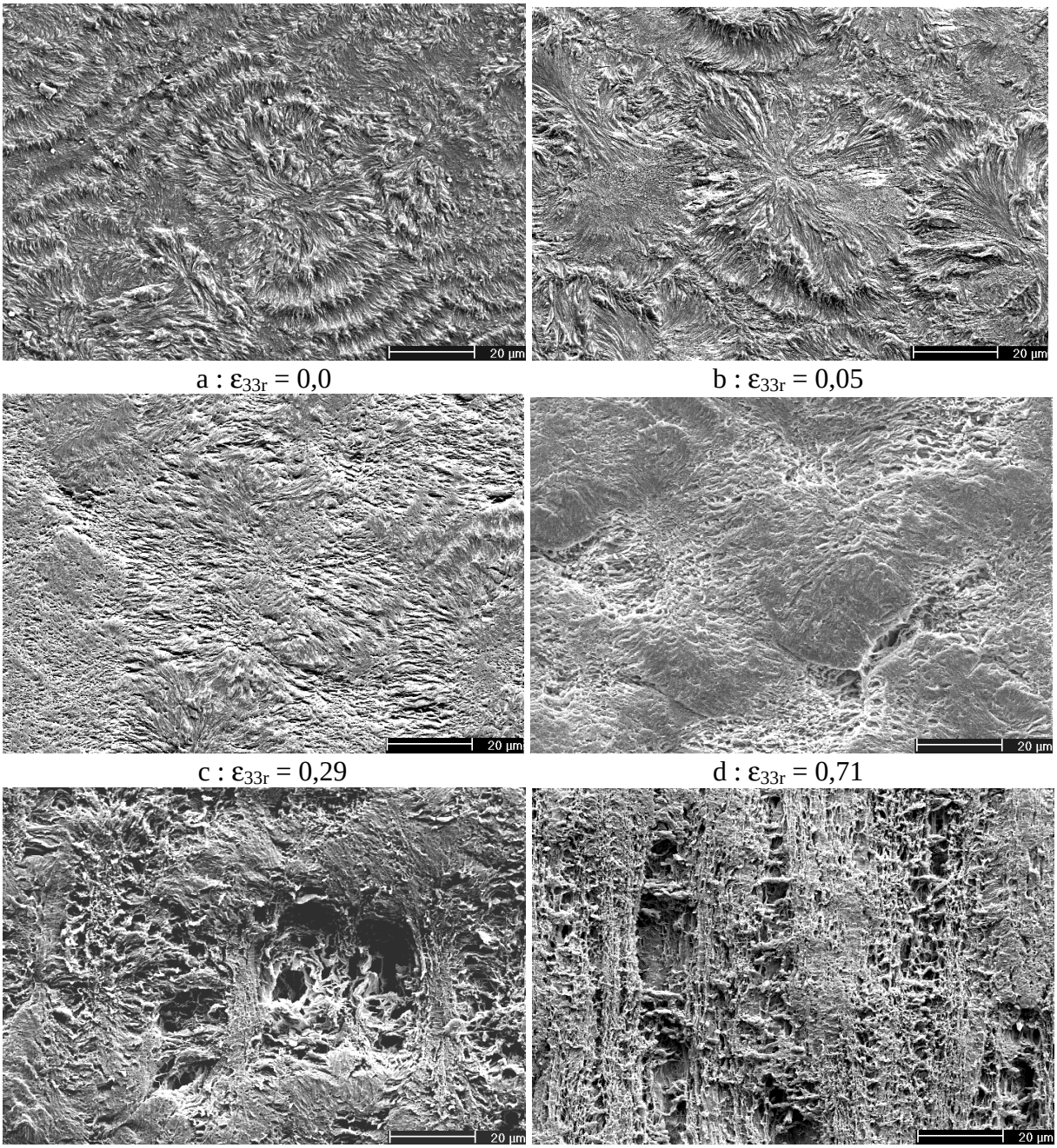
IV.1 CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE SEMI-CRISTALLINE

IV.1.1 Matériau PE5

IV.1.1.1 Evolution de la morphologie révélée par attaque chimique

On donne à la figure IV.1.1 des micrographies de la microstructure du PE5 déformé en traction à la température de 23 °C et pour une vitesse de déformation vraie de 1.10^{-3} s^{-1}. Les images sont prises au centre du VER après une attaque chimique sélective. A l'état non déformé (figure IV.1.1-a), on observe la morphologie sphérolitique du matériau. Lorsque ce dernier est faiblement étiré (ε_{33r} = 0,05), on remarque l'apparition de microvides dans les régions équatoriales des sphérolites (figure IV.1.1-b). Ce phénomène de craquelage augmente d'intensité pour les états de déformation plus importants et se propage dans les régions diagonales des sphérolites (figures IV.1.1-c et IV.1.1-d). En outre, pour ε_{33r} = 0,71 (figure IV.1.1-d), on constate des phénomènes de rupture intersphérolitique qui suivent le contour des sphérolites. A partir d'une déformation ε_{33r} = 0,93 (figure IV.1.1-e), la morphologie sphérolitique a presque totalement disparu. En effet, seules les régions polaires des sphérolites sont encore présentes, alors que les régions diagonales et équatoriales ont été totalement détruites. Entre les résidus sphérolitiques, on constate la présence de cavités provenant de la croissance et de la coalescence des craquelures. Enfin, la micrographie f (ε_{33r} = 1,30) met en évidence une structure microfibrillaire contenant des cavités orientées parallèlement à la direction de traction. Ces observations montrent que la superstructure du PE5 se déforme par un processus de déformation non homogène à la température de 23 °C (paragraphe I.2.1.4).

L'influence de la température sur les processus de déformation en traction du PE5 est mise en évidence à la figure IV.1.2. Dans cette dernière, on observe pour le même état de déformation $\varepsilon_{33r} \approx 0,3$, une micrographie résultante d'un essai réalisé à 23 °C et une image correspondant à un essai effectué à 80 °C. Nous observons deux différences importantes entre ces deux températures. En effet, à la température la plus élevée, la morphologie est plus orientée et ne contient aucune microcavité. Ainsi, la déformation de la superstructure s'opère de manière homogène à 80 °C car toutes les régions des sphérolites se déforment simultanément (paragraphe I.2.1.4).

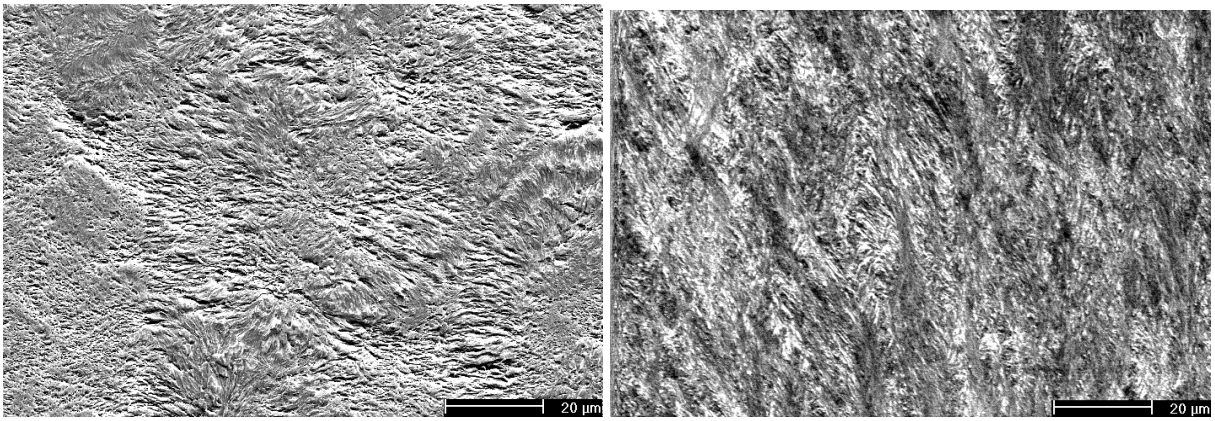


a : $\varepsilon_{33r} = 0,0$ b : $\varepsilon_{33r} = 0,05$

c : $\varepsilon_{33r} = 0,29$ d : $\varepsilon_{33r} = 0,71$

e : $\varepsilon_{33r} = 0,93$ f : $\varepsilon_{33r} = 1,30$

Figure IV.1.1 : Evolution microstructurale du PE5 mise en évidence par attaque chimique en fonction de la déformation axiale résiduelle à 23 °C (axe de traction vertical)

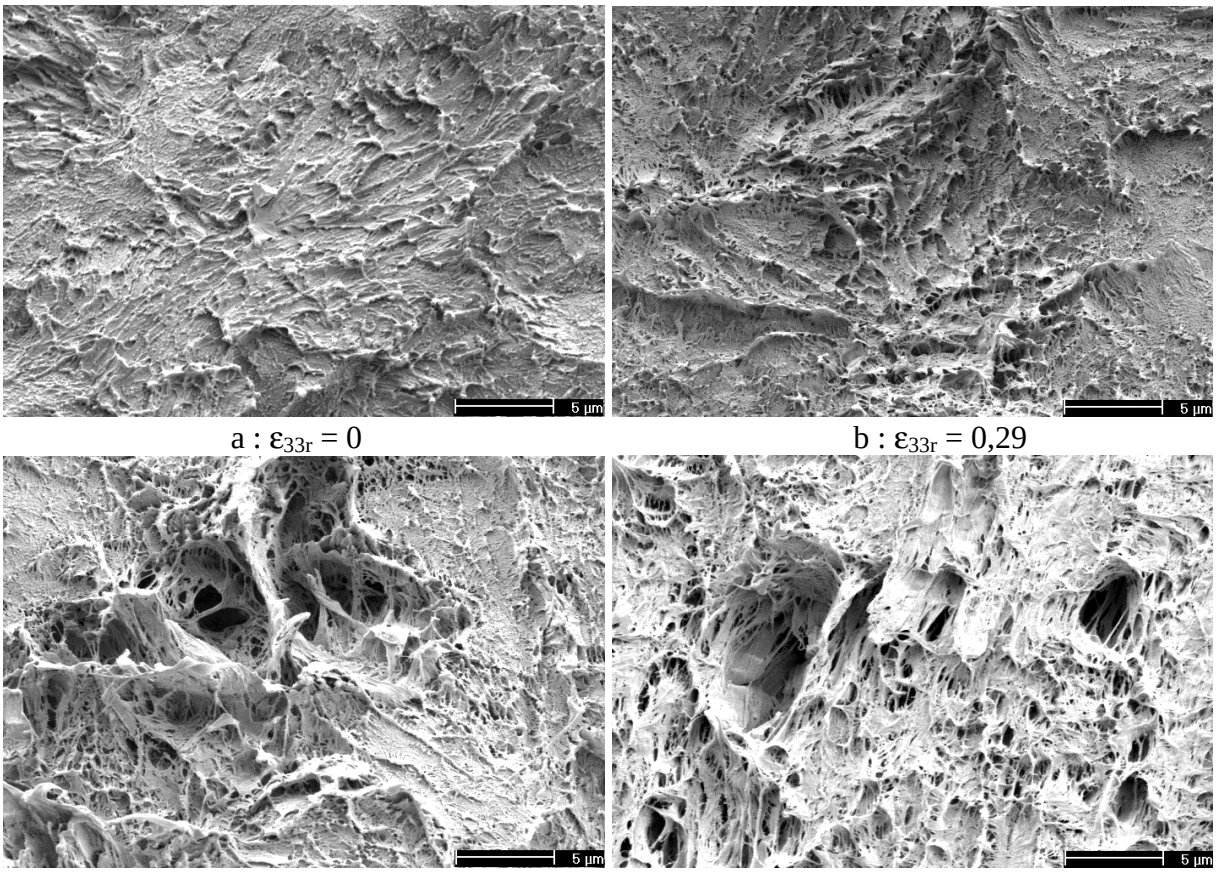


a : T = 23 °C b : T = 80 °C

Figure IV.1.2 : Etat de déformation $\varepsilon_{33r} \approx 0{,}3$ du PE5 révélé par attaque chimique en fonction de la température (axe de traction vertical)

IV.1.1.2 Evolution de la morphologie obtenue par rupture cryogénique

La microstructure du PE5 révélée par cryofracture est montrée à la figure IV.1.3. Ce matériau a été sollicité en traction à la température de 23 °C et sous la vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1}. On étudie ainsi par rupture cryogénique plusieurs états de déformation résiduelle. Un tel faciès de rupture se caractérise généralement par une structure d'écailles juxtaposées (figure IV.1.4-a). La micrographie a de la figure IV.1.3 (état non déformé), met en évidence des stries correspondant à des domaines microdéformés au cours de la propagation de la fracture (Brough et al. (2004)). Pour une déformation axiale résiduelle $\varepsilon_{33r} = 0.29$ (figure IV.1.3-b), on note l'apparition de la cavitation. Les plus grands défauts sont des craquelures qui se caractérisent par des lèvres séparées par des microfibrilles étirées. Lorsque la déformation résiduelle augmente, les phénomènes de cavitation sont amplifiés (micrographie c). L'ensemble de vides observé est probablement dû à la croissance et à la coalescence des craquelures identifiées à une déformation $\varepsilon_{33r} = 0{,}29$ (micrographie b). Enfin, l'état de déformation résiduelle $\varepsilon_{33r} = 1{,}3$ est caractérisé par une orientation des cavités suivant l'axe de sollicitation (figure IV.1.3-d).



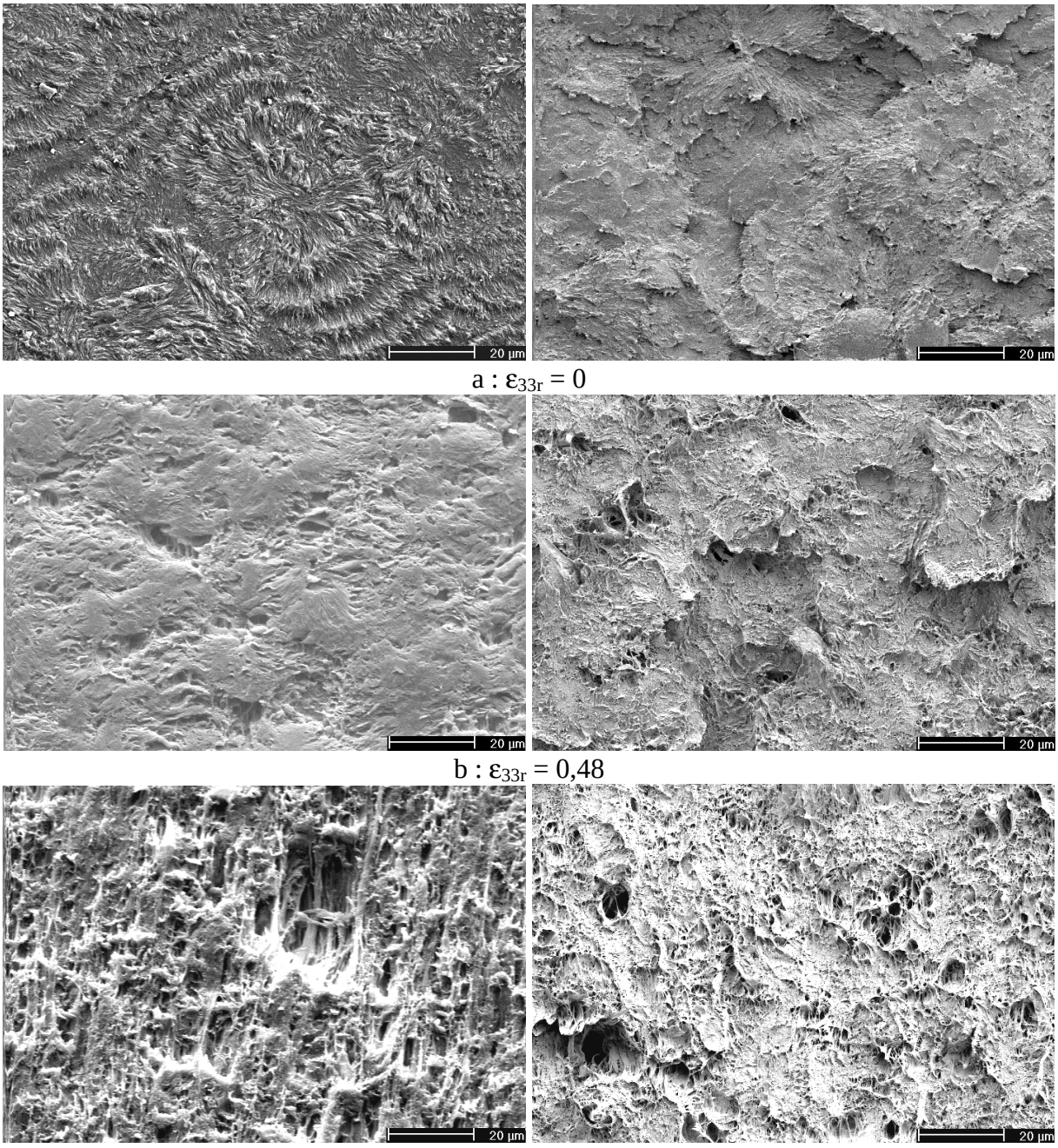
a : $\varepsilon_{33r} = 0$ b : $\varepsilon_{33r} = 0{,}29$

c : $\varepsilon_{33r} = 0{,}48$ d : $\varepsilon_{33r} = 1{,}30$

Figure IV.1.3 : Evolution microstructurale du PE5 révélée par cryofracture en fonction de la déformation axiale résiduelle (axe de traction vertical)

IV.1.1.3 Corrélation des morphologies attaquées chimiquement et cryofracturées

La figure IV.1.4 représente la corrélation entre les deux modes de préparation pour trois états de déformation résiduelle. A l'état non déformé, on remarque des cupules disposées de manière aléatoire dans le matériau et possédant une empreinte circulaire de l'ordre de 30 µm qui est proche du diamètre des sphérolites (micrographie a). Lorsque le matériau est déformé (figures IV.1.4-b et IV.1.4-c), on note la présence de cavités avec la même disposition et la même pour les deux types d'échantillon. Cependant, les petites cavités présentes sur les échantillons attaqués chimiquement ne sont pas visibles sur le second type d'échantillon. Ce phénomène s'explique en grande partie par la propagation de la microdéformation plastique qui masque les défauts de petite taille lors de la fracture. Les investigations réalisées à partir de cryofractures confirment donc les observations effectuées sur des surfaces attaquées chimiquement. La solution oxydante n'introduit donc pas ou très peu de défauts dans la microstructure du matériau.



a : $\varepsilon_{33r} = 0$

b : $\varepsilon_{33r} = 0{,}48$

c : $\varepsilon_{33r} = 1{,}30$

Figure IV.1.4 : Comparaison des observations de structures attaquées chimiquement et cryofracturées pour différents états de déformation du PE5 déformé en traction à 23 °C (axe de traction vertical)

IV.1.2 Matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4

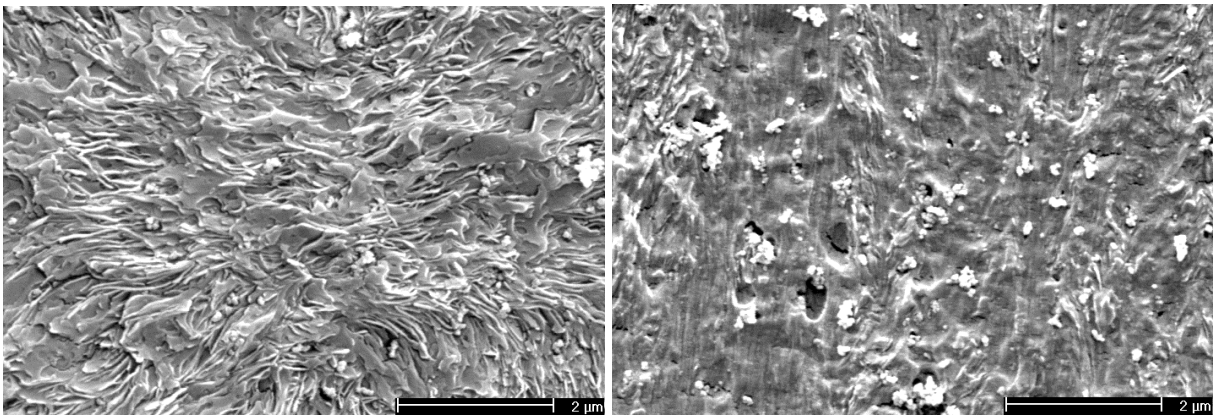
IV.1.2.1 Evolution des morphologies révélées par attaque chimique

Nous étudions ici l'évolution de la microstructure des matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 sollicités en traction à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}.

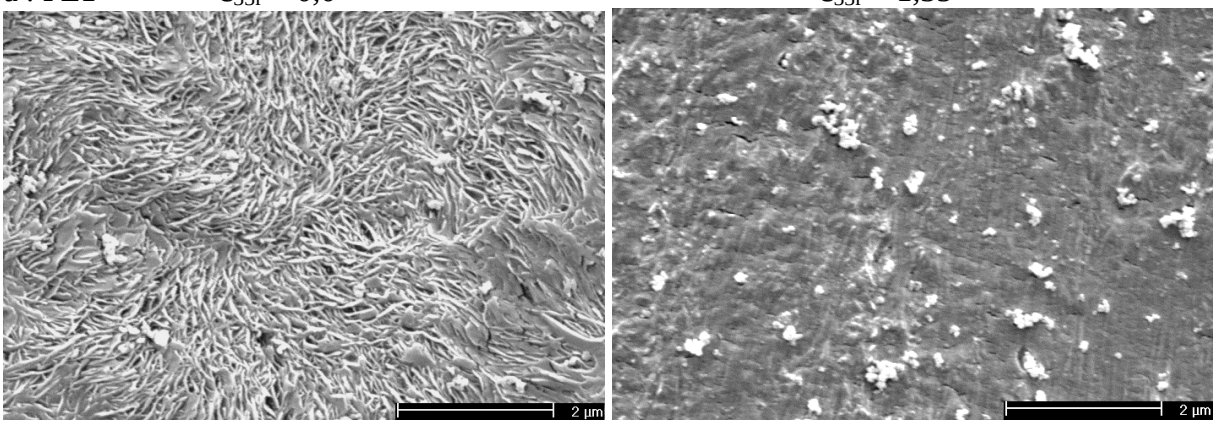
Ainsi, à la figure IV.1.5, nous présentons pour chaque grade une micrographie correspondant à l'état non déformé et une image caractérisant un état de déformation résiduelle ε_{33r} de l'ordre de 1,4. Ces matériaux présentent les mêmes processus de déformation plastique et d'endommagement microstructuraux. En effet, on observe dans tous les grades une déformation homogène des ensembles lamelles + couches amorphes menant à une structure microfibrillaire. Une évolution microstructurale plus précise de ces matériaux est représentée aux figures A.7 à A.10 où on observe les phénomènes de décohésion matrice/noir de carbone à partir d'une déformation $\varepsilon_{33r} \approx 0,6$ (figures A.7-b, A.8-b, A.9-b et A.10-b). Les microvides qui en résultent ont d'abord une forme sphérique, puis deviennent ellipsoïdaux en s'allongeant suivant la direction de sollicitation. Ces processus de décohésion sont beaucoup plus marqués pour le PE4 que pour les autres grades. Nous n'observons pas à cette échelle de phénomènes de cavitation intrasphérolitique ou intersphérolitique dans le PE1 et le PE2, ou de craquelures dues aux séparations interlamellaires dans le PE3 et le PE4. Toutefois, il n'est pas totalement exclu que des processus de craquelage existent à petite échelle dans ces matériaux.

IV.1.2.2 Evolution des morphologies obtenues par cryofracture

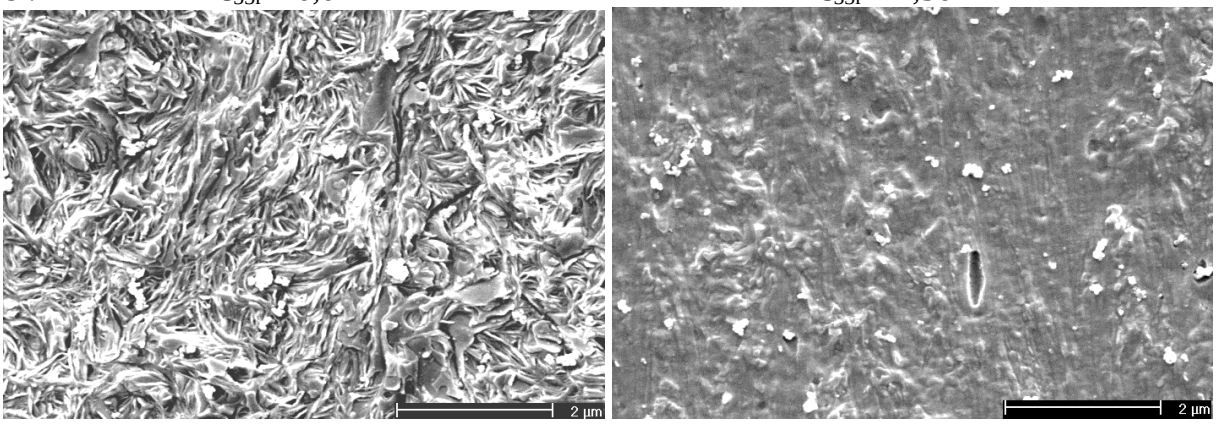
La figure IV.1.6 met en évidence les surfaces cryofracturées des matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 pour deux états de déformation : $\varepsilon_{33r} = 0$ et $\varepsilon_{33r} \approx 1,4$. Comme dans le cas du PE5, la cryofracture d'un polymère à l'état non déformé conduit à un faciès de rupture contenant de multiples cupules circulaires juxtaposées (figure IV.1.4-a). Pour les différents grades, la région d'investigation des états non déformés (figures IV.1.6-a, IV.1.6-b, IV.1.6-c et IV.1.6-d) correspond au centre d'une cupule où nous observons deux phases : i) une phase apparaissant avec un contraste homogène qui a été affectée par le passage de la fracture et ii) une phase contenant les particules de noir de carbone qui n'a pas subi de transformation. Lorsque les matériaux sont déformés macroscopiquement ($\varepsilon_{33r} \approx 1,4$), on remarque une orientation des deux phases suivant la direction de traction. En outre, à l'interface des deux domaines, on note la présence de microvides de forme ellipsoïdale plus ou moins visible selon la position du plan de fracture par rapport à l'axe des microcavités. De plus, les particules ont presque totalement disparu, ce qui confirme qu'il y a bien eu un processus de décohésion entre ces particules et la matrice, comme ce qui a été observé dans le cas de l'attaque chimique. En outre, ces cryofractures n'ont pas mis en évidence de phénomènes de craquelage.



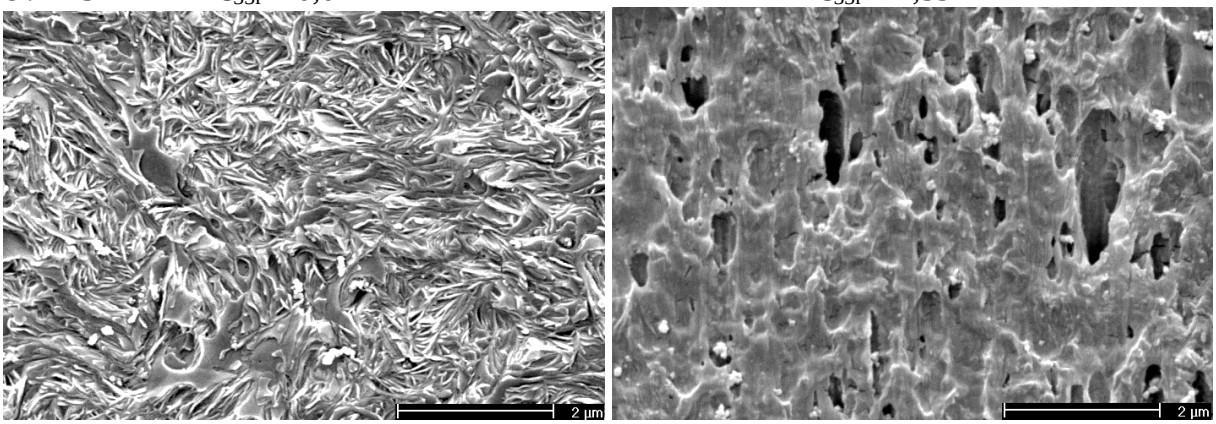
a : PE1 $\varepsilon_{33r} = 0,0$ $\varepsilon_{33r} = 1,35$



b : PE2 $\varepsilon_{33r} = 0,0$ $\varepsilon_{33r} = 1,36$

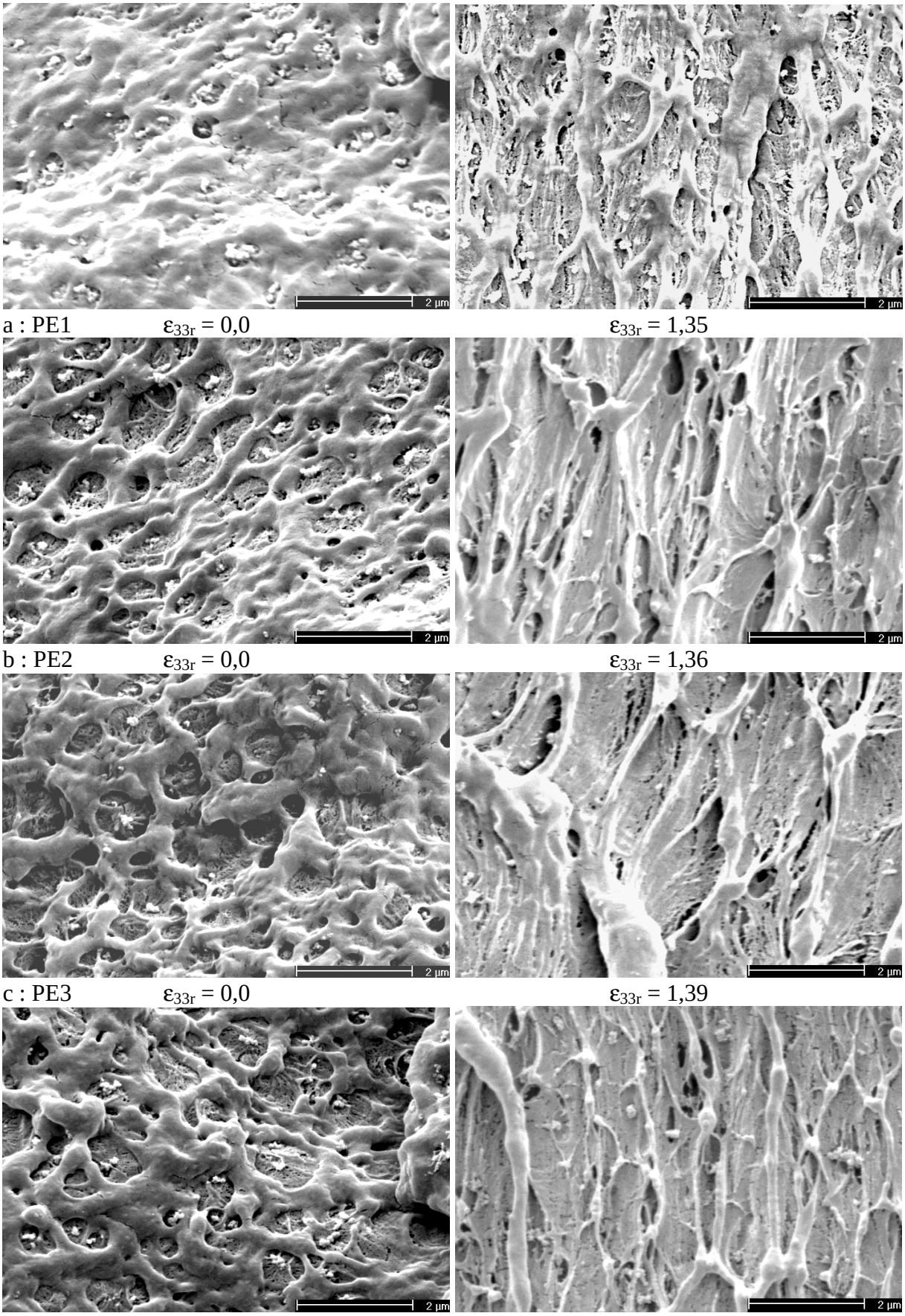


c : PE3 $\varepsilon_{33r} = 0,0$ $\varepsilon_{33r} = 1,39$



d : PE4 $\varepsilon_{33r} = 0,0$ $\varepsilon_{33r} = 1,4$

Figure IV.1.5 : Micrographies des grades PE1 à PE4 à deux états (axe de traction vertical)



a : PE1 $\varepsilon_{33r} = 0,0$ $\varepsilon_{33r} = 1,35$

b : PE2 $\varepsilon_{33r} = 0,0$ $\varepsilon_{33r} = 1,36$

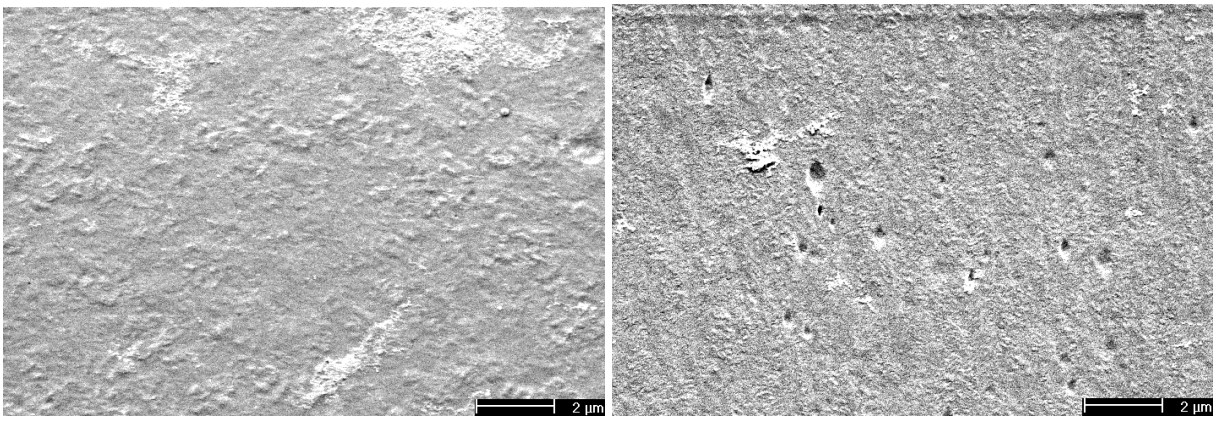
c : PE3 $\varepsilon_{33r} = 0,0$ $\varepsilon_{33r} = 1,39$

d : PE4 $\varepsilon_{33r} = 0,0$ $\varepsilon_{33r} = 1,4$

Figure IV.1.6 : Cryofractures des grades PE1 à PE4 à deux états (axe de traction vertical)

IV.1.3 Matériau PE0

La figure IV.1.7 montre deux états de déformation du PE0 sollicité en traction à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. Les morphologies observées sont révélées par attaque chimique sélective. A l'état non déformé, on note la morphologie sphérolitique de ce matériau. Pour une déformation résiduelle ε_{33r} = 0,80, on remarque la présence de microcavités allongées suivant la direction de traction. Ces défauts sont dus à des décohésions entre la matrice et les particules présentes dans le matériau (figures IV.1.7-a et A.1). En outre, les sphérolites de la structure initiale ne sont plus visibles, ils se sont donc déformés plastiquement.



a : ε_{33r} = 0,0 b : ε_{33r} = 0,80

Figure IV.1.7 : Morphologie du PE0 à deux états de déformation révélée par attaque chimique (axe de traction vertical)

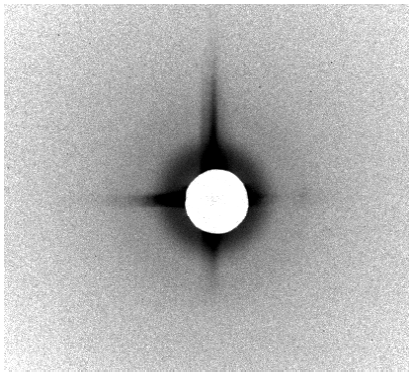
IV.2 ETUDE DES PARAMETRES CRISTALLINS ET AMORPHES

IV.2.1 Matériau PE5

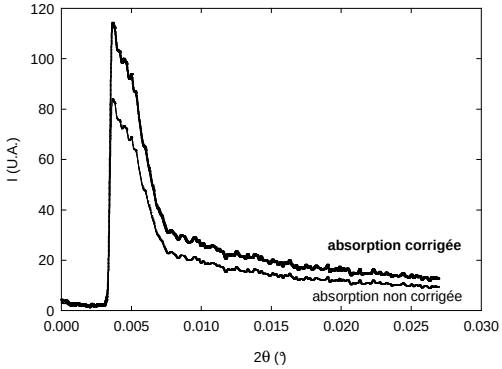
IV.2.1.1 Description générale des résultats de diffraction des rayons X

Analyses des clichés SAXS

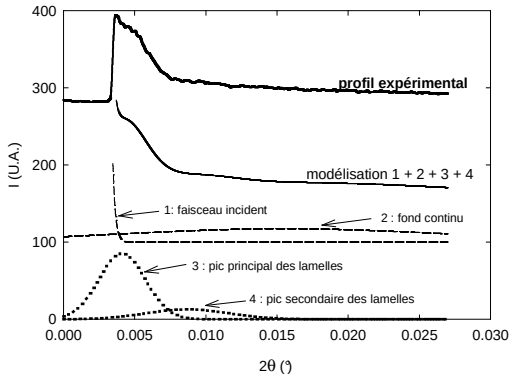
Nous donnons à la figure IV.2.1 la procédure de traitement d'un cliché de diffraction obtenu aux petits angles (paragraphe II.2.5). Dans cet exemple, on étudie le cliché SAXS I(2θ, ϕ) du polyéthylène PE5 à l'état non déformé (figure IV.2.1-a). D'abord, nous relevons un profil I(2θ), puis nous corrigeons l'intensité à l'aide de la relation de Beer-Lambert (relation II-20) (figure IV.2.1-b). Ensuite, nous décomposons le diffractogramme en prenant en compte la contribution du faisceau incident, du fond continu et des lamelles cristallines que nous modélisons par des fonctions gaussiennes (figure IV.2.1-c). Ainsi, nous observons deux pics de diffraction de la morphologie lamellaire : un pic de forte intensité centré à 2θ = 0,0043° et un pic de faible intensité positionné à 2θ = 0,0088°. Ce second pic est une harmonique du premier pic car la régularité de l'alternance amorphe - cristal est forte dans le PEHD. Enfin, le pic principal est modifié suivant la correction de Lorentz (paragraphe II.2.5), puis est réduit.



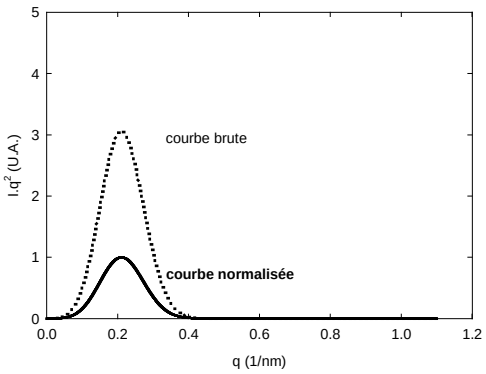
a : Cliché SAXS



b : Correction d'absorption sur le profil I(2θ)



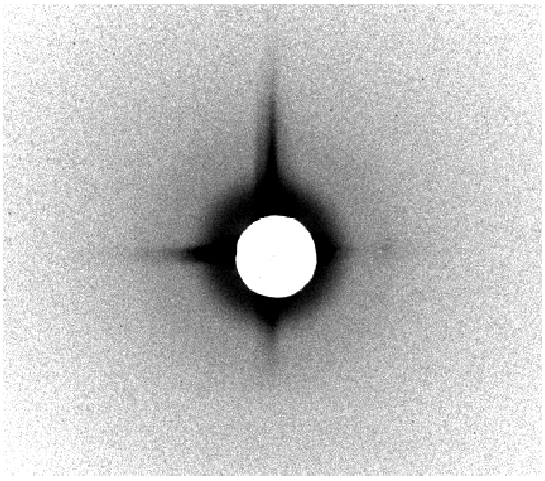
c : Déconvolution de la courbe I(2θ)



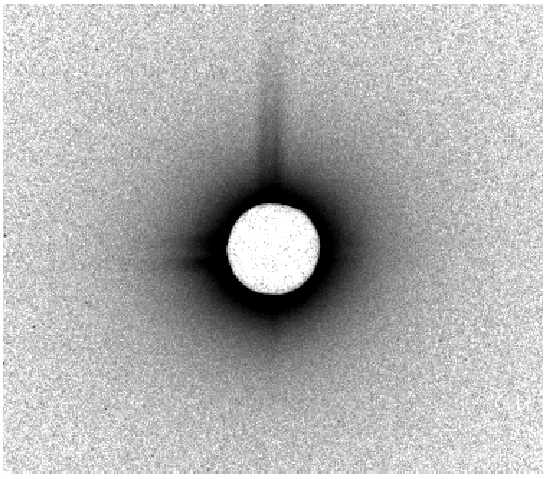
d : Correction de Lorentz et normalisation

Figure IV.2.1 : Traitement d'un cliché SAXS du PE5 à l'état non déformé

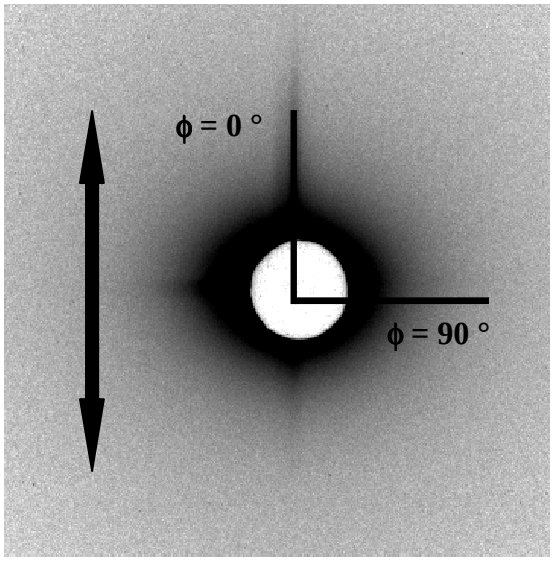
Au cours de la déformation du polyéthylène, les clichés SAXS montrent généralement deux processus en fonction de la température d'étirage : i) la diffusion par les ensembles lamelles cristallines / couches amorphes lorsque aucun phénomène de cavitation ne se produit (températures élevées) (Butler et Donald (1998)) et ii) la diffusion des rayons X par les microvides qui masque la diffusion par la structure lamellaire (généralement à la température ambiante) (Butler et al. (1995), Hughes et al. (1997), Butler et al. (1998)). Dans le premier cas de figure, nous pouvons mesurer la longue période pour chaque état de déformation, tandis que dans le second cas, la position du pic de diffusion correspond à une distance caractéristique des microcavités pour un état de déformation donné. L'évolution des clichés SAXS du PE5 sollicité en traction à 23 °C et sous 1.10^{-3} s^{-1} est représentée à la figure IV.2.2. A l'état non déformé, on observe un anneau de diffusion homogène caractérisant une distribution spatiale isotrope des sandwichs semi-cristallins (figure IV.2.2-a). Après traitement de ce cliché, nous obtenons un pic des lamelles centré à q = 0,22 nm^{-1}, ce qui correspond à une longue période l_p = 28,5 nm. Au début de la transformation plastique, nous relevons une distribution d'intensité semblable à l'anneau de diffraction de l'état initial (figure IV.2.2-b). Or, d'après nos observations microscopiques (figure IV.1.1), ce matériau subit d'importants effets de cavitation qui devraient diffuser les rayons X et donc masquer l'intensité émise par la diffraction des lamelles. En effet, la présence de craquelures perpendiculairement à la direction de sollicitation (figures IV.1.1-b et IV.1.1-c) se traduit généralement par deux lobes de diffusion symétriques l'un à l'autre par rapport à l'origine et situés suivant la direction de traction (Butler et al. (1995), Butler et al. (1998)). Ce phénomène n'a pas été mis en évidence sur les clichés SAXS de ce matériau au début du stade plastique (figure IV.2.2-b). Cependant, la périodicité des microvides étant importante dans le PE5, il est probable que ces deux lobes existent et soient indiscernables. Ensuite, l'anneau se transforme progressivement en une ellipse dont le plus grand axe est perpendiculaire à la direction de sollicitation (figures IV.2.2-c à IV.2.2-e). Ainsi, les cavités s'orientent parallèlement à la direction de traction et la distance séparant ces défauts suit une certaine distribution. Effectivement, les investigations microscopiques ont montré une évolution de la forme de ces derniers qui passe progressivement d'une forme plane, vers une forme ellipsoïdale dans la morphologie microfibrillaire. Parallèlement, la densité de cavités augmente, donc les distances entre ces dernières suivent une certaine distribution. Le pic correspondant à l'état ε_{33r} = 1,3 (figure IV.2.2-e) est relevé à q = 0,175 nm^{-1}, la distance caractéristique moyenne entre les microcavités de la structure microfibrillaire est donc de 35,2 nm.



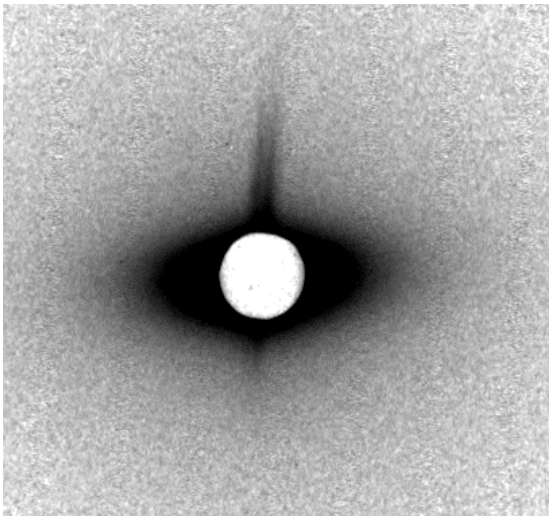
a : ε_{33r} = 0



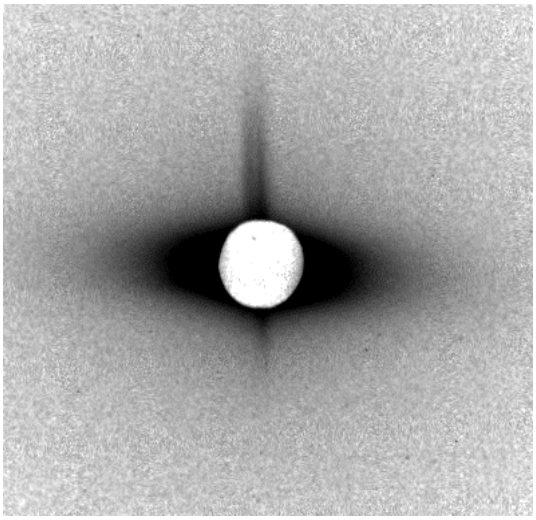
b : ε_{33r} = 0,14



c : ε_{33r} = 0,48



d : ε_{33r} = 0,71



e : ε_{33r} = 1,3

Figure IV.2.2 : Evolution des clichés SAXS du PE5 sollicité en traction

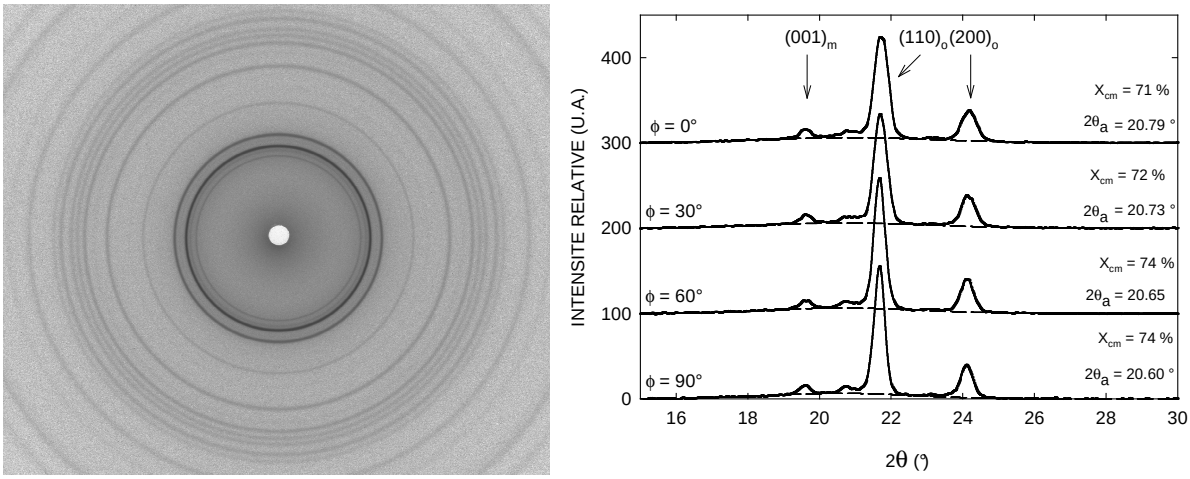
Analyses des clichés WAXS

La figure IV.2.3 met en évidence l'évolution du cliché de diffraction aux grands angles du PE5 en fonction de la déformation résiduelle. Pour chaque cliché, on représente les diffractogrammes I(2θ) pour quatre angles d'inclinaison ϕ où sont repérés les trois pics principaux, la position du halo amorphe $2\theta_a$ et le taux de cristallinité en masse X_{cm}. Les pics correspondent au plan $(001)_m$ appartenant au système monoclinique et aux plans $(110)_o$ et $(200)_o$ du système orthorhombique.

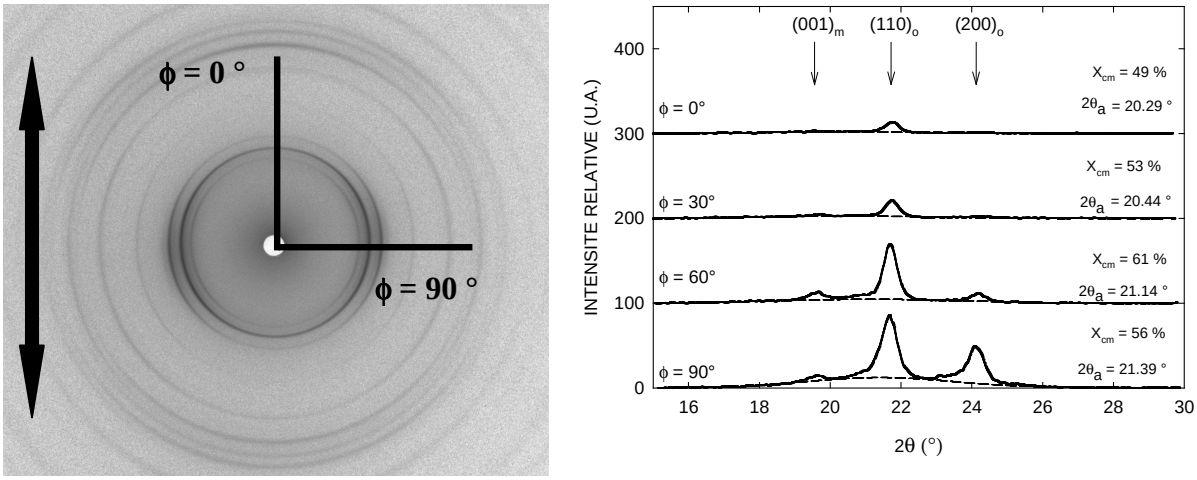
A l'état non déformé (figure IV.2.3-a), on observe un ensemble de cercles concentriques d'intensité homogène sur les films I(2θ, ϕ). A partir de l'analyse des diffractogrammes I(2θ), nous obtenons un taux de cristallinité moyen en masse de l'ordre de 73 % et un halo de diffusion de la phase amorphe positionné à $2\theta_a = 20{,}70°$.

Pour une déformation $\varepsilon_{33r} = 0{,}48$ (figure IV.2.3-b), on note pour certaines familles de plans une amplification de l'intensité suivant l'angle $\phi = 90°$ et, parallèlement, une diminution de l'intensité de ces plans suivant l'angle $\phi = 0°$. Les profils I(2θ) montrent clairement une diminution de l'amplitude des pics $(001)_m$, $(110)_o$ et $(200)_o$ de $\phi = 90°$ à $\phi = 0°$. Par conséquent, on assiste à un phénomène d'orientation de ces plans vers la direction de sollicitation. Au contraire, l'intensité d'autres familles de plans diminue de $\phi = 0°$ à $\phi = 90°$. L'amplitude et la position du halo amorphe varient également suivant l'angle d'inclinaison. En effet, $2\theta_a$ et I_a augmentent avec ϕ. En outre, le taux de cristallinité augmente en fonction de la direction d'inclinaison. On constate ainsi que X_{cm} passe de 49 % pour $\phi = 0°$ à 56 % $\phi = 90°$.

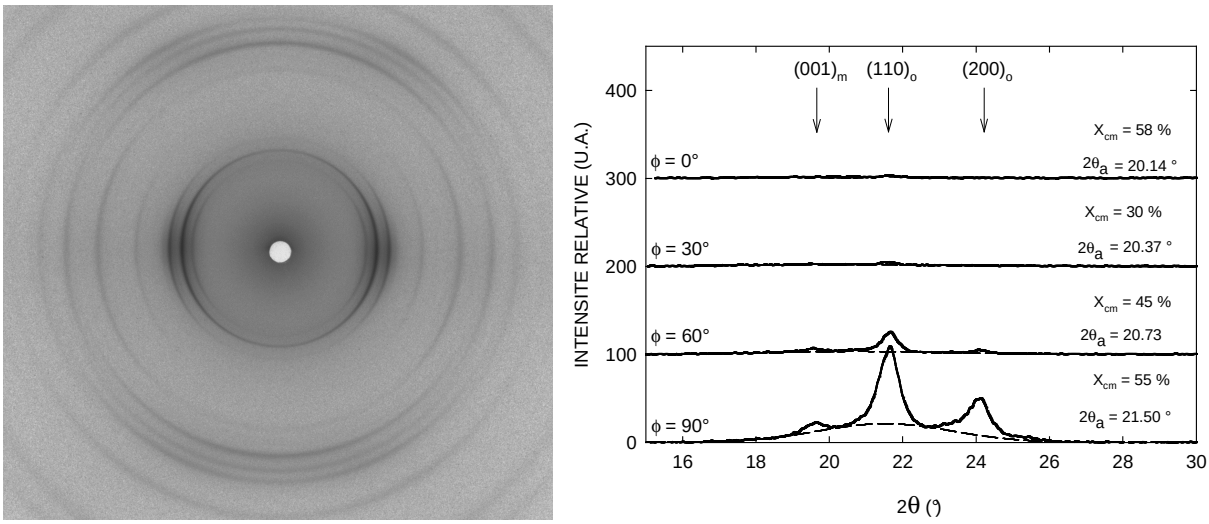
Enfin, lorsque la déformation est $\varepsilon_{33r} = 1{,}3$ (figure IV.2.3-c), on remarque une amplification des phénomènes d'orientation des deux phases par rapport à l'état de déformation $\varepsilon_{33r} = 0{,}48$. L'angle de Bragg maximal de la phase amorphe est $2\theta_a = 21{,}50°$, tandis que la position minimale de cette phase est $2\theta_a = 20{,}14°$, soit une différence de 6,75 %. De $\phi = 90°$ à $\phi = 30°$, on observe une diminution de X_{cm} qui évolue de 55 % à 30 %, puis on assiste à une augmentation de X_{cm} de $\phi = 30°$ à $\phi = 0°$ où X_{cm} est égal à 58 %. Cette augmentation s'explique par une intensification de certains pics positionnés à des angles $2\theta_a$ supérieurs à 40°. En outre, pour cet état de déformation, les chaînes amorphes orientées suivant $\phi = 90°$ ont un angle $2\theta_a$ inférieur à l'état non déformé (respectivement 20,14° et 20,79°), alors que celles orientées suivant $\phi = 0°$ ont un angle $2\theta_a$ supérieur à l'état non déformé (respectivement 21,50° et 20,60°).



a : ε_{33r} = 0



b : ε_{33r} = 0,48



c : ε_{33r} = 1,3

Figure IV.2.3 : Clichés WAXS du PE5 avec profils d'intensité I(2θ) pour différents angles d'inclinaison ϕ en fonction de la déformation résiduelle ε_{33r}

On donne à la figure IV.2.4 deux profils de diffraction I(2θ) du PE5 relevés à un angle d'inclinaison $\phi = 90°$ et correspondant à l'état non déformé et l'état de déformation $\varepsilon_{33r} = 1,3$. Ces diffractogrammes ont été déconvolués, puis les pics ont été identifiés. A l'état non déformé, on observe trois phases cristallines : une phase orthorhombique, une phase monoclinique et une phase hexagonale. La phase monoclinique provient généralement d'une transformation martensitique sous contrainte de la phase orthorhombique (Seto et al. (1968), Peterlin et Balta-Calleja (1970), Butler et al. (1995) et (1998), Hughes et al. (1997)). D'après Seto et al. (1968), cette maille monoclinique a les paramètres a = 0,809 nm, b = 0,253 nm, c = 0,479 nm et $\beta = 107,9°$ et possède la même densité que la maille orthorhombique. De plus, dans cette maille monoclinique, l'axe b est définit parallèlement à l'axe des macromolécules, alors que dans la maille orthorhombique, c'est l'axe c qui est parallèle à l'axe des chaînes. D'après Nakayama et Kanetsuna (1975), la mise en forme par extrusion du polyéthylène produit une transformation partielle de la phase orthorhombique en phase monoclinique lorsque le matériau est refroidi à de faibles températures, ce qui explique la présence de cette phase à l'état non déformé dans le cas du PE5. En outre, la présence du pic hexagonal $(100)_h$ est un phénomène inexplicable car cette nouvelle phase résulte d'une transformation de la phase orthorhombique sous des hautes pressions (Tsubakihara et al. (1991), Ungar (1994)). Les paramètres de la maille hexagonale donnés dans la littérature sont a = b = 0,49 nm, c = 0,245 nm, $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$ (Miller (1989)). Certains auteurs attribuent ce pic à une phase triclinique (Murphy et al. (1993)) mais aucun pic de cette phase, calculé à l'aide des paramètres cristallographiques donnés dans la littérature (a = 0,4285 nm, b = 0,482 nm, c = 0,254 nm, $\alpha = 90°$, $\beta = 110,15°$ et $\gamma = 108°$ (Turner-Jones (1962)), ne correspond à une position de pic des diffractogrammes. Le fait que ce pic soit un dédoublement du pic $(110)_o$ dû à la présence d'une deuxième longueur d'onde dans le rayonnement utilisé a été un effet écarté du fait de la non proportionnalité du rapport d'intensité des deux pics, entre les états non déformé et déformé (figure IV.2.4). Nous ne nous focalisons pas sur l'évolution de cette phase hexagonale car cette dernière est très minoritaire. Cependant, bien que toutes les précautions aient été prises au cours de la préparation des échantillons pour ne pas altérer la microstructure, nous n'excluons pas totalement que les phases monoclinique et hexagonale résultent partiellement du processus de polissage des échantillons.

Entre l'état homogène et l'état déformé (figure IV.2.4), on remarque une variation de l'amplitude des pics et surtout un élargissement de ceux-ci. Ce processus s'explique par une

destruction des lamelles cristallines qui donne lieu à la formation de lamelles de tailles inférieures à la taille initiale. De plus, on observe la formation du pic monoclinique $(-201)_m$. D'après Butler et al. (1995), l'évolution de la transformation martensitique est suivie en étudiant la variation de l'intensité de ce pic.

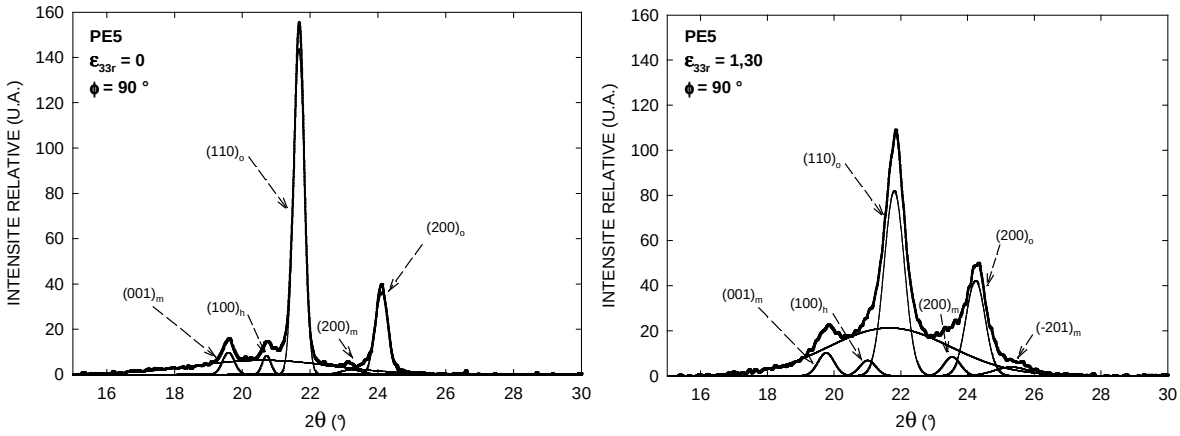


Figure IV.2.4 : Déconvolution du profil de diffraction du PE5 suivant $\phi = 90°$ pour deux déformations axiales résiduelles ($\varepsilon_{33r} = 0$ et $\varepsilon_{33r} = 1,3$)

IV.2.1.2 Evolution du taux de cristallinité

La variation du taux de cristallinité moyen en masse $<X_{cm}>$ (et en volume $<X_{cv}>$) avec la déformation ε_{33r} du PE5 est mise en évidence à la figure IV.2.5. La cristallinité chute très rapidement au début de la déformation en passant de $<X_{cm}> = 73$ % pour $\varepsilon_{33r} = 0$ à $<X_{cm}> = 59,4$ % pour $\varepsilon_{33r} = 0,48$. Ensuite, entre $\varepsilon_{33r} = 0,48$ et $\varepsilon_{33r} = 1,3$ on observe une diminution plus faible du taux de cristallinité qui atteint $<X_{cm}> = 53,1$ % pour la déformation maximale. Ainsi, la diminution de cristallinité entre l'état initial et l'état de déformation maximal est de 27,3 %.

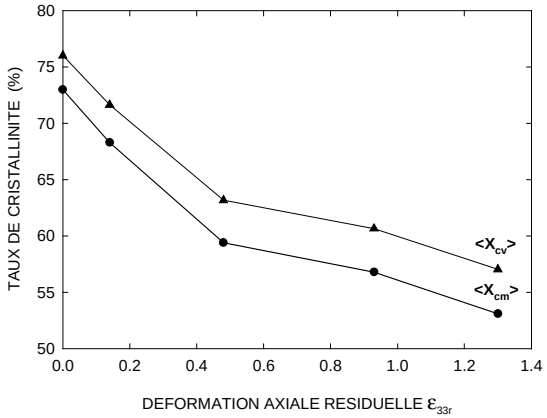


Figure IV.2.5 : Evolution du taux de cristallinité en masse $<X_{cm}>$ et en volume $<X_{cv}>$ en fonction de la déformation axiale résiduelle du PE5

IV.2.1.3 Evolution de la phase cristalline

Au cours de la déformation plastique, la phase cristalline est affectée par trois processus qui ont lieu plus ou moins simultanément : i) des phénomènes d'orientation, ii) une transformation martensitique sous contrainte et iii) un mécanisme de fragmentation des lamelles.

Le processus d'orientation de la phase cristalline du PE5 est caractérisé quantitativement à l'aide des fonctions d'orientation de Hermans f_a, f_b et f_c des trois axes a, b et c de la maille cristalline (figure IV.2.6). A l'état non déformé, on note une légère pré-orientation du matériau car les trois fonctions ne sont pas nulles. Au cours de la déformation, nous observons une orientation de l'axe c vers la direction de traction (f_c tend vers 1) et une orientation des axes a et b perpendiculairement à l'axe de sollicitation (f_a et f_b tendent vers -0,5). L'intensité de l'orientation des axes est importante au début de la déformation, puis devient de plus en plus faible. En effet, à partir de ε_{33r} = 0,93, f_a, f_b et f_c n'évoluent presque plus, on est donc en présence d'une structure microfibrillaire.

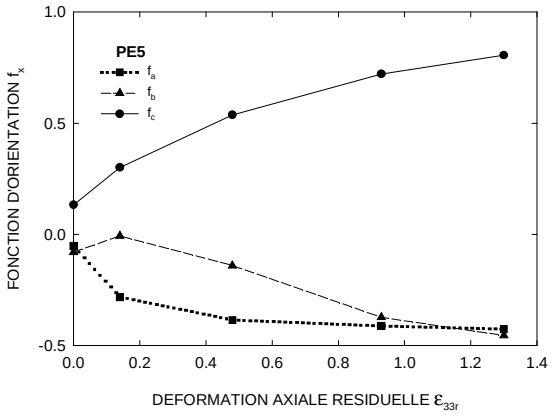


Figure IV.2.6 : Evolution des fonctions d'orientation des axes a, b et c par rapport à la direction de sollicitation en fonction de la déformation résiduelle ε_{33r} du PE5

La transformation martensitique est suivie à l'aide de l'évolution de l'intensité du pic monoclinique $(-201)_m$ relevé suivant la direction ϕ = 90° en fonction de la déformation résiduelle (Butler et al. (1995)) (figure IV.2.7). On constate une augmentation de l'intensité diffractée au cours de la déformation avec une pente qui s'atténue progressivement. Par conséquent, cette transformation sous contrainte se produit très tôt au cours de la déformation. D'après Butler et al. (1995), la transformation martensitique se produit une fois que le processus de cavitation par séparation interlamellaire a eu lieu. Par conséquent, cette transformation phase orthorhombique/phase monoclinique est en compétition avec les

mécanismes de déformation plastique de la phase cristalline par glissement qui prennent place dès le franchissement du seuil plastique.

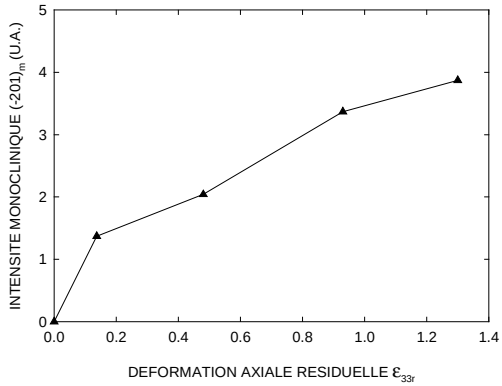


Figure IV.2.7 : Evolution de l'intensité diffractée par les plans monocliniques $(-201)_m$ relevée suivant $\phi = 90°$ en fonction de la déformation axiale résiduelle ε_{33r} du PE5

Le mécanisme de fragmentation des cristallites au cours de la déformation plastique du PE5 est illustré à la figure IV.2.8. Dans cette dernière, nous représentons l'évolution de la dimension perpendiculaire aux plans $(200)_o$ des lamelles cristallines calculée à partir de la formule de Scherrer (relation II-30) suivant deux directions spatiales ($\phi = 90$ et $0°$). Nous constatons que la taille des lamelles est de l'ordre de 19 nm à l'état non déformé. Au cours de l'étirage, la dimension des lamelles orientées suivant $\phi = 90°$ diminue fortement jusqu'à $\varepsilon_{33r} = 0{,}48$ en atteignant $l_{200} = 14{,}2$, puis diminue plus faiblement jusqu'à la déformation maximale 1,3 où l_{200} est égale à 11,6 nm. La taille des cristallites orientées suivant la direction de sollicitation chute plus rapidement que la précédente famille de lamelle en passant de 18 à 9,4 nm pour l'état de déformation $\varepsilon_{33r} = 0{,}48$. Ensuite, le signal des plans $(200)_o$ détecté suivant la direction de traction est trop faible ou nul pour calculer l_{200}. Ainsi, la dimension latérale des lamelles diminue globalement de 50 % au cours de l'étirage suivant les deux directions étudiées.

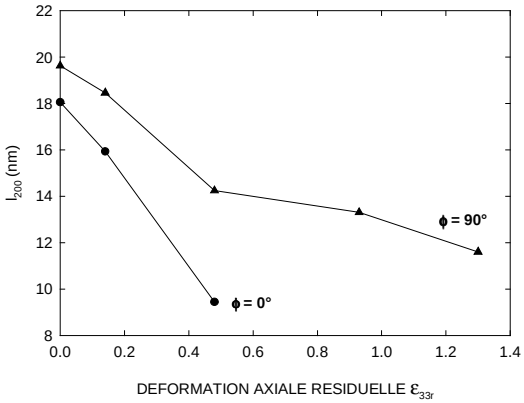


Figure IV.2.8 : Evolution de la dimension latérale des lamelles cristallines relevée suivant $\phi = 90°$ et $\phi = 0°$ en fonction de la déformation axiale résiduelle ε_{33r} du PE5

IV.2.1.4 Evolution de la phase amorphe

Durant la déformation plastique, la phase amorphe du PE5 est affectée par trois mécanismes : i) une orientation progressive, ii) une diminution de la distance de Bragg et iii) un processus de cavitation.

L'évolution de la fonction d'orientation de la phase amorphe f_{am} en fonction de la déformation axiale résiduelle du PE5 est représentée à la figure IV.2.9. A l'état non déformé, on remarque une fonction f_{am} qui est égale à -0,02, mettant ainsi en évidence un état quasi isotrope de ce matériau. Au cours du processus de déformation, on note une orientation des chaînes jusqu'à une déformation ε_{33r} = 0,93 où f_{am} atteint 0,27, puis une légère diminution de l'orientation. Ainsi, pour la déformation maximale ε_{33r} = 1,3, on relève une fonction f_{am} égale à 0,22.

La figure IV.2.9 montre également l'évolution de la distance de Bragg moyenne $<d_a>$ en fonction de la déformation résiduelle ε_{33r} du PE5. On note une forte diminution de $<d_a>$ entre ε_{33r} = 0 et 0,14 qui passe de 0,428 nm à 0,422 nm, puis une diminution de plus faible amplitude jusqu'à la déformation finale 1,3 où $<d_a>$ = 0,417 nm. Par conséquent, entre l'état non déformé et l'état de déformation maximal, on constate une chute de $<d_a>$ de 2,6 %. Si cette distance de Bragg moyenne représente une distance moyenne entre les chaînes amorphes, les macromolécules amorphes se rapprochent par un processus d'orientation au cours de la déformation.

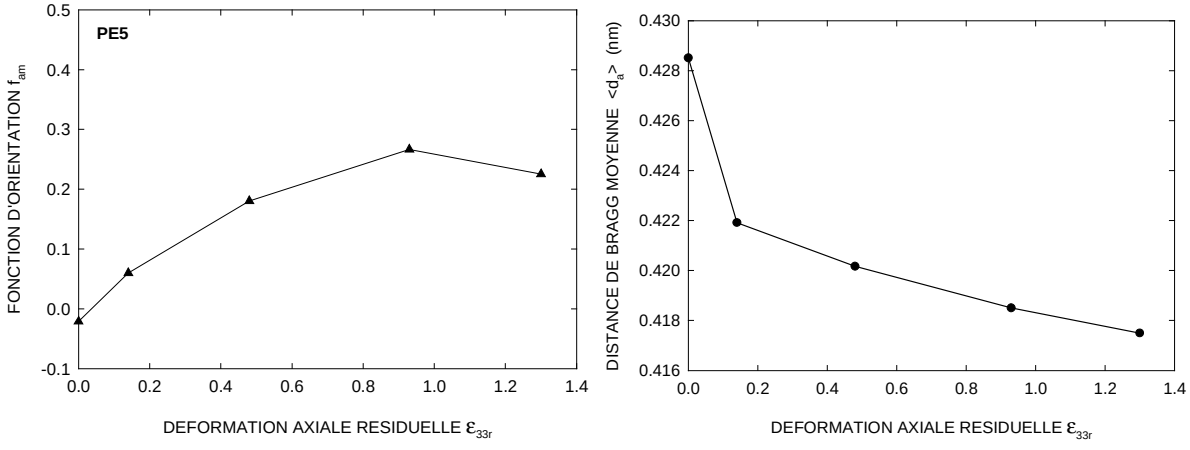


Figure IV.2.9 : Evolution de la fonction d'orientation f_{am} et de la distance de Bragg moyenne $<d_a>$ de la phase amorphe en fonction de la déformation axiale résiduelle ε_{33r} du PE5

IV.2.2 Matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4

IV.2.2.1 Description générale des résultats de diffraction des rayons X

Analyses des clichés SAXS

Nous avons réalisé des analyses par diffraction des rayons X aux petits angles sur les grades PE1 à PE4 pour différents états de déformation résiduelle obtenus en traction à 40 °C et sous 5.10^{-3} s^{-1}. Deux processus ont été détectés sur les clichés : i) la diffusion par la structure lamellaire tout au long de la déformation dans les matériaux PE1 à PE3 et ii) la diffusion des rayons X par des microvides masquant la diffusion par les ensembles lamelles / couches amorphes dans le grade PE4. La figure IV.2.10 représente l'évolution des clichés SAXS obtenus à partir du matériau PE3 (représentatif des grades PE1 à PE3) et du grade PE4.

A l'état non déformé (figures IV.2.10-a et IV.2.10-b), on constate un anneau de diffusion qui met en évidence une distribution spatiale homogène des lamelles cristallines dans les deux matériaux. Après analyse des clichés, nous obtenons pour le polyéthylène PE3 un pic des lamelles positionné à q = 0,254 nm^{-1} correspondant à une longue période l_p = 24,7 nm, alors que le matériau PE4 se caractérise par une longue période l_p = 26,2 nm supérieure à celle du PE3. Les matériaux PE1 et PE2, quant à eux, ont respectivement une longue période de 25,2 et 22,2 nm

Au début de l'étirage du PE3, nous observons une transformation de l'anneau de diffraction des lamelles en une ellipse dont le grand axe est perpendiculaire à l'axe de traction (figure IV.2.10-c). Par conséquent, on assiste à une forte augmentation de la longue période des lamelles orientées suivant l'axe de traction et au contraire à une diminution de la longue période des lamelles orientées perpendiculairement à l'axe de sollicitation. De plus, lorsque les processus de séparation interlamellaire sont actifs, le mécanisme de fragmentation des lamelles conduit à une certaine distribution de la distance entre les cristallites. Pour une déformation ε_{33r} = 0,58, on constate l'apparition de deux lobes suivant la direction de sollicitation. Ce phénomène s'explique par l'apparition des premières microfibrilles où l'alignement vertical des blocs de cristaux produit le phénomène de diffraction (Butler et Donald (1998)). Puis, on note une disparition de l'ellipse et une intensification de ces lobes

(figures IV.2.10-e et IV.2.10-f). Dès lors, la structure est entièrement microfibrillaire et la position des lobes q = 0,65 nm^{-1} correspond à une longue période l_p égale à 9,67 nm. En outre, pour le même état de déformation, les matériaux PE1 et PE2 se caractérisent respectivement par une longue période de 9,19 et 8,93 nm.

Les phénomènes observés au cours de la déformation du PE4 sont analogues à ceux constatés pour le grade PE5 (figure IV.2.2). Effectivement, au cours du processus de déformation, nous remarquons la formation progressive d'une ellipse dont l'axe principal est perpendiculaire à la direction de traction. Or, nous avons identifié dans ce matériau d'importants phénomènes de cavitation par décohésion entre les particules de noir de carbone et la matrice (figures V.1.5-d et A.10). La morphologie des microvides étant sphérique au début de la déformation (figure A.10-b), les phénomènes de diffusion ne donnent pas lieu à la formation de lobes suivant la direction d'étirage comme ce qui est communément observé dans le cas des craquelures (Butler et al. (1998)). Ensuite, les microcavités s'allongent suivant la direction de traction entre les microfibrilles (figure IV.1.5-d), ce qui a pour conséquence une diffusion des rayons X suivant la direction ϕ = 90 ° (figure IV.2.10-h). Pour l'état de déformation ε_{33r} = 1,4, la distance caractéristique moyenne entre les microvides relevée suivant la direction ϕ = 90° est de 27,9 nm.

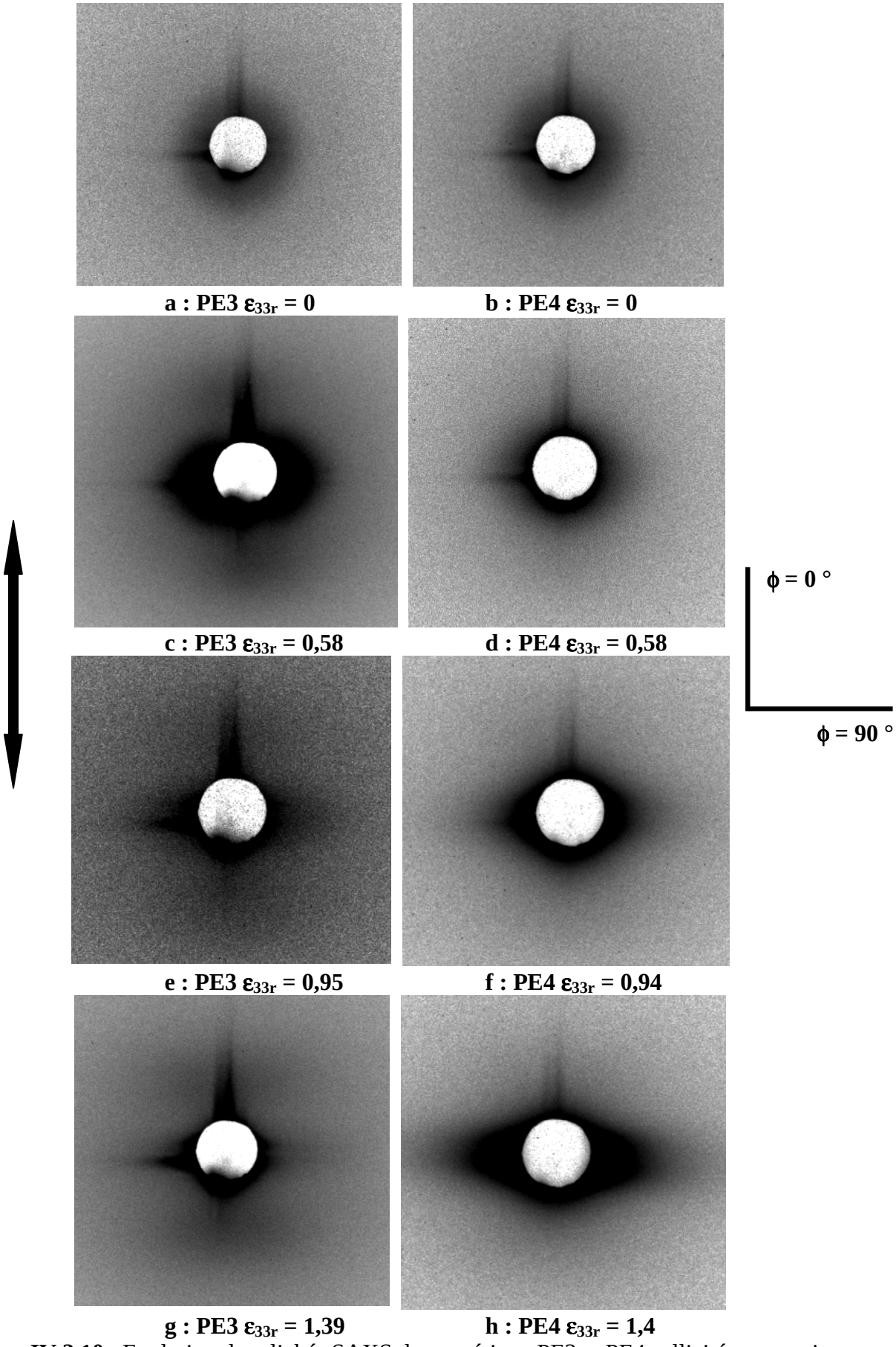


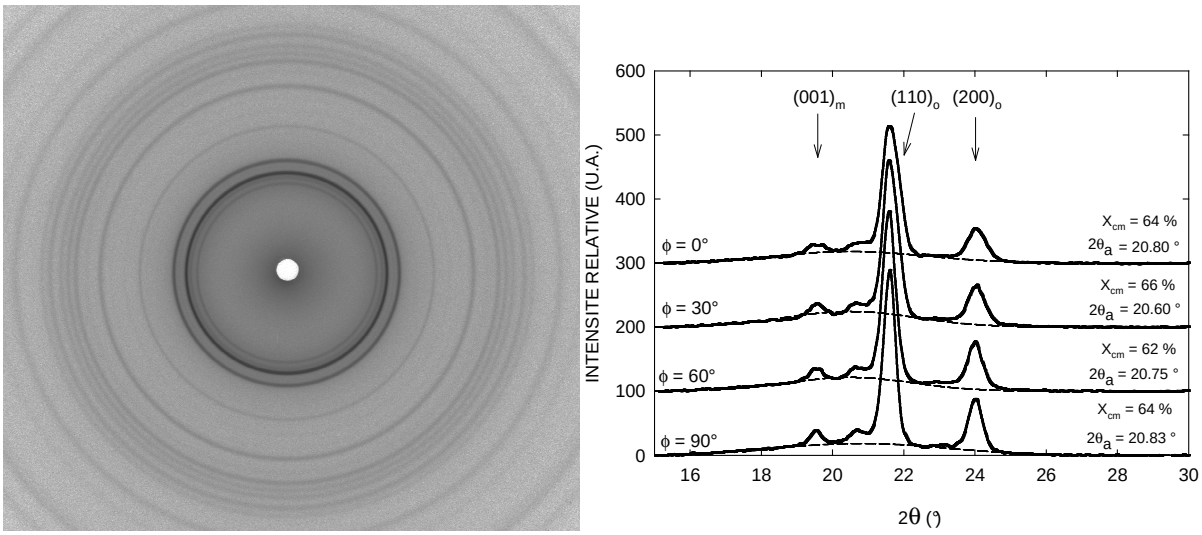
Figure IV.2.10 : Evolution des clichés SAXS des matériaux PE3 et PE4 sollicités en traction

Analyses des clichés WAXS

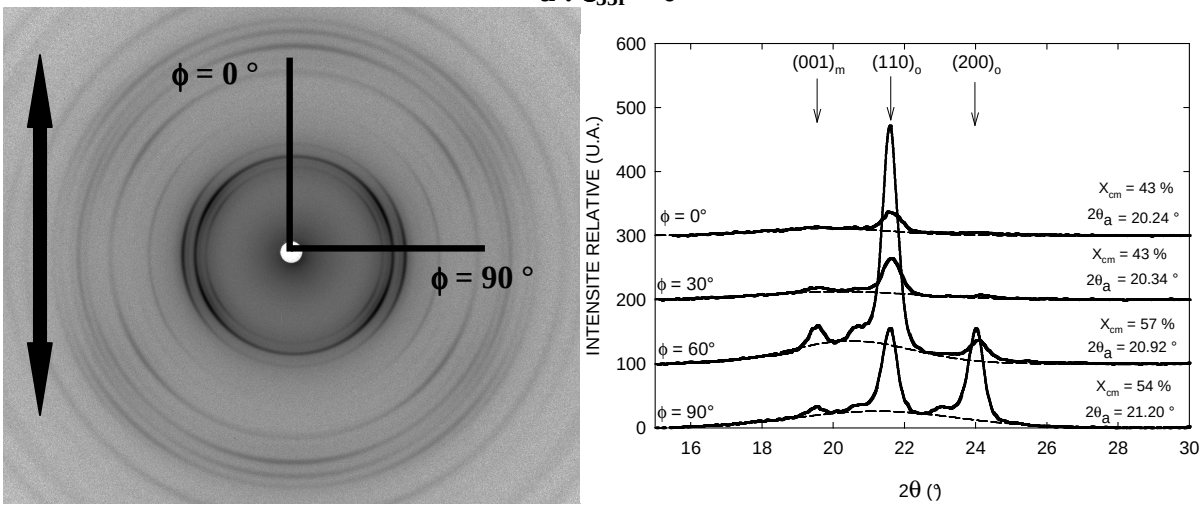
La figure IV.2.11 met en évidence l'évolution des clichés WAXS du matériau PE4 obtenus parallèlement aux clichés SAXS. Ces clichés, ainsi que leurs analyses, sont représentatifs des grades PE1 à PE4. Lorsque $\varepsilon_{33r} = 0$ (figure IV.2.11-a), on note un ensemble de cercles concentriques d'intensité homogène suivant l'angle d'inclinaison ϕ. Par conséquent, le matériau est isotrope à l'état non déformé. Les diffractogrammes I(2θ) relevés sur ce cliché sont caractérisés par un taux de cristallinité global en masse $X_{cm} = 64$ % et par une position globale de la phase amorphe $2\theta_a = 20{,}75°$, qui correspond à une distance de Bragg $d_a = 0{,}428$ nm.

Pour l'état de déformation $\varepsilon_{33r} = 0{,}58$ (figure IV.2.11-b), on observe les mêmes phénomènes que ceux se produisant dans le PE5. En effet, on observe une orientation de la majorité des plans cristallins vers la direction de sollicitation. En outre, de $\phi = 0°$ à $\phi = 90°$, l'angle de diffraction au maximum du halo amorphe et le taux de cristallinité augmentent.

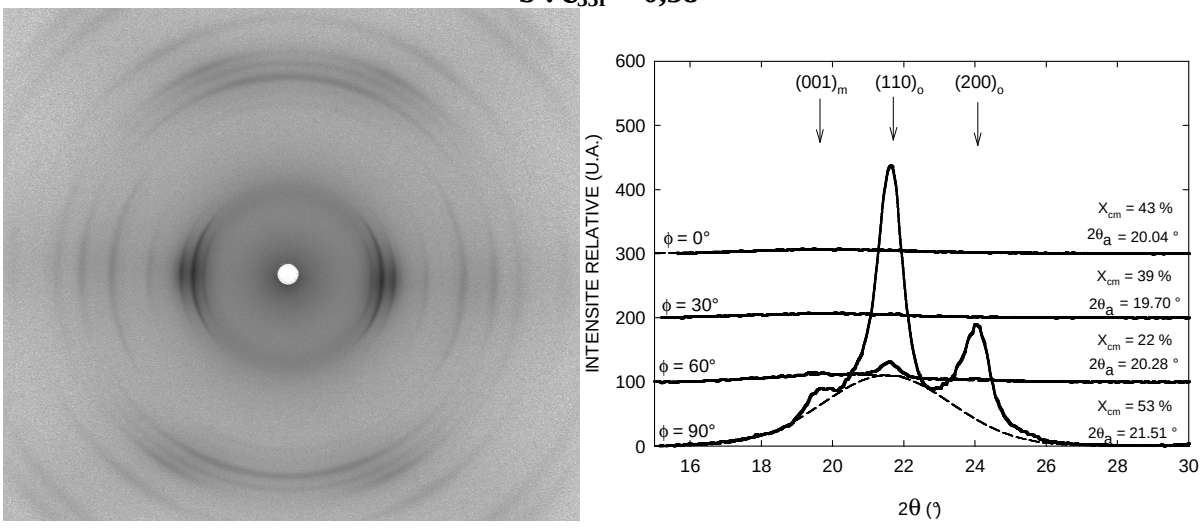
Lorsque la déformation atteint $\varepsilon_{33r} = 1{,}4$ (figure IV.2.11-c), on remarque une intensification des processus d'orientation par rapport à l'état de déformation précédent sur les films I(2θ, ϕ). De plus, sur les profils I(2θ) relevés de $\phi = 0°$ à $\phi = 90°$, X_{cm} diminue de 43 % à 22 % lorsque ϕ passe de 0° à 60°, puis X_{cm} augmente de 22 % à 54 % de $\phi = 60°$ à 90°. En outre, le paramètre $2\theta_a$ augmente globalement avec l'angle d'inclinaison ϕ en atteignant la valeur maximale $2\theta_a = 21{,}51°$. Dès lors, la distance de Bragg d_a est égale à 0,413 nm.



a : ε_{33r} = 0



b : ε_{33r} = 0,58



c : ε_{33r} = 1,4

Figure IV.2.11 : Clichés WAXS du PE4 avec profils d'intensité I(2θ) pour différents angles d'inclinaison ϕ en fonction de la déformation résiduelle ε_{33r}

Deux diffractogrammes I(2θ) du PE4, relevés pour deux états de déformation à un angle d'inclinaison ϕ = 90°, sont représentés à la figure IV.2.12. Chaque profil a été déconvolué afin d'identifier finement la nature des pics cristallins. A l'état non déformé, on constate la présence de trois phases cristallines : orthorhombique ($(110)_o$ et $(200)_o$), monoclinique ($(001)_m$ et $(200)_m$) et hexagonale ($(100)_h$). La présence de ces deux dernières phases à l'état non déformé est certainement due aux processus de mise en forme du matériau et au mode de préparation des échantillons.

A l'état déformé, on note une variation de l'amplitude des pics cristallins observés précédemment et l'apparition du pic monoclinique $(-201)_m$. L'évolution de l'intensité de ce pic va nous permettre de suivre l'évolution de la transformation martensitique phase orthorhombique/phase monoclinique (Butler et al. (1995)). En outre, on observe un élargissement des pics cristallins, synonyme d'un processus de fragmentation des lamelles cristallines.

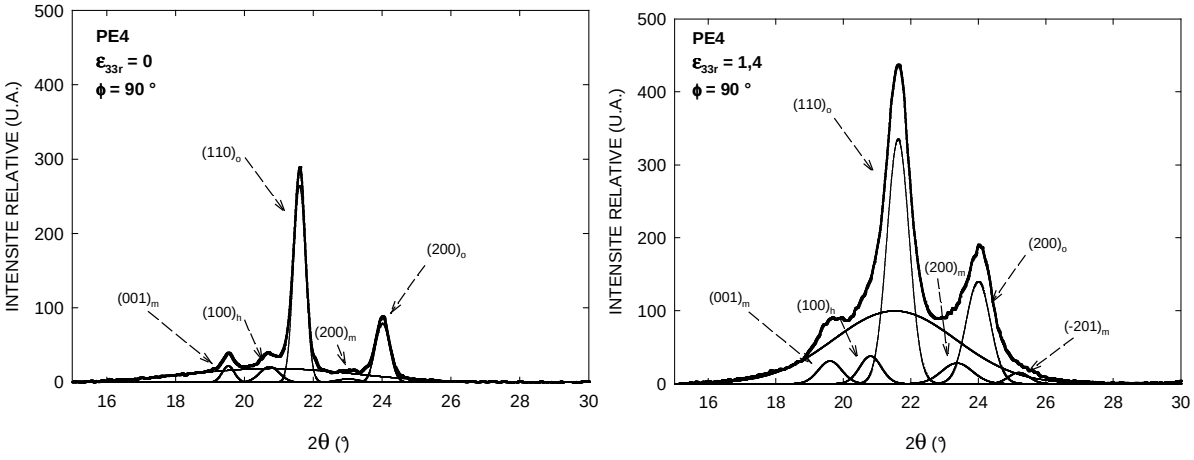


Figure IV.2.12 : Déconvolution du profil de diffraction du PE4 suivant ϕ = 90° pour deux déformations axiales résiduelles (ε_{33r} = 0 et ε_{33r} = 1,4)

IV.2.2.2 Evolution du taux de cristallinité

L'évolution du taux de cristallinité moyen en masse $<X_{cm}>$ en fonction de la déformation ε_{33r} des grades PE1 à PE4 est représentée à la figure IV.2.13. D'un point de vue général, $<X_{cm}>$ chute avec la déformation. En effet, entre l'état non déformé et l'état de déformation ε_{33} = 0,93, le taux de cristallinité des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 diminue respectivement de 16 %, 19 %, 17%, et 29 %. Par conséquent, le matériau PE4 subit la plus importante diminution de cristallinité au début de la déformation plastique. Entre ε_{33r} = 0,93 et

ε_{33} = 1,4, on constate une augmentation de la cristallinité pour les grades PE2 et PE4 et au contraire, on remarque une baisse du taux de cristallinité pour les deux autres matériaux.

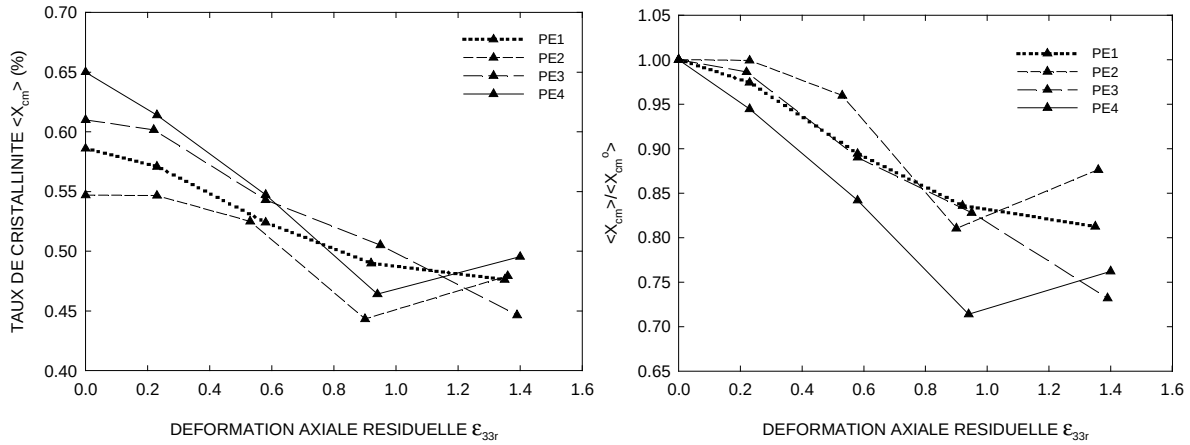


Figure IV.2.13 : Evolution du taux de cristallinité en masse $<X_{cm}>$ en fonction de la déformation axiale résiduelle ε_{33r} des grades PE1 à PE4

IV.2.2.3 Evolution de la phase cristalline

La phase cristalline des matériaux PE1 à PE4 est affectée par trois processus : i) un phénomène d'orientation vers l'axe de traction, ii) une transformation martensitique sous contrainte et iii) un mécanisme de fragmentation des lamelles.

La figure IV.2.14 représente l'évolution des fonctions d'orientation par rapport à la direction de traction des axes a, b et c de la phase cristalline de ces grades. On remarque que les fonctions f_a, f_b et f_c des différents matériaux sont très proches. A l'état non déformé, ces fonctions de Hermans ne sont pas nulles. Lorsque les matériaux sont déformés plastiquement, on constate une orientation de l'axe c vers la direction de sollicitation car f_c tend vers 1 et une orientation des axes a et b perpendiculairement à l'axe de traction car f_a et f_b tendent vers -0,5. Pour la déformation maximale $\varepsilon_{33r} \approx 1,4$, les valeurs des fonctions des quatre grades de polyéthylène sont $f_a \approx -0,45$, $f_b \approx -0,39$ et $f_c \approx 0,82$.

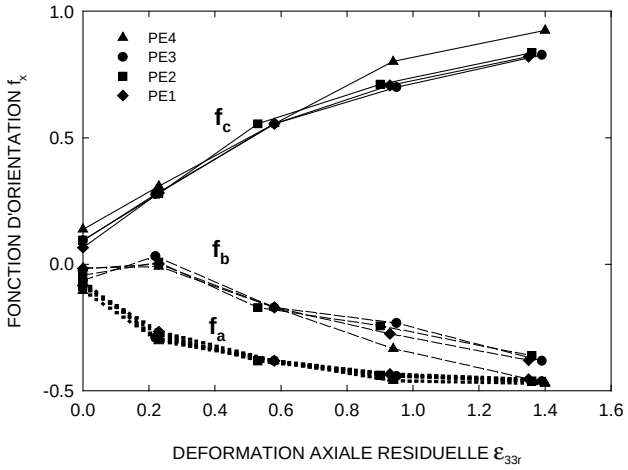


Figure IV.2.14 : Evolution des fonctions d'orientation des axes a, b et c par rapport à la direction de sollicitation en fonction de la déformation résiduelle ε_{33r} des grades PE1 à PE4

L'évolution de la transformation phase orthorhombique / phase monoclinique est caractérisée à la figure IV.2.15 pour les grades PE1 à PE4. D'une manière générale, l'intensité du pic $(-201)_m$ augmente au cours de la déformation plastique des matériaux. Cependant, on note une chute de l'amplitude de ce pic pour les grades PE1 et PE2 à partir d'une déformation $\varepsilon_{33r} = 0{,}9$. Effectivement, d'après Butler et al. (1995), la phase monoclinique n'est stable qu'au dessus d'un certain niveau de contrainte et au dessous d'une certaine température. La cavitation conduit à une diminution des contraintes dans le matériau, donc les régions monocliniques reviennent à leur état orthorhombique initial. De plus, aux fortes déformations, il est possible d'atteindre localement des températures très élevées engendrant le retour de certaines zones monocliniques à leur état initial si la température du seuil d'instabilité de cette phase est franchie.

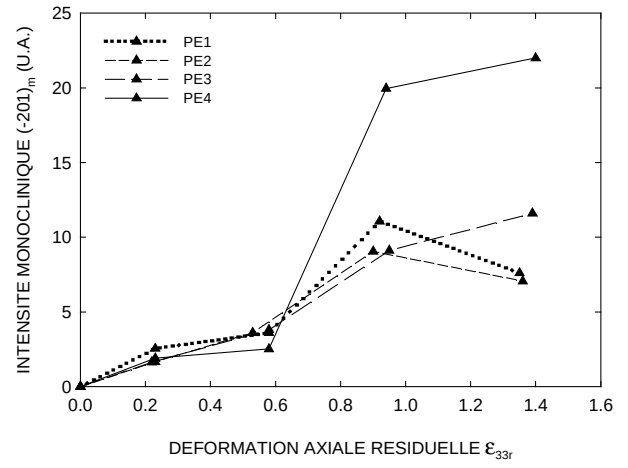


Figure IV.2.15 : Evolution de l'intensité diffractée par les plans monocliniques $(-201)_m$ relevée pour $\phi = 90°$ en fonction de la déformation axiale résiduelle ε_{33r} des grades PE1 à PE4

Le phénomène de fragmentation des cristallites des matériaux PE1 à PE4 est mis en évidence par l'évolution de la taille des lamelles cristallines l_{200} (figure IV.2.16). Cette dernière correspond à la dimension des cristallites qui est perpendiculaire aux plans $(200)_o$. Elle est relevée suivant les directions ϕ = 0 et 90 °. A l'état non déformé, les grades PE1, PE2, PE3 et PE4 ont respectivement une taille de cristallite de 14,8 nm, 13,31 nm, 14,25 nm et 14 nm suivant la direction ϕ = 0°. Au cours de la déformation, on remarque une chute quasi-linéaire de la taille des lamelles orientées suivant la direction de sollicitation. Ainsi, pour $\varepsilon_{33r} \approx 0{,}6$, la chute de l_{200} est en moyenne de 30 %. Les lamelles orientées perpendiculairement à la direction d'étirage ont une dimension latérale de 17,7 nm dans le PE1, 16,9 nm dans le PE2, 18,0 nm dans le PE3 et 17,3 dans le PE4 avant l'essai mécanique. Lorsque les matériaux sont étirés, on constate une diminution de la taille de ces cristaux. Cependant, la diminution de la taille des cristallites orientées suivant l'angle ϕ = 90 ° est plus lente que celle de la seconde famille de lamelle. Pour une déformation de l'ordre de 1,4, on remarque une baisse moyenne de 38 % de l_{200} suivant ϕ = 90 °.

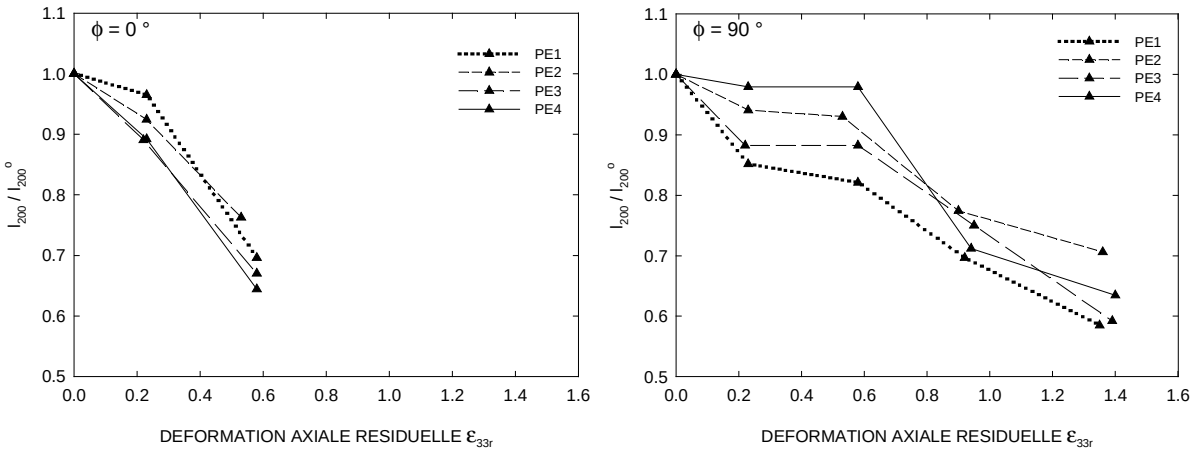


Figure IV.2.16 : Evolution de la taille des lamelles perpendiculairement aux plans $(200)_o$ des matériaux PE1 à PE4 relevée suivant ϕ = 0 et 90 ° au cours de la déformation en traction

IV.2.2.4 Evolution de la phase amorphe

La phase amorphe des matériaux PE1 à PE4 subit trois mécanismes : i) une orientation progressive de ses chaînes, ii) une diminution de la distance de Bragg et iii) un processus de cavitation.

L'évolution de la fonction d'orientation de la phase amorphe f_{am} en fonction de la déformation axiale résiduelle de ces matériaux est représentée à la figure IV.2.17. Lorsque les matériaux sont à l'état non déformé, on note une fonction f_{am} proche de 0, ce qui met en

évidence un état quasi-isotrope de la phase amorphe. Au cours de la transformation plastique, on constate que l'évolution de la fonction d'orientation de la phase amorphe des quatre grades est voisine. f_{am} augmente rapidement au début de la déformation puis se stabilise vers $\varepsilon_{33r} = 0{,}93$. Pour l'état de déformation le plus important ($\varepsilon_{33r} \approx 1{,}4$), f_{am} est globalement égale à 0,21.

L'évolution de la distance de Bragg moyenne en fonction de la déformation résiduelle des polymères PE1 à PE4 est mise en évidence à la figure IV.2.17. A l'état non déformé, le paramètre $<d_a^o>$ des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 est respectivement 0,4303 nm, 0,4284 nm, 0,4289 nm et 0,4303 nm. Globalement, le rapport $<d_a> / <d_a^o>$ de ces matériaux diminue presque linéairement avec la déformation. Pour une déformation résiduelle de l'ordre de 0,6, les matériaux PE1, PE2, PE3 et PE4 subissent respectivement une diminution de $<d_a>$ de 1,14 %, 0,6 %, 0,51 % et 1,65 %. Ainsi, à cette déformation, l'activité de la phase amorphe augmente selon l'ordre suivant des grades PE3, PE2, PE1 et PE4. Pour une déformation maximale de 1,4, les grades PE1, PE2, PE3 et PE4 ont une distance de Bragg moyenne qui a diminué respectivement de 1,8 %, 1,2 %, 2% et 2,4 % par rapport à l'état initial.

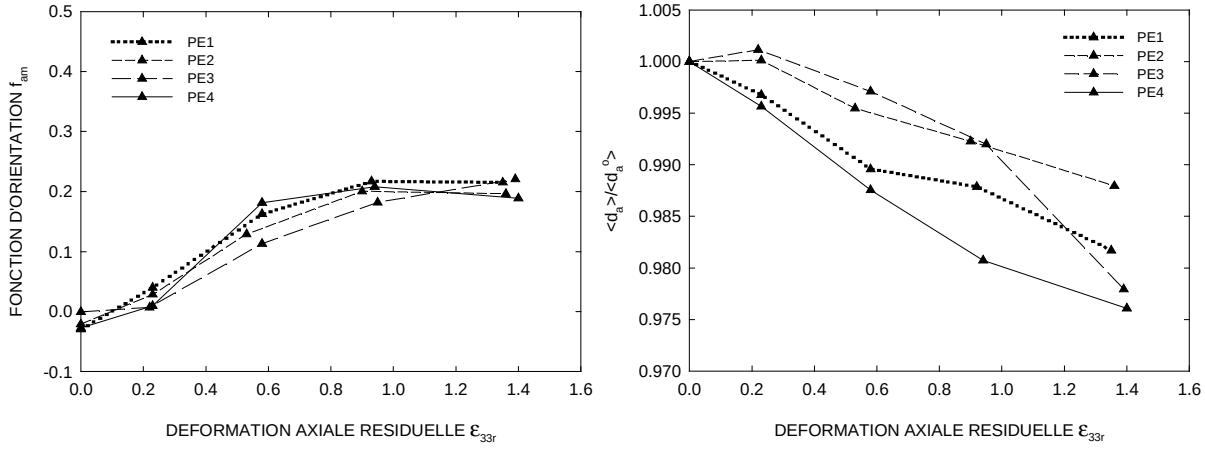


Figure IV.2.17 : Evolution de la fonction d'orientation f_{am} et du rapport $<d_a> / <d_a^o>$ de la phase amorphe des matériaux PE1 à PE4 en fonction de la déformation axiale résiduelle ε_{33r}

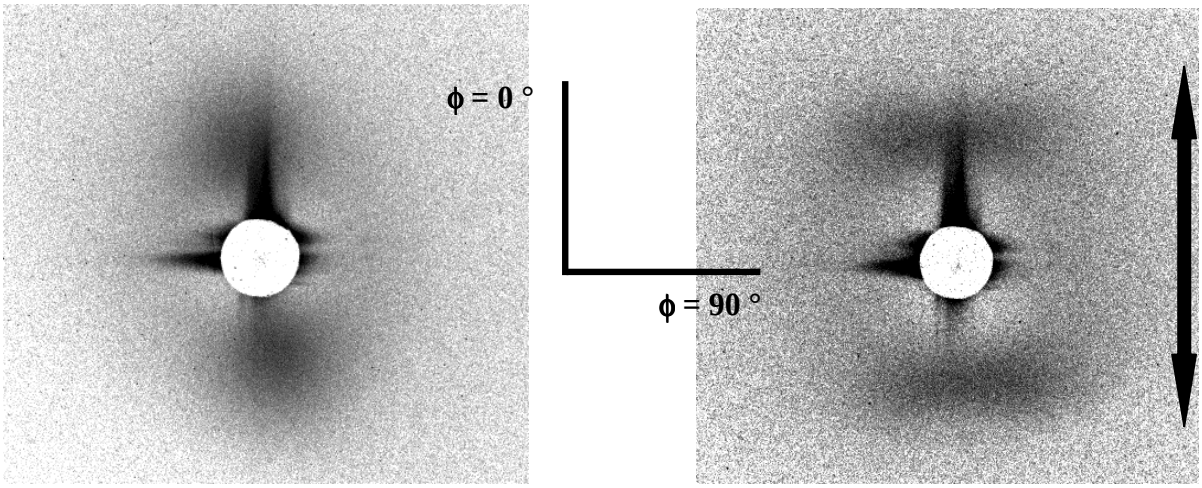
IV.2.3 Matériau PE0

IV.2.3.1 Evolution des clichés SAXS et WAXS

La figure IV.2.18 met en évidence les films SAXS du PE0 obtenus à deux états de déformation qui sont $\varepsilon_{33r} = 0$ et $\varepsilon_{33r} = 0{,}80$. Le matériau a été déformé à 40 °C avec une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. Pour chaque cliché, on donne le pic de la structure

lamellaire déterminé suivant $\phi = 0°$. A l'état non déformé (figure IV.2.18-a), on observe deux lobes de diffraction situés suivant l'angle d'inclinaison $\phi = 0°$. Ces lobes sont une caractéristique typique des polymères semi-cristallins mis en forme par injection. En effet, au cours de ce processus, un alignement des lamelles cristallines se produit perpendiculairement à la direction de l'écoulement (Schrauwen (2003)). Ainsi, dans ce cas de figure, la direction d'injection est dirigée suivant l'angle $\phi = 0°$, ce qui explique la position de ces lobes sur le cliché. Le pic est relevé à une position $q = 0{,}50\ nm^{-1}$ par conséquent, la longue période l_p est égale à 12,56 nm.

A l'état déformé (figure IV.2.18-b), on remarque un allongement horizontal des deux lobes qui acquièrent une forme de croissant et un déplacement vers les grands angles de l'intensité diffractée. Ce phénomène met en évidence un désalignement des ensembles lamelles cristallines/couches amorphes et un rapprochement entre les lamelles cristallines. La position du pic de diffraction est située à $q = 0{,}57\ nm^{-1}$, ce qui correspond à une longueur période $l_p = 11{,}01$ nm plus faible qu'à l'état non déformé.



a : $\varepsilon_{33r} = 0$ **b : $\varepsilon_{33r} = 0{,}80$**

Figure IV.2.18 : Clichés SAXS du PE0 pour deux états de déformation résiduelle ε_{33r}

Les clichés WAXS obtenus en même temps que les films SAXS sont donnés à la figure IV.2.19. Ces derniers sont accompagnés de profils I(2θ) où sont relevés le taux de cristallinité en masse X_{cm} et la position du halo amorphe $2\theta_a$. A l'état non déformé (figure IV.2.19-a), on observe une texturation du matériau car les anneaux de diffraction ont une intensité inhomogène suivant l'angle ϕ. Le taux de cristallinité moyen est de l'ordre 45 %, tandis que la position du halo amorphe est située à $2\theta_a = 20{,}48°$.

Lorsque le matériau est à l'état déformé (figure IV.2.19-b), on observe une forte orientation des principaux plans cristallins vers la direction de sollicitation sur les films I(2θ, ϕ). De plus, sur les profils I(2θ), le taux de cristallinité X_{cm} et la position du halo amorphe $2\theta_a$ augmentent lorsque ϕ augmente. Cependant, ces deux paramètres sont inférieurs à ceux déterminés à l'état non déformé pour les angles d'inclinaison faibles.

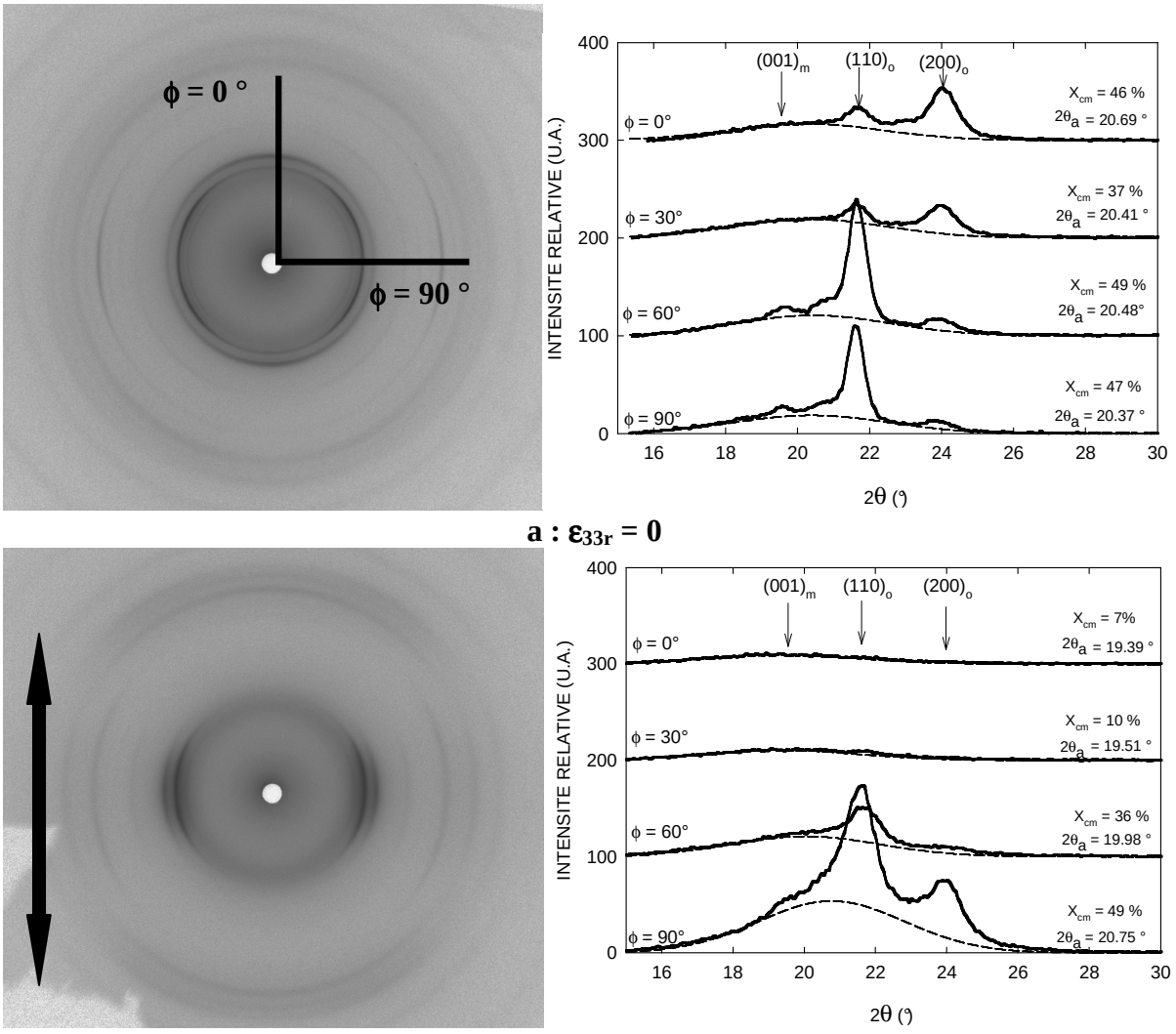


Figure IV.2.19 : Clichés WAXS du PE0 avec profils d'intensité I(2θ) pour différents angles d'inclinaison ϕ en fonction de la déformation résiduelle ε_{33r}

La figure IV.2.20 représente deux diffractogrammes I(2θ) du PE0 qui sont relevés à un angle d'inclinaison ϕ = 90° pour deux états de déformation axiale résiduelle. Lorsque $\varepsilon_{33r} = 0$, on observe trois phases cristallines comme dans les autres grades de l'étude : une phase orthorhombique (plans $(001)_o$ et $(200)_o$), une phase monoclinique (plan $(001)_m$) et une phase hexagonale (plan $(100)_h$).

Lorsque le grade est sollicité mécaniquement, on note une variation d'intensité des différents plans cristallins et du halo amorphe. En outre, le plan monoclinique $(-201)_m$ apparaît à la déformation $\varepsilon_{33r} = 0,80$. Par conséquent, la transformation martensitique sous contrainte a également lieu dans le polyéthylène à basse densité. On remarque également un faible élargissement des pics cristallins. Ainsi, la taille de lamelles l_{200} déterminée suivant $\phi = 90$ ° évolue de 8,73 nm pour l'état non déformé à 8,37 nm pour la déformation $\varepsilon_{33r} = 0,80$, ce qui correspond à une diminution de 4,1 %. Par conséquent, les processus de fragmentation ont une faible intensité dans ce matériau.

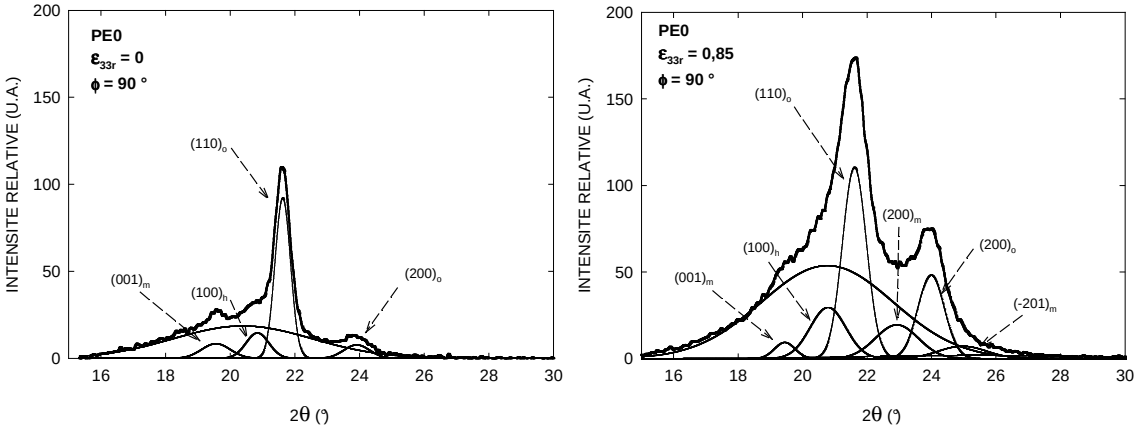


Figure IV.2.20 : Déconvolution du profil de diffraction du PE0 suivant $\phi = 90°$ pour deux déformations axiales résiduelles ($\varepsilon_{33r} = 0$ et $\varepsilon_{33r} = 0,80$)

IV.2.3.2 Evolution globale des paramètres cristallins et amorphes

Nous avons caractérisé les caractéristiques cristallines et amorphes du PE0 pour les états de déformations $\varepsilon_{33r} = 0$ et 0,80. Entre ces deux états, on constate une diminution de 9,4 % du taux de cristallinité moyen en masse ($<X_{cm}>$ passe de 47,12 % à 42,67 %) et on note une diminution de 12,3 % de la longue période (l_p passe de 12,56 nm à 11,01 nm).

Parallèlement, les lamelles cristalline subissent une diminution de 4,1 % de leur dimension latérale (l_{200} varie de 6,05 nm à 4,88 nm). A l'état initial, les fonctions d'orientation f_a, f_b et f_c sont respectivement égales à 0,12, -0,44 et 0,16. Ainsi, l'axe b des cristallites est orienté perpendiculairement à la direction d'injection du matériau, alors que les deux autres axes sont orientées plus ou moins aléatoirement dans l'espace. A l'état déformé, f_a, f_b et f_c ont respectivement comme valeur -0,35, -0,39 et 0,75. Par conséquent, l'axe a s'oriente perpendiculairement à la direction de traction (qui correspond à la direction d'injection), l'axe b se désoriente légèrement et l'axe c s'oriente suivant la direction de sollicitation.

La phase amorphe, quant à elle, est caractérisée par une augmentation de 2 % sa distance de Bragg moyenne qui passe de $<d_a^o>$ = 0,4346 nm à $<d_a>$ = 0,4433 nm.

Parallèlement, la fonction d'orientation f_{am} évolue de -0,008 à 0,18, donc les chaînes amorphes s'orientent vers la direction de traction.

IV.3 CONCLUSIONS

L'évolution de la morphologie microscopique obtenue par attaque chimique montre des mécanismes de déformation plastique et des phénomènes d'endommagement qui dépendent de la température et de la nature du polyéthylène. Ainsi, la structure sphérolitique du PE5 se déforme de manière inhomogène à basse température, ce qui se traduit par des processus marqués de cavitation intrasphérolitique (séparation interlamellaire) et intersphérolitique (séparation entre les sphérolites). Lorsque la température augmente, les mécanismes de déformation homogène sont favorisés dans ce matériau. Les grades PE1 à PE4, quant à eux, ont une microstructure qui se déforme de manière homogène à la température étudiée et aucun phénomène de cavitation interlamellaire ou intersphérolitique n'a été constaté. Toutefois, nous n'excluons pas totalement la formation de craquelures dans ces grades à une échelle plus faible En outre, nous avons mis en évidence des processus de décohésion entre les particules de noir de carbone et la matrice polymère. Ce phénomène est beaucoup plus prononcé dans le grade PE4 que dans les autres matériaux. Le PE0, quant à lui, possède une structure lamellaire trop fine pour identifier les mécanismes de déformation plastique des sphérolites. Il semblerait tout de même que les sphérolites de ce grade se transforment plastiquement car ils ne sont plus observés à l'état déformé. En outre, on constate dans cette résine des effets de décohésion entre des particules et la matrice. Les cryofractures confirment les phénomènes de cavitation observés après attaque chimique. Dès lors, la morphologie n'est pas ou est peu altérée par l'attaque oxydante.

Les analyses post-mortem réalisées par diffraction des rayons X aux petits angles ont mis en évidence la présence de microvides dans les matériaux PE4 et PE5 dont la diffusion des rayons X a masqué les processus de diffusion de la morphologie lamellaire. En revanche, dans les autres polymères, nous avons suivi la transformation des lamelles cristallines au cours de la déformation plastique. Dés lors, si des craquelures fines se sont formées dans les grades PE1 à PE3 au cours de la sollicitation en traction, elles auraient dû diffuser les rayons X et masquer ainsi la diffusion par la structure lamellaire. Il est fort probable que ces craquelures se soient refermées entre l'état chargé et l'état relaxé. Parallèlement, aux grands angles, nous avons noté une chute du taux de cristallinité des matériaux au cours de leur déformation en traction. Cependant, pour les grades PE2 et PE4, une augmentation finale de la cristallinité a été constatée. En outre, la phase cristalline subit une orientation de ses plans

diffractant vers la direction de sollicitation, une diminution de sa taille de lamelle et une transformation martensitique sous contrainte. La phase amorphe, quant à elle, s'oriente également vers la direction de sollicitation et possède une distance de Bragg qui diminue pendant le processus d'étirage. Contrairement aux autres matériaux, le PE0 est affecté par un processus de fragmentation des lamelles ayant une faible intensité et une augmentation de la distance de Bragg des chaînes amorphes.

CHAPITRE V :

Corrélation entre les comportements macroscopique et microscopique

Les mesures effectuées à l'aide du dispositif VidéoTraction© ont permis de mettre en évidence le comportement mécanique des différents grades de polyéthylène analysés. Les comportements mesurés sont représentatifs de ce que l'on peut attendre de polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique. Les résultats les plus inattendus concernent les effets volumiques : après une expansion initiale d'origine élastique, on observe une compétition entre un phénomène de compaction et un effet de dilatation. Les mesures de densité résiduelle, réalisées à l'aide d'autres techniques, ont confirmé les effets de dilatation mais pas les processus volumiques opposés et mis en évidence une inhomogénéité de la dilatation dans le PE. Ce dernier phénomène est une première source d'erreur de la méthode vidéométrique. Le premier objectif de cette partie est d'identifier et de quantifier les autres erreurs de mesure du système VidéoTraction©. Nous nous intéressons à la précision des mesures surfaciques.

L'étude du comportement microscopique des matériaux a révélé les mécanismes de déformation plastique de la superstructure, des lamelles cristallines et de la phase amorphe. Parmi ces processus, nous analysons ceux qui sont responsables de la variation de densité macroscopique au cours des différents stades de déformation en traction et en fluage.

Nous établissons ensuite un modèle de la déformation volumique en décomposant cette dernière en ses processus microscopiques élémentaires à partir des données de la littérature. Les résultats obtenus sont comparés à la déformation volumique macroscopique.

En outre, nous observons des différences de comportement mécanique notables en fonction des conditions expérimentales et de la structure des différents matériaux. Dès lors, nous interprétons ces résultats en nous focalisant sur l'influence de la vitesse de déformation, de la température, de la morphologie des éprouvettes, de la cristallinité, de l'épaisseur des lamelles cristallines, du diamètre des sphérolites et de l'architecture macromoléculaire.

V.1 VALIDITE DES EFFETS MACROSCOPIQUES EN TRACTION

L'effet de compaction observé lors des essais de traction débute lorsque le stade de déformation plastique est atteint, ce qui signifie que la déformation volumique est dictée par la déformation transverse au début de la plasticité. Afin de comprendre si ce phénomène de compaction est dû à des erreurs de mesures expérimentales, il importe de vérifier si les mesures surfaciques de déformation transverse et de déformation axiale sont correctes ou souffrent d'erreurs significatives compte tenu de la méthode utilisée.

V.1.1 Quantification de l'erreur de mesure de la déformation axiale

V.1.1.1 Effet de l'espacement entre les marqueurs

Nous avons vu dans le paragraphe II.2.1.4 que l'espacement entre les marqueurs axiaux a une influence importante sur la détermination de la déformation axiale ε_{33}. Plus l'espacement Δd_{ma} est faible, plus la déformation axiale mesurée est grande (figure II.2.6). Nous avons choisi de travailler avec un espacement Δd_{ma} relativement faible de 5 mm. Il faut donc estimer la différence de déformation axiale que l'on aurait par rapport à un système de points extrêmement rapprochés. Dès lors, nous avons réalisé des simulations mathématiques simples en utilisant le langage de programmation Visual Basic couplé à Excel afin de calculer l'erreur commise sur la déformation axiale ε_{33}. Le principe de ce programme, schématisé à la figure V.1.1, est le suivant :

- On crée un champ de 10 000 points i équidistants qui sont repérés sur un graphique par leur cote initiale z_i^o allant de -5 000 à 5 000.

- On impose une déformation uniaxiale $\varepsilon_{33}^{i} = \ln(z_i/z_i^o)$ à chaque point caractérisée par une amplitude maximale ε_{33}^{max} pour $z_i^o = 0$.

- La distribution de la déformation axiale est déterminée à partir du profil latéral d'une éprouvette photographiée au cours d'un essai de traction (figure V.1.1). L'amplitude maximale ε_{33}^{max} est la déformation axiale du VER donnée par l'essai mécanique.

- On reporte le référentiel z des points allant de $z_i^o = -5\,000$ à 5 000 dans la partie centrale de l'éprouvette, en centrant la position $z_i^o = 0$ au niveau du VER où sont effectuées les mesures vidéométriques. La longueur exploitée de l'éprouvette est de 16,7 mm, la distance initiale entre chaque point est donc de $1{,}67.10^{-3}$ mm.

- On relève pour chaque z_i^o la déformation ε_{33}^{i} correspondante par comparaison avec l'amplitude maximale ε_{33}^{max} au centre de l'éprouvette (figure V.1.1).

- On détermine l'équation de la courbe $\varepsilon_{33}^{i} = f(z_i^o)$ passant par ces points à l'aide du logiciel PEAKFIT (SPSS Inc.). Ainsi, on impose au champ de points une déformation de forme et d'amplitude maximale connues. Chaque point du profil déformé a une nouvelle cote $z_i = z_i^o.\exp(\varepsilon_{33}^{i})$.

- A l'état non déformé, on repère cinq points équidistants A, B, C, D et E qui matérialisent les marqueurs utilisés dans la méthode VidéoTraction©. Le système de marqueur est centré en z = 0 et on contrôle la distance Δd_{ma} entre les marqueurs extrêmes A et E.

- Après déformation, on relève la position z_i de chaque marqueur, on calcule la distance z_{ij} entre chaque marqueur successifs puis quatre déformations partielles $\varepsilon_{33}^{ij} = \ln(z_{ij}/(\Delta d_{ma}/4))$. Nous réalisons ensuite une interpolation polynomiale à l'aide du logiciel PEAKFIT sur le modèle de la VidéoTraction© (figure II.2.4). Ainsi, on relève la déformation de la simulation ε_{33}^{sim} au centre de l'interpolation que l'on compare à la valeur de la déformation axiale imposée ε_{33}^{max}.

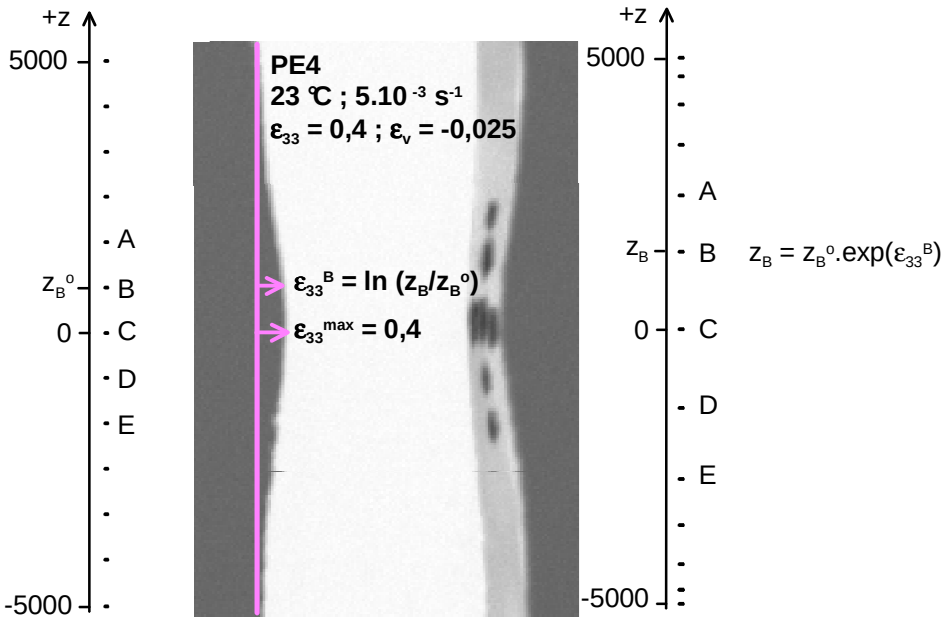


Figure V.1.1 : Principe de la simulation permettant la détermination de l'erreur de mesure de la déformation axiale ε_{33} en fonction de l'espacement entre les marqueurs

La figure V.1.2-a met en évidence l'influence de l'espacement initial Δd_{ma} entre les marqueurs pour une déformation imposée ε_{33}^{max} égale à 0,4. Le profil de l'éprouvette correspondant à cette déformation est obtenu au cours de la déformation en traction du PE4 à la température de 23 °C et sous une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. L'équation mathématique du profil suit une loi gaussienne. Lorsque la distance entre les marqueurs extrêmes augmente de 1,67 mm à 10 mm, la déformation maximale ε_{33}^{sim} déterminée par interpolation polynomiale diminue (figure V.1.2-b). Par conséquent, la sous-estimation de la déformation axiale augmente avec l'espacement initial des marqueurs. Nous avons déterminé l'évolution du rapport ε_{33}^{sim} / ε_{33}^{max} en fonction de Δd_{ma} pour la déformation imposée ε_{33}^{max} égale à 0,4. Ce rapport diminue de plus en plus fortement avec Δd_{ma} en atteignant 0,83 pour l'espacement Δd_{ma} = 10 mm. La distance entre les marqueurs extrêmes utilisée dans l'étude est Δd_{ma} = 5 mm. Dès lors, nous avons calculé l'évolution de ε_{33}^{sim} / ε_{33}^{max} obtenue avec cet espacement en fonction de la déformation axiale imposée (figure V.1.2-c). On constate une diminution de ce rapport jusqu'à une déformation ε_{33}^{max} de 0,4 où ε_{33}^{sim} / ε_{33}^{max} = 0,975, puis une augmentation progressive du rapport qui devient proche de 1,0 à partir de ε_{33}^{max} = 1,2.

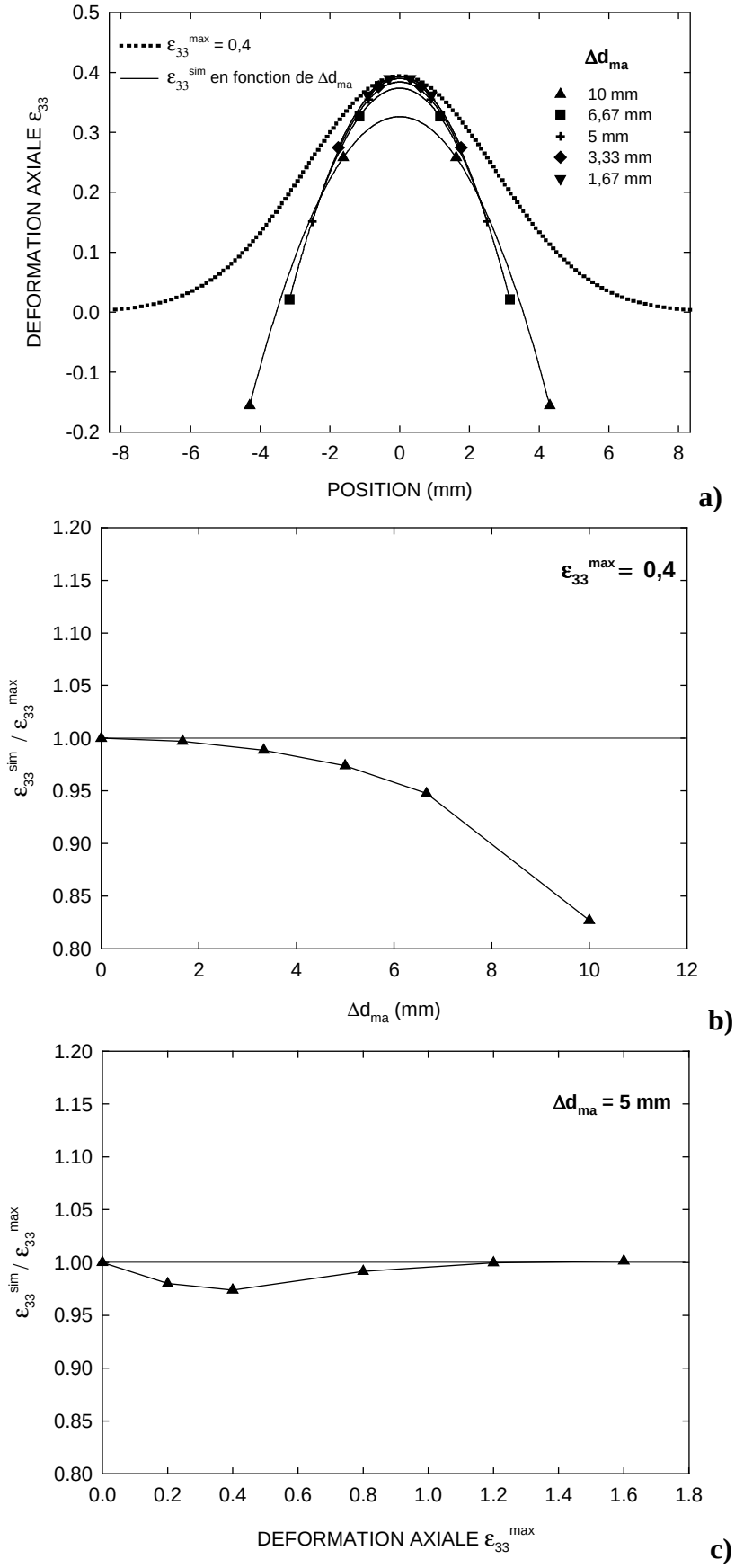


Figure V.1.2 : Quantification de la sous-estimation de la déformation axiale en fonction de l'espacement Δd_{ma} pour une déformation imposée de 0,4 (a et b) et en fonction de la déformation imposée pour Δd_{ma} = 5 mm (c)

V.1.1.2 Effet de la courbure de l'éprouvette

La seconde source d'erreur de la mesure de la déformation axiale ε_{33} est due à l'omission de la courbure de l'éprouvette lors de la détermination du champ de déplacement axial des marqueurs. En effet, le système VidéoTraction© est basé sur la visualisation en temps réel de la face principale d'une éprouvette au cours de la déformation. Or, la formation de la striction entraîne la formation d'une courbure au centre de l'éprouvette. Par conséquent, le centre entre chaque tache successive n'est pas séparé par un segment mais par une courbe. Nous allons quantifier l'erreur engendrée par ce phénomène sur la déformation axiale ε_{33}. Pour cela, nous prenons des photographies à haute résolution du profil latéral d'une éprouvette au cours de la déformation en traction en prenant soin de placer l'appareil photographique de façon à voir la totalité des marqueurs (figure V.1.3). On réalise un traitement mathématique à partir des images obtenues à l'aide des logiciels PAINT SHOP PRO (Jasc Software) et APHELION (ADCIS S.A, Amerinex Applied Imaging) dans le but de déterminer les coordonnées du barycentre de chaque marqueur. Le principe de la méthode d'analyse d'image est développé dans l'annexe C.

Nous considérons trois méthodes de calcul de la distance entre les barycentres des taches et donc de la déformation entre ces dernières et de la position médiane associée (figure V.1.3) :

i) la courbure de l'éprouvette n'est pas prise en compte, la distance entre chaque barycentre et la position médiane les séparant sont déterminées par le dispositif VidéoTraction© (mode 1)

ii) la courbure est partiellement prise en compte, la distance interbarycentrique est égale à la longueur du segment reliant chaque barycentre et le centre du segment correspond à la position médiane entre les barycentres (mode 2)

iii) la courbure est totalement prise en compte, nous réalisons une interpolation polynomiale des coordonnées des barycentres à l'aide du logiciel PEAKFIT, puis sur la courbe obtenue nous mesurons de manière précise la distance entre chaque barycentre et la position médiane correspondante (mode 3).

Enfin, nous réalisons une interpolation polynomiale sur le modèle de la VidéoTraction© à partir des données obtenues avec les modes 2 et 3 afin de déterminer la déformation axiale maximale du profil de l'éprouvette. Les résultats sont comparés à ceux du mode 1.

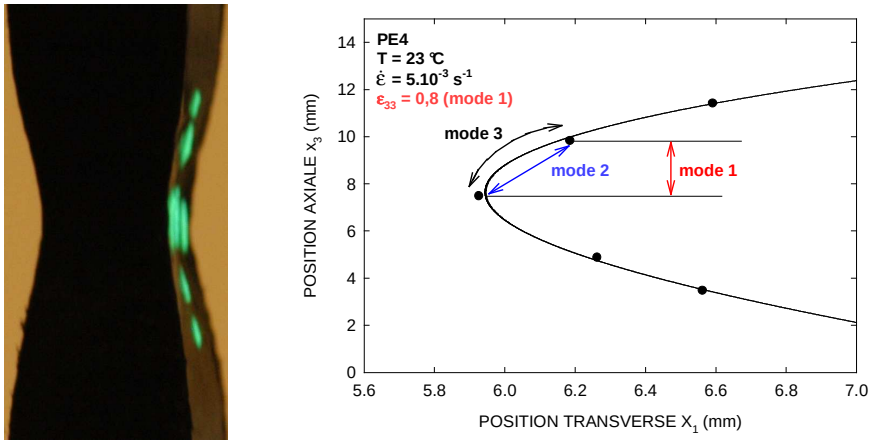


Figure V.1.3 : Détermination de la déformation vraie au centre du système des marqueurs suivant trois méthodes (mode 1 : courbure non considérée ; mode 2 : prise en compte partielle de la courbure et mode 3 : mesure précise de la courbure)

La corrélation entre les trois modes de calcul de la déformation axiale ε_{33} est représentée à la figure V.1.4. Cette étude est réalisée sur le matériau PE4 sollicité en traction à la température de 23 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. On donne trois profils d'éprouvette correspondant aux déformations 0, 0,8 et 1,6 (déterminées par VidéoTraction©, mode 1) accompagnés de leur image seuillée où on observe uniquement les marqueurs. Ces derniers sont traités mathématiquement avec les modes 2 et 3. Les déformations maximales obtenues avec ces deux modes sont très proches. Cependant, le mode 3 conduit à des déformations axiales interpolées légèrement supérieures à celles calculées avec le mode 2.

L'évolution de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale déterminée avec les trois modes est mise en évidence à la figure V.1.5-a. On remarque que quel que soit le mode de calcul, le phénomène de compaction initial est toujours présent. En outre, les résultats obtenus avec le mode 1 (VidéoTraction©) et avec le mode 2 (prise en compte partielle de la courbure) sont très proches. En revanche, l'évolution de la déformation volumique calculée avec le mode 3 se distingue des deux autres modes à partir de ε_{33} = 0,4 car le phénomène de dilation s'active plus rapidement. On constate ainsi que la déformation volumique est sous-estimée lorsque la courbure n'est pas considérée dans la détermination de la déformation axiale du VER.

La figure V.1.5-b représente l'évolution du rapport entre la déformation axiale obtenue en mode 1 et celle déterminée en mode 3. Pour les déformations inférieures à ε_{33} = 0,4, la sous-estimation de la déformation axiale est faible car la striction n'est pas encore totalement formée. Ensuite, le rapport diminue progressivement jusqu'à atteindre un minimum de 0,95 pour une déformation de 1,0, puis le rapport augmente. Ainsi, pour l'état de déformation

ε_{33} = 1,6, le rapport est de 0,977, d'où la sous-estimation de la déformation axiale est de 2,3 %. Cette augmentation finale du rapport est due à une amplitude moins importante de la courbure aux grandes déformations (figure V.1.4).

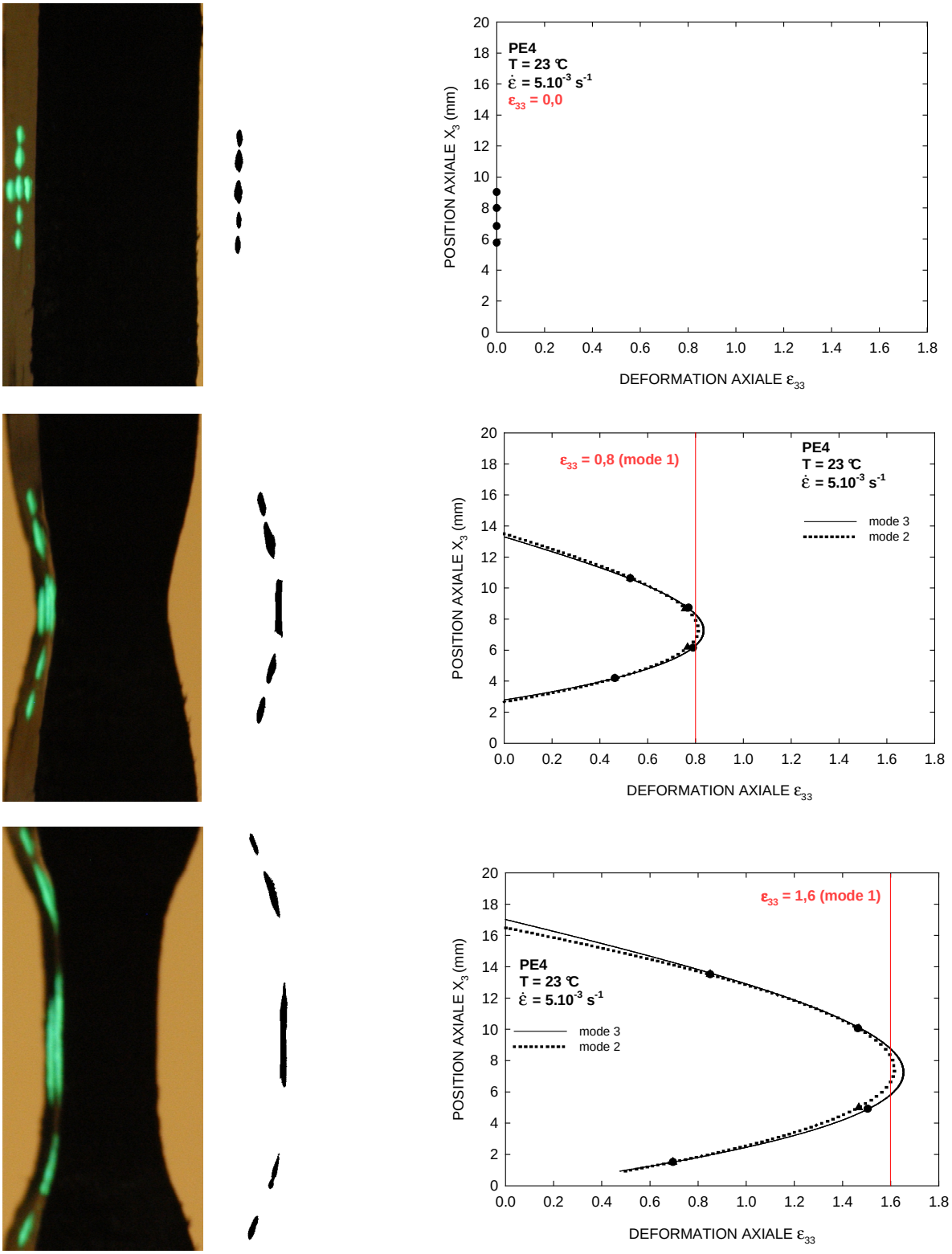


Figure V.1.4 : Mesure de la déformation axiale en fonction de son mode de détermination et de la déformation mesurée par VidéoTraction© (mode 1) au cours de la déformation en traction du PE4 à 23 °C et sous la vitesse de déformation vraie de 5.10^{-3} s^{-1}

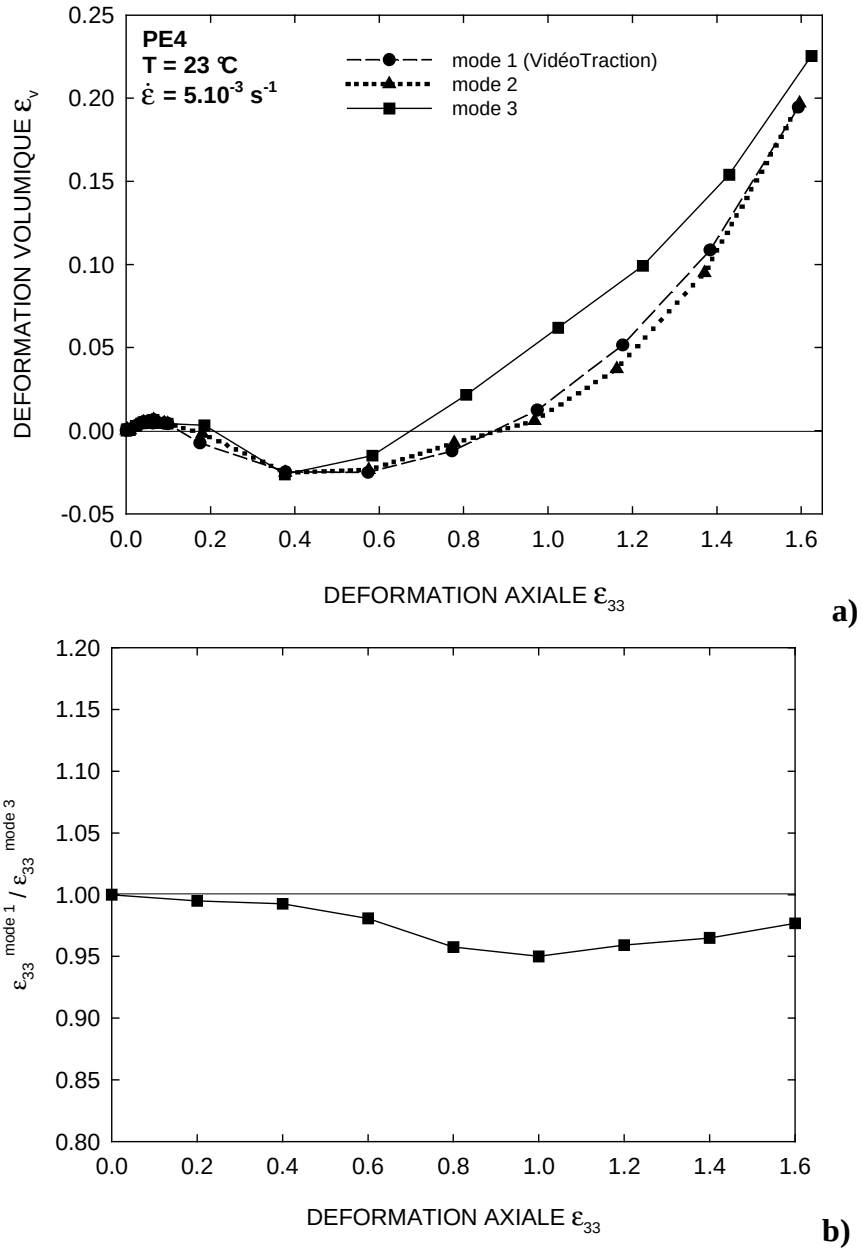


Figure V.1.5 : a) Evolution de la déformation volumique déterminée suivant les trois modes en fonction de la déformation axiale et b) évolution du rapport entre les déformations axiales obtenues en mode 1 et 3 au cours de la sollicitation en traction du PE4 à 23 °C et 5.10^{-3} s^{-1}

V.1.2 Quantification de l'erreur de mesure de la déformation transverse

V.1.2.1 Vérification de l'hypothèse de symétrie transverse

Nous avons déterminé l'évolution de la déformation ε_{22} parallèlement à ε_{11} au cours de la déformation en traction du PE4 à la température de 23 °C et sous la vitesse de déformation 5.10^{-3} s^{-1}. Pour cela, nous rajoutons deux marqueurs supplémentaires sur l'une des deux faces latérales d'une l'éprouvette de section initiale 6,8 × 6 mm (figure V.1.6). Les deux nouvelles

taches sont photographiées à intervalle régulier au cours de l'essai mécanique. Ensuite, par analyse d'image avec le logiciel APHELION (annexe C.2), on détermine le barycentre des marqueurs, la distance l entre leur barycentre et la déformation correspondante $\varepsilon_{22} = \ln (l/l_o)$, l_o étant la distance initiale. La figure V.1.6 représente l'évolution du rapport $\varepsilon_{22}/\varepsilon_{11}$ (ε_{11} étant mesurée par VidéoTraction© et ε_{22} étant obtenue par analyse d'image) en fonction de la déformation axiale ε_{33}. Globalement, la déformation ε_{22} est plus faible (plus négative) que la seconde déformation transverse. Cette différence est importante jusqu'à une déformation axiale de 0,3, où le rapport $\varepsilon_{22}/\varepsilon_{11}$ est de l'ordre de 1,15 puis le rapport diminue progressivement et se stabilise à partir d'une déformation axiale de 0,75 en atteignant environ 1,02. Par conséquent, l'hypothèse de symétrie transverse n'est pas applicable au début de la déformation car l'éprouvette se déforme de manière plus prononcée selon l'épaisseur que selon la largeur.

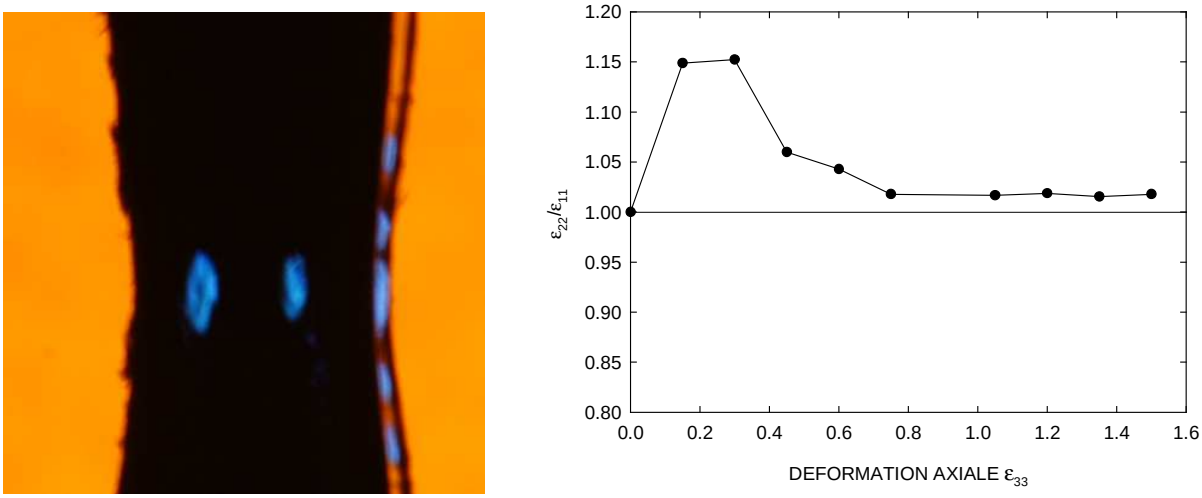


Figure V.1.6 : Evolution du rapport entre les déformations transverses ε_{22} (déterminée par analyse d'image) et ε_{11} (mesurée par VidéoTraction©) au cours de la déformation en traction du PE4 à 23 °C et sous 5.10^{-3} s^{-1}

V.1.2.2 Effet de l'espacement entre les marqueurs

La seconde source d'erreur de la déformation transverse est due à la localisation surfacique de cette dernière. En effet, les caractérisations par microtomographie ont montré clairement des contours transversaux incurvés sur une coupe axiale de matériau fortement déformé (figure III.1.14). Par conséquent, tout comme la déformation axiale, les déformations transverses sont localisées. Ce processus est confirmé par le fait que lorsque les marqueurs transversaux sont rapprochés, la déformation volumique augmente (figure II.2.6) car la déformation transverse est plus importante (la déformation axiale étant invariante). En

première approximation, nous caractérisons la sous-estimation de la déformation transverse ε_{11} par le rapport entre la déformation transverse obtenue avec des marqueurs espacés de Δd_{mt} = 1,5 mm et celle calculée avec Δd_{mt} = 3,5 mm. La figure V.1.7 met en évidence l'évolution de ce rapport déterminé à partir de cette approximation au cours de la déformation en traction du matériau PE4 à la température de 23 °C et à la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. Le rapport entre les déformations diminue rapidement au début de la déformation en atteignant un minimum de 0,90 pour une déformation de 0,2 (soit une sous-estimation maximale de 10 %), puis le rapport augmente est devient égal à 0,98 pour une déformation axiale de 1,6.

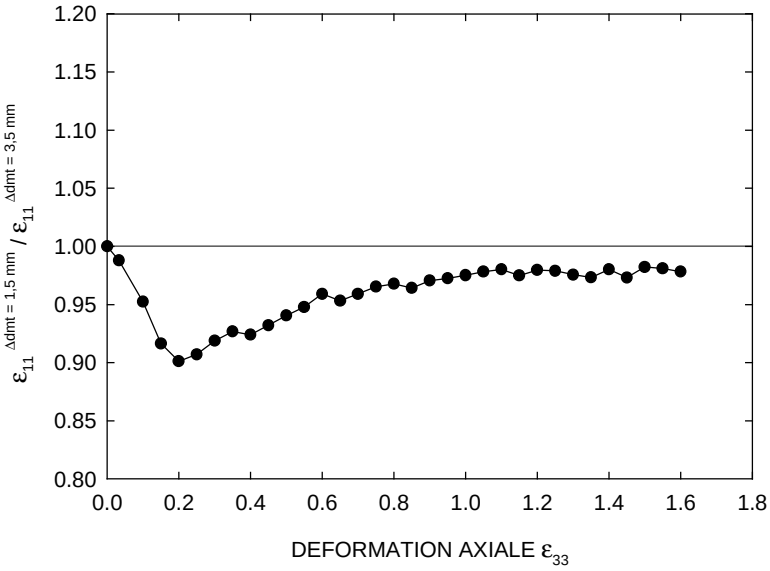


Figure V.1.7 *:* Quantification de la sous-estimation la déformation transverse ε_{11} entre des systèmes de points transversaux ayant un espacement Δd_{mt} = 1,5 mm et Δd_{mt} = 3,5 mm au cours de la déformation en traction du PE4 à 23°C et sous 5.10^{-3} s^{-1}

V.1.3 Bilan des sources d'erreur et améliorations possibles

V.1.3.1 Erreur expérimentale sur la déformation volumique

La sous-estimation de ε_{33}, la sous-estimation de ε_{11} et la surestimation de ε_{22} influencent directement la déformation volumique. D'après les figures V.1.2-c, V.1.5-b, V.1.6 et V.1.7, les erreurs de mesures surfaciques des différentes déformations ont une intensité maximale comprise entre une déformation de 0,2 et 1,0 pour le matériau testé. Or, cet intervalle de déformation correspond au domaine où se produit le phénomène de compaction. A partir de la quantification des artefacts de mesure, nous avons calculé une déformation volumique corrigée en prenant en compte les différentes sources d'erreur (figure V.1.8) (l'hétérogénéité des déformations à l'intérieur du VER n'est pas prise en compte dans cette approche).

L'intervalle entre la courbe brute et la courbe corrigée représente la marge d'erreur de la déformation volumique. On constate clairement que la déformation volumique est sous-estimée au cours de la déformation plastique du PE4. Cette analyse explique en grande partie pourquoi la densité résiduelle mesurée par notre système vidéométrique est inférieure à celles obtenues par radiographie X et pesée hydrostatique (figure III.1.19). Les effets de compaction macroscopique détectés au début du stade de déformation plastique résultent donc d'erreur de mesure du volume du VER par l'analyse vidéométrique.

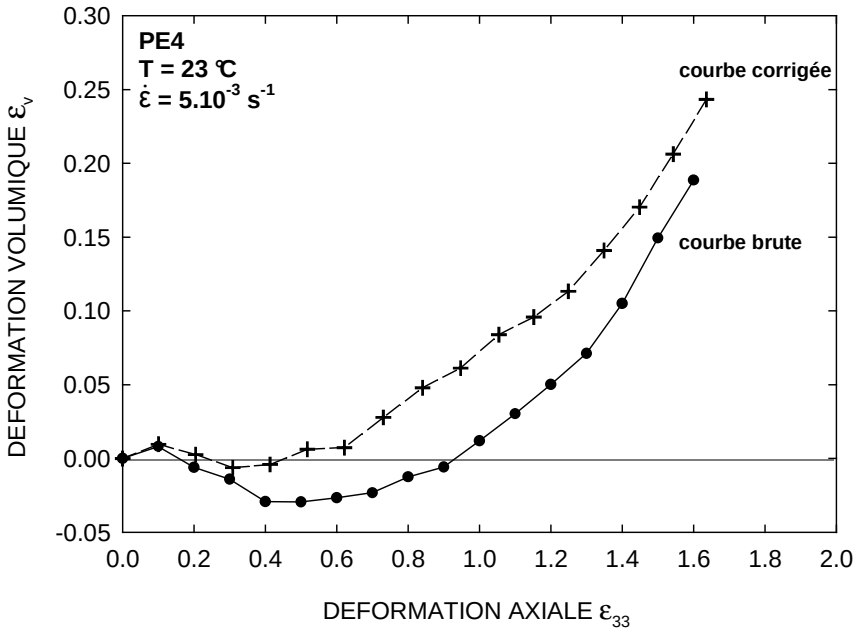


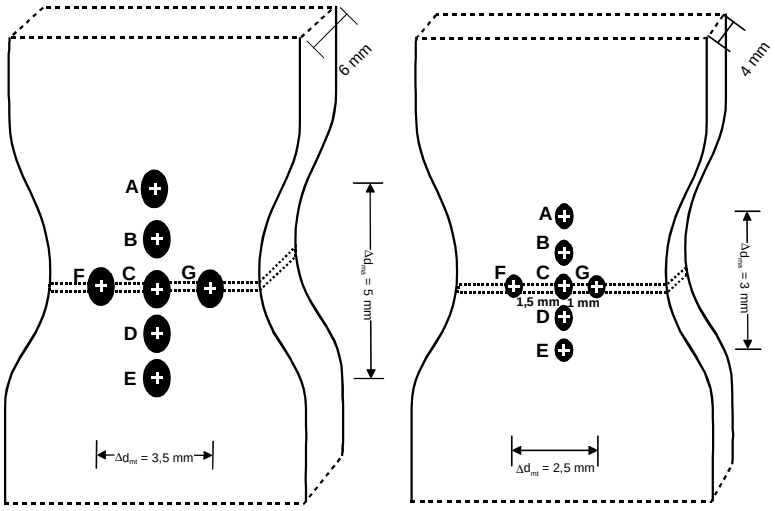
Figure V.1.8 : Quantification de l'erreur de mesure de la déformation volumique au cours de la déformation plastique en traction du PE4 à 23°C et 5.10^{-3} s^{-1}

V.1.3.2 Evolutions de la configuration de VidéoTraction

Le dispositif VidéoTraction© a permis de réaliser un grand pas dans la détermination de la variation de volume des polymères au cours de leur déformation plastique. En effet, la précision des mesures de densité a été améliorée par rapport aux techniques d'essais mécaniques utilisant un dilatomètre à fluide, des extensomètres mécaniques ou des extensomètres vidéométriques classiques (paragraphe I.3.2). Cependant, chaque technique est fondée sur des hypothèses de calcul qui peuvent mener à des erreurs plus ou moins importantes. Ainsi, la configuration habituellement utilisée avec le système VidéoTraction© conduit à des erreurs de mesure que nous avons quantifiées. Ces dernières, qui sont dues à une hétérogénéité des déformations dans le VER et à la résolution surfacique des mesures, ne sont

pas négligeables et peuvent être réduites en modifiant certains paramètres des éprouvettes de traction.

Dans un premier temps, l'utilisation d'éprouvettes ayant une section de 6,8 × 4 mm au lieu de 6,8 × 6 mm habituellement devrait mener à une distribution plus homogène des déformations dans le VER (figure V.1.9). De plus, l'espacement entre les marqueurs axiaux devrait être réduit au maximum en appliquant des taches de très faible diamètre de façon à avoir un espacement Δd_{ma} de 3 mm par exemple. Parallèlement, la disposition des marqueurs transversaux devrait être modifiée. En effet, il faut tenir compte de l'asymétrie transverse (car la section de l'éprouvette n'est pas carrée) et de la localisation de la déformation transverse au centre de l'éprouvette. Nous proposons pour cela d'utiliser un espacement Δd_{mt} de 2,5 mm au lieu de 3,5 mm initialement en disposant les deux taches transverses de manière asymétrique par rapport à la tache centrale. Dès lors, un marqueur serait séparé de 1 mm et le second de 1,5 mm de la tache centrale (figure V.1.9). La déformation du marqueur le plus éloigné du centre correspondrait à la déformation d'épaisseur de l'éprouvette (déformation transverse la plus faible), tandis que la déformation de la tache la plus proche du centre représenterait la déformation de la largeur de l'éprouvette (déformation transverse la plus élevée). Une telle configuration d'éprouvette devrait éliminer les effets de compaction et augmenter les effets de dilatation.



a : Configuration actuelle b : Configuration future

Figure V.1.9 : Evolution possible des éprouvettes de traction

V.2 ORIGINES MICROSCOPIQUES DES PROCESSUS MACROSCOPIQUES

V.2.1 Déformation en traction

V.2.1.1 Stade viscoélastique

Description moléculaire

Le stade de déformation initial des polymères semi-cristallins étirés en traction uniaxiale au dessus de la température de transition vitreuse est qualifié de viscoélastique car il est la superposition d'une réponse élastique de base et d'un processus de relaxation des chaînes macromoléculaires.

Le comportement élastique pur n'est uniquement visible qu'au tout début de la courbe $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ où la contrainte est sensiblement proportionnelle à la déformation suivant la loi de Hooke $\sigma_{33} = E.\varepsilon_{33}$. A l'échelle macromoléculaire, l'élasticité se traduit par des mouvements intermoléculaires et/ou intramoléculaires des chaînes amorphes interlamellaires. Le premier type de mouvement se caractérise par une déformation des liaisons de van der Waals qui se comportent comme des ressorts entre les chaînes (Kausch (1978), Bicerano et Seitz (1996)). Le second type de mouvement est dû à des rotations conformationnelles donnant lieu à une élasticité de caractère entropique (Glenz and Peterlin (1971), Kausch (1978), G'Sell et Dahoun (1994), Verdu (1995)). Une activité élastique de la maille orthorhombique cristalline n'est pas totalement exclue dans le stade de déformation élastique bien qu'il est généralement admis qu'aucune activité de la phase cristalline ne se produit au début de la déformation. En effet, Kaufman et Schultz (1973) ont observé une rotation de l'axe c des chaînes du polyéthylène, alors que Schultz (1974) expose des résultats de mesure du module élastique de la maille cristalline du polyéthylène soumis à une faible déformation. Le module élastique déterminé parallèlement aux chaînes cristallines est seize à cent fois supérieur au module élastique macroscopique. Par conséquent, la phase amorphe, beaucoup plus souple que les lamelles cristallines, est très majoritairement responsable du comportement élastique du matériau.

Le comportement visqueux, quant à lui, suit la loi de Newton $\dot{\varepsilon} = \sigma/\eta$ où η est la viscosité newtonienne. Dès lors, la vitesse de déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée, donc ce comportement est dépendant du temps. A l'échelle moléculaire, les chaînes amorphes interlamellaires subissent entre elles un phénomène d'écoulement visqueux (Castagnet et al. (2000)).

Dès lors, la réponse viscoélastique des polymères semi-cristallins conduit à un mécanisme de séparation interlamellaire qui se caractérise par une augmentation de la longue période des lamelles cristalline orientées perpendiculairement à la direction de sollicitation. Ce processus a été constaté par de nombreux auteurs dans le polyéthylène ou le polypropylène par diffraction des rayons X aux petits angles (Balta-Calleja et Peterlin (1970), Kaufman et Schultz (1973), Petermann et Schultz (1978), Butler et al. (1995) et (1998), Butler et Donald (1998)). Les lamelles orientées parallèlement à la direction de traction ne subissent aucune modification dans ce stade de la déformation en traction. Par conséquent, l'intensité de ce mécanisme de séparation interlamellaire diminue de la direction de traction vers la direction perpendiculaire à l'axe de sollicitation, comme l'illustre la figure V.2.1. Enfin, lorsque l'écoulement visqueux des chaînes amorphes ne peut plus accommoder la contrainte macroscopique et que les molécules liens sont totalement étirées, le seuil de déformation plastique est atteint.

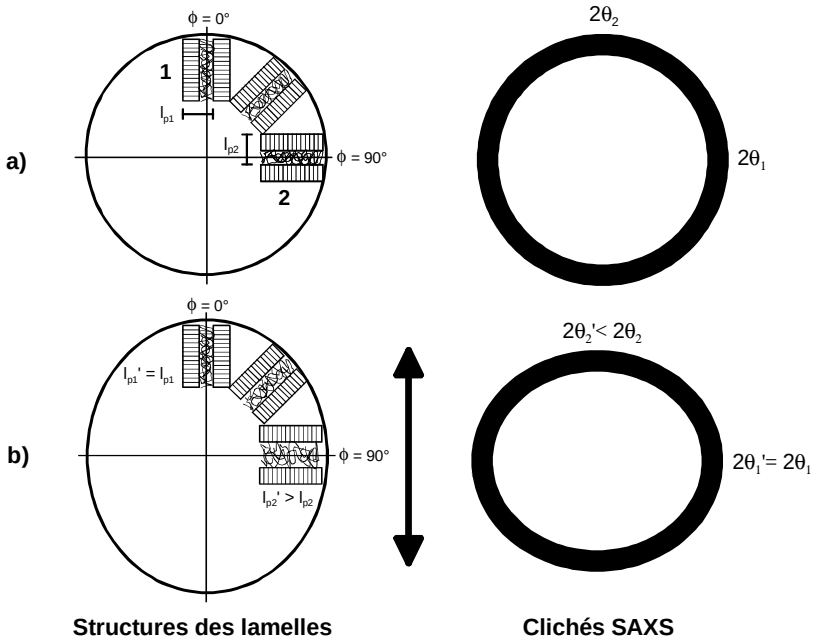


Figure V.2.1 : Processus de déformation viscoélastique du polyéthylène
a) état non déformé et b) état déformé viscoélastiquement

Processus de variation volumique

Au cours de la déformation élastique pure, tous les matériaux de l'étude montrent une faible augmentation de volume. La figure V.2.2 représente ce phénomène lors de l'étirage en traction du matériau PE1 à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. La pente initiale δ_i de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ nous donne directement accès au coefficient de Poisson ν du matériau (paragraphe II.2.1.3) qui caractérise le processus de variation de volume élastique.

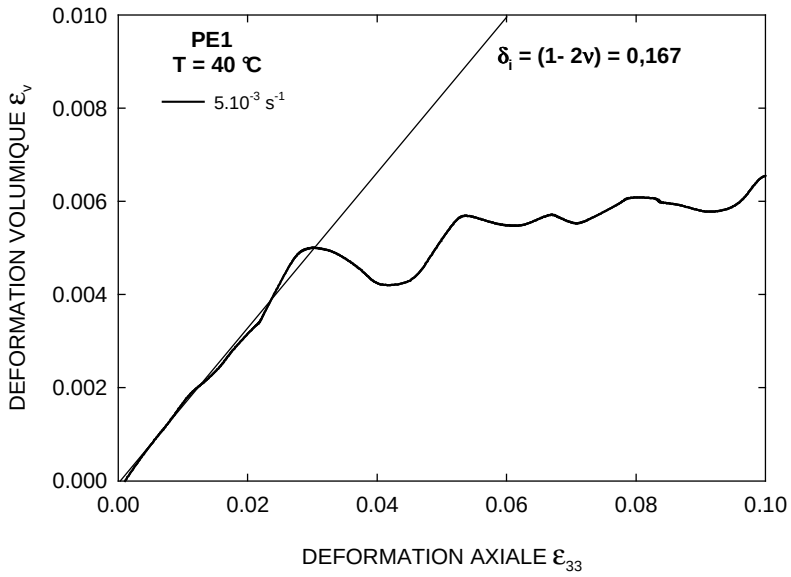


Figure V.2.2 : Processus de la déformation volumique élastique du PE1 sollicité en traction à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}

A l'échelle microscopique, ce processus d'expansion volumique est dû à l'action des contraintes hydrostatiques sur les liaisons secondaires de van der Waals dans les trois directions de l'espace (Whitney et Andrews (1967), Pampillo et Davis (1971), Ward (1971), Bucknall et Clayton (1972)). Le tenseur des contraintes hydrostatiques est diagonal et contient trois termes identiques. Par conséquent, cette contrainte est isotrope dans l'espace. Les composantes de ce tenseur sont définies comme le tiers de la trace du tenseur des contraintes macroscopiques. Par conséquent, pour un essai de traction uniaxiale où le tenseur des contraintes ne contient que le terme σ_{33}, chaque composante est donnée par la relation suivante :

$$\sigma^h = \sigma_{11}{}^h = \sigma_{22}{}^h = \sigma_{33}{}^h = \frac{\sigma_{33}}{3} \qquad \text{V-1}$$

La figure V.2.3 représente schématiquement l'action des contraintes hydrostatiques sur un élément cubique de matière soumis à un essai de traction uniaxiale. Sous l'effet du tenseur hydrostatique des contraintes, les chaînes macromoléculaires s'écartent dans les trois directions de l'espace par l'intermédiaire des liaisons de van der Waals qui agissent comme des ressorts.

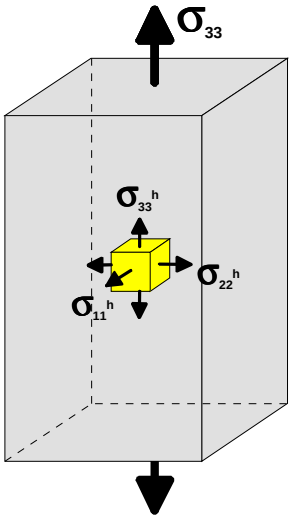


Figure V.2.3 : Action des contraintes hydrostatiques sur un élément volumique de matière lors d'un essai de traction uniaxiale

Pour une direction donnée, la déformation volumique élastique ε_v^{el} est reliée à la contrainte hydrostatique σ^h et au module de compressibilité K :

$$\varepsilon_v^{el} = \frac{\sigma^h}{K} = \frac{\sigma_{33}}{3K} \qquad \text{V-2}$$

Dès lors, comme le module de compressibilité K est proportionnel au coefficient de Poisson ν et au module d'Young E selon la relation K = E/(3(1 - 2ν)), nous obtenons l'expression générale de la déformation volumique élastique pour une direction donnée :

$$\varepsilon_v^{el} = (1-2\nu)\frac{\sigma_{33}}{E} \qquad \text{V-3}$$

Lorsqu'un matériau est incompressible, le module K a une valeur très grande par rapport au module E, d'où le coefficient de Poisson tend vers 0,5. Par conséquent, la variation de volume élastique est nulle. C'est par exemple le cas de figure du caoutchouc. Dans le cas contraire, le

coefficient de Poisson est inférieur à 0,5 et le matériau subit un phénomène de dilatation élastique.

Après l'expansion initiale d'origine élastique, le volume du VER des matériaux de l'étude se stabilise progressivement car le coefficient de Poisson ν relevé sur les courbes $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ atteint 0,5. Ainsi, les micromécanismes induisant une variation de volume plastique ne s'activent qu'après un certain état de la déformation ou de contrainte.

V.2.1.2 Stade plastique

Description moléculaire

Dans le PEHD, l'apparition du domaine de déformation plastique est généralement reliée au début de la déformation des lamelles cristallines par glissement (Lin et Argon (1994)) (paragraphe I.2.1.2) et/ou à l'apparition de la cavitation (Butler et al. (1998)) (paragraphe I.3.1). La combinaison des mécanismes de séparation interlamellaire, de cisaillement interlamellaire et de glissement intralamellaire conduit à une orientation progressive des chaînes amorphes et cristallines suivant la direction de sollicitation. Ce processus d'orientation des chaînes a été caractérisé par l'évolution des fonctions de Hermans (f_a, f_b, f_c et f_{am}) des grades PE1 à PE5 (figures IV.2.6, IV.2.9, IV.2.14 et IV.2.17). Parallèlement, les lamelles cristallines subissent un mécanisme de fragmentation qui a été mis en évidence par la diminution de la dimension latérale des cristallites (figures IV.2.8 et IV.2.16). En outre, ces lamelles subissent une transformation de phase cristalline sous contrainte appelée également transformation martensitique (Seto et al. (1968), Peterlin et balta-Calleja (1970), Butler et al. (1995) et (1998), Hughes et al. (1997)) (figures IV.2.7 et IV.2.15). En effet, un certain pourcentage de phase orthorhombique se transforme progressivement en phase monoclinique et ce, dès le début du stade plastique. Ces différents mécanismes mènent à une structure microfibrillaire (paragraphe I.2.1.3) que nous avons observée par microscopie électronique à balayage (figures IV.1.1-f, IV.1.5, A.7, A.8, A.9 et A.10) et détectée par diffraction des rayons X aux petits angles (figures IV.2.2 et IV.2.10).

La figure V.2.4 met en évidence les processus de déformation plastique des lamelles du PEHD suivant leur orientation par rapport à la direction de sollicitation. Les processus de déformation représentés dans cette figure concernent un polyéthylène à haute densité qui ne

subit pas ou très peu de cavitation, comme dans le cas des matériaux PE1 à PE3. On donne également les clichés de diffraction des rayons X aux petits angles associés. La figure V.2.4-a représente l'état de déformation viscoélastique où la longue période de la microstructure augmente progressivement de la direction de sollicitation (ϕ = 0°) à la direction perpendiculaire à l'axe de traction (ϕ = 90°). Ainsi, l'anneau de diffusion s'allonge suivant la direction ϕ = 90°. Après le franchissement du stade plastique (figure V.2.4-b), le processus de séparation interlamellaire se poursuit dans les lamelles orientées perpendiculairement à la direction de traction. De plus, les mécanismes de séparation interlamellaire, de glissement interlamellaire et de glissement intralamellaire mènent à la fragmentation des lamelles orientées entre ϕ = 0 et 90°. La transformation de ces dernières induit un phénomène de compression des lamelles orientées suivant ϕ = 0° qui se rapprochent puis finissent par se fragmenter. Dès lors, l'anneau de diffusion a été transformé en une ellipse dont le grand axe est perpendiculaire à la direction de traction. Ce phénomène se traduit par une diminution de la longue période des lamelles orientées suivant ϕ = 0° et au contraire par une augmentation de la longue période des lamelles orientées suivant ϕ = 90°. De plus, les processus de fragmentation mènent à une grande distribution spatiale de la longue période. Lorsque la déformation augmente (figure V.2.4-c), on constate une amplification des processus décrits précédemment et la fragmentation des lamelles orientées suivant ϕ = 90°. Le cliché SAXS correspondant à ce stade de déformation met en évidence l'apparition de deux lobes ayant une plus faible intensité que l'ellipse (Butler et al. (1998)). Ces derniers sont dus à l'apparition des microfibrilles où l'alignement des cristaux de polymères introduit les effets de diffraction des rayons X, comme ce qui a été observé à la figure IV.2.10. Enfin, lorsque la microstructure a été totalement transformée en une morphologie microfibrillaire (figure V.2.4-d), seuls les deux lobes de diffusion subsistent.

A l'échelle sphérolitique, deux modes de déformation coexistent : i) un mode de déformation homogène et ii) un mode de déformation inhomogène (paragraphe I.2.1.4). Le processus inhomogène est prédominant dans le grade PE5 sollicité à la température ambiante et est induit par les phénomènes de cavitation intrasphérolitique et intersphérolitique (figures IV.1.1 et IV.1.3). En revanche, le second type de processus est majoritaire dans les grades PE1 et PE2 (figures IV.1.5, A.7 et A.8).

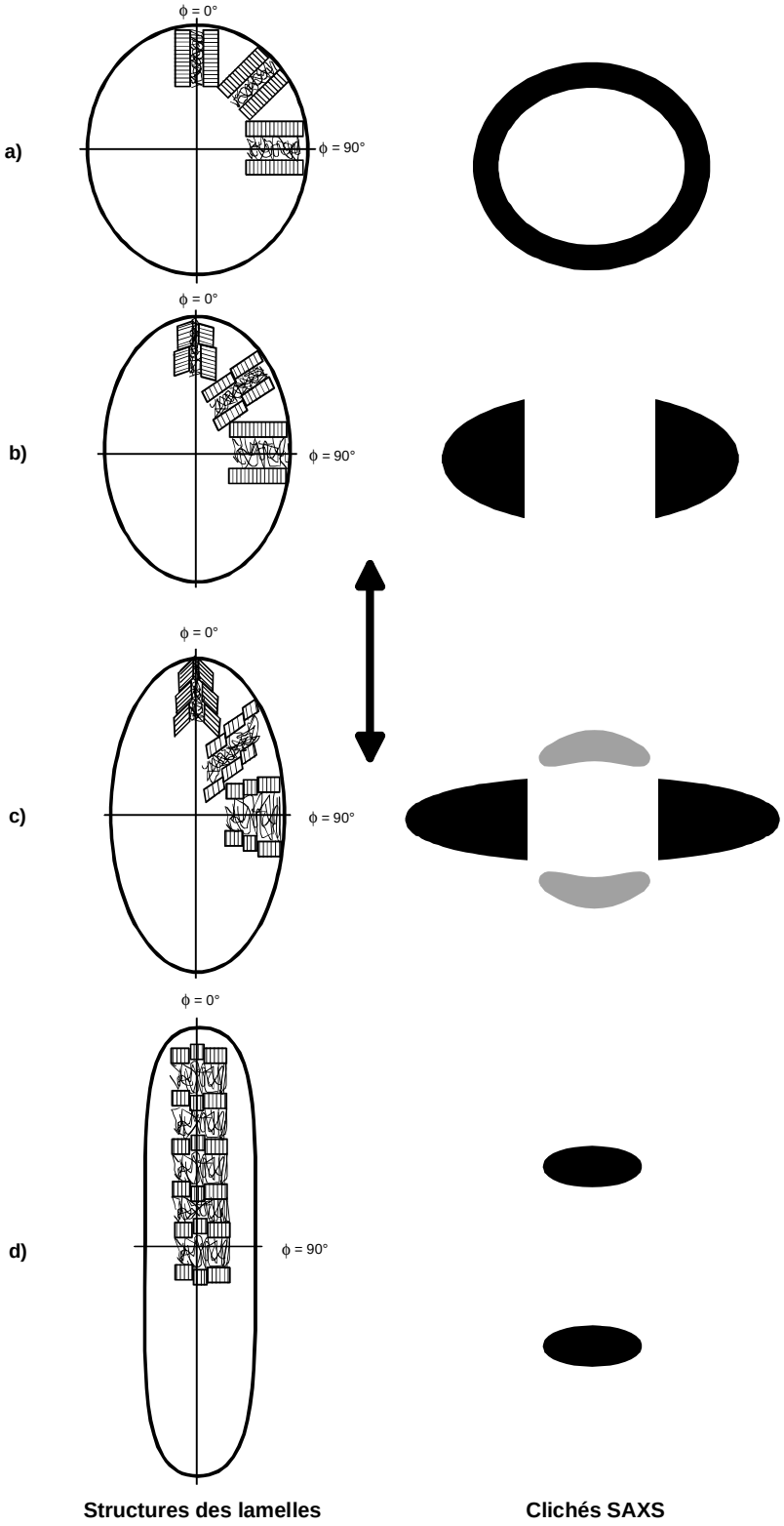


Figure V.2.4 : Processus de déformation plastique de la morphologie lamellaire du PEHD sans processus de cavitation
a) état viscoélastique et b à d) états de déformation croissante

Au cours de la déformation plastique du PEBD, la grande mobilité de la phase amorphe favorise le processus de glissement interlamellaire par rapport au glissement intralamellaire, limitant ainsi la fragmentation des lamelles cristallines. En effet, la dimension latérale l_{200} des lamelles du PE0 diminue faiblement au cours de la déformation du matériau. De plus, à l'état non déformé, l'axe b des cristallites est déjà orienté perpendiculairement à la direction de sollicitation (f_b = -0,44), tandis que les deux autres axes des lamelles ont une orientation aléatoire (f_a = 0,12 et f_c = 0,16). Au cours de la déformation, l'axe b des lamelles se désoriente de sa direction initiale (f_b = -0,39), l'axe a s'oriente perpendiculairement à la direction de traction (f_a = -0,35) et l'axe c s'oriente vers de direction de sollicitation (f_c = 0,75) (paragraphe IV.2.3.2). Par conséquent, les phénomènes de glissement interlamellaire sont associés avec des processus de rotation des cristallites autour des axes a et b. La figure V.2.5 met en évidence les processus de déformation plastique du PE0. La compétition entre les processus de rotation des lamelles et de cisaillement interlamellaire se traduit par une modification de la distribution spatiale des rayons X diffusés aux petits angles, comme ce qui a été observé à la figure IV.2.18.

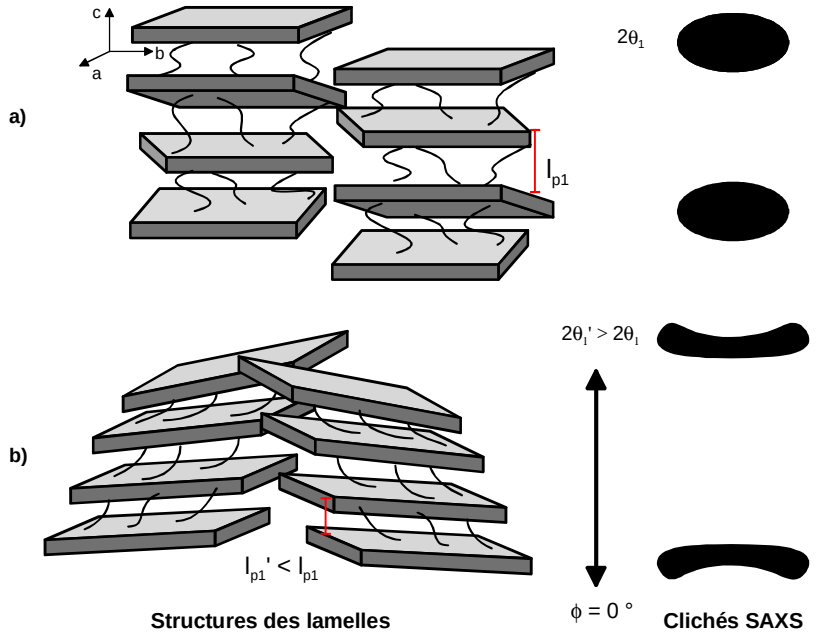


Figure V.2.5 : Processus de déformation plastique de la morphologie lamellaire du PEBD a) état non déformé et b) état déformé plastiquement

Processus de variation volumique

Au cours de la déformation plastique des PEHD (PE1 à PE5), on observe soit i) une baisse du volume menant à un phénomène de compaction puis à une augmentation finale du volume, ou soit ii) une augmentation régulière du volume donnant lieu à une dilatation constante du matériau.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'effet macroscopique de compaction est probablement un artefact pour sa plus grande part. Cependant, certaines approches prouvent que des phénomènes de compaction existent à l'échelle microscopique. La première approche prouvant l'existence d'un processus de compaction microscopique est la fermeture de petites cavités intersphérolitiques initialement présentes dans les structures grossières (Friedrich (1979)). Dans notre étude, ce processus pourrait avoir lieu dans le matériau PE5 qui possède de gros sphérolites, mais pas dans les autres grades (PE1 et PE2).

La cristallisation sous contrainte est un deuxième processus invoqué pour expliquer l'effet de compaction. Ce phénomène est fondé sur le simple fait que dans un polymère semi-cristallin, la densité des cristallites est plus importante que celle des régions amorphes. Dans le cas du PP, Tang et al. (1987) ont expliqué leurs résultats avec l'argument cité ci-dessus, mais aucune preuve expérimentale n'a été apportée. Bien que des effets mineurs de cristallisation sous contrainte existent (Wade Adams et al. (1986)), de nombreux auteurs ont prouvé que l'étirage des polymères semi-cristallins mène plutôt à une diminution de cristallinité (Peterlin (1971), Meinel et Peterlin (1971) et Glenz et al. (1971)).

Une troisième approche, reposant sur le concept d'orientation de la phase amorphe, doit également être considérée. Cette interprétation est supportée par Bartczak et al. (1996) et Gaucher-Miri et al. (1997) qui considèrent que l'alignement des chaînes vers la direction de sollicitation donne lieu à une structure ayant une symétrie pseudo-hexagonale. Il est fort probable que la diminution de la distance intermoléculaire amorphe déterminée dans cette étude soit la conséquence du processus d'orientation des chaînes (Fischer et al. (1969)). La figure V.2.6 représente ce processus d'orientation des chaînes amorphes d'un PEHD linéaire. A l'état non déformé, les chaînes ne sont pas dans un état totalement désordonné car ces macromolécules sont soumisses à certaines contraintes géométriques entre les lamelles. Dès lors, un ordre à courte distance existe dans cette phase où les chaînes sont partiellement alignées. La distance de Bragg correspond donc à la distance moyenne séparant les axes

moyens des macromolécules. Lorsqu'une contrainte est appliquée, les chaînes s'orientent totalement vers l'axe de sollicitation en changeant de conformation locale. Ce processus est facilité par la destruction de liaisons de van der Waals et caractérisé par une diminution de $<d_a>$ (figures IV.2.9 et IV.2.17). Le profil transverse des chaînes amorphes montre l'évolution d'une morphologie partiellement ordonnée vers une structure dense pseudo-hexagonale (Bartczak et al. (1996)).

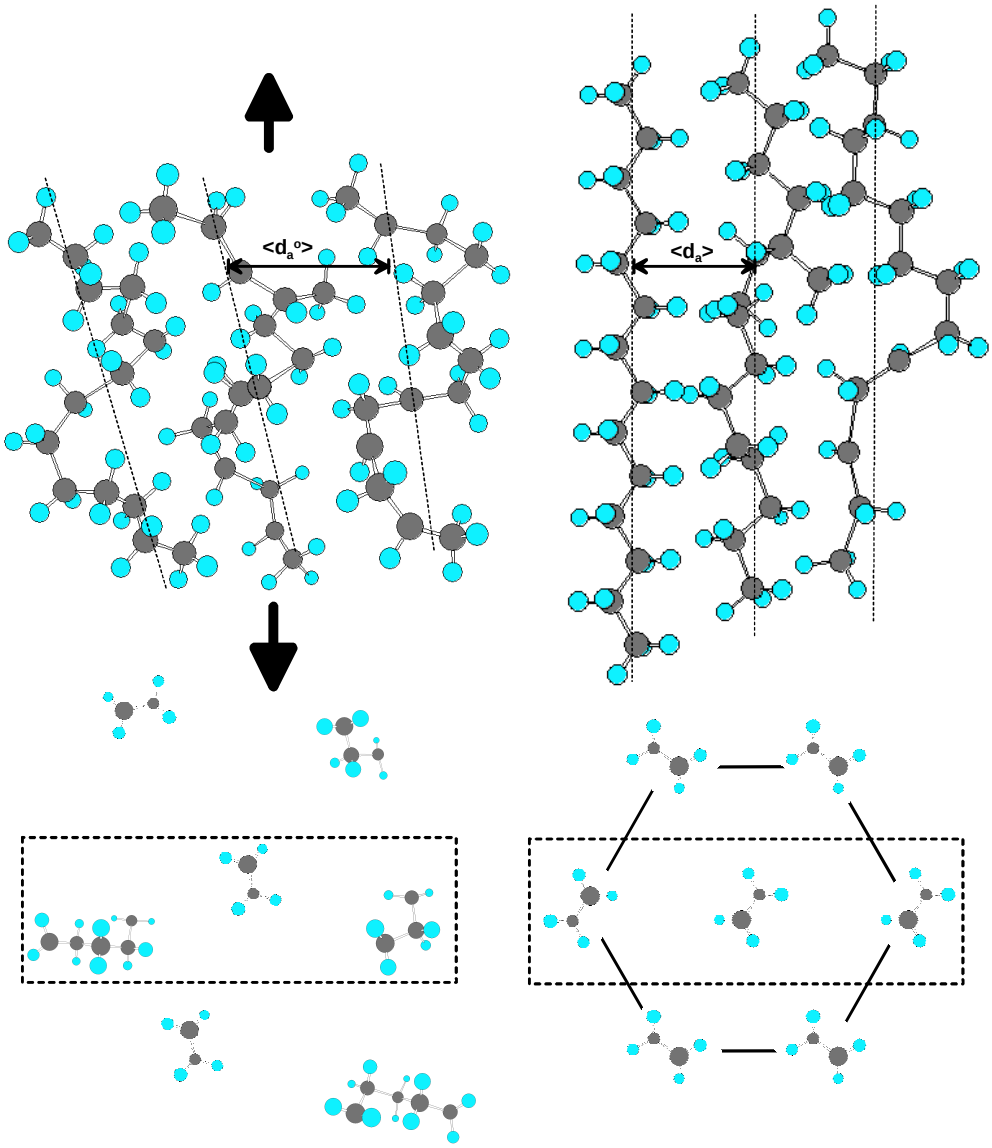


Figure V.2.6 : Processus d'orientation de la phase amorphe d'un PEHD linéaire caractérisé par une réduction de la distance de Bragg menant à une structure compacte de symétrie pseudo-hexagonale

L'origine de la dilatation volumique macroscopique, quant à elle, a été clairement identifiée à l'échelle microscopique. La première cause de la diminution de densité des matériaux est la cavitation par craquelage. Ce phénomène a été clairement identifié dans le

matériau PE5 déformé à la température ambiante (figures IV.1.1 et IV.1.3) et est très documenté dans la littérature (Hay et Keller (1965), Friedrich (1983), Aboulfaraj et al. (1995), Butler et Donald (1997), Castagnet et al. (2000)).

La figure V.2.7 met en évidence les processus de cavitation par craquelage du PEHD. Dans ce modèle, les lamelles cristallines se déforment selon les mécanismes représentés à la figure V.2.4. Lorsque la cavitation démarre, l'intensité diffusée par les lamelles n'est plus visible sur les clichés SAXS. En effet, elle est masquée par la diffusion des rayons X des microvides qui est beaucoup plus intense. Les craquelures se forment initialement entre les lamelles affectées par le mécanisme de séparation interlamellaire, donc au sein des cristallites orientées perpendiculairement à la direction de traction (figure V.2.7-a). La diffusion des rayons X par ces microvides, orientés perpendiculairement à la direction $\phi = 0°$, se caractérise par l'apparition de deux lobes positionnés selon la direction de sollicitation (Butler et al. (1995, 1998)). Ces deux lobes n'ont pas été mis en évidence sur les clichés SAXS du PE5 (figure IV.2.2). Effectivement, l'épaisseur des craquelures et leur périodicité étant très importantes dans ce matériau, il est possible que les deux lobes soient présents sur les clichés mais non discernables car ils seraient trop proches du rayon incident. Lorsque la déformation augmente, la formation de craquelures se généralise à toutes les lamelles à l'exception de celles orientées suivant la direction de sollicitation, et évolue d'une forme plane vers une forme sphérique (figure V.2.7-b). Le cliché SAXS correspondant met en évidence une ellipse de diffusion dont le grand axe est dirigé suivant l'angle $\phi = 90°$. Ceci s'explique par trois phénomènes : i) la distance entre les vides suit une certaine distribution spatiale car les lamelles ont été fragmentées, ii) la distance caractéristique entre les vides qui se sont initialement formés dans les lamelles orientées suivant $\phi = 90°$ est devenue trop grande et iii) la diffusion a lieu suivant $\phi = 90°$ car les vides sont sphériques. Enfin, lorsque la microstructure est totalement microfibrillaire, la diffusion se produit perpendiculairement aux microvides orientés suivant la direction de sollicitation (Butler et al. (1995), Hughes et al. (1997))(figure V.2.7-c).

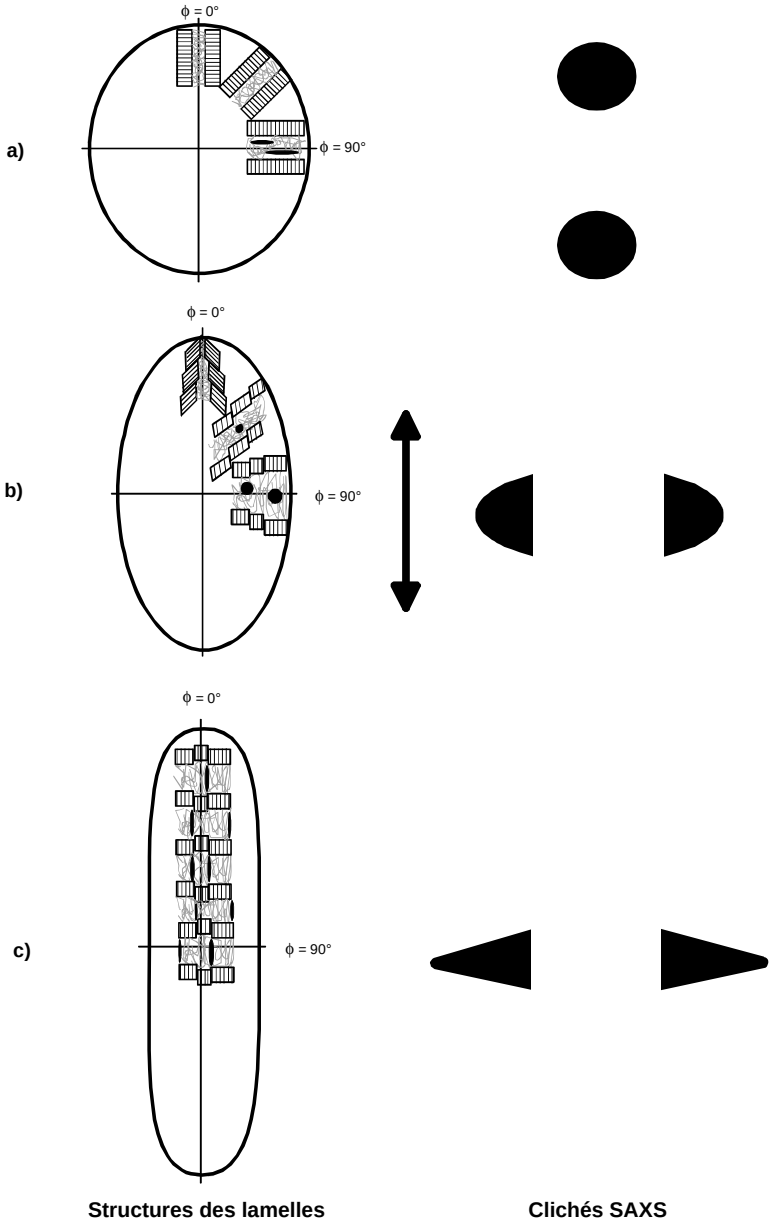


Figure V.2.7 : Processus de déformation plastique de la morphologie lamellaire du PEHD avec processus de cavitation
a) formation de craquelures au seuil plastique et b à c) états de déformation croissante

Dans le cas des matériaux PE1 à PE4, la dilatation résulte à première vue de phénomènes de cavitation par décohésion entre les particules de noir de carbone et la matrice polymère (figures IV.1.5, IV.1.6, A.7, A.8, A.9 et A.10). Ces décohésions sont semblables à celles observées dans les polymères semi-cristallins chargés de particules nanométriques (paragraphe I.3.2.3) (Naqui et Robinson (1993), Pukanszky et al. (1994), Gloaguen et Lefebvre (2001)). Toutefois, la formation de craquelures dans les grades PE1 à PE4 n'est pas totalement écartée. Effectivement, si nous comparons la déformation volumique résiduelle des grades PE3 et PE4 pour une même déformation résiduelle (ε_{vr} = 0,057 et 0,107 respectivement, pour ε_{33r} = 1,4 (tableau IV.1.1)) et leurs processus microscopiques (figures

IV.1.5-c et IV.1.5-d respectivement), les phénomènes de décohésion sont très faibles dans le grade PE3 et très prononcés dans le matériau PE4, alors que la variation de volume varie presque d'un facteur deux en passant du PE3 au PE4. Dès lors, la dilatation du grade PE3 est due en grande partie à des processus autres que les décohésions noir de carbone/matrice polymère, donc à la formation de craquelures. Ces dernières sont probablement très fines ou presque totalement fermées après la relaxation, elles sont donc indétectables au microscope électronique à balayage et par diffraction des rayons X. En revanche, dans le grade PE4, la variation de volume est due au craquelage et à la décohésion et ce, dans des proportions équivalentes. D'après les observations microscopiques, les microvides engendrés par la décohésion ne se referment pas totalement après la relaxation du matériau, ce qui donne lieu à une diffusion des rayons X dans ce matériau (figure IV.2.10). Les matériaux PE1 et PE2, quant à eux, ont des processus de cavitation intervenant dans des proportions intermédiaires.

Une autre source de dilatation des matériaux PE1 à PE5 est la diminution du taux de cristallinité. Ainsi, d'après Meinel et Peterlin (1971), Glenz et al. (1971), Leung et al. (1988), le taux de cristallinité du PEHD chute de manière constante au cours de l'étirage jusqu'à un taux de déformation $\lambda = 5$ (soit $\varepsilon_{33} = 1{,}61$), ce qui confirme nos observations (figures IV.2.5 et IV.2.13). Cette baisse de la cristallinité s'explique par la fragmentation progressive des cristallites entraînant un transfert de chaînes cristallisées vers les amas amorphes Ainsi, en considérant que la diminution de cristallinité soit le seul phénomène introduisant une variation de volume dans les matériaux, nous pouvons calculer une déformation volumique résiduelle due à ce processus. Cette dernière est donnée par la relation suivante $\varepsilon_{vr} = \ln\left(\rho_o / \left(X_{cv}.\rho_c + (1 - X_{cv})\rho_a\right)\right)$ où X_{cv} est le taux de cristallinité de l'état de déformation considéré, et p_a et p_c représentent respectivement la densité de la phase amorphe et de la phase cristalline. Dans le cas du PE5, pour une déformation maximale de 1,3, nous obtenons un taux de cristallinité en volume de 57 %. Par conséquent, le calcul donne $\varepsilon_{vr} = 0{,}024$ d'où la diminution de cristallinité du matériau est un processus introduisant une variation de volume. Cette dilatation est faible par rapport à la déformation volumique totale, mais toutefois significative.

Dans notre étude, nous avons clairement démontré que le phénomène de compaction macroscopique au début de la déformation plastique est largement dû à un artefact de mesure. Par conséquent, le processus de compaction microscopique détaillé plus haut est compensé par les deux processus microscopiques induisant une augmentation de volume : la cavitation et la perte de cristallinité.

Cependant, certains éléments nous font penser qu'un effet final de compaction macroscopique serait possible. En effet, nous avons détecté par radiographie X un effet relatif de compaction du grade PE5 pour une déformation résiduelle de 1,3 (figures III.1.15 et III.1.19). Cet effet macroscopique peut être réel si la phase amorphe continue à se densifier, si le taux de cristallinité augmente et si la cavitation diminue d'intensité. Or, le paramètre $<d_a>$ diminue constamment pour les grades PE1 à PE5 (figures IV.2.9 et IV.2.17). De plus, une augmentation finale de la cristallinité des matériaux PE2 et PE4 a été notée (figure IV.2.13). Ce phénomène a été constaté dans des travaux précédents où une augmentation de la cristallinité du polyéthylène se produit à partir d'un taux d'étirage $\lambda = 5$ (soit $\varepsilon = 1{,}61$) (Peterlin (1971), Meinel et Peterlin (1971) et Glenz et al. (1971)). Ces auteurs ont expliqué ce processus par une augmentation de la densité de la phase amorphe. Cette dernière est introduite par une augmentation du taux de molécules liens provenant de la destruction des lamelles cristallines dont faisaient parties ces molécules. Enfin, les explorations microscopiques ont mis en évidence une orientation des cavités des grades PE1 à PE5 suivant l'axe de traction qui deviennent ellipsoïdales (figures IV.1.1-f, IV.1.5 et IV.1.6). Il est donc possible que le glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres conduisent à une fermeture des cavités, comme le montre la figure V.2.8. Le cliché de diffraction des rayons X aux petits angles associé serait alors dominé par la diffusion des cristaux et se caractériserait par quatre lobes (Kakudo et Kasai (1972)). Dès lors, dans des études futures, il serait intéressant de vérifier l'existence de ce processus final de compaction avec un dispositif vidéométrique ayant une précision accrue et en réalisant des analyses par diffraction des rayons X in situ.

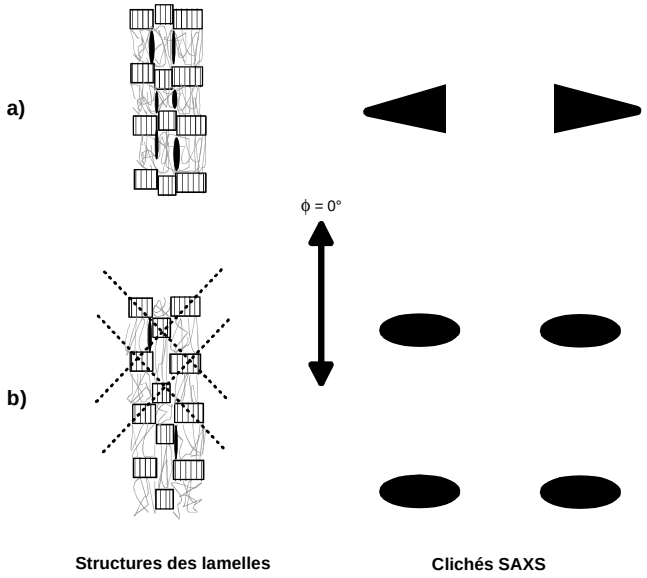


Figure V.2.8 : Processus de glissement des microfibrilles les unes par rapport aux autres a) morphologie initiale et b) glissement des microfibrilles avec fermeture des cavités

En ce qui concerne le PE0, une stabilisation du volume a été constatée après le stade élastique (figure III.1.7). Comme ce matériau se caractérise par une phase amorphe mobile et des lamelles cristallines fines, les processus de cavitation et de glissement intralamellaire sont limités (Butler et al. (1995)). Dès lors, les effets de dilatation ont une faible intensité dans ce grade de polyéthylène. Les processus les plus actifs dans ce matériau sont les rotations des lamelles et le cisaillement interlamellaire qui conduisent aux grandes déformation à une diminution de la longue période. Comme la distance entre les cristallites diminue, les chaînes amorphes s'écartent. Ce phénomène est caractérisé par une diminution de la distance de Bragg $<d_a>$ des macromolécules amorphes.

V.2.2 Déformation en fluage

V.2.2.1 Mécanismes de déformation

Les courbes $\varepsilon_{33}(t)$ des matériaux (figures III.2.1 et III.2.2) comprennent d'abord un stade de déformation élastique instantané où se produisent les mêmes micromécanismes que lors d'une sollicitation en traction (paragraphe V.2.1.1). Le premier stade de déformation non élastique se caractérise par une forte vitesse de déformation. En effet, les défauts engendrés par l'application de la contrainte augmentent rapidement de densité, ce qui empêche le réarrangement des chaînes des régions entourant ces défauts pour relaxer les contraintes. La transition entre le premier et le deuxième stade plastique se caractérise par une diminution progressive de la vitesse de déformation car la densité de défaut augmente de moins en moins rapidement. Dans le dernier stade de déformation en fluage, nous observons une vitesse de déformation constante et faible car les chaînes relaxent les contraintes et homogénéisent ainsi la densité de défauts dans le VER (Cangémi et al. (2004)).

Pour une même contrainte imposée, la vitesse de déformation globale diminue lorsque le taux de cristallinité augmente. Par conséquent, la résistance au fluage augmente selon l'ordre suivant des matériaux : PE2, PE1, PE3, PE4 et PE5 (figure III.2.3). La dépendance du taux de cristallinité sur les propriétés en fluage du polyéthylène a été notamment montrée par Gedde et Jansson (1979). Les essais de fluage réalisés par ces auteurs étaient des tests nominaux se terminant par un stade tertiaire (paragraphe I.2.2.2). Ils ont déterminé l'évolution de la contrainte nominale entraînant précisément le début du troisième stade (formation de la striction) au bout d'une heure de fluage en fonction de la densité du matériau. Cette contrainte augmente linéairement avec la masse volumique du matériau. Par conséquent, plus le

matériau est cristallin, plus il faut monter en contrainte pour atteindre le même taux de déformation. En conséquence, si ces matériaux sont sollicités à la même contrainte, plus le taux de cristallinité augmente, plus la vitesse de déformation globale est faible. Les auteurs ont attribué ce phénomène au fait que la destruction des lamelles cristallines est plus coûteuse en énergie lorsque leur épaisseur augmente et lorsque la quantité de défauts présents dans les lamelles diminue. Cependant, le matériau PE5, bien qu'ayant un taux de cristallinité plus élevé que les grades PE1 à PE4, possède une vitesse de déformation globale plus faible que les autres matériaux uniquement sous de fortes contraintes imposées et pour des courtes durées de fluage, mais pas dans les autres conditions (figure III.2.3). Ce phénomène est probablement dû aux processus d'endommagement du matériau.

V.2.2.2 Processus de variation de volume

Après l'expansion élastique initiale, le comportement volumique des grades PE1, PE2, PE3 et PE4 présente un phénomène de compaction qui diminue d'amplitude lorsque la contrainte imposée augmente. Dans le cas du PE5, pour la contrainte imposée la plus faible, nous observons une déformation volumique proche de zéro. Puis, lorsque la contrainte augmente, on observe un effet de compaction très marqué qui diminue d'amplitude avec le temps. Enfin, à partir d'une certaine contrainte, la variation de volume est toujours positive. Certains auteurs ont observé des processus de compaction en fluage dans les polymères semi-cristallins déformés au dessus de la température de transition vitreuse (Mallon et al. (1972), Cherry et Hin (1983), Cangémi et al. (2004)) mais aucune explication n'a été donnée pour les expliquer. Comme pour les essais de traction, les processus de compaction que nous constatons résultent probablement d'artefacts de mesure. Cependant, le fait que les grades PE1 à PE4 ne subissent pas d'effet de dilatation volumique s'explique également par des contraintes imposées inférieures à la contrainte d'activation des mécanismes de dilatation et ce, contrairement au matériau PE5. Dès lors, pour une faible contrainte imposée, les phénomènes de cavitation du PE5 s'activent avant les mécanismes de déformation des lamelles cristallines. Par conséquent, la déformation en fluage est brusquement accélérée par la propagation des microvides qui empêche le réarrangement des chaînes pour relaxer les contraintes et mène à la rupture du matériau. Lorsque la contrainte imposée est élevée, les effets de cavitation et de cisaillement des lamelles cristallines sont activés dans ce matériau. Or, la résistance au fluage dépend de la quantité et de l'épaisseur des lamelles. Ainsi, comme le PE5 contient le taux de cristallinité le plus important, il est le matériau le plus résistant au

fluage à isocontrainte imposée. Mais cet effet est transitoire dans ce grade, car les processus de dilatation sont également actifs et finissent par se propager après un certain temps de latence.

V.3 INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES EN TRACTION

V.3.1 Effet de la vitesse de déformation et de la température

V.3.1.1 Influence sur les mécanismes de déformation

Une augmentation de la température ou une diminution de la vitesse de déformation se traduit par la diminution de la contrainte pour atteindre une déformation donnée. Ces deux conditions expérimentales influent sur la mobilité des chaînes amorphes et l'activité des chaînes cristallines. Effectivement, lorsque la phase amorphe est à l'état caoutchoutique, une élévation de la température induit une diminution de la viscosité des chaînes donc une diminution des frottements intermoléculaires. Ainsi, les réarrangements de cette phase sont facilités (Castagnet et al. (2000)). De plus, lorsque la température se rapproche de la température de relaxation des lamelles cristallines T_α, les mécanismes de glissement intralamellaire sont facilités. En ce qui concerne la cinétique de déformation, une diminution de la vitesse de sollicitation a pour conséquence une diminution des frottements entre les chaînes amorphes et entre les chaînes cristallines (Hobeika et al. (2000)), la déformation des phases amorphe et cristalline est ainsi moins coûteuse en énergie mécanique.

En outre, la température et la vitesse de déformation influent sur le mode de déformation en cisaillement de la phase cristalline. D'après Gaucher-Miri et Séguéla (1997), il existe un mode de glissement homogène et inhomogène des lamelles. La déformation homogène produit un cisaillement continu traversant le volume de la lamelle qui n'est pas fragmentée. Au contraire, la déformation inhomogène conduit à la formation de plusieurs blocs cisaillés (figure V.3.1). Cette différence de comportement s'explique par l'activation plus ou moins simultanée des dislocations dans le volume de la lamelle. Au niveau de la courbe $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$, le processus de déformation homogène se traduit par un fort durcissement et au contraire le second processus de déformation induit un faible durcissement plastique.

A l'échelle sphérolitique, lorsque la température augmente, l'association d'une grande mobilité de la phase amorphe et de processus de cisaillement cristallin homogène se traduit

par une déformation homogène des sphérolites, ce qui explique la figure IV.1.2 relative à l'effet de la température sur la déformation des sphérolites de PE5.

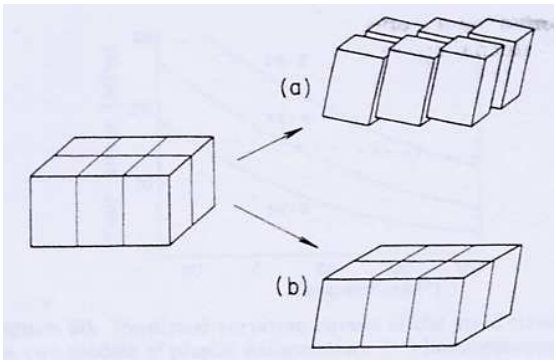


Figure V.3.1 : Mécanismes de déformation inhomogène (a) et homogène (b) des lamelles cristallines (Gaucher-Miri et Séguéla (1997))

V.3.1.2 Influence sur les processus de la variation de volume

L'effet de la température et de la vitesse de déformation sur le coefficient de Poisson ν est bien connu (Naqui et Robinson (1993), Castagnet (1998), Castagnet et al. (2000)). Ce paramètre ν est inversement proportionnel à la force des liaisons de van der Waals, donc à l'énergie de cohésion E_{coh} entre les chaînes. Cette dernière varie en fonction de la température en suivant qualitativement la même loi que l'énergie de cohésion des molécules d'un liquide $E_{coh}(T) = \Delta H_{vap} - RT$ où ΔH_{vap} représente l'enthalpie de vaporisation (Van Krevelen et Hoftyzer (1976)). Par conséquent, comme $E_{coh}(T)$ diminue avec la température, le coefficient de Poisson augmente avec T. Par conséquent, à haute température, l'écoulement des chaînes est facilité (Castagnet (1998)). En outre, les frottements entre chaînes baissent d'intensité lorsque la vitesse de déformation diminue. Dans ces conditions, ν s'approche de 0,5 qui est la valeur caractéristique d'un matériau incompressible et la déformation volumique élastique tend vers zéro.

L'influence de la température et de la vitesse de déformation sur les processus de dilatation volumique plastique observés dans d'autres travaux (paragraphe I.3.2.3) a été confirmée par notre étude. Les effets de dilatation sont générés majoritairement par les processus de cavitation (craquelage et décohésion noir de carbone/matrice) et minoritairement par une diminution de la cristallinité des matériaux. Nous étudions donc l'influence des conditions expérimentales sur les processus de cavitation par craquelage. D'après Castagnet et al. (2000), le craquelage se produit lorsque l'écoulement visqueux de la phase amorphe ne

peut plus s'accommoder seul la contrainte macroscopique. Si la mobilité de cette phase augmente, la genèse de microvides est retardée en déformation. Parallèlement, si le cisaillement des lamelles cristallines a lieu de manière homogène, les effets de cavitation sont plus limités car moins de défauts sont générés à l'interface cristallite/couche amorphe (Gaucher-Miri et Séguéla (1997)). Cette forte mobilité des chaînes amorphes associée à un processus de déformation homogène des lamelles conduit à une déformation homogène des sphérolites. Ainsi, le matériau se caractérise par une orientation plus importante de la microstructure et les effets de cavitation sont retardés ou inexistants (figure IV.1.2).

Cette approche est confirmée par Kausch (1978) qui montre que la contrainte à laquelle apparaît la cavitation augmente avec l'amplitude de l'orientation des chaînes amorphes. En effet, les fluctuations de densité disparaissent à cause de l'orientation des macromolécules, ce qui rend plus difficile la création de microvides dans une région de faible densité devenue plus rare (paragraphe I.3.1.2). La contrainte à laquelle se forment les microcavités est généralement inférieure ou égale à la contrainte seuil. Des essais de traction réalisés sur le PS ont montré que lorsque la température augmente, la contrainte seuil et la contrainte de cavitation diminuent. Or, la diminution de la contrainte seuil est plus importante que celle de la contrainte de cavitation (Kausch (1978)). Par conséquent, la déformation à laquelle apparaît la cavitation augmente avec la température, ce qui confirme notre interprétation.

Cependant, la germination d'une microcavité et sa croissance sont thermiquement activées (paragraphes I.3.1.2 et I.3.1.3) (Kausch (1978), Rault (2002)). En effet, la création de microvides se produit dans des régions de faible densité par rupture de chaînes amorphes. Ce processus se caractérise par la destruction de liaisons covalentes. Dès lors, la rupture d'une liaison covalente est favorisée par une augmentation de la température car l'agitation thermique diminue l'énergie mécanique nécessaire à la rupture de cette liaison sous contrainte. De plus, la croissance des microcavités se produit par la formation de fibrilles entre les microvides et par l'allongement de ces fibrilles. Ces deux processus sont plus actifs lorsque les chaînes ont une plus grande mobilité. Par conséquent, à l'échelle macroscopique, la pente finale de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ des matériaux doit augmenter avec la température (ou lorsque la vitesse de déformation diminue) car les phénomènes de cavitation sont plus actifs. Nous observons un tel phénomène pour le PE5 (tableau III.1.1), le PE1 et le PE3 (tableau III.1.3) lorsque la vitesse de déformation diminue et dans les matériaux PE1, PE2 et PE3 (tableau III.1.5) quand la température augmente. La mesure de δ_f aux fortes températures n'est

cependant pas représentative de la dilatation finale du matériau car les essais ont été stoppés prématurément.

V.3.2 Effet de la géométrie des éprouvettes

Les dimensions des éprouvettes ont une profonde incidence sur les courbes $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ et $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$, car l'état de contrainte est modifié dans le VER. Il est généralement admis que lorsque la section des éprouvettes est épaisse, le matériau se déforme selon des conditions qui favorisent un champ de contrainte triaxiale (figure V.3.2) (Arends (1996), Che et al. (1996), Castagnet (1998), Schrauwen (2003)). Ce phénomène est bien connu dans le cas des éprouvettes axisymétriques où la triaxialité est nulle à la surface et augmente vers le cœur de l'éprouvette (Bridgman (1964), Aly Helal (1982)). Les phénomènes de cavitation ou de fracture du matériau sont donc favorisés par rapport à la ductilité. Au contraire, dans les fines sections d'éprouvettes, une plus grande ductilité est observée (Arends (1996), Che et al. (1996), Castagnet (1998), Schrauwen (2003)). De plus, d'après Hay et Keller (1965), dans les sections d'éprouvettes peu épaisses, la déformation des sphérolites est plus homogène. Par conséquent, lorsque l'épaisseur des éprouvettes diminue ou lorsque la largeur des éprouvettes augmente, le processus de durcissement plastique devrait être plus marqué et la dilatation volumique moins importante.

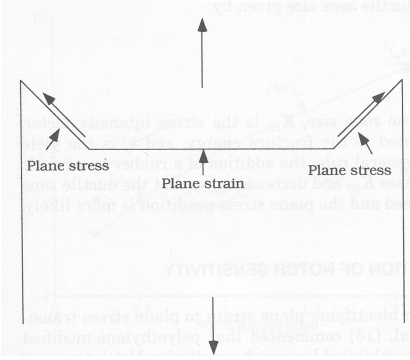


Figure V.3.2 : Etats de contrainte plane et de déformation plane (triaxialité des contraintes) dans une éprouvette de traction ayant une section épaisse (Arends (1996))

Or, nos essais mécaniques montrent l'effet inverse (figures II.2.6, II.2.7 et III.1.19). Ce phénomène est probablement dû à la non prise en compte des erreurs de mesures de la variation de volume (paragraphe V.1) en fonction de l'épaisseur des l'éprouvettes. Effectivement, la sous-estimation de la déformation volumique est peut être plus importante avec des éprouvettes de 6 mm qu'avec des éprouvettes plus fines. Par conséquent, il est possible que la variation de volume "corrigée" obtenue avec des éprouvettes de 6 mm soit plus élevée que celle résultante d'éprouvettes plus fines.

Le dernier paramètre morphologique des éprouvettes étudié est le rayon de courbure (figure II.2.7). Lorsque le rayon de courbure est faible, la dilatation volumique débute plus tôt en déformation. Cet effet est dû à une plus grande triaxialité qui favorise les processus de cavitation.

V.4 MODELISATION MICROSCOPIQUE DE LA VARIATION DE DENSITE

V.4.1 Décomposition de la variation de volume

Bucknall et Clayton (1972) et bucknall et al. (1972) ont proposé un modèle général de décomposition de la déformation volumique qui a été repris dans de nombreuses études (Heikens et al. (1981), Franck et Lehmann (1986), Pukanszky et al. (1994), Quatravaux et al. (2002)). Dans ce modèle, la variation volumique $\Delta V/V_o$ est la somme d'une déformation volumique élastique $\Delta V_{el}/V_o$, d'une déformation volumique plastique $\Delta V_{sh}/V_o$ introduite par les mécanismes de cisaillement et d'une déformation volumique due aux phénomènes de cavitation $\Delta V_{ca}/V_o$ (paragraphe I.3.2.4). En outre, ce modèle a été simplifié en considérant que les processus de déformation plastique par cisaillement n'introduisent aucune variation de volume.

Dans notre étude, nous utilisons la même décomposition de la variation de volume que nous réécrivons selon le formalisme de Hencky :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_v^{el} + \varepsilon_v^{pl} + \varepsilon_v^{ca} \qquad \text{V-4}$$

où $\varepsilon_v = \ln(V/V_o)$, $\varepsilon_v^{el} = \ln(V_{el}/V_o)$, $\varepsilon_v^{pl} = \ln(V_{pl}/V_{el})$ et $\varepsilon_v^{ca} = \ln(V/V_{pl})$. Les volumes en question sont : i) V_o le volume initial du matériau à l'état non déformé, ii) V_{el} le volume après la déformation élastique, iii) V_{pl} le volume de la matrice solide qui a subi la déformation élastique et plastique et iv) V le volume final du matériau (figure V.4.1).

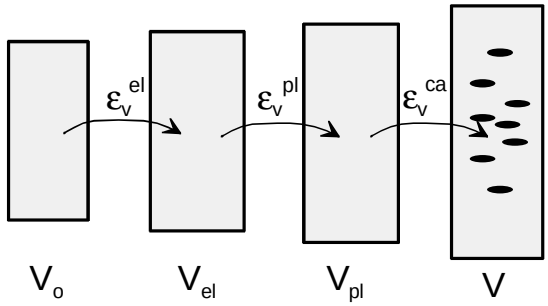


Figure V.4.1 : Décomposition de la déformation volumique d'un élément volumique

Cependant, contrairement à Bucknall nous ne considérons pas a priori que la déformation volumique induite par les mécanismes de cisaillement est négligeable. En effet, nous prenons en compte les variations de volume de la matrice polymère induites par la variation de la cristallinité (dilatation) et par l'orientation des chaînes amorphes (compaction). Par conséquent, $\varepsilon_v^{el}, \varepsilon_v^{pl}$ et ε_v^{ca} sont supposées être différentes de zéro et sont évaluées ci-dessous.

V.4.2 Mesure des composantes de la variation de volume

Au cours de l'étirage, la déformation volumique élastique est donnée par la relation suivante $\varepsilon_v^{el} = (1-2\nu)\varepsilon_{33}^{el}$ où ν est le coefficient de Poisson et ε_{33}^{el} correspond à la déformation axiale élastique. Le coefficient de Poisson est accessible à partir de la pente initiale de la courbe $\varepsilon_v(\varepsilon_{33})$ qui est $d\varepsilon_v/d\varepsilon_{33} = (1-2\nu)$. De plus, la déformation élastique ε_{33}^{el} est obtenue à partir de la loi de Hooke $\sigma_{33}^{y} = E\,\varepsilon_{33}^{y}$. Ainsi, la déformation volumique non élastique peut être suivie en temps réel au cours de l'essai de traction par la relation suivante :

$$\varepsilon_v^{pl} + \varepsilon_v^{ca} = \varepsilon_v - (1-2\nu)\frac{\sigma_{33}^{y}}{E} \qquad \text{V-5}$$

Si des techniques de caractérisation microstructurale in situ (tomographie ou diffraction des rayons X au synchrotron) étaient appliquées pendant l'essai mécanique, nous pourrions déterminer les composantes microscopiques non élastiques de la déformation volumique que nous pourrions comparer aux valeurs macroscopiques. Mais dans notre laboratoire, nous ne disposons que de techniques de caractérisation post mortem (MEB, WAXS). Par conséquent, la corrélation entre la déformation volumique macroscopique et microscopique est réalisée à partir de différents états de déformation résiduelle. Ainsi, nous réalisons cette étude sur le PE5 déformé en traction à 23 °C et sous 1.10^{-3} s^{-1}, puis déchargé et relaxé pendant trois heures (figure III.1.12). L'évolution de la déformation volumique résiduelle ε_{vr} en fonction de la déformation résiduelle ε_{33r} de ce matériau représente la contribution macroscopique de ε_{vr}^{pl} et de ε_{vr}^{ca} qui sont respectivement la déformation volumique résiduelle plastique et la déformation volumique résiduelle de cavitation.

V.4.2.1 Contribution de la matrice polymère

La déformation volumique plastique résiduelle représente le comportement de la matrice polymère qui résulte de deux effets opposés : la destruction de l'ordre cristallin et la

compaction des chaînes amorphes. Le premier processus est caractérisé par l'évolution du taux de cristallinité du matériau (figure IV.2.5), tandis que le second est caractérisé par la variation de la distance de Bragg (figure IV.2.9). L'évolution d'un élément volumique représentatif du matériau subissant le processus de déformation volumique est représentée à la figure V.4.2. Nous notons m la masse totale de cet élément volumique qui reste constante.

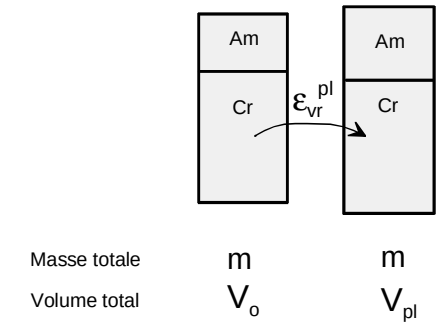


Figure V.4.2 : Processus de déformation volumique résiduelle plastique

A l'état non déformé, la masse cristalline est $m.\left\langle X_{cm}{}^{o}\right\rangle$ où $\left\langle X_{cm}{}^{o}\right\rangle$ est le taux de cristallinité en masse du matériau non déformé. Par conséquent, le volume de cette phase est donné par la relation $m.\left\langle X_{cm}{}^{o}\right\rangle/\rho_c$ où ρ_c est la masse volumique des lamelles cristallines. Cette dernière est égale à 0,997 g/cm^3 (Wunderlich (1973)). En outre, la phase amorphe possède une masse $m.\left(1-\left\langle X_{cm}{}^{o}\right\rangle\right)$, donc un volume $m.\left(1-\left\langle X_{cm}{}^{o}\right\rangle\right)/\rho_a{}^{o}$ où $\rho_a{}^{o}$, qui est égale à 0,854 g/cm^3, représente la masse volumique de la phase amorphe à l'état non déformé. Par conséquent, le volume initial de l'élément volumique représentatif est donné par :

$$V_o = \frac{m.\left\langle X_{cm}{}^{o}\right\rangle}{\rho_c} + \frac{m\left(1-\left\langle X_{cm}{}^{o}\right\rangle\right)}{\rho_a{}^{o}} \qquad \text{V-6}$$

Pour un état de déformation résiduelle donné, le volume de la phase cristalline est donné par la relation $m.\left\langle X_{cm}{}^{pl}\right\rangle/\rho_c$ où $\left\langle X_{cm}{}^{pl}\right\rangle$ correspond au taux de cristallinité en masse après déformation. La masse volumique de la phase cristalline reste inchangée au cours du processus d'étirage. En outre, le volume de la phase amorphe est $m.\left(1-\left\langle X_{cm}{}^{pl}\right\rangle\right)/\rho_a{}^{pl}$ où $\rho_a{}^{pl}$ est la masse volumique de la phase amorphe déformée plastiquement. Cette dernière est plus importante que $\rho_a{}^{o}$ car cette phase amorphe se densifie d'après la relation suivante :

$$\rho_a{}^{pl} = \rho_a{}^{o} \times \left(\left\langle d_a{}^{o}\right\rangle^3 / \left\langle d_a{}^{pl}\right\rangle^3\right) \qquad \text{V-7}$$

où $\left\langle d_a{}^{o} \right\rangle$ et $\left\langle d_a{}^{pl} \right\rangle$ sont respectivement la distance de Bragg initiale et d'un état plastique donné (figure IV.2.9). Ainsi, le volume de la matrice déformée plastiquement est :

$$V_{pl} = \frac{m.\left\langle X_{cm}{}^{pl} \right\rangle}{\rho_c} + \frac{m\left(1-\left\langle X_{cm}{}^{pl} \right\rangle\right)\left\langle d_a{}^{pl} \right\rangle^3}{\rho_a{}^{o}\left\langle d_a{}^{o} \right\rangle^3} \qquad \text{V-8}$$

Dés lors, la déformation volumique plastique de cet élément volumique représentatif contenant une phase amorphe et une phase cristalline est donnée par l'expression suivante :

$$\varepsilon_{vr}{}^{pl} = \ln\left(\frac{V_{pl}}{V_o}\right) = \ln\left(\frac{\dfrac{\left\langle X_{cm}{}^{pl} \right\rangle}{\rho_c} + \dfrac{\left(1-\left\langle X_{cm}{}^{pl} \right\rangle\right)\left\langle d_a{}^{pl} \right\rangle^3}{\rho_a{}^{o}\left\langle d_a{}^{o} \right\rangle^3}}{\dfrac{\left\langle X_{cm}{}^{o} \right\rangle}{\rho_c} + \dfrac{\left(1-\left\langle X_{cm}{}^{o} \right\rangle\right)}{\rho_a{}^{o}}}\right) \qquad \text{V-9}$$

Cette relation prend donc en compte l'évolution de la cristallinité et de la densification de la matrice polymère.

La figure V.4.3 représente l'évolution de la déformation volumique plastique résiduelle en fonction de la déformation résiduelle du PE5. On remarque que par compensation des effets de perte de cristallinité et d'orientation, $\varepsilon_{vr}{}^{pl}$ est constante au cours de la déformation et vaut -0,007. Par conséquent, la déformation volumique introduite par les mécanismes de cisaillement est relativement faible. Dès lors, elle peut être négligée, ce qui confirme a posteriori l'hypothèse de Bucknall et Clayton (1972).

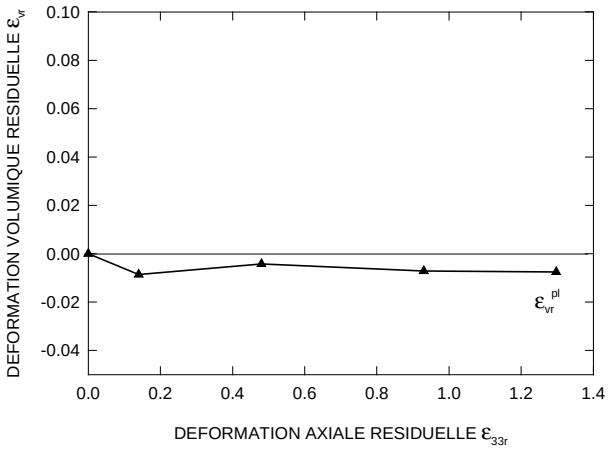


Figure V.4.3 : Evolution de la déformation volumique résiduelle plastique en fonction de la déformation résiduelle du PE5 sollicité en traction à 23 °C et sous 1.10^{-3} s^{-1}

V.4.2.2 Contribution de la cavitation

Le processus de déformation volumique résiduelle de cavitation est mis en évidence à la figure V.4.4. Nous étudions ici uniquement les phénomènes de craquelage.

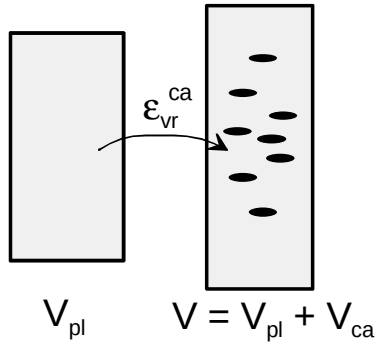


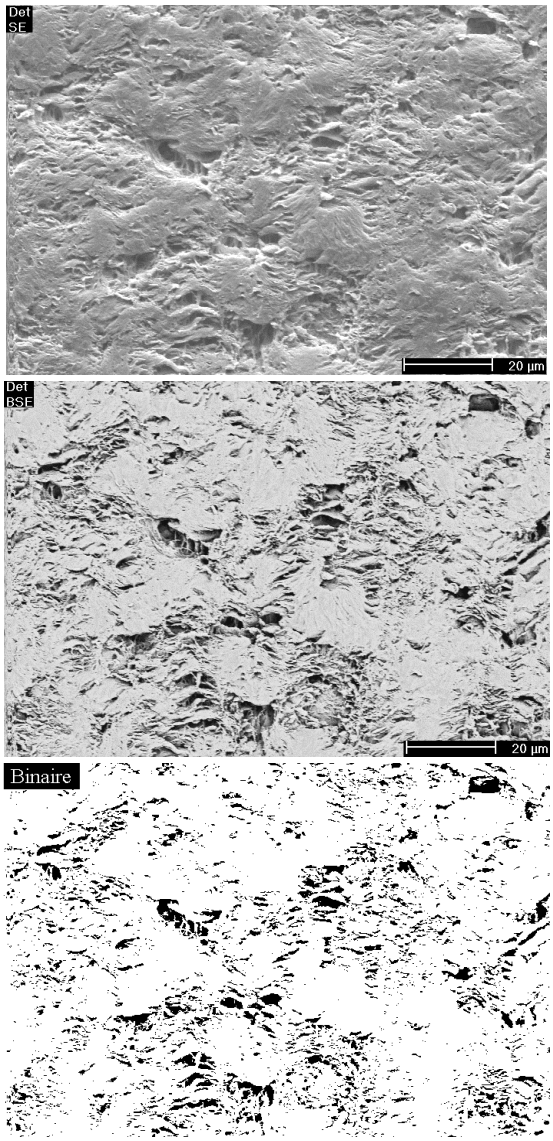
Figure V.4.4 : Processus de déformation volumique résiduelle de cavitation

Le volume de l'élément représentatif avant le processus de cavitation est le volume de la matrice après déformation plastique, c'est à dire V_{pl}. Après la dilatation volumique introduite par les processus de cavitation, le volume final du matériau est $V_{pl} + V_{ca}$, V_{ca} étant le volume total occupé par les vides. Par conséquent, la variation de volume résiduelle de cavitation est :

$$\varepsilon_{vr}^{ca} = \ln\left(\frac{V}{V_{pl}}\right) = \ln\left(\frac{V}{V - V_{ca}}\right) = -\ln\left(1 - \frac{V_{ca}}{V}\right) \qquad \text{V-10}$$

Cette variation de volume est accessible à partir de la densité volumique des cavités V_{ca}/V que l'on mesure via la densité surfacique des vides S_{ca}/S présente sur une micrographie du matériau. D'après Delesse (1848) et Hilliard (1968), la densité surfacique de cavités est égale à la densité volumique de cavité si un grand nombre de cavités est considéré et si le gradient de déformation est faible dans le VER sondé. Dans notre étude, nous répondons à ces deux conditions. Nous avons mesuré la densité surfacique de cavités à partir d'une quinzaine d'images du VER pour un état de déformation donné dans le cas du grade PE5. De plus, la déformation du VER est relativement homogène. Les images étudiées sont obtenues au microscope électronique à balayage en mode de détection électrons rétrodiffusés (BSE). Le protocole de préparation des échantillons est le même que celui utilisé pour les observations microstructurales (paragraphe II.2.6). L'utilisation de ce mode de détection permet d'obtenir un grand contraste entre la matrice polymérique et les cavités (figures

V.4.5-a et V.4.5-b). Cette différence de contraste facilite la séparation des régions endommagées et non endommagées avec le logiciel APHELION qui nous permet de seuiller la valeur du contraste (figure V.4.5-c). Dès lors, nous obtenons une image binaire dont la proportion entre les deux familles de pixel (S_{ca}/S) est calculée par le logiciel. Le programme utilisé est donné à l'annexe C.



a : SE

b : BSE

c : Binaire

Figure V.4.5 : Morphologie du PE5 déformé en traction (ε_{33r} = 0,48) observée en mode SE, BSE (MEB) et binaire (seuil de contraste 25)

Dans les cavités, il faut considérer la présence des microfibrilles qui ont été éliminées par l'attaque chimique. La densité de matière dans les craquelures dépend de la température, de la vitesse de déformation et de l'état de déformation (Dasari et Misra (2004)). D'après Friedrich (1983), Schirrer (1995), Luo et al. (2004) et Dasari et Misra (2004), les craquelures des polymères sont constituées en moyenne de 60 % de vide. Comme il n'existe pas de données précises sur la densité des craquelures se rapportant à notre matériau et nos

conditions expérimentales, nous considérons que les cavités contiennent en moyenne 40 % de matière et 60 % de vide, d'où l'expression V-10 devient :

$$\varepsilon_{vr}^{ca} = -\ln\left(1 - \frac{S_{ca}}{S} \times 0{,}60\right) \qquad \text{V-11}$$

L'évolution de la densité surfacique de cavité en fonction de la déformation axiale résiduelle ε_{33r} du PE5 est représentée à la figure V.4.6. Cette densité dépend de la valeur de contraste de binarisation (0, 25 et 50) et de la correction due à la présence des microfibrilles. Nous observons une augmentation progressive de S_{ca}/S en fonction de ε_{33r}. La valeur seuil de contraste possède une grande influence sur la densité de cavité. En effet, cette dernière augmente en moyenne de 20 % lorsque le contraste de binarisation augmente d'un facteur deux. Le choix d'un niveau de contraste limite donnant la valeur de la plus proche de la réalité est une tache difficile car celle-ci dépend des conditions de mise au point au microscope électronique à balayage. Cependant, les paramètres de luminosité et de contraste varient d'un état d'endommagement à un autre et d'un échantillon à l'autre, ce qui rend infructueux l'utilisation des algorithmes mathématiques de binarisation présents dans le logiciel APHELION. D'un point de vue général, les microvides apparaissent avec un contraste compris entre 0 et 50. Nous choisissons donc de manière arbitraire la valeur de contraste 25 comme étant la valeur donnant des résultats moyens. Ainsi, les densités de cavité non corrigées et corrigées pour l'état de déformation maximal ε_{33r} = 1,3 sont respectivement de 0,35 et 0,21 pour le contraste limite moyen de 25.

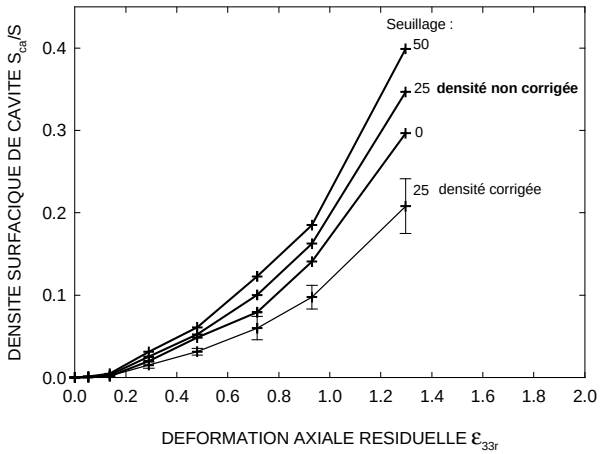


Figure V.4.6 : Evolution de la densité surfacique de cavité en fonction de la déformation axiale résiduelle du PE5 déformé en traction à 23 °C et sous 1.10^{-3} s^{-1} pour différentes valeurs seuils de contraste

L'évolution de la déformation volumique résiduelle de cavitation (densité de cavité avec seuil de contraste 25) en fonction de la déformation vraie résiduelle est donnée à la figure V.4.7. On observe une augmentation progressive de ε_{vr}^{ca} avec ε_{33r}. Ainsi, ε_{vr}^{ca} atteint 0,23 pour une déformation résiduelle de 1,3.

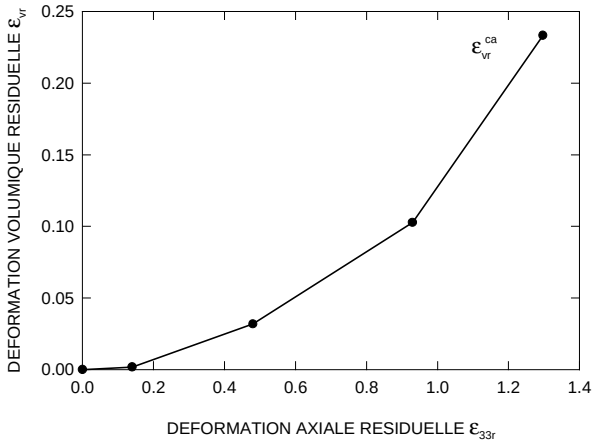


Figure V.4.7 : Evolution de la déformation volumique résiduelle de cavitation en fonction de la déformation résiduelle du PE5 déformé en traction à 23 °C sous 1.10^{-3} s^{-1}

V.4.3 Corrélation entre les mesures volumiques microscopique et macroscopique

On représente à la figure V.4.8 l'évolution de la déformation volumique résiduelle microscopique ($\varepsilon_{vr} = \varepsilon_{vr}^{pl} + \varepsilon_{vr}^{ca}$) et l'évolution de la déformation volumique résiduelle macroscopique (mesures VidéoTraction©) en fonction de la déformation résiduelle du PE5. Nous observons une grande similitude entre la variation de volume obtenue par les mesures vidéométriques et celle déterminée par le modèle microscopique. Cependant, ce dernier induit une variation de volume supérieure à celle de VidéoTraction©. Ce phénomène confirme le fait que la déformation volumique est sous-estimée lors des essais mécaniques.

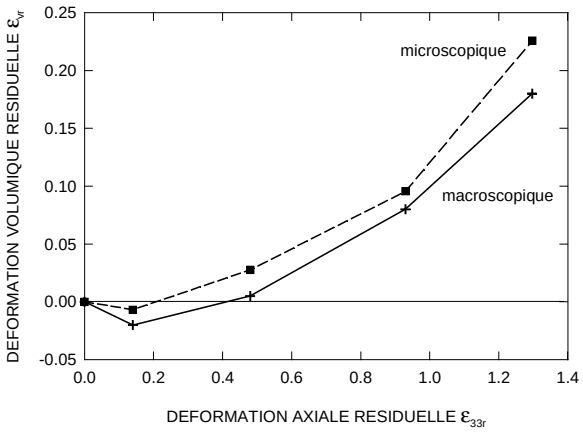


Figure V.4.8 : Corrélation de l'évolution de la déformation volumique résiduelle macroscopique et microscopique en fonction de la déformation axiale résiduelle du PE5 déformé en traction à 23 °C et sous 1.10^{-3} s^{-1}

V.5 INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR L'ENDOMMAGEMENT

V.5.1 Effet de la cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines

La figure V.5.1 représente l'évolution des paramètres σ_{33}^{y} et $\varepsilon_v(1,0)$ en fonction du taux de cristallinité moyen en masse $\overline{X}_{cm}$ et de l'épaisseur des lamelles l_c (déterminée par analyse enthalpique différentielle et par diffraction des rayons X) des grades PE0 à PE5 (paragraphe II.1.3, tableau II.1.6). On constate que la contrainte du seuil de plasticité σ_{33}^{y} augmente linéairement avec $\overline{X}_{cm}$ et l_c. Le coefficient $\varepsilon_v(1,0)$, quant à lui, augmente exponentiellement avec $\overline{X}_{cm}$ et l_c. Cependant, bien que le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines du matériau PE3 soient supérieurs à ceux des polymères PE1 et PE2, son coefficient d'endommagement $\varepsilon_v(1,0)$ est plus faible que celui de ces deux matériaux. Par conséquent, la dilatation volumique n'est pas entièrement dictée par les paramètres $\overline{X}_{cm}$ et l_c.

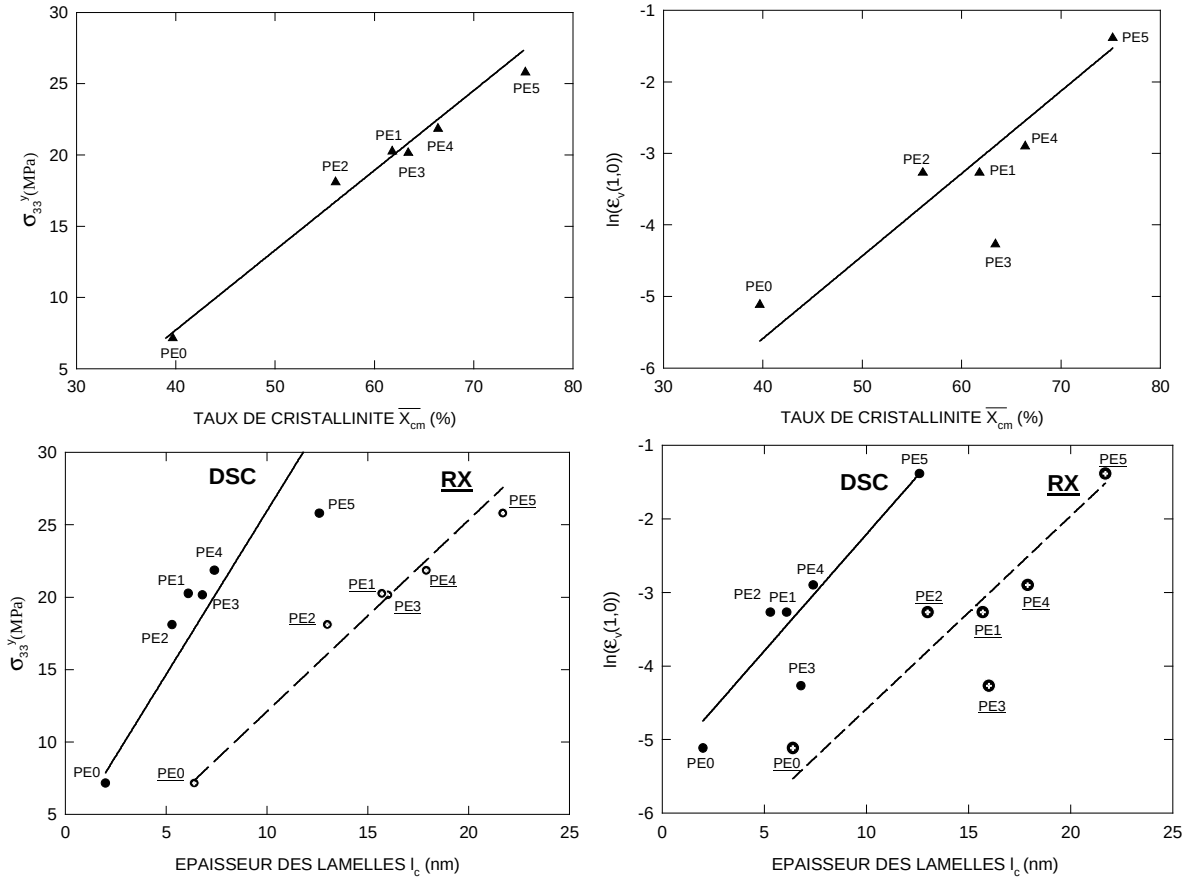


Figure V.5.1 : Evolution de la contrainte seuil σ_{33}^{y} et du paramètre d'endommagement $\varepsilon_v(1,0)$ en fonction du taux de cristallinité moyen en masse $\overline{X}_{cm}$ et de l'épaisseur des lamelles l_c du polyéthylène

L'effet de ces deux paramètres microstructuraux sur la limite élastique du polyéthylène est très documenté dans la littérature (Schultz (1974), Brown (1976), Lu et al. (1995), Knight (1996), Brooks et al. (1999)). Ces études montrent une augmentation linéaire de σ_{33}^{y} avec la cristallinité (ou la densité) et l'épaisseur des lamelles cristallines du polyéthylène à l'état non déformé, ce qui confirme nos observations. Cette augmentation de σ_{33}^{y} s'explique simplement par le fait que la rigidité de la phase cristalline est beaucoup plus importante que celle de la phase amorphe.

En revanche, la corrélation entre ces paramètres physiques et la déformation volumique des polymères semi-cristallins a été peu étudiée. Tout d'abord, comme nous l'avons vu l'épaisseur des lamelles cristallines augmente avec le taux de cristallinité du matériau, en conséquence l'espace entre les cristallites diminue. Dès lors, la phase amorphe dispose d'une plus faible liberté, donc moins de de mobilité, pour accommoder la contrainte macroscopique, ce qui accélère les effets de dilatation par cavitation. De plus, d'après Gaucher-Miri et Séguéla (1997), lorsque l'épaisseur de lamelle augmente, les mécanismes de glissement homogène sont inhibés dans les cristallites. Ce processus s'explique par de plus forts frottements entre chaînes cristallines à surmonter lorsque la surface de glissement augmente (Hobeika et al. (2000)). Comme nous l'avons suggéré auparavant, l'association d'une plus faible mobilité de la phase amorphe et de processus de déformation inhomogène des lamelles cristallines conduit à une déformation sphérolitique inhomogène se caractérisant par une forte dilatation volumique.

La taille des lamelles cristallines a également une influence importante sur la densité de molécules liens entre les lamelles cristallines. Effectivement, lorsque la cristallisation a lieu à des températures élevées, la vitesse de cristallisation est lente ce qui donne lieu à des lamelles épaisses. Au contraire, lorsque la cristallisation a lieu à une basse température, la vitesse de cristallisation est élevée ce qui favorise les lamelles fines (Schultz (1974), Chivers et al. (1982)). Or, d'après Peterlin (1971) et Butler et Donald (1997), la quantité de molécules liens augmente avec la vitesse de refroidissement. Par conséquent, plus les lamelles sont fines (vitesse de cristallisation importante), plus la probabilité de former des connexions interlamellaires augmente. Les molécules liens jouent un rôle fondamental au cours de la déformation d'un polymère semi-cristallins déformé au dessus de la température de transition vitreuse. En effet, lorsque le matériau est sollicité dans le stade viscoélastique, ces molécules assurent le retour à l'état initial si la contrainte est relâchée en agissant comme des forces de rappel. De plus, au seuil de plasticité, une fois que la phase amorphe interlamellaire est

totalement étirée, les molécules liens assurent la transmission des contraintes vers les lamelles cristallines qui se déforment plastiquement (Nitta et Takayanagi (1999, 2000)). Enfin, ces liaisons participent aux processus de fragmentation des lamelles et à la densification finale de la phase amorphe (Peterlin (1971), Meinel et Peterlin (1971) et Glenz et al. (1971)). Dès lors, ces chaînes contribuent à diffuser l'énergie mécanique de la phase amorphe vers la phase cristalline en limitant les effets de cavitation de la phase amorphe puis en favorisant les mécanismes de déformation homogène de la phase cristalline, car les contraintes sont mieux réparties à la surface des lamelles.

V.5.2 Effet du diamètre des sphérolites

D'après la figure V.5.1, les paramètres mécaniques σ_{33}^{y} et $\varepsilon_v(1,0)$ augmentent avec le diamètre des sphérolites selon cet ordre des matériaux : PE0 (d_s = 1 μm), PE1 (d_s = 8 μm), PE2 (d_s = 10 μm), PE5 (d_s = 50 μm). Tout d'abord, le diamètre des sphérolites dépend de la taille des lamelles cristallines. En effet, les conditions de cristallisation favorisant des lamelles fines ont pour conséquence la formation de sphérolites ayant un faible diamètre, et inversement. Par conséquent, l'évolution des propriétés mécaniques et volumiques en fonction du diamètre des sphérolites est dictée majoritairement par les mêmes processus que les lamelles.

Cependant, des molécules liens existent non seulement entre les lamelles cristallines mais également entre les sphérolites. Ces connexions intersphérolitiques augmentent de densité lorsque le diamètre des sphérolites diminue (Friedrich (1978, 1979, 1983)). Par conséquent, la présence de ces liaisons entre les sphérolites renforce les mécanismes de déformation homogène de la microstructure. Lorsque la taille des sphérolites augmente, les régions intersphérolitiques deviennent fragiles, car au cours de la formation des sphérolites, les impuretés sont expulsées vers l'extérieur. Il existe donc moins de molécules liens entre les sphérolites, ce qui favorise les processus de déformation inhomogène de la morphologie et donc la dilatation (Friedrich (1978, 1979, 1983)). En outre, si la microstructure devient trop grossière, l'action d'une contrainte provoque une rupture rapide du matériau à cause de la formation et de la propagation rapide de cavités dans les régions intersphérolitiques où se concentre la déformation du matériau. Ainsi, aucune déformation des régions intrasphérolitiques ne se produit, la déformation est donc purement inhomogène. Friedrich (1979, 1983) a caractérisé la résistance à la fracture du PP à l'aide d'éprouvettes préentaillées

sollicitées en traction à 23 °C en fonction du diamètre des sphérolites et de la masse moléculaire (figure V.5.2). La résistance à la fracture diminue avec le la taille des sphérolites et augmente avec la masse moléculaire. La rupture du matériau a lieu à la suite de processus de cavitation qui se propagent entre les deux entailles de l'éprouvette. Par conséquent, une faible résistance à la fracture se traduit par une cavitation élevée consécutive à un faible taux de molécules liens intra et intersphérolitique.

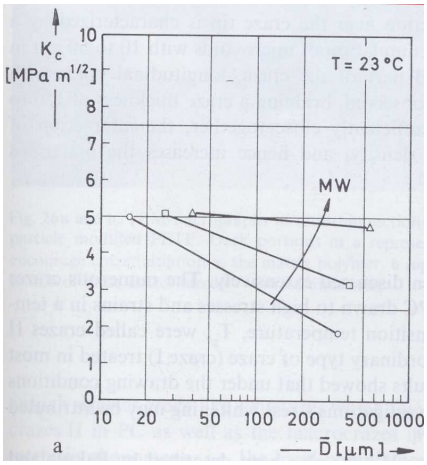


Figure V.5.2 : Evolution de la résistance à la fracture du PP en fonction de la taille de sphérolite et de la masse moléculaire (Friedrich (1983))

V.5.3 Effet de l'architecture moléculaire

L'influence de la configuration des chaînes macromoléculaire sur le processus de variation volumique n'est caractérisable que sur des matériaux ayant un taux de cristallinité proche, comme les grades PE3 et PE4. D'après la figure III.1.9, le polyéthylène PE3 possède un coefficient d'endommagement $\varepsilon_v(1,0)$ beaucoup plus faible que le PE4. Ce phénomène est partiellement dû à la plus faible cristallinité du PE3 par rapport à celle du second matériau, introduite par la différence de taux de ramification courte entre les deux polymères. Ainsi, les lamelles du PE3 sont naturellement plus fines que celle du PE4, ce qui augmente la probabilité d'obtenir des molécules liens, et qui favorise les processus de déformation homogène de lamelles. Cependant, d'après l'analyse thermomécanique de ces deux grades (figures II.1.4 et II.1.5, tableau II.1.7), le grade PE3, ayant deux processus de relaxation de type β marqués (β et β'), contient non seulement plus de branches courtes mais également plus de branches longues que l'autre matériau.

Les ramifications longues influencent les propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène. En effet, lorsque le taux de branchement long augmente, la taille des lamelles

cristallines diminue (paragraphes I.1.2.1 et I.1.3.1). Ce phénomène accentue donc la différence d'épaisseur entre les deux matériaux introduite initialement par la différence de taux de cristallinité, induite elle-même par la différence de taux de ramification courte. De plus, d'après Yan et al. (1999), lorsque la quantité de branche longue du PEHD augmente, le comportement en traction se caractérise par une légère mais significative augmentation de la contrainte seuil, de la contrainte à la rupture et de l'élongation maximale (figure V.5.3).

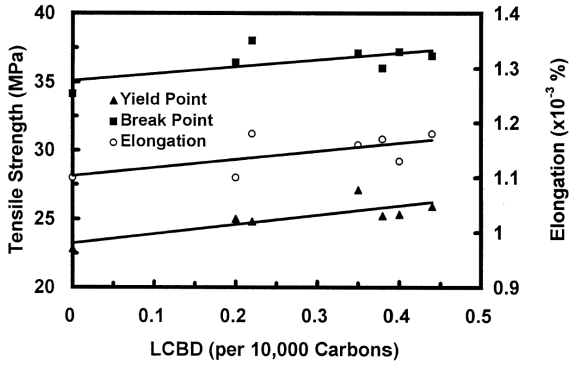


Figure V.5.3 : Effet du taux de branchement long sur les propriétés mécaniques du polyéthylène à haute densité sollicité en traction (Yan et al. (1999))

Cette amélioration des propriétés mécaniques introduite par la présence de ramifications longues n'est possible que si ces dernières sont placées sur de longues molécules amorphes, incluant les molécules liens (Butler et al. (1997)). Dès lors, une interconnexion entre les chaînes amorphes "libres" et "liées" se produit par l'intermédiaire des ramifications, ce qui induit la formation d'un réseau continu entre les molécules liens (Knight (1996) et Butler et al. (1997)). Par conséquent, le mouvement des ces dernières est inhibé (De Gennes (1979). Ainsi, d'un point de vue global, la résistance mécanique et la ductilité du polyéthylène sont améliorées car il faut apporter plus d'énergie pour démêler le réseau de molécules liens entre les lamelles. Dès lors, les processus de cavitation sont moins marqués.

V.5.4 Prédiction de l'endommagement

D'après l'analyse qui précède, la dilatation volumique, induite principalement par les processus de cavitation, dépend du taux de branchement, de la mobilité des chaînes amorphes, de la densité de molécules liens et du mode de déformation des lamelles cristallines. Afin de prédire l'intensité des phénomènes de cavitation du polyéthylène sollicité en traction, nous développons de manière empirique un paramètre d'endommagement théorique $\varepsilon_v(1,0)_{th}$. Ce dernier est proportionnel aux quatre termes microstructuraux suivants :

$$\varepsilon_v(1,0)_{th} = f\left(\frac{1}{l_a}, l_c, \frac{l_p + l_c}{r}, \frac{E_{a\alpha}}{E_{a\beta'} + E_{a\beta} + E_{a\gamma}}\right) \qquad \text{V-12}$$

- Le terme $1/l_a$, où l_a est l'épaisseur de la couche amorphe (l_p - l_c), est inversement proportionnel à la capacité d'accommodation de la contrainte macroscopique par les chaînes amorphes. Par conséquent, une couche amorphe fine induit un endommagement important.

- Le terme l_c reflète le mode de déformation des lamelles cristallines. Lorsque les cristallites ont une grande épaisseur, les mécanismes de déformation inhomogène sont favorisés, donc le paramètre $\varepsilon_v(1,0)_{th}$ est important.

- Le terme $(l_p + l_c)/r$, où r représente le rayon de giration des pelotes amorphes, est inversement proportionnel à la probabilité de former des molécules liens à l'état fondu. Il est généralement admis que r n'évolue quasiment pas entre l'état fondu et l'état solide (Nitta et Takayanagi (1999)). Dans le cas du polyéthylène linéaire, r est égal à $\left(0{,}154^2 \overline{M}_n/3\right)^{0.5}$ (Schultz (1974), Van Krevelen et Hoftyzer (1976)). Par ailleurs, nous considérons que le rayon de giration d'un grade linéaire est proche de celui d'un grade branché. La relation $l_p + l_c$, quant à elle, représente la longueur critique d'une chaîne pour former une molécule lien (Nitta et Takayanagi (1999)). Lorsque cette probabilité est faible, le processus d'endommagement est marqué.

- Le terme $E_{a\alpha}/(E_{a\beta'} + E_{a\beta} + E_{a\gamma})$ est constitué des énergies d'activation $E_{a\ i}$ des différents processus de relaxation i. La déformation des cristaux de polymère est reliée à l'énergie d'activation $E_{a\ \alpha}$ (kJ/mol) du processus de relaxation α. Ainsi, plus cette barrière énergétique est faible, moins la déformation des lamelles est coûteuse en énergie mécanique. De plus, nous considérons en première approximation que le taux de branchement long et court est proportionnel à la somme des énergie d'activation des processus de relaxation β', β et γ (kJ/mol). En effet, les transitions β' et β sont liés au taux de branchement latéraux (paragraphe I.1.3.2). L'énergie d'activation de la transition vitreuse, quant à elle, nous donne des informations sur la régularité des chaînes amorphes. Plus les chaînes sont irrégulières (présence de branchements), plus cette barrière énergétique est importante (paragraphe I.1.3.2). Dès lors, si les mécanismes de déformation des lamelles cristallines sont coûteux en énergie et si le taux de branchements est faible, le terme $E_{a\alpha}/(E_{a\beta'} + E_{a\beta} + E_{a\gamma})$ est important et par conséquent le paramètre $\varepsilon_v(1,0)_{th}$ est élevé.

Nous considérons en première approximation que $\varepsilon_v(1,0)_{th}$ est une relation multiplicative de ces quatre termes pondérés par les coefficients A, w, x, y et z :

$$\varepsilon_v(1,0)_{th} \propto A\left(\frac{l_c{}^w \times \left(\frac{E_{a\alpha}}{E_{a\beta'} + E_{a\beta} + E_{a\gamma}}\right)^x}{l_a{}^y \times \left(\frac{r}{l_p + l_c}\right)^z}\right) \qquad \text{V-13}$$

La corrélation entre le coefficient d'endommagement expérimental $\varepsilon_v(1.0)$ et le coefficient d'endommagement théorique $\varepsilon_v(1.0)_{th}$ des matériaux est montrée à la figure V.5.4. Le paramètre $\varepsilon_v(1.0)_{th}$ est déterminé de deux façons différentes : i) à partir de l'épaisseur des lamelles cristallines et de la longue période obtenues par diffraction des rayons X (mode 1) (tableau II.1.4) et ii) à partir de l'épaisseur des cristallites déterminée par DSC (mode 2) (tableau II.1.3), dans ce cas la longue période l_p est égale à $l_c/\overline{X}_{cv}$. Quel que soit le mode de calcul de $\varepsilon_v(1.0)_{th}$, nous obtenons une bonne corrélation entre le modèle et l'expérience en ajustant les différents paramètres. Dans le mode 1, la dilatation est dictée par l'épaisseur des lamelles cristallines et de la couche amorphe, alors que dans le second mode, c'est l'épaisseur des lamelles et la densité de molécules liens qui ont la plus grande influence sur $\varepsilon_v(1.0)_{th}$.

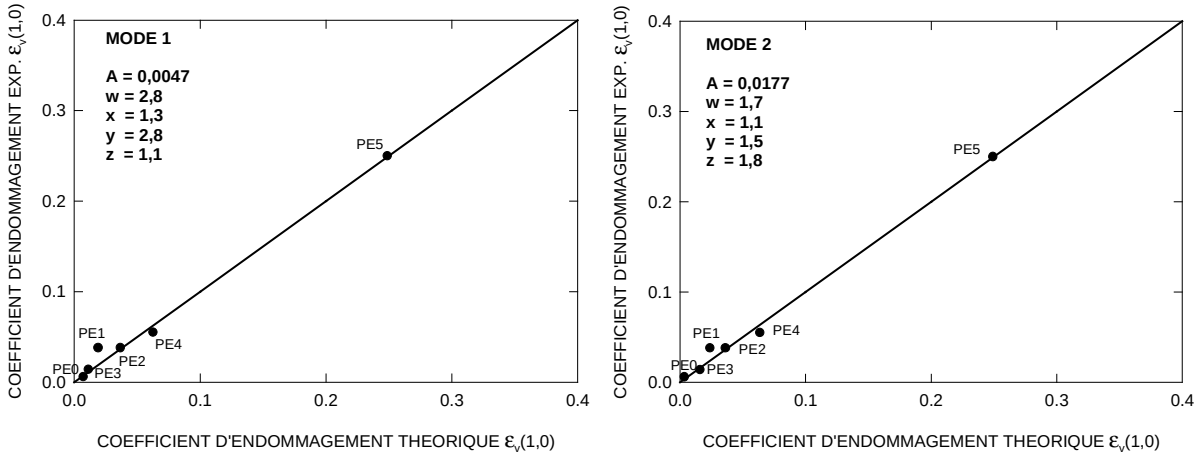


Figure V.5.4 : Corrélation entre les coefficients d'endommagement expérimental et théorique (déterminé suivant deux modes de mesure de l'épaisseur des lamelles)

Afin de vérifier la généralité de ce modèle, il pourrait être étendu à d'autres grades de polyéthylène comme le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PEUHPM) ou à d'autres polymères semi-cristallins comme le polypropylène (PP). Par ailleurs, la prise en compte de l'énergie d'activation du processus α', du taux de charges (noir de carbone), de la température et de la vitesse de déformation sur la variation de volume permettrait d'affiner le modèle.

V.6 CONCLUSIONS

Dans un premier temps, nous avons identifié et évalué les sources d'erreur surfacique obtenues avec le dispositif d'analyse vidéométrique. Ainsi, la variation de volume macroscopique est d'une manière générale sous-estimée à cause de la configuration des éprouvettes et de la méthode d'analyse. Ces erreurs expérimentales, ainsi que l'hétérogénéité des déformations dans le VER identifiée au chapitre III, peuvent être diminuées en modifiant la géométrie des éprouvettes et la disposition des marqueurs.

Les processus de déformation en traction des matériaux résultent d'un mécanisme de déformation élastique et d'une compétition entre des mécanismes de déformation plastique homogène et inhomogène de la microstructure. La compétition entre ces deux mécanismes est dictée par les conditions expérimentales et les propriétés chimiques et physiques du polyéthylène. A l'échelle macroscopique, une déformation plastique majoritairement homogène se traduit par un phénomène de durcissement de plus forte amplitude que celui de la déformation plastique dominée par la déformation inhomogène.

Parmi les processus de déformation des matériaux en traction, nous avons identifié ceux qui contrôlent la variation de volume. Dans le stade de déformation élastique, la dilatation volumique est due à l'action de la contrainte hydrostatique sur les liaisons de van der Waals et est reliée au coefficient de Poisson du matériau. Cet effet diminue d'intensité lorsque l'énergie de ces liaisons diminue. Au cours de la déformation viscoélastique et plastique des matériaux, la déformation volumique est supérieure ou égale à l'expansion élastique. Une augmentation de volume du VER durant le stade de déformation non élastique s'explique majoritairement par la formation de microcavités. Deux processus induisent une modification de la densité au sein de la matrice polymère : une compaction résultant d'une orientation progressive des chaînes amorphes et une dilatation due à la perte de cristallinité. Le premier effet se caractérise par la réduction de la distance de Bragg de la phase amorphe, tandis que le second phénomène se traduit par une diminution du taux de cristallinité. En outre, nous n'excluons pas totalement l'existence d'un effet de compaction macroscopique pour un taux d'étirage élevé $\lambda > 5$ ($\varepsilon_{33} > 1{,}61$) selon certaines conditions.

Tout comme le comportement en traction, les propriétés en fluage du polyéthylène dépendent des conditions expérimentales et des propriétés physiques. En effet, la vitesse de déformation globale diminue avec le taux de cristallinité et l'épaisseur des cristallites et ce, lorsque la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte d'activation des processus de dilatation. Dans la plage de contrainte supérieure ou égale à la contrainte de cavitation du

matériau, les effets de dilatation conduisent à une augmentation brutale de la vitesse de déformation en fluage.

Les mécanismes de déformation volumique microscopique ont été modélisés à partir du modèle de Bucknall. Ainsi, la variation de volume a été décomposée en une somme d'une déformation volumique élastique, d'une déformation volumique plastique et d'une déformation volumique de cavitation. A l'état résiduel, la première composante devient nulle. Nous avons déterminé la variation de densité induite par les mécanismes de déformation plastique de la matrice polymère à partir de la distance de Bragg des chaînes amorphes et du taux de cristallinité. La courbe obtenue dans le cas du grade PE5 est proche de zéro, donc les deux processus de déformation de la matrice polymère se compensent presque exactement. Parallèlement, la déformation volumique de cavitation de ce même grade est calculée à partir de la densité surfacique de microvides relevée sur des micrographies. Nous avons observé une augmentation progressive de cette variation de volume de cavitation. Enfin, la somme de ces deux composantes possède la même allure que les mesures vidéométriques. Cependant, la déformation volumique microscopique est plus élevée que la déformation volumique macroscopique, confirmant ainsi que l'analyse vidéométrique sous-estime la variation de volume.

Les processus de cavitation par séparation interlamellaire ou intersphérolitque induisent une déformation inhomogène de la microstructure. Ils sont favorisés par un taux de cristallinité élevé (ou des lamelles épaisses et des gros sphérolites), lorsque peu de molécules liens sont présentes et lorsque la densité de branchements longs est faible. Dans ces conditions, la mobilité de la phase amorphe est faible, il n'existe pas d'interconnexion entre les molécules liens, la transmission des contraintes vers les lamelles et entre les sphérolites est hétérogène et les cristallites se déforment de manière inhomogène. En outre, la mobilité des chaînes amorphes et le processus de déformation des lamelles sont influencés par les conditions expérimentales comme la température et la vitesse de déformation. Dans les conditions microstructurales inverses, les processus de déformation homogène sont dominants. Dans le cas extrême où le polyéthylène possède un taux de cristallinité très faible, la grande mobilité des chaînes amorphes limite les mécanismes de cisaillement intralamellaire au bénéfice de processus de rotation lamellaire et de cisaillement interlamellaire, limitant d'avantage les processus de cavitation. Toutefois, la présence de particule de noir de carbone, accentue les phénomènes de cavitation. Un coefficient théorique permettant de prédire l'intensité de l'endommagement à partir des propriétés physico-chimiques du PE a été développé. Une bonne corrélation entre le paramètre théorique et expérimental a été obtenue.

CHAPITRE VI :

Comportement macroscopique intrinsèque

Les essais mécaniques réalisés sur nos matériaux (chapitre III) et leur caractérisation microstructurale (chapitre IV) ont montré que le comportement macroscopique global, $[\sigma] = f([\varepsilon])$ et $[\varepsilon^v]=f([\varepsilon])$, résulte d'un matériau composite constitué d'une matrice polymère et de microcavités, dont les proportions volumiques évoluent au cours des essais mécaniques. Ainsi, la surface réelle de la matière qui supporte les forces extérieures (la surface de matière entre les vides) est plus petite que la surface totale. Dès lors, la matrice polymère subit une contrainte et une déformation différentes de celles supportées en moyenne par le matériau. A partir de cette observation, il nous a semblé intéressant d'accéder à une loi intrinsèque à la fraction solide du matériau, c'est à dire au comportement de la matrice, comme ce qui a été précédemment effectué par Dahoun (2004) et Jeanromain (2005) dans ce même laboratoire. Ce comportement est aussi appelé dans la littérature comportement déviatorique (Naqui et Robinson (1993), Lemaitre (1996), Gloaguen et Lefebvre (2001)) ou comportement en cisaillement (Bucknall et al. (1972), Derk Heikens et al. (1981), Quatravaux et al. (2002)).

Pour cela, les contraintes et les déformations sont d'abord exprimées par les tenseurs $[\sigma] = f([\sigma^i], [\varepsilon^v])$ et $[\varepsilon]=f([\varepsilon^i], [\varepsilon^v])$, respectivement, où $[\sigma^i]$ et $[\varepsilon^i]$ sont les tenseurs intrinsèques. Dans cette analyse, le comportement élastique est négligé. Puis, les composantes mécaniques de la matrice polymère sont extraites de ces équations à l'aide de modèles géométriques simples. Enfin, nous appliquons ces modèles aux grades PE5 et PE4 afin d'obtenir les courbes $\sigma_{33}^i(\varepsilon_{33}^i)$ en traction et les courbes $\sigma_{33}^i(t)$ et $\varepsilon_{33}^i(t)$ en fluage que nous comparons aux résultats macroscopiques globaux.

VI.1 MODELISATION DES CONTRAINTES ET DES DEFORMATIONS

VI.1.1 Calcul des déformations

Dans un matériau subissant un endommagement plastique, la déformation macroscopique résulte de deux mécanismes complémentaires : i) une déformation isochore de matière sous l'effet de processus de cisaillement (composante déviatorique) et, ii) une dilatation volumique sous l'effet de la croissance de cavités. Ainsi, comme le schématise la figure VI.1.1, le tenseur final des déformations résulte de la combinaison des deux modes de déformations : $[\varepsilon] = [\varepsilon^i] + [\varepsilon^v]$ (Jeanromain (2005)).

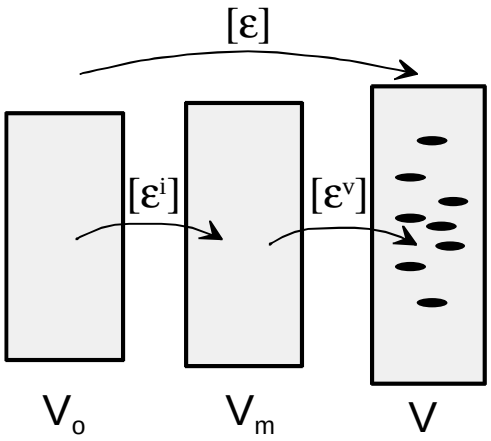


Figure VI.1.1 : Décomposition de la déformation totale
en une déformation intrinsèque (matrice) et volumique (cavitation)

Le tenseur $[\varepsilon^i]$ est appelé "tenseur des déformations intrinsèques" et le tenseur $[\varepsilon^v]$ est appelé "tenseur des déformations volumiques". Le premier ne donne pas lieu à une modification de volume ($V_m \approx V_o$), à la différence du second ($V > V_m$). Dans les essais vidéométriques, nous accédons seulement à deux grandeurs indépendantes : la déformation vraie axiale totale, ε_{33}, et la déformation volumique, $\varepsilon^v = \varepsilon_{11}{}^v + \varepsilon_{22}{}^v + \varepsilon_{33}{}^v$.

Dans le cas des grades de polyéthylène, la déformation volumique reste toujours modérée. Nous avons vu qu'elle vaut au maximum $\varepsilon^v = 0{,}3$ pour $\varepsilon_{33} = 1{,}5$ dans le cas du grade PE5 étiré à 23 °C pour une vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1}. En revanche, dans d'autres polymères (notamment dans les mélanges hétérogènes), la déformation volumique peut être relativement beaucoup plus élevée. Dans le cas du polystyrène choc, il a été montré par G'Sell et al. (2002) que la déformation volumique atteignait $\varepsilon^v = 0{,}3$ à la rupture alors que la

déformation vraie axiale était également égale à ε_{33} = 0,3. Cette dernière situation est tout à fait particulière en ce sens que les dimensions transversales de l'éprouvette ne diminuent pas au cours de l'étirage. En effet on a $\varepsilon^v = \ln(V/V_o) = \ln(L/L_o) + \ln(A/A_o)$ où A est la section de l'éprouvette et $\varepsilon_{33} = \ln(L/L_o)$ où L est la longueur axiale du VER, on trouve directement $\ln(A/A_o) = 0$ si ε_{33} = 0,3 et ε^v = 0,3. D'une manière générale, les auteurs précédemment cités ont montré que le phénomène de striction est considérablement estompé lorsque la déformation volumique est importante.

Il convient maintenant de développer un modèle rendant compte du comportement respectif de la matrice d'une part et des cavités d'autre part, tout en respectant la cinématique générale de la déformation déduite des essais mécaniques. Sous une hypothèse de champ moyen, la déformation totale peut être décomposée selon une simple loi de mélange qui s'écrit sous forme incrémentale (Lemaitre (1996)):

$$\begin{bmatrix} d\varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d\varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d\varepsilon_{33} \end{bmatrix} = f^m \begin{bmatrix} d\varepsilon_{11}{}^i & 0 & 0 \\ 0 & d\varepsilon_{22}{}^i & 0 \\ 0 & 0 & d\varepsilon_{33}{}^i \end{bmatrix} + f^c \begin{bmatrix} d\varepsilon_{11}{}^c & 0 & 0 \\ 0 & d\varepsilon_{22}{}^c & 0 \\ 0 & 0 & d\varepsilon_{33}{}^c \end{bmatrix} \qquad \text{VI-1}$$

où f^m est la fraction volumique de la matrice, $f^m = V^m/V = \exp(-\varepsilon^v)$ et f^c la fraction volumique des cavités, $f^c = 1 - f^m$. Dans cette équation les composantes $\varepsilon_{jj}{}^i$ caractérisent la déformation propre de la matrice (en moyenne) et les composantes $\varepsilon_{jj}{}^c$ la déformation propre des cavités.

Dans un premier temps, nous considérons le deuxième terme de l'équation précédente comme un tout, caractéristique de la déformation volumique de l'éprouvette (cavités sans microfibrilles) et nous obtenons donc :

$$\begin{bmatrix} d\varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d\varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d\varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \exp(-\varepsilon^v) \begin{bmatrix} d\varepsilon_{11}{}^i & 0 & 0 \\ 0 & d\varepsilon_{22}{}^i & 0 \\ 0 & 0 & d\varepsilon_{33}{}^i \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d\varepsilon_{11}{}^v & 0 & 0 \\ 0 & d\varepsilon_{22}{}^v & 0 \\ 0 & 0 & d\varepsilon_{33}{}^v \end{bmatrix} \qquad \text{VI-2}$$

avec la relation macroscopique $d\varepsilon_{11}{}^v + d\varepsilon_{22}{}^v + d\varepsilon_{33}{}^v = d\varepsilon^v$. Seules les grandeurs $d\varepsilon_{33}$ et $d\varepsilon^v$ sont accessibles par l'expérience. Du fait du caractère isochore de la déformation de la matrice, on a par ailleurs $d\varepsilon_{11}{}^i + d\varepsilon_{22}{}^i + d\varepsilon_{33}{}^i = 0$.

Le problème maintenant est d'estimer la forme du tenseur de déformation volumique (2ème terme du membre de droite). D'une façon générale, si nous considérons que $d\varepsilon_{33}^{\ v} = \alpha d\varepsilon^{v}$ et que la déformation volumique est isotrope suivant les directions transverses, on obtient :

$$\begin{bmatrix} d\varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d\varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d\varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \exp\left(-\varepsilon^{v}\right) \begin{bmatrix} d\varepsilon_{11}^{\ i} & 0 & 0 \\ 0 & d\varepsilon_{22}^{\ i} & 0 \\ 0 & 0 & d\varepsilon_{33}^{\ i} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) d\varepsilon^{v} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) d\varepsilon^{v} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha d\varepsilon^{v} \end{bmatrix} \quad \text{VI-3}$$

d'où $d\varepsilon_{33}^{\ i} = \exp(\varepsilon^{v})\left[d\varepsilon_{33} - \alpha d\varepsilon^{v}\right]$

Le coefficient α, que l'on peut qualifier de "coefficient d'anisotropie de la déformation volumique" caractérise la cinétique de développement de l'endommagement dans les 3 directions de l'espace.

i) Si $\alpha = 0$ la déformation volumique fait gonfler le matériau perpendiculairement à l'axe de traction ($\varepsilon_{11}^{\ v} = \varepsilon_{22}^{\ v} = \varepsilon^{v}/2$, $\varepsilon_{33}^{\ v} = 0$)

ii) Si $\alpha = 1/3$ la dilatation est isotrope ($\varepsilon_{11}^{\ v} = \varepsilon_{22}^{\ v} = \varepsilon_{33}^{\ v} = \varepsilon^{v}/3$)

iii) Si $\alpha = 1$ la dilatation n'est sensible que selon l'axe de traction ($\varepsilon_{11}^{\ v} = \varepsilon_{22}^{\ v} = 0$, $\varepsilon_{33}^{\ v} = \varepsilon^{v}$)

VI.1.2 Influence de la géométrie des cavités

Nous allons maintenant corréler le facteur d'anisotropie α à la forme des cavités. Pour cette étude, la morphologie des cavités est caractérisée par leurs dimensions moyennes C_1, C_2 et C_3 selon les axes de références (Jeanromain (2005)) (figure VI.1.2).

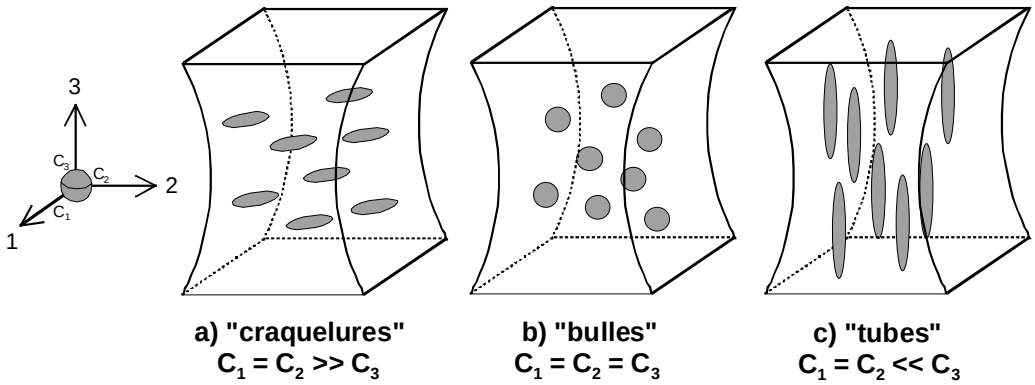


Figure VI.1.2 : Morphologies des microvides dans les polymères semi-cristallins

En supposant toujours l'isotropie transverse, on a systématiquement $C_1 = C_2$ et la géométrie des cavités est caractérisée par le facteur de forme $\beta = C_3/C_1$. Nous distinguons trois morphologies remarquables :

i) les "craquelures" très fines normales à l'axe de traction pour lesquelles $C_1 = C_2 >> C_3$ (figure VI.1.2-a)
ii) les "bulles" sphériques pour lesquelles $C_1 = C_2 = C_3$ (figure VI.1.2-b)
iii) les "tubes" allongés suivant l'axe de traction pour lesquels $C_1 = C_2 << C_3$ (figure VI.1.2-c).

Ces morphologies typiques sont effectivement constatées dans les échantillons de polyéthylène déformés. Les "craquelures" sont observées de préférence aux petites déformations (figures IV.1.1-b, IV.1.1-c et IV.1.3-b), les "bulles" sont courantes aux déformations intermédiaires (figure IV.1.1-e) et les "tubes" sont rencontrés le plus souvent aux grandes déformations, au sein de la structure fibrillaire orientée (figure IV.1.1-f).

Dans le cas des "craquelures" et notamment dans la situation limite où ces défauts sont très étendus ($\beta = C_3/C_1 = 0$) la seule manière de dilater le matériau est d'augmenter la composante axiale du tenseur des déformations volumiques. On a donc $d\varepsilon_{11}^{v} = d\varepsilon_{22}^{v} = 0$ et $d\varepsilon_{33}^{v} = d\varepsilon^{v}$: c'est le cas où $\alpha = 1$.

Dans le cas des "bulles" ($\beta = C_3/C_1 = 1$) pour lesquelles le tenseur de déformation volumique est nécessairement isotrope, on a donc $d\varepsilon_{11}^{v} = d\varepsilon_{22}^{v} = d\varepsilon_{33}^{v} = d\varepsilon^{v}/3$: c'est le cas où $\alpha = 1/3$.

Enfin si l'on a des "tubes" très longs selon l'axe de traction ($\beta = C_3/C_1 = \infty$), la dilatation ne peut progresser que latéralement. On a donc $d\varepsilon_{11}^{v} = d\varepsilon_{22}^{v} = d\varepsilon^{v}/2$ et $d\varepsilon_{33}^{v} = 0$: c'est le cas où $\alpha = 0$.

En considérant que la morphologie des cavités évolue régulièrement au cours de l'étirage depuis $\beta = 0$ ("craquelures") jusqu'à $\beta = \infty$ ("tubes"), on en déduit que le facteur d'anisotropie α augmente selon la courbe schématique de la figure VI.1.3.

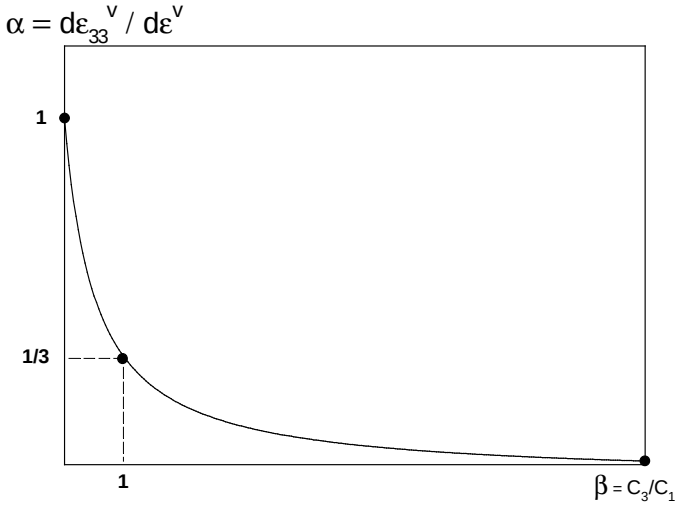


Figure VI.1.3 : Evolution du facteur α en fonction du paramètre β

On montre aisément que cette évolution n'est simplement modélisable qu'avec une fonction du type :

$$\alpha = \frac{1}{2\beta + 1} \qquad \text{VI-4}$$

Nous en déduisons donc que :

$$d\varepsilon_{33}{}^{i} = \exp(\varepsilon^{v})\left[d\varepsilon_{33} - \frac{d\varepsilon^{v}}{2\beta + 1} \right] \qquad \text{VI-5}$$

Si l'on était capable de mesurer en continu le facteur de forme β des cavités tout au long de l'essai de traction, on disposerait de tous les ingrédients pour déterminer, par intégration, la valeur de $\varepsilon_{33}{}^{i}$ pour chaque état de déformation macroscopique ε_{33}. En réalité, cette information n'est généralement pas accessible en temps réel et l'on doit se contenter, au mieux, d'observations microscopiques réalisées sur des matériaux post mortem. Ainsi, nous avons déterminé l'évolution du facteur β pour différents états de déformation résiduelle du PE5 déformé en traction à la température de 23 °C et avec une vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1}. Les investigations ont été effectuées à l'aide du microscope électronique à balayage utilisé en mode de détection électrons retrodiffusés. La méthode de mesure des dimensions des vides est la même que la mesure de la densité surfacique de ces défauts (paragraphe V.4.2.2). Pour un état de déformation donné, le logiciel APHELION nous donne accès au

rapport moyen des dimensions des cavités par analyse d'image quantitative (annexe C). Nous supposons en première approximation que le coefficient β relevé pour une déformation ε_{33r} ou une déformation volumique ε_{vr} donnée, est proche de celui des états chargés respectifs ε_{33} et ε_v avant les processus de décharge et de recouvrance. L'évolution du coefficient β en fonction de la déformation volumique ε_v est représentée à la figure VI.1.4. Nous observons une augmentation progressive de ce facteur en fonction de la déformation volumique qui passe de 0,4 (état faiblement déformé) à 1,35 pour la déformation volumique maximale de 0,32. Ce processus confirme le fait que la morphologie des vides évolue d'une forme allongée perpendiculairement à l'axe de sollicitation, vers une morphologie étirée suivant l'axe de traction. L'état sphérique des vides (β =1) est constaté à une déformation volumique d'environ 0,25.

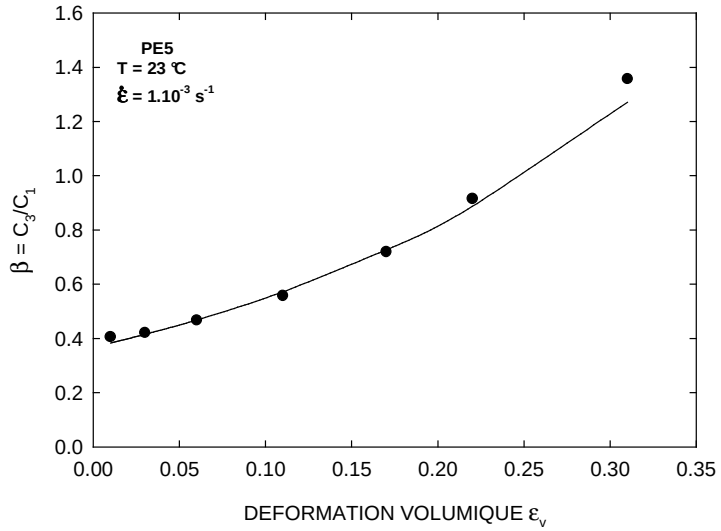


Figure VI.1.4 : Evolution du paramètre β en fonction de la déformation résiduelle du PE5 déformé en traction à 23 °C et sous 1.10^{-3} s^{-1}

L'évolution du facteur β avec la déformation volumique suit globalement l'équation $\beta = \exp(4\varepsilon^v - 1)$. Par conséquent, la relation VI.5 devient :

$$d\varepsilon_{33}^{\ i} = \exp(\varepsilon^v)\left[d\varepsilon_{33} - \frac{d\varepsilon^v}{2\exp(4\varepsilon^v - 1) + 1} \right] \qquad \text{VI-6}$$

Une seconde approche consiste à simplifier le problème en supposant que le coefficient α reste constant tout au long de l'essai mécanique. Nous choisissons de préférence α = 1/3

(β = 1) qui correspond au cas de la cavitation isotrope ("bulles"). Dès lors, l'équation de déformation s'écrit :

$$d\varepsilon_{33}^{\ i} = \exp(\varepsilon^v)\left[d\varepsilon_{33} - \frac{d\varepsilon^v}{3} \right] \qquad \text{VI-7}$$

Les expressions VI-6 et VI-7 doivent être intégrées numériquement à partir des données de ε_{33} et ε_v enregistrées. Ceci est aisément réalisable à l'aide d'une simple feuille Excel.

VI.1.3 Calcul des contraintes

Comme pour les déformations, la contrainte peut être décomposée selon un modèle de champ moyen (Lemaitre (1996)) et on obtient donc :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} = f^m \begin{bmatrix} \sigma_{11}^{\ i} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22}^{\ i} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33}^{\ i} \end{bmatrix} + f^c \begin{bmatrix} \sigma_{11}^{\ c} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22}^{\ c} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33}^{\ c} \end{bmatrix} \qquad \text{VI-8}$$

Si nous nous plaçons comme précédemment dans l'hypothèse de cavités vides, les contraintes sont nulles dans les cavités. De plus, dans un essai de traction uniaxiale, les composantes transversales du champ de contrainte sont nulles également. Par conséquent, la contrainte axiale dans la matrice (contrainte dite "intrinsèque") est donnée par la relation :

$$\sigma_{33}^{\ i} = \frac{1}{f^m}.\sigma_{33} = \exp(\varepsilon^v).\sigma_{33} \qquad \text{VI-9}$$

Il est intéressant de remarquer que cette expression est cohérente avec le concept de contrainte effective développé par Lemaitre (1996). Dans son approche, cet auteur considère que la contrainte axiale moyenne dans la matrice solide est simplement donnée par la force de traction par unité de section droite moyenne de matrice (figure VI.1.5) :

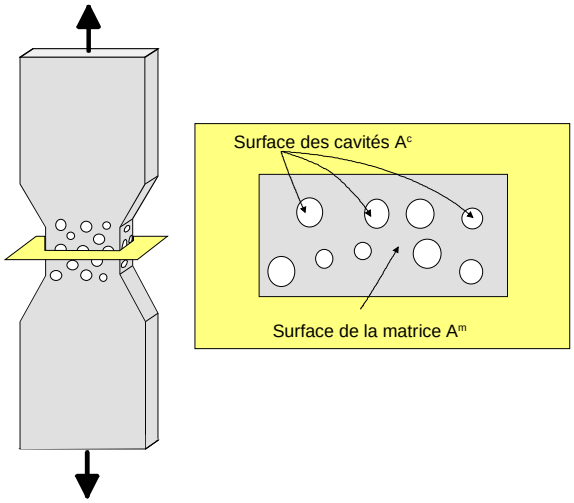


Figure VI.1.5 : Coupe d'un polymère endommagé sous étirage composé d'une matrice polymère et de microcavités

On a donc $\sigma_{33}^{\ i} = F / A^m$, où A^m est la surface de la matrice interceptée en moyenne par un plan normal à l'axe de traction passant dans le VER. On a donc $\sigma_{33}^{\ i} = A / A^m \sigma_{33}$ où A est la section totale de l'éprouvette et A / A^m représente la fraction de surface solide dans la section droite de l'éprouvette. On sait bien depuis Delesse (1848) que la fraction surfacique d'une phase dans un matériau biphasé est égale à la fraction volumique : $A^m / A = V^m / V$. Or, on a vu que cette fraction volumique est liée à la déformation volumique de Hencky par la relation $V^m / V = \exp(-\varepsilon^v)$ (paragraphe V.4.2.2). On retrouve donc aisément l'expression de la contrainte intrinsèque déduite du modèle de champ moyen.

V1.2 APPLICATION AUX MATERIAUX

VI.2.1 Matériau PE5

VI.2.1.1 Comportement en traction

Nous déterminons le comportement mécanique intrinsèque du matériau PE5 sollicité en traction à la température de 23 °C et avec une vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1}. Ces conditions expérimentales mènent à des phénomènes de dilatation volumique importants au sein de ce grade. Dès lors, nous vérifions l'impact du mode de calcul de la déformation de la matrice polymère $\varepsilon_{33}^{\ i}$. Cette dernière est calculée à partir d'un coefficient β variable (relation VI-6) et d'un coefficient β égal à 1 (relation VI-7). Les courbes déterminées sont montrées à la figure VI.2.1, où est également présente la courbe globale $\sigma_{33}(\varepsilon_{33})$ obtenue à l'aide du dispositif VidéoTraction©. Quelle que soit la méthode de calcul du comportement de

la matrice polymère, ce dernier se caractérise par un durcissement plus marqué et par une déformation plus élevée que le comportement global du matériau. Le point de séparation entre la courbe représentant le comportement global et la courbe correspondant au comportement de la matrice polymère peut être interprété comme le début de la cavitation. En outre, les deux courbes intrinsèques sont relativement proches. Toutefois, l'effet de durcissement est légèrement plus marqué lorsque le facteur de forme des cavités est variable. Nous décidons de continuer l'étude en prenant systématiquement un coefficient β égal à 1.

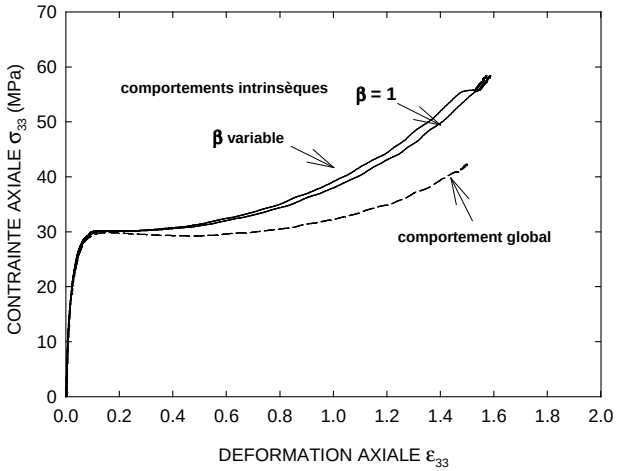


Figure VI.2.1 : Comportement mécanique global et intrinsèque du PE5 déformé en traction à 23 °C et sous 1.10^{-3} s^{-1}

L'influence de la vitesse de déformation et de la température sur le point de séparation entre les courbes globale et intrinsèque est illustrée à la figure VI.2.2. Lorsque la vitesse de déformation diminue ou lorsque la température augmente, le point de séparation entre les deux comportements est retardé, ce qui confirme le fait qu'une plus grande mobilité des chaînes retarde les effets de cavitation.

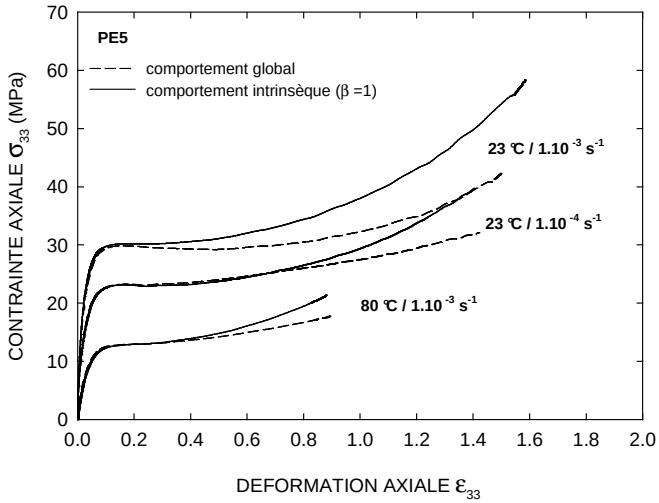


Figure VI.2.2 : Effet de la vitesse de déformation et de la température sur le comportement mécanique global et intrinsèque du PE5 déformé en traction

VI.2.1.2 Comportement en fluage

Les courbes intrinsèques du comportement mécaniques en fluage sont calculées de la même manière que les essais de traction uniaxiale (équations VI-7 et VI-9). Les figures VI.2.3 et VI.2.4 représentent le comportement global et intrinsèque du matériau PE5 sollicité en fluage à la température de 40 °C et sous les contraintes vraies constantes de 17,4 MPa et 11,6 MPa. D'un point de vue général, ces deux activités mécaniques sont très proches. Cependant, pour la plus grande contrainte imposée, nous observons une légère divergence entre les courbes de la matrice polymère et celles du matériau entier. Effectivement, la déformation intrinsèque est légèrement inférieure à la déformation totale, tandis que la contrainte intrinsèque n'est pas constante mais augmente avec le temps. Par conséquent, la matrice polymère ne se déforme pas à contrainte constante au cours d'un essai de fluage réalisé sous une contrainte globale relativement élevée.

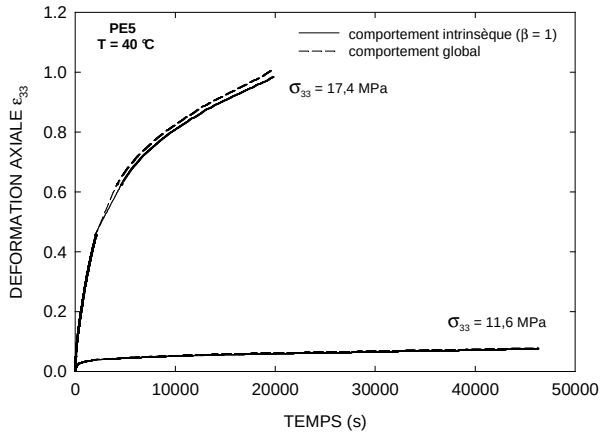


Figure VI.2.3 : Evolution de la déformation axiale globale et intrinsèque en fonction du temps du PE5 déformé en fluage à 40 °C

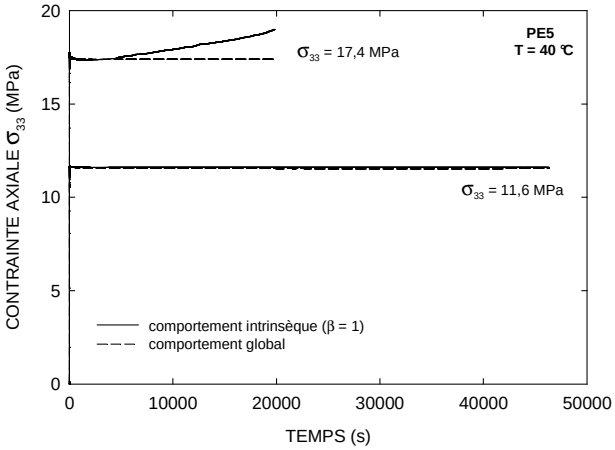


Figure VI.2.4 : Evolution de la contrainte axiale globale et intrinsèque en fonction du temps du PE5 déformé en fluage à 40 °C

VI.2.2 Matériau PE4

VI.2.2.1 Comportement en traction

Nous comparons à la figure VI.2.5 le comportement global et intrinsèque du grade PE4 déformé en traction uniaxiale à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}. Les composantes intrinsèques sont déterminées à partir des relations VI-7 et VI-9. Les deux comportements sont proches jusqu'à une déformation axiale de 0,2, puis nous remarquons que la courbe intrinsèque est légèrement inférieure à la courbe globale jusqu'à ε_{33} = 1,3. Ce phénomène est dû à la variation de volume négative enregistrée dans cet intervalle de déformation (figure III.1.3). Enfin, nous constatons une séparation marquée entre les courbes car le processus de durcissement plastique de la courbe intrinsèque est plus important que celui de la courbe globale. Cette divergence entre l'activité de la matrice et l'activité du matériau entier intervient lorsque les phénomènes de dilatation s'activent au sein de ce matériau (figure III.1.3).

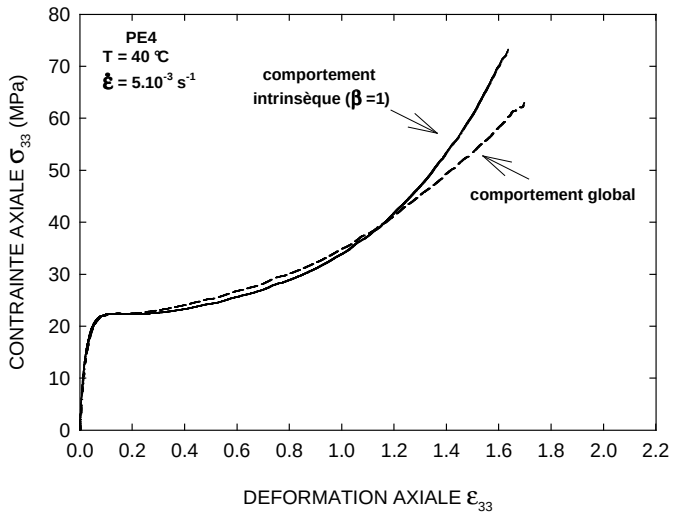


Figure VI.2.5 : Comportement mécanique global et intrinsèque du PE4 déformé en traction à 40 °C et sous 5.10^{-3} s^{-1}

VI.2.2.2 Comportement en fluage

L'activité mécanique intrinsèque en fluage de ce matériau est calculée de la même manière qu'au cours de la traction uniaxiale. La figure VI.2.6 montre le comportement global et intrinsèque du PE4 sollicité en fluage à la température de 40 °C et sous la contrainte constante de 21,05 MPa. Nous n'observons pas de différence entre la courbe $\varepsilon_{33}(t)$ et $\varepsilon_{33}^{i}(t)$.

Cela était prévisible car ce matériau ne subit pas de processus de dilatation au cours du fluage (figure III.2.2).

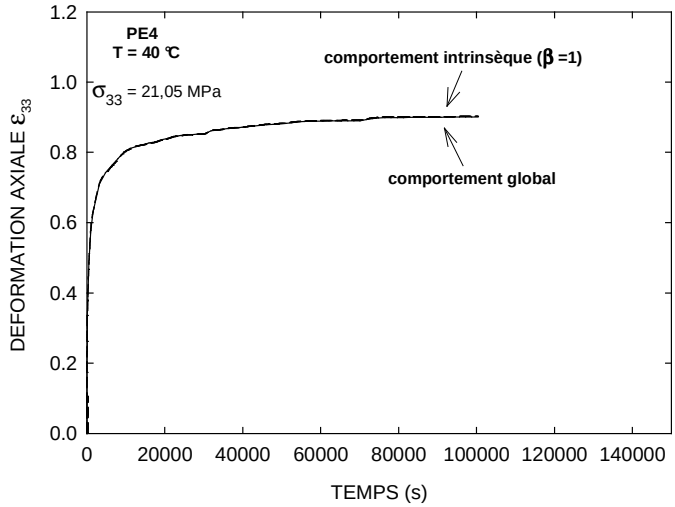


Figure VI.2.6 : Evolution de la déformation axiale globale et intrinsèque en fonction du temps du PE4 déformé en fluage à 40 °C

VI.3 CONCLUSIONS

La variation de volume a été introduite dans les lois de comportement du polyéthylène afin de déterminer le comportement de la matrice polymère à l'aide de modèles géométriques simples. Nous avons constaté une différence d'activité mécanique entre la matrice et le matériau global qui se caractérise par une amplitude différente du durcissement plastique et par une déformation plus élevée lorsque les processus de dilatation ont une forte intensité. Le point de séparation entre le comportement intrinsèque et global est interprété comme le début des processus de cavitation dans le matériau. Ce point de séparation est retardé lorsque la température augmente ou lorsque la vitesse de déformation diminue. En outre, nous avons détecté que sous certaines conditions, la matrice polymère ne se déforme pas à contrainte constante lors d'un essai de fluage vrai.

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons déterminé le comportement mécanique en traction et en fluage de différents grades de polyéthylène ayant des structures chimiques et physiques bien définies, à l'aide du dispositif d'extensométrie VidéoTraction©. Ce dernier nous a donné accès au comportement mécanique, incluant la variation volumique, d'un volume élémentaire représentatif situé au niveau de la striction. De plus, nous avons étudié l'évolution des propriétés microstructurales de ces matériaux par microtomographie, radiographie, pesée hydrostatique, microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X afin d'identifier l'origine microscopique des processus de déformation macroscopique. Ainsi, nous avons distingué les propriétés de la matière et celles des microvides. Par conséquent, le comportement mécanique global a été décomposé en une partie intrinsèque, représentant le comportement de la matrice polymère et une partie volumique, correspondant à l'évolution de la cavitation.

Les lois de comportement obtenues en traction et en fluage sont représentatives des polymères semi-cristallins sollicités au dessus de leur température de transition vitreuse. Parallèlement, les courbes volumiques montrent une expansion élastique suivie d'une compétition entre un processus de compaction et un effet de dilatation dans le domaine de déformation non élastique. L'intensité des processus macroscopiques est dictée par les conditions expérimentales et les propriétés des matériaux. Toutefois, l'utilisation d'autres techniques de densitométrie, puis une recherche fine des sources d'erreur des mesures macroscopiques mécaniques ont permis de conclure que la variation de volume est globalement sous-estimée. Dès lors, l'effet de compaction est pour une bonne partie un artefact expérimental.

On constate que la limite élastique en traction augmente avec la cristallinité ou l'épaisseur des lamelles cristallines et le diamètre sphérolitique. Parallèlement, nous observons une augmentation de l'endommagement suivant ces mêmes caractéristiques physiques.

En fluage, la vitesse de déformation globale dépend de la contrainte appliquée et des propriétés physiques du polyéthylène. En effet, si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte de cavitation du matériau, nous ne constatons aucune variation de volume ou uniquement un processus de compaction. Dans ce cas de figure, la vitesse de déformation globale diminue avec le taux de cristallinité. Dans le cas contraire, on assiste à un processus de dilatation qui peut être précédé ou non par un phénomène de compaction. L'activation de la dilatation induit une augmentation brutale de la vitesse de déformation en fluage.

Les courbes contrainte vraie – déformation vraie des matériaux ont été modélisées à partir de la loi macroscopique de G'Sell et Jonas. Après dérivation du modèle en traction, nous avons déterminé les lois mathématiques des essais de fluage. La simulation a donné des résultats proches des expériences dans une grande plage de conditions expérimentales. Le comportement global des matériaux peut donc être prédit pour d'autres modes de chargement.

A l'échelle microscopique, les mécanismes de déformation en traction se caractérisent par une compétition entre deux modes de transformation de la microstructure : un mode de déformation inhomogène et un mode de déformation homogène. Le premier type de transformation se caractérise par une localisation de la déformation et se traduit par d'importants effets de cavitation par craquelage entre les lamelles et/ou entre les sphérolites. Le second mode de déformation, quant à lui, s'explique par une déformation simultanée de toutes les régions du matériau. Toutefois, des processus de cavitation par décohésion entre des particules de noir de carbone et la matrice polymère ont été constatés dans les matériaux se déformant majoritairement de manière homogène. En outre, nous n'excluons pas totalement la formation de craquelures fines dans ces mêmes matériaux. Quel que soit le mode de déformation, l'étirage se traduit par une fragmentation des lamelles cristallines qui mène à une morphologie microfibrillaire.

De plus, les analyses par diffraction des rayons X aux petits et grands angles ont mis en évidence l'évolution des paramètres cristallins et amorphes des différents matériaux au cours de l'étirage. Ainsi, le processus de déformation se caractérise globalement par une chute du taux de cristallinité. Parallèlement, la phase cristalline subit une diminution de la dimension latérale des lamelles, des phénomènes d'orientation de ces plans diffractant et une transformation martensitique sous contrainte. Les chaînes amorphes, quant à elles, s'orientent vers la direction de sollicitation et ont une distance de Bragg qui diminue au cours de l'étirage.

Les processus macroscopiques ont été reliés aux phénomènes microscopiques afin de comprendre l'origine microstructurale de la déformation volumique élastique et non élastique. Au cours du premier stade de déformation en traction, l'expansion volumique est due à l'action de la contrainte hydrostatique sur les liaisons de van der Waals. Cet effet diminue d'intensité lorsque l'énergie de ces liaisons diminue.

Pendant les stades de déformation viscoélastique et plastique des matériaux, l'augmentation du volume du VER s'explique majoritairement par les mécanismes de cavitation. Les craquelures sont favorisées lorsque la mobilité des chaînes amorphes est

faible, lorsque peu de molécules liens sont présentes et lorsque les lamelles cristallines se déforment de manière inhomogène. De telles conditions sont obtenues avec des éprouvettes de section épaisses, des températures faibles, des vitesses de déformation élevées et un taux de cristallinité important (ou des lamelles épaisses et des gros sphérolites). De plus, le taux de branchement long a une grande influence sur l'amplitude du craquelage. En effet, pour des matériaux ayant un taux de cristallinité voisin, la dilatation diminue avec le taux de branchements longs car ce dernier influence la résistance mécanique du réseau de molécules liens. Par ailleurs, la présence de noir de carbone au sein de la matrice polymère accentue la dilatation du polyéthylène en engendrant des phénomènes de décohésion.

Nous avons montré que la déformation plastique induit des modifications de densité au sein de la matrice polymère elle-même. Effectivement, la matière entre les microvides est le siège de deux processus volumiques opposés : une compaction résultante d'une orientation progressive des chaînes amorphes et une dilatation due à la perte de cristallinité. Le premier effet se caractérise par la réduction de la distance de Bragg de la phase amorphe, tandis que le second phénomène se traduit par une diminution du taux de cristallinité. En outre, nous n'excluons pas totalement l'existence d'un effet de compaction macroscopique pour un taux d'étirage $\lambda > 5$ ($\varepsilon_{33} > 1,61$) selon certaines conditions.

Les processus de déformation volumique microscopique ont été modélisés à partir du modèle de Bucknall. En effet, la variation de volume a été décomposée en la somme d'une déformation volumique élastique, d'une déformation volumique plastique et d'une déformation volumique de cavitation. A l'état résiduel, la première composante devient nulle. Contrairement à l'hypothèse de Bucknall, nous avons considéré a priori que les mécanismes de déformation plastique de la matrice polymère introduisent une modification de la densité du matériau. En effet, la matière entre les vides subit un effet d'orientation de ces chaînes amorphes (compaction) et un processus de décristallisation (dilatation). Dès lors, la variation de volume plastique est calculée à partir de l'évolution de la distance de Bragg des chaînes amorphes et du taux de cristallinité. La courbe obtenue est proche de zéro, ce qui a posteriori confirme l'hypothèse de Bucknall. Dès lors, les deux mécanismes cités ci-dessus se compensent. Parallèlement, la déformation volumique de cavitation est déterminée à partir de la densité surfacique de microvides présente sur des micrographies. Nous avons observé une augmentation progressive de cette variation de volume de cavitation. Enfin, la somme de ces deux composantes possède la même allure que les mesures vidéométriques. Cependant, la modification de densité microscopique est plus élevée que la seconde, ce qui confirme que la déformation volumique est sous-estimée par l'extensomètre vidéo.

Un paramètre théorique permettant de prédire l'intensité des processus d'endommagement a été développé. Il se détermine à partir des données chimiques et physiques du matériau. Une bonne corrélation entre le paramètre théorique et expérimental a été obtenue. Ce modèle pourrait être affiné en y incluant l'effet des charges (noir de carbone), de la température et de la vitesse de déformation.

La variation de volume a été introduite dans la loi de comportement des matériaux afin de déterminer le comportement de la matrice polymère à l'aide de modèles géométriques simples. Nous avons ainsi constaté une différence d'activité mécanique entre la matière et le matériau global qui se caractérise par une déformation plus importante et un durcissement plastique plus élevé lorsque les processus de cavitation ont une forte intensité. Le point de séparation entre le comportement intrinsèque et global peut être interprété comme l'activation des processus de cavitation dans le matériau. Ce point de séparation est retardé lorsque la température augmente ou lorsque la vitesse de déformation diminue. En outre, nous avons détecté que sous certaines conditions, la matrice polymère ne se déforme pas à contrainte constante lors d'un essai de fluage.

Il serait intéressant de prolonger ce travail en affinant la précision des mesures vidéométriques à l'aide de la modification proposée. Parallèlement, une validation des mesures de la variation volumique obtenue pourrait être effectuée à partir de plusieurs états de déformation résiduelle par microtomographie quantitative. Dès lors, il importera de vérifier l'existence d'un processus de compaction macroscopique aux plus grandes déformations.

En outre, une caractérisation in situ des paramètres microstructuraux devrait être réalisée au cours de la déformation afin de caractériser finement l'évolution de la phase cristalline, de la phase amorphe et des microvides au cours des processus de chargement, de déchargement et de recouvrance.

Cette étude pourrait être étendue à d'autre mode de sollicitation (traction biaxiale, compression, cisaillement…) et à d'autres polymères semi-cristallins (polypropylène, polyéthylène téréphtalate, polyvinyldifluoré) afin de vérifier la généralité des processus microscopiques et macroscopiques observés dans cette étude.

Enfin, les modèles de décomposition de la variation de densité macroscopique menant au comportement intrinsèque du polyéthylène pourraient être affinés en prenant en considération la présence des microfibrilles dans les cavités. Ainsi, il importera de quantifier l'évolution de la matière présente dans ces défauts au cours de la transformation mécanique.

ANNEXE A : Investigations microstructurales des matériaux

Dans cette partie, nous exposons des micrographies des grades obtenues au microscope électronique à balayage après attaque chimique (paragraphe II.2.6). Les figures A.1 à A.6 représentent la microstructure semi-cristalline des grades PE0 à PE5 à l'état non déformé. Les figures suivantes (A.7 à A.10) mettent en évidence l'évolution microstructurale des grades PE1 à PE4 sollicités en traction à la température de 40 °C et sous la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1}.

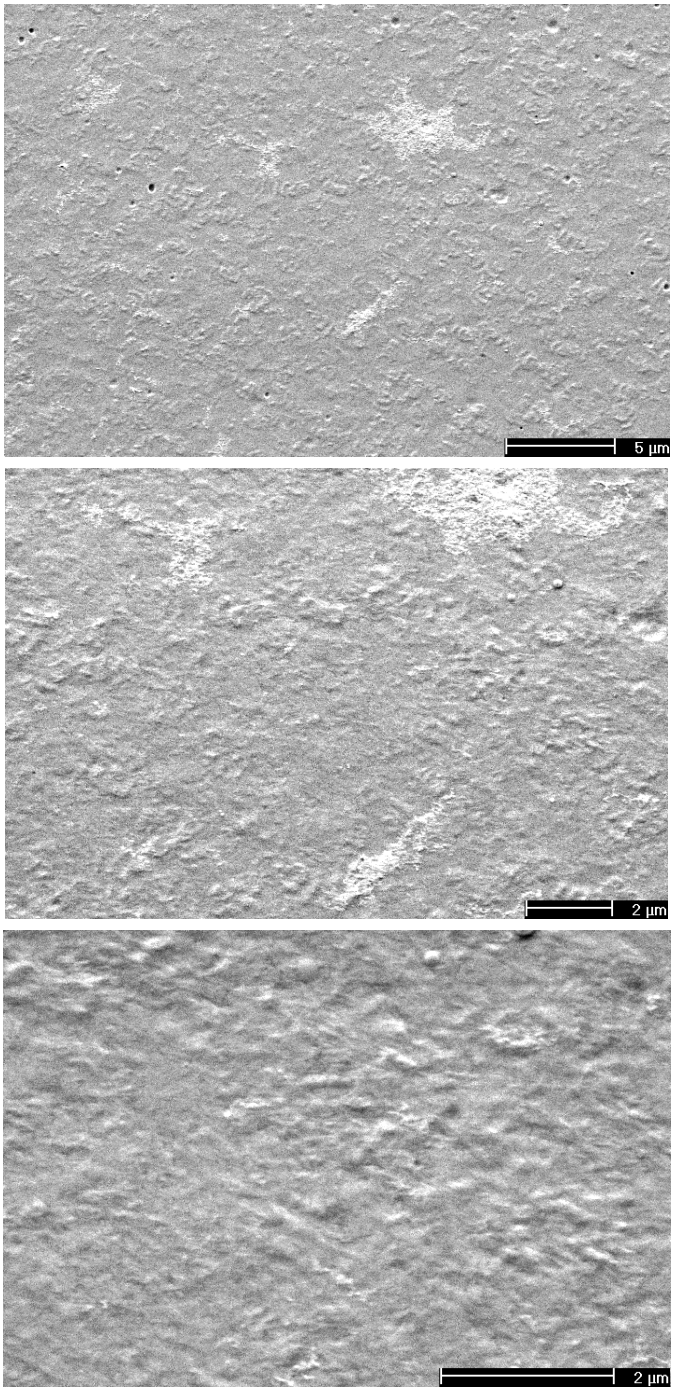


Figure A.1 : Morphologie du PE0 à l'état non déformé observée au MEB

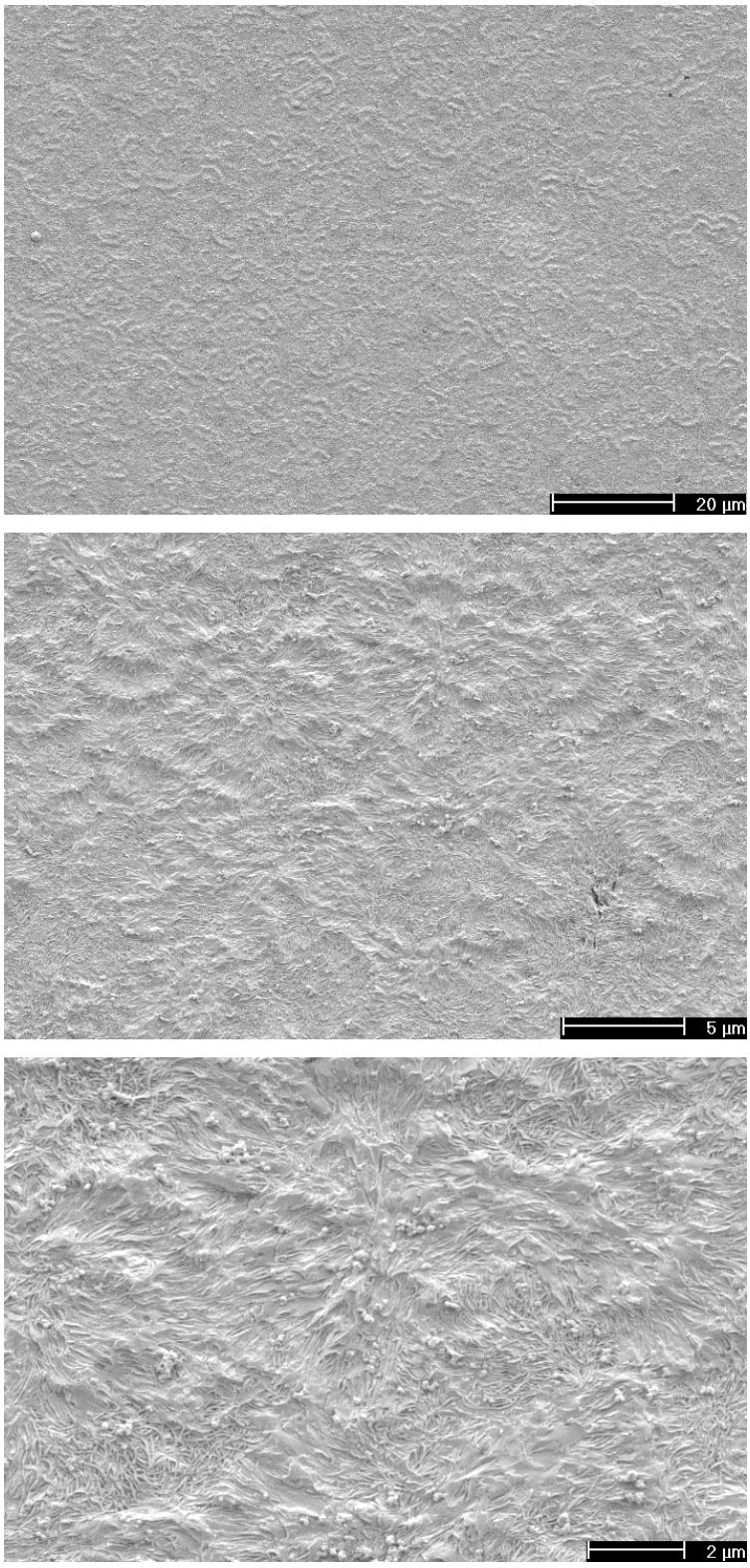


Figure A.2 : Morphologie du PE1 à l'état non déformé observée au MEB

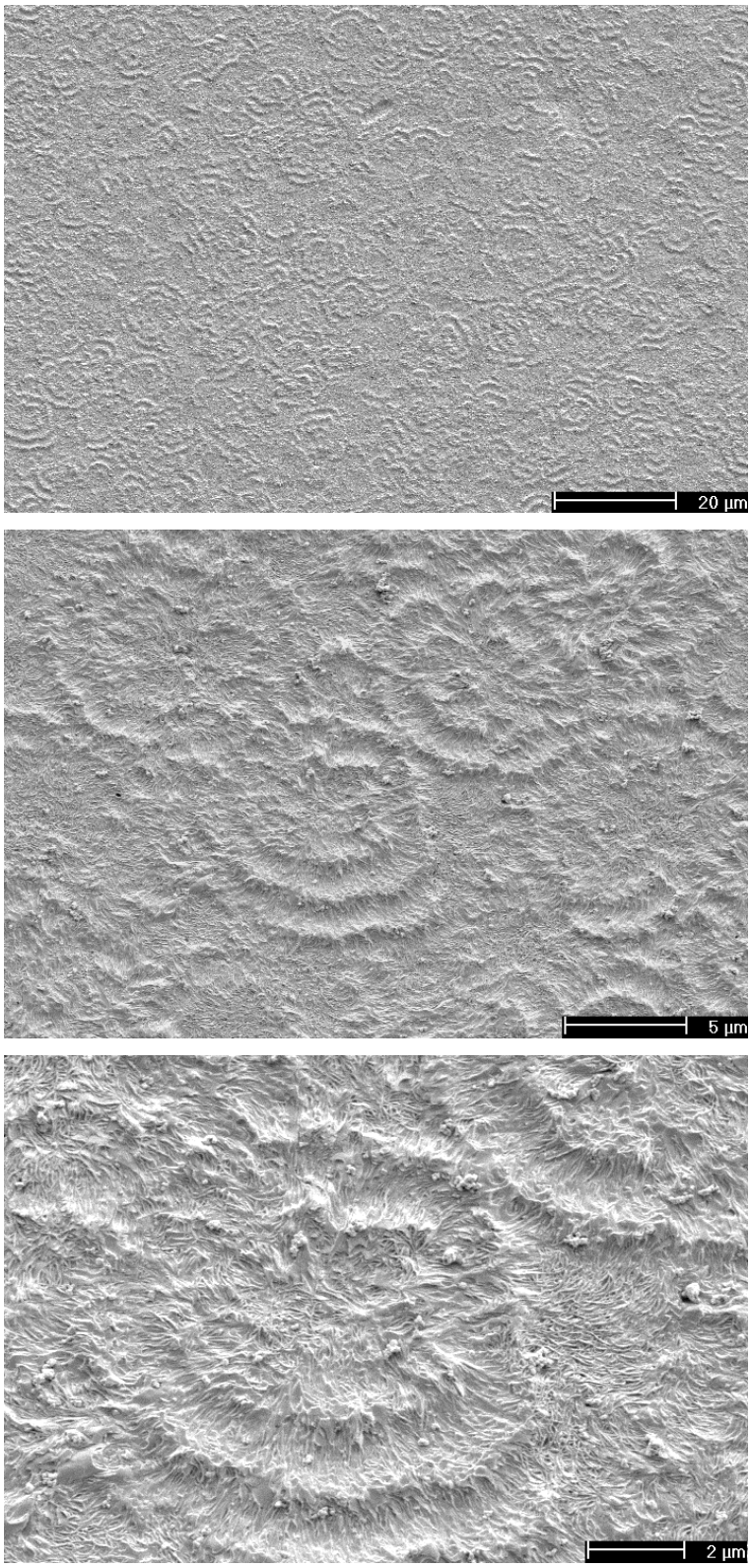


Figure A.3 : Morphologie du PE2 à l'état non déformé observée au MEB

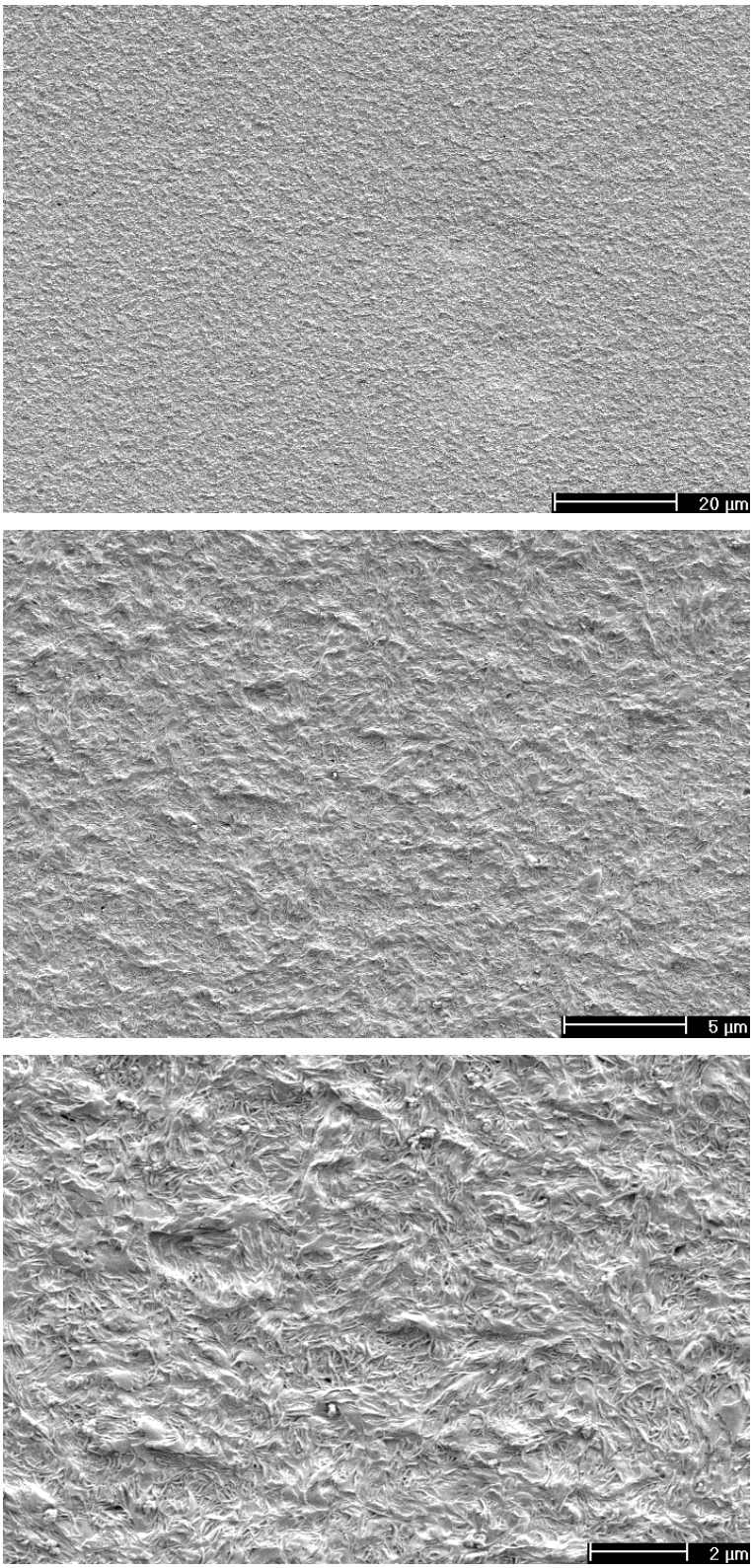


Figure A.4 : Morphologie du PE3 à l'état non déformé observée au MEB

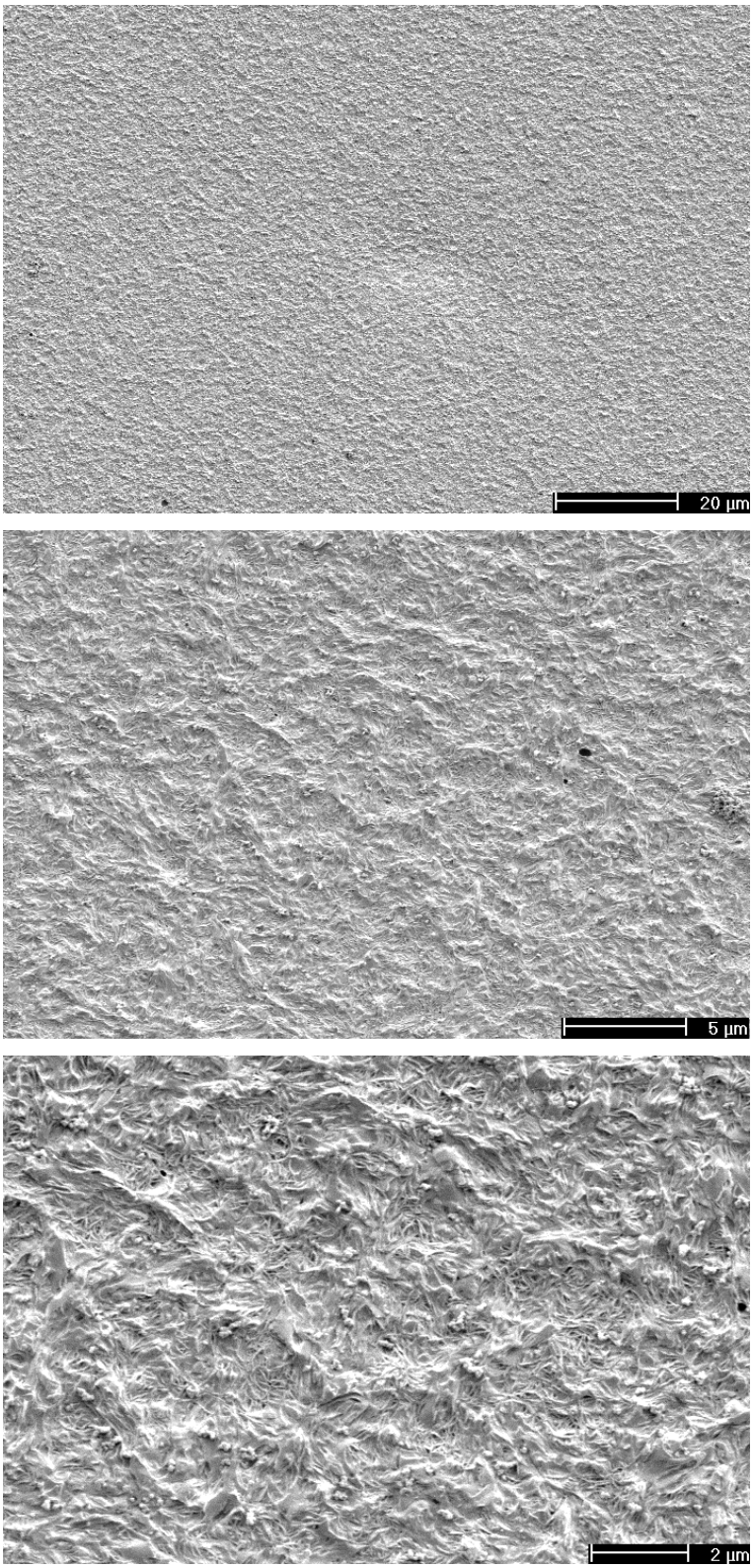


Figure A.5 : Morphologie du PE4 à l'état non déformé observée au MEB

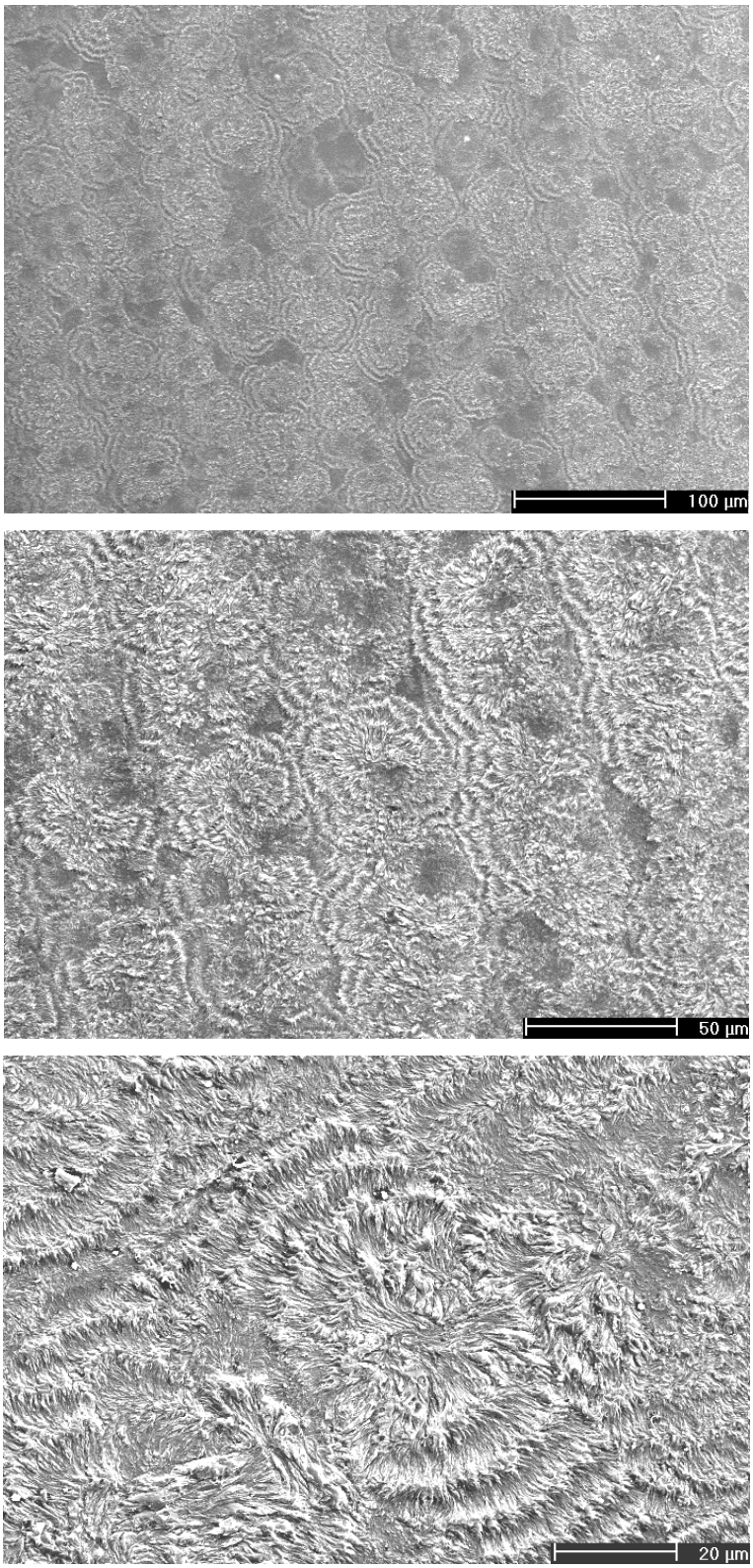
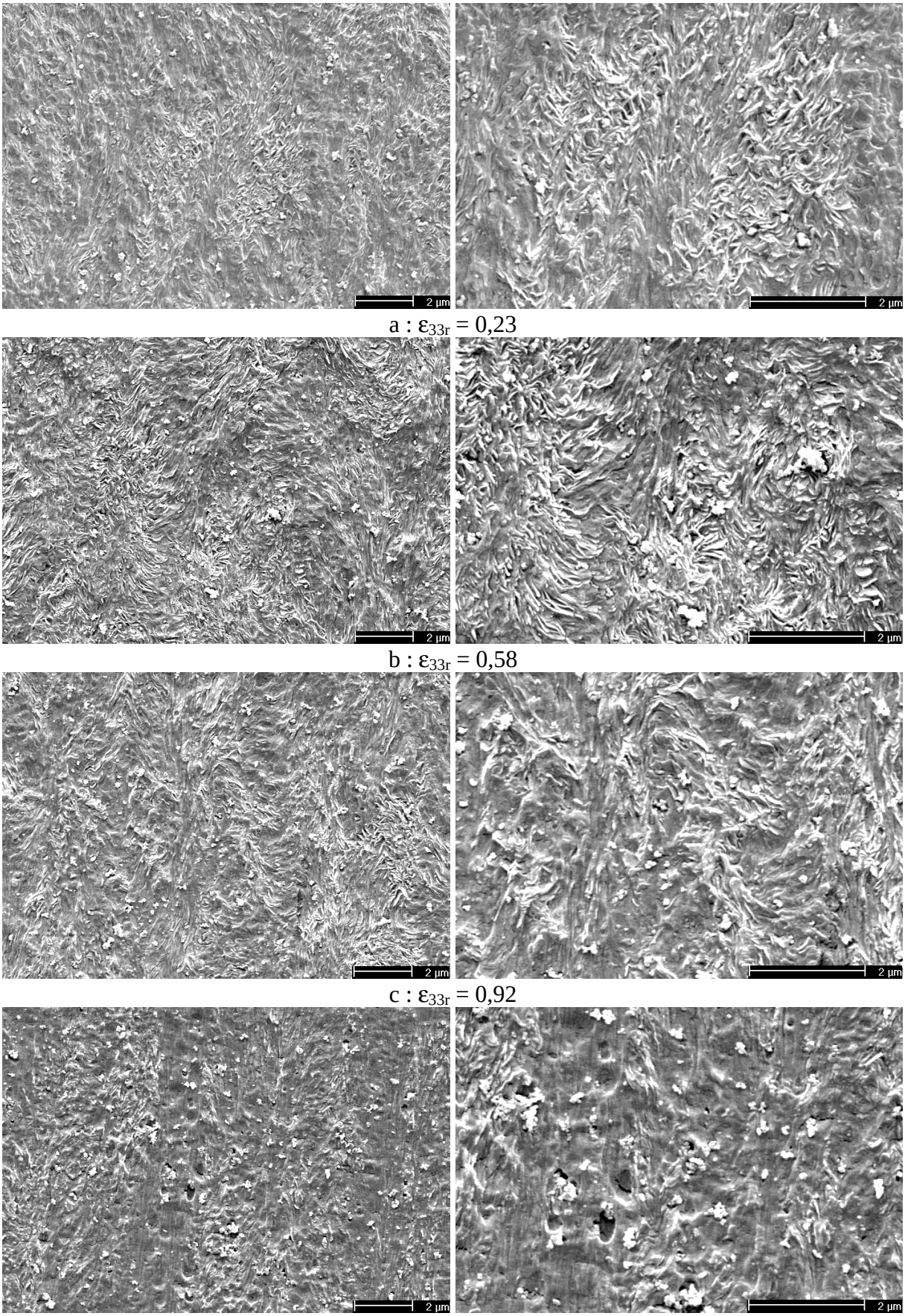


Figure A.6 : Morphologie du PE5 à l'état non déformé observée au MEB



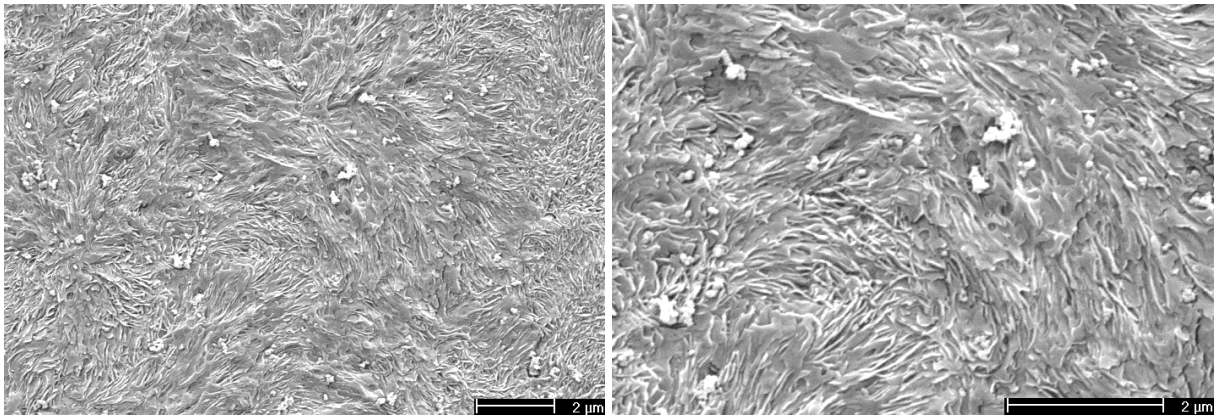
a : ε_{33r} = 0,23

b : ε_{33r} = 0,58

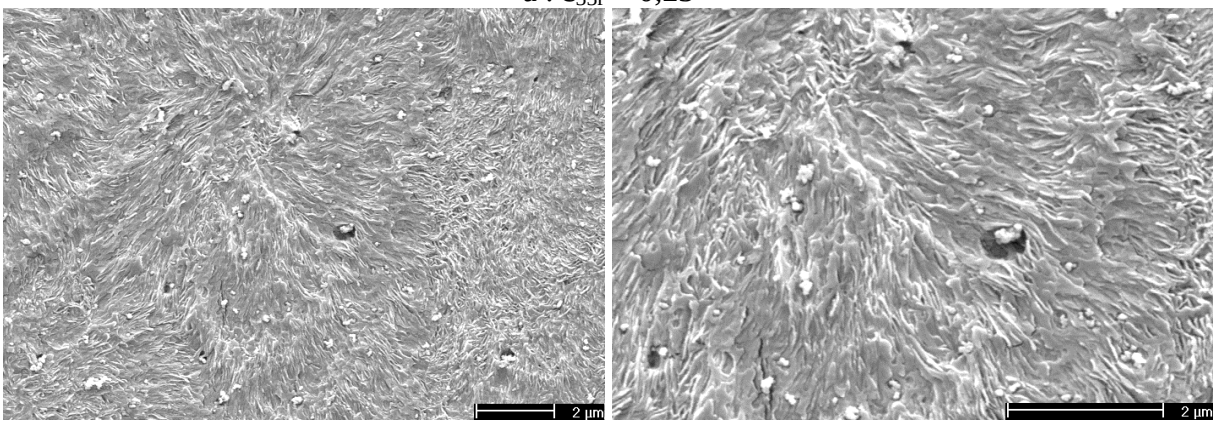
c : ε_{33r} = 0,92

d : ε_{33r} = 1,35

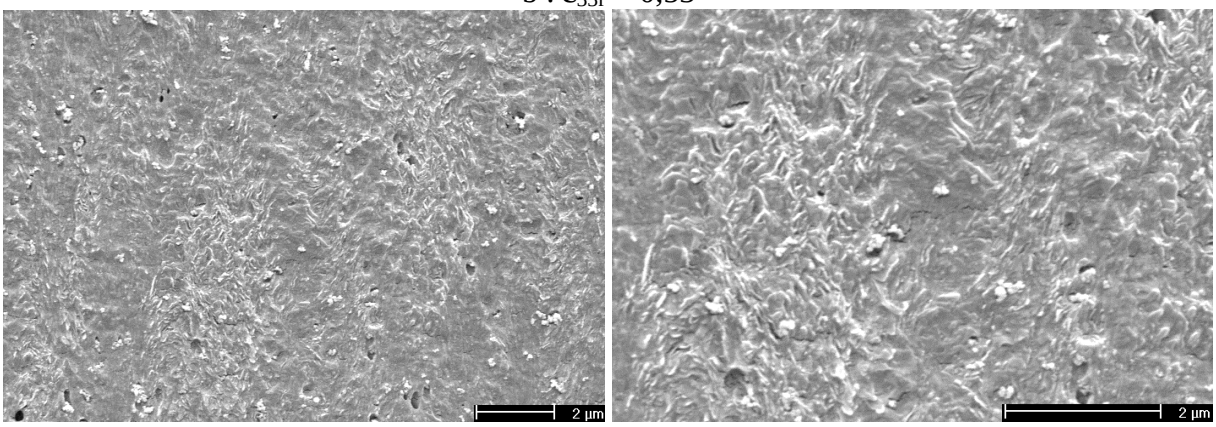
Figure A.7 : Evolution structurale du PE1 révélée chimiquement (axe de traction vertical)



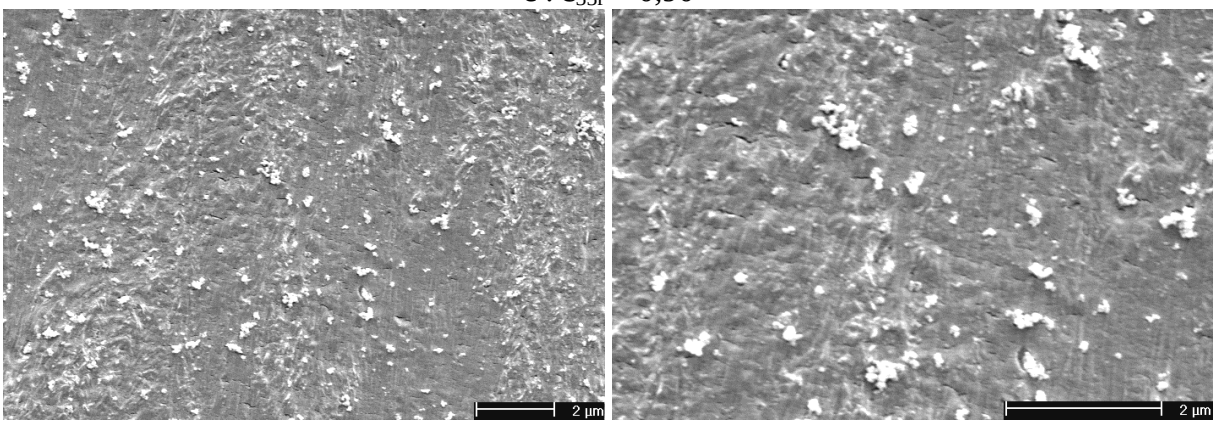
a : ε_{33r} = 0,23



b : ε_{33r} = 0,53

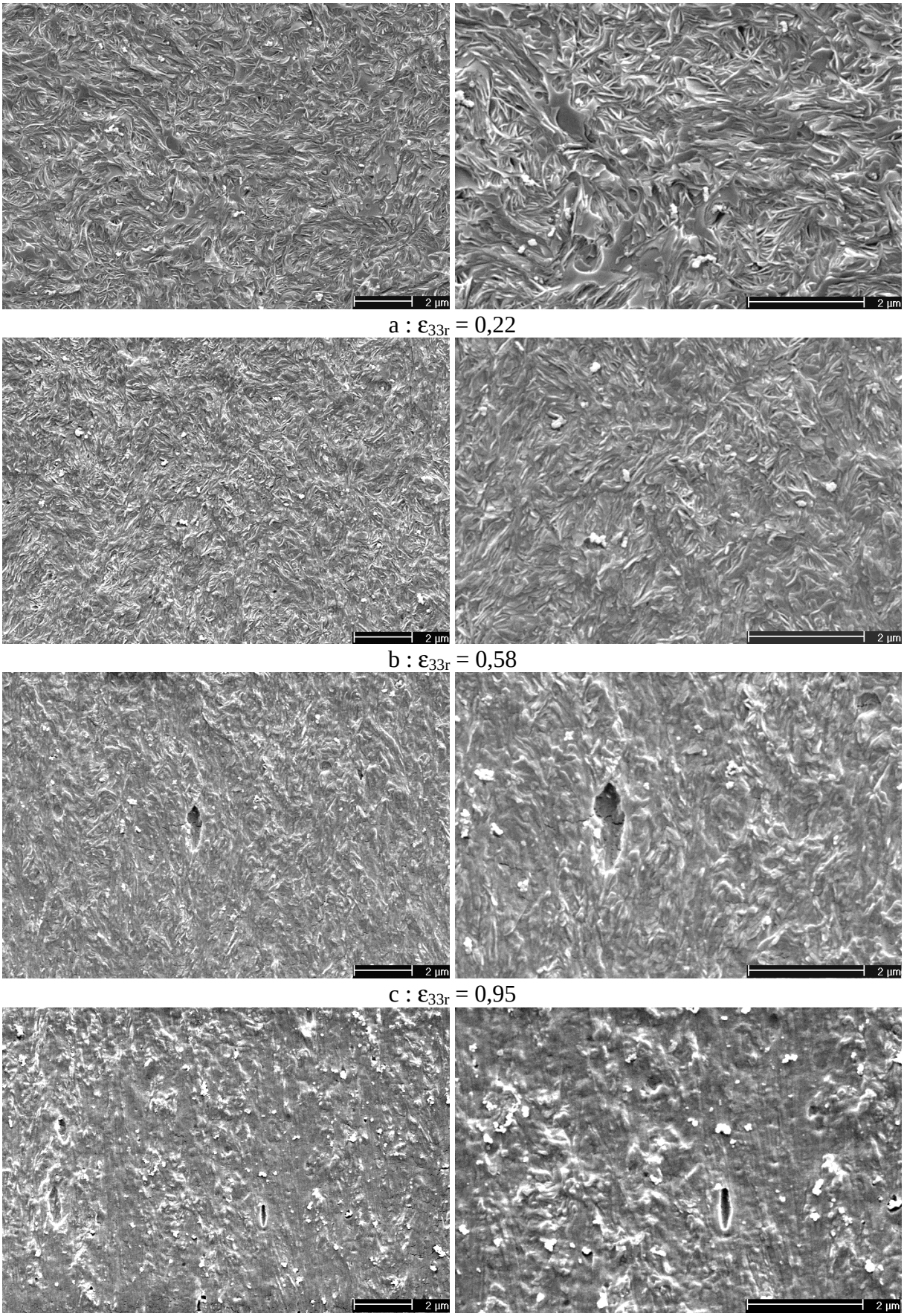


c : ε_{33r} = 0,90



d : ε_{33r} = 1,36

Figure A.8 : Evolution structurale du PE2 révélée chimiquement (axe de traction vertical)



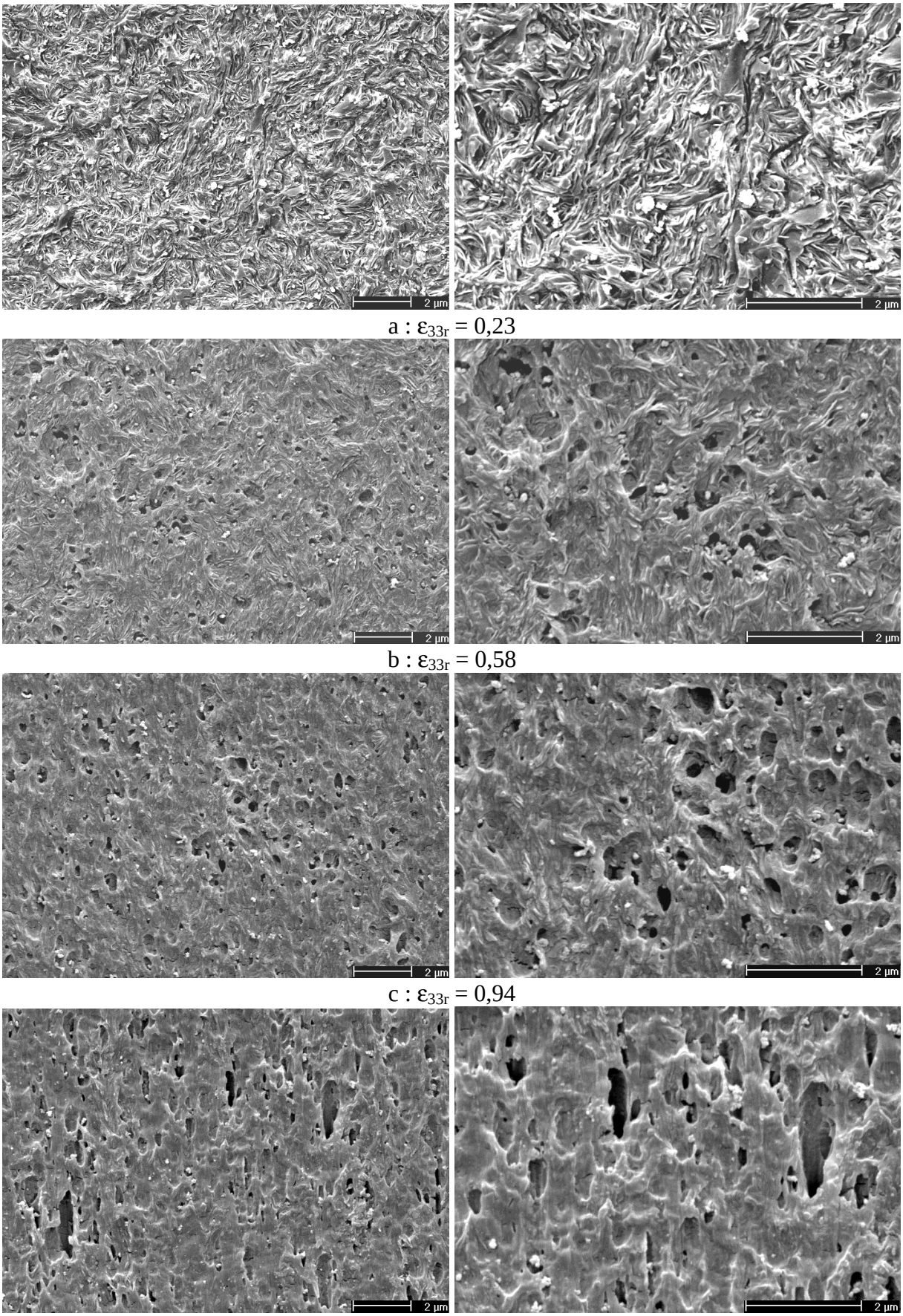
a : $\varepsilon_{33r} = 0,22$

b : $\varepsilon_{33r} = 0,58$

c : $\varepsilon_{33r} = 0,95$

d : $\varepsilon_{33r} = 1,39$

Figure A.9 : Evolution structurale du PE3 révélée chimiquement (axe de traction vertical)



a : ε_{33r} = 0,23

b : ε_{33r} = 0,58

c : ε_{33r} = 0,94

d : ε_{33r} = 1,4

Figure A.10 : Evolution structurale du PE4 révélée chimiquement (axe de traction vertical)

ANNEXE B : Simulation du fluage vrai

B.1 PROBLEMATIQUE

Le comportement en fluage à contrainte vraie des matériaux est déterminé en intégrant la loi de G'Sell et Jonas :

$$\dot{\varepsilon}_{33}(t) = f\left(t, \varepsilon_{33}(t)\right) \qquad \text{B-1}$$

$$\varepsilon_{33}(a) = \varepsilon_o \qquad \text{B-2}$$

Cette relation n'est pas intégrable directement, nous avons donc dû recourir à une méthode numérique. La méthode choisie est la méthode de Runge-Kutta (Poinsot (1994)) à l'ordre 3.

B.2 METHODE DE RUNGE-KUTTA

Soit l'équation différentielle suivante :

$$\begin{cases} \dot{y}(x) = f\left(x, y(x)\right) \\ y(a) = y_o \end{cases} \qquad \text{B-3}$$

On note h = xn + l - xn. L'algorithme de calcul de la méthode de Runge-Kutta s'écrit :

$$\begin{aligned} k1 &= f\left(xn, yn\right) \\ k2 &= f\left(xn + h/2, yn + \left(h.k1\right)/2\right) \\ k3 &= f\left(xn + h, yn + \left(-k1 + 2.k2\right)\right) \\ yn+1 &= yn + h.\left(k1 + 4.k2 + k3\right)/6 \end{aligned} \qquad \text{B-4}$$

Pour appliquer cette méthode numérique à la loi de comportement, nous avons mis l'équation de G'Sell et Jonas sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon}_{33}(t) = f\left(t, \varepsilon_{33}(t)\right) \\ \varepsilon_{33}(a) = \varepsilon_o \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \dot{\varepsilon}_{33}(t) = \left(\dfrac{\sigma}{K}\right)^{\frac{1}{m}} . e^{\frac{-h.\varepsilon_{33}(t)^n}{m}} . \dfrac{1}{\left(1 - e^{-w.\varepsilon_{33}(t)}\right)^{\frac{1}{m}}} \\ \varepsilon_{33}(0) = 0 \end{cases} \qquad \text{B-5}$$

B.3 PROGRAMME INFORMATIQUE

Nous utilisons un programme développé par Poinsot (1994) en langage BASIC couplé au logiciel Quick Basic 4.5 :

```
DECLARE SUB rk (x!, y!, h!, y2!, y1!, aa!, hd!, w!, m!, n!)
DECLARE FUNCTION f (xx, yy, aa, hd, w, m,n)          {partie déclaration}
DIM temps(500), eps(500)
```

```
CLS
INPUT "entrer la valeur de sigma (15 MPa par défaut)"; s
IF s = 0 THEN s = 15
a = 0
b = 100000
x = 0
y = 0
h = (b - a) * .0005                                  {Constantes et variables}
m = .054
n = 2
k = 27.3
hd = .493
w = 35
aa = (s / k) ^ (1 / m)
CLS
j = 1 / .0005
```

```
FOR i = 1 TO j
CALL rk(x, y, h, y2, y1, aa, hd, w, m,n)
x = x + h
```

```
IF y2 > .07 AND l = 0 THEN z = x
IF INT((i + 1) / 4) = (i + 1) / 4 AND y2 > .07 THEN
l = l + 1
temps(l) = x - z                                    {programme principal}
eps(l) = y2
LOCATE 16, 5, 1: PRINT "temps="; temps(l)
LOCATE 17, 5, 1: PRINT "eps="; eps(l)
END IF
y = y1
NEXT i
```

```
maxii% = INT(j / 4)
canal3$ = "temps"
canal4$ = "deformation vraie"
LOCATE 19, 35, 1: INPUT "nom de sauvegarde du fichier courbes"; nsimul$
ns$ = "d:\fred\these\" + nsimul$ + ".txt"

OPEN "O", #1, ns$
WRITE #1, coment2$                                  {enregistrement du fichier}
WRITE #1, maxii%
WRITE #1, canal3$, canal4$
FOR i% = 1 TO maxii%
WRITE #1, temps(i%), eps(i%)
NEXT i%
CLOSE
PLAY "L64 N84"
END
```

```
                                                    {loi de comportement}
FUNCTION f (xx, yy, aa, hd, w, m,n)
IF yy < .07 THEN f = aa * (1 / (EXP(hd * (yy ^ n)))) ^ (1 / m)
ELSE f = aa * (1 / (EXP(hd * (yy ^ n)))) ^ (1 / m) * (1 / (1 - EXP(-w * yy))) ^ (1 / m)
```

```
END FUNCTION
```

```
SUB rk (x, y, h, y2, y1, aa, hd, w, m,n)
xk1 = f(x, y, aa, hd, w, m,n)
h1 = .5 * h
x1 = x + h1
y1 = y + h1 * xk1
xk2 = f(x1, y1, aa, hd, w, m,n)                    {procédure Rune-Kutta}
y2 = y + h * xk2
x1 = x + h
y1 = y + h * (-xk1 + 2 * xk2)
xk3 = f(x1, y1, aa, hd, w, m,n)
y1 = y + h / 6 * (xk1 + 4 * xk2 + xk3)
```

```
END SUB
```

Dans ce programme, la loi de G'Sell et Jonas "inversée" ne peut être appliquée directement pour les petites déformations car le terme w correspondant au domaine viscoélastique diverge vers l'infini pour les déformations proches de 0. Ce terme a donc été négligé pour des déformations inférieures à 0,07.

ANNEXE C : Analyse d'image quantitative

C.1 Principe

Dans cette partie, nous exposons en détail le principe de l'analyse d'image réalisée avec les logiciels PAINT SHOP PRO et APHELION. Cette méthode a pour but la reconnaissance d'une forme sur une image et la quantification de celle-ci (position, dimensions, densité surfacique…). D'après Hazotte et al. (2002), cette méthode repose sur sept étapes : 1) la préparation de l'échantillon à observer, 2) l'observation, 3) la numérisation de l'image, 4) les transformations de l'image, 5) la binarisation, 6) les transformations sur l'image binaire et 7) les mesures.

Les étapes 1) et 2) doivent conduire à un contraste marqué et homogène entre le composant à analyser et son complémentaire. Si l'échantillon nécessite un polissage, celui-ci doit être soigné. L'attaque chimique doit être si possible évitée, à moins que celle-ci soit sélective et reproductible. Si l'observation est réalisée par microscopie, on choisira la technique la mieux adaptée en termes de contraste et d'homogénéité de ce dernier. Le grandissement utilisé sera un compromis entre précision et statistique des mesures.

L'étape 3) de numérisation possède plusieurs caractéristiques. On choisis le meilleur compromis entre temps de calcul, précision et statistique, en fonction de la taille des images en pixels. Il faut faire attention à la trame de discrétisation (forme du réseau de pixel) utilisée car celle-ci influe le post-traitement de l'image. La trame la plus répandue est la trame carrée de connexité 4. Si le nombre de côté de la trame augmente et si la connexité devient plus importante, la définition de l'image augmente, ce qui rend difficile l'élimination des petits artefacts ayant un contraste voisin du constituant à analyser. Les images possèdent en général 256 niveaux de gris ou de couleurs. On recherche la meilleur utilisation de la gamme des niveaux (distribution la plus large) afin de pouvoir séparer facilement les différents composants de l'image. Enfin, on privilégie les formats de fichier sans compression afin de ne pas perdre d'informations.

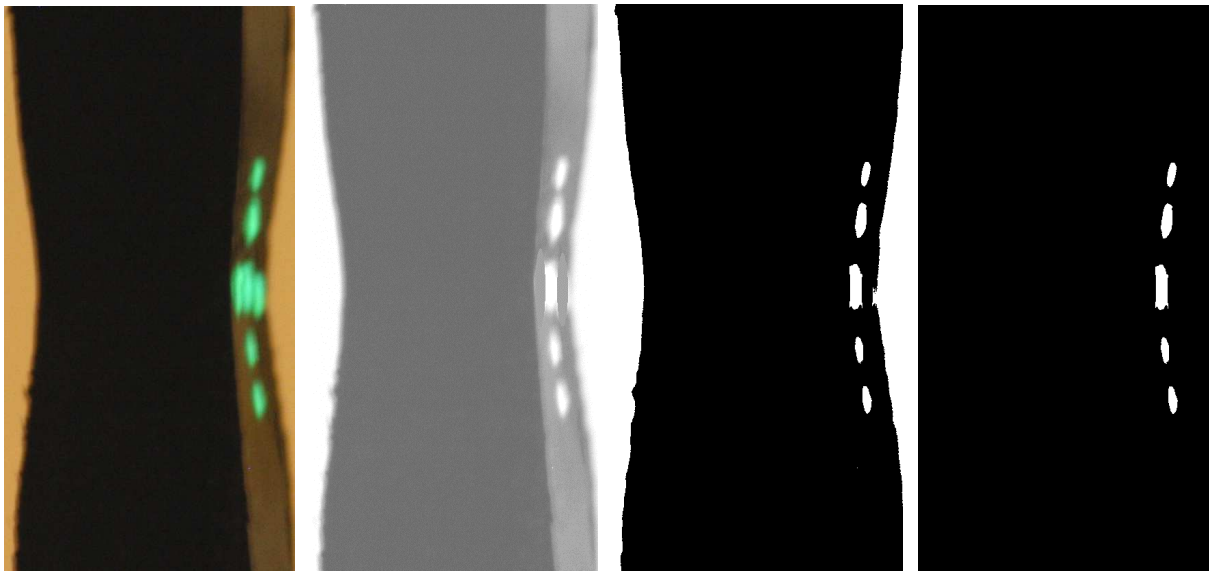
L'étape 4) consiste à éliminer le bruit et les détails inutiles de l'image et ce, en utilisant des filtres passe-hauts ou des filtres morphologiques. De plus, on cherche à rehausser le

contraste entre le constituant à étudier et le reste de l'image. Avant d'effectuer ces opérations, les images couleurs sont transformées en images de niveaux de gris. L'étape 5) est sans doute l'étape ayant la plus grande importance sur le résultat final. La binarisation est souvent manuelle mais il existe des algorithmes de seuillage automatique. Les transformations de l'image binaire (étape 6)) ont pour but d'éliminer les artefacts (bords de champ et petits objets) et de trier les objets sur des critères morphologiques (taille, forme). Enfin, la dernière étape (étape 7)) nous donne accès à la statistique des objets finaux (position du barycentre, dimensions, proportion, dispersion, anisotropie, forme).

Dans ce travail, nous utilisons l'analyse d'image quantitative pour calculer la position du barycentre des marqueurs fluorescents à partir de photographies d'éprouvettes prises lors d'un essai de traction (paragraphe V.1.1.2). De plus, on détermine la densité surfacique et les dimensions des cavités présentes sur la micrographie d'un échantillon déformé (paragraphes V.3.2.2 et VI.1.2).

C.2 Détermination du barycentre d'un système de marqueurs

Nous donnons l'évolution de l'image du profil d'une éprouvette à la figure C.1. Dans cette dernière, la photographie a est l'image de départ de l'analyse. Elle correspond à l'agrandissement de la région d'intérêt (les 7 marqueurs) présente sur une photographie numérique couleur de haute résolution (6 millions de pixels). Cette image caractérise les étapes 1) et 2). Ensuite, à l'aide du logiciel PAINT SHOP PRO, nous transformons l'image en 256 niveaux de gris et nous appliquons deux calques de forme elliptique sur les deux taches transverses pour ne pas qu'elles interviennent dans l'analyse (figure C.1-b, étapes 3) et 4)). Nous continuons l'analyse à l'aide d'APHELION avec lequel nous appliquons le programme représenté à la figure C.2. Dans cette suite d'opérations, nous binarisons manuellement l'image (figure C.1-c), puis nous éliminons les bords de champ et enfin, nous éliminons les objets de petite taille (étapes 5) et 6)). L'image finale obtenue ne contient que les constituants à analyser, c'est à dire les marqueurs (figure C.1-d), nous avons donc accès automatiquement aux caractéristiques géométriques des marqueurs (étape 7)).



a **b** **c** **d**

Figure C.1 : Evolution du traitement de l'image du profil d'une éprouvette

```
Sub main
  AphImgRead AphImgNew("pe404xbc"), "C:\users\Addiego\courbure\pe404xbc.tif"
  AphImgThreshold AphImg("pe404xbc"), AphImgNew("Image 0"), AphThreshold(0,125)
  AphImgNot AphImg("Image 0"), AphImgNew("Image 1")
  AphImgHoleFill AphImg("Image 0"), AphImgNew("Image 2"), AphNamedNgbGraph("2D 8-connected")
  AphImgNot AphImg("Image 2"), AphImgNew("Image 3")
  AphImgSubtract AphImg("Image 1"), AphImg("Image 3"), AphImgNew("Image 4")
  AphImgErode AphImg("Image 4"), AphImgNew("Image 5"), AphNamedSElement("Square",2)
  AphImgReconstruct AphImg("Image 4"), AphImg("Image 5"), AphImgNew("Image 6"),
AphNamedNgbGraph("2D 8-connected")
  AphImgLabelsObj AphImg("Image 6"), AphObjNew("ellipse")
  AphImgClustersObj AphImg("Image 6"), AphObjNew("ELLIPSE"), AphNamedNgbGraph("2D 8-connected")
  AphObjComputeMeasurements AphImg("Image 6"), AphObjNew("ELLIPSE"), AphMeasurementSet()
End Sub
```

Figure C.2 : Programme utilisé avec le logiciel APHELION
pour déterminer la position du barycentre des marqueurs

C.3 Détermination de la densité surfacique de cavité

La figure C.3 représente le programme utilisé dans APHELION pour déterminer la densité surfacique de cavité à partir de micrographie obtenue au microscope électronique à balayage. Dans ce listing, nous traitons 15 images par état de déformation que nous binarisons manuellement selon trois contrastes seuils. Les résultats sont ensuite introduits dans un tableau EXCEL afin de faciliter le post-traitement.

```
Sub main

  Dim Excel As Object
  Dim WkBook as Object
  Dim Sheet As Object
  Dim c As Object
  Dim Cell As Object
  Dim result() As Double

ExcelOpened = false
  On Error goto NoExcel

  Set Excel = CreateObject("excel.application")

  Excel.Visible = True
  Set WkBook = Excel.Workbooks
  WkBook.Add

  Set Sheet = Excel.ActiveSheet

  Set c = Sheet.Cells

  Set cell = c.Item(1,1)
  cell.value = "image"
  Set cell = c.Item(1,2)
  cell.value = "seuil 0"
  Set cell = c.Item(1,3)
  cell.value = "seuil 25"
  Set cell = c.Item(1,4)
  cell.value = "seuil 50"

for a = 1 to 105
          InImg = AphImgNew("Image 0")

    Dim f As String,s As String *100
    ChDir ("..\")

  Dim fdir$()
  ChDir ("c:\users\addiego\these\bse")
  FileList fdir$, "*.tif"
  If ArrayDims(fdir$) <> 0 Then
    results% = SelectBox("ouvrir une image","Sélectionner une image: ",fdir$)
    if -1 <> results% then
      f$ = fdir$(results%)
      MsgBox "Selected file: " + f$
    end if
  else    MsgBox "pas de fichiers tif"
  End If

          If f$ = "" Then
                  MsgBox "Aucun fichier sélectionné"
          Else
             AphImgRead InImg, f$
          End if

  AphImgSubCopy AphImg("Image 0"), AphImgNew("Image 1")

Set cell = c.Item(1+a,1)
```

```
cell.value = a

AphImgThreshold AphImg("Image 1"), AphImgNew("Image 2"), AphThreshold(0,0)
AphImgMoments AphImg("Image 2"), Result
j = result(2)

Set cell = c.Item(1+a,2)
            cell.value = j

AphImgThreshold AphImg("Image 1"), AphImgNew("Image 3"), AphThreshold(0,25)
AphImgMoments AphImg("Image 3"), Result
k = result(2)

Set cell = c.Item(1+a,3)
   cell.value = k

AphImgThreshold AphImg("Image 1"), AphImgNew("Image 4"), AphThreshold(0,50)
AphImgMoments AphImg("Image 4"), Result
l = result(2)

Set cell = c.Item(1+a,4)
   cell.value = l

AphImgFreeAll

next a

Sleep 5000

  Excel.Quit
  Set Excel = Nothing

 ExcelOpened = true
NoExcel:
  if ExcelOpened = false then
    MsgBox "Impossible de lancer excel"
  end if

End Sub
```

Références bibliographiques

A

Abo el Maaty M.I., Basset D.C., *On fold surface ordering and re-ordering during the crystallization of polyethylene from the melt*, Polymer, 42, (2001), 4957-4963

Aboulfaraj M., G'Sell C., Ulrich B., Dahoun A., *Insitu observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope*, Polymer, 36, (1995), 731-742

Ahmad Fuad M.Y., Ismail Z., Moh S.L., *Determination of black content in HDPE – purge gaz buoyancy effect*, Thermochimica Acta, 298, (1997), 115-118

Allison S.W., Ward I.M., *The cold-drawing of polyethylene terephtalate*, British Journal of Applied Physics, 18, (1967), 1151-1164

Aly Helal N., *Etude et simulation du développement de la striction dans le polyéthylène à haute densité*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (1982)

Amoedo J., Lee D., *Modeling the uniaxial rate and temperature dependent behavior of amorphous and semicrystalline polymers*, Polymer Engineering and Science, 32, (1992), 1055-1065

Amornsakchai T., Olley R.H., Basset D.C., Al-hussein M.O.M, Unwin A.P., Ward I.M., *On the influence of initial morphology on the internal structure of highly drawn polyethylene*, Polymer, 41, (2000), 8291-8298

Andrews J.M., Ward I.M., *The cold-drawing of high-density polyethylene*, Journal of Materials Science, 5, (1970), 411-417

Arends C.B., *Multiphase toughening of plastics*, Polymer toughening, Edited by Arends C.B., Marcel Dekker, New York, (1996), 61-84

Argon A.S., Hannoosh J.G., *Initiation of crazes in polystyrene*, Philosophical Magazine, 36, (1977), 1195-1216

Arridge R.G.C., *Mechanics of polymer*, Oxford University Press, Oxford, Great Britain, (1975)

Audureau J., *Synthèse industrielle des polyéthylènes*, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Edition Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP), vol. 4, (1982), 1-58

B

Bai S.L., Wang M., *Plastic damage mechanisms of polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends under cyclic tension*, Polymer, 44, (2003), 6537-6547

Balta-Calleja F.J., Peterlin A., *Plastic deformation of polypropylene. VI. Mechanism and properties*, Journal of Macromolecular Science-Physics, B4(3), (1970), 519-540

Bartczak Z., Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E., *On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers*, Polymer, 37, (1996), 2113-2123

Bay S.L., Wang M., *Plastic damage mechanisms of polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends under cyclic tension*, Polymer, 44, (2003), 6537-6547

Benham P.P., McCammond D., *Studies of creep and contraction ratio in thermoplastics*, Plastics and Polymers, (1971), 130-136

Bicerano J., Seitz J.T., *Molecular origins of toughness in polymers*, Polymer toughening, Edited by Arends C.B., Marcel Dekker, New York, (1996), 1-59

Boyce M.C., Arruda E.M., *An experimental and analytical investigation of the large compressive and tensile response of glassy polymers*, Polymer Engineering and Science, 30, (1990), 1288-1298

Breedon J.E., Jackson J.F., Marcinkowski M.J., Taylor Jun M.E., *Study of polyethylene spherulites using scanning electron microscopy*, Journal of Materials Science, 8, (1973), 1071-1082

Bridgman P.W., *Studies in large plastic flow and fracture*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, (1964)

Brooks N.W.J., Duckett R.A., Ward I.M., *Effects of crystallinity and stress state on the yield strain of polyethylene*, Polymer, 40, (1999), 7367-7372

Brooks N.W., Ghazali M., Duckett R.A., Unwin A.P., Ward I.M., *Effects of morphology on the yield stress of polyethylene*, Polymer, 40, (1999), 821-825

Brough I., Haward R.N., Healey G., Wood A., *Scanning electron micrographs of high density polyethylene fracture surfaces*, Polymer, 45, (2004), 3115-3123

Brown N., *Yield behavior of polymers*, Failure of plastics, Edited by Brostow W. and Corneliussen R.D., Hanser Publishers, Munich, Germany, (1976), 98-118

Bubeck R.A., *Structure-properties relationships in metallocene polyethylenes*, Materials Science and Engineering, R 39, (2002); 1-28

Bucknall C.B., Clayton D., *Rubber-Toughening of plastics, part 1: Creep mechanisms in HIPS*, Journal of Materials Science, 7, (1972), 202-210

Bucknall C.B., Clayton D., Keast W.E., *Rubber-Toughening of plastics, part 2: Creep mechanisms in HIPS/PPO blends*, Journal of Materials Science, 7, (1972), 1443-1453

Butler M.F., Donald A.M., *A real-time simultaneous small- and wide-angle X-ray scatterong study of in situ polyethylene deformation at elevated temperatures*, Macromolecules, 31, (1998), 6234-6249

Butler M.F., Donald A.M., *Deformation of spherulitic polyethylene thin films*, Journal of Materials Science, 32, (1997), 3675-3685

Butler M.F., Donald A.M., Bras W., Mant G.R., Derbyshire G.E., Ryan A.J., *A real time simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of in-situ deformation if isotropic polyethylene*, Macromolecules, 28, (1995), 6283-6293

Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J., *Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: 1. Cold drawing of ethylene-a-olefin copolymers*, Polymer, 38, (1997), 5521-5538

Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J., *Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: 2. cold drawing of linear polyethylene*, Polymer, 39, (1998), 39-52

C

Cangemi L., Elkoun S., G'Sell C., Meinon Y., *Volume strain changes of plasticized poly(vinylidene fluoride) during tensile and creep tests*, Journal of Applied Polymer Science, 91, (2004), 1784-1791

Carrega M., Agassant J.F., Biron M., Clozza C., Duval C., Haudin J.M., Houdret C., Machon J.P., Queslel J.P., Seguela B., Villoutreix G., Wirth R., *Matériaux industriels – Matériaux polymères*, Dunod, Paris, France, (2000)

Castagnet S., *Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux*, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Science des Matériaux, (1998)

Castagnet S., Gacougnolle J.L., Dang P., *Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF)*, Materials Science and Engineering, A276, (2000), 152-159

Cessna L.C., *Dilatometric studies of polymers undergoing high and low rate tensile deformation*, Polymer Engineering and Science, 14, (1974), 696-701

Che M., Grellmann W., Seidler S., *Crack resistance behavior of polyvinylchloride*, Journal of Applied Polymer Science, 64, (1996), 1079-1090

Cherry B.W., Hin T.S., *Stress whitening in polyethylene*, Polymer, 22, (1981), 1610-1612

Chiver R.A., Barham P.J., Martinez-Salazar J., *A new look at the crystallization of Polyethylene. Part II : Crystallization from the melt at low supercooling*, Journal of Polymer Science, 20, (1982), 1717-1732

Corneliussen R., Peterlin A., *The influence of temperature on the plastic deformation of polyethylene*, Die Makromolekulare Chemie, 105, (1967), 193-203

Coumans W.J., Heikens D., *Dilatometer for use in tensile tests*, Polymer, 21, (1980), 957-961

Crist B., *Yielding of semicrystalline polyethylene: a quantitative dislocation model*, Polymer Communications, 30, (1988), 69-71

D - E

Dahoun A., *Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et génie des Matériaux, (1992)

Dahoun A., *Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement plastique des polymères solides*, Habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2004)

Dasari A. and Misra R.D.K., *Microscopic aspects of surface deformation and fracture of high density polyethylene*, Materials Science and Engineering, A367, (2004), 248 260

Debes J., Berger B., *Elaboration d'un logiciel d'utilisation pour la mesure de densité*, Projet personnel, Ecole des Mines de Nancy, (1989)

De Gennes P.G., *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University, New York, (1979)

Delesse A., *Procédé mécanique : pour déterminer la composition des roches*, Annales des Mines, 13, (1848), 379-388

Delin M., Rychwalski R.W., Kubat J., Kubat M.J., Bertilsson H., Klason C., *Volume changes during flow of solid polymers*, Journal of Non-crystalline Solids, 172-174, (1994), 779-785

Dlubek G., Stejny J., Lupke T., Bamford D., Petters K., Hubner C., Alam M.A., Hill M.J., *Free-volume variation in polyethylenes of different crystallinities : positron lifetime, density and X-ray studies*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 40, (2002), 65-81

Döll W., *Optical interference measurement and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones*, Advances in polymer Science, Crazing in polymers, 52/53, Edited by Kausch, H.H., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, (1983), 105-168

Duran R., McKenna G.B., *A torsional dilatometer for volume change measurements on deformed glasses: Instrument description and measurements on equilibrated glasses*, Journal of Rheology, 34, (1990), 813-839

Escaig B., *Kinetics and thermodynamics of plastic flow in polymeric glasses*, Plastic deformation of amorphous and semi crystalline material, edited by Escaig B. and G'Sell C., Les Editions de Physique, Les Ulis, France, (1982), 187-225

Escaig B., Lefebvre J.M., *Thermodynamic and kinetic analysis of non-elastic deformation in polymeric glasses*, Revue de Physique Appliquée, 13, (1978), 285-292

F

Ferreiro V., Pennec Y., Séguéla R., Coulon G., *Shear banding in polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy*, Polymer, 41, (2000), 1561-1569

Ferry J.D., *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley and Sons, New York, (1961)

Fischer E.W., Goddar H., Schmidt G.F., *Determination of Degree of Crystallinity of drawn polymers by means of density measurements*, Journal of Polymer Science: Part A-2, 7, (1969), 37-45

Fond C., G'Sell C., *Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés*, Mécanique et Industries, 3, (2002), 431-438

François P., Gaucher V., Séguéla R., *Local-scale analysis of the longitudinal strains in strongly necking materilas by means of video-controlled extensometry*, Journal of Physics: Condensed Matter, 6, (1994), 8959-8968

Frank O., Lehmann J., *Determination of various deformation processes in impact-modified PMMA at strain rates up to 10^5 %/min.*, Colloid and Polymer Science, 264, (1986), 473-481

Friedrich K., *Analysis of crack propagation in isotactic polypropylene with different morphology*, Progress Colloid and Polymer Science, 64, (1978), 103-112

Friedrich K., *Strength and fracture of crystalline isotactic polypropylene and the effect of molecular and morphological parameters*, Progress Colloid and Polymer Science, 66, (1979), 299-309

Friedrich K., *Crazes and Shear bands in semi-crystalline thermoplastics*, Advances in Polymer Science, Crazing in polymers, 52/53, Edited by Kausch H.H., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, (1983), 225-274

Fu Q., Men Y., Strobl G., *Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology*, Polymer, 44, (2003), 1927-1933

G

Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E., *Deconvolution of X-ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxial extension of bulk nylon 6*, Macromolecules, 24, (1991), 3945-3952

Galeski A., Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., *Morphological Alterations during texture-producing plastic plane strain compression of high-density polyethylene*, Macromolecules, 25, (1992), 5705-5718

Gaucher-Miri V., *Etude de la plasticité des polyéthylènes en traction uniaxiale*, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Science des Matériaux, (1995)

Gaucher-Miri V., Depecker C., Séguéla R., *Reversiblestrain-induced order in the amorphous phase of a low-density ehylene/butene copolymer*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 35, (1997), 2151-2159

Gaucher-Miri V., Séguéla R., *Tensile yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidences of two thermally activated processes*, Macromolecules, 30, (1997), 1158-1167

Gedde U.W., Jansson J.F., *An anomaly in the necking behavior of polyethylene*, Polymer Engineering and Science, 19, (1979), 77-81

Ghijsels A., Waals F., *Differential scanning calorimetry: a powerful tool for the characterization of thermoplastics*, Polymer Testing, 1, (1980), 149-160

Glenz W., Morosoff N., Peterlin A., *Density of drawn polyethylene*, Polymer Letters, 9, (1971), 211-217

Glenz W., Peterlin A., *Infrared studies of drawn polyethylene. Part 1: Changes in orientation and conformation of highly drawn linear polyethylene*, Plastic Deformation of Polymers, Edited by Peterlin A., Marcel Dekker, New York, (1971), 13-29

Gloaguen J.M., Lefebvre J.M., *Plastic deformation behaviour of thermoplasstic/clay nanocomposites*, Polymer, 42, (2001), 5841-5847

Goudemand N., *Speckle interferometry 3D-3D: Optical device for measuring complex structure*, International Conference on Experimental Mechanics ICEM 12, Bari, Italy, 29 August – 2 September, (2004)

G'Sell C., Dahoun A., *Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation*, Materials Science and Engineering, A175, (1994), 183-199

G'Sell C., Dahoun A., Favier V., Hiver J.M., Philippe M.J., Canova G.R., *Microstructure transformation and stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation*, Polymer Engineering and Science, 37, (1997), 1702-1711

G'Sell C., Dahoun A., Hiver J.M., Poinsot C., *Creep and yield behaviour of semi-crystalline polyethylene in uniaxial tension*, IUTAM symposium on micromechanics of plasticity and damage in multiphase materials, Sevres, France, 29 August – 1 September, (1995)

G'Sell C., Hiver J.M., *Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes*, Brevet français déposé à l'INPL (Vandoeuvre, France) le 23 Avril 2001 sous le numéro 010542100

G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun A., *Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking*, International Journal of Solids and Structures, 39, (2002), 3857-3872

G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun A., Souahi A., *Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point*, Journal of Materials Science, 27, (1992), 5031-5039

G'Sell C., Jonas J.J., *Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate*, Journal of Materials Science, 14, (1979), 583-591

H

Hall I.H., *The effect of strain rate on the stress-strain curve of oriented polymers. I. Presentation of experimental results*, Journal of Applied Polymer Science, 12, (1967), 731-738

Haudin J.M., *Etude quantitative des textures cristallines dans les polymères, II – Détermination expérimentale des fonctions d'orientation au moyen de la diffraction des rayons X*, Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1977)

Haudin J.M., *Plastic deformation of semi-crystalline polymers*, Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials, Edited by Escaig B. and G'Sell C., Les Editions de Physique, Les Ulis, France, (1982), 291-311

Haudin J.M., *Structure et morphologie des polymères semi-cristallins*, Introduction à la mécanique des polymères, Edité par G'Sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, (1995), 97-115

Haudin J.M., G'Sell C., *Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins*, Introduction à la mécanique des polymères, Edité par G'Sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, (1995), 251-273

Hay I.L., Keller A., *Polymer deformation in terms of spherulites*, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 204, (1965), 43-74

Hazotte A., Laruelle C., Fundenberger J.J., *Traitement d'images et contrôle*, Cours de l'Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux (E.D. 409), INPL, Vandoeuvre, France, (2002)

Heikens D., Sjoerdsma S.D., Coumans W.J., *A mathematical relation between volume strain, elongational strain and stress in homogeneous deformation*, Journal of Materials Science, 16, (1981), 429-432

Hert M., *Propriétés physiques et mécaniques des polyéthylènes*, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Edition Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP), vol. 4, (1982), 59-100

Hilliard J.E., *Quantitative microscopy, part 3: Measurement of volume in volume*, MacGraw-Hill Book Company, edited by R.T. DeHoff and F.N. Rhines, (1968)

Hillmansen S., Hobeika S., Haward R.N., Leevers P.S., *The effect of strain rate, temperature, and molecular mass on the tensile deformation of polyethylene*, Polymer Engineering and Science, 40, (2000), 481-488

Hiver J.M., Etienne J., G'Sell C., *Mesure de l'endommagement plastique dans une striction par un système d'analyse d'image*, Actes du Colloque National "Photomécanique 2001, Etude du comportement des matériaux et des structures", Poitiers, France, 24-26 avril 2001, Edité par Com'Science, Poitiers, France, (2001), 135-142

Hobeika S., Men Y., Strobl G., *Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate)*, Macromolecules, 33, (2000), 1827-1833

Hughes D.J., Mahendrasingam A., Oatway W.B., Heeley E.L., Martin C., Fuller W., *A simultaneous SAXS/WAXS and stress-strain study of polyethylene deformation at high strain rates*, Polymer, 38, (1997), 6427-6430

I - J - K

Jeanromain J.M., *Détermination de la variation volumique au cours de la déformation plastique des polymères amorphes sollicités en traction uniaxiale*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Science et Ingénierie des Matériaux, (2005)

Kakudo M., Kasai N., *X-ray diffraction by polymers*, Kodansha Scientific Books (Tokyo, Japan) and Elsevier Publishing Company (Amsterdam, The Netherlands ; New York, USA), (1972)

Kaufman W.E., Schultz J.M., *Lamellar and interlamellar structure in melt-crystallized polyethylene*, Journal of Materials Science, 8, (1973), 41-46

Kausch H.H., *Polymer fracture*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, (1978)

Knight G.W., *Polyethylene*, Polymer toughening, Edited by Arends C.B., Marcel Dekker, New York, (1996), 189-235

Kramer E.J., *Microscopic and molecular fundamentals of crazing*, Advances in Polymer Science, Crazing in polymers, 52/53, Edited by Kausch H.H., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, (1983), 1-56

Kramer E.J., Berger L.L., *Craze growth and fracture*, Advances in Polymer Science, Crazing in polymers, 91/92, Edited by Kausch H.H., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, (1990), 1-68

L

Lagattu F., Brillaud J., Lafarie-Frenot M.C., *High strain gradient measurements by using digital image correlation technique*, Materials Characterization, 53, (2004), 17-28

Lemaitre J., *A course on damage mechanics*, Edition Springer, Berlin, Germany, (1996)

Leung W.P., Choy C.L., Zongneng Q., Renje W., *Mechanical anisotropy in oriented linear polyethylene of various crystallinities*, Journal of Applied Polymer Science, 36, (1988), 1305-1324

Lin L., Argon A.S., *Structure and plastic deformation of polyethylene*, Journal of Materials Science, 29, (1994), 294-323

Lotz B., Cheng S.Z.D., *A critical assessment of unbalanced surface stresses as the mechanical origin of twisting and scrolling of polymer crystals*, Polymer, 46, (2005), 577-610

Lu X., Qian R., Brown N., *The effect of crystallinity on fracture and yielding of polyethylenes*, Polymer, 36, (1995), 4239-4244

Luo W.B., Yang T.Q., Wang X.Y., *Time-dependante craze zone growth at a crack tip in polymer solids*, Polymer, 45, (2004), 3519-3525

Lyons J.S., Liu J., Sutton M.A., *High-temperature deformation measurements using digital image correlation*, Experimental Mechanics, 36, (1996), 64-70

M

Mallon P.J., McCammond D., Benham P.P., *Strain ratio and volume change during tension and compression creep of thermoplastics*, Polymer Engineering and Science, 12, (1972), 420-424

Meddad A., Fisa B., *Stress-strain behavior and tensile dilatometry of glass bead-filled polypropylene and polyamide 6*, Journal of Applied Polymer Science, 64, (1996), 653-665

Meinel G., Peterlin A., *Plastic deformation of polyethylene II. Change of mechanical properties during drawing*, Journal of Polymer Science: Part A-2, 9, (1971), 67-83

Miller R.L., *Crystallographic data for various polymers*, Polymer Handbook, Third Edition, Edited by Brandrup J. and Immergut E.H., John Wiley and Sons, New York, (1989), VI1-VI171

Monasse B., *Les théories de la cristallisation des polymères*, Annales de chimie Science des Matériaux, 15, (1990), 173-220

Murphy N.S., Minor H., Bednarczyk C., Krimm S., *Structure of the amorphous phase in oriented polymers*, Macromolecules, 26, (1993), 1712-1721

N - O

Nakayama K., Kanetsuna H., *Hydrostatic extrusion of solid polymers*, Journal of Materials Science, 10, (1975), 1105-1118

Naqui S.I., Robinson I.M., *Review tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites*, Journal of Materials Science, 28, (1993), 1421-1429

Nitta K.H., Takayanagi M., *Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 37, (1999), 357-368

Nitta K.H., Takayanagi M., *Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 38, (2000), 1037-1044

Norton D.R., Keller A., *On the morphology of blends of linerar and branched polyethylene*, Journal of Materials Science, 19, (1984), 447-456

Olley R.H., Basset D.C., *An improved permanganic etchant for polyoefines*, Polymer, 23, (1982), 1707-1710

Olley R.H., Hodge A.M., Basset D.C., *A permenganic Etchant for Polyoefines*, Journal of Polymer Science, 17, (1979), 627-643

P

Pampillo C.A., Davis L.A., *Volume change during deformation and pressure dependence of yield stress*, Journal of Applied Physics, 42, (1971), 4674-4679

Patel D., Basset D.C., *On the formation of S-profiled lamellae in polyethylene and the genesis of banded spherulites*, Polymer, 43, (2002), 3795-3802

Pegoretti A., Ashkar M., Migliaresi C., Marom G., *Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites*, Composites Science and Technology, 60, (2000), 1181-1189

Perez J., *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Technique et documentation – Lavoisier, Paris, France, (1992)

Peterlin A., *Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene*, Journal of Materials Science, 6, (1971), 490-508

Peterlin A., Balta-Calleja F.J., *Diffraction studies of plastically deformed polyethylene*, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 242, (1970), 1093-1102

Petermann J., Gleiter H., *Plastic deformation of polyethylene crystals by dislocation motion*, Journal of Materials Science, 8, (1973), 673-675

Petermann J., Schultz J.M., *Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene*, Journal of Materials Science, 13, (1978), 50-54

Peterson J.M., *Peierls stress for screw dislocations in polyethylene*, Journal of Applied Physics, 39, (1968), 4920-4929

Pixa R., Le Dû V., Wippler C., *Dilatometric study of deformation induced volume increase and recovery in rigid PVC*, Colloid and Polymer Science, 266, (1988), 913-920

Poinsot C., *Etude du comportement plastique du polyéthylène en fluage*, D.E.A, Ecole Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy, (1994)

Powers J.M., Caddell R.M., *The macroscopic volume changes of selected polymers subjected to uniform tensile deformation*, Polymer Engineering and Science, 12, (1972), 432-436

Predecki P., Thornton A.W., *Observations of deformation in spherulitic polyethylene*, Journal of Applied Physics, 41, (1970), 4342-4346

Pukanszky B., Van Es M., Maurer F.H.J., Voros G., *Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements*, Journal of Materials Science, 29, (1994), 2350-2358

Q - R

Quatravaux T., Elkoun S., G'Sell C., Cangemi L., Meimon Y., *Experimental characterization of the volume strain of poly(vinylidene fluoride) in the region of homogeneous plastic deformation*, Journal of Polymer Science, 40, (2002), 2516-2522

Ramsteiner F., *Fluid dilatometer to measure the volume change of polymeric materials during tensile tests*, Polymer Testing, 15, (1996), 401-405

Rasburn J., Klein P.G., Ward I.M., *The influence of short-chain branching on the creep behavior of oriented polyethylene, and its effect on the efficiency of crosslinking by electron irradiation*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 32, (1994), 1329-1338

Rault J., *Les polymères solides*, Edition CEPADUES, Toulouse, France, (2002)

Reed P.E., Zhao G.Q., *Structural deformation in polyethylene during cold-drawing*, Journal of Materials Science, 17, (1982), 3327-3335

Ritchie S.J.K., *A model for the large-strain deformation of polyethylene*, Journal of Materials Science, 35, (2000), 5829-5837

Rodriguez F., *Principes of polymer systems*, Mc Graw-Hill Chemical Engineering Serie, Washington, (1982)

S - T

Salazar M.J., Ortega J.C.G., Calleja F.J.B., *On the separation of crystalline and diffuse X-ray scattering in semicrystalline polymers*, Anales de fisica, 73, (1977), 244-247

Schirrer R., *Les craquelures dans les polymères*, Introduction à la mécanique des polymères, Edité par G'Sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, (1995), 395-411

Schrauwen B., *Deformation and failure of semi-crystalline polymer systems*, Edited by Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, the Netherlands, (2003)

Schultz J., *Polymer Materials Science*, Prentice-Hill, Englewood Cliffs, New Jersey, (1974)

Séguéla R., Gaucher-Miri V., Elkoun S., *Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers, Part 1. Homogeneous crystal slip and molecular mobility*, Journal of Materials Science, 33, (1998), 1273-1279

Seto T., Hara T., Tanaka K., *Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene*, Japanese Journal of Applied Physics, 7, (1968), 31-42

Sinien L., Lin Y., Xiaoguang Z., Zongneng Q., *Microdamage and interfacial adhesion in glass bead-filled high-density polyethylene*, Journal of Materials Science, 27, (1992), 4633-4638

Sirotkin R.O., Brooks N.W., *The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution*, Polymer, 42, (2001), 9801-9808

Slangen P., Corn S., Gautier B., Ienny P., *Phase shifting speckle interferometry and digital image correlation: comparison of their application to mechanical measurements*, International Conference on Experimental Mechanics ICEM 12, Bari, Italy, 29 August – 2 September, (2004)

Smigielski P., *Interférométrie de speckle*, Techniques de l'Ingénieur, Mesures mécaniques et dimensionnelles, R6 331, (2001), 1-10

Spitzig W.A., Richmond O., *Effect of hydrostatic pressure on the deformation behavior of polyethylene and polycarbonate in tension and in compression*, Polymer Engineering and Science, 19, (1979), 1129-1139

Tang H.I., Hiltner A., Baer E., *Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion, Part III: Mechanical properties and deformation mechanisms*, Polymer Engineering and Science, 27, (1987), 876-886

Tijssen M.G.A, Van der Giessen E., Sluysa L. J., *Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing*, International Journal of Solids and Structures, 37, (2000), 7307-7327

Trotignon J.P., Verdu J., Dobracginsky A., Piperaud M., *Précis de matières plastiques*, Edition Nathan, Paris, France, (1996)

Tsubakihara S., Nakamura A., Yasuniwa M., *Hexagonal phase of polyethylen fibers under high pressure*, Polymer Journal, 23, (1991), 1317-1324

Turner-Jones A., *The triclinic crystal form of polymethylenes and polyethylenes*, Journal of Polymer Science, 62, (1968), 53-56

U – V - W

Ungar G., *X-ray studies using synchrotron radiation*, Characterization of solid polymers, Edited by S.J. Spells, Chapman and Hall, London, Great Britain, (1994), 102-112

Van Krevelen D.W., Hoftyzer P.J., *Properties of polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, (1976)

Van Prooijen M., Jorch H.H., Stevens J.R., Rudin A., *Positron annihilation behavior of polyethylene*, Polymer, 40, (1999), 5111-5117

Van Dommelen J.A.W., Parks D.M., Boyce M.C., Brekelmans W.A.M., Baaijens F.P.T., *Micromechanical modeling of intraspherulitic deformation of semicrystalline polymers*, Polymer, 44, (2003), 6089-6101

Verdu J., *Elasticité caoutchoutique*, Introduction à la mécanique des polymères, Edité par G'Sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, (1995), 191-207

Vincent P.I., *The necking and cold-drawing of rigid plastics*, Polymer, 1, (1960), 7-19

Wade Adams W., Yang D., Thomas E.L., *Direct visualization of microstructural deformation processes in polyethylene*, Journal of Materials Science, 21, (1986), 2239-2253

Ward I.M., *Mechanical properties of solid polymers*, John Wiley & Sons, London, Great Britain, (1971)

Wattrisse B., Chrysochoos A., Muracciole J.M., Némoz-Gaillard M., *Analysis of strain localization during tensile tests by digital image correlation*, Experimental Mechanics, 41, (2001), 29-39

Whitney W., Andrews R.D., *Yielding of glassy polymers: Volume effects*, Journal of Polymer Science: Part C, 16, (1967), 2981-2990

Wu J.B.C., Brown N., *The effect of specimen size on the mechanical behaviour associated with crazing*, Journal of Materials Science, 12, (1977), 1527-1534

Wunderlich B., *Macromolecular Physics, Volume 1: Crystal structure, morphology, defects*, Academic Press, New York, (1973)

Wunderlich B., *Macromolecular Physics, Volume 2: Crystal nucleation, growth, annealing*, Academic Press, New York, (1976)

X - Y - Z

Yan D., Wang W.J., Zhu S., *Effect of long chain branching on rheological properties of metallocene polyethylene*, Polymer, 40, (1999), 1737-1744

Young R.J., *A dislocation model for yield in polyethylene*, Phillosophical Magazine, 30, (1974), 85-94

Zhang X.M., Elkoun S., Ajji A., Huneault M.A., *Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE*, Polymer, 45, (2004), 217-229

Zok F., Shinozaki D.M., *Dilational damage accumulation during fatigue of polypropylene*, Journal of Materials Science, 22, (1987), 3996-4001

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Christophe FOND, Professeur, Institut Charles Sardon, Strasbourg

Monsieur Jean-Marc HAUDIN, Professeur, CMFM, ENSMP, Sophia Antipolis

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur ADDIEGO Frédéric

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 21 mars 2006
Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage

RESUME :

Le comportement mécanique du polyéthylène à phase amorphe caoutchoutique est déterminé en traction uniaxiale et en fluage à l'aide du dispositif d'essais mécaniques VidéoTraction©. Cette technique donne accès à la loi de comportement et à la variation de volume d'un élément volumique représentatif situé au niveau de la striction. Les courbes obtenues sont dépendantes des conditions expérimentales et de la microstructure du polyéthylène. Les résultats les plus inattendus concernent les variations volumiques : après une expansion initiale d'origine élastique, on observe une compétition entre un phénomène de compaction et un effet de dilatation. L'utilisation d'autres techniques de densitométrie (microtomographie, radiographie et pesée hydrostatique) et une recherche fine des sources d'erreur du dispositif d'extensométrie ont permis de confirmer la tendance générale à l'endommagement plastique et la faible contribution du phénomène de compaction.

L'évolution des propriétés microstructurales du polyéthylène est étudiée par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X pour identifier les mécanismes microscopiques à l'origine des processus de déformation volumique. Nous avons ainsi distingué les propriétés de la matrice polymère et celles des microcavités. La matière est le siège de deux processus volumiques opposés qui se compensent presque exactement : la perte de cristallinité (dilatation) et l'orientation des chaînes amorphes (compaction). Dès lors, les mécanismes de cavitation sont prédominants dans les variations de densité macroscopique. Un modèle permettant de prédire l'intensité des processus de dilatation à partir des propriétés physico-chimiques du polyéthylène est développé. Enfin, le comportement mécanique global est décomposé en une partie intrinsèque, représentant la réponse de la matrice polymère, et une partie volumique, correspondant aux processus de cavitation.

MOTS-CLES :

polyéthylène, microstructure, déformation plastique, déformation volumique, endommagement, orientation

Characterization of volume strain during plastic deformation under uniaxial tension and creep in polyethylene

ABSTRACT:

The mechanical behavior of polyethylene with a rubbery amorphous phase is determined by the means of the VidéoTraction© system under uniaxial tension and creep. This technique gives access to the constitutive behavior but also to the volume strain of a representative volume element situated at the center of the neck. It is found that the stress - strain curves depend on experimental conditions and on the microstructure of the polyethylene. The most unexpected result is the evolution of volume strain: one notes a competition between a compaction phenomenon and a dilatation process after the initial elastic expansion. Other densitometric techniques (microtomography, radiography, hydrostatic weighing) have been used to measure volume variation of the materials, and a critical evaluation of experimental errors arising from our video extensometer has been carried out. From theses studies, it is concluded that volume dilatation is the leading phenomenon while compaction effect are of second order.

Scanning electron microscopy and X-ray diffraction investigations have been performed on diferent déformation states in order to identify the microscopic origin of recorded volume changes. The overall behavior is controlled both by the evolution of the solid polymer matrix and by the development of cavitation. The polymer matrix is affected by two opposite processes that compensate nearly exactly one another: dilatation due to crystalline order destruction and compaction due to orientation of amorphous chains. As such, cavitation is the most active mechanism that controls macroscopic volume strain. A theoretical damage factor predicting the experimental dilatation amplitude has been developed from the microstructural parameters of the polyethylene. The overall mechanical equations have been decomposed into an intrinsic component (the matrix behavior) and a volume component (the cavitation behavior).

KEY WORDS:

polyethylene, microstructure, plastic deformation, volume strain, damage, orientation