



**HAL**  
open science

# Caractérisation mécanique et modélisation thermodynamique du comportement anisotrope du polyéthylène à haute densité. Intégration des effets d'endommagement

Rida Arieby

► **To cite this version:**

Rida Arieby. Caractérisation mécanique et modélisation thermodynamique du comportement anisotrope du polyéthylène à haute densité. Intégration des effets d'endommagement. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL085N . tel-01752905

**HAL Id: tel-01752905**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752905>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

## THESE

présentée par

**Rida ARIEBY**

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Mécanique et Energétique

**Caractérisation mécanique et modélisation  
thermodynamique du comportement  
anisotrope du polyéthylène à haute densité.  
Intégration des effets d'endommagement**

Soutenue publiquement le 14 Novembre 2007

### MEMBRES DE JURY :

- |                          |   |
|--------------------------|---|
| <b>B. Monasse</b>        | Maître de Recherche, E.N.S.M.P., C.E.M.E.F., Sophia Antipolis, (Président).   |
| <b>A. Tcharkhtchi</b>    | Maître de Conférences (HDR), ENSAM, Paris, (Rapporteur).                      |
| <b>M. Nait Abdelaziz</b> | Professeur, USTL, LML, Polytech-Lille, (Rapporteur).                          |
| <b>A. Abdul-Latif</b>    | Professeur, Université de Paris 8, IUT de Tremblay-En-France, (Examinateur).  |
| <b>E. Gandin</b>         | Ingénieur de Recherches, Société Solvay, Bruxelles, (Examinateur).            |
| <b>C. Cunat</b>          | Professeur, E.N.S.E.M., Nancy (Co-Directeur de Thèse).                        |
| <b>R. Rahouadj</b>       | Maître de Conférences (HDR), I.N.P.L, E.N.S.E.M., Nancy (Directeur de Thèse). |



***À la mémoire de mon père et de ma mère,  
je leur dédie cette thèse.  
Paix à leurs âmes.  
À ma femme, à ma famille.***



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique Appliquée (LEMTA, UMR CNRS 7563) à l'université de Nancy.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à Monsieur RAHOUADJ Rachid, mon directeur de thèse, pour sa gentillesse et son soutien lors mon arrivée au laboratoire et pour tout le temps passé à discuter, à réfléchir, à m'encadrer et à m'instruire.

Monsieur le professeur CUNAT Christian a co-encadré ce travail, je le remercie et je retiendrai sa grande disponibilité surtout pendant les moments de doute et de grandes difficultés.

J'exprime ma reconnaissance envers Messieurs les professeurs TCHARKHTCHI Abbas et MOUSSA NAIT Abdelaziz pour avoir accepté d'examiner de façon très détaillé mon mémoire et d'en proposer un rapport. Un grand merci également à Messieurs les professeurs MONASSE Bernard qui m'a fait l'honneur d'être président du jury de thèse, et ABDUL-LATIF Akrum ainsi que GANDIN Ezio pour avoir accepté d'en être les examinateurs.

Je voudrais vivement remercier CANTERI Laurence pour le soutien apporté surtout pendant la phase de relecture de mon travail et pour ses remarques pertinentes.

Je souhaite également exprimer toute mon amitié à HABOUSSI Mohamed, qui a toujours été présent au cours de ces années de thèse.

Je remercie sincèrement tous mes camarades et amis, Bader, Norbert et tout le groupe Mécanique de Solide du LEMTA pour toute l'aide qu'ils m'ont accordée.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à mon épouse et à toute ma famille, pour leurs encouragements et leur constant soutien.



# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b> .....	5
<b>CHAPITRE I ETAT DE L'ART SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS</b> .....	9
I.1 Introduction .....	9
I.2 Microstructure et morphologie des polymères semi-cristallins .....	9
I.3 Micromécanismes de déformation et d'endommagement des polymères semi-cristallins .....	12
I.3.1 Observation de la phase amorphe.....	13
I.3.2 Observation de la phase cristalline.....	14
I.3.3 Observation des sphérolites .....	15
I.3.4 Micromécanismes d'endommagement .....	16
I.4 Réponse mécanique en grandes déformations.....	18
I.5 Apparition des instabilités plastiques .....	21
I.6 Variation de volume sous sollicitations mécaniques .....	21
I.6.1 Principales techniques de mesure et résultats obtenus.....	22
I.6.2 Principales descriptions de la variation de volume .....	24
I.6.3 Mécanismes d'endommagement observés en traction uniaxiale.....	26
I.7 Modélisation du comportement mécanique prenant en compte l'endommagement .....	27
I.7.1 Présentation succincte de quelques modèles micromécaniques d'endommagement.....	29
I.7.2 Quelques modèles phénoménologiques d'endommagement.....	35
I.7.3 Modèles postulant directement une cinétique d'endommagement..	36
I.7.4 Modèles fondés sur l'introduction d'un pseudo-potentiel de dissipation.....	37
I.8 Conclusion .....	40

<b>CHAPITRE II PROCEDURE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>41</b>
II.1 Polymère étudié .....	41
II.2 Géométrie et préparation des éprouvettes.....	41
II.3 Mesure tridimensionnelle des déformations et pilotage des essais .....	44
II.4 Protocole expérimental .....	46
II.5 Définitions des grandeurs mesurées.....	47
II.6 Conclusion .....	50
<b>CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>51</b>
III.1 Comportement mécanique du polyéthylène à haute densité obtenu par extrusion sous forme de plaque .....	51
III.2 Analyse mécanique des instabilités rencontrées au cours des essais de traction uniaxiale .....	55
III.3 Evolution du module de Young apparent en fonction de la direction de prélèvement $\alpha$ .....	62
III.4 Evolution des coefficients de Poisson $\nu_{12}$ et $\nu_{13}$ .et de la variation de volume en fonction de la déformation.....	64
III.5 Mesure des coefficients de Poisson $\nu_{12}$ et $\nu_{13}$ .....	67
III.6 Effet de l'épaisseur des éprouvettes sur les réponses du matériau.....	71
III.7 Etude de la sensibilité à la vitesse de déformation .....	75
III.8 Sollicitation cyclique au cours de la décharge.....	80
III.9 Conclusion .....	80
<b>CHPITRE IV MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU POLYETHYLENE A HAUTE DENSITE APPROCHE THERMODYNAMIQUE.....</b>	<b>83</b>
IV.1 Introduction.....	83
IV.2 Positionnement du problème sur le plan thermodynamique .....	83
IV.2.1 Potentiel thermodynamique.....	85
IV.2.2 Lois d'état.....	87
IV.2.3 Modélisation de l'évolution des variables dissipatives. Hypoth- èses de la TPI.....	88
IV.2.3.1 Notion d'état relaxé et hypothèse simplificatrice de linéarité thermodynamique .....	88
IV.2.3.2 Hypothèse cinétique et introduction des temps de relaxation	89
IV.2.3.3 Découplage de MEIXNER - Modes dissipatifs normaux .....	90

IV.2.4	Analyse des temps de relaxation .....	90
IV.2.4.1	Temps de relaxation au voisinage de l'équilibre .....	91
IV.2.4.2	Extension de la modélisation aux processus non-linéaires...	92
IV.2.4.3	Distribution des temps de relaxation .....	94
IV.2.5	Reformulation et enrichissement des équations constitutives de base.....	97
IV.3	Vers une modélisation des polymères semi-cristallins .....	99
IV.3.1	Peut-on parler d'état relaxé pour un polymère semi-cristallin ?...	101
IV.3.2	Modélisation mécanique multi-échelle pour le Polyéthylène à Haute Densité présentée par M'RABET et servant de base. à une formulation plus générale .....	103
IV.4	Premières réflexions sur les améliorations physiques à apporter.....	109
IV.5	Proposition d'une nouvelle formulation de la réponse mécanique du PEHD, avec prise en compte des effets d'endommagement et de la déformation volumique en grandes déformations .....	110
IV.5.1	Prise en compte des effets d'anisotropie.....	118
IV.5.2	Modélisation de l'état d'équilibre .....	119
IV.5.3	Modélisation des spectres de relaxation conduisant à l'état relaxé et à l'état d'équilibre thermodynamique vrai.....	123
IV.5.4	Modélisation de l'évolution des propriétés élastiques en fonction des sollicitations, incluant les effets d'endommagement	125
IV.5.5	Bilan du système d'équations retenues dans le cadre du présent modèle.....	128
IV.6	Conclusion.....	130

**CHAPITRE V CONFRONTATION DU MODELE THERMODYNAMIQUE ET DES PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX .....** 133

V.1	Identification des paramètres.....	133
V.2	Sensibilité des réponses du matériau aux différents paramètres du modèle .....	143
V.3	Prise en compte de l'anisotropie du matériau.....	151
V.3.1.	Anisotropie élastique observée aux petites déformations .....	151
V.3.2	Anisotropie élastique observée aux grandes déformations.....	153
V.4	Conclusion.....	156

**CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....** 159

<b>ANNEXES</b> .....	165
A Transformation de LEGENDRE.....	167
B Expérience de KOVACS – Preuve de l’existence d’une spectre de relaxation .....	169
C Approche gaussienne du comportement de la phase amorphe .....	170
D Définition du spectre des temps de relaxation et des poids .....	176
E Estimation du module de Young par méthode vibratoire .....	178
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	181

## INTRODUCTION

### **Le contexte scientifique**

Un certain consensus se dégage aujourd'hui autour du développement sur mesure de nouveaux matériaux polymères présentant de multiples propriétés spécifiques et donnant satisfaction dans des secteurs aussi divers que ceux de la sécurité, de la santé, de l'environnement, de l'ingénierie et du confort.

Le défi scientifique consiste à rendre compatibles de hautes performances de type mécanique (ténacité, résistance spécifique, élasticité, absorption dynamique d'énergie) avec des propriétés telles que la tenue thermique, la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité, la tenue en service, et la fiabilité sous sollicitations cycliques. Les réponses à ce type de cahier des charges se trouvent du côté de l'élaboration de matériaux à structure multiéchelle (allant du nanomètre au centimètre) et à propriétés contrôlées. Elles impliquent une synergie des recherches allant des secteurs de la chimie aux couplages multiphysiques en mécanique, et nécessitent le développement de méthodes et d'outils de caractérisation avancés.

Des laboratoires de l'Institut National Polytechnique de Lorraine ont déjà engagé une démarche de structuration de leurs recherches dans le domaine des polymères et dans le cadre de la Fédération Jacques Villermaux. C'est dans ce contexte que nous proposons de contribuer au développement de la thématique de recherche s'inscrivant dans le domaine du comportement thermomécanique des polymères multistructurés.

Le contexte nancéien est sur ce plan extrêmement favorable, puisqu'il présente une palette de savoir-faires très étendue, allant de la formulation moléculaire (génie chimique, génie des procédés) à la tenue en service des éléments de structures (génie mécanique). Ainsi, le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA, ENSEM) dont nous faisons partie, présente une expertise dans l'analyse et la modélisation thermodynamique du comportement des matériaux polymères en petites et grandes déformations (hyper-élasto-visco-plastiques...), avec prise en compte du vieillissement, et dans l'étude et la modélisation du dégagement local de chaleur associé à la déformation, et enfin dans la considération des trajets et séquences de chargements thermomécaniques complexes et couplés.

### **Le lien entre la structure des polymères multistructurés et leur comportement thermomécanique**

La multiplicité des échelles doit être convenablement caractérisée et prise en compte si l'on veut arriver à une compréhension claire des propriétés d'usage des polymères multistructurés.

Pour illustrer ce propos, nous pouvons considérer l'exemple du PEHD semi-cristallin qui semble assez instructif, notamment pour le lien qu'il permet entre sa constitution

intime et ses propriétés thermomécaniques. Une première structuration est observée à l'échelle du 1/10ème de nanomètre, une autre organisation est visible au niveau des lamelles cristallines, dont l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et qui sont séparées par des zones amorphes interlamellaires (également environ 10 nm), pour aboutir enfin à une répartition sphéroïdale de ces mêmes zones amorphes à l'échelle de quelques 10 micromètres.

Pour construire et proposer des lois de comportement performantes, utilisables en ingénierie, il apparaît également incontournable de connaître les relations de causalité entre les modifications de la microstructure et les sollicitations imposées (e.g. du point de vue mécanique nous constatons des anisotropies initiales et induites (souvent orthotrope d'origine, devenant monoclinique, voire triclinique), des effets d'endommagement de nature tensorielle...).

Bien que fort complexe, cette problématique scientifique n'en est pas moins passionnante. L'étendue des échelles impliquées nécessite donc l'utilisation d'outils d'observation qui permettent son exploration de préférence en cours d'essais. Une telle ambition ne peut se passer d'observations. Il s'agira par exemple (et nous avons déjà commencé à le faire au LEMTA) de faire converger des informations émanant de techniques totalement indépendantes, afin de reconstituer des scénarii de comportement sous sollicitations contrôlées. L'idéal serait de réaliser des observations multi-échelles aussi peu agressives que possible à l'aide d'un MEB à effet de champ, permettant de travailler sous pression, température, et taux d'humidité contrôlés, et à faible tension. L'innovation porte ici sur la mise au point d'expérimentations spécifiquement conçues et originales, donnant accès aux divers couplages mettant en scène les propriétés d'usage et la (nano-micro-méso)-structure.

## **La modélisation thermodynamique des lois de comportement physiques et thermomécaniques et les essais expérimentaux**

En termes de lois de comportement, les évolutions majeures de ces dernières années ont conduit les chercheurs à une prise en compte plus fidèle des aspects suivants :

- l'hétérogénéité couvrant des échelles multiples dans l'espace, mais aussi dans le temps ;
- la prise en compte des couplages multiphysiques (e.g. thermique et mécanique,...) ;
- l'anisotropie des propriétés liée au mode d'élaboration ;
- l'anisotropie induite lors des sollicitations imposées ;
- l'endommagement isotrope, et plus souvent anisotrope, conduisant à la ruine du matériau sous contrainte ;
- la nécessité de considérer des sollicitations complexes, pas uniquement uniaxiales, se rapprochant des conditions réelles d'utilisation ou de

fonctionnement des pièces et éléments de structures (multiaxiales, cycliques,...) ;

- les sollicitations dynamiques ou extrêmes (grandes déformations et vitesses, hautes températures...).

En ce qui nous concerne, les compétences et outils qui ont été développés au LEMTA permettent d'ores et déjà de prévoir des comportements thermomécaniques assez complexes. L'objet de ce mémoire est de proposer un traitement alternatif ambitieux visant à décrire selon un formalisme cohérent les comportements de type élasto-visco-plastique avec endommagement (et donc variation de volume), et ce pour les polymères thermoplastiques semi-cristallins dont le Polyéthylène à Haute Densité (PEHD) constitue l'archétype. L'objectif ultime de notre travail est de construire un modèle tridimensionnel intégrable dans des codes d'éléments finis à vocation industrielle et centrés sur l'utilisation des polymères techniques.

Ce travail expérimental et de modélisation est développé au sein de l'équipe que dirige le Professeur Christian Cunat. La Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) pour les milieux continus, constitue le cadre formel dans lequel nous exprimons les lois constitutives. Elle présente l'avantage de prendre en compte divers couplages multi-physiques aux différentes échelles, sans devoir faire appel à un surplus d'hypothèses empiriques. Notre approche s'appuie principalement sur l'évolution de variables internes conduisant à une description locale du Volume Élémentaire Représentatif (VER). On peut, dans un premier temps, négliger les gradients des variables intensives au sein de ce VER. Les hétérogénéités interviennent par le truchement d'une distribution statistique de processus dissipatifs, que l'on exprime dans une base modale, afin de les découpler.

Signalons par ailleurs, que ce cadre thermodynamique est potentiellement apte à prendre en compte les transferts à la frontière du système étudié, ce qui ouvre la voie à l'étude des procédés d'élaboration.

L'analyse du comportement global des matériaux hétérogènes passe par une phase plus ou moins explicite d'homogénéisation. Notre approche est guidée par la théorie des fluctuations thermodynamiques, offrant la possibilité de décrire le comportement local des matériaux présentant des effets de mémoire.

La cinétique de relaxation de chaque mode de dissipation peut être considérée comme non-linéaire, la théorie de l'état transitoire activé sert de support à la modélisation de cette non-linéarité. Il nous suffit en effet de considérer un col d'activation dépendant de l'écart à l'équilibre. Cela revient donc à introduire un facteur de glissement du spectre le long de l'échelle de temps des relaxations, qui permet de reproduire les effets de mémoire liés à l'histoire du chargement thermomécanique. La théorie des fluctuations permet ainsi de calculer le poids relatifs des fluctuations juste avant leur régression, le spectre de relaxation initial étant fixé par avance. L'ensemble des temps de relaxation et leurs poids respectifs (sur le processus de régression) constitue le spectre de relaxations au voisinage de l'équilibre.

Pour les polymères, l'état relaxé doit non seulement prendre en compte les effets élastiques induits par les interactions secondaires (Van der Waals, hydrogène, ...) entre unités structurales, mais également les effets entropiques liés à la statistique des chaînes macromoléculaires sous sollicitations mécaniques. Le concept de réorientation de chaînes, faisant appel aux fonctions de Langevin, est ici particulièrement précieux (modélisation de l'élasticité entropique). Ainsi, la description bien connue de Arruda et Boyce (e.g. modèle à 8 chaînes) est incorporée dans la modélisation de la contrainte relaxée.

## **Le mémoire de thèse**

Le premier chapitre sera consacré à une présentation de l'état de l'art concernant les spécificités microstructurales des polymères semi-cristallins, leurs mécanismes de déformation et le rôle des différentes phases. A la suite de cette présentation, nous passerons en revue les principaux modèles dédiés à l'étude mécanique de l'endommagement de ces matériaux.

Les caractéristiques du Polyéthylène à Haute Densité étudié ainsi que les techniques expérimentales mises en œuvre feront l'objet du deuxième chapitre. Nous y décrirons le protocole et la méthode de caractérisation des déformations permettant de suivre l'évolution des propriétés apparentes au cours de la sollicitation.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons l'ensemble de nos résultats expérimentaux obtenus principalement sous sollicitation uniaxiale avec diverses séquences de chargement. Toutes ces informations expérimentales seront systématiquement présentées en fonction de la direction de prélèvement des éprouvettes dans le plan de la plaque extrudée. Cette précaution permettra de ne pas négliger *a priori* une anisotropie potentielle, qu'elle soit présente à l'état de livraison du matériau, ou qu'elle soit induite au cours de la sollicitation.

Le quatrième chapitre sera consacré à la présentation de la modélisation du comportement mécanique du PEHD. Nous commencerons par un exposé des fondements thermodynamiques constituant le cadre dans lequel nous formulerons une loi spécifique. Ce chapitre, assez long, comprend aussi une présentation du modèle de K. MRABET, sur lequel nous avons commencé notre étude, et qui est à l'origine de notre propre modélisation. Nous tenterons d'intégrer l'endommagement dans le contexte des grandes déformations.

Les simulations seront ensuite confrontées aux résultats d'essais, ce qui nous permettra d'évaluer la pertinence et l'efficacité du modèle dans quelques cas de chargement réputés difficiles à modéliser. Ce travail de confrontation expérience/modèle théorique fera l'objet du cinquième chapitre qui comprendra également une discussion générale où des perspectives seront suggérées.

# CHAPITRE I

## ETAT DE L'ART SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

### I.1 Introduction

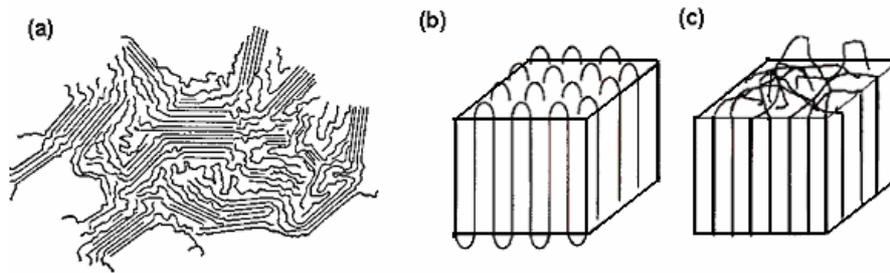
Parmi les polymères semi-cristallins, le Polyéthylène à Haute Densité, PEHD, a fait l'objet de nombreux travaux et est souvent considéré comme un matériau modèle pour l'étude du comportement mécanique. Le développement d'une loi de comportement efficace passe par la compréhension et la modélisation des phénomènes microstructuraux. Dans ce chapitre, on s'attachera donc à résumer et à rappeler le rôle que joue la microstructure sur le comportement mécanique, on s'intéressera notamment aux processus d'endommagement apparaissant aux grandes déformations.

### I.2 Microstructure et morphologie des polymères semi-cristallins

La cristallinité de ce type de polymères résulte d'empilements réguliers de chaînes macromoléculaires. Leurs extrémités étant différentes du reste du polymère, ces macromolécules ne peuvent être entièrement régulières, en conséquence, l'ordre ne peut être total et il y a coexistence de phases amorphe et cristalline, [Oud 94]. Cette microstructure a d'abord été décrite à l'aide d'un modèle dit de « micelles à franges » [Mand 55] [Haud 91] [Ferr 87], dans lequel les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées (figure I.1-a). La taille des zones cristallines, ou celle des micelles, y est estimée à 5-50 nm. Compte tenu de leur longueur, les macromolécules peuvent faire partie de plusieurs cristallites, orientées aléatoirement, et traverser des zones moins ordonnées. Un autre modèle représentatif de la structure des polymères est apparu dans les années soixante, confirmant ainsi la notion de repliement de chaînes (figure I.1-b et I.1-c). On peut distinguer deux configurations extrêmes de repliements des chaînes macromoléculaires : le repliement serré (figure I.1-b) et le repliement désordonné (figure I.1-c). Dans ce dernier cas, une même chaîne peut donc participer à la fois à la phase amorphe et à la phase cristalline, contrairement au premier mode de repliement où la chaîne participe seulement à la formation de la même cristallite [Ferr 87] [Fis 63] [Kell 68].

Par ailleurs, dans un polymère semi-cristallin non orienté, on considère habituellement trois niveaux d'observation de la microstructure. Le premier niveau correspond à l'échelle comprise entre 0,1 et 1,0 nm. On y décrit les interactions entre les segments de chaînes voisins contrôlant le comportement de la phase amorphe. À l'intérieur d'une cristallite, des défauts provoquent des augmentations locales de

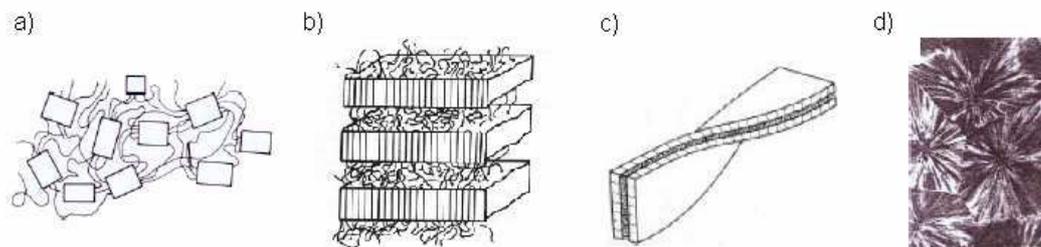
distances inter-chaînes et favorisent le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres.



**Fig. 1.1. Arrangement des chaînes a) micelles frangées, b et c) repliements successifs serrés et désordonnés [Dah 92]**

Le deuxième niveau correspond à l'épaisseur d'une couche de lamelle cristalline et de phase amorphe (figure 1.2-b), aux alentours de 100Å. Dans la couche de phase amorphe, on retrouve des brins de chaînes, mais aussi des parties de chaînes appartenant à deux cristaux voisins. Ces chaînes dites liées déterminent la continuité du matériau, régissant ainsi son niveau de résistance mécanique. Vu l'orientation du cristal, cela engendre une certaine anisotropie. Les déformations intervenant perpendiculairement à l'orientation de la lamelle cristalline, se produiront plus facilement que dans le sens parallèle.

L'empilement phase cristalline-phase amorphe se présente sous forme de rubans légèrement torsadés constituant des cristallites, (figure 1.2-c).

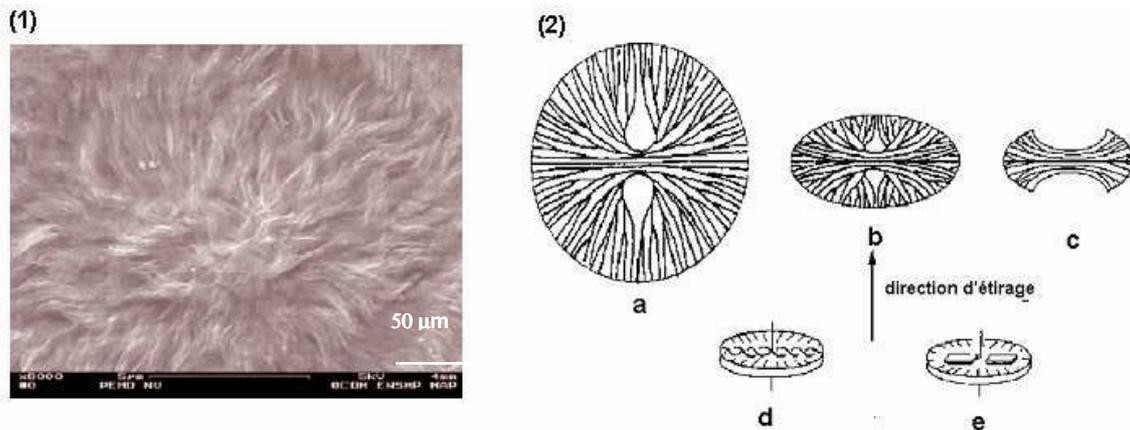


**Fig. 1.2. Représentation multi-échelle de la morphologie microstructurale des polymères semi-cristallins. a) chaîne macromoléculaire, b et c) couches de phase cristalline-phase amorphe, d) sphérolites.**

La cristallisation du matériau fondu se produit sur des sites de germination ; la croissance du cristal va généralement se faire d'une manière isotrope, conduisant à la formation de sphérolites, qui constituent le troisième niveau d'observation (figure 1.2-d). Les lamelles cristallines dans un sphérolite sont reliées par la phase amorphe. Ces sphérolites peuvent croître jusqu'à se rencontrer et former une structure polygonale. La taille de ces sphérolites dépend du type de polymère et du processus thermique [Var 92], elle peut varier du micromètre au millimètre. La figure 1.3-1 présente une structure sphérolitique typique observée sur le PEHD, [Coel 02].

Les procédés de mise en forme des polymères (e.g: moulage, injection, extrusion...) ont une incidence importante sur la morphologie cristalline, notamment en présence

de gradients thermiques ou lorsque la sollicitation mécanique est exercée avant ou pendant la cristallisation. Les morphologies suivantes peuvent être observées : a) des sphérolites sphériques, b) des sphérolites aplatis en forme d'ellipsoïde, c) des disques en forme de gerbes, d et e) des cylindrites, (figure I.3-2), [Haud 95].



**Fig. I.3. (1) Sphérolites de PEHD et d'EBA [Coel 02] ; (2) : Evolution des morphologies cristallines a) sphérolites sphériques, b) sphérolites aplatis en forme d'ellipsoïde, c) disques en forme de gerbes, d et e) cylindrites [Haud 95].**

La taille des sphérolites et l'organisation des lamelles cristallines varient en fonction de l'histoire thermique et des agents de nucléation [Can 02] [Brow 83]. Au cours d'un procédé de mise en forme, les conditions de refroidissement local peuvent conduire à des morphologies variant dans l'épaisseur du produit. Dans les zones de refroidissement rapide, on obtient plutôt une microstructure à sphérolites de très petites tailles, voire non sphérolitique, et un faible taux de cristallinité. De la même manière, une trempe depuis l'état fondu diminue le taux de cristallinité [Ham 00]. En revanche pour un refroidissement lent, la microstructure comprend des sphérolites plus gros (50µm) comportant des vides, le taux de cristallinité sera alors plus élevé [Ham 00] [Can 02].

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène ( $C_2H_4$ ) menant à des macromolécules composées de la répétition d'un motif monomère ( $CH_2-CH_2$ ), [Add 06-a] [Li 01]. Le Polyéthylène à Haute Densité (PEHD) est un polymère linéaire ne comportant aucune ramification courte et une fraction de branches longues très faible. Ce polymère, de densité comprise entre 0,94 et 0,986, est obtenu à basse pression. En revanche, pour le Polyéthylène à Basse Densité (PEBD) obtenu par polymérisation sous haute pression, les ramifications ont des tailles très dispersées.

L'architecture macromoléculaire et la cristallinité sont probablement les facteurs les plus importants contrôlant les propriétés rhéologiques du polymère à l'état fondu, et ont une influence sur le procédé de mise en forme, et les propriétés mécaniques du produit final [Add 06-a] [Li 01] [Rau 02].

Le PEHD, de motif ( $CH_2-CH_2$ ) et de masse molaire 28g/mole, possède une configuration en zigzag, figure I.4-b. La phase cristalline est de structure orthorhombique de paramètres  $a = 0,741$  nm,  $b = 0,494$  nm,  $c = 0,255$  nm, Fig.4-a,

[Haud 95]. La masse volumique théorique pour ce type de cristal est de  $0,997 \text{ g/cm}^3$ , et d'environ  $0,85 \text{ g/cm}^3$  pour une phase totalement amorphe.

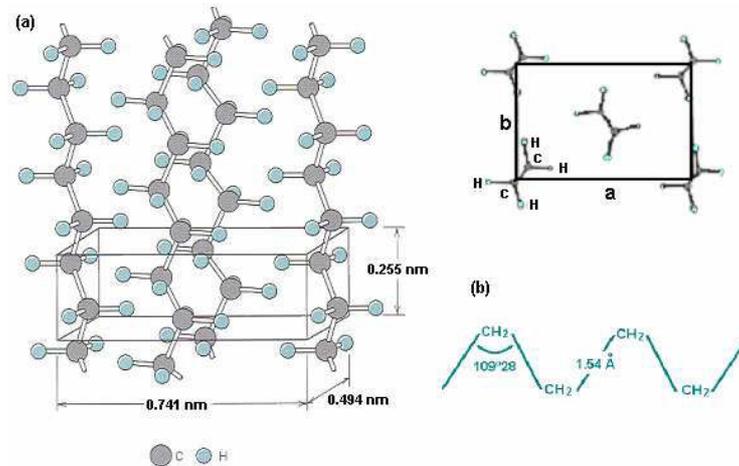


Fig. 1.4. a) Maille élémentaire du PE, b) configuration du PE [Haud 95].

Les liaisons au sein de la macromolécule sont covalentes, donc beaucoup plus fortes qu'entre chaînes voisines. Les liaisons inter-chaînes, de Van der Waals, font que le module d'élasticité théorique dans la direction perpendiculaire à la direction des chaînes, est de l'ordre de 3000 MPa, et de  $240 \cdot 10^3$  MPa dans la direction des chaînes [Haud 95].

### I.3 Micromécanismes de déformation et d'endommagement des polymères semi-cristallins

Une connaissance précise des mécanismes de déformation et d'endommagement est nécessaire à l'analyse du comportement et des propriétés mécaniques du matériau. Dans cette partie, les mécanismes de la déformation plastique dans les polymères semi-cristallins sont succinctement décrits en considérant successivement la phase amorphe, la phase cristalline, et plus spécifiquement les sphérolites.

Les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins sont étroitement liés à la présence des deux phases, amorphe et cristalline. À température ambiante, la phase amorphe des polymères semi-cristallins peut être à l'état vitreux, comme c'est le cas pour les polyamides (Nylon) et les Polyéthylènes Téréphtalates, ou à l'état caoutchoutique, comme pour le PEHD et le Polypropylène. Notons que la phase amorphe contenue dans le milieu semi-cristallin peut présenter des caractéristiques quelque peu différentes du polymère amorphe massif correspondant, en particulier à la température de transition vitreuse, [Vig 92]. Dans ce type de matériaux, la phase amorphe est dispersée et allongée entre les phases cristallines. Elle permettrait un glissement actif à longue distance dans le cristal, la phase cristalline se déformant par glissement cristallographique. Des travaux récents suggèrent plutôt un mécanisme de « détricotage » de la phase cristalline provoqué par la phase amorphe, [Mon 07]. En revanche, à l'échelle de la morphologie sphérolitique, il faut prendre en compte la distribution des cristallites dans le sphérolite, ainsi que la présence de cristallites imparfaites aux frontières.

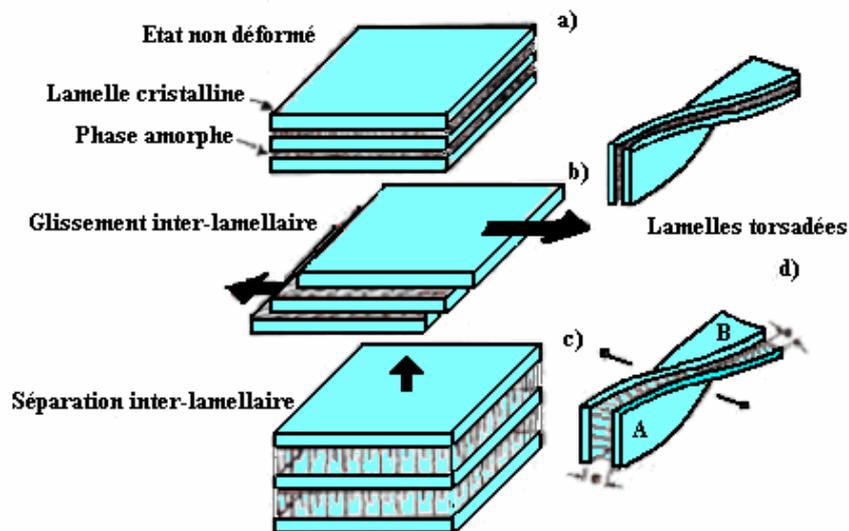
### I.3.1 Observation de la phase amorphe

La phase amorphe d'un polymère comme le PEHD, libre et liée, est caoutchoutique. Son rôle mécanique se réduit donc à la transmission des contraintes d'un cristallite à l'autre par l'intermédiaire de molécules liantes. Ces chaînes liantes, tout comme les points de réticulation physique, confèrent à l'état amorphe une certaine résistance. En outre, les macromolécules constituant la phase amorphe liée sont à l'origine de la création d'une force de retour vers l'état non déformé [Bow 74].

Pour illustrer le déplacement des chaînes dans les zones amorphes interlamellaires, plusieurs auteurs [Bow 74] [Pet 78] [G'sell 94] [Haud 95] [Cast 00-a], ont utilisé un modèle simple de composition à deux phases, qui s'applique bien aux polymères semi-cristallins. Ce modèle met en jeu les deux mécanismes de déformation que sont :

i) **le glissement interlamellaire** résultant du glissement des cristaux lamellaires parallèlement les uns aux autres sous l'effet des contraintes appliquées ; la phase amorphe est donc cisailée, (figure I.5-b), et

ii) **la séparation interlamellaire** résultant des contraintes de traction ou de compression perpendiculaires à la plus grande surface des lamelles, et se traduisant par une variation de la distance entre les lamelles ; dans ce cas les chaînes amorphes sont étirées ou comprimées, (figure I.5-c).



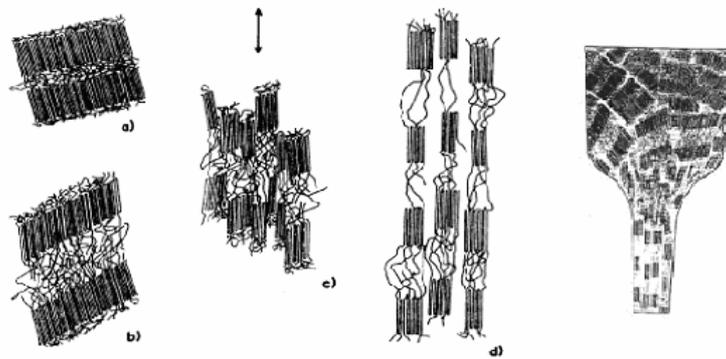
**Fig. I.5. Micromécanismes de déformation de la phase amorphe dans un polymère semi-cristallin [Haud 95].**

Dans le cas des lamelles cristallines torsadées, les deux mécanismes peuvent coexister au sein d'une même phase interlamellaire [Haud 95].

Pour le PEHD sollicité en petites déformations, le glissement interlamellaire est le mécanisme prédominant [Lin 94] [Bar 96] [Fon 02]. La contrainte nécessaire à l'activation de ce mécanisme de séparation est assez élevée, à cause de la faible épaisseur de la couche amorphe. En traction, ce phénomène peut être l'origine de la création de cavités interlamellaires [Kar 83] [Cast 00-a] [Fon 02] [Add 06-b].

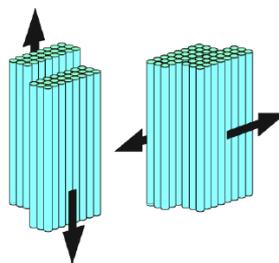
### I.3.2 Observation de la phase cristalline

Compte tenu de la grande résistance des régions cristallines (par rapport aux zones amorphes), ces dernières vont intervenir ultérieurement dans le processus de déformation. Il est souvent admis qu'un cristal polymère peut se déformer (comme pour un cristal métallique) en faisant intervenir des mécanismes cristallographiques tels que le glissement, le maclage ou la transformation martensitique [Bow 74][Lin 94][Haud 95]. En revanche, pour de fortes déformations, on observe un comportement bien caractéristique des polymères : les cristaux lamellaires se fragmentent en petits blocs cristallins, reliés à la phase amorphe par des macromolécules étirées. Cette nouvelle structure fibrillaire n'a plus de relation d'orientation avec la structure d'origine [Pett 71] [Paw 07] ; elle confère au matériau un durcissement de type hyperélastique (figure I.6).



**Fig. I.6. Réorganisation structurale ; passage d'une morphologie lamellaire à fibrillaire [Pett 71].**

La transformation martensitique du polyéthylène, peu fréquente, correspond à une transformation de la structure orthorhombique à la structure monoclinique, se produisant à la limite d'élasticité, et coïncidant avec la formation de microvides [But 97] [Sch 06]. Le glissement, qui est le mécanisme microscopique de déformation plastique le plus fréquent pour le PEHD se produit naturellement lorsque la cission dans le plan de glissement atteint une valeur critique [Bow 74] [Pett 71] régie par les liaisons de Van der Waals entre les chaînes macromoléculaires [Lin 94]. De plus, compte tenu des types de liaisons entre atomes (covalentes le long de la chaîne et de Van der Waals entre les chaînes macromoléculaires), qui limitent les possibilités de glissement, on peut considérer que seuls sont potentiellement actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe de la chaîne [Haud 95] [Dah 92] [G'sell 94]. On distingue alors deux types de glissement : un glissement dans la direction des chaînes et un glissement perpendiculaire aux chaînes (figure I.7).

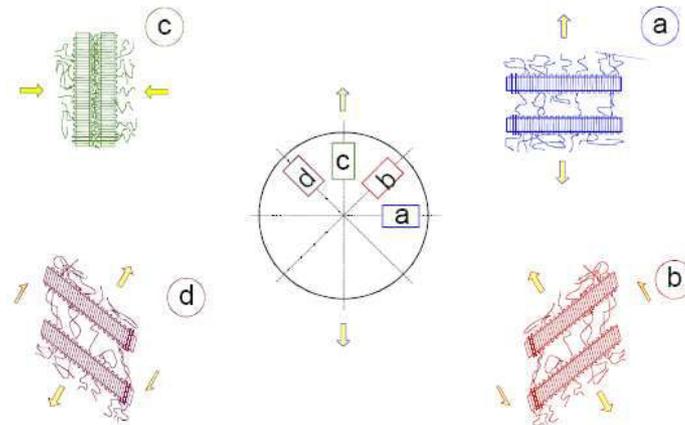


**Fig. I.7. Glissement parallèle et perpendiculaire aux chaînes macromoléculaires [Dah 92].**

### I.3.3 Observation des sphérolites

Les déformations à l'échelle d'un sphérolite suivent des chemins complexes en raison de l'organisation spatiale des lamelles cristallines qui le constituent. Ainsi, les zones amorphes et les lamelles cristallines s'y déforment en traction, en cisaillement, en flexion ou en compression selon leur orientation dans le sphérolite par rapport l'axe de sollicitation [Abo 95] [Add 06-a] [Sch 06] [Nit 00].

En traction uniaxiale, deux niveaux de déformation et trois zones géographiques sont habituellement considérés (figure I.8). Dans les premiers stades de la déformation, les régions amorphes inter-sphérolites sont sollicitées préférentiellement, favorisant ainsi une déformation homogène et réversible. Progressivement, la déformation devient non-uniforme suite à la variation de l'orientation des lamelles cristallines autour de l'axe de sollicitation, et de la localisation de la déformation dans certaines régions. Cette localisation conduit au processus de cavitation [Sch 06] [Add 06-a] [Paw 07] [But 97] [Cast 00-b].



**Fig. I.8. Réponse d'un sphérolite à des sollicitations de tractions uniaxiales [Abo 95].**

Selon les observations effectuées par [Abo 95] [Haud 95] [Dom 03] [Add 06-a], la déformation est initiée au centre du sphérolite, puis se propage vers les zones périphériques. Les lamelles étant perpendiculaires à la direction de traction (figure I.8-a), le mécanisme le plus actif est la séparation interlamellaire qui en grandes déformations, peut provoquer une extension importante des molécules de liaisons dans la phase amorphe conduisant à la formation de cavités et à la fragmentation des lamelles en petits blocs. Dans les zones diagonales (figure I.8-b), les lamelles sont soumises à la fois à un glissement et à une séparation interlamellaire. Les cristallites tournent vers l'axe de traction entraînant la fragmentation des cristaux. Le sphérolite perd progressivement sa forme sphérique initiale pour prendre une forme ellipsoïdale. Les zones polaires possèdent une plus grande résistance à la déformation du fait de l'orientation des lamelles parallèlement à l'axe de sollicitation (figure I.8-c), introduisant à la fois la séparation et le cisaillement interlamellaires. L'apparition de la déformation est retardée par rapport aux autres zones. Toutefois, lorsqu'elle a lieu, elle provient de la fragmentation des

lamelles cristallines à cause de la compression latérale due à la déformation des zones diagonales.

Si maintenant on s'intéresse à la déformation du polymère au niveau macroscopique, on observe qu'une éprouvette de polymère semi-cristallin se déforme en traction par le développement et la propagation de la striction. Le modèle de A. PETERLIN [Pett 71] permet de relier l'aspect microscopique à l'aspect macroscopique. Dans la région où la striction ne s'est pas encore propagée, le glissement et la séparation des lamelles sont possibles. Au moment de la striction, la morphologie lamellaire devient fibrillaire par fragmentation des cristaux. Après la striction, les petits blocs qui se sont formés s'alignent le long de l'axe de l'éprouvette. Les molécules commencent à subir un étirement de plus en plus important, figure I.6.

### **I.3.4 Micromécanismes d'endommagement**

L'étude de l'endommagement des polymères semi-cristallins est rendue complexe par l'hétérogénéité de leur structure. L'endommagement joue un rôle très important sur le comportement mécanique et surtout sur les propriétés élastiques.

Selon la littérature, l'endommagement peut être défini au sens large comme la création de surfaces de décohésion au sein du matériau. Cette définition couvre plusieurs mécanismes : "crazing", cavitation, décohésion aux interfaces... Les "crazes" correspondent à des fissures, craquelures et micro vides.

Etant donné que l'endommagement est dû à la formation d'un certain nombre de microvides dans le matériau, il s'accompagne d'une variation de volume.

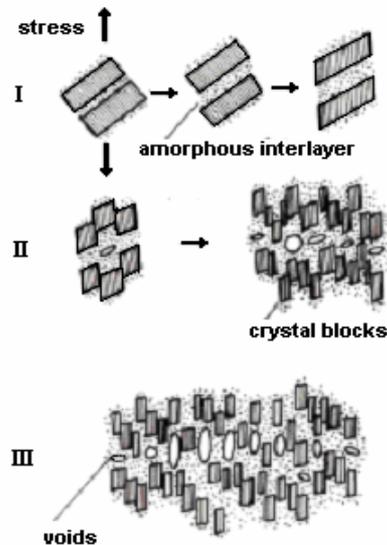
Les micromécanismes précédemment évoqués sont généralement liés à la fragmentation, à l'orientation des lamelles cristallines et au démêlage des chaînes dans le sens de la sollicitation [G'sell 94]. Ce phénomène survient lors du passage d'une structure sphérolitique à fibrillaire.

Les processus de cavitation du polyéthylène dépendent fortement de la morphologie du PE étudié [Paw 07]. Deux types de cavitation peuvent intervenir dans les polymères semi-cristallins. Le premier type correspond à des cavités formées au moment de la cristallisation, par exemple aux nœuds entre les sphérolites. Le second type de cavitation peut se former au cours de la sollicitation.

Généralement, lorsque le matériau est sollicité mécaniquement, des cavités dont l'origine est liée à l'existence de défauts de structure prennent naissance dans la phase amorphe et constituent des zones de concentration de contraintes. La présence ou non de défauts est un paramètre important dans le mécanisme microscopique de cavitation.

Selon [But 97] [Cast 00-b] [Paw 05] [Paw 07], un signe de cavitation pour le PEHD se manifeste par un blanchiment soudain du matériau près de la limite d'élasticité. La présence d'une cavité va rendre plus probable l'apparition d'un autre vide dans son voisinage. Les cristallites changent progressivement d'orientation (figure I.9-I). Puis, si l'on continue à déformer le polymère, les contraintes appliquées augmentant, ces cavités vont croître et les lamelles cristallines se fragmenter en blocs de plus petites

tailles. Des microvides sont alors générés (figure I.9-II), avec des dimensions infimes par rapport à celles des crazes. Enfin, on observe un alignement des blocs cristallins et la formation de fibrilles dans la direction de la sollicitation (figure I.9-III). La coalescence de ces cavités, s'y elle a lieu, est latérale.



**Fig. I.9. Micromécanismes de création de microcavités dans un polymère semi-cristallin.**

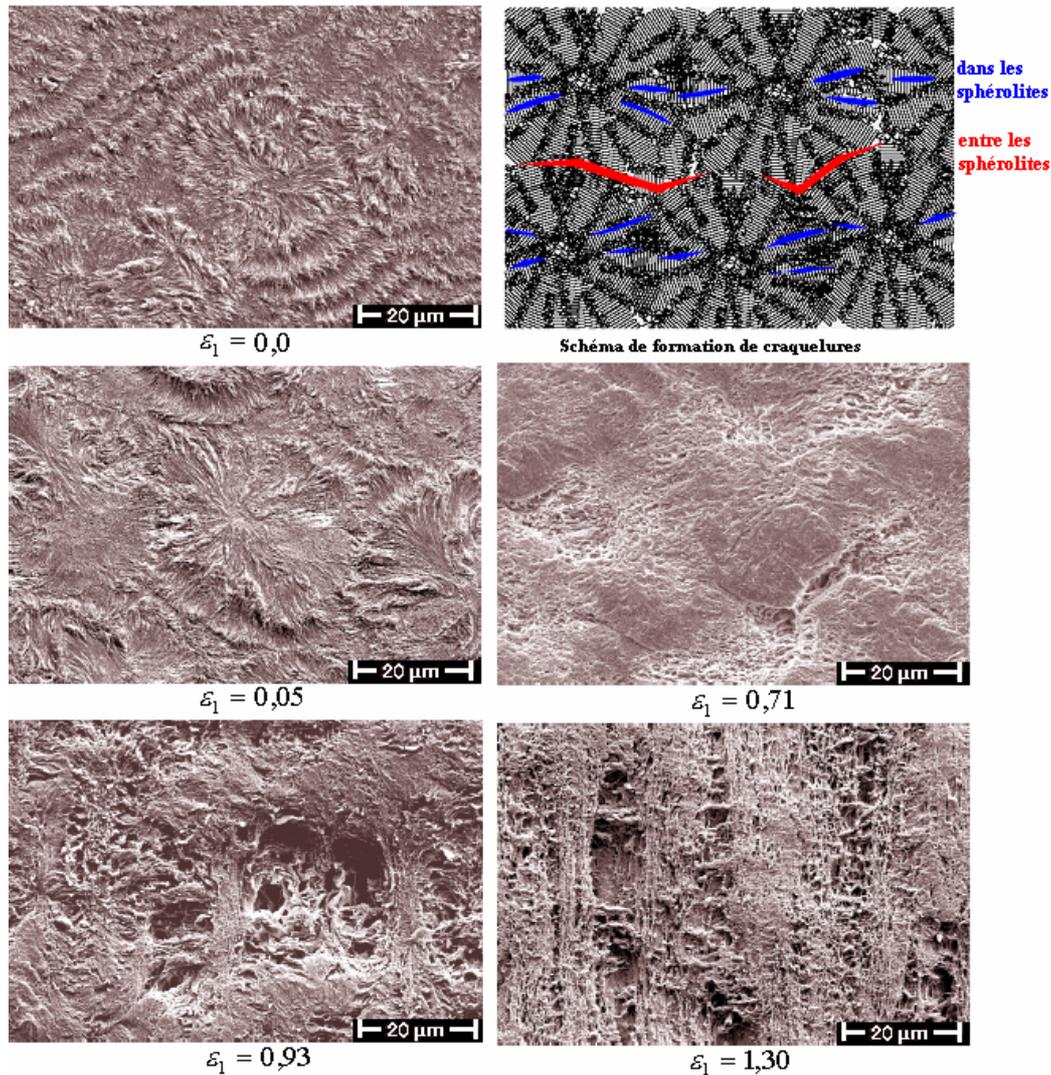
Ces mécanismes correspondent probablement au cas du PEHD. Ils permettent de caractériser l'évolution de ses propriétés microscopiques au cours de la déformation en traction.

Plusieurs techniques expérimentales ont été développées à ce sujet : Diffraction de rayons X au grand angle (WAXS), et au petit angle (SAXS) [But 98] [Sch 06] [Paw 05] [Paw 07] [Bar 05-a], Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [Add 06-a], ou Microscopie Electronique à Transmission (MET) [But 97] [Abo 95].

Récemment, F. ADDIEGO [Add 06-a] a examiné, au MEB, les processus de cavitation du PEHD sous une traction uniaxiale à température ambiante. La morphologie sphérolitique à l'état non déformé est illustrée sur la figure I.10. Pour une faible déformation,  $\varepsilon_1 = 0,05$ , des microvides apparaissent dans les régions périphériques des sphérolites [But 97] [Paw 05] [Paw 07]. La visibilité de ces craquelures est de plus en plus nette, pour des états de déformation plus sévères. À partir de  $\varepsilon_1 = 0,7$ , on constate des phénomènes de rupture inter-sphérolitiques qui suivent le contour des sphérolites [But 97], et qui représentent un début de modification de la morphologie. En effet, cette morphologie sphérolitique a presque disparu à partir de  $\varepsilon_1 = 0,93$ , mises à part quelques régions polaires des sphérolites qui restent encore présentes. Enfin, l'analyse de F. ADDIEGO met en évidence une structure microfibrillaire pour une déformation de  $\varepsilon_1 = 1,3$  contenant des cavités orientées parallèlement à la direction de traction [But 97] [But 98] [Paw 05] [Paw 07] [Bar 05] [Sch 06]. Des observations récentes de diffusion incohérente de la lumière effectuées au laboratoire par N. RENAULT [Ren 07] montrent que la cavitation débute dès les premiers stades de la déformation, puis se développe de façon anisotrope dès que le durcissement hyperélastique devient notable.

## I.4 Réponse mécanique en grandes déformations

La plupart des polymères présente de multiples propriétés mécaniques : fragiles à basse température, ils deviennent plastiques, puis viscoélastiques, ou encore caoutchoutiques, et enfin visqueux au fur et à mesure que la température imposée augmente. Il est bien connu que les relaxations caractéristiques d'un matériau traduisent l'activation de mécanismes moléculaires différents suivant la température. Pour les métaux et les céramiques, ces relaxations varient en fonction de la température. Au voisinage de la température ambiante elles restent négligeables à cause de leur haut point de fusion.

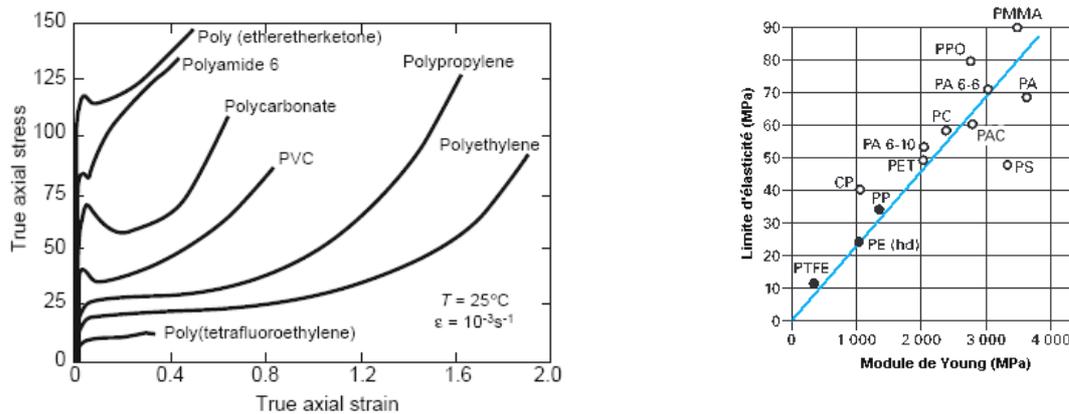


**Fig. I.10. Schéma de formation des craquelures dans le polyéthylène, et observation des défauts microstructuraux par MEB dans le PEHD [G'sell 03] [Add 06-a].**

Avec les polymères, la situation est différente : entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $+200^{\circ}\text{C}$ , de tels matériaux peuvent passer par tous les états cités ci-dessus [War 85]. Leurs propriétés mécaniques dépendent donc fortement de la position relative de la température d'essai par rapport aux températures caractéristiques de fusion, de transition vitreuse et de transition secondaire. De plus, la déformation des polymères

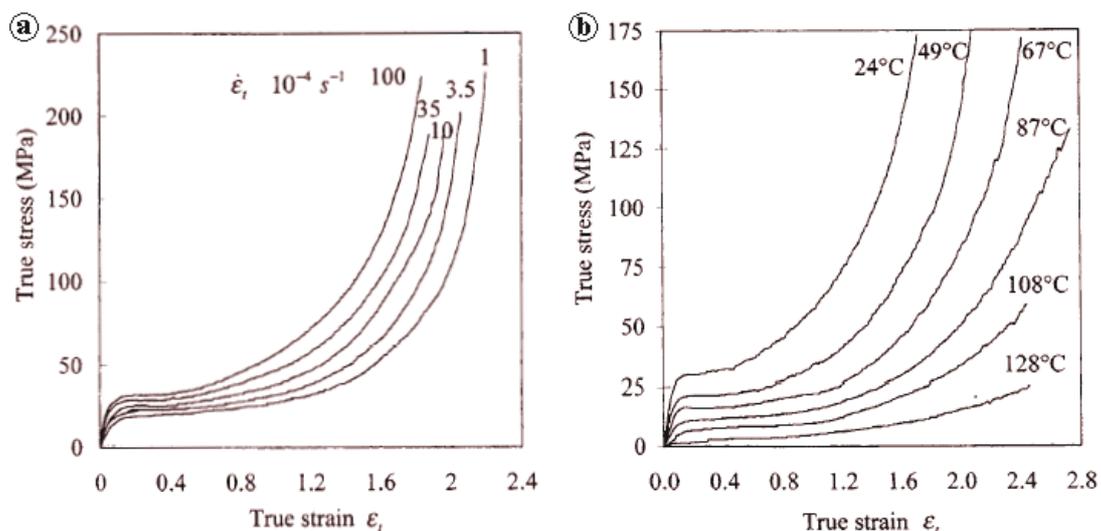
semi-cristallins s'accompagne d'une modification microstructurale, ce qui engendre une variation des propriétés mécaniques au cours de la déformation.

Pour le PEHD, à température ambiante, la phase amorphe présente un comportement caoutchoutique, tandis que le glissement des lamelles est facilité car le processus de nucléation et de propagation des dislocations est thermiquement activé [Ség 98] [Gau 97]. En comparant le PEHD à d'autres polymères semi-cristallins (figure I.11), celui-ci est l'un des polymères qui présente la plus importante ductilité à température ambiante. Son taux de cristallinité est l'un des plus élevés. Sa limite d'élasticité ainsi que son module de Young ont des valeurs parmi les plus faibles de tous les polymères semi-cristallins [G'sell 02-a] [G'sell 92].



**Fig. I.11. Comparaison des propriétés mécaniques du PE par rapport à une sélection de polymères. a) [G'sell 92], b) Brown 1986 cité par [G'sell 95].**

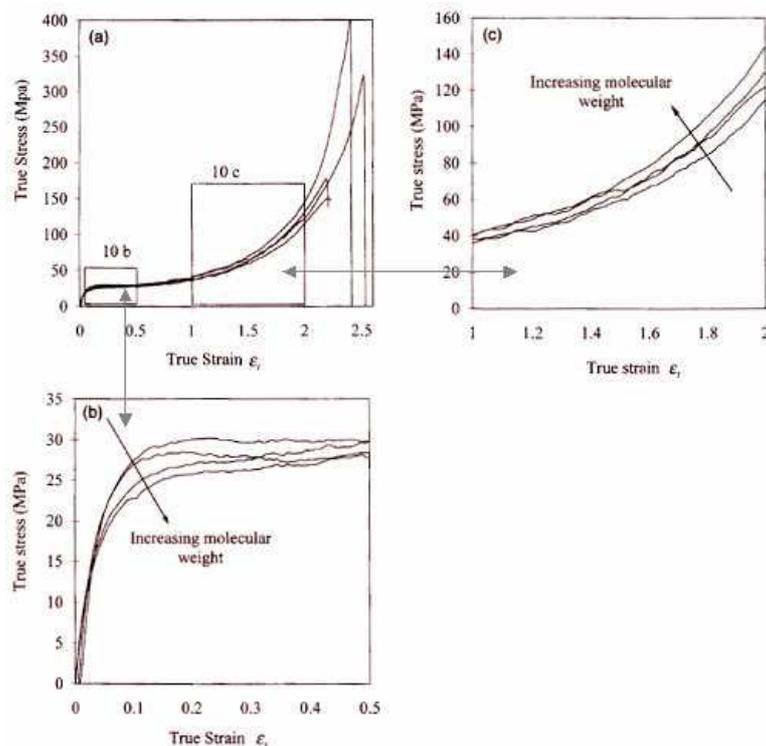
Il est possible de mettre en évidence différents domaines de comportement en soumettant le matériau à une sollicitation de traction uniaxiale (figure I.12). Ces domaines sont caractérisés par la perte de linéarité du comportement et par la recouvrance, c'est-à-dire la capacité du matériau à retrouver son état initial.



**Fig. I.12. Sensibilité du PEHD à ; a)- la vitesse de la déformation b)- la température [Hil 00].**

La perte de linéarité se traduit par une contrainte-seuil et des déformations de type viscoélastique ou anélastique. Ce seuil, assez faible pour la plupart des polymères, définit une zone élastique linéaire initiale relativement limitée, de l'ordre de 1% en déformation. Dans le domaine viscoélastique, associé à une déformation de l'ordre de 5%, la recouvrance de la déformation à contrainte nulle est totale. Au-delà de ce niveau de déformation le matériau n'est plus entièrement recouvrable. Une composante irréversible apparaît, que l'on peut qualifier de plastique ou plus exactement de viscoplastique [Dah 92] [Ferr 87].

Ce comportement spécifique des polymères est particulièrement lié au fait que les macromolécules ne réagissent pas toujours instantanément à l'application d'une sollicitation. Les différentes chaînes moléculaires constitutives tentent de répartir les contraintes imposées en se réarrangeant physiquement jusqu'à adopter une configuration d'équilibre. Comme tous les polymères, le comportement du PEHD est très sensible aux conditions d'essai et plus particulièrement à la vitesse de déformation et à la température (figure I.12). Plusieurs études ont été réalisées pour caractériser cette sensibilité [Add 06-a] [Hil 00] [Hob 00] [His 99] [G'sell 92], parfois en effectuant des sauts de vitesse sur une même éprouvette [Zha 97]. Les courbes de la figure I.12 montrent que lorsque la vitesse de déformation diminue, ou lorsque la température augmente, la limite d'élasticité diminue. Le phénomène de durcissement plastique diminue également d'intensité.



**Fig. I.13. a)-Effet de la masse moléculaire sur la réponse en contrainte, b et c)- Vues agrandies [Hil 00].**

L'influence des paramètres moléculaires tels que la masse molaire, la cristallinité, l'architecture des chaînes, etc... sur le comportement mécanique macroscopique du PEHD, a été mise en évidence par plusieurs auteurs [Bar 05-b] [Ola 06] [Hil 00] [Ség 98] [Hob 00] [Bro 99-b]. Ainsi, pour déterminer l'effet de la longueur des chaînes

macromoléculaires sur la réponse en contrainte vraie, HILLMANSEN *et al.* [Hil 00] ont examiné quatre types de PEHD avec différentes masses moléculaires (figure I.13). Lorsque cette masse augmente, la contrainte seuil diminue. La cristallinité a une influence sur le seuil de plasticité. En effet, plus le matériau est cristallin, plus la limite d'élasticité est élevée, ce qui est cohérent avec le fait que l'augmentation de la masse moléculaire conduit à une diminution de la cristallinité. A l'inverse, en grandes déformations, le durcissement augmente avec la masse moléculaire.

## **I.5 Apparition des instabilités plastiques**

Le domaine des procédés de mise en œuvre industriels des polymères à l'état solide est très affecté par le phénomène d'instabilité plastique liée à des processus de localisation de la déformation, puisque celui-ci contrôle l'aspect et les performances du produit final. Il est donc indispensable de bien comprendre les mécanismes à l'origine de l'instabilité plastique.

Dans la suite de ce texte, nous nous intéresserons en particulier à l'initiation et à la propagation de la striction, sur lesquelles de nombreux auteurs ont travaillé, tant du point de vue mécanique que géométrique [Cri 04] [G'sell 02-b] [Maq 88]. Concernant le polyéthylène, les recherches ont porté en particulier sur la corrélation entre la cinétique de localisation de la déformation, la microstructure et les lois de comportement, ceci jusqu'aux grandes déformations.

Pour les faibles déformations, l'augmentation de la force s'accompagne d'une déformation homogène, élastique et viscoélastique. L'apparition de la striction correspond au passage par un maximum de force, dont la valeur est retenue pour caractériser la contrainte d'écoulement. Le développement de l'instabilité plastique dans les polymères est très différent de celui des métaux. La striction apparaît beaucoup plus tôt en déformation. En outre, à partir d'un niveau de déformation critique, au lieu de s'amplifier jusqu'à la rupture, la striction se stabilise à l'endroit de son amorçage, et le diamètre de la section minimale ne varie pratiquement plus. Les épaulements de la striction se propagent alors vers l'extrémité de l'éprouvette. La stabilisation de la striction est notamment due à une forte augmentation de la contrainte vraie avec la déformation, au-delà de la déformation critique. La déformation redevient ensuite homogène jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

## **I.6 Variation de volume sous sollicitations mécaniques**

Parallèlement au problème de détermination de la loi de comportement du matériau, plusieurs auteurs se sont intéressés à la mesure de la déformation volumique au cours d'un essai mécanique. La prise en compte de la déformation volumique apporte des informations complémentaires importantes pour la caractérisation mécanique d'un polymère. A notre avis, elle constitue un élément important de la réponse du matériau sous sollicitation mécanique, au même titre que la contrainte vraie, et fait partie des données essentiellement à considérer lors de la modélisation du comportement. En fait, c'est une manière d'étudier les effets de la triaxialité à partir d'une sollicitation unidirectionnelle.

### I.6.1 Principales techniques de mesure et résultats obtenus

De nombreuses études ont été menées sur une large gamme de polymères renforcés ou non, en incluant par exemple l'effet de la température, de la vitesse de déformation et des inclusions. En revanche, peu de corrélations entre l'architecture moléculaire et l'évolution de la variation volumique existent. A notre connaissance, les techniques expérimentales utilisées peuvent être distinguées en trois catégories : l'extensométrie mécanique, [Pow 72], [Naq 93], [Tan 95] ; la dilatométrie à fluide, [Del 94] ; et l'extensométrie optique (méthodes Vidéométriques), [G'sell 92] [Fra 94], [Tié 00], [Par 05], [Cast 07]. Une description détaillée de ces techniques est proposée dans [Add 06-a].

La mesure de la variation volumique au cours d'un essai uniaxial est très délicate. En effet, pour la plupart les polymères commencent à se déformer de façon hétérogène, et développent une instabilité mécanique dès les petites déformations. Une fois que la striction apparaît, les techniques traditionnelles d'extensométrie deviennent pratiquement inutilisables. L'extensométrie avec contact donne accès à la mesure de la déformation moyenne dans la zone utile, et dès l'apparition de la striction, la zone dans laquelle s'effectuent les mesures est plus grande que la zone affectée par l'instabilité plastique. Signalons que cette technique ne permet pas de réaliser des expériences à température élevée.

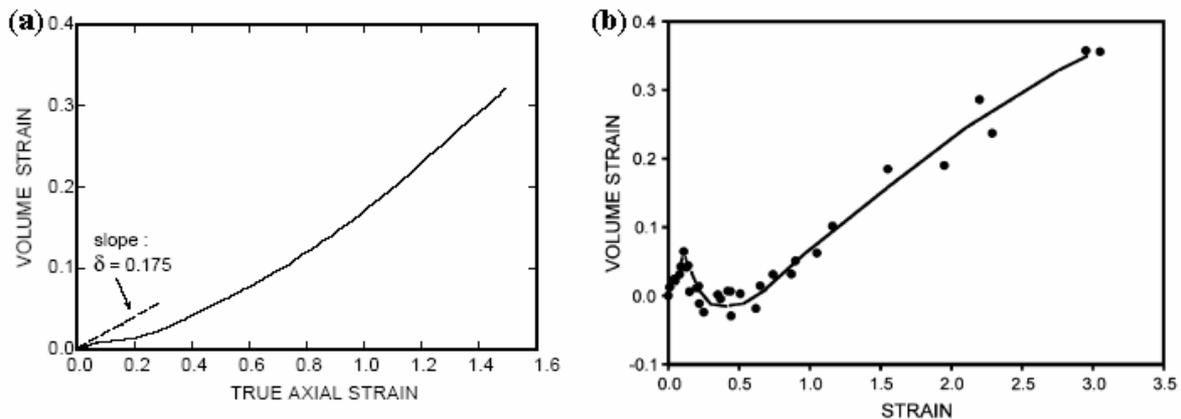
La nécessité d'une excellente stabilité thermique constitue une autre difficulté, surtout lorsqu'on veut suivre la variation de volume pendant une période très longue, comme dans le cas du fluage ou de la relaxation. Pour des polymères, comme le Polyéthylène et le Polyoxyméthylène, une variation de température de 0,01°C entraîne une variation de volume de l'ordre de  $10^{-6}$ , [Del 95]. Une élévation de 1°C conduirait donc à une dilatation volumique de  $10^{-4}$ . Signalons que les mesures thermiques de N. RENAULT au laboratoire montrent des élévations de température induites par la dissipation qui atteignent quelques degrés. En effet, on passe de 0°C à environ -0,5°C, puis à +8°C à  $\epsilon = 1,7$ . Ceci nous permet donc d'estimer  $\Delta V/V$ , qui peut atteindre  $5 \times 10^{-3}$  pour  $\alpha = 2 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$  à  $\epsilon \approx 1.6$ . Ce niveau de dilatation volumique s'avère négligeable devant celui dû aux effets d'endommagement.

Actuellement les méthodes expérimentales les mieux adaptées se sont principalement attachées à améliorer la précision des mesures en utilisant des systèmes vidéo, pour l'enregistrement d'images de l'éprouvette à différentes étapes de l'extension. Elles permettent d'analyser d'une manière quantitative les mécanismes induisant la variation volumique.

La majeure partie des publications rapporte des données volumétriques touchant aux essais de traction, compression, fluage et torsion [Buc 72-a] [Qua 02] [Glo 01] [Add 06-a] [G'sell 04] [Dur 90]. Mais, en ce qui concerne la variation de volume au cours de la relaxation, peu d'informations ont été publiées à ce jour, [Del 95] [Mer 81] [Col 97].

En traction, la plupart des résultats expérimentaux sur la déformation volumique pour différents grades de polyéthylène (figure I.14), montrent que la phase viscoélastique s'accompagne d'une légère augmentation de volume. L'écoulement plastique débute par, soit une densification (remarquée par plusieurs auteurs), soit par une légère

augmentation de la variation volumique. Dans certains cas, pour le polyéthylène, le volume mesuré pour de « faibles » déformations (<30%) est inférieur au volume initial (>10% selon les auteurs), [Gau 97] [Paw 07] [Add 06-a]. Pour des déformations plus importantes, la déformation plastique de tous les matériaux testés s'accompagne d'une dilatation de plus ou moins grande amplitude selon les cas. Pour certains polymères, on observe que le durcissement accélère brusquement à partir d'une déformation seuil. Au-delà de ce point d'inflexion, le volume diminue jusqu'à la rupture [G'sell 04].



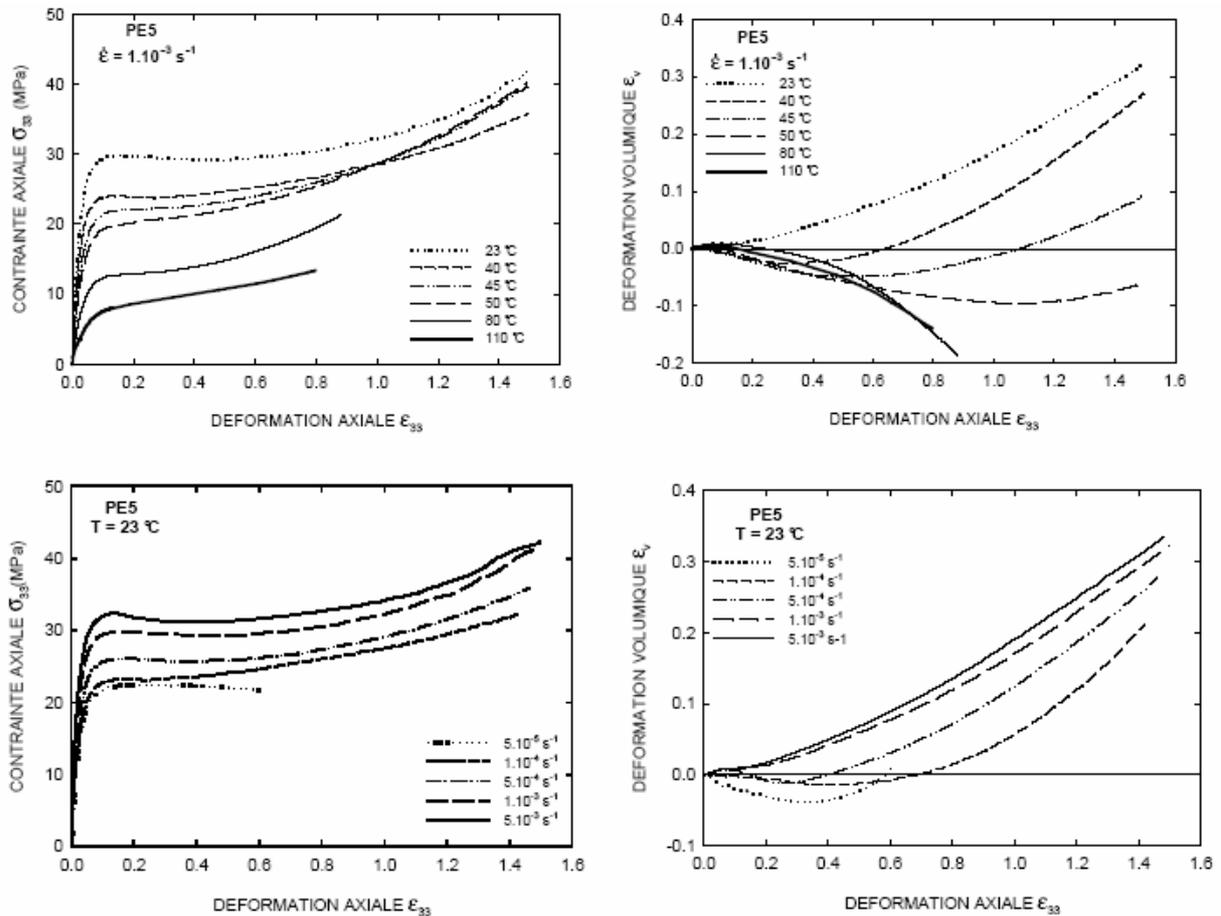
**Fig. 1.14. Courbes déformation axiale-déformation volumique pour deux différents grades de PEHD, (a) [Add 06-b], (b) [Paw 07].**

La variation volumique des polymères semi-cristallins a été étudiée au niveau macroscopique à l'aide des systèmes vidéo et au niveau microscopique par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X. Pour le PEHD, on évoque quatre mécanismes microscopiques rentrant en compétition pour contrôler la déformation volumique [Add 06-a] [Paw 07] : l'expansion élastique  $\Delta V > 0$  ; la compaction des chaînes amorphes  $\Delta V < 0$  ; la destruction de l'ordre cristallin (perte de cristallinité)  $\Delta V > 0$  et la cavitation  $\Delta V > 0$ .

L'expansion élastique est due à l'action de la contrainte hydrostatique sur les liaisons de Van der Waals et est reliée au coefficient de Poisson. Cet effet diminue d'intensité lorsque l'énergie de ces liaisons diminue [Naq 93] [Buc 72-a]. La compaction de la phase amorphe est provoquée par la diminution de la distance intermoléculaire amorphe, tandis que les chaînes sont étirées et orientées entre les lamelles cristallines dans les sphérolites déformés [Gau 97][Bar 96]. La destruction de l'ordre cristallin commence par l'activation de la fragmentation progressive des cristallites, ce qui génère un transfert des chaînes cristallines vers les amas amorphes [G'Sel 94]. Quant aux mécanismes de cavitation, ils seraient la cause principale de l'augmentation du volume en grandes déformations. La cavitation commence dans les zones périphériques des sphérolites, et continue par multiplication, croissance et coalescence des microvides au cours de la microfibrillation. Ce phénomène de dilatation pour les polymères semi-cristallins a été présenté dans le détail par de nombreux auteurs [Naq 93] [Cast 07] [Cast 00-a] [Glo 01] [Puk 94].

L'effet de la température et de la vitesse de déformation sur l'évolution de la variation volumique est mis en évidence dans les travaux de [Add 06-a] [Can 04] [Qua 02]

[Elk 02] [G'sell 99]. Des essais de traction et de fluage ont montré que ces effets varient d'un matériau à l'autre, mais d'une manière générale en grandes déformations, on peut noter que lorsque la température décroît ou la vitesse de déformation augmente, la déformation volumique augmente (figure I.15).



**Fig. I.15. Influence de la température et de la vitesse de déformation sur les courbes déformation vraie - déformation volumique du PEHD [Add 06-a].**

### I.6.2 Principales descriptions de la variation de volume

L'objectif de cette section est de présenter un exposé succinct de la description la plus usuelle de la variation de volume d'un matériau sollicité mécaniquement. Elle peut être définie par :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{total}} = (1 + e_1)(1 + e_2)(1 + e_3) - 1 \quad (I.1)$$

où  $e_1$ ,  $e_2$  et  $e_3$  désignent les déformations nominales dans les 3 directions perpendiculaires du repère de traction. À partir de cette mesure, divers auteurs ont essayé de déterminer la part de la déformation volumique résultant de la création de cavités, et celle liées aux autres mécanismes de déformation, en faisant souvent l'hypothèse d'isotropie transverse ( $e_2 = e_3$ ). Si l'on admet que la déformation

volumique totale comprend une contribution élastique et une contribution non élastique :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{totale}} = \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{élastique}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{anélastique}} \quad (1.2)$$

En 1972, Bucknall *et al.* [Buc 72-a] [Buc 72-b], ont proposé une relation simple pour la variation de volume des polymères sous sollicitation uniaxiale. Selon eux, la variation de volume peut être décomposée en trois parties distinctes :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{totale}} = \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{el}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{ca}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{ci}} \quad (1.3)$$

où  $(\Delta V/V_0)_{\text{el}}$ ,  $(\Delta V/V_0)_{\text{ca}}$  et  $(\Delta V/V_0)_{\text{ci}}$  sont les déformations volumiques relatives à l'élasticité, la cavitation et au cisaillement. Toutefois, pour leur modèle ils considèrent que les processus de déformation par cisaillement n'introduisent aucune variation de volume, soit  $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{ci}} \approx 0$ .

Plus récemment, Quataravaux *et al.* [Qua 02] ont adapté le modèle de Bucknall en substituant la déformation volumique nominale  $(\Delta V/V_0)$  à la déformation volumique de Hencky  $\varepsilon_v = \ln V/V_0$ . Bien que les deux définitions soient proches pour les petites déformations, c'est effectivement cette formulation qui doit être appliquée pour les grandes déformations. Avec cette nouvelle approche, la décomposition de Bucknall devient :

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)_{\text{el}} + \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)_{\text{ca}} + \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)_{\text{ci}} \quad (1.4)$$

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{v,\text{el}} + \varepsilon_{v,\text{ca}} + \varepsilon_{v,\text{ci}} \quad (1.5)$$

La décomposition de Bucknall a été reprise dans nombreuses études [Hei 81] [Elk 02] [Cast 00-a] [Glo 01] [Zai 05]. Dans le travail d'Addiego *et al.* [Add 06-b], la même décomposition de la variation de volume a été introduite dans la formulation de Hencky. Une nouvelle composante de la variation de volume liée à l'orientation,  $\varepsilon_{v,\text{or}}$ , a été introduite en négligeant  $\varepsilon_{v,\text{ci}}$  et en remplaçant  $\varepsilon_{v,\text{ca}}$  par  $\varepsilon_{v,\text{cr}}$  :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{v,\text{el}} + \varepsilon_{v,\text{cr}} + \varepsilon_{v,\text{or}} \quad (1.6)$$

Les trois mécanismes de déformation volumique considérés sont : l'effet élastique de la pression hydrostatique sur les liaisons de Van der Waals,  $\varepsilon_{v,\text{el}}$ , la formation de craquelures,  $\varepsilon_{v,\text{cr}}$ , et le réarrangement moléculaire dû à l'orientation,  $\varepsilon_{v,\text{or}}$ .

Signalons que des recherches expérimentales sur différents grades de PEHD montrent que la déformation volumique induite par les mécanismes de cisaillement est relativement faible. Dès lors, elle peut être négligée, ce qui confirme *a posteriori* l'hypothèse de Bucknall *et al.* [Buc 72-a] [Buc 72-b].

### I.6.3 Mécanismes d'endommagement observés en traction uniaxiale

Les contributions de chaque type de déformation (élasticité, cisaillement, cavitation) intervenant dans l'élongation longitudinale totale sont examinées. Il est évident que la cavitation inclut tous les processus de déformation causant une augmentation du volume. On suppose également que la déformation de cisaillement apporte une contribution négligeable à la déformation volumique [Buc 72-a] [Buc 72-b] [Add 06-b]. Les contributions des mécanismes de déformation pour un essai de traction peuvent être identifiées en reliant les contributions de déformation au comportement macroscopique.

On considère le cas suivant :

$$\varepsilon_v = \ln \frac{V}{V_0} = \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2, \quad (I.7)$$

où  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  sont les déformations axiale et transversale avec l'hypothèse d'isotropie transverse. Il est alors possible d'identifier la variation de volume due à la création de vides au sein du matériau par :

$$\varepsilon_{v,ca} = \varepsilon_v - \varepsilon_{v,el}, \quad (I.8)$$

$\varepsilon_{v,el}$  désigne la contribution élastique à la déformation volumique totale, estimée à partir des propriétés mécaniques initiales du matériau :

$$\varepsilon_{v,el} = (1 - 2\nu) \frac{\sigma_1}{E}. \quad (I.9)$$

$E$  et  $\nu$  sont le module de Young et le coefficient de Poisson et,  $\sigma_1$  la contrainte vraie, (dans la direction 1), définie par :

$$\sigma_1 = \frac{F}{S} = \frac{F \exp(-2\varepsilon_2)}{S_0}, \quad (I.10)$$

$S$  et  $S_0$  sont les sections instantanée et initiale, et  $F$  la force appliquée.

Pour améliorer la compréhension du comportement macroscopique, les mécanismes de déformation peuvent être conjugués à l'étude de l'évolution des différents composants de la déformation vraie axiale. Selon Heikens *et al.* [Hei 81], on considère que les diverses variations de volume (dues à l'élasticité, à la cavitation et au cisaillement) sont linéairement additives, et on réintroduit le cisaillement :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{ca} + \varepsilon_{ci} \quad (I.11)$$

$$\varepsilon_{el} = \frac{\sigma_1}{E} \quad (I.12)$$

$$\varepsilon_{ca} = \varepsilon_v - (1 - 2\nu) \frac{\sigma_1}{E} \quad (I.13)$$

$$\varepsilon_{ci} = \varepsilon_1 - \varepsilon_v - 2\nu \frac{\sigma_1}{E} \quad (I.14)$$

La figure I.16 représente un exemple typique de l'évolution des trois mécanismes de déformation ajusté pour le Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) en fonction de la déformation axiale vraie. Il faut cependant garder présent à l'esprit le fait que les propriétés mécaniques initiales du polymère peuvent être altérées de façon importante suite à l'endommagement du matériau. Le terme  $E$  ne peut évidemment pas être considéré comme une véritable constante. La valeur du module de Young et du coefficient de Poisson sont sujets à des variations au cours de l'essai. En conséquence, pour les matériaux présentant des comportements viscoélastiques, comme les polymères, la dépendance du coefficient de Poisson et du module d'élasticité au temps et à la déformation imposée ne peut pas être négligée.

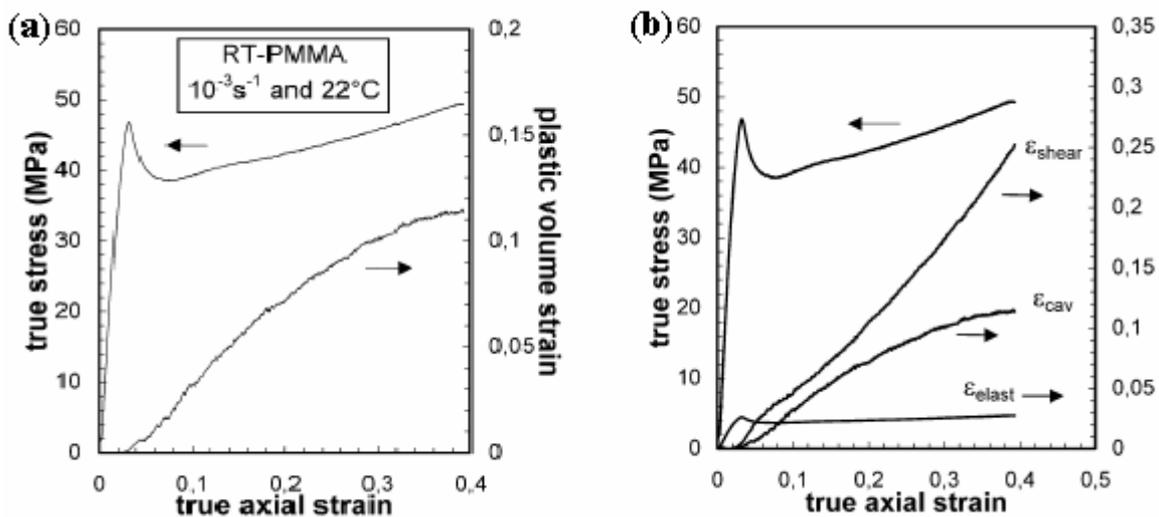


Fig. I.16. a) Courbes déformation axiale - déformation volumique plastique-contrainte vraie, b) les différentes contributions des mécanismes de déformation [Zai 05].

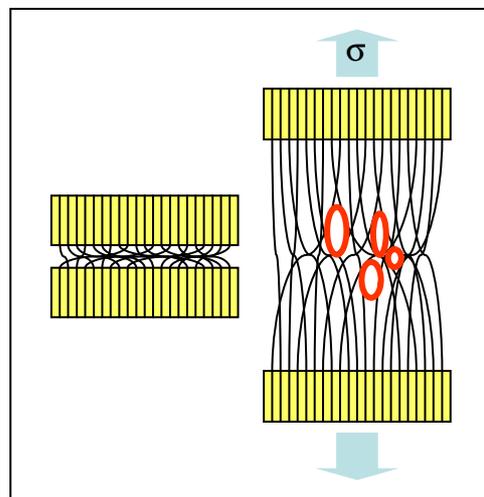
## I.7 Modélisation du comportement mécanique prenant en compte l'endommagement

A ce stade de la description du comportement mécanique des polymères et compte tenu des spécificités microstructurales, on ne peut passer sous silence quelques uns des principaux modèles actuels dédiés à l'étude mécanique de l'endommagement des matériaux.

Aujourd'hui, la modélisation de l'endommagement se fait dans le cadre de la thermodynamique des milieux continus et de la mécanique de rupture. On entend par endommagement, les processus de dégradation progressive des propriétés physiques et mécaniques d'un matériau soumis à une sollicitation monotone ou cyclique, et conduisant à la rupture. Cette évolution irréversible se traduit par l'apparition de défauts microscopiques (microcavités, microfissures, décohésions) se développant en volume ou à la surface, puis se propageant et coalesçant pour conduire à la rupture.

Les processus d'endommagement conduisant à la ruine du matériau sont généralement décrits par trois étapes distinctes. La première correspond à la nucléation des défauts, encore appelée germination. Il s'agit donc d'un stade de création de microdéfauts autour de discontinuités locales ou dans des zones à fortes concentrations ou triaxialités de contraintes dans la matrice. Une phase de croissance des cavités apparaît ensuite. Le stade final est celui de la coalescence de ces cavités. On observe un regroupement et une réorientation des défauts en liaison avec l'état de contrainte, conduisant à l'affaiblissement de la structure par formation de fissures macroscopiques. Il existe de nombreuses formes d'endommagement, dépendant à la fois du matériau et des sollicitations imposées. On note ainsi des différences de nature (fissures, cavités...) et d'évolution (fragile, ductile...) des microvides. L'objectif de ce chapitre n'est pas de présenter un bilan exhaustif sur l'endommagement. Nous nous attacherons plutôt à situer, dans le contexte de la mécanique des matériaux, les recherches actuelles sur le comportement des polymères intégrant les phénomènes d'endommagement. Nous nous limiterons donc à la modélisation de l'endommagement ductile.

De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire physiquement l'évolution de l'endommagement et ses effets sur le comportement mécanique. On peut classer ces diverses formulations en deux types d'approches : les modèles micromécaniques (couplés ou non couplés), et les modèles phénoménologiques. Dans le cas du PEHD, on ne peut tout à fait exclure que l'apparition de cavités soit liée à la morphologie et à la distribution des branchements entre phase amorphe et phase cristalline. La figure ci-dessous illustre cette idée.



**Fig. I.17. Schéma décrivant un scénario possible de formation de microcavités par simple réarrangement configurationnel des macromolécules constitutives de la phase amorphe interlamellaire. Interprétation de l'idée de B. MONASSE et al.**

Un tel scénario n'est pas à exclure *a priori*, notamment au vu des simulations récentes de dynamique moléculaire de B. MONASSE et al. [Mon 07].

### I.7.1 Présentation succincte de quelques modèles micromécaniques d'endommagement

Les modèles micromécaniques sont souvent centrés sur l'étude d'une ou de plusieurs des trois étapes de nucléation, croissance et coalescence. Pour décrire les mécanismes d'endommagement, ils font explicitement intervenir la morphologie des cavités (ellipsoïdales sphériques, cylindriques...) et sont qualifiés de modèles couplés ou non couplés, selon qu'ils s'intègrent ou non à la loi de comportement thermomécanique globale.

Le premier type, non couplé, consiste donc à décrire l'évolution des cavités sans chercher à caractériser ses effets sur le comportement global du matériau. La rupture du matériau est décrite par une valeur critique d'un paramètre d'endommagement. En revanche, les modèles couplés, s'appuient sur le couplage de l'endommagement et de la loi de comportement mécanique, par le biais d'un potentiel plastique faisant intervenir la fraction volumique de microvides,  $f$ .

#### a. Modèles sans couplage

Les premiers modèles micromécaniques sont, à notre connaissance, ceux de MAC CLINTOCK [McC 68] et de RICE et TRACEY [Ric 69]. Ces auteurs ont d'abord traité le problème de la croissance des cavités par variation de rayon d'une cavité isolée (cylindrique ou sphérique), contenue dans une matrice parfaitement plastique, et sollicitée sous chargement macroscopique axisymétrique. Un de leurs objectifs était de mieux appréhender le rôle des microcavités dans les processus de rupture ductile. Les résultats obtenus ont permis d'établir une relation exprimant l'endommagement en fonction de la déformation plastique cumulée localement et ont relié la vitesse d'évolution du rayon des cavités à la contrainte macroscopique. RICE et TRACEY, [Ric 69], ont obtenu une loi de croissance du rayon de cavité (sphérique) faisant intervenir la triaxialité des contraintes :

$$\frac{dR}{R_0} = 0,283 \exp\left(\frac{3\sigma_m}{2\sigma_e}\right) d\varepsilon_e^{pl} \quad (I.15)$$

$\sigma_e$  désigne la contrainte équivalente,  $\sigma_m$  la contrainte hydrostatique et  $d\varepsilon_e^{pl}$  l'incrément de déformation plastique équivalente au sens de VON MISES. Dans ce type de modèle, l'interaction entre les microcavités (les processus de coalescence) et l'effet de durcissement sont négligées, et la rupture du matériau est donc supposée survenir lorsque le rayon de cavité atteint une valeur critique.

Précisons pour conclure, que ces modèles ont largement été utilisés et étendus aux matériaux viscoplastiques, notamment dans le but d'établir des critères de plasticité des solides isotropes et anisotropes contenant des microcavités (e.g [Gur 77], [Che 04]).

## b. Modèles avec couplage

La particularité de ces modèles avec couplage est qu'ils s'appuient sur une analyse micromécanique de la croissance de cavités, par l'intermédiaire de la composante volumique de la déformation plastique macroscopique. Pour la plupart, ces modèles sont développés à partir de l'approche de GURSON [Gur 77], décrivant la croissance des cavités sphériques dans un matériau rigide parfaitement plastique obéissant au critère de von MISES. Le critère de plasticité et le potentiel plastique sont écrits en fonction de la contrainte macroscopique et de la fraction volumique,  $f$ . L'évolution de la fraction volumique détermine la croissance des cavités présentes dans la matrice. Le potentiel plastique de GURSON est défini par :

$$\phi(\underline{\underline{\sigma}}, \sigma_0, f) = \left( \frac{\sigma_e}{\sigma_0} \right)^2 + 2f \cosh\left( \frac{3}{2} \frac{\sigma_m}{\sigma_0} \right) - 1 - f^2 = 0 \quad (I.16)$$

où  $\sigma_m = \text{tr}(\underline{\underline{\sigma}})/3 = J_1(\underline{\underline{\sigma}})$ , et  $\sigma_e = \sqrt{(3/2)\underline{\underline{S}}:\underline{\underline{S}}} = J_2(\underline{\underline{\sigma}})$ ,  $\sigma_0$  est la contrainte d'écoulement de la matrice. La fraction volumique  $f$  des cavités est définie par le rapport :

$$f = \frac{V_t}{V} = \frac{V - V_0}{V} \quad (I.17)$$

où  $V_0$  désigne le volume initial (sans cavité) et  $V$  le volume total actuel. On note aussi qu'à fraction volumique de cavités nulle, on retrouve le modèle classique de plasticité de von MISES pour un matériau sain. Le formalisme permet d'accéder à la vitesse de déformation plastique, par le biais de la règle de normalité. L'évolution de la fraction volumique est déduite de la conservation de la masse :

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{\text{pl}} = \dot{\Lambda} \frac{d\phi}{d\underline{\underline{\sigma}}} \quad (I.18)$$

$$\dot{f} = (1-f)\text{tr}(\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{\text{pl}}) \quad (I.19)$$

Plus récemment, ce modèle, appelé depuis modèle GTN (GURSON, TVERGAARD et NEEDLEMAN), a été consolidé par les deux derniers auteurs [Tve 84], [Tve 95], pour prendre en compte de la possibilité d'un écrouissage et de l'interaction entre les cavités. Ces améliorations importantes sont de nature plus empirique que physique. Ainsi, la prise en compte de l'écrouissage du matériau, se fait en remplaçant dans l'équation (I.16) la limite d'élasticité  $\sigma_0$  de la matrice parfaitement plastique par la contrainte d'écoulement  $\sigma_y$ , dans le cas écrouissable, avec  $\sigma_y = f(p)$ , où  $p$  représente la déformation plastique effective cumulée. En considérant un écrouissage de type isotrope, cette variable,  $p$ , se calcule en supposant l'égalité de la dissipation plastique microscopique avec porosité et de la dissipation macroscopique :

$$(1-f)\dot{p}\sigma_y = \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{\text{pl}} : \underline{\underline{\sigma}} \quad (I.20)$$

La prise en compte de l'interaction entre cavités permet de traduire l'accélération de la croissance des cavités pendant le stade de coalescence. Pour ce faire, la fraction

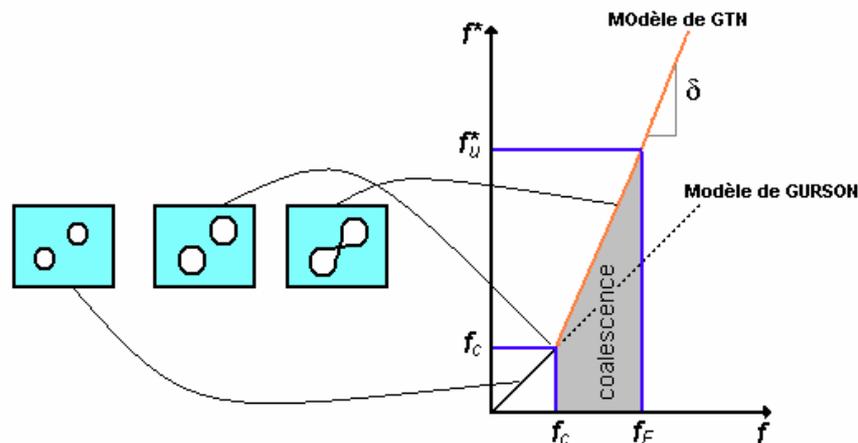
volumique de microvides,  $f$ , apparaissant dans l'équation (I.16), a été remplacée par une fraction volumique effective de vide  $f^*$  décrivant l'apparition de la coalescence au-delà d'une valeur critique  $f_c$ . En grandes déformations, la porosité est donc plus « endommageante » que si les microvides demeuraient sphériques, figure-I.18. Suites à ces améliorations, le critère de plasticité GTN s'écrit :

$$\phi(\underline{\underline{\sigma}}, \sigma_y, f) = \left( \frac{\sigma_e}{\sigma_y} \right)^2 + 2q_1 f^* \cosh \left( \frac{3q_2}{2} \frac{\sigma_m}{\sigma_y} \right) - 1 - q_3 f^{*2} = 0 \quad (I.21)$$

avec

$$f^* = \begin{cases} f & \text{si } f \leq f_c \\ f_c + \delta(f - f_c) & \text{si non} \end{cases} \quad (I.22)$$

Nous avons  $\delta = (f_u - f_c)/(f_F - f_c)$ , avec  $f_u$  la porosité effective à la rupture,  $f_F$  la porosité à rupture, et  $q_1$ ,  $q_2$  et  $q_3$  des paramètres empiriques à ajuster.



**Fig. I.18. Evolution de la fraction volumique de cavités d'après le modèle de GURSON et le modèle GTN.**

Selon TVERGAARD *et al.* [Tve 95], la nucléation locale de nouvelles cavités et la croissance locale de cavités existantes peuvent être modélisées par une cinétique de la forme suivante :

$$\dot{f}_{\text{local}} = (1-f) \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{\text{pl}} : \underline{\underline{1}} + D \bar{\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}} \quad (I.23)$$

la nucléation des vides est supposée obéir à une distribution normale de la déformation locale [Tve 95].

$$D = \frac{f_N}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\bar{\underline{\underline{\epsilon}}} - \epsilon_N}{\sigma_s} \right)^2 \right] \quad (I.24)$$

En pratique, plusieurs auteurs ont exploité ce type de modélisation, en décomposant l'évolution de la fraction volumique des cavités,  $f$ , en plusieurs parties correspondant chacune à un mécanisme d'évolution particulier allant jusqu'à la formation de fissures macroscopiques [Zai 05] [Jeo 02]. Et, de nombreuses études ont été

menées sur les matériaux comportant une porosité initiale, notamment dans le cadre de la plasticité des métaux.

Revenons maintenant aux polymères. Des différences non négligeables avec les matériaux métalliques sont à signaler. En effet, il faut tenir compte des niveaux importants de déformations élastiques et plastiques, ainsi que des fractions de porosités élevées et de la non sphéricité des cavités apparaissant en cours de déformation. Une extension aux polymères a très récemment été tentée, avec succès, par LAFARGE [Laf 04], pour un matériau semi cristallin PVDF, et également par ZAÏRI *et al* [Zaï 05]. Ces derniers auteurs ont proposé une adaptation du modèle de GURSON. Nous proposons de passer rapidement en revue leur modélisation du comportement viscoplastique des polymères amorphes.

### c. Modèle de ZAÏRI *et al.* concernant les polymères

Le travail de ZAÏRI *et al.* [Zaï 05] [Zaï 07] a consisté à décrire le comportement non linéaire et l'endommagement des polymères vitreux homogènes et renforcés par l'adjonction de particules d'élastomères sphériques, RT-PMMA. Un modèle viscoplastique à variables internes, dont l'hypothèse fondamentale est basée sur des considérations phénoménologiques, a donc été développé en prenant appui sur le modèle de BONDER *et al.* [Bon 75] qui a été modifié et couplé avec une modélisation de l'endommagement par cavitation, modèle GTN.

Ce modèle repose sur la partition de la vitesse de déformation  $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}$  en une composante élastique,  $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{el}$ , et une composante viscoplastique,  $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{pl}$ .

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}} = \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{el} + \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{pl} \quad (1.25)$$

La partie élastique obéit à la relation  $\underline{\underline{\dot{\sigma}}} = \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{el}$  où  $\underline{\underline{C}}$  est le tenseur isotrope d'élasticité. L'équation (1.25) peut être donc s'écrire sous la forme :

$$\underline{\underline{\dot{\sigma}}} = \underline{\underline{C}} : (\underline{\underline{\dot{\epsilon}}} - \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{pl}) \quad (1.26)$$

En utilisant la règle de normalité, la partie viscoplastique de la vitesse de déformation est donnée par l'équation (1.18),  $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{pl} = \dot{\Lambda} (d\phi / d\underline{\underline{\sigma}})$ , où  $\phi$  est dans ce cas le pseudo-potential plastique de GTN, équation (1.21), dans lequel l'endommagement est déjà contenu. Le multiplicateur  $\Lambda$  peut être déterminé par l'hypothèse de l'équivalence du taux de travail viscoplastique :

$$\Lambda = (1-f)\dot{\rho}\sigma_e \left( \underline{\underline{\sigma}} : \frac{d\underline{\underline{\phi}}}{d\underline{\underline{\sigma}}} \right)^{-1} \quad (1.27)$$

Concernant la relation entre  $\sigma_e$  et  $\dot{\rho}$ , utilisée afin de rendre compte de l'effet de la déformabilité plastique non linéaire, le choix s'est porté sur le modèle de BONDER *et al.* modifié par FRANK *et al.* [Frn 01], traduisant le plateau succédant à la limite d'élasticité, puis le durcissement final que présente un polycarbonate sollicité en

traction. Le taux de déformation viscoplastique cumulé  $\dot{\rho}$  proposé par FRANK *et al.* s'exprime sous la forme :

$$\dot{\rho} = \frac{2}{\sqrt{3}} D_0 \left( \frac{\sigma_e}{z} \right)^{2n} \quad (I.28)$$

où,  $D_0$  représente la valeur limite du taux de déformation en cisaillement et  $z$  la variable interne, correspondant à l'effet du durcissement résultant du développement de l'alignement du réseau, régie par l'équation différentielle suivante :

$$\dot{z} = m \left( \frac{z - (1 - \alpha)z_0}{z_0} \right) \dot{W}^{pl} \quad (I.29)$$

avec  $\dot{W}^{pl}$  le taux de travail viscoplastique et  $n$  le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation,  $\alpha$  le coefficient de reprise de l'écrouissage et  $m$  le coefficient de durcissement. ZAIRI *et al.* proposent d'introduire une nouvelle variable interne  $z_2$  afin que le modèle puisse superposer, à la résistance interne simulant le durcissement du matériau en grandes déformations, une résistance traduisant l'adoucissement du matériau après la limite d'élasticité. Le taux  $\dot{\rho}$  s'exprime donc sous la forme :

$$\dot{\rho} = \frac{2}{\sqrt{3}} D_0 \left( \frac{\sigma_e}{z_1 + z_2} \right)^{2n} \quad (I.30)$$

Les variables internes  $z_1$  et  $z_2$  sont alors gouvernées respectivement par les équations suivantes :

$$\dot{z}_1 = m \left( \frac{z_1 - (1 - \alpha)z_0^1}{z_0^1} \right) \dot{W}^{pl} \quad (I.31)$$

$$\dot{z}_2 = h \left( 1 - \frac{z_2}{z_{2s}} \right) \dot{W}^{pl} \quad (I.32)$$

où,  $z_{2s}$  est la valeur de saturation de  $z_2$ , et  $h$  le coefficient d'adoucissement ; les autres paramètres ayant la même définition que celle proposée par FRANK *et al.*

En raison de la dilatation plastique liée à la croissance des cavités, la partie viscoplastique de la vitesse de déformation  $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{pl}$  est maintenant déviatorique et hydrostatique. On suppose donc que l'augmentation du volume de cavités résulte de la croissance des cavités déjà existantes et de la nucléation des cavités. La cinétique des cavités est décomposée en un terme de croissance,  $f_{croissance}$  et un terme de nucléation,  $f_{nucléation}$  :

$$\dot{f} = \dot{f}_{croissance} + \dot{f}_{nucléation} \quad (I.33)$$

La cinétique de croissance des cavités est donné par l'équation (I.19), où la trace du tenseur des vitesses de déformation viscoplastique est donnée par :

$$\text{tr}(\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{pl}) = 3\Lambda q_1 q_2 \frac{f}{\sigma_e} \sinh \left( \frac{3}{2} q_2 \frac{\sigma_m}{\sigma_e} \right) \quad (I.34)$$

le terme de nucléation est délicat à déterminer, dans la littérature il est souvent utilisé sous sa forme générale :

$$\dot{f}_{\text{nucléatin}} = B_n \dot{\sigma}_e + A_n \dot{\rho} \quad (1.35)$$

$A_n$  et  $B_n$  sont des fonctions exponentielles de la contrainte ou de la déformation selon si la nucléation est contrôlée par la contrainte ou la déformation [Jeo 02]. Pour décrire l'accélération de l'endommagement due à la cavitation, une loi phénoménologique de nucléation contrôlée par la contrainte hydrostatique a été proposée par [Jeo 02].

$$\dot{f}_{\text{nucléatin}} = \frac{f_N}{\sigma_s z_0^1 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left[ \frac{\sigma_m - \sigma_N}{\sigma_s z_0^1} \right]^2\right) \dot{\sigma}_m \quad (1.36)$$

Cette distribution normale de nucléation fait intervenir la contrainte hydrostatique moyenne  $\sigma_N$ , un écart type  $\sigma_s$  et  $f_N$  la fraction volumique des inclusions pouvant participer à la germination.

On introduit ainsi une quinzaine de paramètres ajustables pour cette modélisation de l'endommagement.

La figure I.19 illustre l'aptitude de ce modèle à reproduire ces chemins de sollicitation uniaxiale et à appréhender leur sensibilité à la vitesse de déformation.

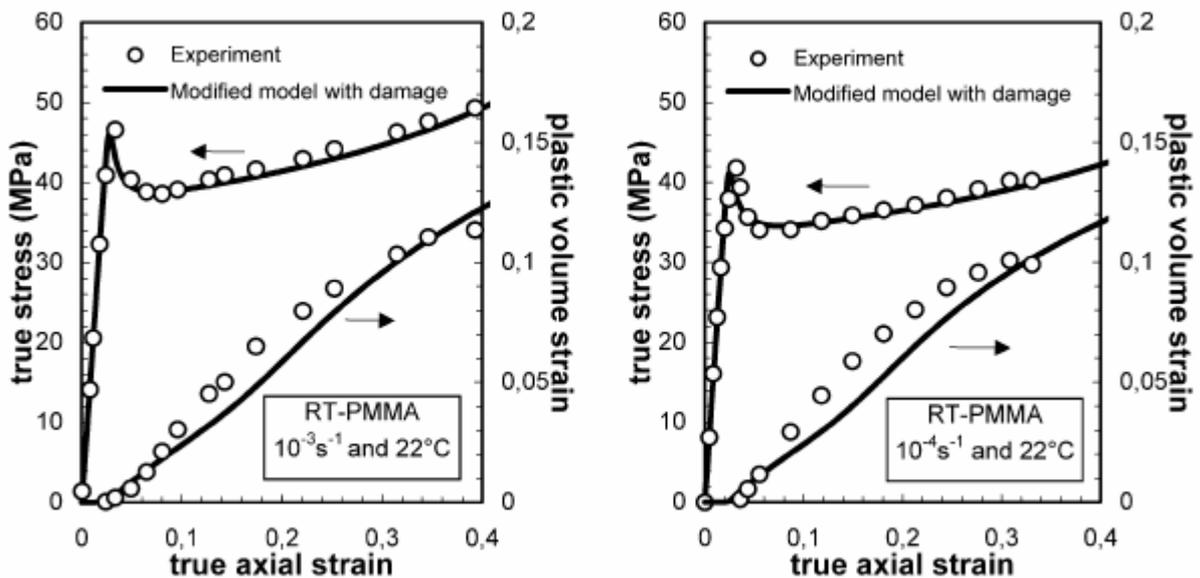


Fig. I.19. Simulation d'un essai de traction à différentes vitesses pour RT-PMMA [Zai 05]

La comparaison avec la déformation volumique plastique est satisfaisante. Dans ce sens il est nécessaire de préciser que l'effet de l'endommagement sur le module de Young du RT-PMMA est pris en compte dans ce modèle par le truchement de relation linéaire suivante :

$$E = (1 - 1,2 f) E_0 \quad (1.37)$$

où,  $E_0$  est le module de YOUNG initial.

### 1.7.2 Quelques modèles phénoménologiques d'endommagement

Par ailleurs, la plupart des modèles phénoménologiques, appelés CDM (Continuous Damage Mechanics), trouvent leurs fondements dans les travaux de KACHANOV [Kac 58] et RABOTNOV [Rab 69]. Ils sont souvent formulés dans le cadre de la Thermodynamique des Processus Irréversibles. Leur hypothèse clef se situe dans le postulat de l'existence des variables internes représentatives de l'endommagement. Ce formalisme est développé sans considérer les détails sur la nucléation et la croissance des microcavités distribuées dans l'élément matériel, qui permettent de relier l'état de l'endommagement dans une structure microscopique aux quantités globalement mesurables comme le module d'élasticité et le coefficient de Poisson.

Dans le CDM, l'intégration de l'endommagement dans un modèle viscoplastique nécessite selon KACHANOV la définition d'une variable d'endommagement, en considérant dans un solide endommagé, un Volume Élémentaire Représentatif (VER).  $A$  étant l'aire d'une section repérée par sa normale  $(n)$  et  $A^{\text{eff}}$  l'aire de la surface résistante effective, cette variable d'endommagement est définie par :

$$D_n = 1 - \frac{A^{\text{eff}}}{A} \quad (1.38)$$

D'un simple point de vue géométrique,  $D_n$  correspond à la densité surfacique des défauts dans le plan normal à  $(n)$ . Dans le cas général d'un endommagement anisotrope constitué de fissures et microcavités d'orientation privilégiées, la variable d'endommagement dépend de l'orientation de la normale  $(n)$ . La variable revêt un caractère tensoriel (ordre 2 ou même 4, [Lem 99] [Tan 94]). En revanche, en supposant que l'orientation des microfissures est uniformément distribuée dans toutes les directions, l'endommagement est alors isotrope, et  $D_n$  scalaire ne dépend pas de  $(n)$ . La contrainte effective de RABOTNOV est écrite comme une densité moyenne de force  $F$  agissant sur une section effective.

$$\sigma^{\text{eff}} = \frac{F}{A^{\text{eff}}} = \frac{\sigma}{1-D} \quad (1.39)$$

LEMAITRE a donné une autre interprétation à la contrainte effective en introduisant une hypothèse d'équivalence en déformation. Les lois constitutives des matériaux endommagés découlent généralement de cette hypothèse [Lem 85]. En effet, notons  $E$  et  $E_{\text{eff}}$  respectivement les modules d'élasticité du matériau sain et endommagé, pour un chargement élastique cette hypothèse se traduit par :

$$\varepsilon^{\text{el}} = \frac{\sigma^{\text{eff}}}{E} = \frac{\sigma}{E^{\text{eff}}} = \frac{\sigma}{(1-D)E} \quad (1.40)$$

soit

$$E^{\text{eff}} = E(1-D) \quad (1.41)$$

La notion de contrainte effective associée l'équivalence en déformation offre un cadre pour traiter le problème de la modélisation du comportement du matériau couplé à l'endommagement. Plusieurs approches s'appuyant sur le CDM ont été proposées, elles peuvent être distinguées selon qu'elles s'appuient sur l'introduction

directe d'une loi cinétique d'endommagement phénoménologique ou qu'elles se basent sur l'introduction d'un pseudo-potentiel.

### I.7.3 Modèles postulant directement une cinétique d'endommagement.

Récemment TANG *et al.* [Tan 01] ont proposé une modélisation de l'endommagement dans le cadre d'un modèle visco-élasto-plastique pour la description du comportement en traction du polystyrène HIPS. Ce modèle prend en compte par le biais d'une variable d'endommagement  $D$ , la dilatation due à la formation des cavités au cours de l'étirage. Cette variable  $D$  est définie à partir de la fraction volumique des cavités créées dans un VER :

$$D = \Delta V / (V_0 + \Delta V) = 1 - (1/\lambda_1\lambda_2\lambda_3) \quad (1.42)$$

où  $\Delta V = V - V_0$  désigne l'augmentation de volume due aux microcavités (crazes).

D'après les résultats expérimentaux obtenus sur le HIPS soumis à une traction uniaxiale, la variation de volume est directement proportionnelle à la déformation axiale  $\varepsilon_1$  dès que le seuil de plasticité est franchi. Les auteurs ont donc proposé une relation de la forme :

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_{th}), \quad \text{pour } \varepsilon_1 > \varepsilon_{th} \quad (1.43)$$

$\varepsilon_{th}$  représente la déformation-seuil, et  $\beta_1$  un paramètre ajustable<sup>(1)</sup>. A partir de cette relation, les auteurs définissent l'évolution de la variable d'endommagement de la façon suivante :

$$D = \frac{\beta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_{th})}{1 + \beta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_{th})} \quad (1.44)$$

La contrainte d'écoulement effective incluant l'effet de l'endommagement par cavitation s'exprime en fonction de la contrainte nominale  $\sigma_n$  par :

$$\sigma = \frac{(1 + \varepsilon_1)\sigma_n}{1 + \beta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_{th})} \quad (1.45)$$

Ensuite, TANG *et al.* expriment la déformation axiale totale comme la somme d'une composante élastique,  $\varepsilon_1^{el}$ , plastique,  $\varepsilon_1^{pl}$  et visqueuse,  $\varepsilon_1^{visc}$  :

$$\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_1^{el} + \dot{\varepsilon}_1^{pl} + \dot{\varepsilon}_1^{visc} \quad (1.46)$$

une loi de comportement visco-élasto-plastique est donc proposée pour la traction simple sous la forme :

$$\dot{\varepsilon}_1(1 - \beta_2)\eta_1 = \eta_1 E^{-1}\dot{\sigma}_1 + \dot{\sigma}_1 \quad (1.47)$$

---

<sup>1</sup> Nous montrerons plus loin qu'une telle relation linéaire ne peut convenir au PEHD.

où  $\beta_2$  est un coefficient reliant la déformation plastique à la déformation totale et  $\eta_1$  le coefficient de viscosité. Cette loi de comportement n'est autre qu'un modèle analogue de type Maxwell. Elle donne d'assez bons résultats à la charge et à la décharge, en remarquant toutefois qu'il concerne essentiellement les faibles déformations ( $3 \times 10^{-2}$  tout au plus), figures ci-dessous.

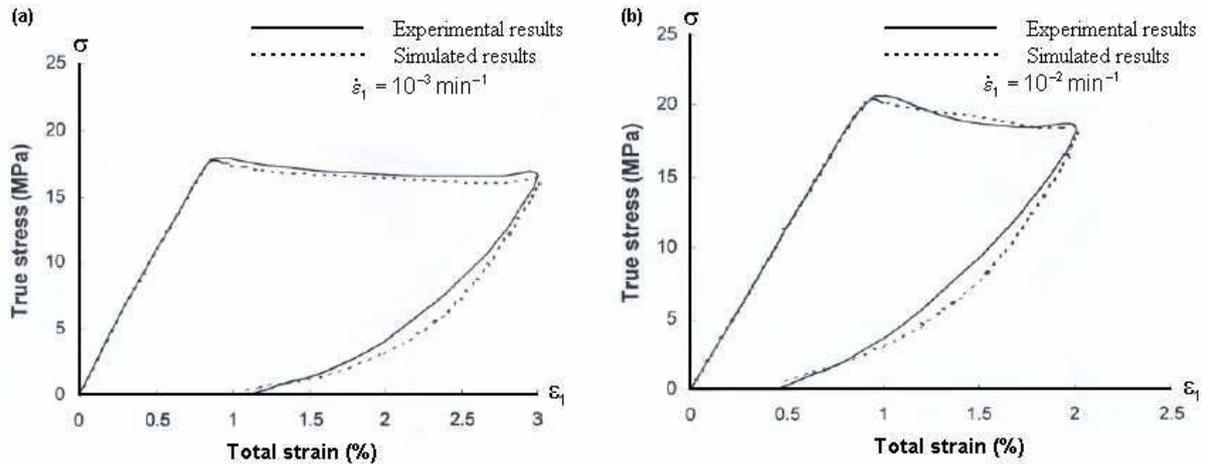


Fig. I.20. Simulation d'un essai de charge-décharge uniaxiale à différentes vitesses pour HIPS [Tan 01].

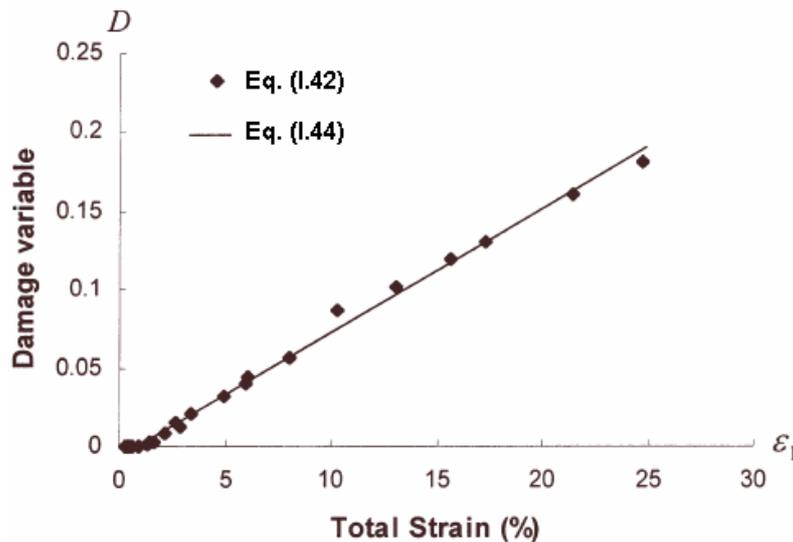


Fig. I.21. Evolution de la variable de dommage en fonction de la déformation, pour le polystyrène HIPS, selon Tang et al. [Tan 01].

#### 1.7.4 Modèles fondés sur l'introduction d'un pseudo-potentiel de dissipation.

Dans ce type de modèle, l'endommagement ductile découle d'une fonction de charge éventuellement associée à un pseudo-potentiel de dissipation :

$$\phi^* = \phi^*(Y, X, \omega), \quad \dot{D} = -\frac{\partial \phi^*}{\partial Y} \quad (I.48)$$

où  $Y$  est la variable duale associée à l'endommagement,  $X$  représente l'ensemble des variables internes et  $\omega$  est les paramètres du matériau. A titre d'exemple, le potentiel de dissipation choisi par LEMAITRE [Lem 85] et l'évolution de l'endommagement résultant pour une déformation ductile uniaxiale sont :

$$\phi^* = \frac{S_0}{1+a} \frac{1}{1-D} \left( -\frac{Y}{S_0} \right)^{a+1} \quad (1.49)$$

$$\dot{D} = \left( \frac{k^2}{2ES_0} p^{2/M} \right)^a \dot{p} \quad (1.50)$$

où  $S_0$  et  $a$  sont des constantes,  $p$  la déformation plastique cumulée,  $E$  le module de Young, et  $k$  et  $M$  des paramètres d'écroûissage. C'est dans un tel cadre de travail, initialement établi par LEMAITRE, que plusieurs modèles d'endommagement, basés sur l'utilisation des expressions particulières du potentiel dissipatif d'endommagement, ont été proposés par différents auteurs, e.g. [Bonn 05] [Tan 96]. Le principe de l'analyse thermodynamique des phénomènes irréversibles de plasticité et d'endommagement est de considérer deux fonctions gouvernant séparément les évolutions de la plasticité et de l'endommagement. L'énergie libre qui comporte toutes les variables d'état s'écrit ici sous la forme :

$$\psi = \psi(\epsilon_{ij}^{el}, T, D, V_k) = \psi^{el}(\epsilon_{ij}^{el}, T, D) + \psi^{pl}(T, V_k) \quad (1.51)$$

où,  $V_k$ , représente des variables internes comme les variables d'écroûissage.

En se basant sur le CDM, TANG *et al.* [Tan 96] avaient proposé un modèle phénoménologique pour décrire l'évolution de l'endommagement en prenant en compte les observations expérimentales du HIPS. Les auteurs ont choisi un potentiel de dissipation de la forme :

$$\phi^*(Y, \dot{p}, D, T) = \frac{1}{2} S_0 \left( -\frac{Y}{S_0} \right) D^a \dot{p} \quad (1.52)$$

L'effet de l'endommagement sur les propriétés élastiques est pris en compte via le module d'élasticité endommagé,  $\tilde{E} = E(1-D)$ , et le coefficient de Poisson :

$$\psi^{el} = \frac{1}{2} E_{ijkl} \epsilon_{ij}^{el} \epsilon_{kl}^{el} (1-D) \quad (1.53)$$

$$\sigma_{ij} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \epsilon_{ij}^{el}} = E_{ijkl} \epsilon_{kl}^{el} (1-D) \quad (1.54)$$

En considérant l'hypothèse d'équivalence en déformation, la loi d'élasticité couplée à l'endommagement est exprimée par :

$$\frac{\sigma_e}{1-D} = K p^n \quad (1.55)$$

où  $K$  et  $n$  sont des constantes du matériau. TANG *et al.* en déduisent également l'expression de la variable duale d'endommagement :

$$Y = \rho \left( \frac{\partial \Psi^{el}}{\partial D} \right) = - \frac{\sigma_e^2}{2E(1-D)^2} f \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_e} \right) \quad (1.56)$$

avec

$$f \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_e} \right) = \frac{2}{3}(1+\nu) + 3(1-2\nu) \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_e} \right)^2 \quad (1.57)$$

La loi décrivant l'évolution de l'endommagement du polymère HIPS est donc obtenue après dérivation du potentiel de dissipation (1.52),  $\dot{D} = -(\partial \phi^* / \partial Y)$  avec l'utilisation des équations (1.55) et (1.56) :

$$\dot{D} = A f \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_e} \right) D^a p^{2n} \dot{p} \quad (1.58)$$

avec

$$A = \frac{K^2}{2ES_0} \quad (1.59)$$

Dans le cas d'une sollicitation uniaxiale où le taux de triaxialité  $f(\sigma_m / \sigma_e)$  est pris égal à 1, l'évolution du module d'élasticité endommagé peut être finalement écrite sous la forme :

$$\tilde{E} = E(1-D) = E \left[ 1 - C(\varepsilon^m - \varepsilon_0^m)^\beta \right] \quad (1.60)$$

où,  $C = A(1-a)/(2n+1)$ ,  $\beta = 1/(1-a)$ ,  $m = 2n+1$ .

L'évolution théorique de  $\tilde{E}/E$  au cours de la déformation obtenue en utilisant (1.60) est illustrée figure 1.22. Cette modélisation permet de traduire la chute du module d'élasticité liée à l'évolution de l'endommagement pour ce type de polymère.

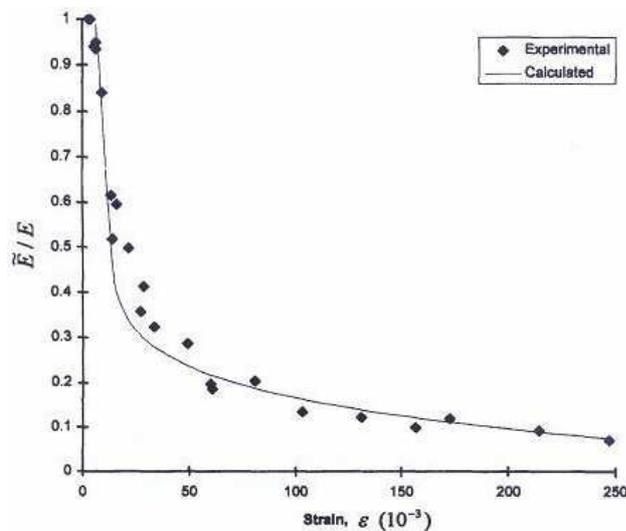
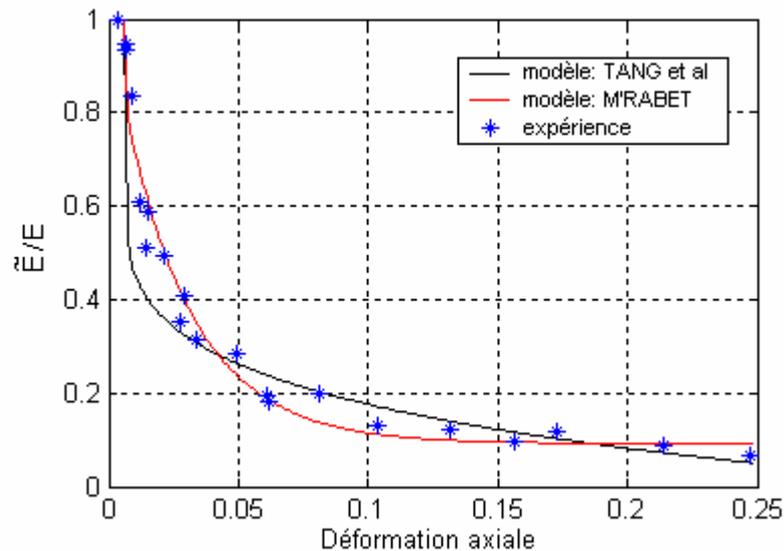


Fig. 1.22. Effet de l'endommagement sur le module de Young apparent selon TANG et al. [Tan 96].

Notons dès à présent que la forme exponentielle proposée par K. MRABET [Kaï 03] pour rendre compte de l'endommagement dans cette plage de déformation donne de meilleurs résultats que cette loi.



**Fig. I.23. Comparaison entre la forme exponentielle proposée par MRABET et la loi proposée par Tang et al.**

## I.8 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de présenter, de façon non exhaustive, les différents aspects microscopiques et macroscopiques de la déformation des polymères semi-cristallins en général, et du polyéthylène en particulier. Les polymères semi-cristallins sont des matériaux composites pour lesquels la compréhension du comportement élastoplastique passe par une identification du rôle de chaque phase, amorphe et cristalline, ainsi que par la compréhension fine des mécanismes de déformation et d'endommagement dans chacune de ces phases. Les relations entre la microstructure et les propriétés physiques et mécaniques ainsi que leur influence sur le processus de déformation volumique sont bien établies. L'apparition de techniques de mesures vidéométriques permet d'accéder à une mesure plus précise de la déformation volumique. La variation de volume résulte d'une compétition entre l'effet de dilatation et l'effet de compaction. En revanche, la modélisation de l'endommagement, constitue à notre avis un problème encore ouvert, au vue de la complexité des résultats expérimentaux. En effet, comme nous le verrons plus loin, l'endommagement du PEHD en grandes déformations est bien plus complexe que celui que l'on peut décrire à l'aide d'une détérioration continue des propriétés élastiques (e.g. Fig. I.21). L'évolution du module de Young apparent du PEHD sollicité en traction uniaxiale, présente une décroissance suivie d'une forte remontée attribuable aux réarrangements macromoléculaires intervenant aux grandes déformations. Pour notre part, il sera donc nécessaire de reformuler la loi de comportement dans un cadre thermodynamique, en cohérence avec les phénomènes d'endommagement.

## **CHAPITRE II PROCEDURE EXPERIMENTALE**

Dans ce chapitre, on s'attachera à décrire le polymère étudié, la morphologie des éprouvettes ainsi que la technique expérimentale mise en œuvre permettant la mesure des contraintes et déformations vraies au cours de sollicitations mécaniques.

### **II.1 Polymère étudié**

Le matériau utilisé dans cette étude est un polyéthylène à haute densité, PEHD, produit par la société Roechling®. Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin, comportant une phase amorphe et une phase cristalline et se présentant sous forme d'un agrégat sphérolitique.

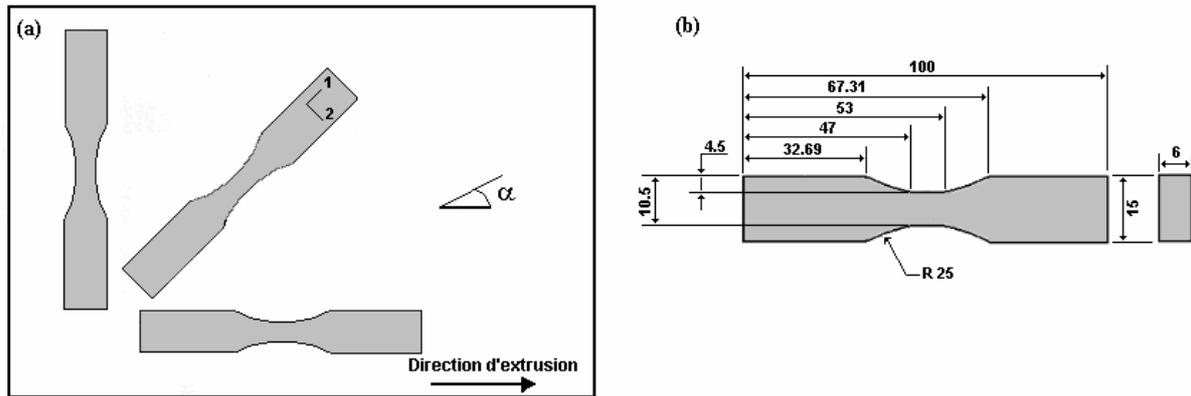
Sa masse molaire est de l'ordre de 500 kg/mol, et nous avons mesuré un taux de cristallinité de 66% déterminé par diffraction des rayons X et DSC (calorimétrie différentielle à balayage). Les températures de transition vitreuse et de fusion sont respectivement de -125°C et 135°C, et la masse volumique est égale à 0,97g/cm<sup>3</sup>.

### **II.2 Géométrie et préparation des éprouvettes**

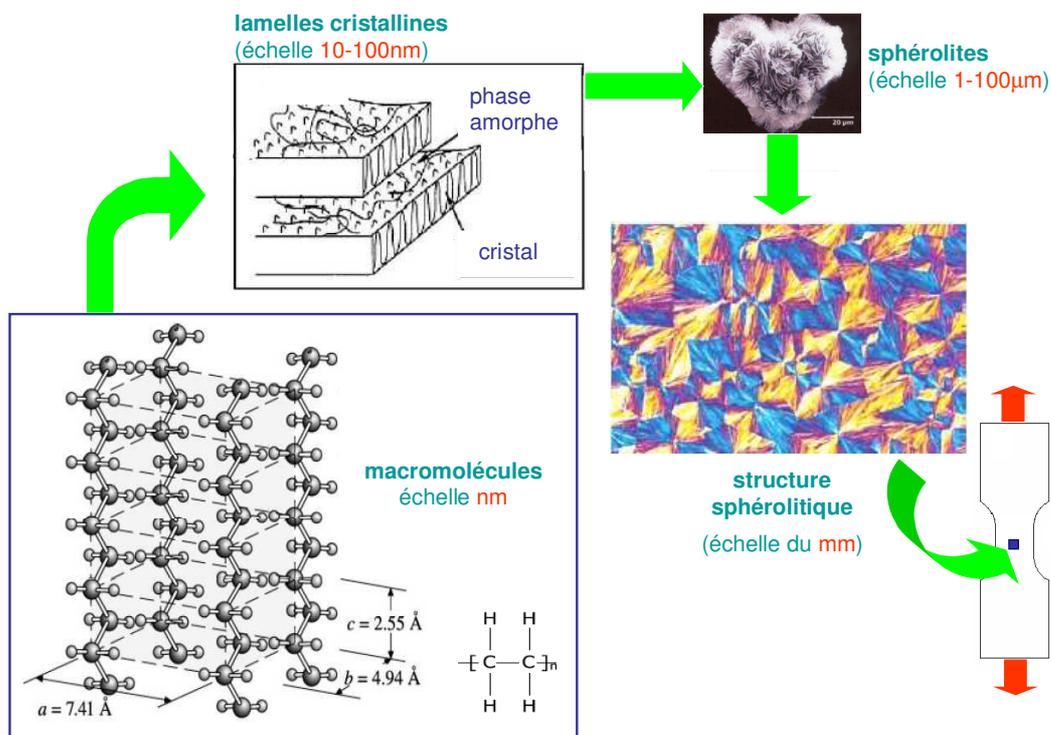
Le PEHD utilisé a été livré sous forme de plaque extrudée de 6 mm d'épaisseur dans laquelle les éprouvettes de traction sont usinées par fraisage, selon différentes directions ( $\alpha = 0, 30, 45, 60, 90^\circ$ ) par rapport à la direction d'extrusion (figure II.1-a).

Afin de contrôler l'apparition de la striction et de localiser la déformation au centre de l'éprouvette, une partie utile de forme prismatique est réalisée, dans laquelle seront effectuées toutes les mesures de déformation. Les faces latérales des éprouvettes sont polies au papier abrasif 600 afin d'éviter tout amorçage de fissure provenant de l'usinage et pouvant conduire de façon artificielle à une rupture prématurée lors des essais mécaniques. La géométrie des éprouvettes est présentée sur la figure II.1-b. La partie centrale constitue un cube de 6 mm de côté dans lequel apparaîtra et se développera la striction. Cette zone de 6 mm où sera effectué le marquage, recouvre toute la région de déformation localisée. Les rayons de courbures sont grands, de façon à éviter au maximum les concentrations de contraintes.

Les éprouvettes ont été sollicitées systématiquement après un traitement de recuit. Celui a été effectué en dessous de la température de fusion, de manière à préserver la structure sphérolitique. Le but de ce recuit est essentiellement de relâcher les contraintes résiduelles introduites au cours du procédé d'extrusion et de l'usinage. Concrètement, les éprouvettes sont placées entre deux plaques, et sont chauffées à 120°C durant 2 heures dans une étuve sous vide ( $3 \times 10^{-2}$  mbar).



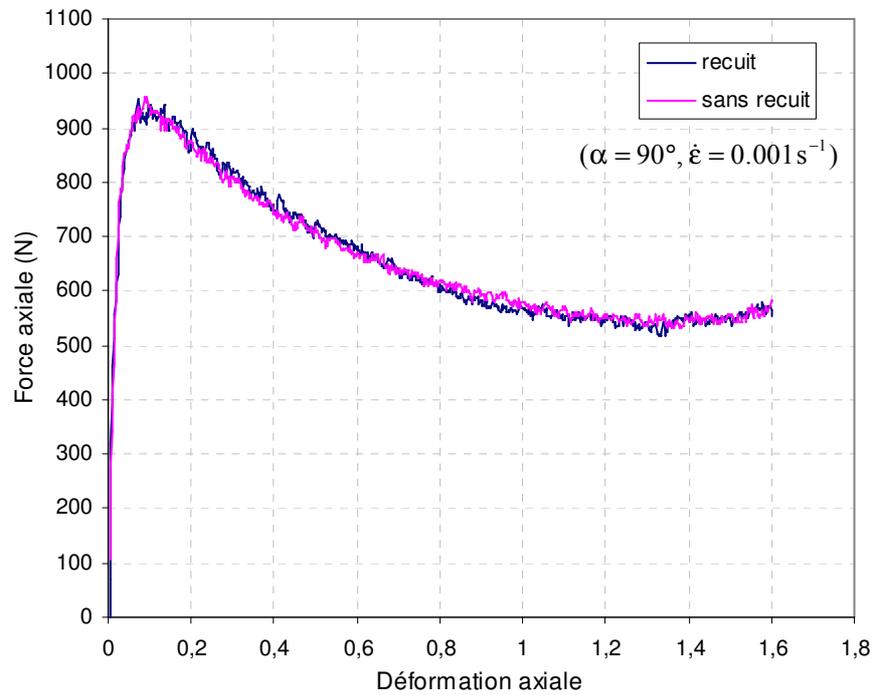
**Fig. II.1. a. Prélèvement des éprouvettes de traction selon la direction  $\alpha$  ; b. Géométrie finale des éprouvettes.**



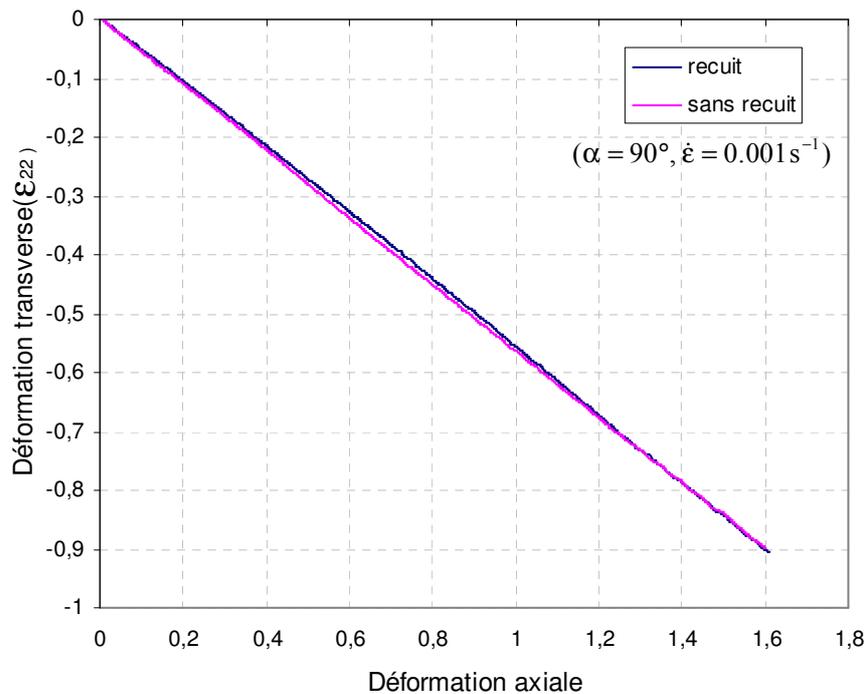
**Fig. II.2. Représentation multi-échelle de la structure du PEHD semi-cristallin : passage de la structure cristalline (maille orthorombique) à l'agrégat sphérolitique et échelles correspondantes.**

L'influence de ce traitement de recuit sur le comportement du PEHD a été analysé. Les figures II.3 et II.4 (représentées ci-dessous), indiquent que ce recuit produit un effet négligeable sur la réponse du matériau en traction, tant en termes de force - déformation qu'au niveau des déformations transversales, et de la variation de volume. Nous ne montrons ici que les résultats relatifs à l'orientation  $\alpha = 90^\circ$ , qui

présente la plus grande anisotropie. Nous arrivons, bien entendu, aux mêmes conclusions avec  $\alpha = 0^\circ$ .



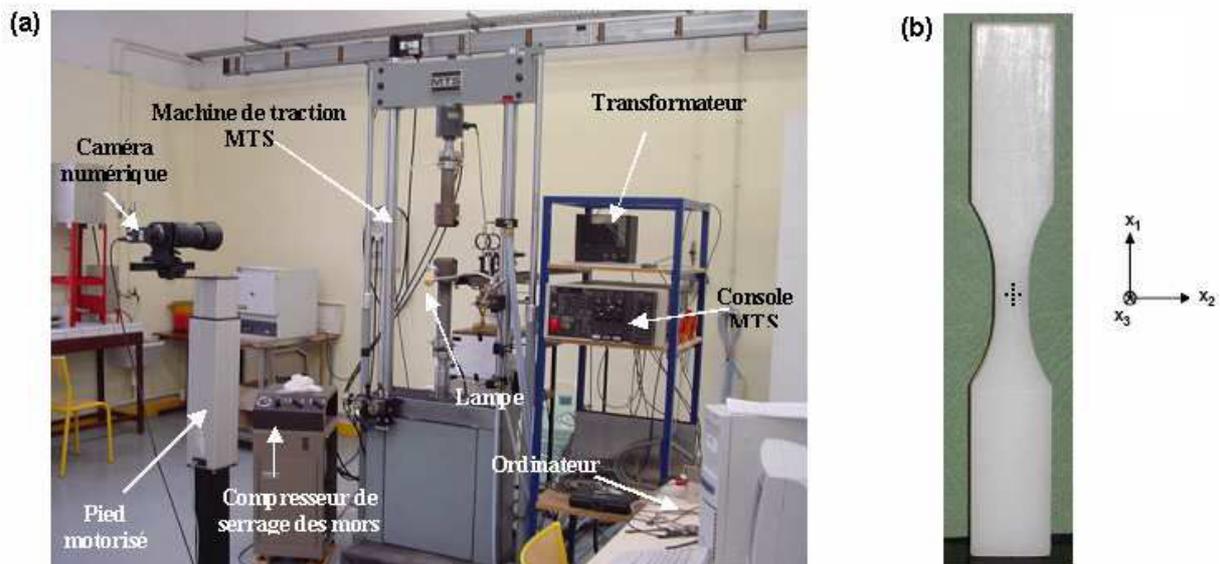
**Fig. II.3. Effet du recuit à 120°C pendant 2h sur la réponse en force au cours d'un essai de traction sur des éprouvettes d'orientation 90°.**



**Fig. II.4. Effet du recuit à 120°C pendant 2h sur l'évolution de la déformation  $\epsilon_{22}$ .**

### II.3 Mesure tridimensionnelle des déformations et pilotage des essais

La procédure expérimentale suivant laquelle de nombreuses campagnes d'essais mécaniques ont été menées va être présentée. Les essais de traction en grandes déformations ont été effectués sur une machine hydraulique de traction universelle MTS 810 équipée d'un système de mesure de déformations sans contact, appelé VidéoTraction<sup>®</sup>, et commercialisé par la société Apollor<sup>®</sup>. Ce système s'appuie sur l'utilisation d'une caméra vidéo CCD interfacée à un PC et montée sur un pied motorisé, et d'un logiciel informatique permettant le traitement en temps réel de l'image (figure II.5-a). La méthode permet d'imposer une déformation et une vitesse de déformation axiales et de mesurer en temps réel les déformations transversales, grâce à un marquage de la surface de l'éprouvette, [G'sell 92, et 02-b]. Les déformations et la contrainte vraies sont donc estimées au cours de la sollicitation dans la partie utile correspondant à un Volume Élémentaire Représentatif. Ce VER est choisi de sorte que la striction y soit contenue. Les tâches d'encre noire (feutre) sont déposées sur les faces de l'éprouvette selon une disposition symétrique (axes 1 et 2 de l'éprouvette) avec l'hypothèse sous-jacente selon laquelle il y a coïncidence entre ce repère et le repère des déformations principales.



**Fig. II.5. (a) Dispositif expérimental et système de Vidéotraction<sup>®</sup> ; (b) Epreuve de traction marquée de 7 taches sur la face avant (1,2).**

Dans le cas présent, c'est la méthode à 7 taches qui a été retenue, où 5 d'entre elles sont alignées selon l'axe 1 de l'éprouvette, les deux autres étant alignées avec la tache centrale selon la direction transverse 2 (figure II.5-b).

L'analyse géométrique de la position de ces taches consiste à repérer la position de leur barycentre, et d'enregistrer la variation de leurs distances relatives. Le logiciel de traitement d'image estime en cours d'essai la déformation axiale (selon l'axe 1) et la

déformation transverse selon l'axe 2, et enregistre à la même fréquence la force appliquée pour déterminer la contrainte axiale vraie. Partant du suivi de la déformation axiale en temps réel, la vitesse de déformation peut être maintenue constante grâce à un générateur de fonction programmable conduisant ainsi au pilotage de la machine.

Pour estimer les déformations vraies axiale (direction 1) et transverses (directions 2 et 3), et par suite la déformation volumique et la contrainte vraie, on définit un VER centré autour de la tache centrale (figure II.6). Le système VidéoTraction© permet de mesurer les déformations partielles relatives aux 5 taches dans la direction de traction :

$$\epsilon_{11}^{AB} = \ln\left(\frac{AB}{A_0B_0}\right) \quad \text{et} \quad \epsilon_{11}^{BC} = \ln\left(\frac{BC}{B_0C_0}\right) \quad (\text{II.1})$$

$$\epsilon_{11}^{CD} = \ln\left(\frac{CD}{C_0D_0}\right) \quad \text{et} \quad \epsilon_{11}^{DE} = \ln\left(\frac{DE}{D_0E_0}\right) \quad (\text{II.2})$$

Les lettres indicées 0 représentent les positions des taches avant la déformation. L'estimation de la déformation vraie axiale,  $\epsilon_{11}$ , est réalisée à l'aide d'une interpolation polynomiale faite au niveau de la zone FCG (figure II.6).

L'évaluation de la déformation transversale  $\epsilon_{22}$  se fait en prenant la moyenne des déformations dans la zone FCG :

$$\epsilon_{22} = \frac{1}{2} \left( \ln\left(\frac{FC}{F_0C_0}\right) + \ln\left(\frac{CG}{C_0G_0}\right) \right) \quad (\text{II.3})$$

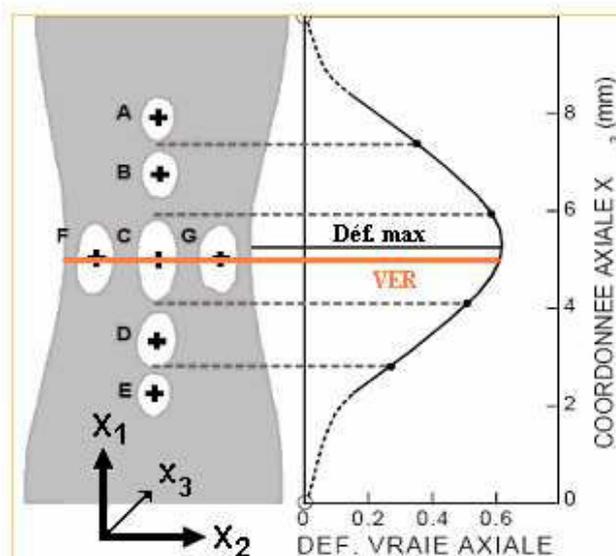


Fig. II.6 : Interprétation schématique de la méthode à 7 taches [G'sell 02-b].

Dans le cas de l'hypothèse d'isotropie transverse, largement utilisée dans la littérature on admet que :  $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$ , la déformation volumique, s'appuyant notamment sur les taches FCG, peut alors être évaluée de la façon suivante :

$$\text{tr } \underline{\underline{\varepsilon}} = \varepsilon_v = \varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{22} \quad (\text{II.4})$$

Les grandeurs ainsi déterminées permettent d'obtenir facilement la contrainte vraie axiale par la relation :

$$\sigma_{11} = \frac{F_1}{S} = \frac{F_1}{S_0} \exp(-2\varepsilon_{22}) \quad (\text{II.5})$$

où  $S_0$  désigne la section initiale de l'éprouvette, et  $F_1$  la force axiale.

## II.4 Protocole expérimental

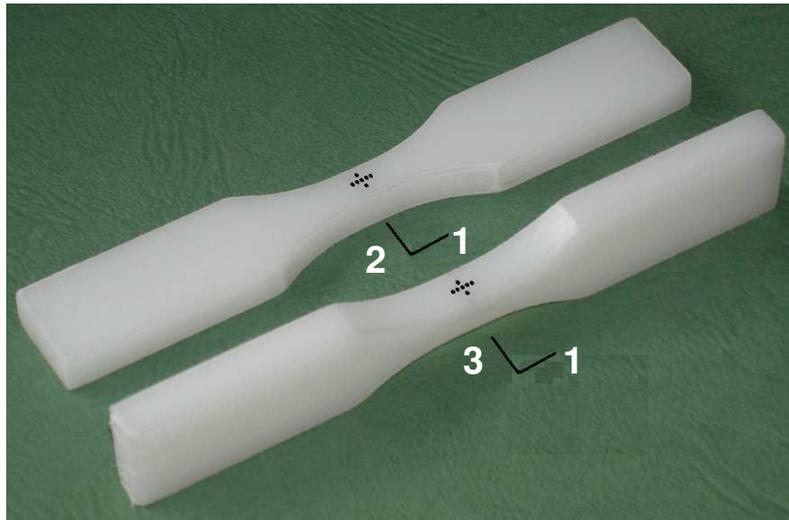
L'objectif de l'étude expérimentale consiste à caractériser le comportement du PEHD en ne négligeant pas l'anisotropie des plaques extrudées dans lesquelles ont été usinées les éprouvettes, tout en prenant en compte l'endommagement apparaissant en grandes déformations.

Différentes séquences de chargement sont appliquées, principalement en traction jusqu'à des niveaux de déformation de l'ordre de  $\varepsilon \approx 2$ . Toutes les campagnes d'essais ont été menées à une température contrôlée de 23°C. Il s'agit notamment d'essais classiques de traction monotone, de charge - décharge - recharge, d'essais comportant des sauts de vitesse, d'essais cycliques, et de séquences de charge, décharge suivies de phases de recouvrance.

La démarche expérimentale prend en compte l'orientation des éprouvettes définies par l'angle  $\alpha$  par rapport à la direction de l'extrusion.

Au cours de cette étude, nous avons opté systématiquement pour une technique de 2x7 taches. C'est-à-dire que, pour une orientation  $\alpha$  donnée, nous marquons deux éprouvettes identiques de sorte que l'on ait 7 taches dans le plan (1, 2) pour la première, et 7 taches dans le plan (2, 3) pour la seconde (figure II.7). Cette façon de faire nous permet de corroborer les données obtenues dans les deux plans contenant la direction de traction (1), et de nous affranchir de l'hypothèse très contestable d'isotropie transverse,  $\varepsilon_{22} \approx \varepsilon_{33}$ , conduisant à une estimation erronée de la variation de volume. Par ailleurs, cette procédure permet de détecter une éventuelle localisation de la déformation et de tester les hypothèses d'incompressibilité et d'isotropie. Soulignons que, dans le cas particulier de l'hypothèse d'isotropie transverse, les trois composantes de la déformation pourraient être estimées sur la seule face avant et qu'en conséquence, une seule éprouvette suffirait.

Ayant accès aux différentes composantes principales du tenseur des déformations,  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$ , et  $\varepsilon_{33}$ , par la méthode des 2x7 taches, on obtient la déformation volumique et la contrainte vraie axiale pour un matériau anisotrope de la façon suivante :



**Fig. II.7 : Marquage (2x7 taches) des éprouvettes de traction permettant l'estimation des déformations dans les directions 1, 2 et 3.**

$$\varepsilon_v = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (\text{II.6})$$

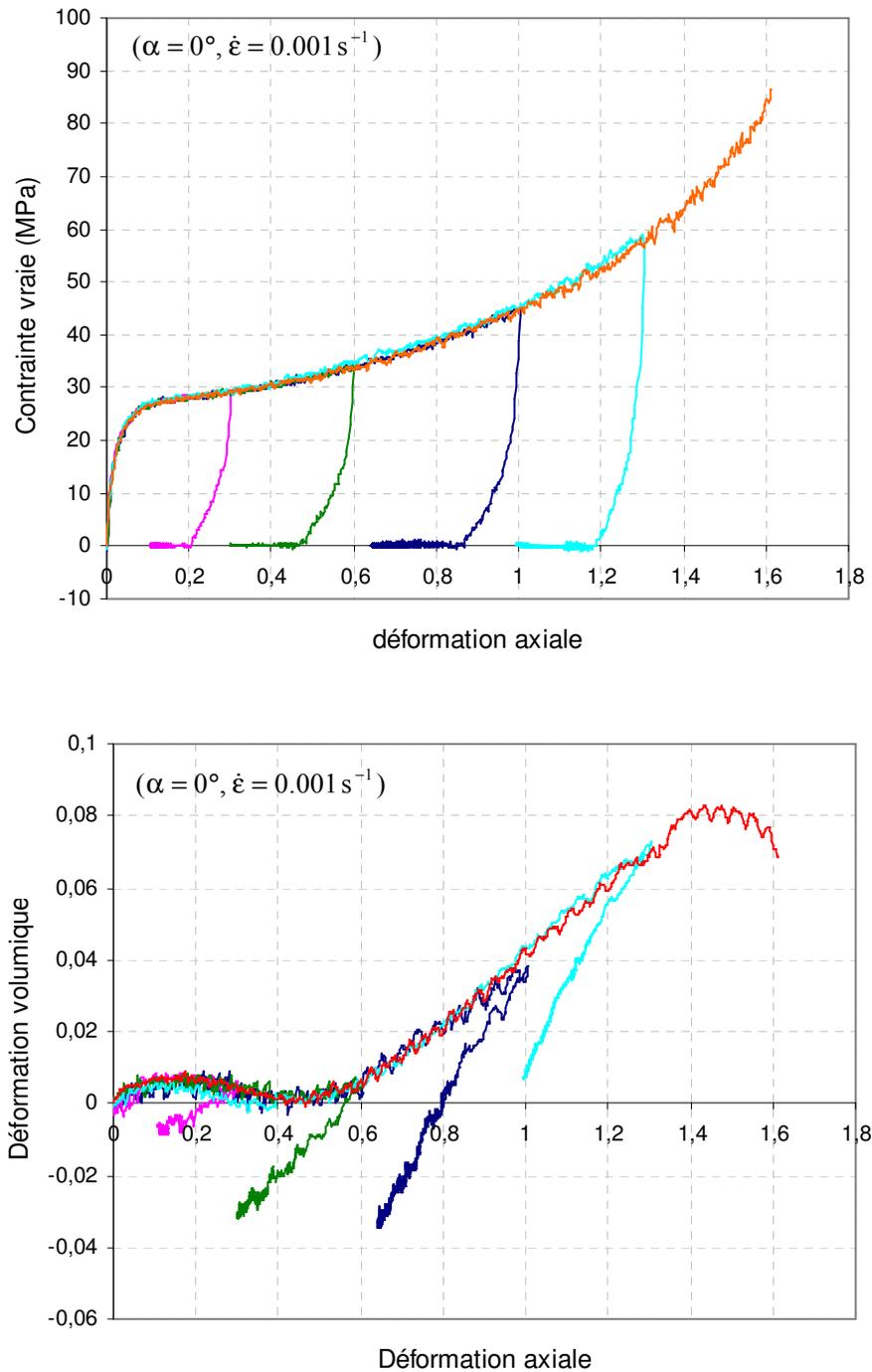
$$\sigma_1 = \frac{F}{S_0} \exp(-\varepsilon_{22} - \varepsilon_{33}) \quad (\text{II.7})$$

Afin de s'assurer d'une bonne précision des résultats, l'étalonnage de la machine d'essais a été vérifié. Les résultats obtenus ont également été comparés à ceux d'une autre équipe (Ecole des Mines de Nancy, C. G'sell), et ont concerné différents types de polymères.

La reproductibilité des essais a été testée en comparant les courbes de réponse ainsi que les courbes de variation de volume de quelques éprouvettes sollicitées à différents niveaux de déformation. La figure II.8 illustre la bonne concordance des résultats obtenus à partir de 10 éprouvettes (5x2 faces) sollicitées à  $\dot{\varepsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Signalons que les fluctuations thermiques produisent des variations de volume qui participent du bruit de fond.

## II.5 Définitions des grandeurs mesurées

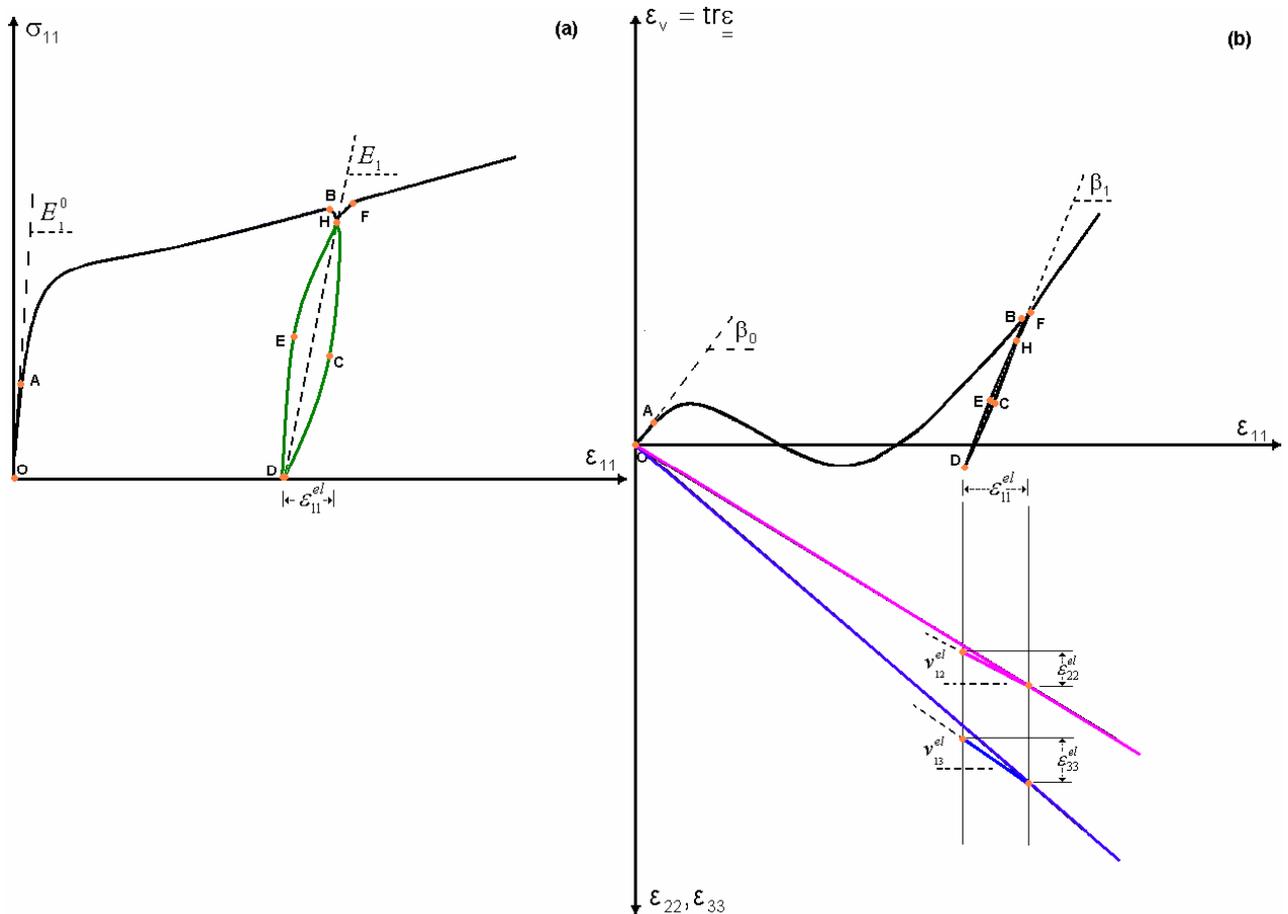
Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous proposons de définir les paramètres permettant de caractériser l'évolution des propriétés apparentes du matériau. Ces propriétés mécaniques évoluent au cours de la déformation, jusqu'à la rupture, et dépendent de l'orientation  $\alpha$ . Elles résultent de phénomènes physiques couplés : viscoélasticité, endommagement, réarrangement de nature irréversible... C'est la raison pour laquelle nous utiliserons plutôt la notion de propriétés apparentes. De plus, nous considérerons systématiquement la dépendance des résultats en fonction de  $\alpha$ , même si l'effet d'anisotropie, observé notamment sur les courbes de traction, reste relativement faible dans le domaine des petites déformations.



**Fig. II.8 : Reproductibilité mise en évidence sur 5 éprouvettes sollicitées à différents niveaux de déformation. Essais de traction et courbe contrainte - déformation (a) et déformation volumique - déformation axiale (b).**

Dans le cas des essais de charge – décharge - recharge, l'évolution des propriétés élastiques apparentes,  $E_1$ ,  $\nu_{12}^{el}$ ,  $\nu_{13}^{el}$ , peut être caractérisée grâce à l'enregistrement des déformations  $\epsilon_{22}$  et  $\epsilon_{33}$ , lors des séquences de décharge (jusqu'à la contrainte nulle) - recharge, effectuées toujours à la même vitesse de déformation.

Ces grandeurs apparentes sont représentées sur la figure II.9, où une courbe contrainte – déformation,  $\sigma_{11}(\epsilon_{11})$ , est accompagnée de l'évolution de la déformation volumique,  $\text{tr}\underline{\underline{\epsilon}}(\epsilon_{11})$ , ainsi que de celle des déformations transverses,  $\epsilon_{22}(\epsilon_{11})$  et  $\epsilon_{33}(\epsilon_{11})$ .



**Fig. II.9 : (a) Mesure du module de Young apparent : pente moyenne HD ; (b) Détermination de coefficients de Poisson apparents lors de la décharge.**

A partir de la détermination des différentes pentes, nous avons accès à l'évolution du module d'élasticité du matériau. Nous définissons donc  $E_1^0$  le module d'élasticité initial, déterminé à partir de la pente à l'origine, et  $E_1(\epsilon_{11})$  le module d'élasticité apparent intégrant les effets d'endommagement au cours de la déformation, (pente DH).

L'évolution du coefficient de Poisson ayant une incidence directe sur la variation de volume du matériau, l'étape suivante consiste à analyser les courbes de réponse  $\text{tr}\underline{\underline{\epsilon}}(\epsilon_{11})$ ,  $\epsilon_{22}(\epsilon_{11})$  et  $\epsilon_{33}(\epsilon_{11})$  notamment pour les cycles de décharge-recharge, figure II.9-b. Nous avons donc  $\nu_{13}^{el}(\epsilon_{11}) = -\frac{\epsilon_{33}^{el}}{\epsilon_{11}^{el}}$  et  $\nu_{12}^{el}(\epsilon_{11}) = -\frac{\epsilon_{22}^{el}}{\epsilon_{11}^{el}}$ ,  $\beta_0$  désignant la pente à l'origine, et  $\beta(\epsilon_{11})$  la pente après déformation. Les coefficients

de Poisson initiaux  $\nu_{12}^0$  et  $\nu_{13}^0$ , sont estimés à partir des mesures de diverses déformations à l'origine, et la déformation volumique élastique vérifie :

$$\varepsilon_v^{\text{el}}(\varepsilon_{11}) = \varepsilon_{11}^{\text{el}} + \varepsilon_{22}^{\text{el}} + \varepsilon_{33}^{\text{el}} = \varepsilon_{11}^{\text{el}}(1 - \nu_{12}^{\text{el}} - \nu_{13}^{\text{el}}) \quad (\text{II.8})$$

Il est possible de relier les pentes  $\beta_0$  et  $\beta(\varepsilon_{11})$  aux coefficients de Poisson :

$$\beta(\varepsilon_{11}) = \frac{\varepsilon_v^{\text{el}}(\varepsilon_{11})}{\varepsilon_{11}^{\text{el}}} = (1 - \nu_{12}^{\text{el}} - \nu_{13}^{\text{el}}) \quad (\text{II.9})$$

ce qui conduit à l'introduction d'un coefficient de Poisson apparent moyen,  $\tilde{\nu}$ .

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu_{12}^{\text{el}} + \nu_{13}^{\text{el}}}{2} \quad (\text{II.10})$$

nous permettant d'écrire :

$$\beta(\varepsilon_{11}) = (1 - 2\tilde{\nu}) \quad (\text{II.11})$$

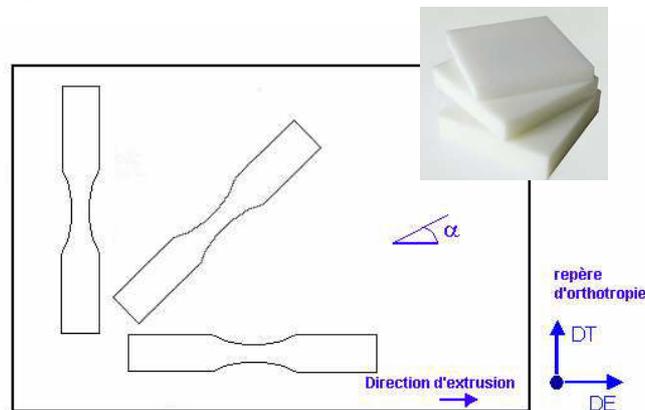
## II.6 Conclusion

Comme nous l'avons souligné précédemment, différents modes de déformation peuvent coexister et se développer au sein d'un polymère semi-cristallin sous sollicitation mécanique. Ces processus de déformation débouchent rapidement lors de la traction sur une localisation macroscopique (striction). La recherche d'une loi de comportement intrinsèque caractérisant le comportement doit donc tenir compte de ce phénomène important, et faire appel à une évaluation des champs de déformation locaux. C'est ce qui explique notre choix d'une morphologie particulière de la partie utile : rayons de raccordement assez grands, volume utile de  $6 \times 6 \times 6 \text{mm}^3$ . La déformation se localise dès le début de l'essai dans ce volume complètement recouvert par les 7 taches. La technique de VidéoTraction©, et en particulier la méthode des  $2 \times 7$  taches mise en œuvre dans cette étude, donne accès au comportement mécanique vrai et à la variation de volume jusqu'aux très grandes déformations.

## CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX

### III.1. Comportement mécanique du polyéthylène à haute densité obtenu par extrusion sous forme de plaque

Les éprouvettes de traction sont prélevées dans des plaques extrudées anisotropes et supposées plus particulièrement orthotropes (figure III.1). Tous nos résultats de sollicitation uniaxiale seront donc présentés en fonction de la direction de prélèvement  $\alpha$  dans le plan de la plaque. Par commodité, on considèrera un repère orthogonal lié à chaque éprouvette. Ce repère est constitué des trois directions : axiale 1, et transversales 2 et 3, auxquelles se rapportent les déformations respectives  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$ ,  $\varepsilon_{33}$ .



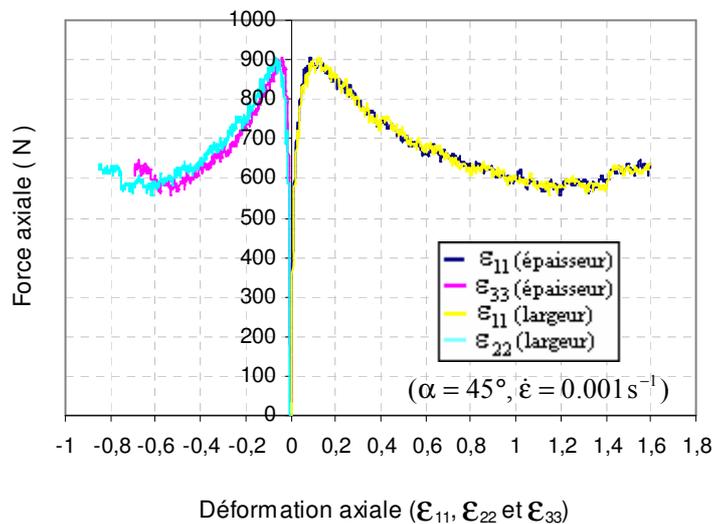
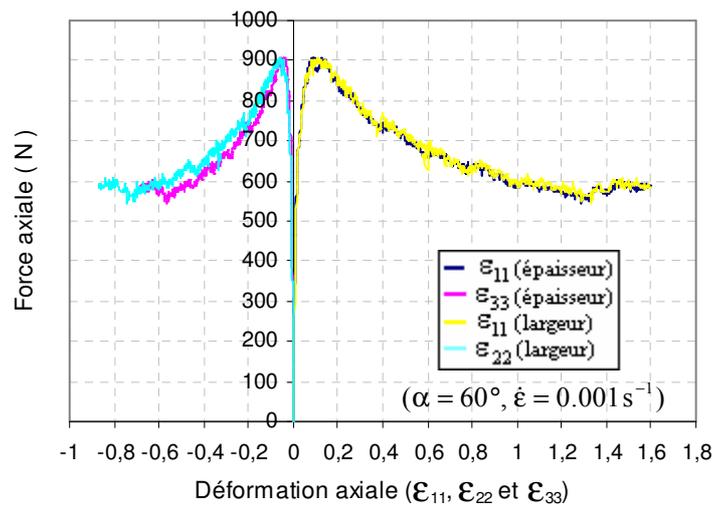
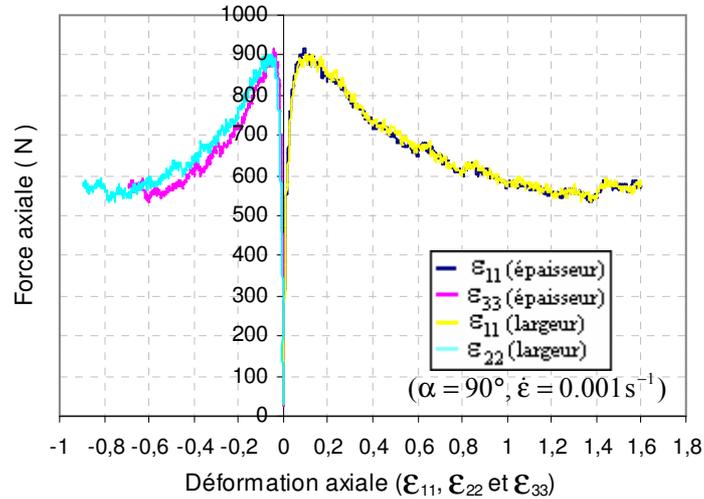
**Fig. III.1. Plaques de PEHD obtenues par extrusion et direction  $\alpha$  de prélèvement des éprouvettes. DE, DT : directions transverse et d'extrusion.**

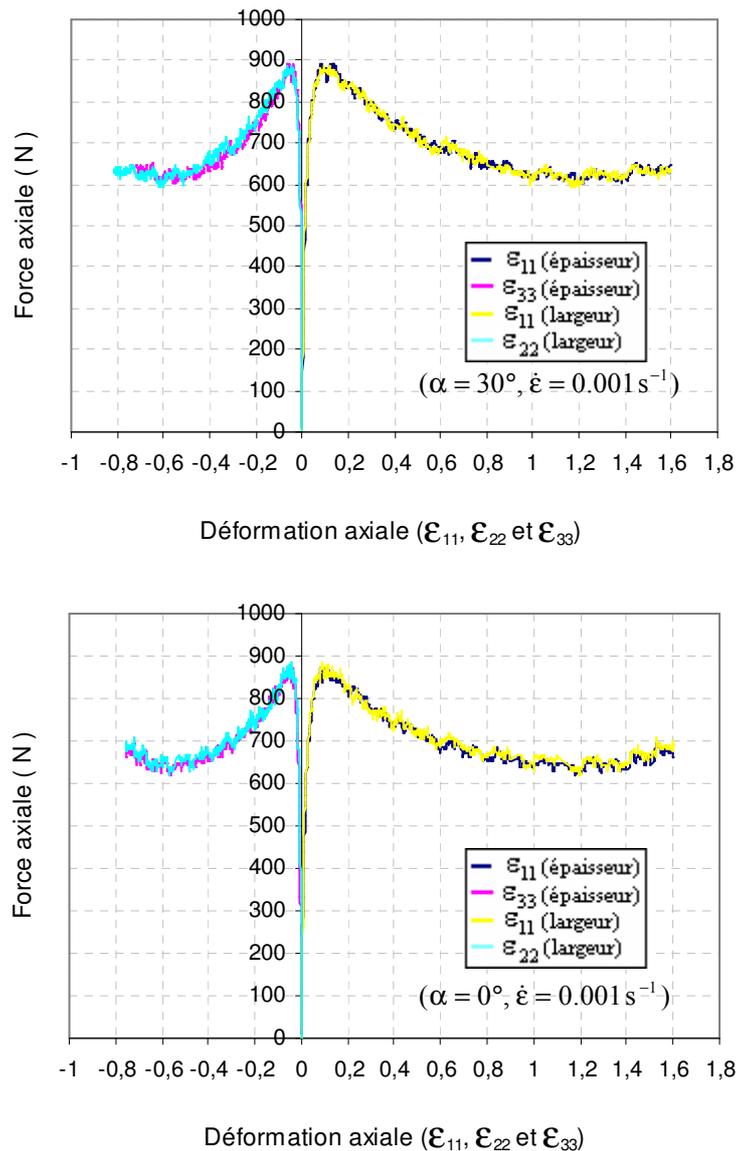
Les déformations  $\varepsilon_{22}$ ,  $\varepsilon_{33}$  mesurées au cours de la sollicitation, dans les directions 2 et 3 nous sont donc fournies par la technique de Vidéotraction, mise en œuvre sur des couples d'éprouvettes de même orientation. Pour assurer la cohérence des résultats, notamment en terme d'estimation de la contrainte vraie (nécessitant une correcte estimation de la section vraie), en fonction des différentes déformations dans les directions 1, 2, et 3, il nous a semblé nécessaire de représenter les réponses dans le diagramme force – déformation dans la direction 1.

La figure III.2 rassemble l'ensemble des résultats pour des angles  $\alpha$  de 90, 60, 45, 30 et 0° par rapport à la direction d'extrusion. Sauf spécification, tous nos essais ont été effectués à la même vitesse de déformation contrôlée  $\dot{\varepsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et à 20°C.

Au vu de ces premiers résultats, on peut constater que, hormis pour la direction d'extrusion ( $\alpha=0$ ), toutes les directions de prélèvement présentent une différence mesurable entre les déformations dans les sens transverses 2 et 3. L'hypothèse d'isotropie transverse ne sera donc pas retenue dans cette étude. Autrement dit, cela signifie que la méthode de 2x7 tâches, impliquant l'utilisation de couples

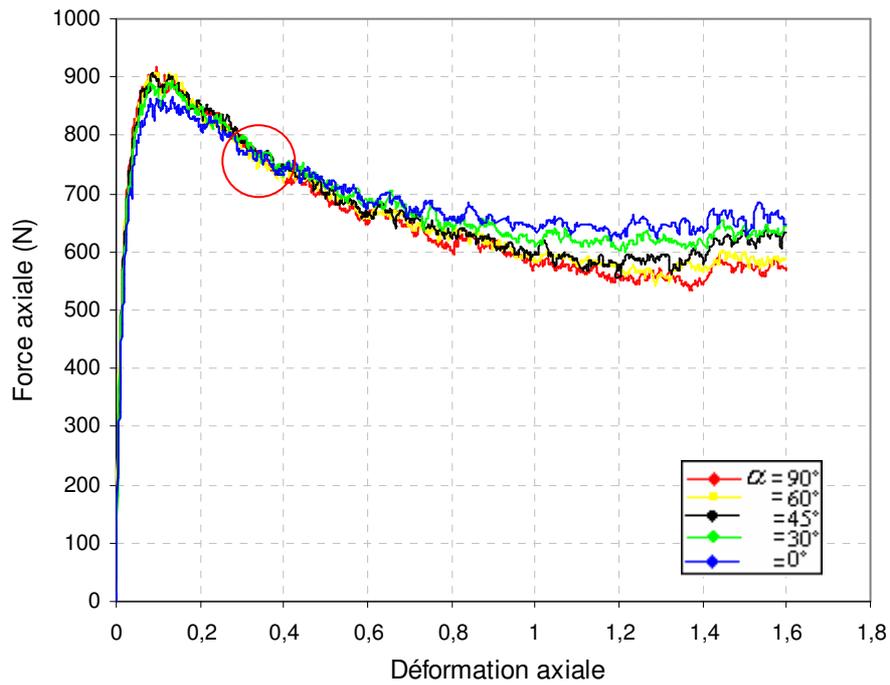
d'éprouvettes, permet de s'abstraire de l'hypothèse d'isotropie transverse et conduit à une estimation plus précise de la variation de volume. Par ailleurs, toutes ces courbes (figure III.2) montrent une très bonne concordance des réponses au sein de chaque couple d'éprouvettes : même réponse force - déformation axiale  $\epsilon_1$ .



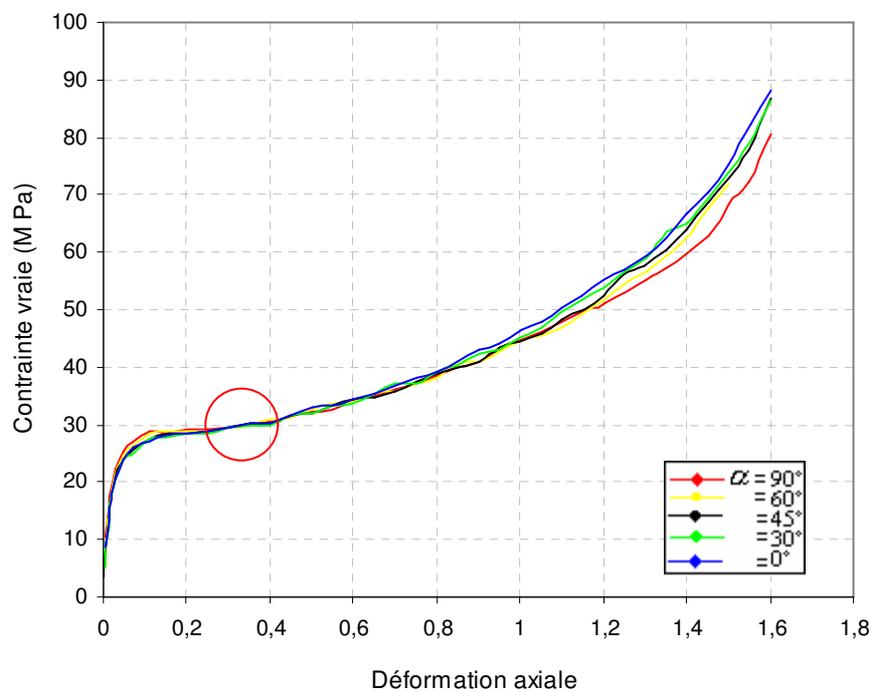


**Fig. III.2. Courbes de réponses brutes de force appliquée en fonction des déformations ( $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{33}$ ). Résultats donnés en fonction de l'angle par rapport à la direction d'extrusion.**

La figure III.3 regroupe tous ces résultats en termes de force – déformation axiale  $\epsilon_{11}$ , et montre que l'effet de  $\alpha$  est plus marqué aux grandes déformations. La position du maximum de force ne semble pas dépendre significativement de l'angle  $\alpha$ . On notera enfin la présence d'un point d'intersection aux alentours de  $\epsilon_{11} \approx 0,3$ , quelle que soit la direction de prélèvement, de part et d'autre duquel l'effet de l'angle  $\alpha$  est inversé. L'anisotropie se fait ressentir surtout en grandes déformations, i.e. au delà de  $\epsilon_{11} \approx 0,7$  à  $0,8$ . Les éprouvettes prélevées dans la direction d'extrusion sont quasiment isotropes transverses. Les courbes de réponse exprimées en fonction de la contrainte vraie sont données figure III.4 pour les différentes orientations d'éprouvettes.



**Fig. III.3. Ensemble des courbes de réponse force – déformation axiale  $\epsilon_{11}$  en fonction de la direction de prélèvement. Cercle rouge : zone d'intervention de l'effet de l'orientation.**



**Fig. III.4 : Courbes de réponse contrainte vraie - déformation axiale  $\epsilon_{11}$  en fonction de l'orientation des éprouvettes.**

## III.2 Analyse mécanique des instabilités rencontrées au cours des essais de traction uniaxiale

Nous avons été confrontés à un certain nombre de particularités de comportement, somme toute classiques, mais que nous avons voulu clarifier. Il s'agit en premier lieu du phénomène bien connu de striction, qui apparaît assez tôt au cours de l'essai pour ce type de matériau polymère. Nous proposons de revenir sur la modélisation mécanique, au vu de nos propres résultats expérimentaux.

Sous des conditions de sollicitation mécanique isotherme et à vitesse de déformation constante, nous supposons valide le critère de localisation de la déformation suivant :

$$dF = 0 \quad (\text{III-1})$$

ce qui se traduit par :

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dS}{S} \quad (\text{III-2})$$

Le volume initial  $V_0 = S_0 l_0$  occupe le domaine des 7 tâches de la Vidéotraction. Dans notre cas, la déformation  $y$  est uniforme. Sur le plan expérimental, nous mesurons :

$$\text{tr } \underline{\underline{\varepsilon}} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (\text{III-3})$$

où  $V = S l$  représente le volume actuel. On obtient donc

$$S = S_0 \left(\frac{l_0}{l}\right) e^{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}} = S_0 e^{\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}} \quad (\text{III-4})$$

d'où

$$dS = S_0 e^{\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}} (d\varepsilon_{22} + d\varepsilon_{33}) \quad (\text{III-5})$$

soit

$$\frac{dS}{S} = d\varepsilon_{22} + d\varepsilon_{33} \quad (\text{III-6})$$

Le critère s'écrit à nouveau

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -(d\varepsilon_{22} + d\varepsilon_{33}) \neq d\varepsilon_{11} \quad (\text{III-7})$$

où les déformations transversales  $\varepsilon_{22}$  et  $\varepsilon_{33}$  sont connues, puisqu'elles sont données expérimentalement à chaque instant, en fonction de la déformation axiale appliquée  $\varepsilon_{11}$ . Notons que la vitesse de déformation,  $\dot{\varepsilon}_{11}$ , est maintenue constante en cours d'essai. La condition de déformation localisée peut également s'exprimer sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon_{11}} = -\sigma \left[ \frac{d\varepsilon_{22}}{d\varepsilon_{11}} + \frac{d\varepsilon_{33}}{d\varepsilon_{11}} \right] \quad (\text{III-8})$$

relation que nous écrirons

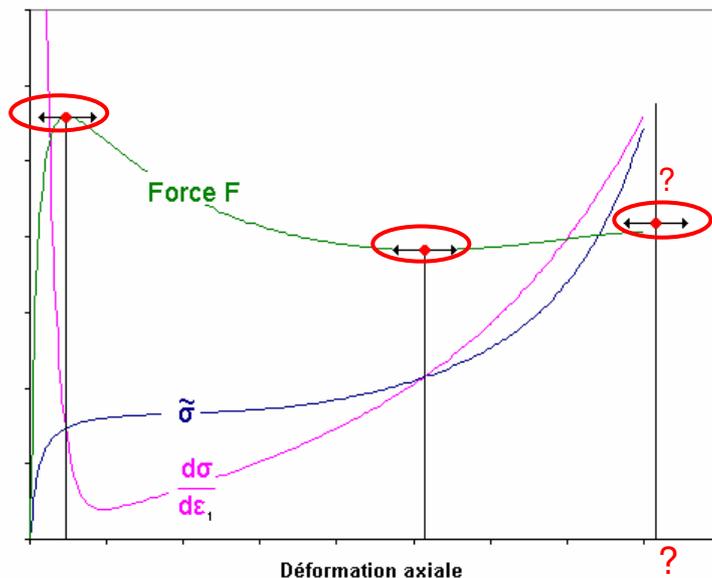
$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon_{11}} = \tilde{\sigma} \quad (III -9)$$

en posant

$$\tilde{\sigma} = -\sigma \left[ \frac{d\varepsilon_{22}}{d\varepsilon_{11}} + \frac{d\varepsilon_{33}}{d\varepsilon_{11}} \right] \quad (III -10)$$

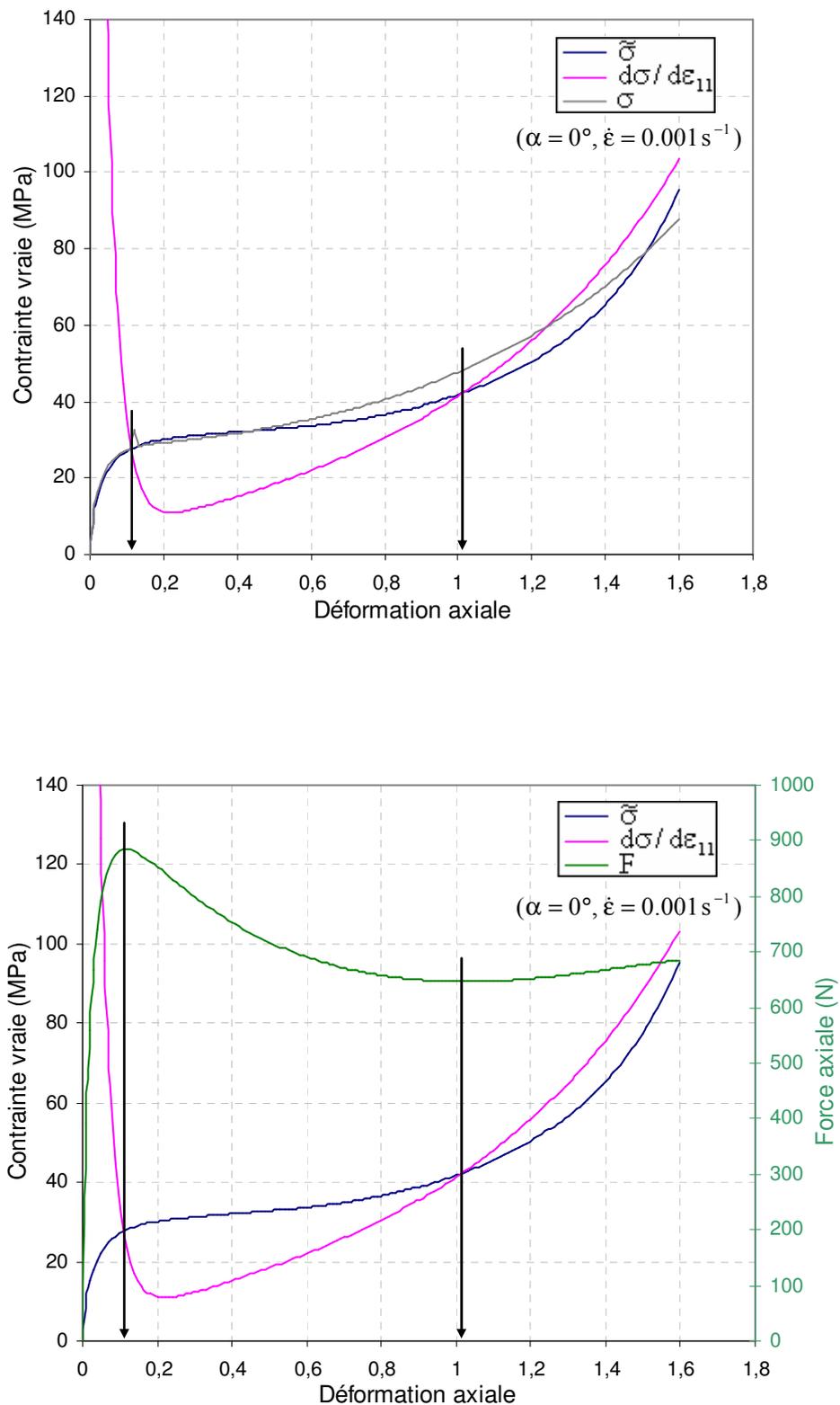
Cette formulation diffère un peu du même critère à volume constant. La figure III.5 montre la cohérence du critère d'instabilité  $dF=0$  (ou bien  $dF/d\varepsilon_{11} = 0$  sur la courbe effort – déformation axiale) et de la forme équivalente  $\frac{d\sigma}{d\varepsilon_{11}} = \tilde{\sigma}$  provenant de la courbe de traction exprimée en contrainte – déformation ( $\frac{d\sigma}{d\varepsilon_{11}}$ ) et de la variation de

volume mesurée par Vidéotraction  $\left[ \frac{d\varepsilon_{22}}{d\varepsilon_{11}} + \frac{d\varepsilon_{33}}{d\varepsilon_{11}} \right]$ . Ce résultat semble indépendant de la vitesse de déformation (une seule décade explorée ici). On trouve 2, (voire 3), points vérifiant la condition  $dF = 0$ .

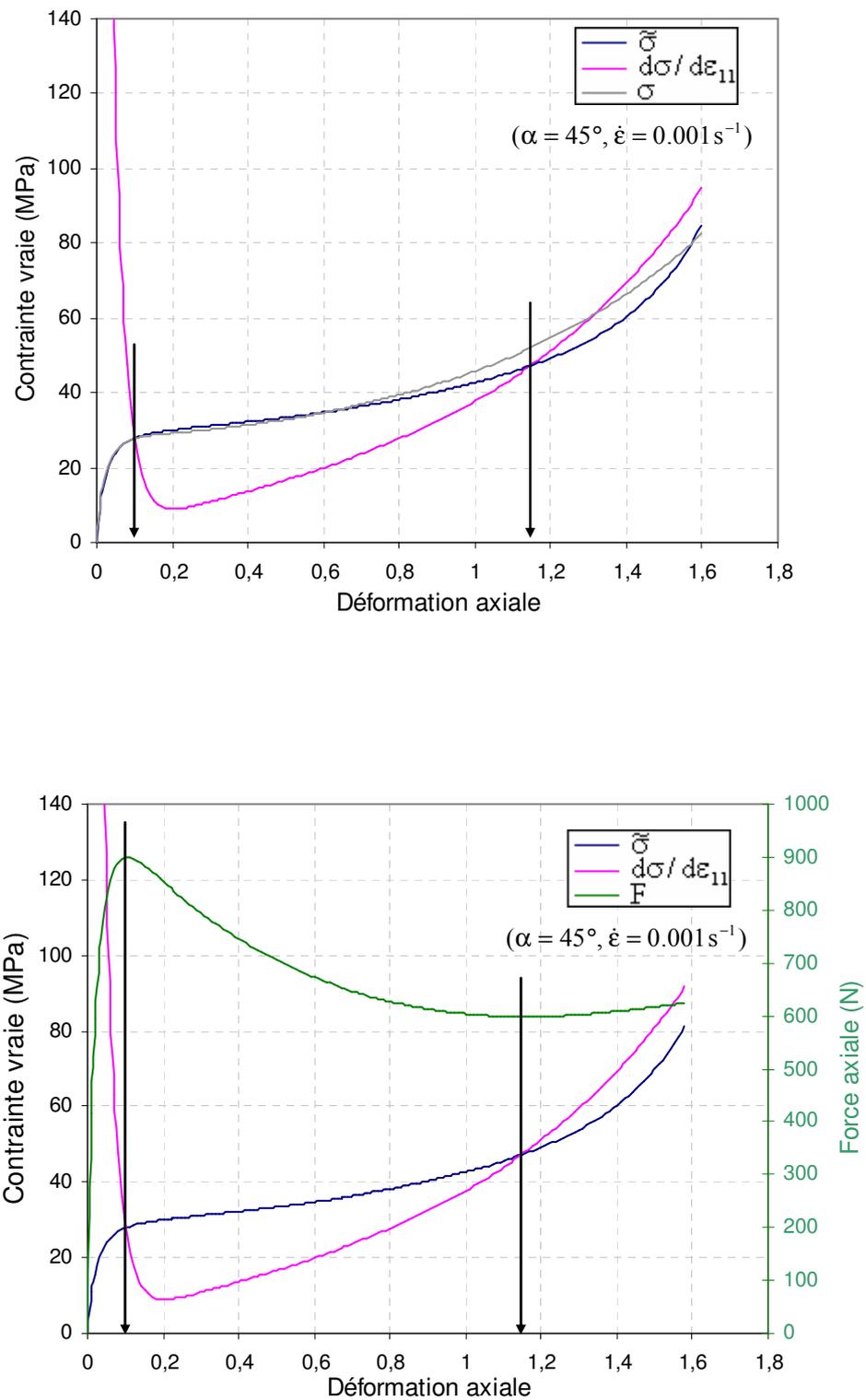


**Fig. III.5. Illustration du critère d'instabilité aux deux points  $dF=0$  et probablement à un 3<sup>ème</sup> point correspondant à la rupture du matériau, (point désigné par « ? »).**

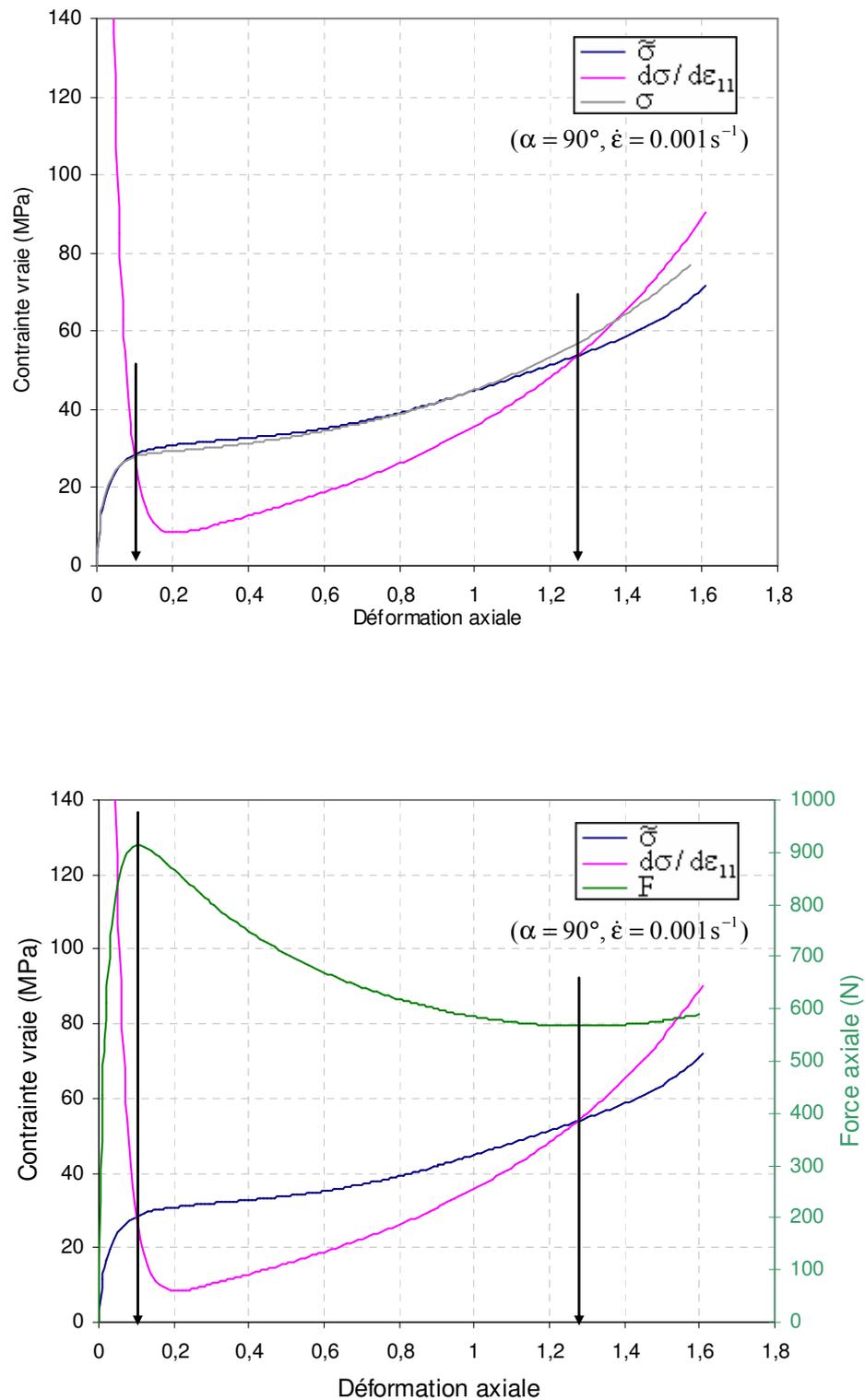
Les figures III.6, III.7, III.8, III.9 et III.10 montrent la différence entre les prévisions du critère de Considère à volume constant et de la présente formulation, pour les orientations de  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Cette différence est sur tout marquée aux grandes déformations, notamment pour la deuxième instabilité correspondant au minimum de la réponse en force. La première instabilité apparaissant au voisinage de 0,1 est décrite de la même façon par les deux approches.



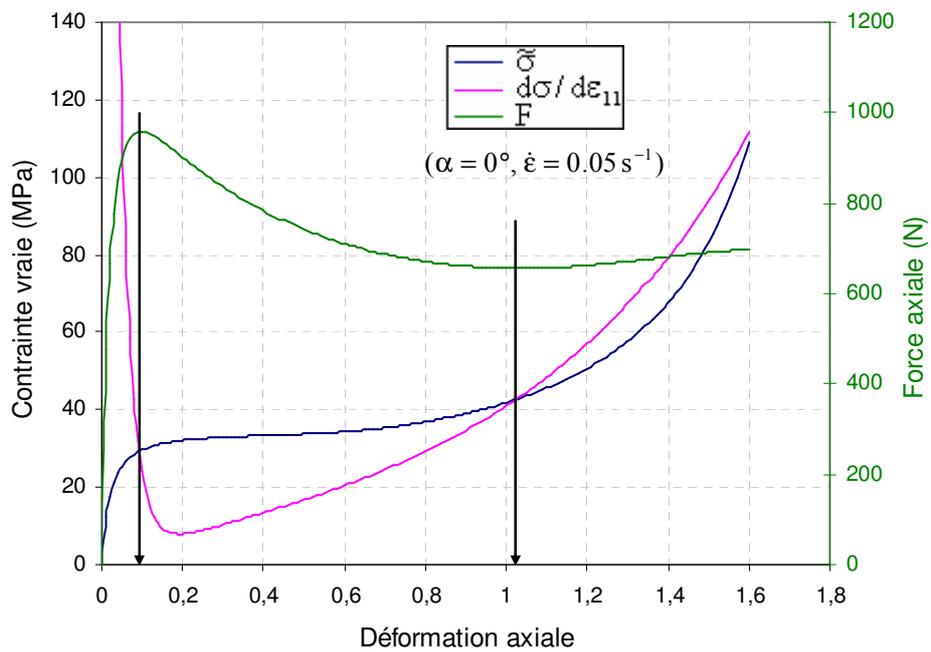
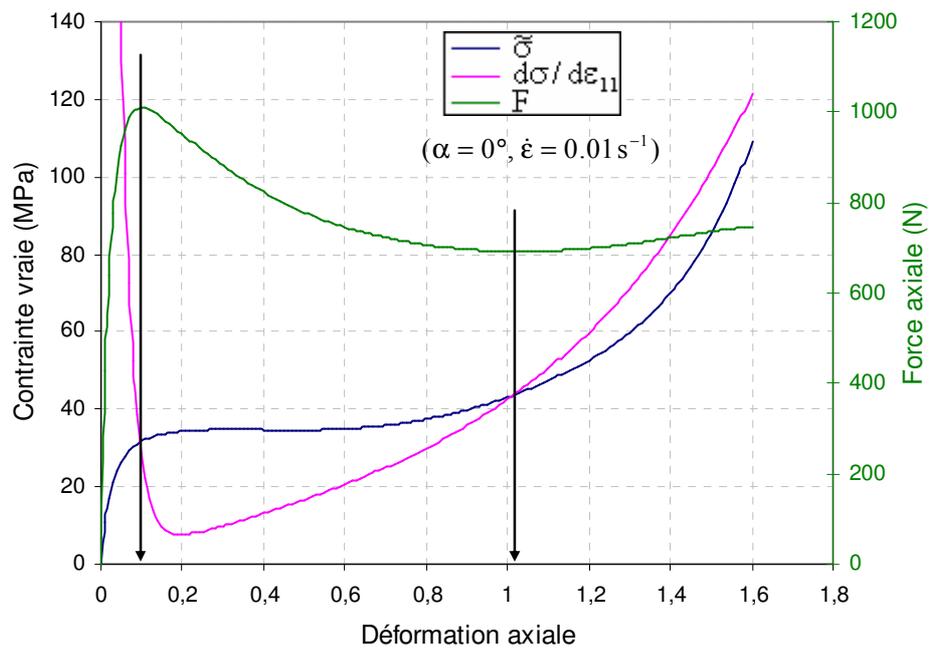
**Fig.III.6. Prévisions du critère d'instabilité à volume constant (intersection de  $d\sigma/d\epsilon_{11}$  et  $\sigma$ ) et à volume variable (intersection de  $d\sigma/d\epsilon_{11}$  et  $\tilde{\sigma}$ ), pour l'orientation de  $0^\circ$ . Ces constructions doivent être interprétées en comparant avec la figure donnant  $F(\epsilon_{11})$ .**



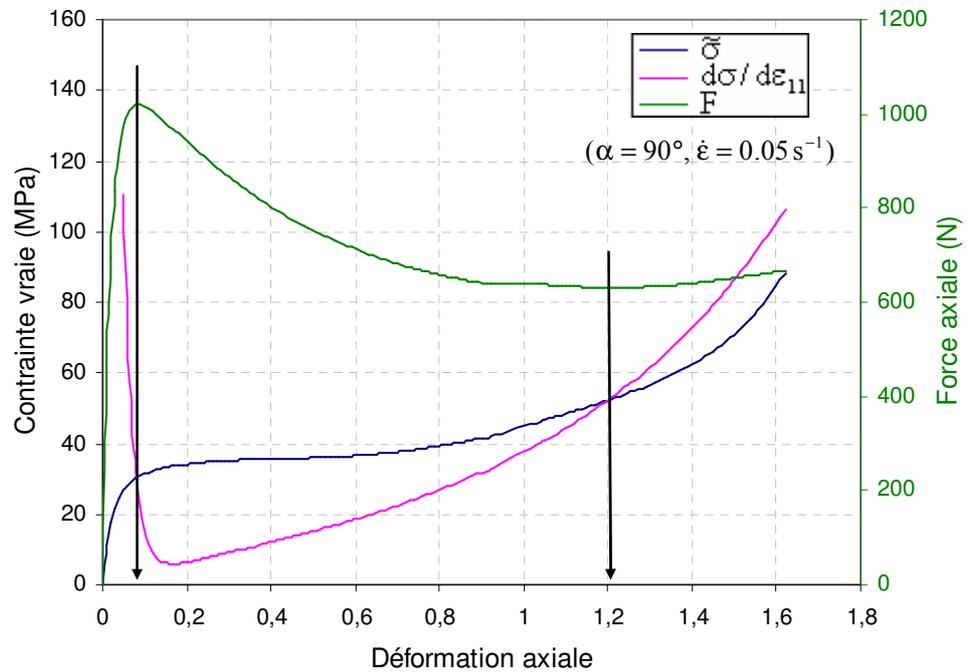
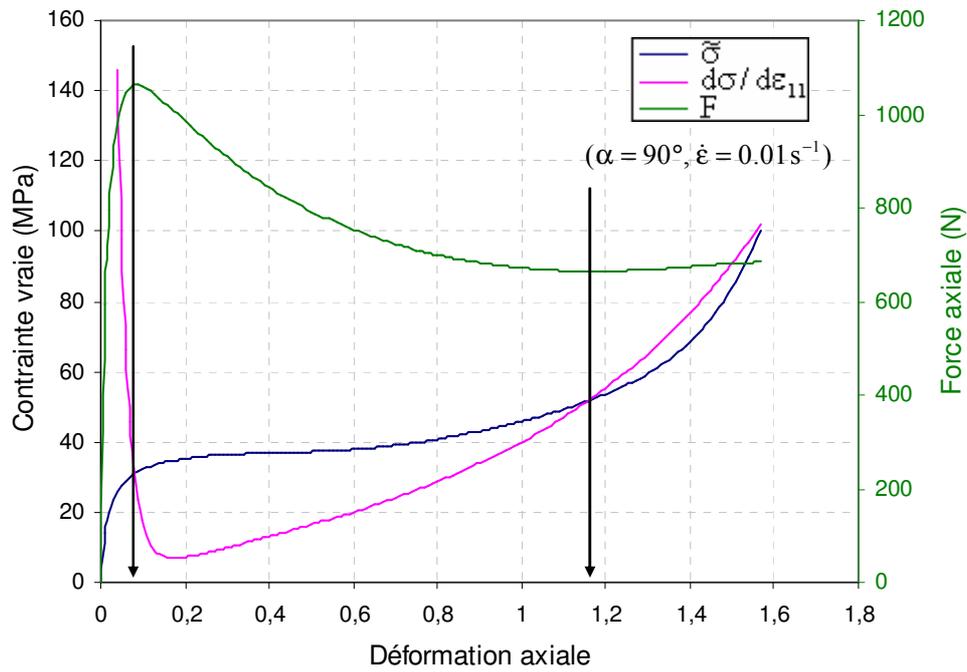
**Fig. III.7. Prévisions du critère d'instabilité à volume constant (intersection de  $d\sigma/d\epsilon_{11}$  et  $\sigma$ ) et à volume variable (intersection de  $d\sigma/d\epsilon_{11}$  et  $\tilde{\sigma}$ ), pour l'orientation de  $45^\circ$ . Ces constructions doivent être interprétées en comparant avec les figures donnant  $F(\epsilon_{11})$ .**



**Fig. III.8. Prévisions du critère d'instabilité à volume constant (intersection de  $d\sigma/d\varepsilon_{11}$  et  $\sigma$ ) et à volume variable (intersection de  $d\sigma/d\varepsilon_{11}$  et  $\tilde{\sigma}$ ), pour l'orientation de  $90^\circ$ . Ces constructions doivent être interprétées en comparant avec la figure donnant  $F(\varepsilon_{11})$ .**



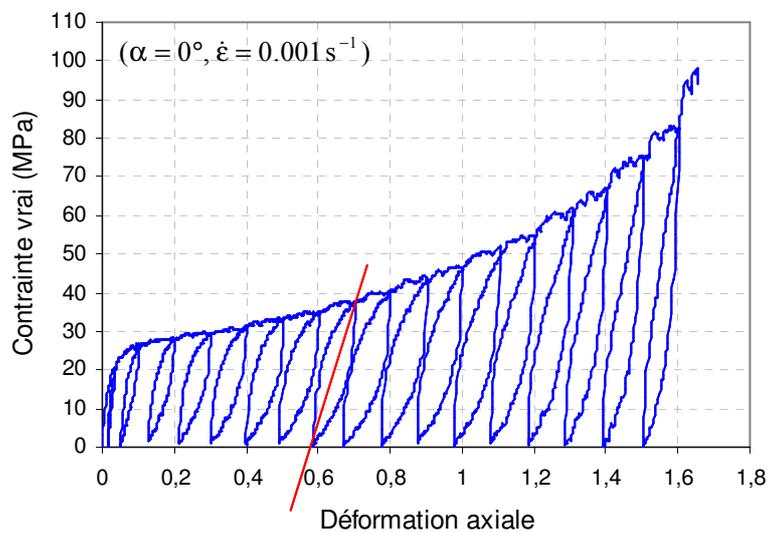
**Fig. III.9. Illustration du critère d'instabilité avec la forme équivalente  $d\sigma/d\varepsilon_{11} = \tilde{\sigma}$  prenant en compte la variation de volume mesurée par Vidéotraction. Ces résultats concernent les vitesses de déformation respectives de  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , pour l'orientation de  $0^\circ$ .**



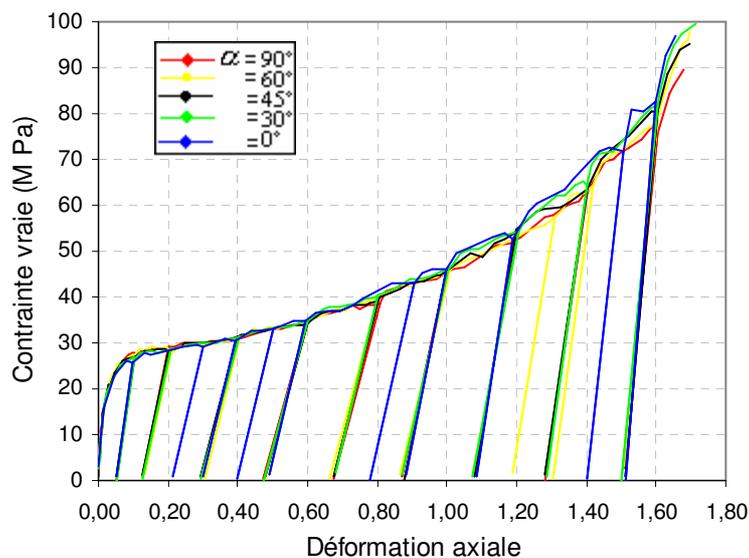
**Fig. III.10. Illustration du critère d'instabilité avec la forme équivalente  $d\sigma/d\epsilon_{11} = \tilde{\sigma}$  prenant en compte la variation de volume mesurée par Vidéotraction. Ces résultats concernent les vitesses de déformation respectives de  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , pour l'orientations de  $90^\circ$ .**

### III.3 Evolution du module de Young apparent en fonction de la direction de prélèvement $\alpha$

La figure III.11 montre une réponse typique correspondant à des cycles de charge – décharge puis recharge. Malgré le fait que le comportement observé durant ces cycles résulte de plusieurs phénomènes microscopiques complexes, (dont nous avons évoqué quelques aspects dans le chapitre I, sur l'état de l'art), nous proposons de considérer la pente moyenne de charge – décharge (droite en rouge sur la figure III.11). Cette mesure, qui peut paraître subjective, sera davantage discutée ultérieurement, notamment sous l'angle de l'endommagement et de la viscoélasticité. Dans la suite de ce texte, nous parlerons donc de « module de Young apparent » pour caractériser cette pente, étant entendu que cette mesure recouvre une réalité fort complexe, mais qui n'en demeure pas moins un précieux indicateur de l'endommagement.

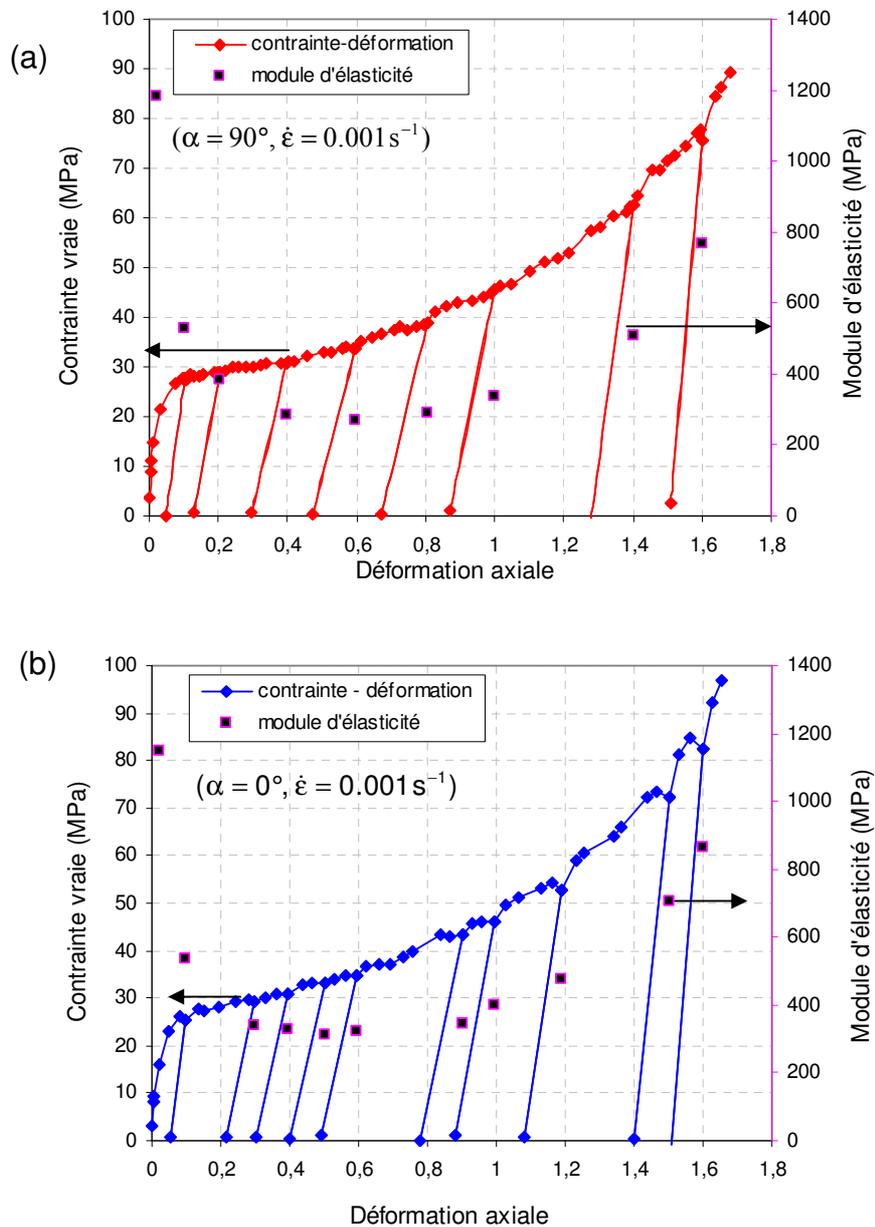


**Fig. III.11. Mesure de la raideur apparente au cours des cycles de décharge – recharge.**



**Fig. III.12. Evolution de la raideur apparente correspondant aux différentes orientations.**

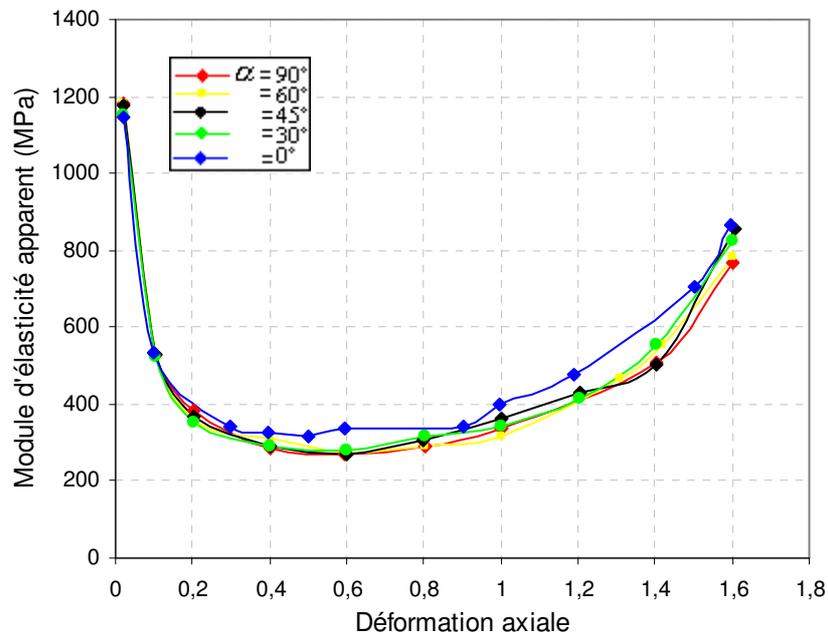
Les figures III.12 et III.13 illustrent la réponse contrainte – déformation correspondant aux différentes orientations  $\alpha = 0$  à  $90^\circ$ . Les pentes de décharge correspondent à des pentes moyennes joignant les deux extrémités des courbes de décharge - recharge. Les points représentés en mauve (Figure III.13 a-b) montrent l'évolution complexe du module de Young apparent mesuré dans la direction de traction 1 en fonction de  $\varepsilon_{11}$ .



**Fig. III.13. (a) et (b), Réponse contrainte –déformation correspondant aux deux orientations  $\alpha = 0$  et  $90^\circ$ . Les pentes de décharge correspondent à des pentes moyennes joignant les deux extrémités des courbes d'hystérésis de décharge - recharge. Les points représentés en mauve traduisent l'évolution du module de Young apparent mesuré dans la direction axiale 1.**

L'ensemble des évolutions du module de Young apparent mesuré dans la direction 1 en fonction de la déformation  $\varepsilon_{11}$ , pour les différentes orientations d'éprouvettes est représentée dans la figure III.14.

Pour toutes les orientations, on mesure une forte chute de ce module apparaissant dès le début de la déformation et atteignant 1/4 des valeurs initiales vers  $\varepsilon_{11} \approx 0,5$ . Cette forte chute, associée traditionnellement au phénomène d'endommagement est indépendante de l'anisotropie (pour notre matériau). Elle est suivie d'une consolidation significative allant jusqu'aux 2/3 des valeurs initiales du module au moment de la rupture. Ces observations feront l'objet d'une discussion ultérieure.



**Fig. III.14. Evolution du module de Young apparent dans la direction 1 en fonction de la déformation  $\varepsilon_{11}$ , pour les différentes orientations d'éprouvettes.**

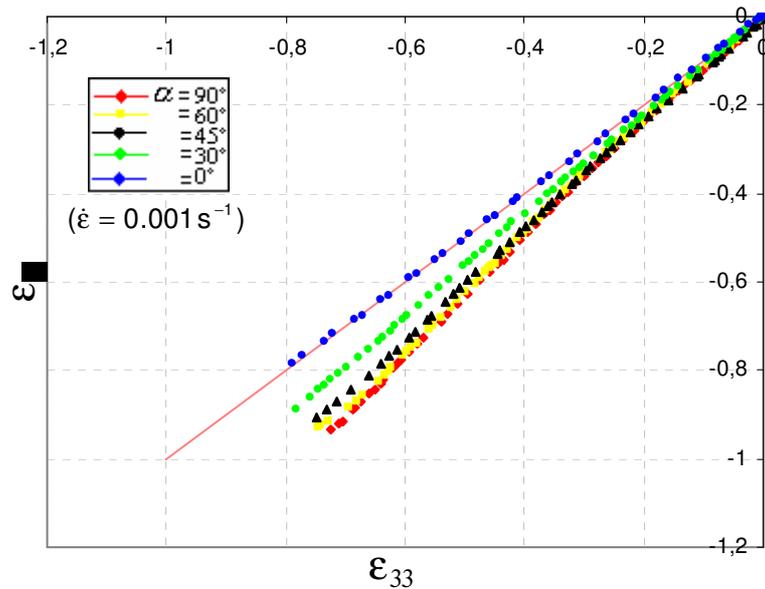
### III.4 Evolution des coefficients de Poisson $\nu_{12}$ et $\nu_{13}$ et de la variation de volume en fonction de la déformation

La variation de volume, appelée également « déformation volumique », définie par  $\delta V/V = \text{tr} \underline{\underline{\varepsilon}} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ , où  $V$  désigne le volume actuel, est présentée sur les figures III.15, III.16, III.17 et III.18 en fonction de la déformation  $\varepsilon_{11}$  pour les différentes orientations.

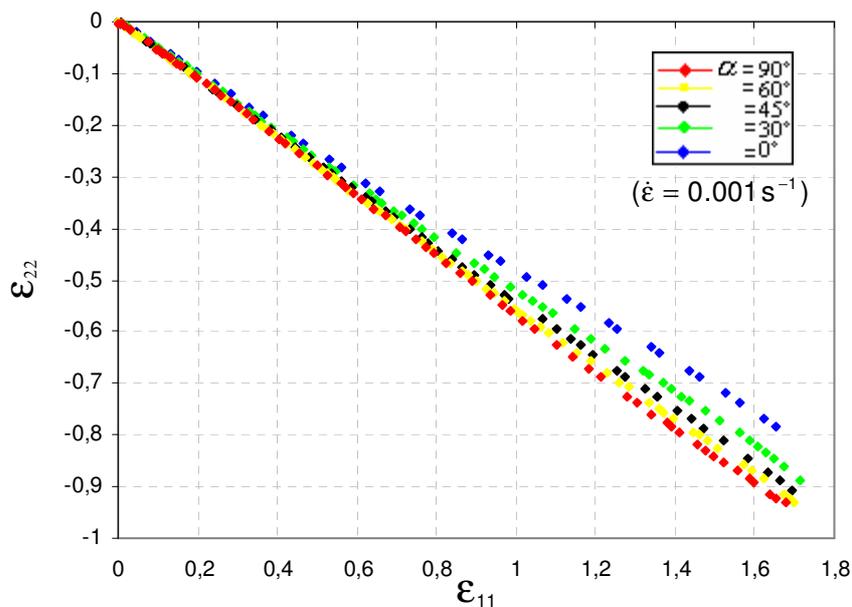
La figure III.15 met en exergue l'écart à l'isotropie transverse pour les directions 30, 45, 60 et 90°. Nous remarquons sur la figure III.18, que la variation de volume peut avoisiner la dizaine de pourcents pour notre matériau, notamment pour les éprouvettes prélevées dans la direction d'extrusion.

La première phase d'augmentation de volume s'étendant jusqu'aux alentours des 5% de déformation, et correspond à une variation de déformation quasi élastique. Concernant la direction ( $\alpha = 0^\circ$ ), cette phase est suivie d'une période de déformation à volume presque constant jusqu'à 60%, puis d'une forte augmentation se développant jusqu'à la rupture, (figure III.18).

Ces résultats montrent également que l'anisotropie se fait surtout ressentir sur la variation de volume, et agit donc davantage sur les phénomènes microscopiques d'endommagement sous-jacents plutôt que sur la réponse globale en contrainte-déformation ou sur le module de Young, comme nous avons pu le voir précédemment, (figures III.12 et III.14). L'évolution de la déformation volumique est totalement différente pour la direction  $\alpha = 90^\circ$ , figure III.18. Elle atteint moins de 2% à rupture, et présente une contraction (valeur négative traduisant une diminution du volume) du même ordre de grandeur vers  $\varepsilon_{11} \approx 0,60$ .



**Fig. III.15. Mise en évidence de l'anisotropie par le biais des déformations transversales  $\varepsilon_{22}$  et  $\varepsilon_{33}$ .**



**Fig. III.16. Evolution de la déformation  $\varepsilon_{22}$  en fonction de la déformation axiale  $\varepsilon_{11}$ .**

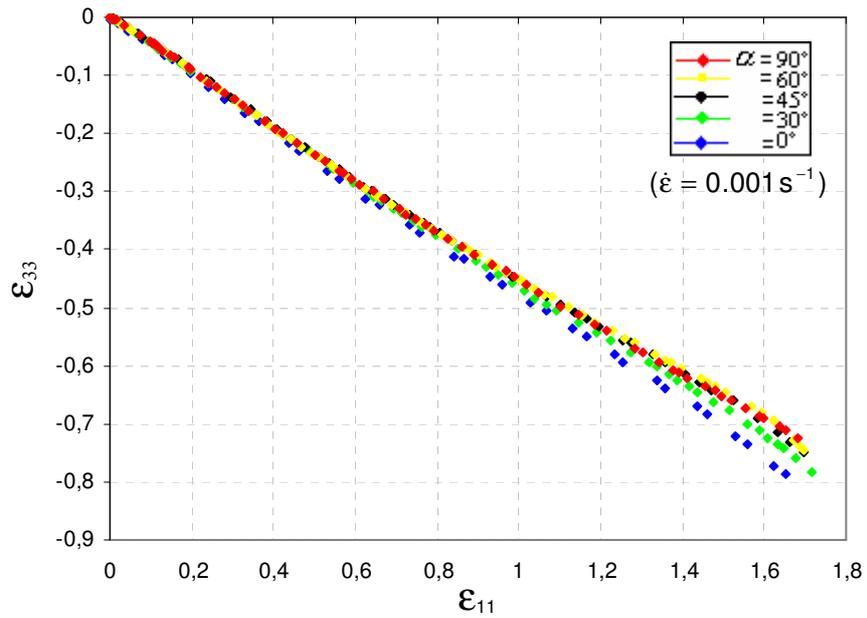


Fig. III.17. Evolution de la déformation  $\epsilon_{33}$  en fonction de la déformation axiale  $\epsilon_{11}$ .

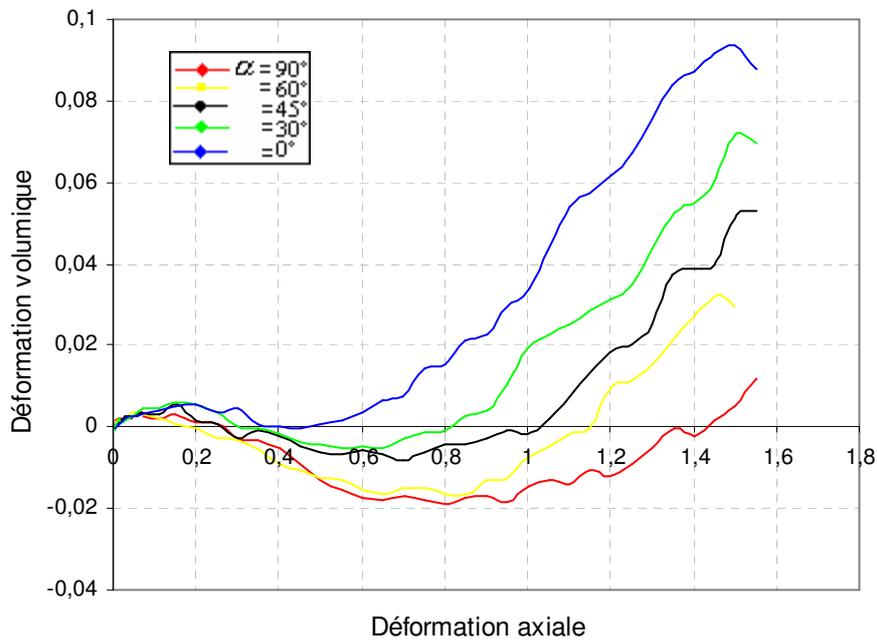
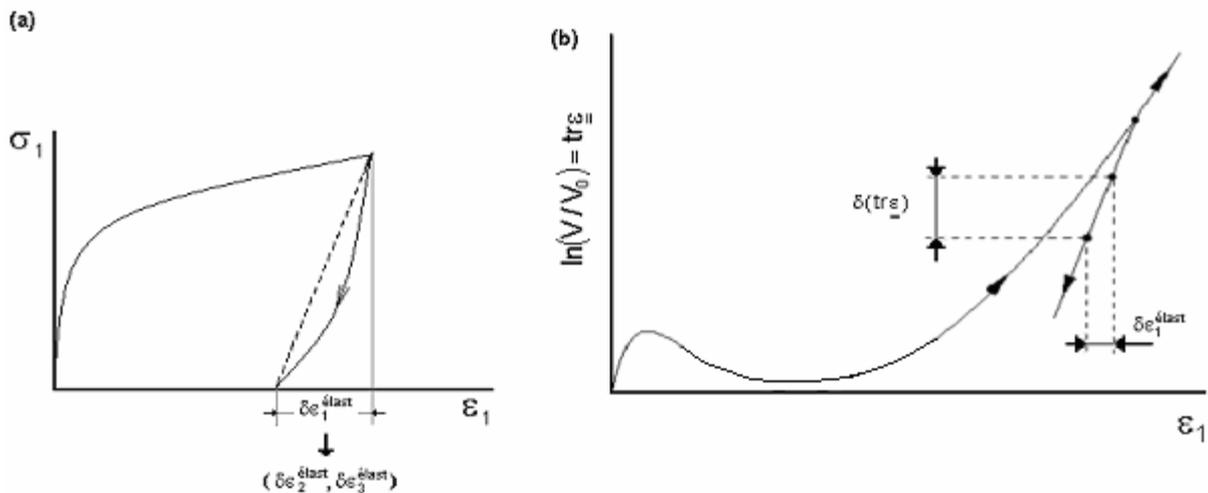


Fig. III.18. Evolution de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale pour les différentes orientations d'éprouvettes.

### III.5 Mesure des coefficients de Poisson $\nu_{12}$ et $\nu_{13}$

L'estimation des coefficients de Poisson que nous présentons dans ce mémoire a été réalisée durant les phases de déchargement, (figure III.19).

Nous sommes conscients que lors du déchargement, l'éprouvette est le siège de phénomènes complexes tels que la relaxation dynamique et la refermeture des microcavités se superposant à la déformation viscoélastique. Nous parlerons donc de coefficients de Poisson apparents, puisque nous ne pouvons faire clairement, c'est-à-dire sans hypothèse, la part des différentes contributions intervenant dans la déformation totale  $\varepsilon_{11}$ .



**Fig. III.19. (a)-Mesure des déformations élastiques apparentes lors de la décharge : (b)-Courbe de déformation volumique en fonction de la déformation  $\varepsilon_1$  et variations de  $\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}})$  et de  $\varepsilon_{11}$  considérées lors de la décharge (cf. équation III.13).**

Les coefficients de Poisson apparents sont donc estimés par les rapports suivants :

$$\nu_{12} = -\frac{\delta \varepsilon_{22}^{\text{élast}}}{\delta \varepsilon_{11}^{\text{élast}}} \quad \nu_{13} = -\frac{\delta \varepsilon_{33}^{\text{élast}}}{\delta \varepsilon_{11}^{\text{élast}}} \quad (\text{III.11})$$

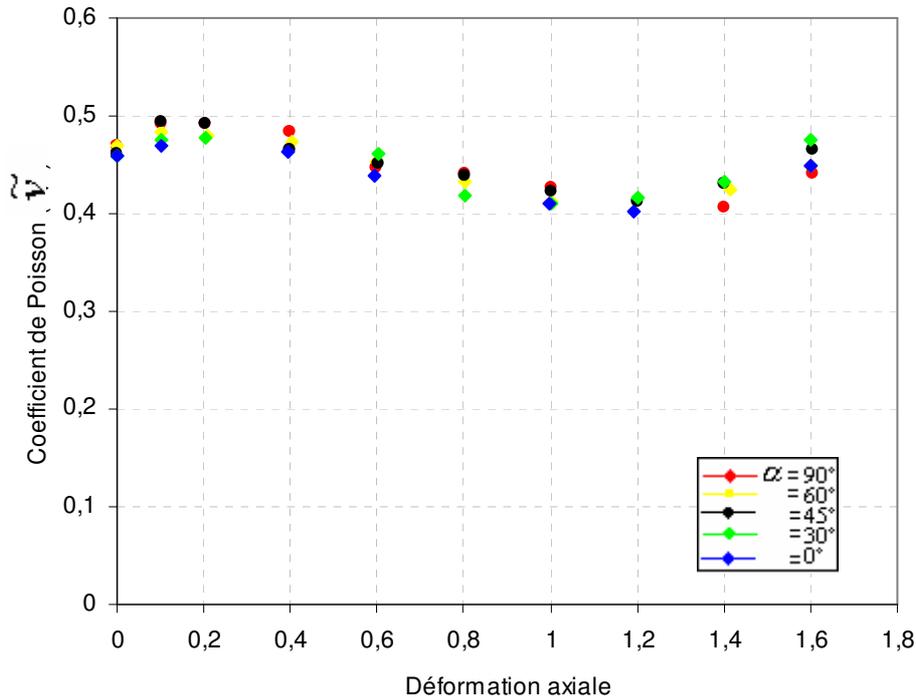
De même pour la variation de volume élastique, on obtient l'expression :

$$\frac{\delta V^{\text{élast}}}{V} = (1 - \nu_{12} - \nu_{13}) \delta \varepsilon_{11}^{\text{élast}} \quad (\text{III.12})$$

avec  $V = V(\varepsilon_{11})$ ,  $\nu_{12} = \nu_{12}(\varepsilon_{11})$ ,  $\nu_{13} = \nu_{13}(\varepsilon_{11})$ , où  $\varepsilon_{11}$  désigne la prédéformation totale atteinte avant la décharge. On peut également introduire le coefficient de Poisson moyen  $\bar{\nu} = \frac{1}{2}(\nu_{12} + \nu_{13})$ , et reproduire son évolution, comme le montre la figure III.20.

D'autre part, on remarque que les coefficients de Poisson moyens,  $\bar{\nu} = \frac{1}{2}(\nu_{12} + \nu_{13})$ , sont quasiment identiques pour toutes les éprouvettes prélevées dans les différentes

directions d'extrusion, et que les coefficients individuels,  $\nu_{12}$  et  $\nu_{13}$  peuvent être supérieurs à 0,5, (figure III.24).



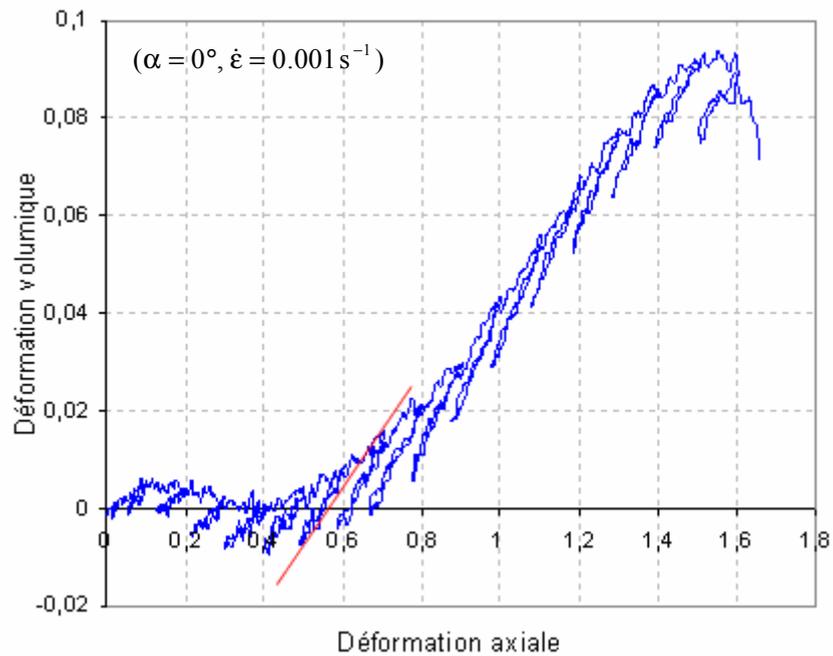
**Fig. III.20. Evolution du coefficient de Poisson moyen en fonction de la déformation appliquée  $\epsilon_{11}$ , à  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , pour les angles de  $\alpha = 0^\circ$  à  $\alpha = 90^\circ$ .**

La phase de décharge est également examinée sur le diagramme donnant la variation de volume en fonction de la déformation. Les résultats, comme le montre la figure III.21, révèlent une décharge quasiment linéaire, dont la pente varie avec la prédéformation. Nous avons cherché à saisir le sens de cette apparente linéarité, que nous avons représentée de façon schématisée sur la figure III.19-b. Cette linéarité s'explique assez bien, notamment si l'on considère la définition de la variation de volume. En effet, nous avons :

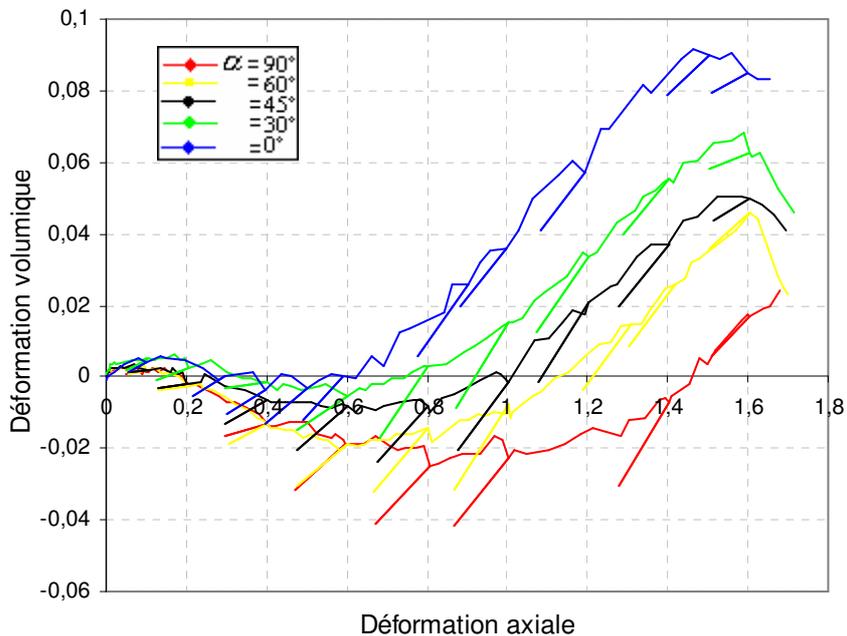
$$\begin{aligned} \delta(\text{tr}\underline{\underline{\epsilon}}) &= \delta\epsilon_1^{\text{élast}} + \delta\epsilon_2^{\text{élast}} + \delta\epsilon_3^{\text{élast}} \\ &= \delta\epsilon_1^{\text{élast}} [1 - \nu_{12} - \nu_{13}] \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

or les coefficients de Poisson, qui ne sont fonctions que du niveau de prédéformation  $\epsilon_{11}$ , sont constants au cours de chaque décharge, d'où la linéarité.

On notera également que, dans toutes nos expériences (figure III.22 pour l'ensemble des résultats en fonction de l'orientation), la décharge produit systématiquement une variation de volume négative, correspondant à une contraction de la matière, alors que la contrainte  $\sigma_{11}$  retourne à zéro.



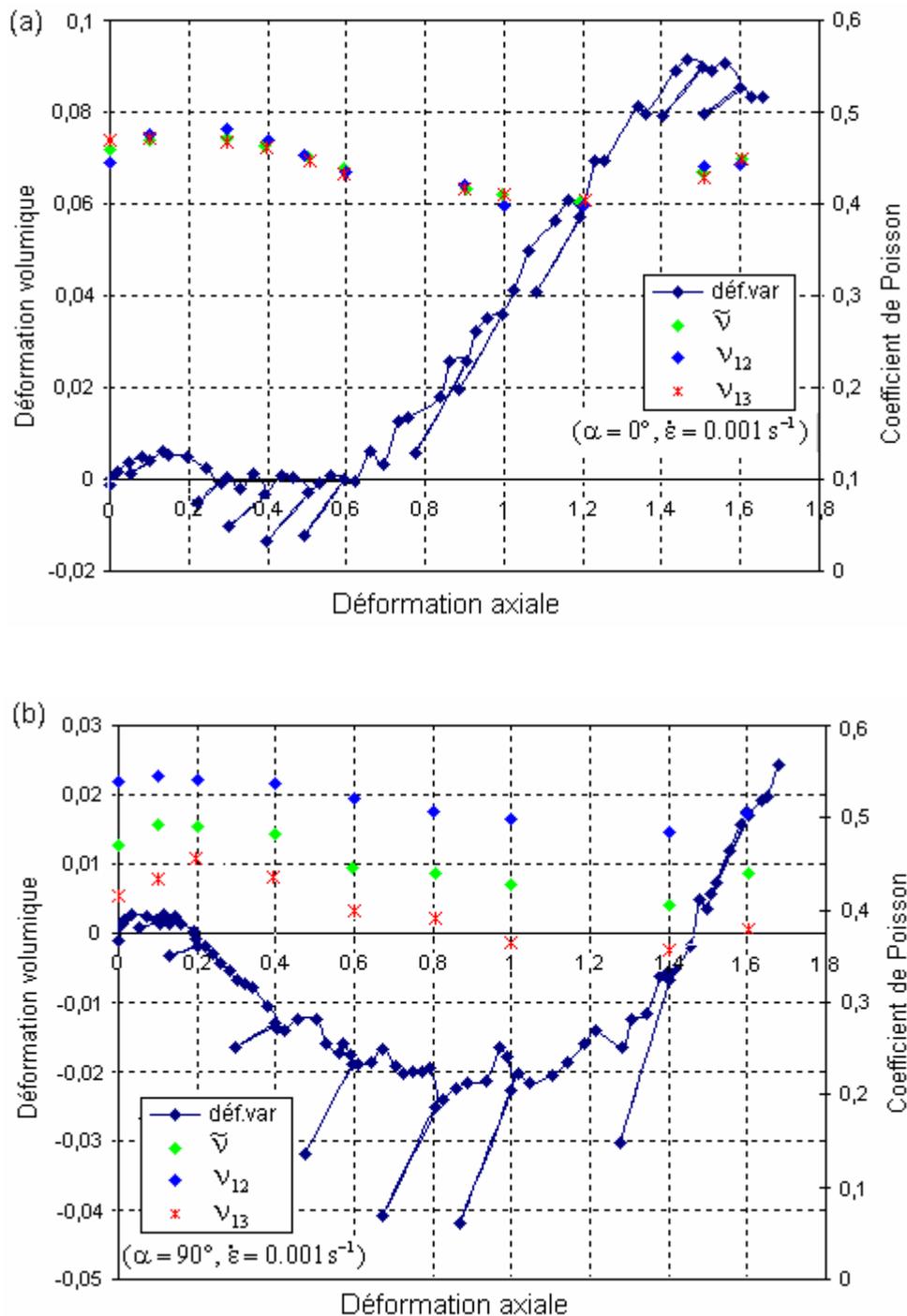
**Fig. III.21. Déformation volumique en fonction de la déformation axiale pour l'orientation  $\alpha = 0^\circ$ . Les différentes interruptions correspondent aux séquences de décharge – recharge des figures III.5, III.6, III. 7.**



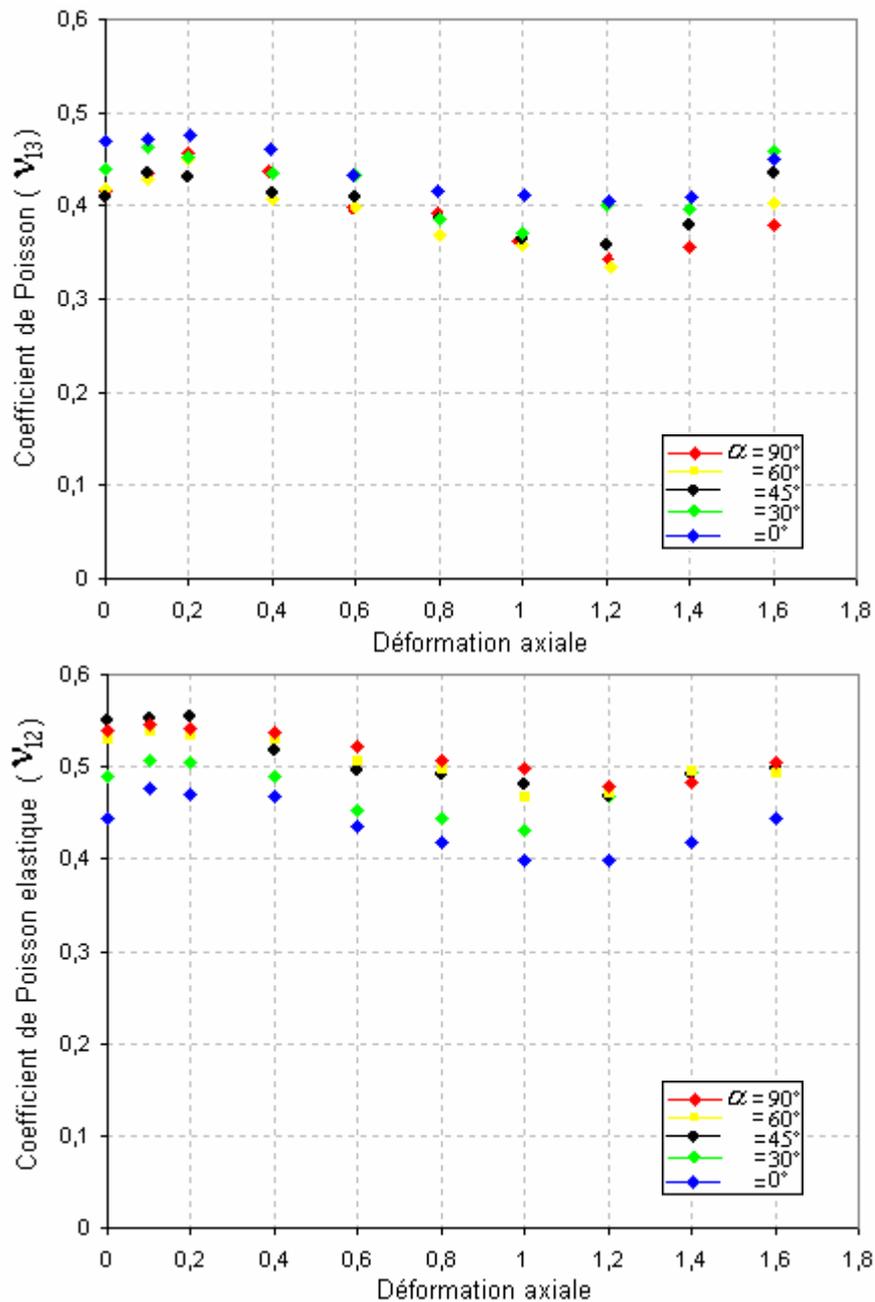
**Fig. III.22. Evolution de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale  $\epsilon_{11}$ , et pour les différentes orientations d'éprouvettes. Les segments linéaires correspondent aux séquences de décharge et recharge.**

Les déformations  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{33}$  ont donc été enregistrées au cours des séquences de décharge-recharge (Figure III.23-a, b et III.24). C'est d'ailleurs ce qui nous a permis

d'accéder à la variation de volume au cours de ces séquences. Les résultats (figure III.23-b) montrent une forte différence entre  $\nu_{12}$  et  $\nu_{13}$  pour la direction à  $90^\circ$  de la direction d'extrusion, comparativement à la direction à  $0^\circ$  (figure III.23-a). La figure III.24 montre l'évolution de  $\nu_{12}$  et  $\nu_{13}$  en fonction de la déformation, pour toutes les orientations explorées.



**Fig. III.23. (a) et (b), Evolutions concomitantes des coefficients de Poisson et de la déformation volumique, pour  $\alpha = 0$  et  $90^\circ$ . Les décharges –recharges sont également représentées de façon tangentes.**



**Fig. III.24. Evolution du coefficient de Poisson  $\nu_{12}$  et  $\nu_{13}$  en fonction de la déformation axiale pour les différentes orientations d'éprouvettes.**

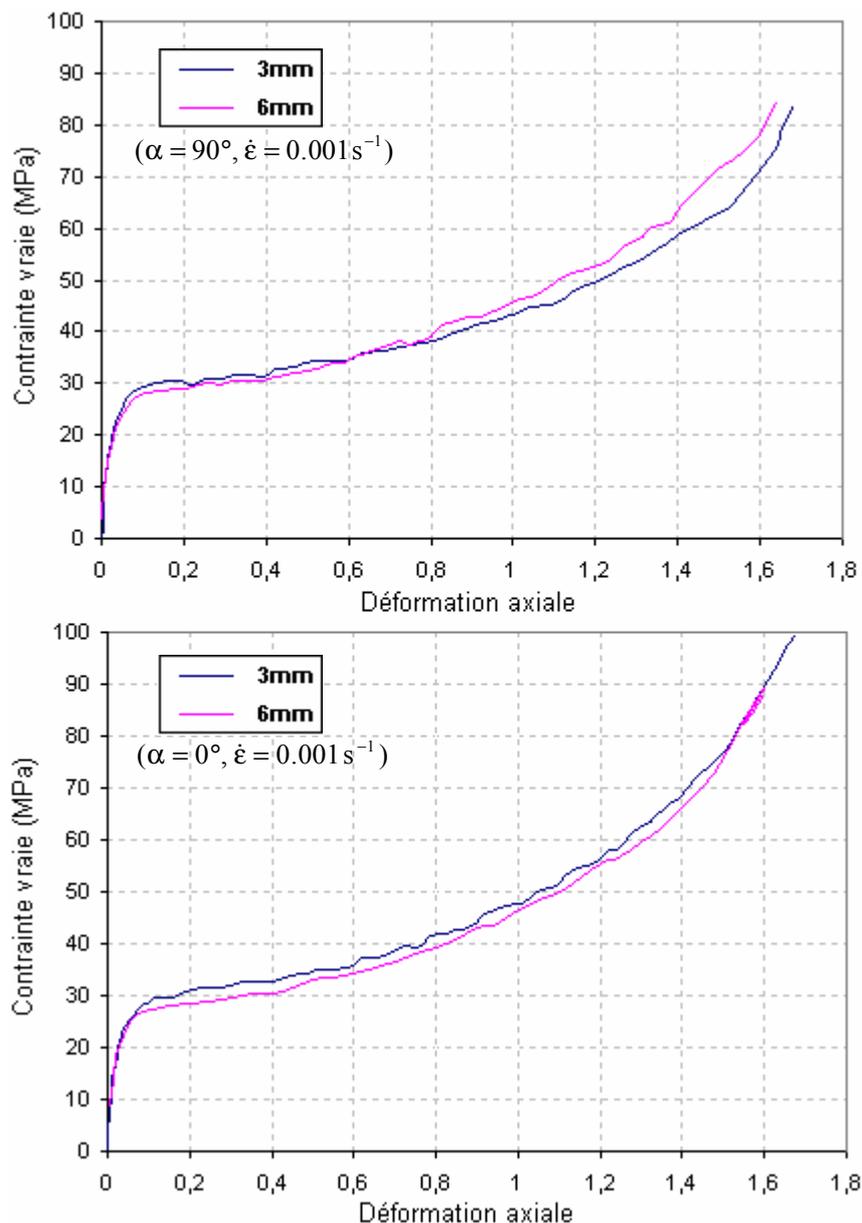
### III.6 Effet de l'épaisseur des éprouvettes sur les réponses du matériau.

Les éprouvettes ont été usinées dans des plaques obtenues par extrusion, ce qui produit souvent dans ce cas des problèmes de gradients de contrainte, voire de gradients de microstructure dans l'épaisseur.

Nous avons donc voulu préciser ce phénomène, et surtout quantifier ses effets sur le comportement du matériau, en choisissant deux épaisseurs.

L'épaisseur d'origine de la plaque était de 6mm, nous avons également obtenu des épaisseurs 3mm par fraisage des mêmes plaques. Notons que les éprouvettes ont subi un traitement thermique de recuit sous vide à 120°C pendant 24h après usinage.

L'effet de l'épaisseur est très nettement visible, notamment sur les courbes de variation de volume (figure III.25<sup>1</sup>, III.26, III.27), en particulier dans le cas des éprouvettes prélevées à 90° de la direction d'extrusion, (figures III.26). Le détail des déformations transversales  $\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{33}$  est donné sur la figure III.28 pour les orientations 0 et 90°.



**Fig. III.25. Courbe de traction relatives à deux éprouvettes d'épaisseur 3 et 6 mm.**

<sup>1</sup> Cet effet sur la contrainte est faible mais significatif et reproductible ; il est de l'ordre de grandeur de l'effet de l'anisotropie.

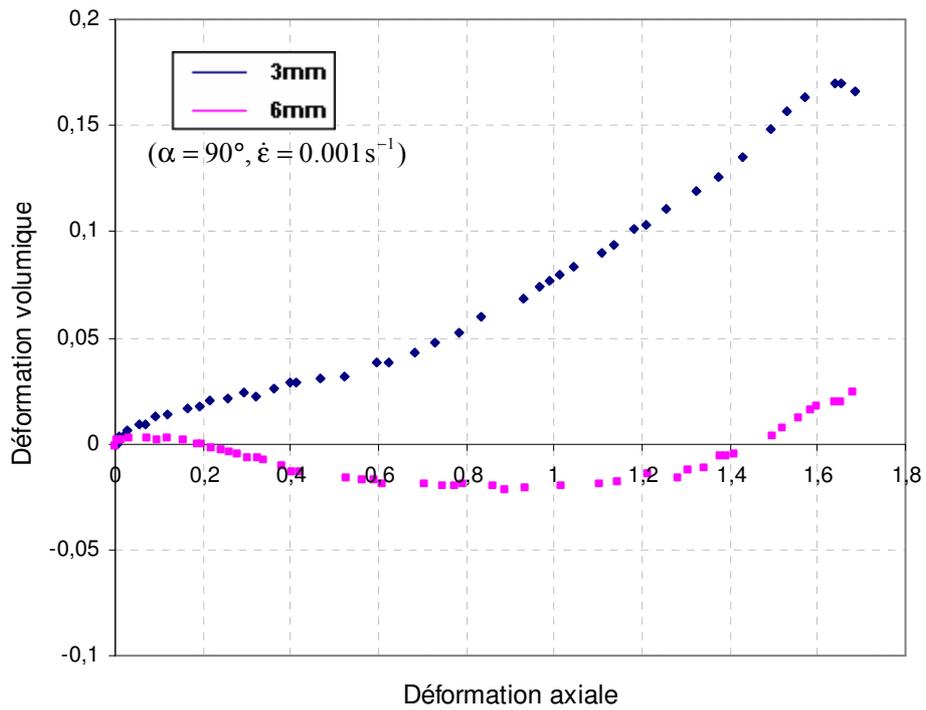


Fig. III.26. Déformation volumique en fonction de l'épaisseur des éprouvettes, pour  $\alpha = 90^\circ$ .

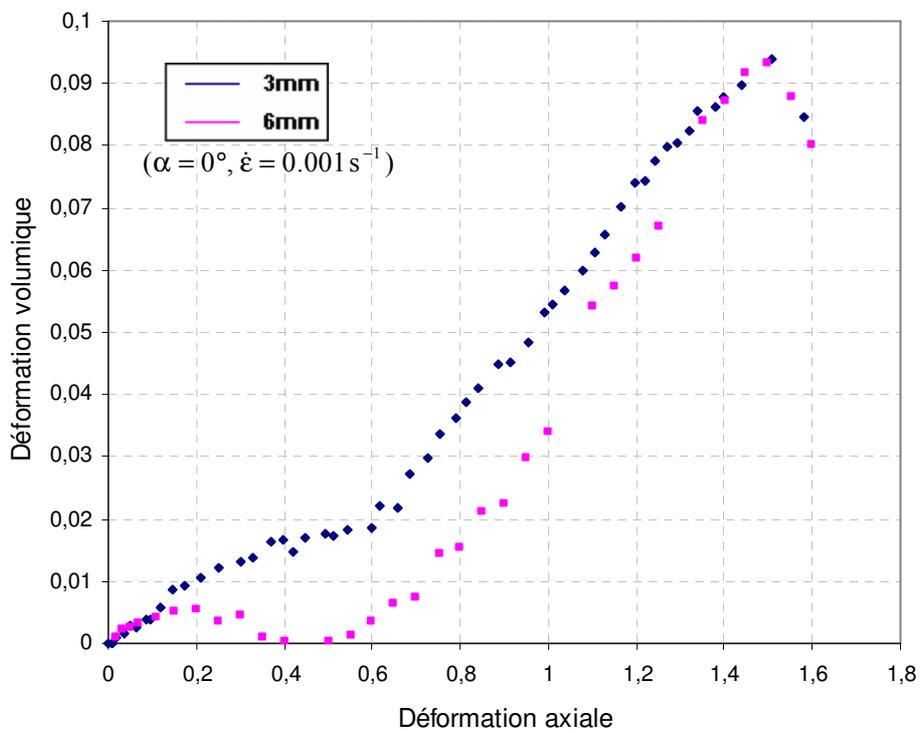
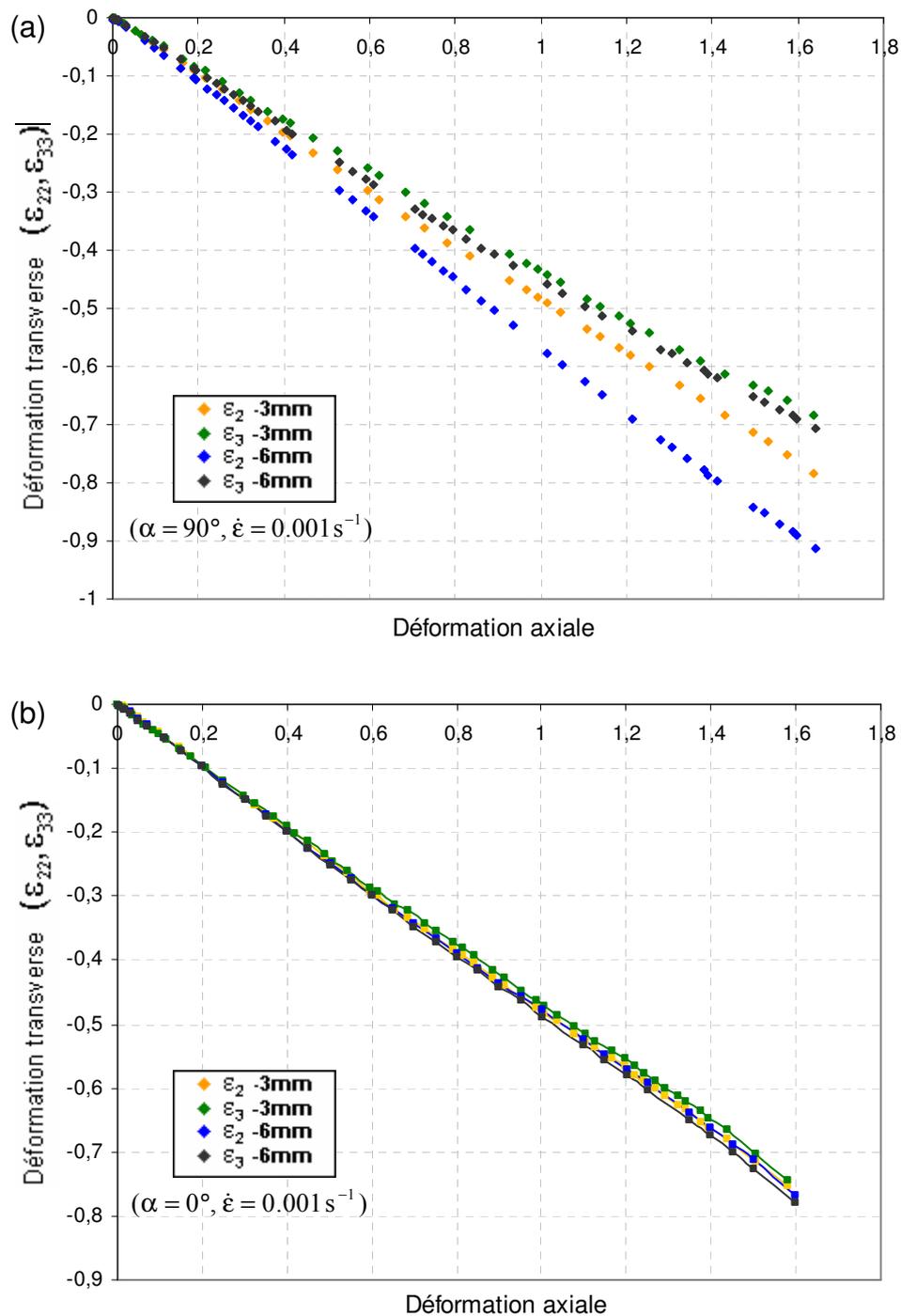


Fig. III.27. Déformation volumique en fonction de l'épaisseur des éprouvettes, pour  $\alpha = 0^\circ$ .

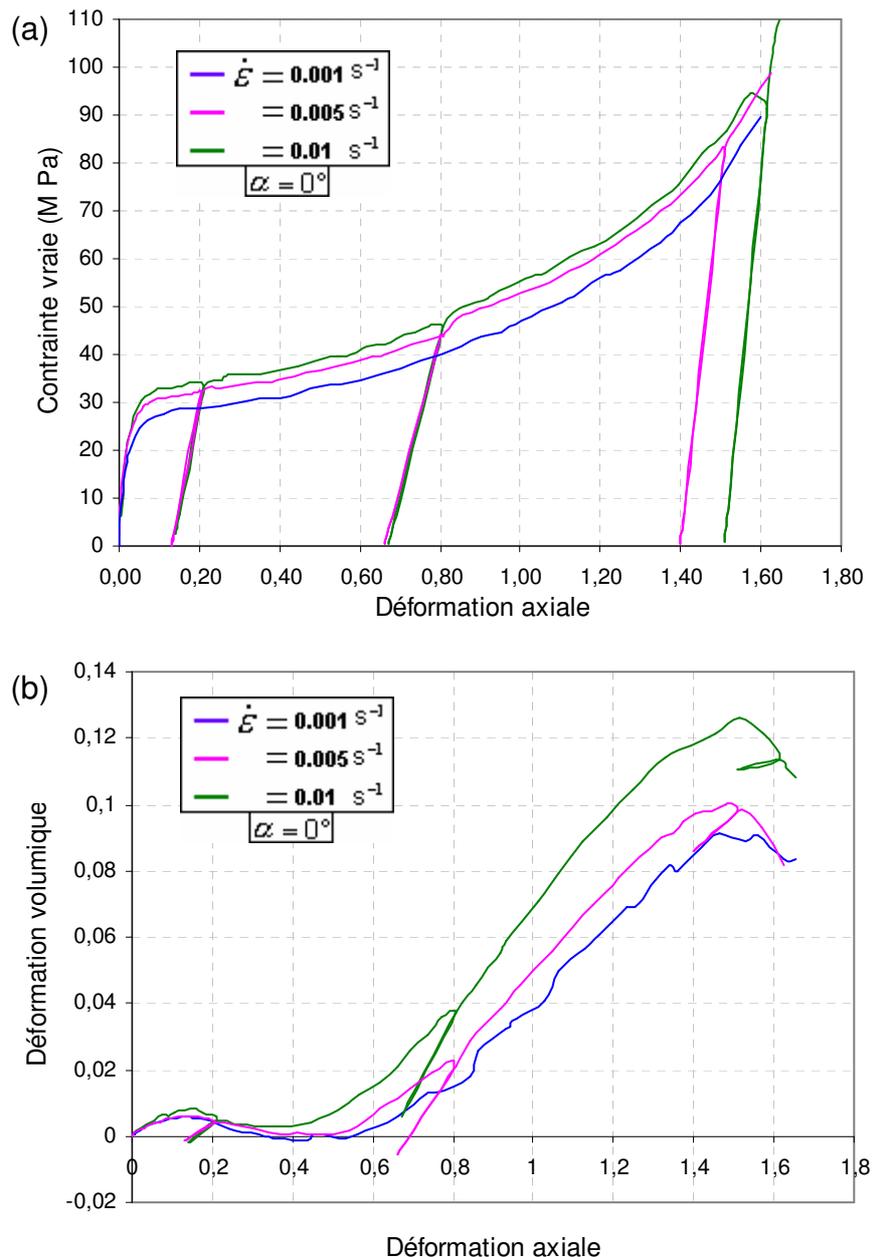


**Fig. III.28. Déformations dans les directions 2 et 3 en fonction de la déformation axiale, pour les éprouvettes de 3 et de 6 mm prélevées à  $0^\circ$  (a) et  $90^\circ$  (b).**

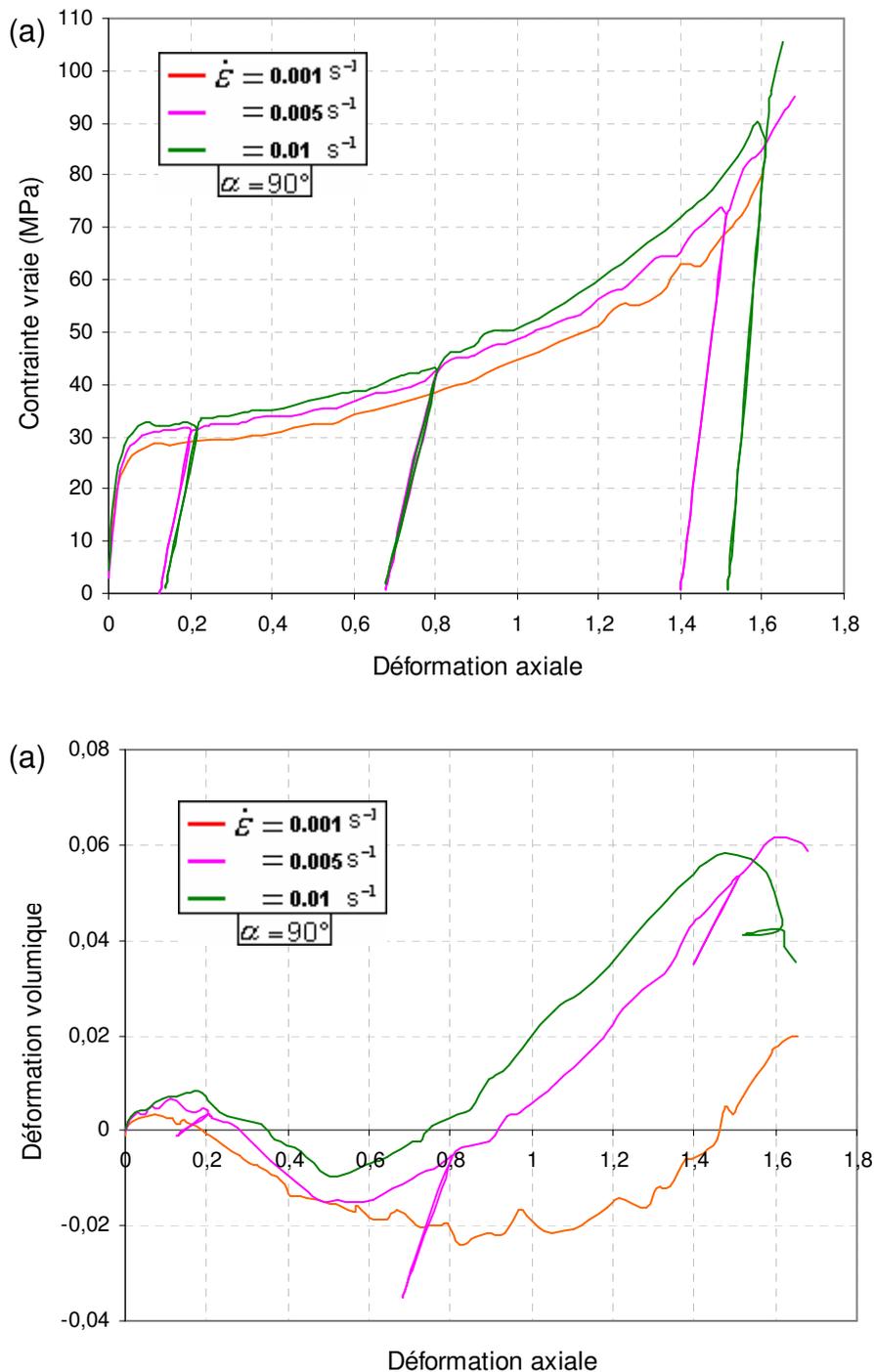
En résumé, nous dirons que nos observations indiquent une dépendance notable de la réponse mécanique avec l'épaisseur ; ce qui est probablement dû à une hétérogénéité présente à l'échelle macroscopique et produite par les procédés de mise en oeuvre (extrusion et usinage ultérieur). Remarquons que ce phénomène est déjà bien documenté dans la littérature, [Haud 95].

### III.7 Etude de la sensibilité à la vitesse de déformation

La technique de Vidéotraction ne permet pas de faire varier la vitesse de déformation sur une plage étendue (quelques décades par exemple). Les performances du système d'acquisition employé conjuguées au grand nombre de données provenant notamment des grandes déformations, nous ont permis de n'explorer qu'une plage allant de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$   $s^{-1}$ . Les principaux résultats sont représentés dans les figures III.29 et III.30 pour les orientations extrêmes, 0 et 90°. L'effet de la vitesse est conforme à ce que l'on observe dans le cas des matériaux viscoplastiques, (figure III.29-a et III.30-a).



**Fig. III.29. (a) et (b), Evolution de la contrainte vraie et de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale pour différentes vitesses de sollicitation cycles de charge – décharge,  $\alpha = 0^\circ$ .**

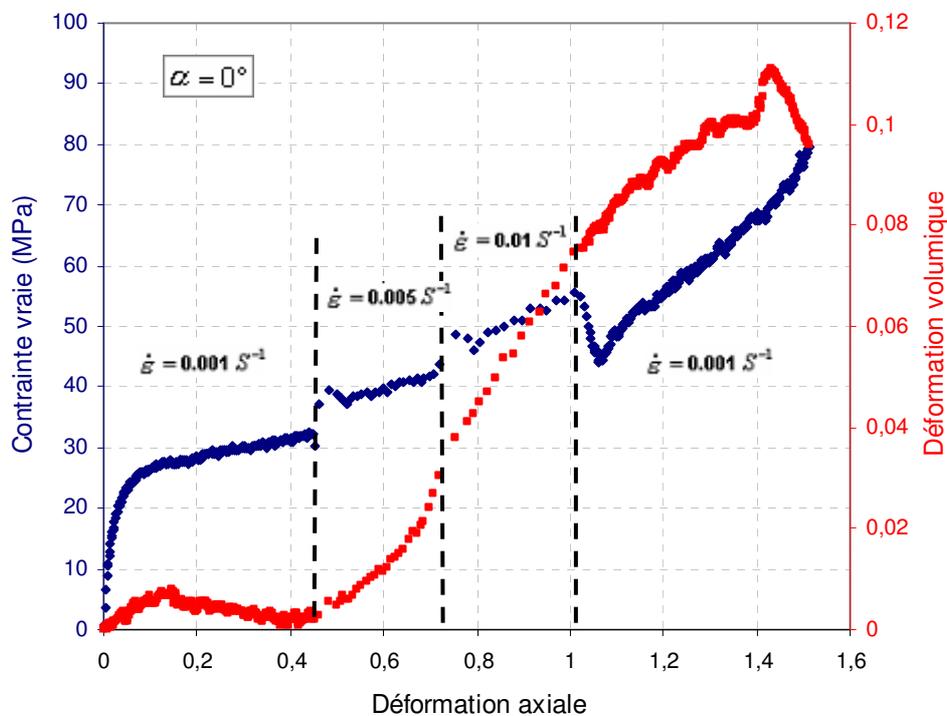


**Fig. III.30. (a) et (b), Evolution de la contrainte vraie et de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale pour différentes vitesses de sollicitation cycles de charge – décharge,  $\alpha = 90^\circ$ .**

Cette sensibilité est assez nette dans le cas de la variation de volume correspondant à  $90^\circ$ . En d'autres termes, le matériau « se dilate » beaucoup moins lorsque les extensions sont conduites à faible vitesse. Par exemple, pour  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $\alpha = 90^\circ$ , la variation de volume devient très vite négative, figure III.30-b.

Nous avons également effectué des sauts de vitesses de déformation, en prenant garde à l'ordre d'application des niveaux de vitesses : augmentation, diminution ou séquences plus compliquées. Notre objectif était ici de mettre en évidence d'éventuels effets mémoire, et de juger de la capacité du matériau à reprendre son comportement initial après un régime de vitesse transitoire.

La figure III.31 montre l'évolution de la contrainte et de la déformation volumique au cours d'un essai comportant des sauts de vitesses de déformation en partant de  $10^{-3} \text{s}^{-1}$  puis en revenant à cette valeur. Nous remarquons que, excepté pour les régimes transitoires suite au changement de vitesse qui s'étendent sur des plage d'environ 5 à 6% de déformation, la réponse représentée figure III.31 s'inscrit parfaitement dans la série de courbes de la figure III.29-a, pour la même orientation à  $0^\circ$ . Cette comparaison est représentée en figure II.34. La contrainte vraie n'est pas très sensible aux sauts de vitesse pour cette orientation.



**Fig. III.31. Evolution de la contrainte vraie et de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale avec différents sauts de vitesses, (orientation  $0^\circ$ ).**

Par ailleurs, l'interversion de l'ordre des sauts de vitesses à  $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$  et à  $10^{-2} \text{s}^{-1}$  sur de grandes plages de déformation (de l'ordre de 25 à 30%), (figure III.31 et III.32) est vite effacée par la déformation, tant au niveau de la variation de volume que de la réponse en contrainte, (voir les 4<sup>ème</sup> séquences des figures ci-dessous)

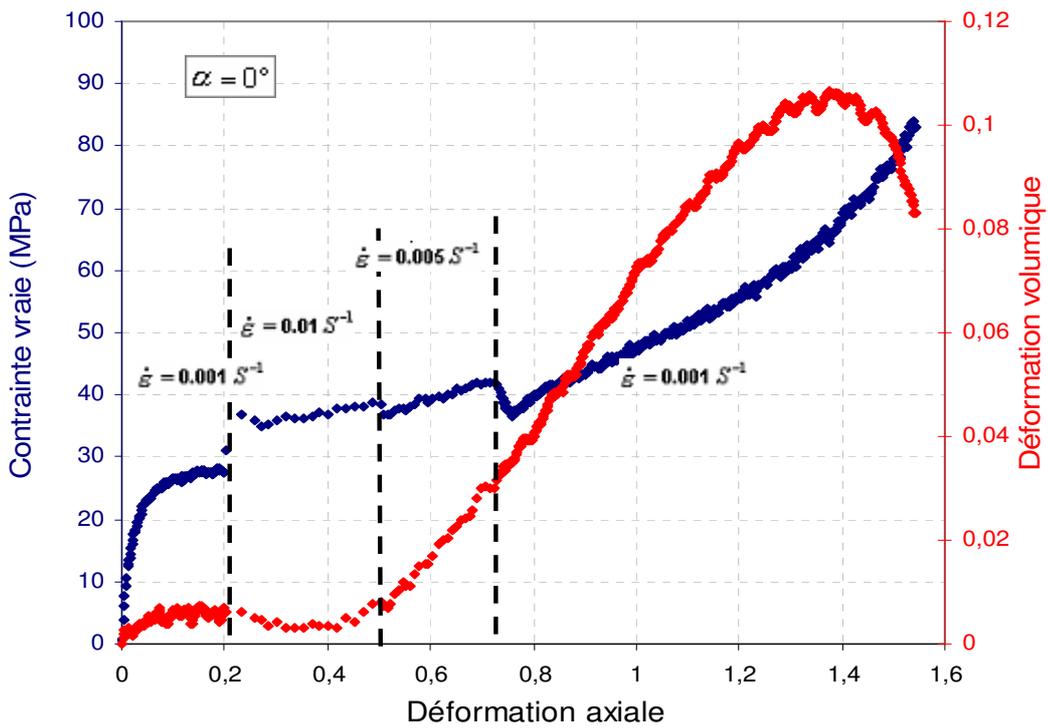


Fig. III.32. Evolution de la contrainte vraie et de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale avec différents sauts de vitesses, (orientation  $0^\circ$ ).

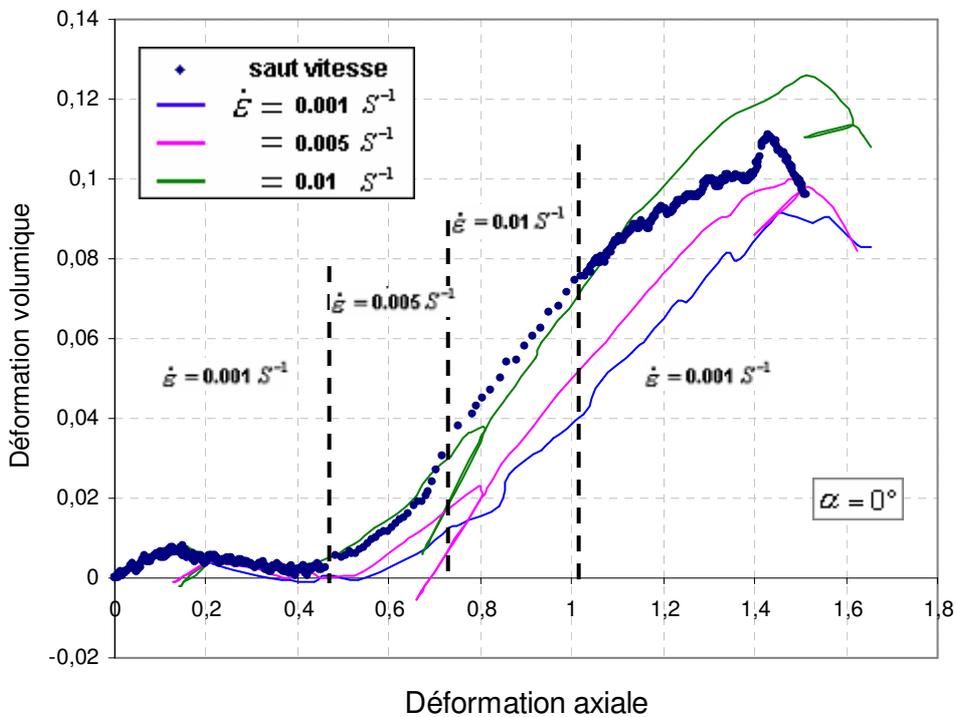


Fig. III.33. Evolution de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale avec différents sauts de vitesses, (orientation  $0^\circ$ ).

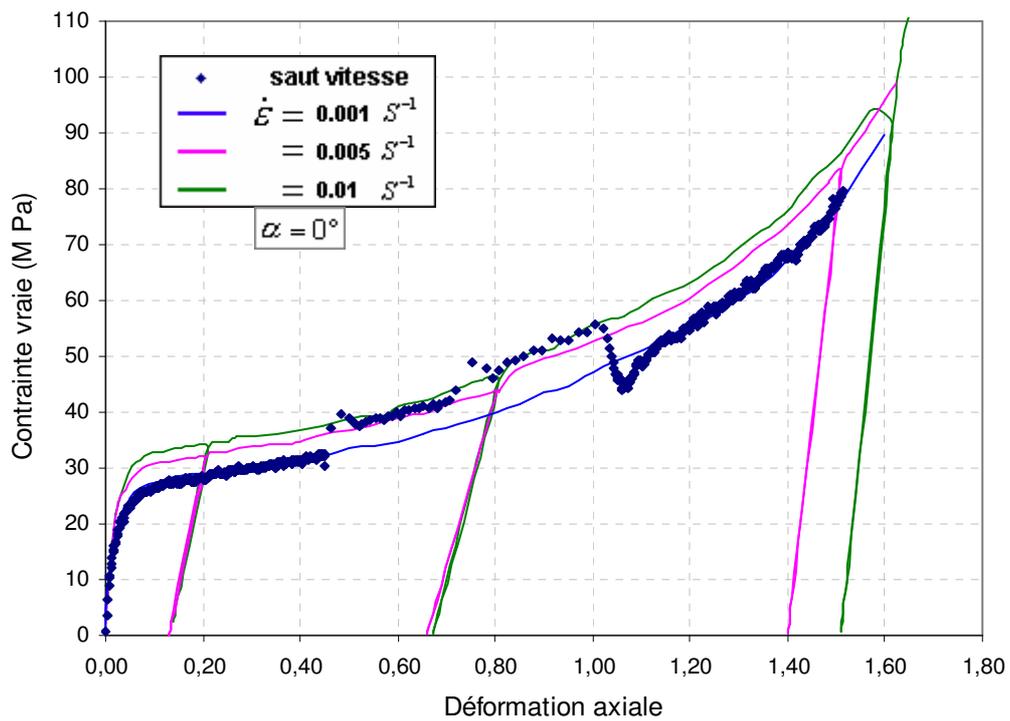


Fig. III.34. Evolution de la contraente vraie en fonction de la déformation axiale avec différents sauts de vitesses, (orientation  $0^\circ$ ).

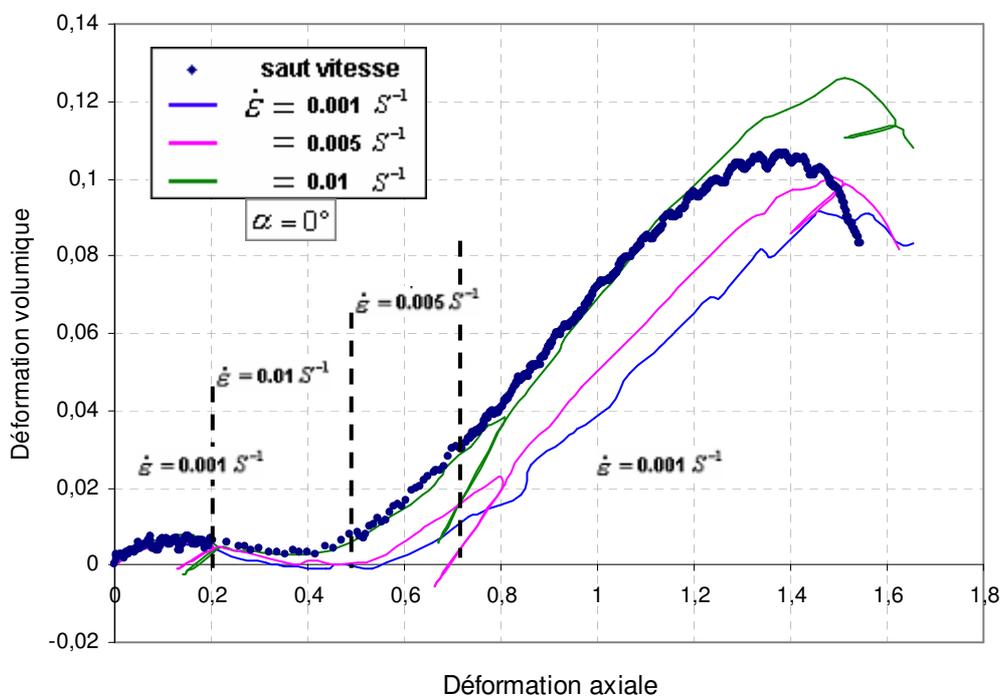
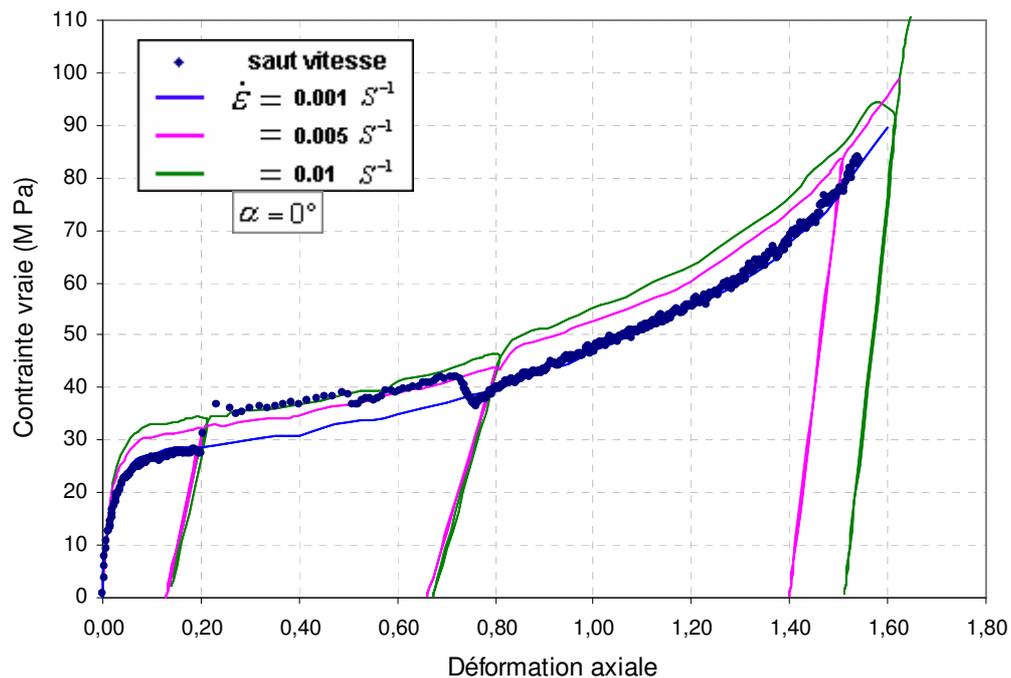


Fig. III.35. Evolution de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale avec différents sauts de vitesses, (orientation  $0^\circ$ ).



**Fig. III.36. Evolution de la de la contrainte vraie en fonction de la déformation axiale avec différents sauts de vitesses, (orientation 0°).**

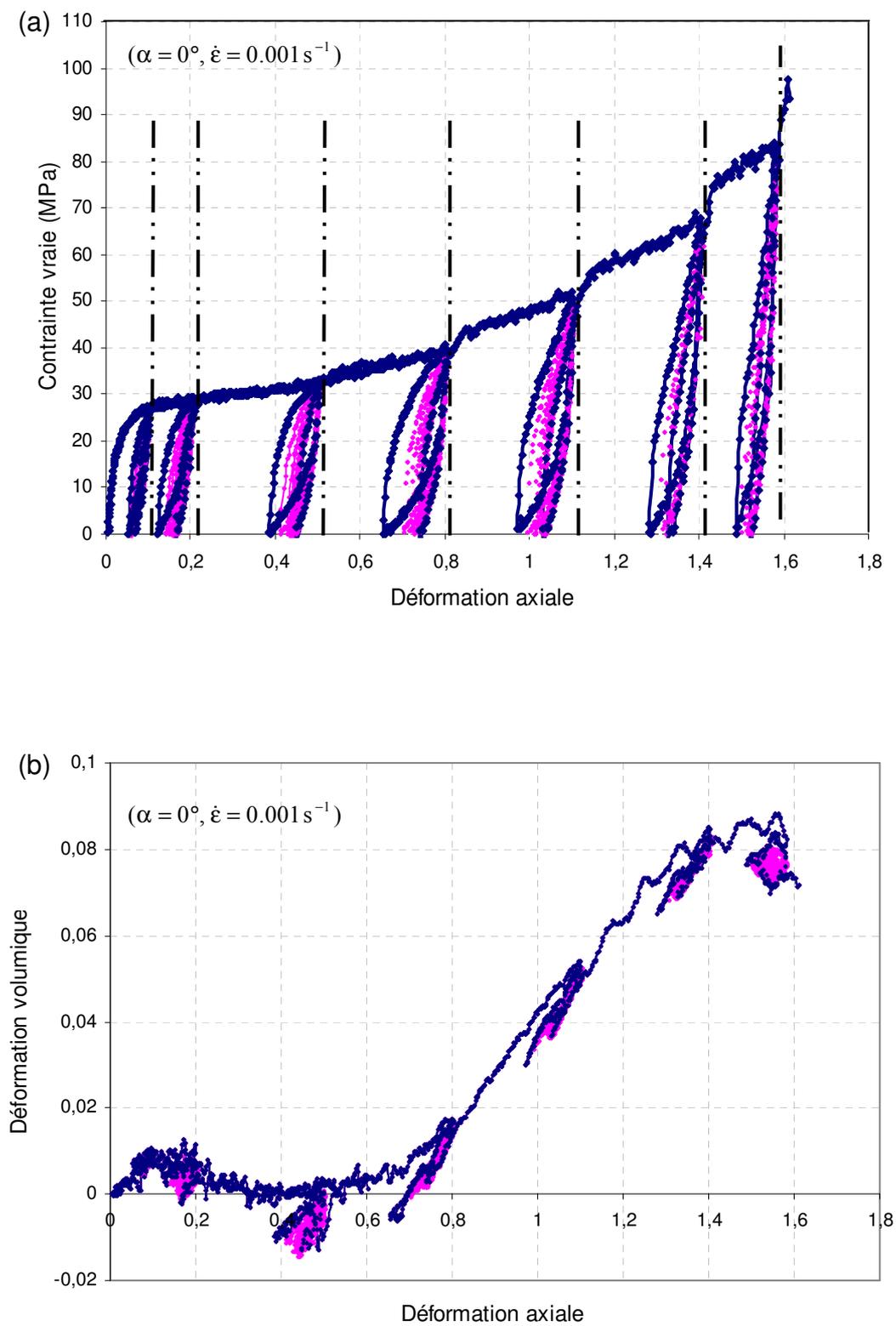
### III.8 Sollicitation cyclique au cours de la décharge

Des sollicitations cycliques de décharge-recharge ont été effectuées avec des mesures simultanées de module de Young apparent et de déformation volumique. (Figures III.37 et III-38). Nous notons deux observations : lors d'une même séquence de sollicitation cyclique, la raideur augmente continûment, et la déformation volumique tend à se stabiliser autour de valeurs proches de celles de la charge, (on peut comparer les cycles notés 1, 2 et 3 sur la figure III.38).

La figure III.38.b montre également l'évolution de la variation de volume (autour de 1%) au cours de chaque séquence de cycles, en fonction de la prédéformation.

### III.9 Conclusion

Pour la plupart des résultats présentés dans cette section, nous développerons au chapitre suivant une modélisation thermodynamique spécifique, en prenant appui, autant que possible, sur les observations émanant d'autres études (chapitre I). Notre démarche de modélisation est guidée par le souci de bâtir un cadre unifié permettant d'embrasser les principales observations et mesures présentées dans le présent chapitre. L'idéal aurait été de réaliser des campagnes d'essais, dont nous venons de présenter les résultats les plus significatifs, en parallèles à l'observation in situ.



**Fig. III.37. (a)-(b), Evolution de la réponse cyclique suite à de séquences de décharge-recharge à différents niveaux de prédéformation, orientation  $0^\circ$ .**

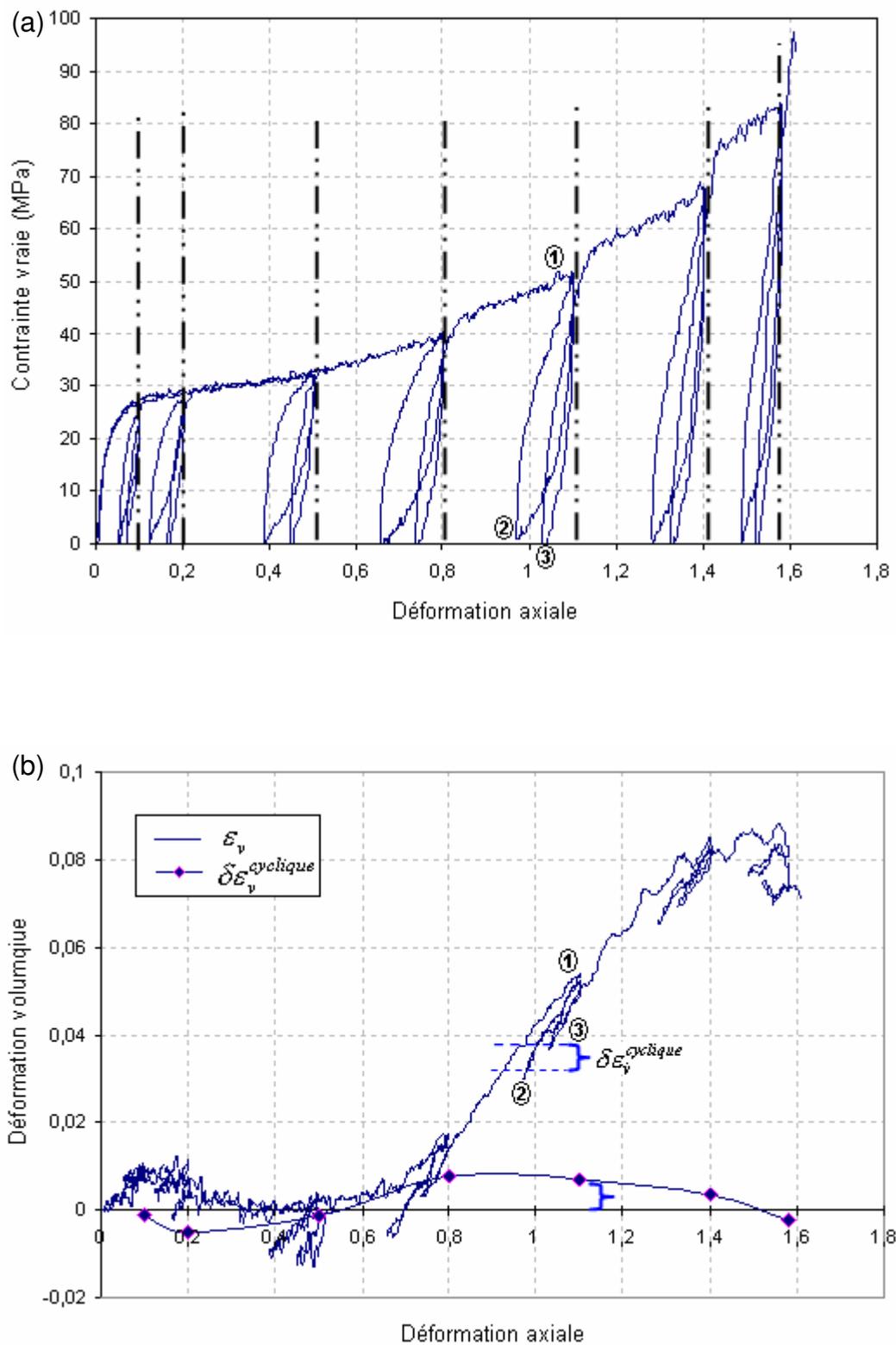


Fig. III.38. (a)-(b), Evolution de la réponse cyclique suite à des séquences de décharge-recharge à différents niveaux de prédéformation, orientation 0°:

## **CHAPITRE IV**

### **MODELISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU POLYETHYLENE A HAUTE DENSITE APPROCHE THERMODYNAMIQUE**

#### **IV.1. Introduction**

L'objectif de notre modélisation consiste à rendre compte du comportement mécanique du PEHD semi-cristallin, sollicité en grandes déformations et présentant des effets d'endommagement assez marqués. Pour aborder ce problème, nous proposons en premier lieu de présenter les fondements généraux de notre approche thermodynamique des lois de comportement (initialement développée par C. CUNAT [Cun 85] [Cun 88] [Cun 91] [Cun 96] [Cun 01]). Cette approche, dont le sigle est « DNLR » (Distribution of Non-Linear Relaxations) s'inscrit dans le cadre de la Thermodynamique des Processus Irréversibles, (TPI), et plus particulièrement de la Thermodynamique de la Relaxation. Elle est appliquée au cas des milieux continus.

Nous tenterons donc de décrire puis d'adapter l'approche DNLR au PEHD dont les spécificités ont été évoquées tant sur le plan microstructural qu'expérimental (respectivement dans les chapitres I et III).

Ce travail de modélisation s'est appuyé, dès le début de notre étude, sur les développements et les apports de Kaïs M'RABET qui avait limité son domaine de modélisation à moins de  $\varepsilon = 0,8$ , sur le même matériau [Kaï 03], ainsi que sur celui d'autres précurseurs du groupe. Mais pour notre part, nous avons apporté l'aspect tridimensionnel de la modélisation et proposé une première modélisation de la variation de volume liée à l'endommagement sous sollicitation. L'anisotropie est également prise en compte.

#### **IV.2. Positionnement du problème sur le plan thermodynamique**

Comme cela est possible en TPI, le comportement thermodynamique d'un milieu continu est traité par le biais d'une analyse des phénomènes de « relaxation » (réorganisations internes) qui gouvernent localement l'évolution hors équilibre du Volume Élémentaire Représentatif (VER). Ce travail se fait en intégrant des connaissances d'ordre microscopique (physico-chimie des mécanismes mis en jeu lors des sollicitations) ou macroscopique (analyse phénoménologique des réponses).

L'approche DNLR, qui consiste à analyser avec précision les conditions de retour vers l'équilibre, est fondée principalement sur :

- une partition des mécanismes en modes dissipatifs normaux de relaxation ;
- une description de leur cinétique selon une approche de type Eyring.

A la mise sous sollicitation, la microstructure peut prendre un certain retard. Le milieu est alors dans un état de fluctuation hors équilibre. C'est donc d'une part l'évolution de son équilibre avec les sollicitations et d'autre part, les cinétiques propres qui engendrent des retards pour la microstructure, et donc des états de fluctuation qu'il nous convient d'appréhender pour modéliser l'évolution des lois d'état.

Le formalisme est établi en terme de contraintes à l'échelle d'un VER, à l'intérieur duquel on étudie le comportement au niveau microscopique. Ce VER est considéré comme un milieu continu à part entière vérifiant les deux hypothèses suivantes :

i) il est suffisamment petit pour que toutes les variables intensives le caractérisant puissent être approximées par leur valeur moyenne (état local uniforme). Ce milieu continu équivalent uniformisé est ainsi exempt de tout gradient. On exclut notamment tout transfert thermique ou de matière en son sein. Dans l'analyse des processus irréversibles, seuls des phénomènes de relaxation interviendront donc, (réaction chimique par exemple) ;

ii) il est considéré comme un système fermé en cours de perturbation, siège de multiples réorganisations internes. Ce VER passe d'un état instantané de non équilibre à un état d'équilibre interne, dit relaxé, et fait l'objet de processus dissipatifs intégrant la mémoire et l'histoire du matériau. Rappelons que cette hypothèse de non équilibre local est en contradiction avec la thermodynamique classique, où l'on suppose l'état local constamment en équilibre.

L'approche DNLR s'appuie fondamentalement sur une généralisation de la relation de Gibbs, laquelle combine à la fois le premier principe (conservation de l'énergie globale) et le second principe (non conservation et production positive d'entropie) de la thermodynamique pour décrire les milieux hors équilibre. Il est donc possible de décrire le comportement hors équilibre par l'introduction d'un potentiel thermodynamique approprié. En effet, de nouvelles variables internes y sont introduites, pour décrire les microstructures et les mécanismes du milieu, augmentant de ce fait le nombre total de variables indépendantes.

Habituellement, les formulations thermodynamiques utilisant des variables internes permettent d'obtenir des lois d'évolution et des lois complémentaires intégrant les aspects cinétiques [Lem 85]. On propose un pseudo-potentiel de dissipation dans le but d'obtenir les lois complémentaires.

En revanche, dans l'approche DNLR, le comportement non linéaire des matériaux dû aux différents processus microscopiques (mouvements et interactions de

dislocations dans un matériau cristallin par exemple) est associé à des réarrangements assimilés à des réactions chimiques dont la stœchiométrie est mal définie. On exploite donc le concept d'affinité de DE DONDER [Don 36] pour décrire les milieux en cours de réaction chimique ou de réorganisations internes [Cun 85] [Cun 88].

### IV.2.1. Potentiel thermodynamique

Le postulat principal de l'approche DNLR est le suivant : le comportement local à l'échelle du VER peut être décrit par un potentiel thermodynamique qui contiendra toute l'information sur le système. On fait l'hypothèse que ce potentiel est toujours défini, même pour des états éloignés de l'équilibre. Pour prendre en compte la dissipation, une généralisation de la relation de GIBBS permet d'accéder à la production d'entropie, décrivant du même coup l'irréversibilité.

Nous supposons que l'énergie interne spécifique (volumique) peut être utilisée comme potentiel thermodynamique généralisé de GIBBS :

$$u = u(s, \underline{\underline{\varepsilon}}, \underline{\underline{n}}), \text{ soit } u = Ts + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{n}} \quad (\text{IV.1})$$

Les différentes grandeurs sont :  $s$  l'entropie,  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  le tenseur des déformations, et  $\underline{\underline{n}}$  le vecteur représentant le nombre de moles constituant le système. A ces grandeurs sont associées les variables duales :  $T$  la température,  $\underline{\underline{\sigma}}$  le tenseur des contraintes de Cauchy, et  $\underline{\underline{\mu}}$  l'ensemble des potentiels chimiques.

En terme de vitesse, l'évolution du potentiel pour un milieu uniforme hors équilibre est décrite de la façon suivante :

$$\dot{u} = T\dot{s} + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} + \underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{\dot{n}}} \quad (\text{IV.2})$$

Cette relation de GIBBS généralisée (IV.2) est complétée par la relation de GIBBS-DUHEM, décrivant les variations sous-jacentes des forces thermodynamiques :

$$0 = \dot{T}s + \underline{\underline{\dot{\sigma}}} : \underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{\dot{\mu}}} \cdot \underline{\underline{n}} \quad (\text{IV.3})$$

Notons que pour un système fermé, le terme  $\underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{\dot{n}}}$ , traduit les réactions chimiques de  $k$  constituants,  $\underline{\underline{\dot{n}}}$  permet donc de prendre en compte les réorganisations et réactions internes. Selon DE DONDER, les vitesses réactionnelles s'expriment selon la relation  $\underline{\underline{\dot{n}}} = \underline{\underline{\bar{v}}} \cdot \underline{\underline{\bar{z}}}$ , où le terme  $\underline{\underline{\bar{v}}}$  désigne le coefficient de stœchiométrie des espèces chimiques dans les différentes réactions internes, et  $\underline{\underline{\bar{z}}}$  le degré d'avancement de ces réactions. DE DONDER en a déduit la définition du concept d'affinité d'une réaction pour caractériser l'état de non équilibre d'un milieu uniforme :  $\underline{\underline{\bar{A}}} = -\underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{\bar{v}}}$ . À cette force généralisée que représente l'affinité, on associe les variables internes (duales) notées  $z = z^1, \dots, z^N$ . On peut donc réécrire la relation de GIBBS de la façon suivante :

$$\dot{u} = T\dot{s} + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} + \underline{\underline{\mu}} \cdot \underline{\underline{\dot{v}}} - \underline{\underline{\bar{z}}} \cdot \underline{\underline{\dot{\bar{z}}}} \quad (IV.4)$$

$$\dot{u} = T\dot{s} + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} - \underline{\underline{\bar{A}}} \cdot \underline{\underline{\dot{\bar{z}}}} \quad (IV.5)$$

Pour un VER uniforme, l'énergie interne s'exprime en fonction des variables d'état d'origine thermique et mécanique et des variables internes d'origine microstructurale, nous adopterons l'écriture suivante :

$$u = u(s, \underline{\underline{\varepsilon}}, \underline{\underline{\bar{z}}}) = u(\underline{\underline{y}}, \underline{\underline{\bar{z}}}) \quad (IV.6)$$

On peut donc écrire (IV.1) sous une forme plus condensée :

$$\dot{u} = \underline{\underline{Y}} \cdot \underline{\underline{\dot{y}}} \quad (IV.7)$$

Avec  $\underline{\underline{Y}} = \frac{\partial u}{\partial \underline{\underline{y}}} = (T, \underline{\underline{\sigma}}, \underline{\underline{\bar{A}}})$  qui représente la force généralisée conjuguée à

$\underline{\underline{y}} = (s, \underline{\underline{\varepsilon}}, \underline{\underline{\bar{z}}})$ , le vecteur des variables extensives. L'affinité  $\underline{\underline{\bar{A}}} = -\frac{\partial u}{\partial \underline{\underline{\bar{z}}}}$  est donc la force thermodynamique associée aux variables internes indépendantes  $\underline{\underline{\bar{z}}}$ . Le principe variationnel qui prévaut à la deuxième loi de la thermodynamique induit naturellement un retour du système vers son état d'équilibre.

Dans le cadre de notre approche, toutes les transformations irréversibles se conçoivent comme des réactions chimiques caractérisées par les variables  $\underline{\underline{\bar{z}}}$ , dont la signification physique peut correspondre, par exemple, à des concentrations ou densités de défauts, de microfissures, *etc...* sans qu'il soit nécessairement possible de les mesurer par des observations directes. Par conséquent, elles ne seront pas définies explicitement en général.

La description précédente utilisant l'énergie interne en tant que potentiel généralisé, correspond uniquement à un jeu de grandeurs extensives comme variables de contrôle. Or dans la pratique, et selon les conditions expérimentales, ceci est rarement possible. Il se trouve que l'on utilise souvent d'autres jeux de variables de commande. En effet, il est plus commode de maîtriser, par exemple, la température que l'entropie. Il faut donc choisir un potentiel thermodynamique  $\psi$  correspondant aux conditions expérimentales si l'on souhaite décrire aisément le système sous sollicitation. Ce potentiel adéquat peut être obtenu par transformation de LEGENDRE de l'énergie interne, ou même d'un autre potentiel (ANNEXE A).

D'une manière générale, pour caractériser le comportement local du VER, on considère le nouveau potentiel  $\psi = \psi(\underline{\underline{\gamma}}, \underline{\underline{\bar{z}}})$ , où  $\underline{\underline{\gamma}}$  représente l'ensemble des variables

d'états de commande ou de contrôle indépendantes, quelles soient intensives ou extensives, variables séparées des  $\underline{\underline{\bar{z}}}$  correspondant à l'ensemble des variables dissipatives indépendantes appelées également variables internes. La variation de ce potentiel adapté aux conditions expérimentales s'écrit :

$$d\psi_k = \sum_{m=1}^q \beta_m d\gamma_m - \sum_{j=1}^p A^j dz^j \quad (\text{IV.8})$$

Où,  $q$  et  $p$  sont les dimensions respectives de grandeurs généralisées  $\underline{\gamma}$  et  $\bar{z}$ .

Les variables  $\beta_m$  et  $\gamma_m$  représentent respectivement les variables observables et les perturbations du système, on a donc :

$$\{\beta/\gamma\} \equiv \{T/s ; \sigma/\varepsilon\} \text{ ou } \{s/T ; \sigma/\varepsilon\} \text{ ou } \{T/s ; \varepsilon/\sigma\} \text{ ou } \{s/T ; \varepsilon/\sigma\}.$$

Ces variables observables ainsi que les affinités sont définies comme les dérivées premières du potentiel généralisé par rapport aux variables de contrôle et aux degrés d'avancement respectivement. Elles s'écrivent :

$$\beta_m(\gamma_n, z^j) = \frac{\partial \psi_k(\gamma_n, z^j)}{\partial \gamma_m} \quad (\text{IV.9})$$

$$A^j(\gamma_m, z^j) = \frac{\partial \psi_k(\gamma_n, z^j)}{\partial z^j} \quad (\text{IV.10})$$

### IV.2.2. Lois d'état

Les lois d'état qui traduisent les réponses d'un système à diverses sollicitations, relient entre elles les variables duales, que la « nature » se charge d'optimiser selon le deuxième principe de la thermodynamique. Dans la démarche « classique », qui consiste à introduire un formalisme complémentaire de façon à pouvoir décrire les processus dissipatifs, en particulier l'évolution des variables internes, on admet l'existence d'un pseudo potentiel de dissipation respectant la seconde loi de la thermodynamique, c'est-à-dire la positivité de la dissipation (inégalité de CLAUSIUS-DUHEM). En introduisant ensuite la règle de normalité, condition suffisante au respect du second principe, on définit l'évolution des variables internes dans la normale au potentiel de dissipation. On a classiquement, dans le cas d'un matériau standard [Lem 85],  $\underline{\dot{\varepsilon}}^p = \frac{\partial \varphi^*}{\partial \underline{\sigma}}$ , avec  $\varphi^*$  potentiel de dissipation et  $\underline{\varepsilon}^p$  tenseur des

déformations plastiques.

Dans le cadre du DNLR, l'approche est différente. On introduit directement les informations de nature cinétique dans la relation de GIBBS généralisée et donc dans le potentiel thermodynamique, ainsi que l'autorise le formalisme de De Donder. On admet ensuite une évolution des variables internes gouvernée par une cinétique pouvant être non linéaire.

Les relations (IV.9) et (IV.10) établissent la dépendance des variables observables avec les perturbations  $\beta = \beta(\underline{\gamma}, \bar{z})$  et permettent d'écrire les lois d'état sous la forme différentielle traduisant la réponse d'un système à diverses sollicitations :

$$d\beta_m(\gamma_n, z^j) = \sum_{n=1}^q \frac{\partial^2 \psi_k(\gamma_n, z^j)}{\partial \gamma_m \partial \gamma_n} d\gamma_n + \sum_{j=1}^p \frac{\partial^2 \psi_k(\gamma_n, z^j)}{\partial \gamma_m \partial z^j} dz^j \quad (\text{IV.11})$$

$$dA^i(\gamma_m, z^j) = -\sum_{n=1}^q \frac{\partial^2 \psi_k(\gamma_m, z^j)}{\partial z^j \partial \gamma_n} d\gamma_n - \sum_{j=1}^p \frac{\partial^2 \psi_k(\gamma_m, z^j)}{\partial \gamma_m \partial z^j} dz^j \quad (\text{IV.12})$$

d'où, sous forme matricielle :

$$\begin{cases} \underline{\dot{\beta}} = \underline{\underline{a}}^u \cdot \underline{\dot{\gamma}} + \underline{\underline{b}} \cdot \underline{\dot{z}} \\ \overline{\underline{A}} = -\underline{\underline{b}}^t \cdot \underline{\dot{\gamma}} - \overline{\underline{\underline{g}}} \cdot \underline{\dot{z}} \end{cases} \quad (\text{IV.13})$$

avec ;  $\underline{\underline{a}}^u = \frac{\partial^2 \psi_k(\underline{\gamma}, \underline{\bar{z}})}{\partial \underline{\gamma} \partial \underline{\gamma}}$ ,  $\underline{\underline{b}} = \frac{\partial^2 \psi_k(\underline{\gamma}, \underline{\bar{z}})}{\partial \underline{\gamma} \partial \underline{\bar{z}}}$  et  $\overline{\underline{\underline{g}}} = \frac{\partial^2 \psi_k(\underline{\gamma}, \underline{\bar{z}})}{\partial \underline{\bar{z}} \partial \underline{\bar{z}}}$

$\underline{\underline{a}}^u$ ,  $\underline{\underline{b}}$  et  $\overline{\underline{\underline{g}}}$  sont les matrices de couplage.  $\underline{\underline{a}}^u$  est la matrice instantanée carrée de TISZA pour un système non relaxé,  $\underline{\underline{b}}$  désigne la matrice mixte de couplage (matrice rectangulaire), elle couple les variables d'états (contrôlables  $\underline{\gamma}$ ) et les variables dissipatives liée à la microstructure  $\underline{\bar{z}}$ .  $\overline{\underline{\underline{g}}}$  est la matrice de dissipation pure traduisant le couplage entre les variables internes, elle est carrée et positive.

### IV.2.3. Modélisation de l'évolution des variables dissipatives. Hypothèses de la TPI

Il s'agit maintenant de caractériser la partie dissipative de la réponse,  $\underline{\underline{b}} \cdot \underline{\dot{z}}$  et  $\overline{\underline{\underline{g}}} \cdot \underline{\dot{z}}$ . Le point de départ sera la Thermodynamique des Processus Irréversibles dans le domaine linéaire, c'est-à-dire au voisinage de l'équilibre. Par la suite, le champ d'application sera élargi au cadre non linéaire.

#### IV.2.3.1. Notion d'état relaxé et hypothèse simplificatrice de linéarité thermodynamique

Cette hypothèse de nature thermodynamique suppose la linéarité au voisinage de l'équilibre, ce qui implique que les coefficients des matrices  $\underline{\underline{a}}^u$ ,  $\underline{\underline{b}}$  et  $\overline{\underline{\underline{g}}}$  soient des constantes, et ce qui permet de relier les forces thermodynamiques (affinités) aux écarts des degrés d'avancement (variables internes) par rapport à leurs valeurs au voisinage immédiat de l'état d'équilibre. La variation de l'affinité est régie par l'équation (IV.14) :

$$\overline{\underline{A}} = -\underline{\underline{b}}^t \cdot \underline{\dot{\gamma}} - \overline{\underline{\underline{g}}} \cdot \underline{\dot{z}} \quad (\text{IV.14})$$

L'affinité est créée dès le début de la sollicitation par une force thermodynamique motrice liée à  $\dot{\underline{y}}$ . Son régime stationnaire, ( $\overline{\dot{A}} = 0$ ), définit l'état relaxé correspondant. Pour l'état d'équilibre vrai, l'affinité comme sa variation sont nulles,  $\overline{A} = \overline{\dot{A}} = 0$ . En prenant en compte l'équation (IV.14), on trouve donc la relation suivante, caractérisant l'évolution des variables internes à l'état relaxé,  $\overline{\dot{z}}^r$ , en fonction de  $\dot{\underline{y}}$  :

$$-\overline{\underline{g}} \cdot \overline{\dot{z}}^r = -\overline{\underline{b}}^t \cdot \dot{\underline{y}} \quad (IV.15)$$

La combinaison des deux relations (IV.14) et (IV.15) conduit à :

$$\overline{\dot{A}} = -\overline{\underline{g}} \cdot (\overline{\dot{z}} - \overline{\dot{z}}^r) \quad (IV.16)$$

Enfin, au voisinage de l'équilibre, en tenant compte de l'hypothèse de linéarité et en intégrant par rapport au temps l'équation (IV.16), nous obtenons une relation qui relie l'affinité à l'écart des degrés d'avancement par rapport à l'état d'équilibre [Don 36].

$$\overline{A} = -\overline{\underline{g}} \cdot (\overline{z} - \overline{z}^r) \quad (IV.17)$$

#### IV.2.3.2. Hypothèse cinétique et introduction des temps de relaxation

Il s'agit maintenant de compléter le système (IV.13) par une loi cinétique des variables internes. C. CUNAT [Cun 88] a proposé d'appliquer la relation de ONSAGER [Ons 31] qui postule l'existence d'une relation linéaire entre les forces thermodynamiques, A, et les flux,  $\overline{\dot{z}}$ , au voisinage de l'équilibre :

$$\overline{\dot{z}} = \overline{\underline{L}} \cdot \overline{\dot{A}} \quad (IV.18)$$

où  $\overline{\underline{L}}$  est la matrice des coefficients phénoménologiques de ONSAGER (ou matrice de couplage cinétique) qui doit être symétrique et positive.

En conséquence, fort des hypothèses précédentes qui sont de nature thermique et cinétique, et en combinant les équations (IV.17) et (IV.18), on peut mettre en évidence une définition thermodynamique macroscopique de l'opérateur des temps de relaxation,  $\overline{\underline{\tau}}$  :

$$\overline{\dot{z}} = -\overline{\underline{L}} \cdot \overline{\underline{g}} \cdot (\overline{z} - \overline{z}^r) \quad (IV.19)$$

Le terme  $\overline{\underline{L}} \cdot \overline{\underline{g}}$  possède la dimension inverse d'un opérateur des temps de relaxation. Remarquons que  $\overline{\underline{L}}$  ne peut être que positif, ceci afin de respecter le second principe de la thermodynamique, selon lequel :

$$T \dot{s}_i = \overline{\underline{A}} \cdot \overline{\dot{z}} = \overline{\underline{g}} \cdot (\overline{z} - \overline{z}^r) \cdot \overline{\underline{L}} \cdot (\overline{z} - \overline{z}^r) \geq 0 \quad (IV.20)$$

Finalement le second principe impose simplement une positivité exclusive de ces temps de relaxation, dans la mesure où  $\bar{g}$  doit être définie positive pour des raisons de stabilité thermodynamique :

$$\bar{L} \cdot \bar{g} = \tau^{-1} \quad (IV.21)$$

$$\dot{\bar{z}} = -\tau^{-1} \cdot (\bar{z} - \bar{z}^r) \quad (IV.22)$$

Avec ces hypothèses, les temps de relaxation peuvent donc dépendre des variables de commandes et des variables internes par le biais de  $\bar{g}$  et/ou de  $\bar{L}$ , ce qui est en accord avec l'expérience. En effet, KOVACS [Kov 63] a montré que lors d'une expérience de relaxation volumique isotherme, la vitesse de réorganisation interne (relaxation) dépend de l'écart à l'équilibre et donc des variables internes.

### IV.2.3.3. Découplage de MEIXNER - Modes dissipatifs normaux

MEIXNER [Mei 49] a montré qu'il est possible de diagonaliser à la fois  $\bar{L}$  et  $\bar{g}$  en sélectionnant une base appropriée de sorte que l'une des deux matrices soit isotrope tout en maintenant invariante la production d'entropie. Pour assurer la compatibilité avec la théorie de fluctuation, C. CUNAT retient une base dans laquelle  $\bar{L}$  est une matrice isotrope donnée par  $\bar{L}\bar{\delta} = (1/h)\bar{\delta}$ , où  $h$  est la constante de PLANCK et  $\bar{\delta}$  la matrice identité. La matrice des temps de relaxation  $\bar{\tau}$  sera donc choisie diagonale dans la nouvelle base [Aya 95] [Lou 96]. Ceci revient à mener une analyse modale dans l'espace des dissipations. Avec cette écriture dans la nouvelle base, on passe des mécanismes physico-chimiques élémentaires à des processus normaux (modes des dissipations) qui résultent d'une combinaison de ces mécanismes.

Cette démarche est similaire à la description du mouvement d'une structure en régime vibratoire, par la superposition de modes propres. Dans le cadre du DNLR, le comportement dissipatif du VER peut également être décrit par une superposition des différents modes dissipatifs normaux, chaque mode correspondant à une description partielle de l'ensemble du système. La réponse globale obtenue résulte de la superposition des modes  $j$  de dissipation.

Les relations (IV.17) et (IV.22) peuvent être écrites pour chaque mode  $j$  comme suit :

$$\begin{cases} A^j = -g^{jj}(z^j - z^{j,r}) \\ \dot{z}^j = -\tau^{jj-1}(z^j - z^{j,r}) \end{cases} \quad (IV.23)$$

Avec  $\tau^j = \tau^{jj} = \frac{1}{L^{jj}g^{jj}}$ , équation de relaxation associée aux réorganisations des variables internes :

$$\dot{z}^j = -\frac{(z^j - z^{j,r})}{\tau^j} \quad (\text{IV.24})$$

Ici, l'indice répété ne correspond pas à la convention de sommation d'Einstein.

Notons que l'on peut également choisir directement une base modale selon le critère cinétique de JOUGUET [Jou 21], qui permet de poser la relation (IV.24) sous la forme  $\dot{z}^j = L^{jj} A^j$  exprimant tout couplage cinétique au niveau de la base représentative des réactions.

#### IV.2.4. Analyse des temps de relaxation

Nous venons de voir qu'en les plaçant dans une base modale, les équations constitutives peuvent être découplées ; il apparaît autant de temps de relaxation que de variables internes indépendantes. Il nous reste donc à modéliser et à essayer de donner un sens physique (à l'échelle microscopique) à ces temps de relaxation.

Dans l'approche DNLR, on se réfère à la théorie de l'état transitoire activée, initiée par EYRING [Cun 85] [Cun 88]. Ainsi, tout réarrangement d'un groupe de particules peut être vu comme un état transitoire entre deux états, le système passant d'un état initial (équilibre métastable),  $u$ , à un état d'équilibre final,  $r$ , de plus faible énergie en traversant une suite continue d'états d'énergie intermédiaires. Comme ces deux états correspondent à deux minima d'énergie, on postule l'existence d'un maximum ou col d'activation qui correspond à un état d'équilibre instable [Cun 85].

##### IV.2.4.1. Temps de relaxation au voisinage de l'équilibre

Afin de modéliser les temps de relaxation définis de manière thermodynamique par les relations (IV.21) et (IV.22). C. CUNAT propose de faire appel selon EYRING à la mécanique statistique. Le temps de relaxation du mode  $j$  (noté  $\tau^j$ ) se réfère au temps caractéristique de passage d'un microétat initialement métastable (cinématiquement stable, thermodynamiquement instable) à un autre état métastable.

Dans le cadre de la théorie cinétique de l'état transitoire activé, le processus de relaxation d'un système microstructural particulier (atome, groupe d'atomes) passe par le franchissement d'une barrière énergétique (col d'activation ou état transitoire activé) (figure IV.1). Deux conditions sont nécessaires pour qu'un saut puisse avoir lieu : le défaut doit être formé et l'agitation thermique doit fournir à l'atome l'énergie d'activation suffisante permettant de franchir le col d'activation.

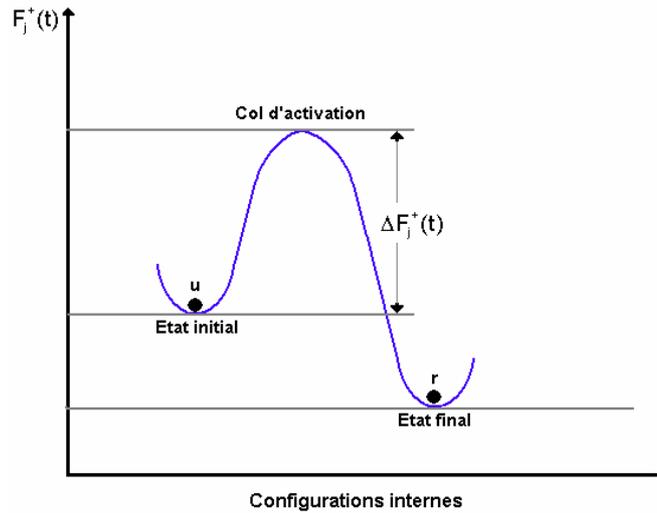
On postule que le temps de relaxation de chaque processus  $j$  peut s'exprimer sous la forme :

$$\tau_j = \frac{1}{v^j P^{j,+}} \quad (\text{IV.25})$$

où  $\nu^j$  est la fréquence de saut du processus vers l'état final, et  $P^{j,+}$  la probabilité de franchissement d'une barrière d'énergie permettant son déclenchement.

Pour exprimer la fréquence de saut élémentaire et en admettant qu'elle soit identique pour tous les processus ( $\nu^j = \nu$ ), C. CUNAT propose de retenir l'approximation de GUGGENHEIM [Gug 39] pour caler cette fréquence sur un mouvement élémentaire :

$$\nu = \nu^j = \frac{k_B T}{h} \quad (IV.26)$$



**Fig. IV.1. Représentation schématique de la barrière énergétique à franchir pour passer de l'état initial à l'état relaxé.**

Suivant la théorie de l'état transitoire activé, pour un système décrit par le potentiel d'énergie libre, la probabilité qu'un processus  $j$  acquière le même niveau énergétique que le col est exprimée par :

$$P^{j,+} = \exp\left(-\frac{\Delta F_j^+}{RT}\right) \quad (IV.27)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $\Delta F_j^+$  l'énergie libre d'activation caractérisant la barrière à franchir :  $\Delta F_j^+ = \Delta E_j^+ - T\Delta s_j^{+,r}$ . Retenons que le temps de relaxation (IV.25) du processus  $j$  peut finalement s'écrire en fonction de l'énergie libre d'activation :

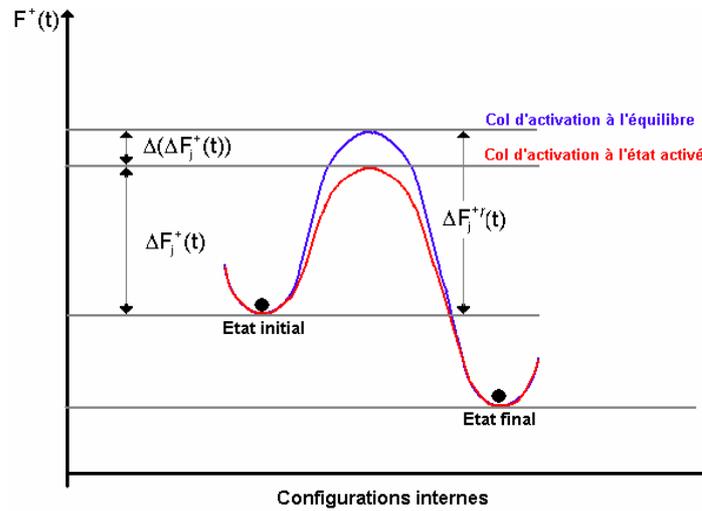
$$\tau_j^r = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F_j^{+,r}}{RT}\right) = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta E_j^{+,r} - T\Delta s_j^{+,r}}{RT}\right) = \left(\frac{h}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta s_j^{+,r}}{R}\right)\right) \exp\left(\frac{\Delta E_j^{+,r}}{RT}\right) \quad (IV.28)$$

où  $\left(\frac{h}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta s_j^{+,r}}{R}\right)\right)$  désigne le facteur de fréquence du mode  $j$ , qui combine à la fois un phénomène de nature vibratoire et configurationnelle.

#### IV.2.4.2. Extension de la modélisation aux processus non-linéaires

Lorsque les sollicitations appliquées au système sont très importantes, comme par exemple celles qui génèrent de grandes déformations sur un polymère, l'écart à l'équilibre est trop important, et les hypothèses de linéarité thermodynamique et cinétique ne sont plus raisonnables. Dans ce cas la barrière que constitue l'énergie d'activation  $\Delta F_j^+$  est susceptible de dépendre du chargement, et donc du temps de sollicitation.

En admettant une dépendance de  $\bar{L}$  et/ou  $\bar{g}$  avec l'écart à l'équilibre des variables internes ( $\bar{z} - \bar{z}'$ ), l'opérateur des temps de relaxation ( $\bar{L}\bar{g} = \tau^{-1}$ ) devient lui-même dépendant de cet écart. On introduit ainsi une dépendance temporelle, c'est-à-dire en ( $\bar{z} - \bar{z}'$ ), du niveau de la barrière d'activation (figure IV.2).



**Fig. IV.2. Représentation schématique de la variation de barrière énergétique, associée au  $j^{\text{ème}}$  processus, au cours du chargement.**

L'énergie libre d'activation nécessaire pour franchir la barrière d'activation est :

$$\Delta F_j^+(t) = \Delta F_j^{+,r}(t) + \Delta(\Delta F_j^+(t)), \quad (IV.29)$$

soit :

$$\tau_j = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F_j^{+,r}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta(\Delta F_j^+(t))}{RT}\right) \quad (IV.30)$$

en posant par définition :

$$a^j(t) := \exp\left(\frac{\Delta(\Delta F_j^+(t))}{RT}\right) \quad (IV.31)$$

avec  $a^j(t)$  le facteur de glissement du temps de relaxation induit par la non-linéarité du mode  $j$ ,  $\tau_j^r$  représentant le temps de relaxation du mode  $j$ .

Comme pour l'énergie d'activation propre à chaque mode du VER, C. CUNAT [Cun 85] admet un facteur de glissement identique pour tous les modes ( $a^j(t) = a(t) \quad \forall j = 1, \dots, N$ ), et en conséquence  $\Delta(\Delta F_j^+(t)) = \Delta(\Delta F^+(t))$ . Il s'agit-là d'une hypothèse de glissement coopératif.

Plus le système s'éloigne de l'état d'équilibre plus la non-linéarité du comportement est importante. Cet écart peut être dépendant de la sollicitation (variable de contrôle) et peut être évalué par la différence entre les variables observables actuelles et à l'équilibre. On développe ensuite l'expression de cet écart à l'équilibre au premier ordre par :

$$\Delta(\Delta F^+(t)) = \underline{K}_\beta (\underline{\beta} - \underline{\beta}^r) \quad (IV.32)$$

$\underline{K}_\beta$  représente le facteur de non-linéarité induit par l'écart à l'équilibre. Pour donner un sens physique à  $\underline{K}_\beta$ , on peut dire que  $\underline{K}_\beta$  désigne un volume d'activation supposé gouverné par les réorganisations internes, lorsque  $\beta$  et  $\beta^r$  représentent des niveaux de contrainte.

En résumé, les développements et hypothèses précédents conduisent à l'expression des temps de relaxation pour les transformations hors-équilibre :

$$\tau^j = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F_j^{+r}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\underline{K}_\beta (\underline{\beta} - \underline{\beta}^r)}{RT}\right) \quad (IV.33)$$

$$\tau^j = \tau_j^r \exp\left(\frac{\underline{K}_\beta (\underline{\beta} - \underline{\beta}^r)}{RT}\right) \quad (IV.34)$$

$$\tau^j = \tau_j^r a(t) \quad (IV.35)$$

avec dans le cas particulier correspondant au comportement linéaire :  $\underline{K}_\beta = 0$ , i.e  $a(t) = 1 \quad \forall t$ .

#### IV.2.4.3. Distribution des temps de relaxation

L'expérience montre la complexité des phénomènes de relaxation. Il est clair, depuis longtemps, qu'ils résultent d'une multiplicité de mécanismes élémentaires, descriptibles par un spectre, appelé spectre de retard ou de relaxation en rhéologie. En thermodynamique irréversible, on utilise indifféremment le vocable « spectre de relaxation ». Tous les processus de réorganisations internes n'ont pas la même probabilité d'occurrence, on introduit donc la notion de "poids" qui représente la contribution relative de chaque mode à la réponse globale, [Cun 88].

Pour modéliser les poids caractérisant chaque processus de relaxation, on peut prendre appui sur les résultats expérimentaux de KOVACS, (voir Annexe B). En effet, en étudiant la relaxation structurale des polymères vitreux, KOVACS a clairement mis en évidence la multiplicité des mécanismes de relaxation à partir d'expériences de recouvrance volumique (tests crossover). D'autres expériences, comme celles dont les résultats ont été collectés par STRUIK [Str 78] confortent l'observation de KOVACS, et soulignent la nécessité de prendre en compte plusieurs processus dissipatifs.

Comme nous l'avons souligné, chaque mode résulte de la combinaison de plusieurs mécanismes. On peut lui attribuer un poids relatif à l'écart global à l'équilibre  $P_0^j$ , un temps de relaxation  $\tau_j^r$  au voisinage de l'équilibre, et définir ainsi un spectre de relaxation.

Partant de ces considérations, CUNAT [Cun 85] [Cun 88] propose une distribution initiale des processus de relaxation (spectre) basée sur la théorie de fluctuation de PRIGOGINE [Pri 68], laquelle montre que la moyenne de la production d'entropie induite par une fluctuation globale est la même pour chaque processus  $j$  quel que soit le chemin de régression :

$$\frac{\partial \Delta_i s}{\partial \Delta z^j} \Delta z^j = -k_B \quad (IV.36)$$

où  $\Delta_i s$  représente la création d'entropie de relaxation qui s'obtient par intégration de sa production  $\dot{s}_i = \frac{\bar{A} \cdot \bar{z}}{T}$  pendant le retour à l'équilibre, avec l'hypothèse de linéarité qui conduit à la relation  $\bar{A} = -g(\bar{z} - \bar{z}^r)$ . La création d'entropie due au mode de fluctuation  $j$  au voisinage de l'équilibre s'écrit comme suit :

$$\left| \begin{aligned} \Delta_i s^j &= \int_0^t \dot{s}_i^j dt = \int_{z^u}^{z^r} \frac{A^j}{T} dz^j \\ \Delta_i s^j &= -\frac{g^{jj}}{2T} (\Delta z^j)^2 = -\frac{1}{2T} k_B \end{aligned} \right. \quad (IV.37)$$

avec  $\Delta z^j = (z^u - z^r)^j$ .

On obtient donc :

$$(\Delta z^j)^2 = k_B g^{jj-1} = k_B L^{jj} L^{jj-1} g^{jj-1} = k_B L^{jj} \tau^{jj} \quad (IV.38)$$

or avec le choix modal  $L^{jj} = L$ , on arrive à :

$$(\Delta z^j)^2 = k_B L \tau^j \text{ soit } (z^u - z^r)^j = A \sqrt{\tau^j}. \quad (IV.39)$$

En définissant le poids relatif à chaque mode dissipatif par :

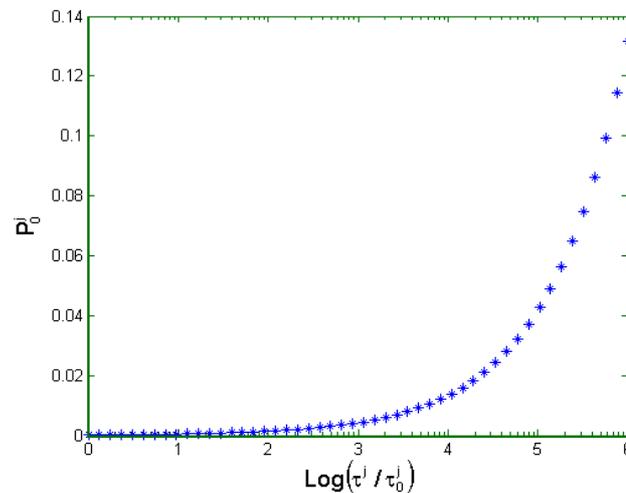
$$P_0^j = \frac{\Delta z^j}{\sum_{j=1}^N \Delta z^j} = \frac{(z^u - z^r)^j}{\sum_{j=1}^N (z^u - z^r)^j}, \quad (\text{IV.40})$$

la forme du spectre utilisé dans notre approche (figure IV.3) est donnée par la relation :

$$P_0^j = B\sqrt{\tau^j} \quad \text{avec} \quad B = \frac{1}{\sum_{j=1}^N \sqrt{\tau^j}} \quad (\text{IV.41})$$

où B désigne une constante fixée par la condition de normation :

$$\sum_{j=1}^N P_0^j = 1 \quad (\text{IV.42})$$



**Fig. IV.3. Spectre DNLN des processus dissipatifs défini sur la base de 50 modes dissipatifs distribués sur 6 décades de l'échelle temporelle.**

Ce spectre initial de relaxation, liant le poids d'un processus à son temps de relaxation, est indépendant du comportement mécanique du matériau et des sollicitations exercées. Par souci de simplicité, on admet en première approximation sa validité en dehors du domaine linéaire. Et, par commodité, la construction d'un spectre continu au voisinage de l'équilibre est définie par la discrétisation équirépartie sur l'échelle des énergies d'activation. Il est donc déterminé par deux paramètres : le temps du processus le plus long et la largeur du spectre (voir Annexe D - calcul de spectre).

Il a été montré qu'une telle distribution représente une approximation très performante d'un spectre continu [Cun 85] [Cun 88] [Cun 91] [Cun 96].

Ces poids relatifs à chaque processus permettent de caractériser les réponses instantanées et relaxées du matériau. Pour chaque mode, on aura la décomposition modale des variables de commande suivantes :

$$\begin{cases} (\underline{a}_{mn}^u \dot{\gamma}_n)_j = P_j^u (\underline{a}_{mn}^u \dot{\gamma}_n) \\ (\underline{a}_{mn}^r \dot{\gamma}_n)_j = P_j^r (\underline{a}_{mn}^r \dot{\gamma}_n) \end{cases} \quad (IV.43)$$

Ici  $P_j^u$  et  $P_j^r$  jouent le rôle d'opérateurs de localisation de  $\underline{\gamma}$  dans l'espace des modes de dissipation. En pratique, nombre de simulations ont été conduites avec succès en utilisant l'approximation  $P_r^j = P_u^j = P_o^j$ . Ainsi lorsque l'on écrit  $\underline{\dot{\beta}} = \sum (\dot{\beta})_j$ , on effectue une opération d'homogénéisation. La réponse globale du VER est alors obtenue en superposant les N réponses élémentaires, relatives à chaque mode.

#### IV.2.5. Reformulation et enrichissement des équations constitutives de base

Jusqu'à présent nous avons établi les lois constitutives d'évolution :

$$\underline{\dot{\beta}} = \underline{\underline{a}}^u \cdot \underline{\dot{\gamma}} + \underline{\underline{b}} \cdot \underline{\dot{z}} \quad (IV.44)$$

$$\underline{\dot{A}} = -\underline{\underline{b}}^t \cdot \underline{\dot{\gamma}} - \underline{\underline{g}} \cdot \underline{\dot{z}} \quad (IV.45)$$

Complétées par une loi cinétique, découlant des deux hypothèses thermodynamique et cinétique, permettant de décrire l'évolution des variables internes sur la base d'une analyse modale de dissipation :

$$\underline{\dot{z}} = -\tau^{-1} (\underline{z} - \underline{z}^r) \quad (IV.46)$$

La dernière difficulté dans l'utilisation de ces lois est liée aux variables internes qui régissent la relaxation par l'intermédiaire du terme  $\underline{\underline{b}} \cdot \underline{\dot{z}}$ .

A l'état relaxé la relation (IV.44) s'écrit :

$$\underline{\dot{\beta}}^r = \underline{\underline{a}}^u \cdot \underline{\dot{\gamma}} + \underline{\underline{b}} \cdot \underline{\dot{z}}^r \quad (IV.47)$$

La différence entre les équations (IV.44) et (IV.47) donne une relation que l'on peut ensuite intégrer dans le temps :

$$\underline{\beta} - \underline{\beta}^r = \underline{\underline{b}} (\underline{z} - \underline{z}^r) \quad (IV.48)$$

en comparant les équations (IV.46) et (IV.48) on trouve que :

$$\underline{\underline{b}} \cdot \underline{\dot{z}} = -\tau^{-1} (\underline{\beta} - \underline{\beta}^r). \quad (IV.49)$$

En introduisant cette dernière relation dans l'équation initiale (IV.44), et compte tenu des modes dissipatifs choisis pour représenter l'évolution d'un milieu continu, on trouve finalement la loi constitutive d'évolution globale sous la forme d'une somme de réponses modales :

$$\left. \begin{aligned}
 \underline{\dot{\beta}} &= \sum_{j=1}^N \underline{\beta}^j = \sum_{j=1}^N \left( P_0^j \underline{a}^u \cdot \underline{\dot{\gamma}} - \frac{\underline{\beta}^j - \underline{\beta}^{j,r}}{a(t) \tau_j^r} \right) \\
 \underline{\beta}^{j,r} &= P_0^j \underline{a}^r \cdot \underline{\dot{\gamma}} \\
 \tau_j^r &= \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F_j^{+,r}}{RT}\right) = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta E_j^{+,r} - T \Delta s_j^{+,r}}{RT}\right) \\
 a(t) &= \exp\left(\frac{\Delta(\Delta F_j^+(t))}{RT}\right) = \exp\left(\frac{K_{\beta} \cdot (\underline{\beta} - \underline{\beta}^r)}{RT}\right) \\
 P_0^j &= \beta \sqrt{\tau_j^r} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{\sum_{j=1}^N \sqrt{\tau_j^r}}
 \end{aligned} \right\} \quad (IV.50)$$

Cette écriture est obtenue ici sur la base de la linéarité thermodynamique, par souci de simplicité dans la présentation, mais elle peut être établie en toute généralité.

L'approche DNLR ainsi construite permet d'emblée la description de nombreux comportements rencontrés en physique. À titre d'exemple, le potentiel thermodynamique généralisé peut être donné par  $\psi = \psi(T, \underline{\sigma}, \underline{E}, \underline{H}, \underline{n}, \dots)$ , où les variables de commande peuvent être la température  $T$ , le tenseur des contraintes  $\underline{\sigma}$ , le champ électrique  $\underline{E}$ , le champ magnétique  $\underline{H}$  et le vecteur des concentrations de constituants chimiques  $\underline{n}$ . Les variables observables sont composées des variables duales respectives telles que le tenseur des déformations  $\underline{\varepsilon}$ , le vecteur de polarisation électrique  $\underline{P}$ , le vecteur de polarisation magnétique  $\underline{M}$  et le vecteur des potentiels chimiques  $\underline{\mu}$ . La loi de comportement s'écrit alors sous la forme générale suivante [Lou 96] [Cun 01].

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \underline{\dot{s}} \\ \underline{\dot{\varepsilon}} \\ \underline{\dot{P}} \\ \underline{\dot{M}} \\ \underline{\dot{\mu}} \\ \vdots \end{bmatrix}}_{\text{matrice de stabilité de TISZA}} = \underbrace{\begin{bmatrix} CT^{-1} & \underline{\alpha} & \underline{\phi} & \underline{\varphi} & \underline{\mu}_T & \cdots \\ \underline{\alpha} & \underline{s} & \underline{\gamma} & \underline{\pi} & \underline{\mu}_{\sigma} & \cdots \\ \underline{\phi} & \underline{\gamma} & \underline{k} & \underline{\xi} & \underline{\mu}_E & \cdots \\ \underline{\varphi} & \underline{\pi} & \underline{\xi} & \underline{\chi} & \underline{\mu}_H & \cdots \\ \underline{\mu}_T & \underline{\mu}_{\sigma} & \underline{\mu}_E & \underline{\mu}_H & \underline{\mu}_n & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}}_{\text{partie instantanée de la réponse}} \cdot \begin{bmatrix} \underline{\dot{T}} \\ \underline{\dot{\sigma}} \\ \underline{\dot{E}} \\ \underline{\dot{H}} \\ \underline{\dot{n}} \\ \vdots \end{bmatrix} - \underbrace{\begin{bmatrix} (s-s^r)_1 & \cdots & (s-s^r)_j & \cdots & (s-s^r)_N \\ (\varepsilon-\varepsilon^r)_1 & \cdots & (\varepsilon-\varepsilon^r)_j & \cdots & (\varepsilon-\varepsilon^r)_N \\ (P-P^r)_1 & \cdots & (P-P^r)_j & \cdots & (P-P^r)_N \\ (M-M^r)_1 & \cdots & (M-M^r)_j & \cdots & (M-M^r)_N \\ (\mu-\mu^r)_1 & \cdots & (\mu-\mu^r)_j & \cdots & (\mu-\mu^r)_N \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}}_{\text{Partie dissipative de la réponse}} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ \tau_1 \\ \vdots \\ 1 \\ \tau_j \\ \vdots \\ 1 \\ \tau_N \end{bmatrix} \quad (IV.51)$$

Pour le cas d'une sollicitation purement mécanique à déformation imposée (e.g. comme dans un essai de traction simple), la variable observable correspond à la contrainte,  $\underline{\beta} \mapsto \underline{\sigma}$ , et la perturbation imposée considérée comme variable de contrôle

est la déformation  $\dot{\underline{\gamma}} \mapsto \dot{\underline{\varepsilon}}$ . La loi de comportement s'explique alors sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\underline{\sigma}} = \sum_{j=1}^N \dot{\sigma}^j = \sum_{j=1}^N \left( P_0^j \underline{a}^u \dot{\underline{\varepsilon}} - \frac{\sigma^j - \sigma^{j,r}}{a(t)\tau_j^r} \right) \\ \dot{\sigma}^{j,r} = P_0^j \underline{a}^r \dot{\underline{\varepsilon}} \\ \tau_j^r = \frac{h}{k_B T} \exp(\Delta F_j^{+,r}) \\ a(t) = \exp\left(\frac{k_\sigma |\sigma - \sigma^r|}{RT}\right) \end{array} \right. \quad (\text{IV.52})$$

où  $k_\sigma$  est homogène à un volume d'activation. La figure ci-dessous montre les différentes contributions à la réponse d'un matériau pour une telle expérience et selon l'approche DNLR (équations IV.52).

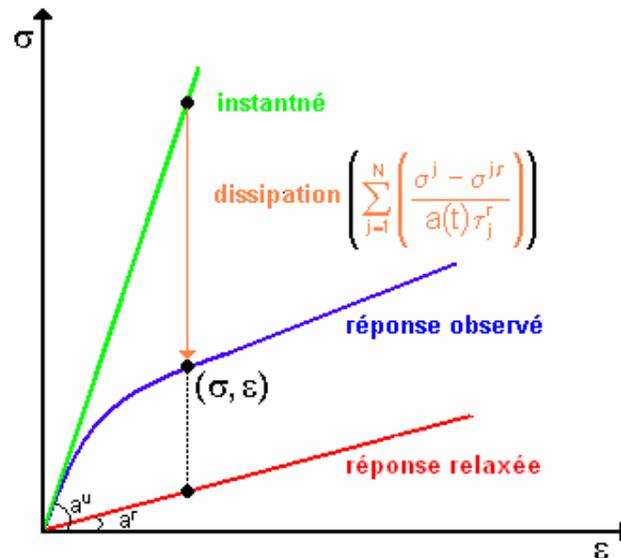


Fig. IV4. Représentation schématique des différentes contributions à la réponse observée d'un matériau.

### IV.3. Vers une modélisation des polymères semi-cristallins

L'approche DNLR a été utilisée avec succès ces dernières années dans notre équipe, notamment pour simuler le comportement des polymères élasto-viscoplastiques [Lou 96] [Aya 95] [Pas 99] [Kaï 03]. Les travaux entrepris se sont surtout focalisés sur la définition et sur le rôle de l'état relaxé  $\sigma^r$  et du spectre des temps de relaxation  $\tau_j$  (en particulier le facteur de glissement  $a^j(t)$ ) dans la modélisation.

Plusieurs écritures ont été proposées, nous n'évoquerons brièvement que celle de LOUKIL [Lou 96], et celle de K. M'RABET [Kaï 03] concernant la modélisation du comportement mécanique des polymères semi-cristallins, notamment le PEHD.

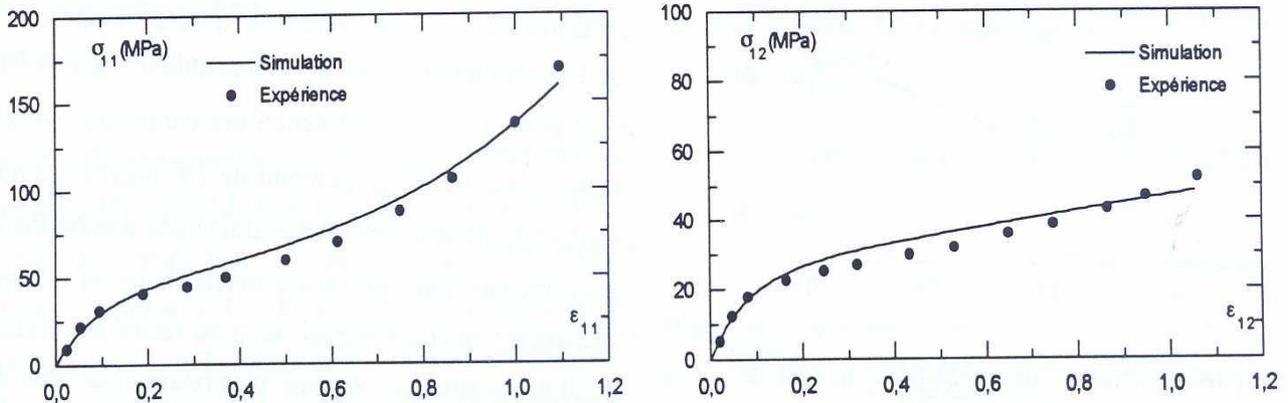
LOUKIL a décrit l'état relaxé grandes déformations des polymères, comme un état régi par une loi de type élastique. Plus précisément, il a choisi de travailler avec un comportement élastique non-linéaire [Aya 95]. Et, pour prendre en compte l'importance de la contribution du terme entropique  $\frac{\partial^2 s^r}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}} \partial \underline{\underline{\varepsilon}}}$ , il a proposé de décrire

l'état relaxé  $\sigma^r$  à l'aide d'une loi de type MOONEY-RIVLIN, assez bien adaptée à la modélisation du comportement des élastomères en grandes déformations, et faisant intervenir un durcissement hyperélastique. L'expression de la contrainte à l'état relaxé retenue par l'auteur est de la forme suivante :

$$\text{en traction : } \sigma_{11}^r = 2 \left( \lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1} \right) \left( C_1 + \frac{C_2}{\lambda_1} \right) \quad (\text{IV.53})$$

$$\text{en cisaillement : } \sigma_{12}^r = 4(C_1 + C_2)\varepsilon_{12} \quad (\text{IV.54})$$

où  $C_1$  et  $C_2$ , désignent les coefficients de MOONEY-RIVLIN, et  $\lambda_1$  l'extension principale. Ce choix lui a permis de simuler le comportement en traction et en cisaillement en grandes déformations du PEEK, présentant un durcissement hyperélastique en traction et un pseudo-plateau de contrainte en cisaillement, figure IV.5.



**Fig. IV.5. Comparaison des résultats expérimentaux de traction et de cisaillement [Dah 92] avec ceux calculés par le modèle DNLR [Lou 96]**

LOUKIL a également pris en compte l'effet de l'entropie relaxée dans le facteur de non-linéarité, ce qui affecte le spectre des temps de relaxation par le truchement d'un second terme :

$$\begin{cases} a(t) = \exp\left(\frac{\Delta(\Delta F_j^+(t))}{RT}\right) \\ \Delta(\Delta F_j^+(t)) = K_\sigma(\sigma_1 - \sigma_1^r) + K_s(s_1 - s_1^r) \end{cases} \quad (\text{IV.55})$$

La prise en compte de ce terme de couplage entropique permet de plus de reproduire le crochet de traction et de rendre des réorganisations moléculaires intervenant lors de la sollicitation, figure IV.6.

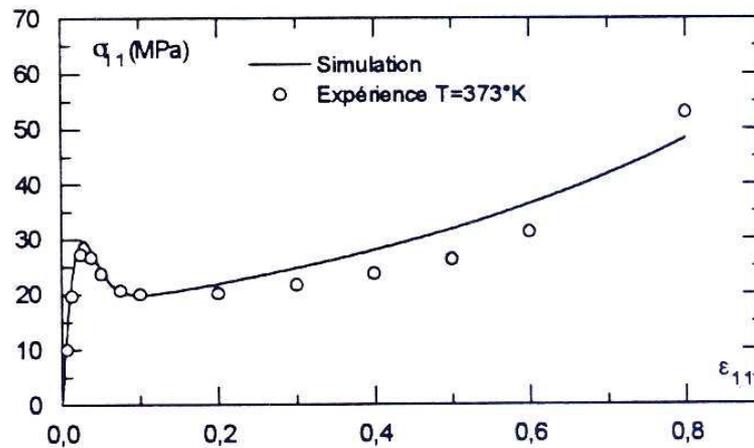


Fig. IV.6. Comportement du PMMA en traction uniaxiale [Lou 96].

### IV.3.1. Peut-on parler d'état relaxé pour un polymère semi-cristallin ?

Un des verrous scientifique essentiel touchant à la modélisation du comportement mécanique d'un polymère semi-cristallin est sans nul doute la question de la description de l'état relaxé de ce système globalement biphasé à morphologie complexe, état se traduisant par un comportement hyperélastique, indépendant de la vitesse de déformation appliquée, et utilisé comme référence pour décrire la viscoélasticité.

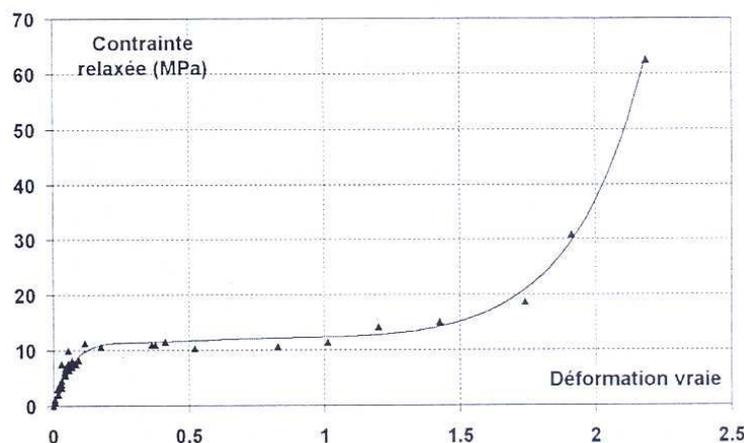
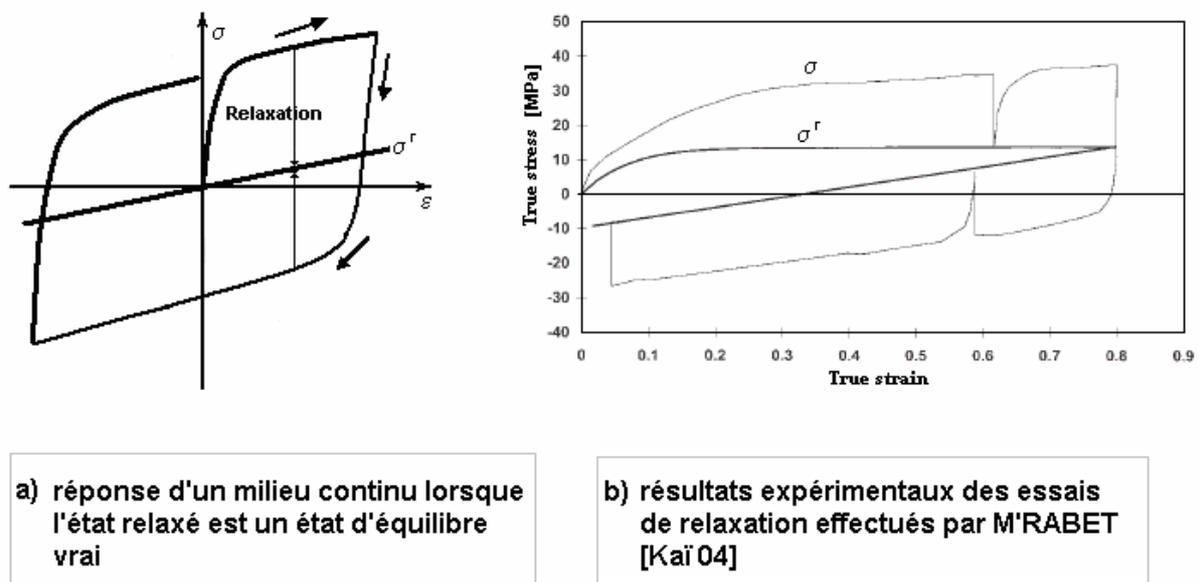


Fig. IV.7. Contrainte relaxée en fonction de la déformation axiale [Kaï 03].

Pour caractériser expérimentalement la contrainte relaxée du PEHD en grandes déformations M'RABET [Kaï 03] [Kaï 04] [Kaï 07], a effectué plusieurs séquences de relaxation à partir de différents points de charge situés dans le domaine de traction. La figure IV.7 montre les résultats obtenus. On constate que la courbe contrainte

relaxée – déformation axiale présente la même allure que les courbes de réponse de traction (contrainte vraie – déformation axiale). En effet, on peut observer sur la courbe de la contrainte relaxée une zone élastique, probablement gouvernée par les énergies de liaisons aux petites déformations, suivie d'un durcissement hyperélastique lié à l'entropie de configuration aux très grandes déformations [Kaï 04].

Lors de la mise en oeuvre des séquences de relaxation pendant un essai de compression, figure IV.8, les résultats montrent que les états relaxés sont différents en charge et en décharge. Il apparaît manifestement que l'état relaxé est étroitement lié à l'histoire du chargement appliqué, et qu'il n'est pas réversible. C'est donc un état de pseudo-équilibre qui présente une forte hystérésis.



**Fig. IV.8. Irréversibilité de la contrainte relaxée.**

Plus récemment, ROGUET [Rog 07] a réalisé une campagne des essais de traction et de torsion principalement menés entre 70 et 100 C° (entre  $T_g$  et  $T_f$ ) dans le but de mieux appréhender l'état relaxé de la phase amorphe d'un polymère semi-cristallin : le polyamide 11 (PA11). Ces essais ont été conduits à des vitesses de déformation très lentes, afin de tendre le plus possible vers les conditions de l'élasticité caoutchoutique. Il faut cependant noter que ce polymère comporte une phase amorphe vitreuse à température ambiante, contrairement au PEHD.

Les résultats montrent que plus le matériau est sollicité lentement plus les courbes contrainte-déformation se rapprochent, la sensibilité à la vitesse de déformation diminuant donc avec cette même vitesse. Lorsque cette vitesse devient suffisamment faible les courbes se superposent, figure IV.9. Une courbe contrainte-déformation, appelée « courbe limite », (quasi indépendante de la vitesse de déformation) est atteinte. A une température donnée, il existe donc une vitesse de

déformation critique en deçà de laquelle le comportement en traction et en torsion ne dépend plus de la vitesse. Cet état semble correspondre à un état relaxé pour le polymère étudié.

Plusieurs trajets de chargement sont appliqués à la suite d'une charge sur la courbe limite, figure IV.10-a. En effet il existe une déformation résiduelle importante et non recouvrable à la fin de la décharge. De plus, la relaxation est possible, même si la charge ne dépend pas de la vitesse de déformation et appartient donc au domaine de la courbe limite, la contrainte évoluant malgré tout avec le temps.

Selon Roguet [Rog 07], la cinétique de ce phénomène est très lente, puisqu'après 24 heures de relaxation, la contrainte continue à évoluer et semble très éloignée d'un état d'équilibre (figure IV.10-b).

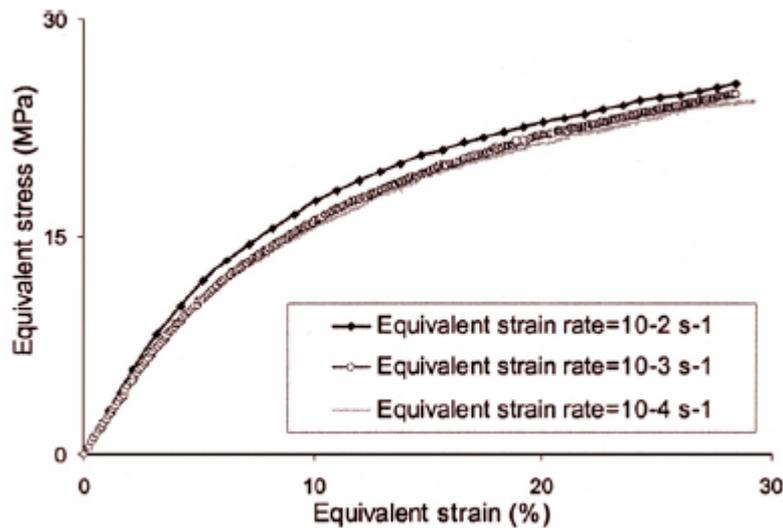


Fig.IV.9. Présence d'une courbe limite atteinte à  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour une traction uniaxiale [Rog 07]

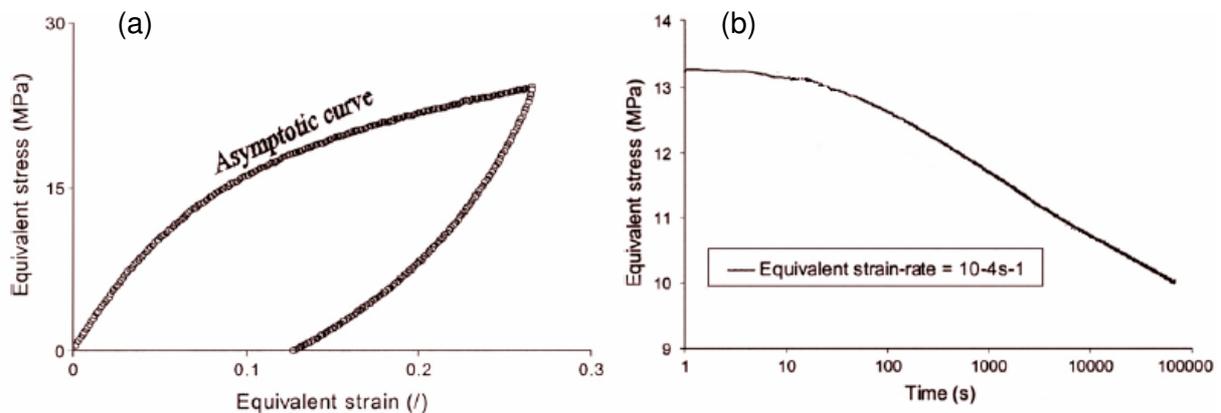


Fig.IV.10. a)-Charge décharge réalisée en traction, b)-Cinétique de relaxation en traction [Rog 07].

### IV.3.2. Modélisation mécanique multi-échelle pour le Polyéthylène à Haute Densité présentée par M'RABET et servant de base à une formulation plus générale

Signalons tout d'abord les avancées significatives de M'RABET [Kaï 03] concernant la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique du PEHD. En effet, l'auteur a reconsidéré la modélisation de l'état relaxé en grandes déformations en prenant en compte les effets de l'endommagement, (fort complexes dans le cas de ce matériau).

Partant des observations expérimentales montrant que l'état relaxé diffère de l'état d'équilibre thermodynamique vrai, (puisque l'état relaxé accessible à l'expérience évolue tout de même lorsque l'on attend un temps très long), M'RABET a proposé de modéliser la contrainte relaxée en reprenant le formalisme DNLR décrit précédemment pour exprimer la contrainte globale mesurée.

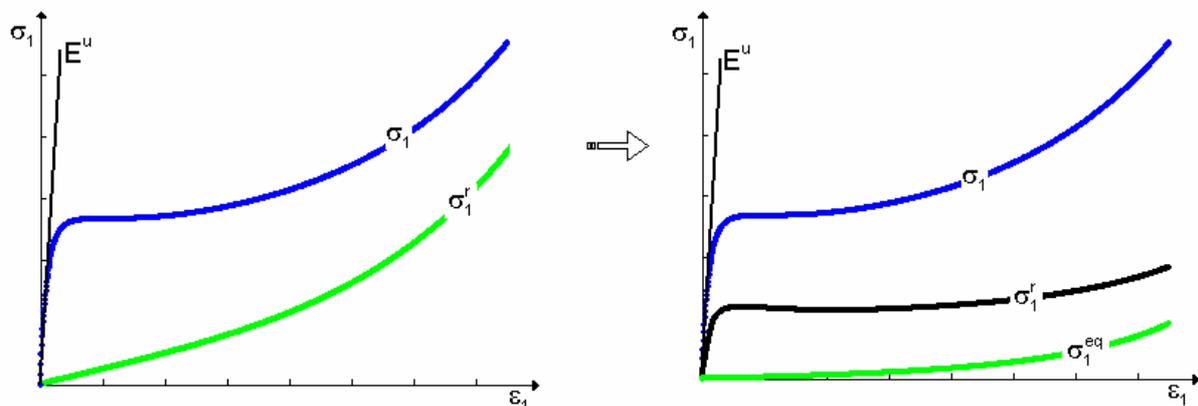


Fig. IV.11. Présentation de l'état relaxé et de l'état d'équilibre.

L'hypothèse fondamentale est qu'une modélisation de l'état relaxé (figure IV.11), peut être obtenue sur la base d'un schéma faisant appel à trois familles de réorganisations internes. Une première famille (j) concerne les mécanismes de relaxation qui dépendent de la vitesse de déformation imposée et que l'on attribue à la phase amorphe de type caoutchoutique, une autre famille, (p), des mécanismes indépendants de cette vitesse que l'on affecte au processus de « détricotage » de la phase cristalline, et enfin la famille (e) relative au phénomènes d'endommagement par cavitation. Dans ce cas, le potentiel thermodynamique retenu (énergie libre de Helmholtz) s'écrit donc :

$$\psi = \psi(\underline{\underline{g}}, T, \bar{z}^j, \bar{z}^p, \bar{z}^e) = (u - Ts) \quad (IV.56)$$

Des équations d'état de type IV-51 s'en déduisent immédiatement.

Afin de compléter le modèle, M'RABET admet que les modes viscoélastiques et d'endommagement sont décrits par un même spectre de temps de relaxation. En

revanche, les modes dissipatifs de retard ( $\rho$ ) se produiraient plus tard sur l'échelle temporelle et seraient conditionnés par un autre spectre impliquant des temps plus longs. Les couplages qu'il retient le conduisent aux équations IV.60 et IV.59 ; nous reviendrons sur les fondements thermodynamiques qui conduisent à ces relations, notamment lors de la représentation de notre propre modélisation.

Dans son modèle, l'effet de l'endommagement sur le module d'élasticité à l'état relaxé  $E^r$  a été pris en compte. L'endommagement se présente alors comme la synthèse de deux composantes : la première ( $D_{\varepsilon_m}$ ) traduit la diminution du module relaxé  $E^r$  en fonction de la déformation maximale atteinte, et la deuxième ( $D_{\text{cycl}}$ ) se touche à l'effet cyclique. D'une manière empirique avec quatre paramètres à ajuster, notre collègue a proposé une nouvelle évolution du module relaxé lors de la déformation :

$$E^r(\varepsilon_{\max}, N_{\text{cycles}}) = E_0^r (1 - D) = E_0^r (1 - D_{\varepsilon_m} - D_{\text{cycl}})$$

$$E^r = E_0^r \left( 1 - \alpha_1 (1 - \exp(-\beta \varepsilon_m)) - \frac{\alpha_2}{1 + H(-\sigma^r) H(-\dot{\varepsilon}) \exp(-\beta_2 \sigma^r / N_{\text{cycles}})} \right) \quad (\text{IV.57})$$

où  $H(x)$  représente la fonction de HEAVISIDE ( $H(x) = 1$  si  $x \geq 0$  et  $H(x) = 0$  si  $x < 0$ ) introduite pour prendre en compte les trajets de charge, décharge et recharge, en traction et en compression.

Pour respecter l'indépendance de l'état relaxé vis à vis de la vitesse de déformation, K. M'RABET a introduit l'effet de la vitesse dans le facteur de non-linéarité par le biais d'un terme qui annihile l'effet de vitesse et qui conduit ainsi à une hystérésis pour l'état relaxé :

$$a^{\text{eq}}(t) = a_1(\dot{\varepsilon}) a_2(\underline{\underline{\sigma}}^r, \bar{z})$$

$$a^{\text{eq}}(t) = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\left| \dot{\varepsilon}_0^{H(\dot{\varepsilon}_0 - \dot{\varepsilon})} \dot{\varepsilon}^{H(\dot{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}_0)} \right|} \exp\left(\frac{k_{\sigma}^{\text{eq}} |\sigma^r - \sigma^{\text{eq}}|}{RT}\right) \quad (\text{IV.58})$$

avec  $k_{\sigma}^{\text{eq}} = -V^{+\text{eq}}$  un paramètre qui traduit la non-linéarité liée à l'écart à l'équilibre ; et  $\dot{\varepsilon}_0$  un paramètre contrôlant l'effet de la vitesse.

L'évolution de la contrainte relaxée proposée est gouvernée par la relation suivante provenant également de l'approche DNLR :

$$\dot{\sigma}^r = \sum_{\rho}^N \dot{\sigma}_{\rho}^r = \sum_{\rho}^N \left( P_{\rho}^r E^r \dot{\varepsilon} - \frac{\sigma_{\rho}^r - P_{\rho}^r \sigma^{\text{eq}}}{a^{\text{eq}}(t) \tau_{\rho}^{\text{eq}}} \right) \quad (\text{IV.59})$$

Par ailleurs, pour la contrainte correspondant à l'état d'équilibre supposé thermodynamiquement réversible, M'RABET retient un modèle issu de

considérations statistiques décrivant les réorganisations configurationnelles à l'échelle moléculaire en utilisant le modèle de ARRUDA et BOYCE (cf ANNEXE C). Rappelons que ce dernier modèle est développé pour décrire l'élasticité caoutchoutique non-linéaire en grandes déformations reposant sur un réseau à 8 chaînes macromoléculaires.

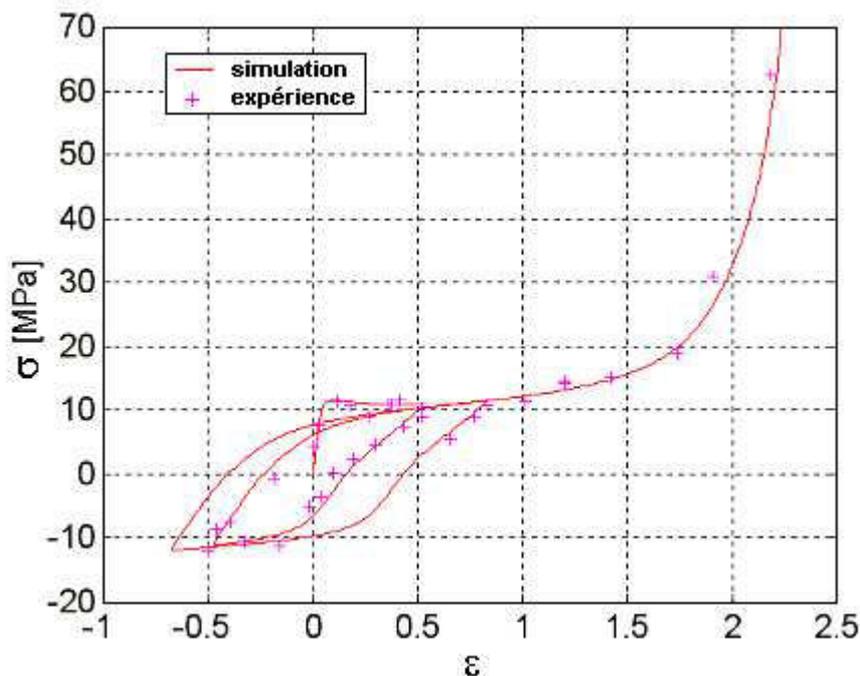
Signalons que MARCERON [Pas 99] a aussi utilisé le modèle de ARRUDA et BOYCE pour décrire l'état relaxé  $\sigma^r$  mais en supposant que celui-ci était un état d'équilibre vrai. Elle a pu ainsi modéliser avec succès le fluage du PVDF.

En utilisant les relations précédentes donnant les contraintes à l'état relaxé et à l'état d'équilibre, on arrive finalement à l'évolution de la contrainte totale apparente qui est modélisée par :

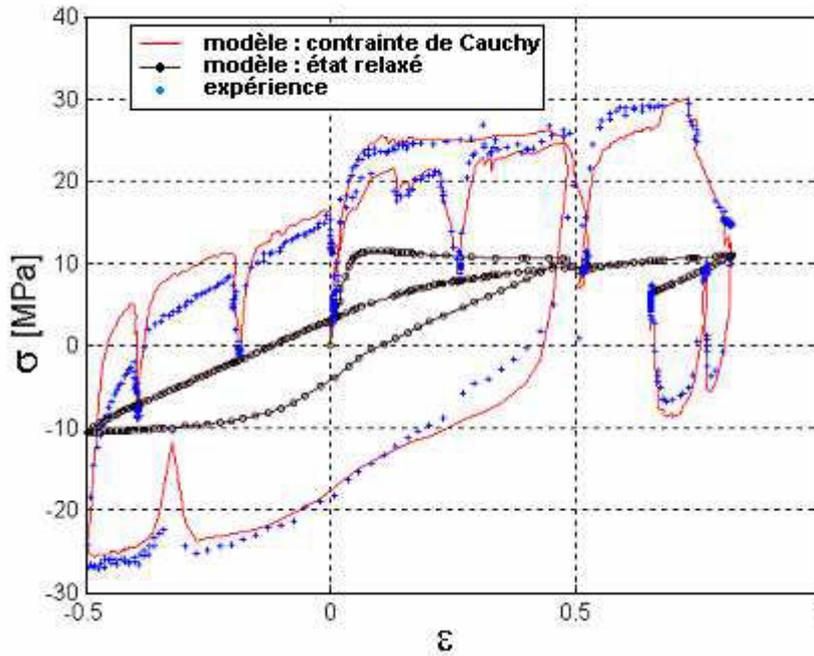
$$\dot{\sigma} = \sum_j^N \dot{\sigma}_j = \sum_j^N \left( P_j^o E^u \dot{\varepsilon} - \frac{\sigma_j - P_j^o \sigma^r}{a^r(t) \tau_j^r} \right) \quad (\text{IV.60})$$

où  $k_\sigma = k_0 \exp(k_1 \varepsilon^{k_2})$  est le volume d'activation qui augmente avec la déformation (effet de l'endommagement), lié à l'écart à l'état relaxé.  $k_1$  et  $k_2$  sont des paramètres du modèle.

Les figures IV.12 et IV.13 ci-dessous présentent quelques simulations réalisées en utilisant cette version du DNLN, elles confirment l'aptitude de ce modèle à décrire des essais mécaniques relativement complexes. Elles mettent également en exergue le caractère irréversible de l'état relaxé.



**Fig. IV.12. Simulation de l'état relaxé lors de cycles de traction/compression avec durcissement hyperélastique (PEHD à 25°C et  $\dot{\varepsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) [Kai 03].**



**Fig. IV.13. essai de traction compression avec des séquences de relaxation (PEHD à 25°C et  $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) [Kai 03].**

Comme nous venons de le voir, l'indépendance de l'état relaxé vis à vis de la vitesse de déformation est prise en compte seulement par le biais du spectre des temps de relaxation relatif à l'état d'équilibre  $\tau^{\text{eq}}$  ( $\sigma^r \rightarrow \sigma^{\text{eq}}$ ), de sorte que  $\sigma^r$  ne dépende que de l'histoire de chargement et non plus de la vitesse de chargement. Cet effet n'est pas pris en compte dans le spectre des temps de relaxation correspondant à l'état relaxé  $\tau^r$  ( $\sigma \rightarrow \sigma^r$ ).

Par ailleurs, dans cette modélisation établie par notre précurseur, K. M'RABET, les mécanismes macroscopiques qui traduisent l'endommagement sont décrits par des lois empiriques, de façon à ce que le module d'élasticité diminue toujours en fonction de la déformation. Ce qui ne correspond pas tout à fait à nos observations, surtout lorsque nous étendons l'étude aux plus grandes déformations, (figure IV.16). Ce choix suscite donc des questions sur la description et la définition de l'endommagement et en particulier sur la seule prise en compte de l'évolution du module d'élasticité apparent.

Pour tenter de proposer un bilan synthétique, on peut dire que, globalement, chacun des modes dissipatifs de ce modèle est abordé par l'intermédiaire d'un jeu de relations du type :

$$\dot{\underline{\underline{\sigma}}} = \underline{\underline{a}}^u \cdot \dot{\underline{\underline{\epsilon}}} - \frac{\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{\sigma}}^r}{\tau^{u \rightarrow r}}$$

(IV.61)

et

$$\dot{\underline{\underline{\sigma}}^r} = \underline{\underline{a}}^r \cdot \dot{\underline{\underline{\epsilon}}} - \left( \frac{\underline{\underline{\sigma}}^r - \underline{\underline{\sigma}}^{\text{eq}}}{\tau^{r \rightarrow \text{eq}}} \right) \frac{\dot{\underline{\underline{\epsilon}}}}{\dot{\underline{\underline{\epsilon}}}_0}$$

soit  $\underline{\underline{\sigma}}^r = \underline{\underline{a}}_{\text{sec}}^r \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}$ , où  $\underline{\underline{a}}_{\text{sec}}^r$  représente le module sécant. Chacune de ces relations représente un modèle analogique de type Zener (ou Pointing-Thomson), et peut se ré-écrire sous la forme :

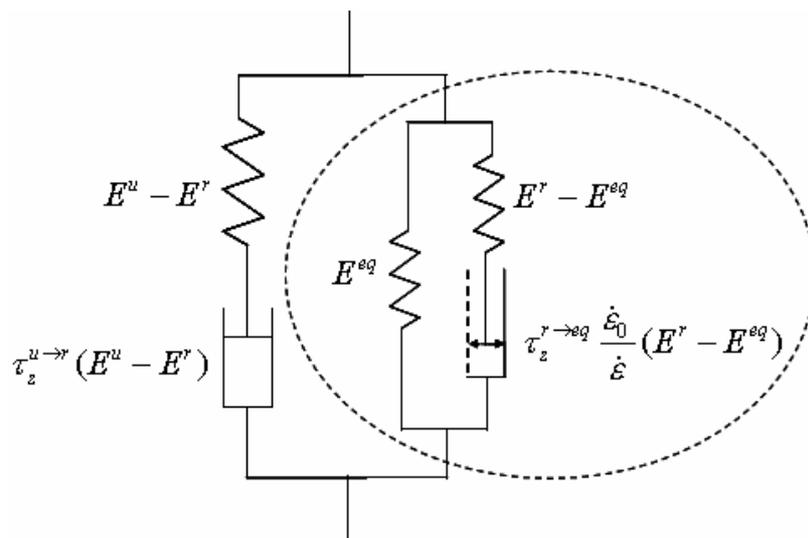
$$\tau^{u \rightarrow r} \dot{\underline{\underline{\sigma}}} + \underline{\underline{\sigma}} = \tau^{u \rightarrow r} \underline{\underline{a}}^u \cdot \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} + \underline{\underline{a}}_{\text{sec}}^r \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}. \quad (\text{IV.62})$$

Le choix du temps caractéristique ( $\tau^{r \rightarrow \text{eq}} \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}}$ ) transforme en fait l'amortisseur analogique correspondant en patin puisqu'il conduit à :

$$\underline{\underline{\dot{\sigma}}}^r = \left( \underline{\underline{a}}^r - \left( \frac{\underline{\underline{\sigma}}^r - \underline{\underline{\sigma}}^{\text{eq}}}{\tau^{r \rightarrow \text{eq}} \dot{\varepsilon}_0} \right) \right) \dot{\varepsilon} \quad (\text{IV.63})$$

où ( $\tau^{r \rightarrow \text{eq}} \dot{\varepsilon}_0$ ) a perdu la dimension temporelle.

Finalement, ce modèle construit par M'RABET, sur la thermodynamique de De Donder revient, pour chaque mode, à une structure analogique constituée de 2 modèles de Pointing-Thomson (Figure IV.14) modifiés et imbriqués l'un dans l'autre.



**Fig. IV.14. Modèle analogique équivalent. La partie entourée correspond à la modélisation du module relaxé  $E^r$ .**

Bien entendu,  $E^{\text{eq}}$  est un module non-linéaire de type hyperélastique,  $E^r$  est affecté par l'endommagement et les temps caractéristiques dépendent de l'histoire du chargement. Notons que KICHERIM [Kic 92] a proposé un modèle empirique tout à fait équivalent. L'assemblage analogique est représenté ci-dessous. On peut constater ainsi que l'unité de type Pointing-Thomson avec un patin est remplacée par une unité équivalente de Zener. Cette phase de modélisation requiert au minimum 5 paramètres ajustables : trois rigidités, un temps caractéristique et un paramètre de frotteur.

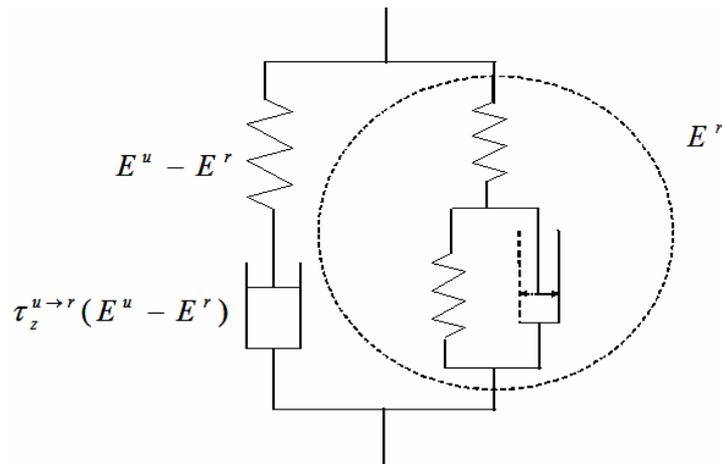


Fig. IV.15. Modèle proposé par KICHERIM [Kic 92]. La partie entourée correspond à la modélisation du module relaxé  $E^r$ .

#### IV.4 Premières réflexions sur les améliorations physiques à apporter

Compte tenu de ce qui a été formulé et décrit dans les précédents paragraphes, et de notre objectif de modéliser thermodynamiquement le comportement mécanique du PEHD intégrant les effets d'histoire et d'endommagement tout en tenant compte de l'anisotropie initiale et induite, il semble incontournable de prendre, dans le formalisme DNLr, l'état relaxé comme un état irréversible accessible aux très faibles vitesses de sollicitation et présentant une hystérésis lors de chargements cycliques, [Kaï 03] [Rog 07].

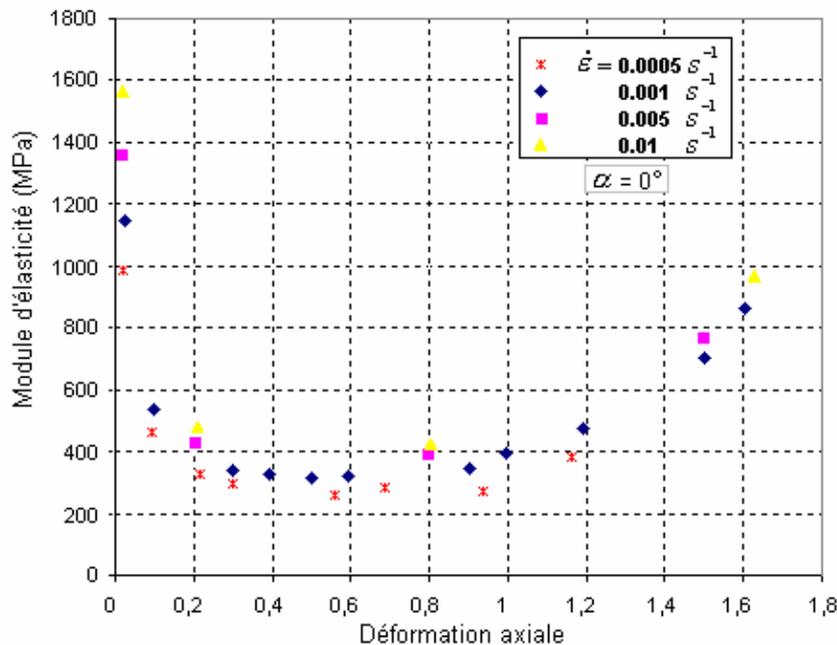


Fig. IV.16. Evolution du module d'élasticité apparent du PEHD avec différentes vitesses

L'autre problème que nous allons aborder concerne l'effet de l'endommagement sur les propriétés élastiques ( $E, \nu, \dots$ ). Classiquement on utilise la relation  $E = E_0(1-D)$  qui décrit la diminution de la valeur du module d'élasticité au cours de la déformation. Dans le cas du PEHD, les résultats expérimentaux, présentés au chapitre 3, montrent, pour différentes vitesses, que le module d'élasticité diminue jusqu'à un certain niveau de déformation axiale puis commence à augmenter, figure IV.16. Ceci indique que l'endommagement par cavitation n'est pas le seul à affecter les propriétés élastiques du matériau, mais qu'il faut également considérer les réorganisations des chaînes macromoléculaires, en particulier dans le sens de la sollicitation, en grandes déformations.

Après ce tour d'horizon sur les avancées de nos prédécesseurs au sujet de la modélisation thermodynamique du comportement mécanique du PEHD, il nous a semblé essentiel de reconsidérer certaines facettes du formalisme, en faisant en sorte qu'il puisse rendre compte du phénomène de variation de volume consécutif à l'endommagement. Ce travail fait l'objet de la section suivante.

#### **IV.5. Proposition d'une nouvelle formulation de la réponse mécanique du PEHD, avec prise en compte des effets d'endommagement et de la déformation volumique en grandes déformations**

Dans le cas de nos expériences de traction uniaxiale, équipées du système de Vidéotraction, nous appliquons  $(\dot{\varepsilon}_1, \varepsilon_1)$  et nous mesurons  $(\sigma_1, \varepsilon_2 \text{ et } \varepsilon_3)$ , sachant que  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ , peuvent être traitées comme des variables de contrôle. On choisit donc le potentiel thermodynamique  $\phi$  tel que  $\phi = \phi(\varepsilon_1, \sigma_2, \sigma_3, T; \bar{z}; \bar{p}; \bar{e})$ . On considère également trois familles de processus de réorganisation microstructurales internes :

1. les variables  $\bar{z}$  correspondant aux processus de nature viscoélastiques, essentiellement dues à la phase amorphe située entre les lamelles cristallines ;
2. les variables  $\bar{p}$  correspondant aux phénomènes d'hystérésis par rapport à la réversibilité ; cette famille de variables nous permet de construire l'hystérésis sur l'état relaxé, qu'on peut relier physiquement au « détricotage » des lamelles cristallines ;
3. une troisième famille  $\bar{e}$  correspondant aux phénomènes d'endommagement par cavitation.

Dans nos simulations, chacune de ces familles présentera une distribution qui sera décrite sur une base modale ; nous aurons donc a priori 3 spectres. Ce choix est possible grâce à la transformation de Legendre. En effet, nous avons :

$$\phi = \psi - \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_2} \varepsilon_2 - \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_3} \varepsilon_3 \quad (\text{IV.64})$$

d'où

$$\phi = \psi - \sigma_2 \varepsilon_2 - \sigma_3 \varepsilon_3 \quad (\text{IV.65})$$

et

$$d\phi = \frac{\partial \psi}{\partial T} dT + \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_1} d\varepsilon_1 + \frac{\partial \psi}{\partial \bar{z}} d\bar{z} + \frac{\partial \psi}{\partial \bar{\rho}} d\bar{\rho} + \frac{\partial \psi}{\partial \bar{e}} d\bar{e} - \varepsilon_2 d\sigma_2 - \varepsilon_3 d\sigma_3 \quad (\text{IV.66})$$

avec les définitions suivantes :

$$\sigma_2 = \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_2}, \quad \sigma_3 = \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon_3}, \quad \bar{A}_z = -\frac{\partial \psi}{\partial \bar{z}}, \quad \bar{A}_\rho = -\frac{\partial \psi}{\partial \bar{\rho}}, \quad \bar{A}_e = -\frac{\partial \psi}{\partial \bar{e}},$$

ce qui conduit aux relations constitutives suivantes, lorsque  $\dot{T} = 0$  :

$$\dot{\sigma}_1 = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varepsilon_1 \partial \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varepsilon_1 \partial \sigma_2} \dot{\sigma}_2 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varepsilon_1 \partial \sigma_3} \dot{\sigma}_3 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varepsilon_1 \partial \bar{z}} \dot{\bar{z}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varepsilon_1 \partial \bar{\rho}} \dot{\bar{\rho}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varepsilon_1 \partial \bar{e}} \dot{\bar{e}} \quad (\text{IV.67})$$

$$\dot{\varepsilon}_2 = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_2 \partial \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_2 \partial \sigma_2} \dot{\sigma}_2 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_2 \partial \sigma_3} \dot{\sigma}_3 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_2 \partial \bar{z}} \dot{\bar{z}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_2 \partial \bar{\rho}} \dot{\bar{\rho}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_2 \partial \bar{e}} \dot{\bar{e}} \quad (\text{IV.68})$$

$$\dot{\varepsilon}_3 = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_3 \partial \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_3 \partial \sigma_2} \dot{\sigma}_2 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_3 \partial \sigma_3} \dot{\sigma}_3 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_3 \partial \bar{z}} \dot{\bar{z}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_3 \partial \bar{\rho}} \dot{\bar{\rho}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \sigma_3 \partial \bar{e}} \dot{\bar{e}} \quad (\text{IV.69})$$

$$-\dot{\bar{A}}_z = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{z} \partial \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{z} \partial \sigma_2} \dot{\sigma}_2 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{z} \partial \sigma_3} \dot{\sigma}_3 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{z} \partial \bar{z}} \dot{\bar{z}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{z} \partial \bar{\rho}} \dot{\bar{\rho}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{z} \partial \bar{e}} \dot{\bar{e}} \quad (\text{IV.70})$$

$$-\dot{\bar{A}}_\rho = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{\rho} \partial \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{\rho} \partial \sigma_2} \dot{\sigma}_2 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{\rho} \partial \sigma_3} \dot{\sigma}_3 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{\rho} \partial \bar{z}} \dot{\bar{z}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{\rho} \partial \bar{\rho}} \dot{\bar{\rho}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{\rho} \partial \bar{e}} \dot{\bar{e}} \quad (\text{IV.71})$$

$$-\dot{\bar{A}}_e = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{e} \partial \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{e} \partial \sigma_2} \dot{\sigma}_2 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{e} \partial \sigma_3} \dot{\sigma}_3 + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{e} \partial \bar{z}} \dot{\bar{z}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{e} \partial \bar{\rho}} \dot{\bar{\rho}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{e} \partial \bar{e}} \dot{\bar{e}} \quad (\text{IV.72})$$

En formulation incrémentale et adoptant les notations matricielles, nous obtenons un système qui fait apparaître la matrice de TISZA :

$$\begin{pmatrix} \dot{\sigma}_1 \\ \dot{\varepsilon}_2 \\ \dot{\varepsilon}_3 \\ -\dot{\bar{A}}_z \\ -\dot{\bar{A}}_\rho \\ -\dot{\bar{A}}_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1} & a_{\varepsilon_1 \sigma_2} & a_{\varepsilon_1 \sigma_3} & b_{\varepsilon_1 z} & b_{\varepsilon_1 \rho} & b_{\varepsilon_1 e} \\ a_{\sigma_2 \varepsilon_1} & a_{\sigma_2 \sigma_2} & a_{\sigma_2 \sigma_3} & b_{\sigma_2 z} & b_{\sigma_2 \rho} & b_{\sigma_2 e} \\ a_{\sigma_3 \varepsilon_1} & a_{\sigma_3 \sigma_2} & a_{\sigma_3 \sigma_3} & b_{\sigma_3 z} & b_{\sigma_3 \rho} & b_{\sigma_3 e} \\ b_{z \varepsilon_1} & b_{z \sigma_2} & b_{z \sigma_3} & g_{zz} & g_{z \rho} & g_{z e} \\ b_{\rho \varepsilon_1} & b_{\rho \sigma_2} & b_{\rho \sigma_3} & g_{\rho z} & g_{\rho \rho} & g_{\rho e} \\ b_{e \varepsilon_1} & b_{e \sigma_2} & b_{e \sigma_3} & g_{e z} & g_{e \rho} & g_{e e} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\varepsilon}_1 \\ \dot{\sigma}_2 \\ \dot{\sigma}_3 \\ \dot{\bar{z}} \\ \dot{\bar{\rho}} \\ \dot{\bar{e}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.73})$$

Cette écriture néglige implicitement l'effet de la température ; nous admettons par souci de simplicité, que le VER demeure isotherme au cours de la sollicitation mécanique.

avec  $a_{\varepsilon_1\varepsilon_1} = \partial^2\phi / \partial\varepsilon_1\partial\varepsilon_1$ , et ainsi de suite... La lettre « a » est utilisée pour décrire les couplage entre les grandeurs dont le contrôle peut être considéré comme accessible à l'expérimentateur, la lettre « b » indique le couplage de ces grandeurs avec les variable internes et la lettre « g » décrit le couplage entre les grandeurs dissipatives.

Nous faisons maintenant les hypothèses physiques suivantes :

- l'endommagement est directement conditionné par la déformation imposée, comme le confirment les observations de ADDIEGO [Add 06-a] et de PAWLAK [Paw 07] ;
- le seul couplage qui sera pris en compte est celui entre les variables  $\bar{z}$  et les variables de retard à l'équilibre,  $\bar{\rho}$ . Ce couplage peut être interprété par la transformation de la phase cristalline à la phase amorphe due à la fragmentation progressive des cristallites [G'sell 94]).

Ces hypothèses, conformes à celles de MRABET, (qui ne s'intéressait alors qu'à  $\dot{\sigma}_1$  comme réponse mécanique), se traduisent par :

$$\begin{aligned} b_{\varepsilon_1\rho} &= 0, & b_{\sigma_2\rho} &= 0, & b_{\sigma_3\rho} &= 0, & g_{ze} &= 0 \\ g_{\rho e} &= 0, & b_{\rho\varepsilon_1} &= 0, & b_{\rho\sigma_2} &= 0, & b_{\rho\sigma_3} &= 0 \\ g_{ez} &= 0, & g_{ep} &= 0. \end{aligned}$$

Par conséquent, dans le cas de traction uniaxiale, nous imposons :  $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$ .

La forme matricielle précédente devenant :

$$\begin{pmatrix} \dot{\sigma}_1 \\ \dot{\varepsilon}_2 \\ \dot{\varepsilon}_3 \\ -\dot{\bar{A}}_z \\ -\dot{\bar{A}}_\rho \\ -\dot{\bar{A}}_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{\varepsilon_1\varepsilon_1} & a_{\varepsilon_1\sigma_2} & a_{\varepsilon_1\sigma_3} & b_{\varepsilon_1z} & 0 & b_{\varepsilon_1e} \\ a_{\sigma_2\varepsilon_1} & a_{\sigma_2\sigma_2} & a_{\sigma_2\sigma_3} & b_{\sigma_2z} & 0 & b_{\sigma_2e} \\ a_{\sigma_3\varepsilon_1} & a_{\sigma_3\sigma_2} & a_{\sigma_3\sigma_3} & b_{\sigma_3z} & 0 & b_{\sigma_3e} \\ b_{z\varepsilon_1} & b_{z\sigma_2} & b_{z\sigma_3} & g_{zz} & g_{zp} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g_{\rho z} & g_{\rho p} & 0 \\ b_{e\varepsilon_1} & b_{e\sigma_2} & b_{e\sigma_3} & 0 & 0 & g_{ee} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \dot{\varepsilon}_1 \\ 0 \\ 0 \\ \bar{z} \\ \bar{\rho} \\ \bar{e} \end{pmatrix} \quad (IV74)$$

soit encore sous forme développée :

$$\dot{\sigma}_1 = a_{\varepsilon_1\varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + b_{\varepsilon_1z} \bar{z} + b_{\varepsilon_1e} \bar{e} \quad (IV.75)$$

$$\dot{\varepsilon}_2 = a_{\sigma_2\varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + b_{\sigma_2z} \bar{z} + b_{\sigma_2e} \bar{e} \quad (IV.76)$$

$$\dot{\varepsilon}_3 = a_{\sigma_3\varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + b_{\sigma_3z} \bar{z} + b_{\sigma_3e} \bar{e} \quad (IV.77)$$

$$-\dot{\bar{A}}_z = b_{z\varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + g_{zz} \bar{z} + g_{zp} \bar{\rho} \quad (IV.78)$$

$$-\bar{\dot{A}}_p = g_{pz} \bar{\dot{z}} + g_{pp} \bar{\dot{\rho}} \quad (IV.79)$$

$$-\bar{\dot{A}}_e = g_{ee_1} \dot{\epsilon}_1 + g_{ee} \bar{\dot{e}} \quad (IV.80)$$

D'autre part, à l'état relaxé la vitesse  $\bar{\dot{A}}_z^r = 0$  ; et  $\bar{\dot{A}}_e^r = 0$ . A partir de la relation (IV.78), on trouve pour l'état relaxé, en admettant la constance des coefficients de stabilité thermodynamique dans le domaine d'intégration :

$$-\bar{\dot{A}}_z^r = 0 = b_{ze_1} \dot{\epsilon}_1 + g_{zz} \bar{\dot{z}}^r + g_{zp} \bar{\dot{\rho}}^r \quad (IV.81)$$

la relation (IV.78) s'exprime alors par

$$\bar{\dot{A}}_z = -g_{zz} (\bar{\dot{z}} - \bar{\dot{z}}^r) - g_{zp} (\bar{\dot{\rho}} - \bar{\dot{\rho}}^r) \quad (IV.82)$$

Elle donne après intégration

$$\bar{A}_z = -g_{zz} (\bar{z} - \bar{z}^r) - g_{zp} (\bar{\rho} - \bar{\rho}^r) \quad (IV.83)$$

Le même raisonnement peut être appliqué à la relation (IV.80), ce qui conduit à

$$\bar{A}_e = -g_{ee} (\bar{e} - \bar{e}^r) \quad (IV.84)$$

Concernant la cinétique régissant l'évolution des variables internes, on choisit la relation d'Onsager

$$\bar{\dot{z}} = \bar{L}_{zz} \bar{A}_z \Big|_{\rho, \epsilon} \quad (IV.85)$$

avec

$$\bar{A}_z \Big|_{\rho, \epsilon} = \bar{g}_{zz} \bar{\dot{z}} \Big|_{\rho, \epsilon} \quad (IV.86)$$

$$\bar{A}_z \Big|_{\rho, \epsilon} = -\bar{g}_{zz} (\bar{z} - \bar{z}^r) \Big|_{\rho, \epsilon}$$

soit

$$\bar{\dot{z}} = -\bar{L}_{zz} \bar{g}_{zz} (\bar{z} - \bar{z}^r) \Big|_{\rho, \epsilon} = -\frac{\bar{z} - \bar{z}^r}{\tau_z^r} \quad (IV.87)$$

La même démarche est adoptée pour  $\bar{e}$ , et on obtient

$$\bar{\dot{e}} = -\tau_e^r (\bar{e} - \bar{e}^r) \quad (IV.88)$$

On admet maintenant, que la relaxation des modes liés à l'endommagement s'opère pendant la même durée que les modes de nature viscoélastique,

$$\tau^r = \tau_e^r = \tau_z^r .$$

Ceci peut être corroboré par les observations qui révèlent l'apparition de l'endommagement dès les premiers stades de la déformation non-élastique.

A l'état relaxé l'évolution de (IV.75) devient :

$$\dot{\sigma}_1^r = a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + b_{\varepsilon_1 z} \bar{z}^r + b_{\varepsilon_1 e} \bar{e}^r \quad (IV.89)$$

Par soustraction de (IV.75) et (IV.89)

$$\dot{\sigma}_1 - \dot{\sigma}_1^r = b_{\varepsilon_1 z} (\bar{z} - \bar{z}^r) + b_{\varepsilon_1 e} (\bar{e} - \bar{e}^r) \quad (IV.90)$$

et intégration, on obtient

$$\sigma_1 - \sigma_1^r = b_{\varepsilon_1 z} (\bar{z} - \bar{z}^r) + b_{\varepsilon_1 e} (\bar{e} - \bar{e}^r). \quad (IV.91)$$

En combinant les équations (IV.87) et (IV.88) dans (IV.75) avec (IV.91), on trouve finalement l'évolution de la contrainte

$$\dot{\sigma}_1 = a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 - \tau^{r-1} (\sigma_1 - \sigma_1^r) \quad (IV.92)$$

L'équation (IV.78) nous permet de trouver l'évolution de la variable interne de nature viscoélastique ( $\bar{z}$ )

$$\bar{z} = -g_{zz}^{-1} b_{z\varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 - g_{zz}^{-1} g_{zp} \bar{p} - g_{zz}^{-1} \bar{A}_z, \quad (IV.93)$$

que l'on peut introduire dans (IV.75) :

$$\dot{\sigma}_1 = (a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1} - b_{\varepsilon_1 z} g_{zz}^{-1} b_{z\varepsilon_1}) \dot{\varepsilon}_1 - b_{\varepsilon_1 z} g_{zz}^{-1} g_{zp} \bar{p} - b_{\varepsilon_1 z} g_{zz}^{-1} \bar{A}_z + b_{\varepsilon_1 e} \dot{e} \quad (IV.94)$$

Cette équation nous servira de point de départ pour déterminer l'évolution de l'état relaxé. En effet, nous considérerons que l'état relaxé observé expérimentalement est atteint lorsque les vitesses d'affinité des processus de nature viscoélastique et d'endommagement ( $\bar{A}_z$  et  $\bar{A}_e$ ) s'annulent (système isoaffin vis-à-vis des évolutions microstructurales). Ceci prend en compte l'hypothèse selon laquelle l'échelle de temps d'évolution de ce type de processus est compatible avec l'échelle de temps d'une expérience de relaxation, les processus  $\bar{p}$  pouvant encore évoluer à l'état relaxé. L'annulation des autres vitesses d'affinités ( $\bar{A}_p$ ) signifierait que la stationnarité thermodynamique globale est atteinte. Si, de plus,  $\bar{A}_z$ ,  $\bar{A}_e$  et  $\bar{A}_p$  sont toutes nulles, alors l'équilibre thermodynamique global est atteint.

L'évolution de la contrainte à l'état relaxé devient :

$$\dot{\sigma}_1^r = (a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1} - b_{\varepsilon_1 z} g_{zz}^{-1} b_{z\varepsilon_1}) \dot{\varepsilon}_1 - b_{\varepsilon_1 z} g_{zz}^{-1} g_{zp} \bar{p}^r + b_{\varepsilon_1 e} \bar{e}^r \quad (IV.95)$$

or l'équation (IV.80) nous permet également d'écrire :

$$-\dot{A}_e^r = -A_e^r = 0 = b_{ee\varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 + g_{ee} \dot{e}^r \quad (IV.96)$$

d'où

$$\bar{e}^r = -g_{ee}^{-1} b_{ee\varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 \quad (IV.97)$$

En injectant la relation (IV.97) dans (IV.95) on obtient

$$\dot{\sigma}_1^r = (a_{\varepsilon_1\varepsilon_1} - b_{\varepsilon_1z} g_{zz}^{-1} b_{z\varepsilon_1} - b_{\varepsilon_1e} g_{ee}^{-1} b_{e\varepsilon_1}) \dot{\varepsilon}_1 - b_{\varepsilon_1z} g_{zz}^{-1} g_{zp} \bar{\rho}^r \quad (\text{IV.98})$$

Cette dernière relation est très importante, elle fait intervenir une partie instantanée régie par un module  $a_{\varepsilon_1\varepsilon_1}$  affecté par l'histoire et notamment par l'endommagement, puisqu'il s'écrit  $(a_{\varepsilon_1\varepsilon_1} - b_{\varepsilon_1z} g_{zz}^{-1} b_{z\varepsilon_1} - b_{\varepsilon_1e} g_{ee}^{-1} b_{e\varepsilon_1})$ . On considérera que cette expression représente un module relaxé effectif  $a_{\varepsilon_1\varepsilon_1}^{r,\text{eff}}$  pouvant se mettre sous la forme condensée

$$a_{\varepsilon_1\varepsilon_1}^{r,\text{eff}} = a_{\varepsilon_1\varepsilon_1}^r (1 - D_{11}) \quad (\text{IV.99})$$

$$\text{avec } a_{\varepsilon_1\varepsilon_1}^r = (a_{\varepsilon_1\varepsilon_1} - b_{\varepsilon_1z} g_{zz}^{-1} b_{z\varepsilon_1}) \quad (\text{IV.100})$$

$$\text{et } a_{\varepsilon_1\varepsilon_1}^r D_{11} = b_{\varepsilon_1e} g_{ee}^{-1} b_{e\varepsilon_1} \quad (\text{IV.101})$$

$D_{11}$  a le statut d'une variable d'évolution de l'endommagement (mesuré dans la direction 1 sous sollicitation dans la même direction), dès lors que les coefficients de stabilité thermodynamique dépendent de la sollicitation.

L'évolution de la contrainte à l'état relaxé peut s'écrire sous la forme plus explicite

$$\dot{\sigma}_1^r = a_{\varepsilon_1\varepsilon_1}^{r,\text{eff}} \dot{\varepsilon}_1 - b_{\varepsilon_1z} g_{zz}^{-1} g_{zp} \bar{\rho}^r \quad (\text{IV.102})$$

de même pour la contrainte décrivant l'équilibre thermodynamique

$$\dot{\sigma}_1^{\text{eq}} = a_{\varepsilon_1\varepsilon_1}^{r,\text{eff}} \dot{\varepsilon}_1 - b_{\varepsilon_1z} g_{zz}^{-1} g_{zp} \bar{\rho}^{\text{eq}} \quad (\text{IV.103})$$

La différence entre ces deux dernières expressions puis leur intégration nous donne :

$$\sigma_1^r - \sigma_1^{\text{eq}} = -b_{\varepsilon_1z} g_{zz}^{-1} g_{zp} (\bar{\rho}^r - \bar{\rho}^{\text{eq}}). \quad (\text{IV.104})$$

Nous pouvons utiliser l'hypothèse cinétique

$$\bar{\rho}^r = L_{\rho\rho} \bar{A}_\rho^r \quad (\text{IV.105})$$

et, par ailleurs, la loi (IV.79), écrite pour l'état relaxé vis à vis de  $z$  et  $e$  ( $\bar{A}_z = \bar{A}_e = 0$ )

$$-\bar{A}_\rho^r = g_{\rho z} \bar{z}^r + g_{\rho\rho} \bar{\rho}^r \quad (\text{IV.106})$$

et l'état globalement isoaffin ( $\bar{A}_z = \bar{A}_e = \bar{A}_\rho = 0$ )

$$-\bar{A}_\rho^{\text{eq}} = 0 = g_{\rho z} \bar{z}^r + g_{\rho\rho} \bar{\rho}^{\text{eq}} \quad (\text{IV.107})$$

permet d'obtenir la relation suivante

$$-\bar{A}_\rho^r = -g_{\rho\rho} (\bar{\rho}^r - \bar{\rho}^{\text{eq}}) \quad (\text{IV.108})$$

qui devient après intégration

$$-\bar{A}_\rho^r = -g_{\rho\rho} (\bar{\rho}^r - \bar{\rho}^{\text{eq}}). \quad (\text{IV.109})$$

En remplaçant l'équation (IV.109) dans l'équation (IV.105) on trouve la relation cinétique

$$\bar{\rho}^r = -\tau^{\text{eq}^{-1}} (\bar{\rho}^r - \bar{\rho}^{\text{eq}}) \quad (\text{IV.110})$$

qui sera incorporée dans l'équation (IV.102), en tenant compte également de (IV.104), permettent d'obtenir une loi d'évolution de l'état relaxé :

$$\dot{\sigma}_1^r = \mathbf{a}_{\varepsilon_1 \varepsilon_1}^{\text{r,eff}} \dot{\varepsilon}_1 - \tau^{\text{eq}^{-1}} (\sigma_1^r - \sigma_1^{\text{eq}}) \quad (\text{IV.111})$$

Nous retrouvons ainsi la structure du modèle proposé par M'RABET. Nous arrivons maintenant à la dernière phase de la modélisation. Dans cette partie, nous allons montrer comment il est possible de rendre compte de la variation de volume d'un matériau sous une sollicitation uniaxiale à déformation imposée. Ce dernier objectif apporte une dimension supplémentaire par rapport aux modélisations réalisées par M'RABET sur le même matériau en introduisant de fait la spécificité tensorielle des variables mécaniques.

Pour exprimer la réponse  $\dot{\varepsilon}_2$  nous partons de l'équation (IV.76), et de la combinaison avec les équations (IV.78), (IV.79) et (IV.80), et obtenons

$$\dot{\varepsilon}_2 = (\mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1} - \mathbf{b}_{\sigma_2 z} \mathbf{g}_{zz}^{-1} \mathbf{b}_{z \varepsilon_1} - \mathbf{b}_{\sigma_2 e} \mathbf{g}_{ee}^{-1} \mathbf{b}_{e \varepsilon_1}) \dot{\varepsilon}_1 - \mathbf{b}_{\sigma_2 z} \mathbf{g}_{zz}^{-1} \mathbf{g}_{z \rho} \bar{\rho} - \mathbf{b}_{\sigma_2 z} \mathbf{g}_{zz}^{-1} \bar{\dot{A}}_z - \mathbf{b}_{\sigma_2 e} \mathbf{g}_{ee}^{-1} \bar{\dot{A}}_e \quad (\text{IV.112})$$

La variation de volume pendant la relaxation est très faible, elle peut être située selon la littérature entre  $10^{-4}$  et  $10^{-6}$  [Del 95]. Nous supposons donc que pendant la relaxation les déformations transversales n'évoluent pas.

Revenons à nouveau à l'état relaxé pour lequel,  $-\bar{\dot{A}}_z = -\bar{\dot{A}}_e = 0$ , nous obtenons :

$$\dot{\varepsilon}_2 = \underbrace{(\mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1} - \mathbf{b}_{\sigma_2 z} \mathbf{g}_{zz}^{-1} \mathbf{b}_{z \varepsilon_1} - \mathbf{b}_{\sigma_2 e} \mathbf{g}_{ee}^{-1} \mathbf{b}_{e \varepsilon_1})}_{\equiv \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1}^{\text{r,eff}}} \dot{\varepsilon}_1 - \mathbf{b}_{\sigma_2 z} \mathbf{g}_{zz}^{-1} \mathbf{g}_{z \rho} \bar{\rho}^r \quad (\text{IV.113})$$

avec

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1}^r &= \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1} - \mathbf{b}_{\sigma_2 z} \mathbf{g}_{zz}^{-1} \mathbf{b}_{z \varepsilon_1} \\ \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1}^r D_{21} &= \mathbf{b}_{\sigma_2 e} \mathbf{g}_{ee}^{-1} \mathbf{b}_{e \varepsilon_1} \\ \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1}^{\text{r,eff}} &= \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1}^r (1 - D_{21}) \end{aligned} \quad (\text{IV.114})$$

où  $D_{21}$  représente ici une autre variable d'évolution de l'endommagement responsable de l'évolution du coefficient de Poisson dans la direction 2 par rapport la direction 1. L'évolution de la réponse en déformation transverse,  $\dot{\varepsilon}_2$ , peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\dot{\varepsilon}_2 = \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1}^{\text{r,eff}} \dot{\varepsilon}_1 - \mathbf{b}_{\sigma_2 z} \mathbf{g}_{zz}^{-1} \mathbf{g}_{z \rho} \bar{\rho}^r, \quad (\text{IV.115})$$

Les équations (IV.104) et (IV.110) nous conduisent à :

$$\mathbf{b}_{\varepsilon_1 z} \mathbf{g}_{zz}^{-1} \mathbf{g}_{zp} \bar{\rho}^r = \tau^{\text{eq}^{-1}} (\sigma_1^r - \sigma_1^{\text{eq}}) \quad (\text{IV.116})$$

qui nous donne

$$\dot{\varepsilon}_2 = \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1}^{r, \text{eff}} \dot{\varepsilon}_1 - \Lambda_{\sigma_2 \varepsilon_1} \frac{(\sigma_1^r - \sigma_1^{\text{eq}})}{\tau^{\text{eq}}} \quad (\text{IV.117})$$

Pour  $\dot{\varepsilon}_3$  on obtient de la même manière

$$\dot{\varepsilon}_3 = \mathbf{a}_{\sigma_3 \varepsilon_1}^{r, \text{eff}} \dot{\varepsilon}_1 - \Lambda_{\sigma_3 \varepsilon_1} \frac{(\sigma_1^r - \sigma_1^{\text{eq}})}{\tau^{\text{eq}}}, \quad (\text{IV.118})$$

avec

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{\sigma_3 \varepsilon_1}^r &= \mathbf{a}_{\sigma_3 \varepsilon_1} - \mathbf{b}_{\sigma_3 z} \mathbf{g}_{zz}^{-1} \mathbf{b}_{z \varepsilon_1}, \\ \mathbf{a}_{\sigma_3 \varepsilon_1}^r D_{31} &= \mathbf{b}_{\sigma_3 e} \mathbf{g}_{ee}^{-1} \mathbf{b}_{e \varepsilon_1}, \\ \mathbf{a}_{\sigma_3 \varepsilon_1}^{r, \text{eff}} &= \mathbf{a}_{\sigma_3 \varepsilon_1}^r (1 - D_{31}), \end{aligned} \quad (\text{VI.119})$$

où  $D_{31}$  représente une variable d'évolution de l'endommagement responsable de l'évolution du coefficient de Poisson dans la direction 3 par rapport la direction 1.

Nous venons donc de préciser la nature tridimensionnelle (voire tensorielle d'ordre 4) de la variable d'endommagement  $D$ , à partir des coefficients de la matrice de stabilité de Tisza.

$$\begin{aligned} D_{11} &= \mathbf{a}_{\varepsilon_1 \varepsilon_1}^{r-1} (\mathbf{b}_{\varepsilon_1 e} \mathbf{g}_{ee}^{-1} \mathbf{b}_{e \varepsilon_1}) \\ D_{21} &= \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1}^{r-1} (\mathbf{b}_{\sigma_2 e} \mathbf{g}_{ee}^{-1} \mathbf{b}_{e \varepsilon_1}) \\ D_{31} &= \mathbf{a}_{\sigma_3 \varepsilon_1}^{r-1} (\mathbf{b}_{\sigma_3 e} \mathbf{g}_{ee}^{-1} \mathbf{b}_{e \varepsilon_1}) \end{aligned} \quad (\text{VI.120})$$

*In fine*, nous arrivons à une formulation des lois constitutives qui permet de satisfaire les objectifs que nous nous sommes fixés :

$$\dot{\sigma}_1 = \sum_{j=1}^N \dot{\sigma}_1^j = \mathbf{a}_{\varepsilon_1 \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \frac{(\sigma_1^j - \sigma_1^{j,r})}{\tau_j^r} \quad (\text{IV.121})$$

$$\dot{\varepsilon}_2 = \sum_{j=1}^N \dot{\varepsilon}_2^j = \mathbf{a}_{\sigma_2 \varepsilon_1}^{r, \text{eff}} \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \Lambda_{\sigma_2 \varepsilon_1} \frac{(\sigma_1^{j,r} - \sigma_1^{j, \text{eq}})}{\tau_j^{\text{eq}}} \quad (\text{IV.122})$$

$$\dot{\varepsilon}_3 = \sum_{j=1}^N \dot{\varepsilon}_3^j = \mathbf{a}_{\sigma_3 \varepsilon_1}^{r, \text{eff}} \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \Lambda_{\sigma_3 \varepsilon_1} \frac{(\sigma_1^{j,r} - \sigma_1^{j, \text{eq}})}{\tau_j^{\text{eq}}} \quad (\text{IV.123})$$

complétés par

$$\dot{\sigma}_1^r = \sum_{j=1}^N \dot{\sigma}_1^{j,r} = a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \frac{(\sigma_1^{j,r} - \sigma_1^{j,eq})}{\tau_j^{eq}} \quad (IV.124)$$

pour ce qui touche à la contrainte relaxée. Il nous est maintenant indispensable de donner une lecture de mécanicien des matériaux aux paramètres de couplage  $a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1}$ ,  $a_{\sigma_2 \varepsilon_1}^{r,eff}$ ,  $a_{\sigma_3 \varepsilon_1}^{r,eff}$ , et  $a_{\sigma_3 \varepsilon_1}^{r,eff}$ , et de les évaluer quantitativement.

Pour ce faire, nous nous référons au cas de l'élasticité pure, où la partie dissipative est nulle  $\sum_{j=1}^N \frac{(\sigma_1^j - \sigma_1^{j,r})}{\tau_j^r}$  et  $\sum_{j=1}^N \frac{(\sigma_1^{j,r} - \sigma_1^{j,eq})}{\tau_j^{eq}} \cong 0$ . Dans ce cas, les conditions ci-dessous

doivent être vérifiées, et nous procédons par identification :

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_1 &= a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1} \dot{\varepsilon}_1 \Rightarrow a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1} = E_1^u \\ \dot{\varepsilon}_2 &= a_{\sigma_2 \varepsilon_1}^{r,eff} \dot{\varepsilon}_1 \Rightarrow a_{\sigma_2 \varepsilon_1}^{r,eff} = -v_{12}^{r,eff} \\ \dot{\varepsilon}_3 &= a_{\sigma_3 \varepsilon_1}^{r,eff} \dot{\varepsilon}_1 \Rightarrow a_{\sigma_3 \varepsilon_1}^{r,eff} = -v_{13}^{r,eff} \\ \dot{\sigma}_1^r &= a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1}^{r,eff} \dot{\varepsilon}_1 \Rightarrow a_{\varepsilon_1 \varepsilon_1}^{r,eff} = E_1^{r,eff} \end{aligned} \quad (IV.125)$$

Il ne nous reste plus désormais qu'à identifier les coefficient de couplage  $\Lambda_{\sigma_2 \varepsilon_1}$  et  $\Lambda_{\sigma_3 \varepsilon_1}$ .

Ce problème est épineux, mais après avoir observé que l'unité de ces coefficients est l'inverse de celle du module d'élasticité, et en remarquant qu'ils se rapportent à la partie dissipative de l'état relaxé par rapport à l'état d'équilibre, on propose de les relier au module d'élasticité endommagé à l'état relaxé de façon linéaire

$$\begin{aligned} \Lambda_{\sigma_2 \varepsilon_1} &= \frac{\delta_{21}}{E_1^{r,eff}} \\ \Lambda_{\sigma_3 \varepsilon_1} &= \frac{\delta_{31}}{E_1^{r,eff}} \end{aligned} \quad (IV.126)$$

où  $\delta_{21}$  et  $\delta_{31}$  sont constantes à identifier.

En définitive, les lois constitutives retenues pour décrire nos expériences de traction uniaxiale avec mesure de déformation volumique à déformation imposée prennent la forme :

$$\dot{\sigma}_1 = E_1^u \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \frac{(\sigma_1^j - \sigma_1^{j,r})}{\tau_j^{r}} \quad (IV.127)$$

$$\dot{\varepsilon}_2 = -v_{12}^{r,eff} \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \frac{\delta_{21}}{E_1^{r,eff}} \frac{(\sigma_1^{j,r} - \sigma_1^{j,eq})}{\tau_j^{eq}} \quad (IV.128)$$

$$\dot{\varepsilon}_3 = -v_{13}^{r,eff} \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \frac{\delta_{31}}{E_1^{r,eff}} \frac{(\sigma_1^{j,r} - \sigma_1^{j,eq})}{\tau_j^{eq}} \quad (IV.129)$$

$$\text{tr} \underline{\dot{\epsilon}} = \dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2 + \dot{\epsilon}_3 \quad (\text{IV.130})$$

$$\text{Avec } \dot{\sigma}_1^r = E_1^{r,\text{eff}} \dot{\epsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \frac{(\sigma_1^{j,r} - \sigma_1^{j,\text{eq}})}{\tau^{j,\text{eq}}} \quad (\text{IV.131})$$

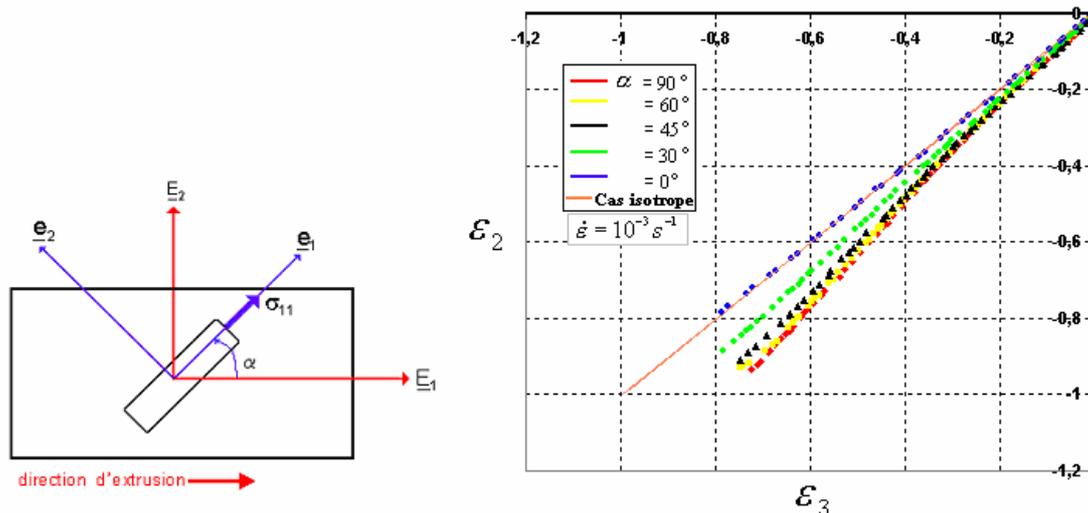
où  $E_1^u$  est le module d'élasticité instantané, (élasticité non relaxé),  $\nu_{12}^{r,\text{eff}}$  et  $\nu_{13}^{r,\text{eff}}$ , sont les coefficients de Poisson endommagé à l'état relaxé, et  $E_1^{r,\text{eff}}$  le module d'élasticité endommagé à l'état relaxé.

### IV.5.1 Prise en compte des effets d'anisotropie

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III en fonction de l'orientation des éprouvettes dans la plaque extrudé, montrent une nette dépendance du comportement du matériau en fonction de la direction de sollicitation. Par commodité, nous sommes amenés à définir un coefficient d'anisotropie, afin de décrire l'évolution de cette anisotropie plastique induite au cours de la déformation. Comme pour le coefficient de Lankford, très utilisé dans le domaine du formage des tôles, nous adopterons la définition suivante :

$$\chi(\alpha) = \frac{\epsilon_2^{\text{pl}}}{\epsilon_3^{\text{pl}}}, \quad \text{avec } \chi(\alpha) = 1 \text{ dans le cas isotrope} \quad (\text{IV.132})$$

où  $\chi(\alpha)$  sera, en première approximation, considéré indépendant de la déformation. En effet, la figure IV.17 montre des évolutions quasi linéaires des déformations  $\epsilon_2$  et  $\epsilon_3$ , en fonction de la direction de prélèvement  $\alpha$ .



**Fig. IV.17. Mise en évidence de l'anisotropie par le biais des déformations transversales  $\epsilon_2$  et  $\epsilon_3$ .**

Sachant que les composantes élastiques des déformations sont très faibles par rapport aux déformations totales; on obtient également

$$\frac{\dot{\varepsilon}_3}{\dot{\varepsilon}_2} = \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} \approx \chi(\alpha) \quad (\text{IV.133})$$

Dans le cas d'une variation de volume d'un matériau isotrope transverse nous avons :  $\dot{\varepsilon}_2 = \dot{\varepsilon}_3$  et  $v_{12}^{r,\text{eff}} = v_{13}^{r,\text{eff}}$ , et la déformation volumique peut alors s'écrire

$$\text{tr} \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} = \dot{\varepsilon}_1 + 2\dot{\varepsilon}_2 \quad (\text{IV.134})$$

et dans le cas anisotrope :

$$\text{tr} \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} = \dot{\varepsilon}_1 + (1 + \chi(\alpha))\dot{\varepsilon}_2, \quad (\text{IV.135}).$$

Le modèle ainsi construit, (équations IV.127 à IV.131), ne permet pas encore la comparaison avec les résultats expérimentaux. Il nous faut, en effet, donner plus de sens physique à l'expression de la contrainte d'équilibre, à celle de la contrainte à l'état relaxé, et au spectre de relaxation. Ce travail fondamental ne peut être court-circuité, nous devons prendre en compte les spécificités du matériau dont nous avons esquissé les grandes lignes dans le chapitre I.

### IV.5.2 Modélisation de l'état d'équilibre

La contrainte à l'équilibre  $\sigma_1^{\text{eq}}$  (employée sous la forme modale  $\sigma_1^{\text{eq}} = \sum_{j=1}^N \sigma_1^{j,\text{eq}}$  dans les équations IV.127 à 131), est supposée traduire un état thermodynamique réversible. Nous choisissons donc le potentiel de HELMHOLTZ,  $F^{\text{eq}}(T, \varepsilon)$ , pour décrire cet état en fonction de la température et de la déformation. Il est défini par transformation de LEGENDRE de l'énergie interne  $E^{\text{eq}}(s, \varepsilon)$  :

$$F^{\text{eq}} = E^{\text{eq}} - Ts^{\text{eq}} \quad (\text{IV.136})$$

et donne par dérivation à température constante

$$\left( \frac{\partial F^{\text{eq}}}{\partial \varepsilon} \right)_T = \left( \frac{\partial E^{\text{eq}}}{\partial \varepsilon} \right)_T - T \left( \frac{\partial s^{\text{eq}}}{\partial \varepsilon} \right)_T \quad (\text{IV.137})$$

Soit

$$\sigma^{\text{eq}} = \sigma_E^{\text{eq}} + \sigma_s^{\text{eq}}, \quad (\text{IV.138})$$

autrement dit nous avons deux contributions physiques à l'élasticité gouvernées respectivement par l'énergie de liaison  $\sigma_E^{\text{eq}}$  et par les réorganisations configurationnelles  $\sigma_s^{\text{eq}}$ .

Pour les métaux et les polymères sous leur transition vitreuse, le terme énergétique prédomine largement,  $\sigma_E^{\text{eq}} \gg \sigma_s^{\text{eq}}$ . En revanche, dans le cas des caoutchoucs, c'est le contraire qui se produit,  $\sigma_s^{\text{eq}} \gg \sigma_E^{\text{eq}}$ . Lorsque l'on peut négliger  $\sigma_E^{\text{eq}}$ , le processus

de déformation est purement entropique, on parle alors d'une contrainte entropique, liée aux changements de configuration à l'échelle atomique ou moléculaire.

La composante de la contrainte  $\sigma_s^{eq}$  peut être modélisée à partir de deux itinéraires empruntés pour décrire le comportement mécanique des élastomères : (i) les approches statiques reposant sur la structure macromoléculaire du matériau étudié et (ii) les lois phénoménologiques (par exemple de type MOONEY-RIVLIN).

Bien que notre matériau soit un polymère semi-cristallin, dont la phase cristalline est prépondérante, son comportement macroscopique est fortement influencé par la viscoélasticité de la phase amorphe. Cela est typique du PEHD, où la phase amorphe à  $T > T_g$  se trouve dans un état caoutchoutique, et où l'on considère que les effets entropiques sont déterminants pour un état de déstructuration donné de la phase cristalline. Nous choisirons donc d'approcher  $\sigma_s^{eq}$  en utilisant des théories statistiques des réseaux des chaînes macromoléculaires décrivant l'élasticité caoutchoutique (cf ANNEXE C).

Pour simplifier sa description, nous considérerons que le polymère semi-cristallin est représenté sous forme d'un réseau tridimensionnel de phase caoutchoutique, dans lequel les nœuds de réticulation associés aux blocs cristallins se déplacent de façon affine, c'est-à-dire de façon analogue à ce qui se produit à l'échelle macroscopique de l'éprouvette. Plusieurs topologies ont été proposées dans la littérature pour décrire ce type de réseau. Le modèle classique de WANG et GUTH (d'après [Haud 95]), considère des mailles élémentaires cubiques à trois sous-chaînes par nœud. ARRUDA et BOYCE [Aru 93] ont d'ailleurs critiqué ce modèle qui conduit à une surestimation du durcissement observé expérimentalement dans le cas des élastomères. Ils ont alors suggéré d'adopter une maille à huit sous-chaînes équivalentes, plus proche de la répartition aléatoire de chaînes du matériau réel. WU et VAN DER GIESSEN [Wu 92] ont quant à eux, proposé un réseau idéal constitué d'une infinité de sous-chaînes interdépendantes, réparties de façon aléatoire. L'avantage de ce dernier modèle est de ne privilégier aucune direction spatiale.

Dans la présente étude nous avons retenu la structure du modèle à 8 chaînes proposé par ARRUDA et BOYCE. La contrainte entropique à l'équilibre,  $\sigma_s^{eq}$ , est exprimée, en déformation finie, par les composantes principales suivantes

$$\sigma_i^{eq} - \sigma_j^{eq} = \frac{Nk_B T}{3\lambda_c} n^{0.5} (\lambda_i^2 - \lambda_j^2) \ell^{-1} \left( \frac{\lambda_c}{n^{0.5}} \right)$$

$$i, j=1, 2, 3 \quad (IV.139)$$

$$\lambda_c = \sqrt{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)/3}$$

$$\ell(x) = \coth(x) - 1/x, \quad \text{fonction de Langevin}$$

où  $\lambda_i = \frac{l_i}{l}$  est l'extension dans la direction principale  $i$  et où  $N$  désigne la densité de chaînes dans le réseau, régissant le module de cisaillement  $G = Nk_B T$  en petites déformations. Le terme  $n$  représente le nombre de segments par chaîne contrôlant le comportement en grandes déformations, jusqu'à l'extensibilité extrême du réseau. Dans le cas d'une sollicitation uniaxiale (traction, compression), l'évolution de cette contrainte obéit à l'expression suivante

$$\begin{aligned}\sigma_1^{\text{eq}} &= \frac{Nk_B T}{3\lambda_c} n^{0.5} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \ell^{-1} \left( \frac{\lambda_c}{n^{0.5}} \right) \\ \sigma_2^{\text{eq}} &= 0 \\ \sigma_3^{\text{eq}} &= 0 \\ \lambda_1 &= \exp(\varepsilon_1) \\ \lambda_2 &= \exp(-\varepsilon_1/2) = 1/\sqrt{\lambda_1} \\ \lambda_c &= \sqrt{\lambda_1^2 + 2\lambda_1^2/3}\end{aligned}\tag{IV.140}$$

En ce qui concerne la fonction de LANGEVIN inverse,  $\ell^{-1}(\lambda_c / n^{0.5})$ , nous choisirons l'approximation de Padé (valable dans un domaine précis), permettant de développer plus facilement cette fonction, [Coh 91] [Per 99] :  $\ell^{-1}(x) \approx x \frac{3-x^2}{1-x^2}$ .

Rappelons que la contrainte de nature enthalpique  $\sigma_E^{\text{eq}}$ , est supposée négligeable dans le cas du PEHD, ce qui sous-entend que les énergies de liaisons chimiques entre chaînes macromoléculaires sont faibles (ce qui n'est pas le cas des liaisons covalentes intramoléculeaires) et n'ont, par conséquence, quasiment pas d'effet sur la contrainte macroscopique d'écoulement,  $\sigma_E^{\text{eq}} \approx 0$ .

La souplesse du modèle de ARRUDA et BOYCE, réside dans la possibilité de reproduire le durcissement induit par étirement et réorientation des chaînes en grandes déformations, en ne faisant intervenir que deux paramètres,  $N$  et  $n$ . Ces deux paramètres doivent permettre de retrouver la forme globale du durcissement hyperélastique, sachant que le deuxième est surtout lié au durcissement en grandes déformations (figure IV.17-a), et que  $N$  a plus d'effet sur le début de ce durcissement hyperélastique (figure IV.17-b). La figure IV.17 illustre l'évolution de la contrainte à l'équilibre en fonction du nombre de segments par chaîne,  $n$ , et en fonction du module de cisaillement  $Nk_B T$ , pour le modèle ARRUDA et BOYCE, et en utilisant l'approximation de Padé.

Plus le nombre de segments est faible plus le durcissement est rapide. On observe aussi que le durcissement croît en fonction du module de cisaillement.

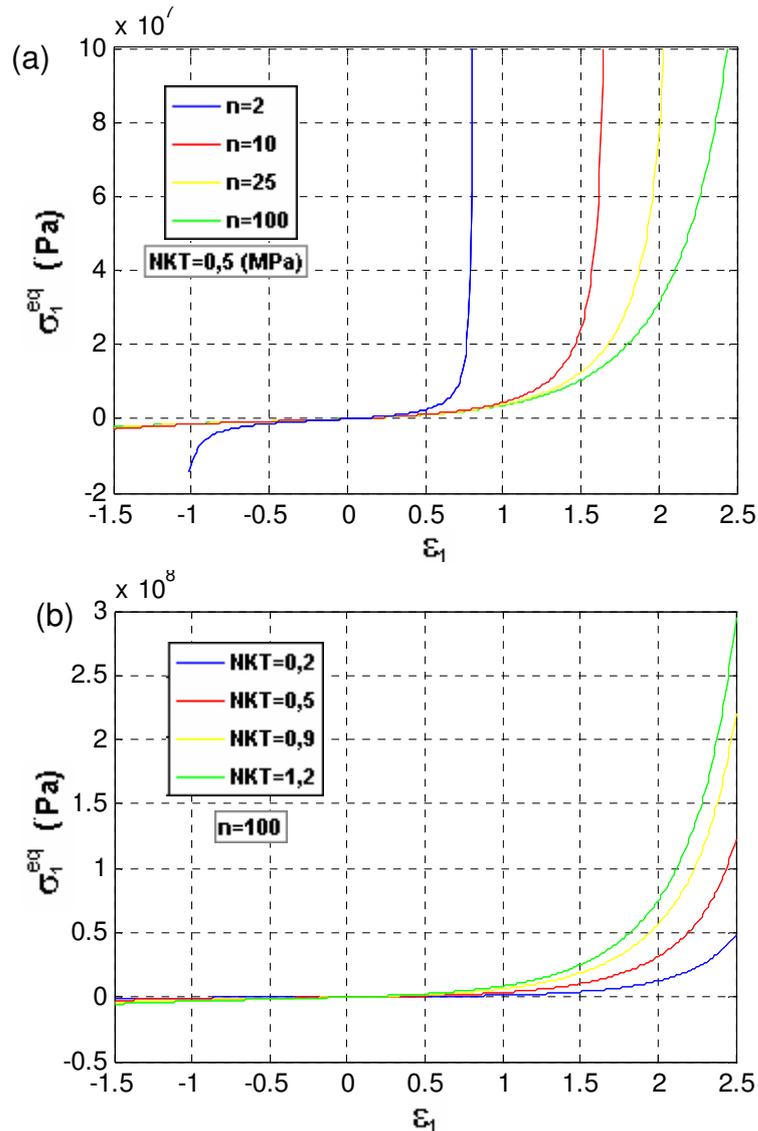


Fig. IV18. Effet du nombre de chaînes par segments, (a), et du module de cisaillement (b) sur la contrainte à l'équilibre d'après le modèle d'ARRUDA et BOYCE et suivant l'approximation de Padé.

### IV.5.3 Modélisation des spectres de relaxation conduisant à l'état relaxé et à l'état d'équilibre thermodynamique vrai

Les nombreux résultats expérimentaux portant sur les polymères semi-cristallins, nous montrent que l'état d'équilibre thermodynamique ne peut être atteint à l'échelle des expériences habituelles (nous faisons allusion notamment aux essais de relaxation). Ce constat nous conduit à l'inégalité  $\tau_j^{eq} \gg \tau_j^f$ .

Nous proposons maintenant de traiter les temps de relaxation  $\tau_j^{eq}$ , selon la théorie de l'état transitoire activé, et de la même façon que nous l'avons fait pour  $\tau_j^f$  (cf. MRABET [Kaï 03]). La figure ci-dessous présente schématiquement la nouvelle

disposition des cols d'activation correspondant au concept d'état d'équilibre vrai. Un col d'activation primaire traduit la transition entre les états instantané et relaxé, un second col rend compte du passage de l'état relaxé à l'état d'équilibre.

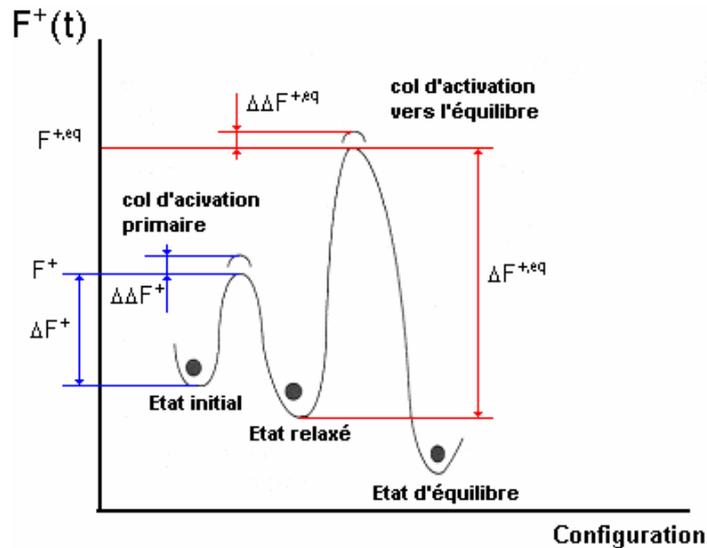
Nous adopterons le même type de formulation concernant l'expression des temps de relaxation en fonction des sollicitations, qu'ils décrivent les conditions d'évolution vers l'état relaxé ou vers l'état d'équilibre. La forme mathématique la plus simple est le produit d'un temps de référence par un facteur de glissement portant un certain nombre de non-linéarités dont celles que nous avons déjà évoquées :

$$\begin{aligned} \tau_j^{eq} &= \tau_j^{ref,eq}(T) a^{eq}(\underline{\gamma}, \bar{z}) \\ \tau_j^r &= \tau_j^{ref,r}(T) a^r(\underline{\gamma}, \bar{z}) \end{aligned} \tag{IV.141}$$

avec les temps de référence

$$\begin{aligned} \tau_j^{ref,eq} &= \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F^{+,eq}}{RT}\right) \\ \tau_j^{ref,r} &= \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F^+}{RT}\right) \end{aligned} \tag{IV.142}$$

associés respectivement à l'état d'équilibre et à l'état relaxé. Les facteurs de glissement  $a^{eq}(\underline{\gamma}, \bar{z})$  et  $a^r(\underline{\gamma}, \bar{z})$  désignent dans le cas le plus général des fonctions héréditaires des différentes variables thermodynamiques et des variables internes.



**Fig. IV.19. Description schématique des niveaux d'énergie et des cols d'activation conduisant à l'état d'équilibre ultime**

Un de nos objectifs est ici de prendre en compte la sensibilité à la vitesse de déformation du matériau, en gardant en mémoire l'indépendance de l'état relaxé vis à vis de cette vitesse de déformation. Pour ce faire, puisque le cadre nous le permet, nous proposons d'introduire un facteur de non-linéarité,  $a_v(\dot{\epsilon}_1)$ , qui interviendra à la

fois sur  $\tau_j^r$  et sur  $\tau_j^{\text{eq}}$  (à la différence de ce qu'a proposé MRABET uniquement pour  $\tau_j^{\text{eq}}$ ). Les formulations non-linéaires que nous avons retenues s'écrivent :

$$\begin{aligned}\tau_j^{\text{eq}} &= \tau_j^{\text{ref,eq}} a_1^{\text{eq}}(\varepsilon_1, z, \rho, e) a_v^{\text{eq}}(\dot{\varepsilon}_1) \\ \tau_j^r &= \tau_j^{\text{ref,r}} a_1^r(\varepsilon_1, z, \rho, e) a_v^r(\dot{\varepsilon}_1)\end{aligned}\quad (\text{IV.143})$$

Pour proposer une forme mathématique aux facteurs de glissement  $a_v^{\text{eq}}(\dot{\varepsilon}_1)$  et  $a_v^r(\dot{\varepsilon}_1)$  nous nous référons aux résultats expérimentaux de ROGUET [Rog 07] et MRABET [Kaï 03] et également à nos propres résultats (chapitre III). Nous constatons que, plus la sollicitation est lente, plus les contraintes observables se rapprochent de l'état relaxé, et plus la sensibilité à la vitesse de déformation diminue. ROGUET a mis en évidence expérimentalement, une vitesse de déformation critique  $\dot{\varepsilon}_0$ , en deçà de laquelle le comportement est insensible à la vitesse. Nous proposons donc d'introduire le terme de non-linéarité  $a_v(\dot{\varepsilon}_1)$  avec la forme :

$$a_v(\dot{\varepsilon}_1) = \left( \frac{\dot{\varepsilon}_0}{|\dot{\varepsilon}_1|} \right)^{1/m} \quad (\text{IV.144})$$

où  $\dot{\varepsilon}_1$  est la vitesse de déformation imposée, et  $m$  un facteur de sensibilité à la vitesse égale 1 lorsque le comportement du matériau est totalement insensible à la vitesse comme dans le cas de l'état relaxé.

Pour les autres facteurs,  $a_1^{\text{eq}}$  et  $a_1^r$ , nous gardons la même forme que celle adoptée dans le modèle de base pour traduire la dépendance du col d'activation vis à vis de l'état de contrainte :

$$\begin{aligned}a_1^{\text{eq}}(\varepsilon_1, z, \rho, e) &= \exp\left(\frac{\Delta\Delta F_j^{+, \text{eq}}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{k_\sigma^{\text{eq}} |\sigma_1^r - \sigma_1^{\text{eq}}|}{RT}\right) \\ a_1^r(\varepsilon_1, z, \rho, e) &= \exp\left(\frac{\Delta\Delta F_j^+}{RT}\right) = \exp\left(\frac{k_\sigma |\sigma_1 - \sigma_1^r|}{RT}\right)\end{aligned}\quad (\text{IV.145})$$

Les spectres qui gouvernent le phénomène de relaxation de l'état instantané à l'état relaxé  $\tau_j^r$  et de l'état relaxé à l'état d'équilibre  $\tau_j^{\text{eq}}$  prennent finalement la forme :

$$\begin{aligned}\tau_j^r &= \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F^+}{RT}\right) \exp\left(\frac{k_\sigma |\sigma_1 - \sigma_1^r|}{RT}\right) \left( \frac{\dot{\varepsilon}_0}{|\dot{\varepsilon}_1|} \right)^{1/m} \\ \tau_j^{\text{eq}} &= \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F^{+, \text{eq}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{k_\sigma^{\text{eq}} |\sigma_1^r - \sigma_1^{\text{eq}}|}{RT}\right) \left( \frac{\dot{\varepsilon}_0}{|\dot{\varepsilon}_1|} \right)^{1/m}\end{aligned}\quad (\text{IV.146})$$

où le facteur de non-linéarité  $k_\sigma$  traduit l'effet de l'écart à l'état relaxé, et correspond au volume d'activation, (i.e. le volume localement impliqué dans les mouvements moléculaires qui évolue avec la déformation, d'autant plus qu'il y a endommagement). Le facteur  $k_\sigma^{\text{eq}}$  rend compte de l'écart à l'état d'équilibre et pourrait correspondre au volume d'activation occupé par les mécanismes de fragmentation / réorientation des blocs de lamelles cristallines.

La modélisation se complique lorsque l'on veut obtenir des lois valables en grandes déformations. En effet, dans ce cas le volume d'activation  $k_\sigma$  doit être évolutif ; nous avons choisi une loi empirique dépendant de la déformation (cumulée) imposée

$$k_\sigma = k_0 \exp(k_1 \varepsilon_1^{k_2}) \quad (\text{IV.147})$$

$k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  sont des paramètres à ajuster. Cette fonction permet de reproduire un durcissement hyperélastique plus important sur la contrainte globale  $\sigma_1$  que sur la contrainte relaxée  $\sigma_1^r$ .

#### IV.5.4 Modélisation de l'évolution des propriétés élastiques en fonction des sollicitations, incluant les effets d'endommagement

En consultant bon nombre de résultats expérimentaux de la littérature touchant au comportement mécanique des polymères (et des matériaux en général), nous avons remarqué que l'endommagement  $y$  est systématiquement associé à une détérioration des propriétés élastiques (classiquement : baisse du module de Young). Mais nous constatons également que les essais ne sont pas toujours conduits en grandes déformations. On peut citer, par exemple, les travaux de Tang et al [Tan 96] que nous avons présentés dans le chapitre I, ainsi que les résultats de LAIARINANDRASANA et al [Lai 03] qui écrivent l'évolution de l'endommagement sous la forme

$$D = D_\infty \left[ 1 - e^{-\frac{\lambda_{\text{max}}^l - 1}{\zeta}} \right] \quad (\text{IV.148})$$

Le terme  $D_\infty$  représente l'endommagement maximale possible ;  $\zeta$  est un paramètre de saturation de l'endommagement et  $\lambda_{\text{max}}^l - 1$  est l'élongation principale maximale subie par le matériau durant l'histoire de sa sollicitation.

Concernant nos résultats sur le PEHD ainsi que nous l'avons présenté au chapitre III, nous constatons que le module d'élasticité apparent diminue d'abord fortement en fonction de la déformation axiale jusqu'à un certain niveau, puis entame une phase de croissance significative qui se développe continûment jusqu'à la rupture. Malgré cette augmentation, la valeur atteinte à rupture ne parvient pas au niveau de départ (observé dès le début de l'essai). Le coefficient de Poisson connaît le même genre d'évolution en fonction de la déformation. Nous en tirons la conclusion que la

définition classique de la variable d'endommagement exprimée en fonction du module d'élasticité apparent, ( $D = 1 - \frac{\tilde{E}}{E}$ ), ne peut convenir dans le cas du PEHD semi-cristallin.

Ce phénomène complexe d'évolution des propriétés élastiques est la conséquence de l'ensemble des mécanismes de déformation et d'endommagement intervenant au sein du matériau, comme nous l'avons évoqué au chapitre I. En effet, en nous appuyant sur ce que nous avons constaté, nous pouvons retenir trois facteurs majeurs pouvant avoir une influence significative sur ces propriétés. Il s'agit de

1. la création et le développement de microcavités ;
2. le changement de morphologie sphérolitique ;
3. la réorientation des chaînes macromoléculaires.

L'endommagement qui se traduit par une diminution du module d'élasticité, n'est perceptible, et probablement opérationnel que lorsque la déformation appliquée franchit un certain seuil. Au delà de ce seuil, une transformation de la morphologie sphérolitique en une structure microfibrillaire se produit progressivement, tout en s'accompagnant d'une réorientation des chaînes composant la phase cristalline. Arrivé à ce stade de transformation, on constate l'apparition et le développement de microcavités dont la forme évolue en fonction de l'état de contrainte effective locale, pour passer d'une configuration isotrope à une géométrie anisotrope, et conduire à leur coalescence. Cette interprétation très succinctement résumée dans le chapitre I, est en accord avec nos observations, et également avec les résultats obtenus de façon concomitante à notre étude, par Norbert RENAULT (Thèse INPL, Soutenance prévue fin 2007) Stéphane ANDRE, et Christophe BARAVIAN, à l'aide d'une technique optique par transmission d'un faisceau laser.

Rappelons que la phase cristalline contient des lamelles qui sont à l'origine du comportement anisotrope. Il a été montré que le module d'élasticité est très élevé dans la direction des chaînes, de l'ordre de 240000 MPa, et très faible dans une direction perpendiculaire, environ 3000 MPa.

Au delà d'une déformation critique située aux alentours de 60%, le module d'élasticité commence à augmenter. Selon les observations microscopiques, le responsable de cette augmentation est l'alignement des blocs et des chaînes dans la direction de sollicitation, ce phénomène étant consécutif aux transformations au sein des sphérolites. En ce qui concerne notre modèle, nous nous intéressons à l'évolution des propriétés élastiques à l'état relaxé, en particulier  $E_1^{r,eff}$  et  $\nu_1^{r,eff}$ .

Sur le plan expérimental, il est extrêmement difficile de réaliser des essais donnant directement accès à ces grandeurs. En fait, cela nécessiterait de travailler sur les boucles d'hystérésis de  $\sigma^f$ , et de réaliser des cycles de charge-décharge-recharge

s'appuyant sur cet état relaxé, à très faible vitesse et grandes déformations. Pour contourner cette difficulté technique, nous nous référons aux résultats expérimentaux de ROGUET et MRABET sur l'état relaxé. Ces travaux nous incitent donc à traiter  $\sigma^r$  comme une réponse en contrainte globale à très faible vitesse ; ce qui nous permet de formuler l'hypothèse selon laquelle les propriétés élastiques relatives à l'état relaxé suivent la même évolution en fonction de la déformation que les propriétés élastiques mesurées via la contrainte ( $\sigma_1$ ) globale (cf. figure 14).

Nous faisons le choix de modéliser de façon empirique les évolutions de  $E_1^{r,eff}$  et de  $v_1^{r,eff}$ , en considérant deux phénomènes physiques antagonistes. Il s'agit d'une première contribution (microcavités) conduisant à la chute des propriétés élastiques et d'une seconde traduisant leur augmentation (effet de réorientation des chaînes).

Pour le second phénomène, nous adopterons le modèle physique de ARRUDA et BOYCE qui fait intervenir le nombre de segments par chaîne et en prend en compte la fonction de LANGEVIN inverse,  $\ell^{-1}(\lambda_c/n^{0.5})$ , puisqu'il s'agit ici de grandes déformations. Nous proposons les expressions :

$$E_1^{r,eff} = E_1^r \left[ 1 - [\alpha_1(1 - \exp(-\beta_1 \varepsilon_1)) - X \ell^{-1}(\frac{\lambda_c}{n^{0.5}})] \right] \quad (IV.149)$$

$$v_1^{r,eff} = v_{12}^r \left[ 1 - [\alpha_{12}(1 - \exp(-\beta_{12} \varepsilon_1)) + \varepsilon_1^2] \right] \quad (IV.150)$$

qui, *in fine*, se présentent sous la forme :

$$E_1^{r,eff} = E_1^r [1 - D_{11}] \quad \text{et} \quad v_1^{r,eff} = v_{12}^r [1 - D_{12}^*] \quad (IV.151)$$

où  $D_{11}$  et  $D_{12}^*$  résultent des deux contributions  $D = D_{cavitation} + D_{orientation}$

et avec  $X = \sqrt{\frac{1}{n^{0.5}} \frac{3n-1}{n-1}}$ , sachant que  $\alpha_1$  représente le niveau de dommage maximal.  $\beta_1$  est également un paramètre caractérisant la saturation du dommage, et les grandeurs  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\alpha_{12}$  et  $\beta_{12}$  sont des paramètres à ajuster.

#### IV.5.5 Bilan du système d'équations retenues dans le cadre du présent modèle

Nous proposons maintenant d'établir le bilan du système d'équations que nous avons résolu numériquement, en vue de simuler la réponse à différents trajets de chargement, dont les principaux résultats expérimentaux ont été rassemblés au chapitre III. Nous regroupons les équations en fonction de la catégorie physique à laquelle elles sont rattachées :

**différents aspects de la réponse du matériau sous sollicitation imposée**

$$\dot{\sigma}_1 = \sum_{j=1}^N \dot{\sigma}_1^j = E_1^u \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \frac{(\sigma_1^j - P_j^0 \sigma_1^{j,r})}{\tau_j^r} \quad (\text{IV.152})$$

$$\dot{\varepsilon}_2 = \sum_{j=1}^N \dot{\varepsilon}_2^j = -v_{12}^{r,\text{eff}} \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \frac{\delta_{12}}{E_1^{r,\text{eff}}} \frac{(\sigma_1^{j,r} - P_j^r \sigma_1^{j,\text{eq}})}{\tau_j^{\text{eq}}} \quad (\text{IV.153})$$

$$\dot{\varepsilon}_3 = \chi \dot{\varepsilon}_2 \quad (\text{IV.154})$$

**évolution de l'état relaxé et des temps de relaxation qui y conduisent**

$$\dot{\sigma}_1^r = \sum_{j=1}^N \dot{\sigma}_1^{j,r} = E_1^{r,\text{eff}} \dot{\varepsilon}_1 - \sum_{j=1}^N \frac{(\sigma_1^{j,r} - P_j^r \sigma_1^{j,\text{eq}})}{\tau_j^{\text{eq}}} \quad (\text{IV.155})$$

$$\tau_j^r = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F^+}{RT}\right) \exp\left(-\frac{k_\sigma |\sigma_1 - \sigma_1^r|}{RT}\right) \left(\frac{\dot{\varepsilon}_0}{|\dot{\varepsilon}_1|}\right)^{1/m} \quad (\text{IV.156})$$

$$k_\sigma = k_0 \exp(k_1 \varepsilon_1^{k_2})$$

$$P_j^0 = B \sqrt{\tau_j^r} \quad \text{avec } B = \frac{1}{\sum_{j=1}^N \sqrt{\tau_j^r}}$$

**évolution de l'état d'équilibre et des temps de relaxation qui y conduisent**

$$\sigma_1^{\text{eq}} = \frac{Nk_B T}{3\lambda_c} n^{0.5} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \ell^{-1} \left( \frac{\lambda_c}{n^{0.5}} \right) \quad (\text{IV.157})$$

$$\lambda_1 = \exp(\varepsilon_1)$$

$$\lambda_2 = \exp(-\varepsilon_1/2) = 1/\sqrt{\lambda_1}$$

$$\lambda_c = \sqrt{\lambda_1^2 + 2\lambda_1^2/3}$$

$$\tau_j^{\text{eq}} = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta F^{+, \text{eq}}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{k_\sigma^{\text{eq}} |\sigma_1^r - \sigma_1^{\text{eq}}|}{RT}\right) \frac{\dot{\varepsilon}_0}{|\dot{\varepsilon}_1|} \quad (\text{IV.158})$$

$$P_j^r = B \sqrt{\tau_j^{\text{eq}}} \quad \text{avec } B = \frac{1}{\sum_{j=1}^N \sqrt{\tau_j^{\text{eq}}}}$$

### évolution des caractéristiques élastiques intégrant les transformations microstructurales et l'endommagement

$$E_1^{r,eff} = E_1^r \left[ 1 - [\alpha_1(1 - \exp(-\beta_1 \varepsilon_1)) - X \ell^{-1}(\frac{\lambda_c}{n^{0.5}})] \right] \quad (IV.159)$$

$$v_1^{r,eff} = v_{12}^r [1 - [\alpha_{12}(1 - \exp(-\beta_{12} \varepsilon_1)) + \varepsilon_1^2]]$$

### évolution de la déformation volumique (ou variation de volume)

on distingue le cas isotrope :  $\text{tr} \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} = \dot{\varepsilon}_1 + 2\dot{\varepsilon}_2$  (IV.160)

du cas anisotrope :  $\text{tr} \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} = \dot{\varepsilon}_1 + (1 + \chi) \dot{\varepsilon}_2$  (IV.161)

### paramètres du modèle :

$E_1^u$  : module de Young instantané (élasticité non relaxé) ;

$k_\sigma, k_0, k_1, k_2$  : facteur de non-linéarité lié à l'écart à l'état relaxé ;

$\Delta F^+$  : énergie d'activation régissant le temps de relaxation le plus long et le spectre des temps de relaxation à l'état relaxé ;

$\dot{\varepsilon}_0$  : paramètre permettant de rendre compte de l'indépendance de la contrainte relaxée vis-à-vis de la vitesse de déformation ;

$m$  : facteur de sensibilité à la vitesse de déformation ;

$k_\sigma^{eq}$  : facteur de non-linéarité liée à l'écart à l'état d'équilibre ;

$\Delta F^{+,eq}$  : énergie d'activation régissant le temps de relaxation le plus long et le spectre des temps de relaxation à l'état d'équilibre ;

$E_1^r$  et  $v_{12}^r$  : module de Young et coefficient de Poisson à l'état relaxé.

NKT et  $n$  : paramètres décrivant l'élasticité de type caoutchoutique relative à la réponse à l'état d'équilibre ;

$\chi$  : paramètre d'anisotropie ;

$\delta_{12}, \alpha_1, \beta_1, \alpha_{12}$  et  $\beta_{12}$  coefficients caractérisant l'évolution de l'endommagement ;

$d$  et  $N$  largeur de spectre et nombre de modes dissipatifs.

## IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous venons de présenter une stratégie thermodynamique de construction des lois d'état (en l'occurrence mécanique), tout en essayant de bien préciser les bases fondamentales et les hypothèses. Notre objectif premier consistait à modéliser le comportement mécanique du PEHD subissant de grandes déformations et manifestant des phénomènes d'endommagement. Nous avons concentré nos efforts sur la mise sur pied d'un modèle adapté au matériau (composite) et aux conditions d'essais : bilan des variables de contrôle et des variables de réponse, aspects tridimensionnel, endommagement,...

Ainsi, la modélisation thermodynamique que nous allons développer présente les particularités suivantes :

- i) elle est écrite en grandes déformations et en 3 dimensions ;
- ii) elle s'appuie sur la référence à un état thermodynamique relaxé (isoaffin) dont nous connaissons l'évolution, dans le cas des sollicitations cycliques de traction-compression [Kaï 03];
- iii) elle suppose l'existence d'un état d'équilibre thermodynamique sous-jacent, qui reste néanmoins difficile d'accès aux vitesses de sollicitation habituelles ;
- iv) elle intègre les effets d'endommagement agissant surtout par le biais des états relaxé et d'équilibre;
- v) elle permet enfin l'intégration de l'évolution de l'anisotropie induite.

L'étude expérimentale dont les résultats figurent au chapitre III, a mis en exergue l'existence d'un état relaxé irréversible. De la modélisation de cet état relaxé irréversible pour le PEHD, il ressort que cette approche possède de réelles aptitudes pour formuler les lois de comportement mécanique des polymère semi-cristallins.

Néanmoins le travail doit être poursuivi pour améliorer les modélisations utilisées surtout en très grandes déformations. Un des points à ré-examiner pourrait être la formulation l'évolution du module d'élasticité intervenant au niveau de la contrainte relaxée. La modélisation de l'anisotropie induite pourrait, au même titre, constituer un challenge intéressant.



## **CHAPITRE V**

### **CONFRONTATION DU MODELE THERMODYNAMIQUE ET DES PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX**

#### **V.1 Identification des paramètres**

Le modèle de comportement du PEHD a été présenté de façon détaillée au chapitre précédent (IV). Il s'agit désormais de juger de sa robustesse et de son aptitude à rendre compte des résultats expérimentaux.

Pour ce faire, nous avons choisi des types de sollicitations mécaniques réputées difficiles à modéliser avec le même modèle et le même jeu de paramètres.

Nous faisons allusion en particulier aux cycles de charge-décharge et recharge, dans le repère contrainte de Cauchy-déformation vraie. Plus explicitement, il s'agit de faire en sorte que ce modèle permette de rendre compte des essais de relaxation, et qu'il soit suffisamment souple pour traiter des sollicitations comportant une série de séquences très différentes : e.g. charge, décharge cyclique, recharge, relaxation, et variation de vitesses. Une des difficultés supplémentaire consiste à prévoir également la variation de volume durant ces séquences de charge-décharge-recharge.

Comme nous le montrerons dans la suite de ce texte, tous ces objectifs ont été honorés. Nous montrerons de plus que la réponse à des essais avec sauts de vitesse est également prévisible avec le même modèle, tout en tenant compte de l'orientation des éprouvettes dans la plaque extrudée, c'est-à-dire de l'anisotropie.

Parallèlement, sur le plan technique, nous avons bien conscience du fait que l'identification des paramètres intervenant dans un modèle tel que le nôtre (avec de nombreuses non-linéarités), exigerait, dans le cas idéal, l'emploi de méthodes très élaborées. Il existe effectivement sur le marché des logiciels d'identification automatique performants, comme par exemple Sidolo, ou Pest<sup>1</sup>.

Compte tenu du temps dont nous disposons, et de l'ampleur de notre programme d'étude (mise au point du protocole et des méthodes expérimentales, nombreuses campagnes d'essais et développement théorique d'un modèle adéquat, *etc...*) nous avons plutôt opté pour une identification physico-empirique, étant entendu que ce travail sera poursuivi dans notre équipe, et qu'il représente un deuxième jalon<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Logiciel libre disponible sur Internet, dont Vincent Magnenet propose une version enrichie.

(après les investigations de K. M'RABET) dans le domaine de la modélisation du PEHD.

Les quelques figures qui suivent constituent un échantillon donnant une idée de la cohérence du modèle et de son potentiel de prévision.

Lors de la simulation numérique, nous nous sommes surtout attachés à rendre compte des résultats relatifs à la direction d'extrusion ( angle 0°). Excepté pour les essais effectués avec sauts de vitesse, la plupart de nos résultats ont été obtenus à une vitesse de déformation de  $0,001 \text{ s}^{-1}$ . Les réponses mécaniques sont simulés avec un même jeu de 20 paramètres, dont 5 servant à traduire la variation de volume au cours de la déformation. Les différentes valeurs sont rassemblées par catégorie dans les tableaux ci-dessous .

**pour l'état d'équilibre**

$Nk_B T$	$n$
0,53 MPa	90

**pour l'état relaxé**

$E_1^r$	$\alpha_1$	$\beta_1$	$k_\sigma^{\text{eq}}$	$\tau_{\text{max}}^{\text{eq}}$	$d$	$\dot{\epsilon}_0$
350 MPa	0,899	18	-518 $\text{cm}^3/\text{Mol at}$	$19 \times 10^7 \text{ s}$	4	$9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

**pour la réponse globale**

$E_1^u$	$k_0$	$k_1$	$k_2$	$m$	$\tau_{\text{max}}^r$
1180 MPa	-1299 $\text{cm}^3/\text{Mol at}$	0,57	2	0,12	42300 s

**pour la variation de volume**

$v_{12}^r$	$\alpha_{12}$	$\beta_{12}$	$\delta_{12}$	$\chi$
0,447	0,2261	-1,591	0,053	0,99

Ces paramètres ne sauraient donc représenter « les » caractéristiques objectives du matériau. Cependant, ils permettent de reproduire quantitativement l'essentiel de nos observations et données expérimentales comme le prouvent les figures V.1-8.

---

<sup>2</sup> La première thèse consacrée uniquement au comportement mécanique du PEHD a été soutenue par Kaïs MRABET en 2003, INPL.

Le même jeu de paramètres permet aussi de rendre compte des essais de charge-décharge-recharge pour différentes orientations d'éprouvette ( $\alpha = (0, 30, 45, 60, 90^\circ)$ ) en ne jouant que sur un seul paramètre,  $n$ , intervenant dans l'expression de l'état d'équilibre et aussi dans l'évolution du module relaxé endommagé, (Figure V.9). Ce paramètre  $n$  régit l'accélération du durcissement en grandes déformations induites par étirement et réorganisation des chaînes macromoléculaires.

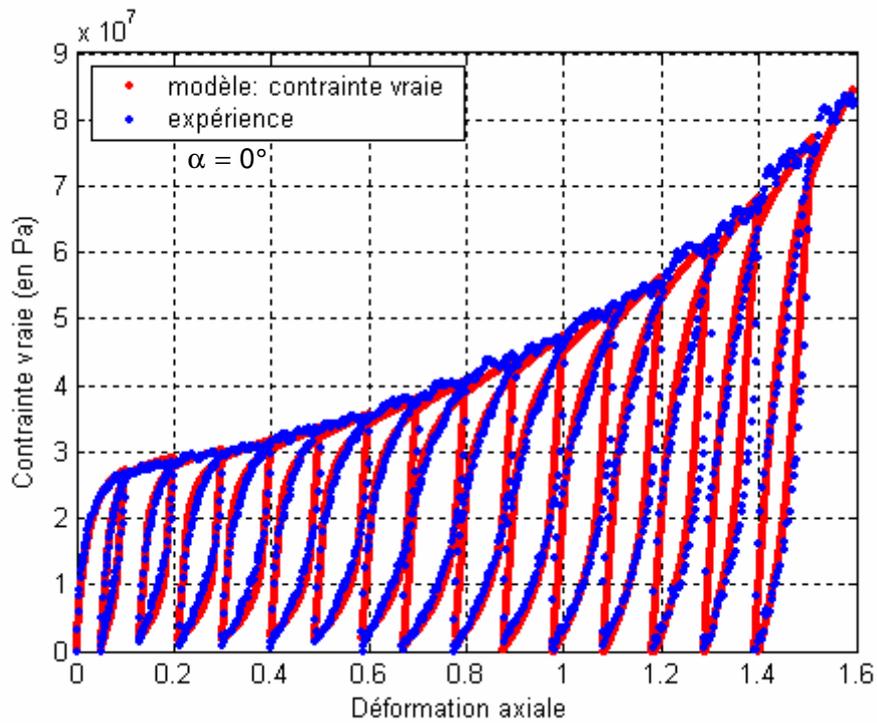
La modélisation de l'état relaxé avec hystérésis met bien en oeuvre une décroissance du module, de 350 MPa à environ 42 MPa, en fonction de la déformation, en raison de la présence d'endommagement par cavitation, puis une consolidation jusqu'à 260 MPa liée à la réorientation des chaînes macromoléculaires.

Le module de Young instantané trouvé par ajustement est tout à fait conforme à ce qui est donné par la société Röchling pour ce PEHD, à savoir 1200 MPa. Le module relaxé est d'ailleurs toujours nettement plus faible que le module instantané.

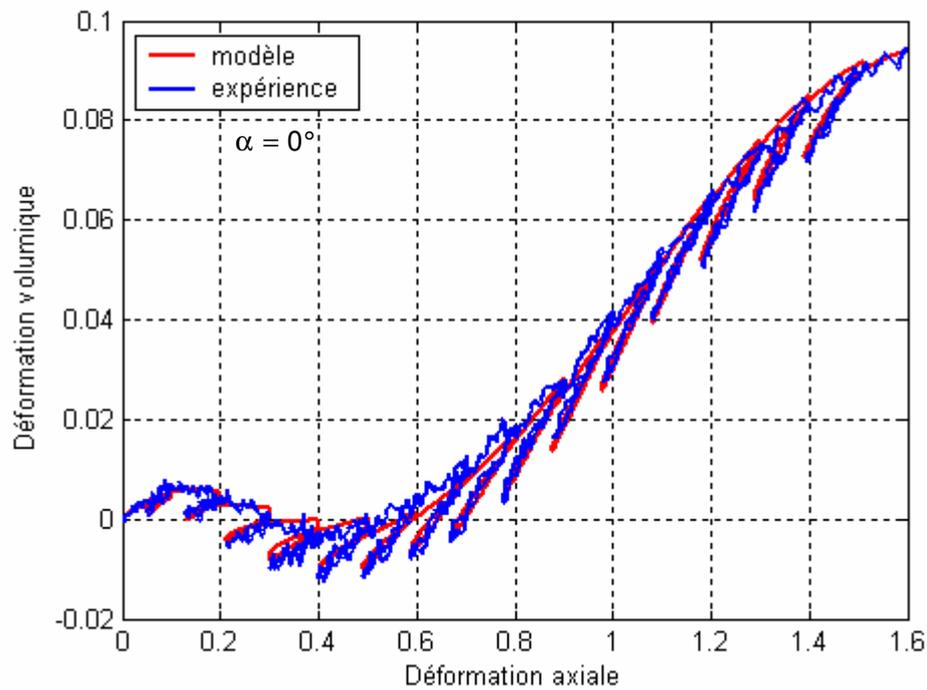
Par ailleurs, la vitesse critique  $\dot{\epsilon}_0 = 9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , en deçà de laquelle la contrainte d'écoulement coïncide avec la contrainte relaxée, est de l'ordre de grandeur de celle trouvée par ROGUET pour le PA11.

Les temps de relaxation permettant d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique, (e.g. temps maximal  $\tau_{\max}^{\text{eq}} = 19 \times 10^7 \text{ s}$ ), sont évidemment bien plus longs que les temps d'accession à l'état relaxé, ( $\tau_{\max}^r = 4,23 \times 10^4 \text{ s}$ ).

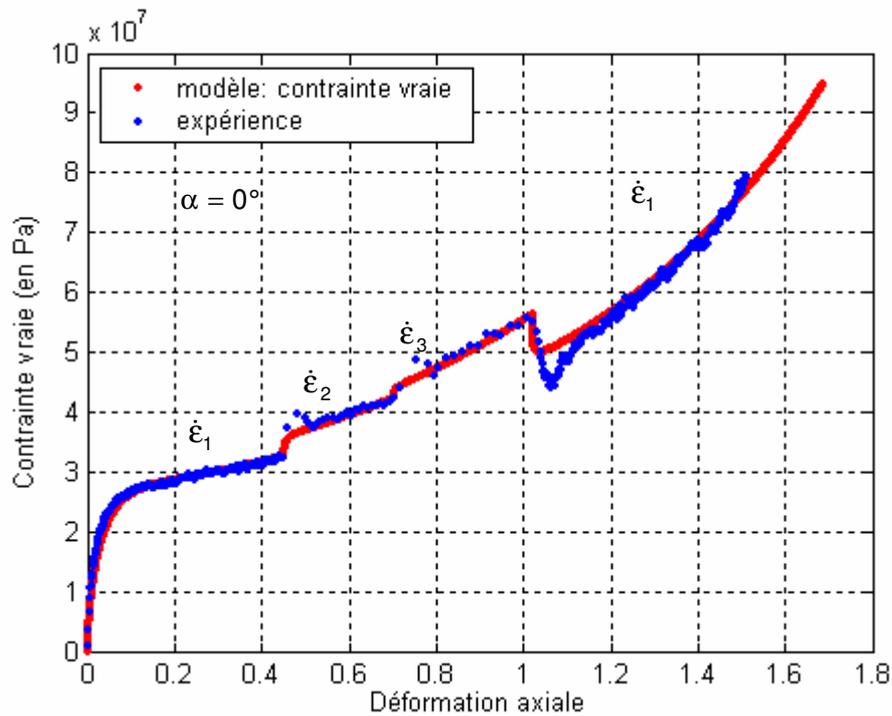
Nous trouvons que le volume d'activation, dont nous avons modélisé l'évolution en fonction de la déformation à l'aide de la relation  $k_\sigma = k_0 (k_1 \exp \epsilon_1^{k_2})$ , présente une valeur conforme à ce qu'a trouvé HONGYI [Hon 98]. En effet, ce dernier trouve, pour le même matériau (PEHD) mais sous forme de film, un volume compris entre 1 et 2  $\text{nm}^3$ . Cet ordre de grandeur est cohérent avec l'interprétation que l'on peut donner, avec ROGUET, du phénomène de relaxation. Pour interpréter ce phénomène, nous pensons notamment à des réarrangements dans la phase amorphe située entre les cristallites, dont l'interdistance varierait au cours de la relaxation comme l'a observé ROGUET. Pour notre part, nous trouvons d'ailleurs un volume d'activation de l'ordre de 2,15  $\text{nm}^3$  (estimation à partir de  $k_0$ ).



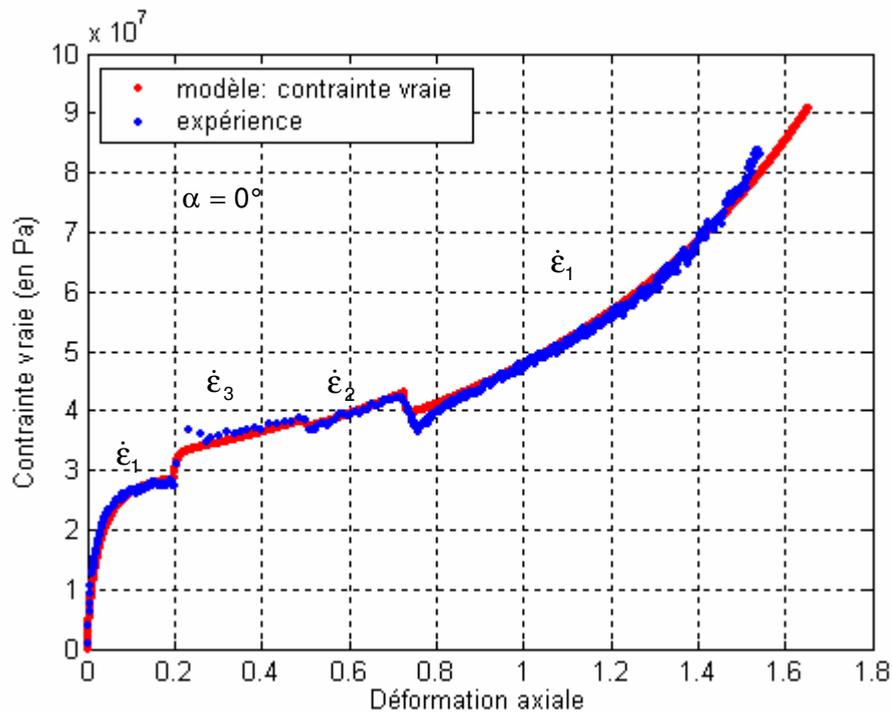
**Fig. V.1. Séquences de charge-décharge-recharge : courbe expérimentale à  $0,001 \text{ s}^{-1}$  (bleu) et modèle (rouge).**



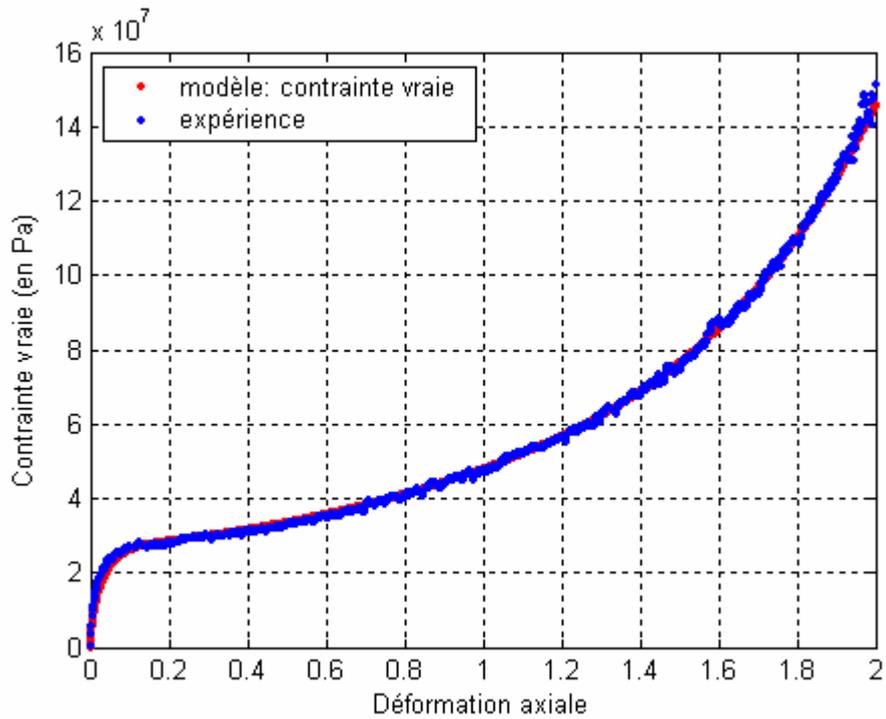
**Fig.V.2. Variation de volume (déformation volumique) expérimentale (bleu) et modèle (rouge) .  
Vitesse de déformation :  $0,001 \text{ s}^{-1}$ .**



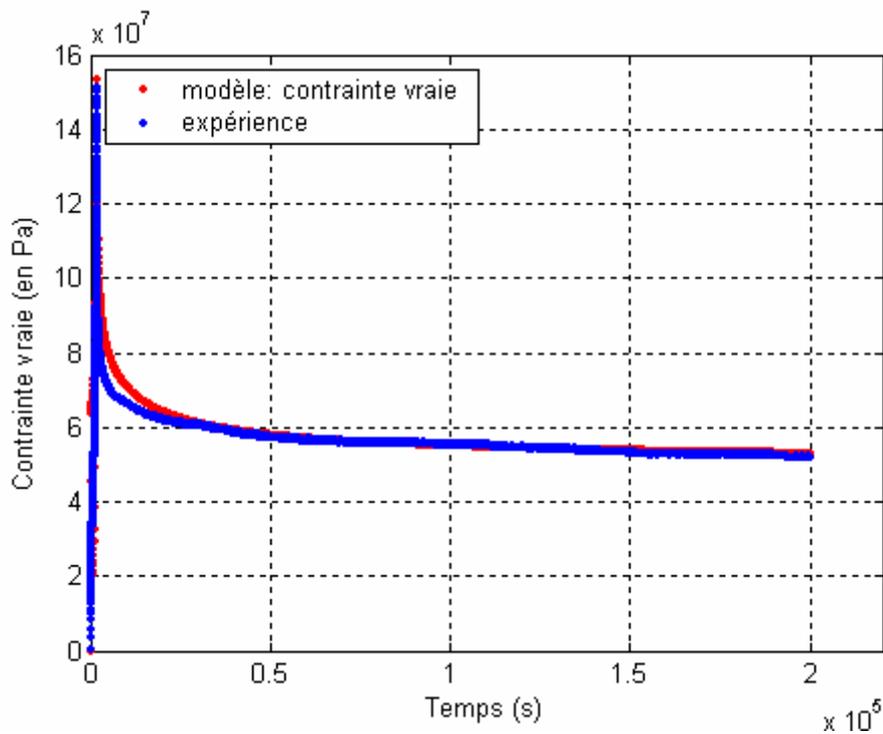
**Fig. V.3. Essai de traction uniaxiale avec des sauts de vitesse croissante puis retour à la vitesse initiale :  $\dot{\epsilon}_1 = 0,001 \text{ s}^{-1}$ ;  $\dot{\epsilon}_2 = 0,005 \text{ s}^{-1}$ ;  $\dot{\epsilon}_3 = 0,01 \text{ s}^{-1}$ ;  $\dot{\epsilon}_1 = 0,001 \text{ s}^{-1}$ .**



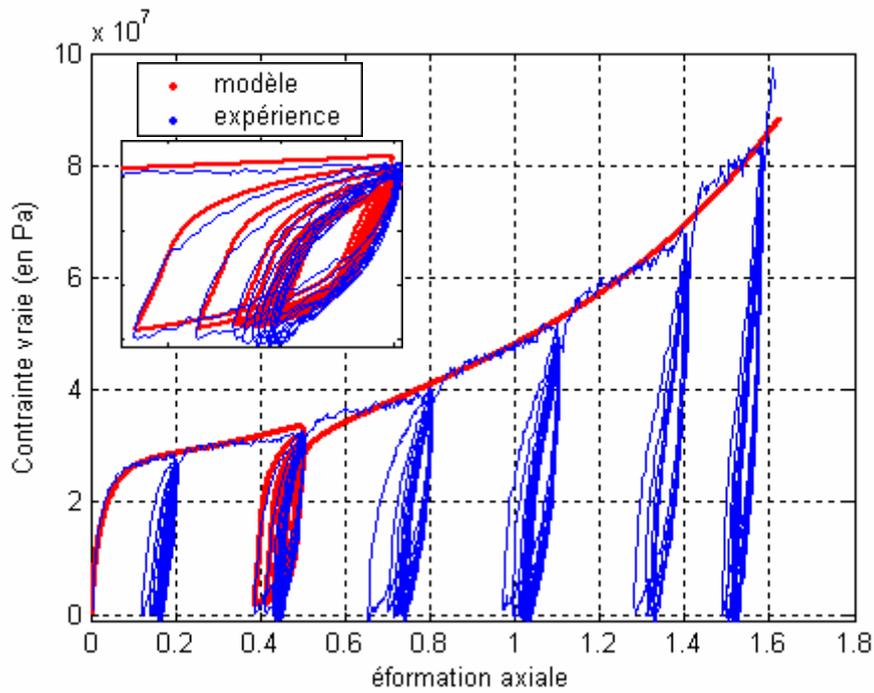
**Fig. V.4. Essai de traction uniaxiale avec des sauts de vitesse décroissante, puis retour à la vitesse initiale :  $\dot{\epsilon}_1 = 0,001 \text{ s}^{-1}$ ;  $\dot{\epsilon}_2 = 0,005 \text{ s}^{-1}$ ;  $\dot{\epsilon}_3 = 0,01 \text{ s}^{-1}$ ;  $\dot{\epsilon}_1 = 0,001 \text{ s}^{-1}$ .**



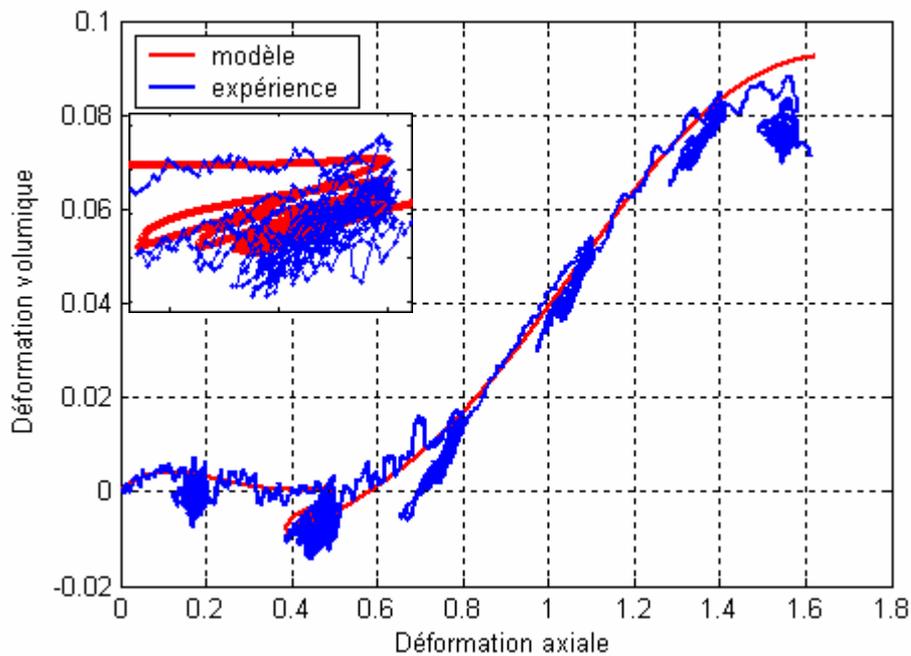
**Fig. V.5. Courbe de réponse expérimentale en traction uniaxiale et simulation à l'aide du modèle, ( orientation  $0^\circ$ , vitesse de déformation :  $0,001 \text{ s}^{-1}$ ).**



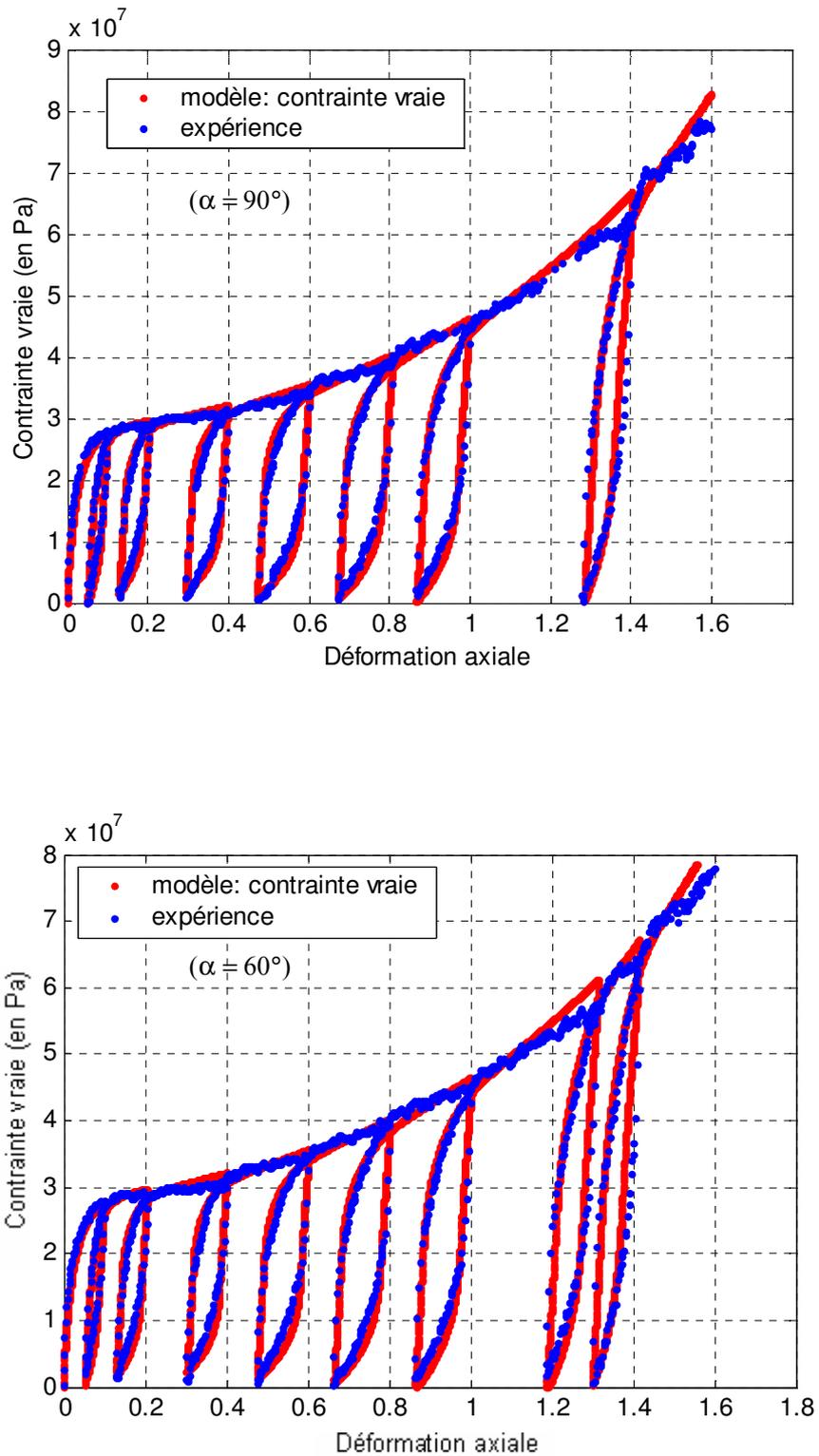
**Fig. V.6. Réponse expérimentale de relaxation (bleu), après une prédéformation importante (de l'ordre de 2), et prédiction du modèle (rouge), ( orientation  $0^\circ$ , vitesse de déformation :  $0,001 \text{ s}^{-1}$ ).**



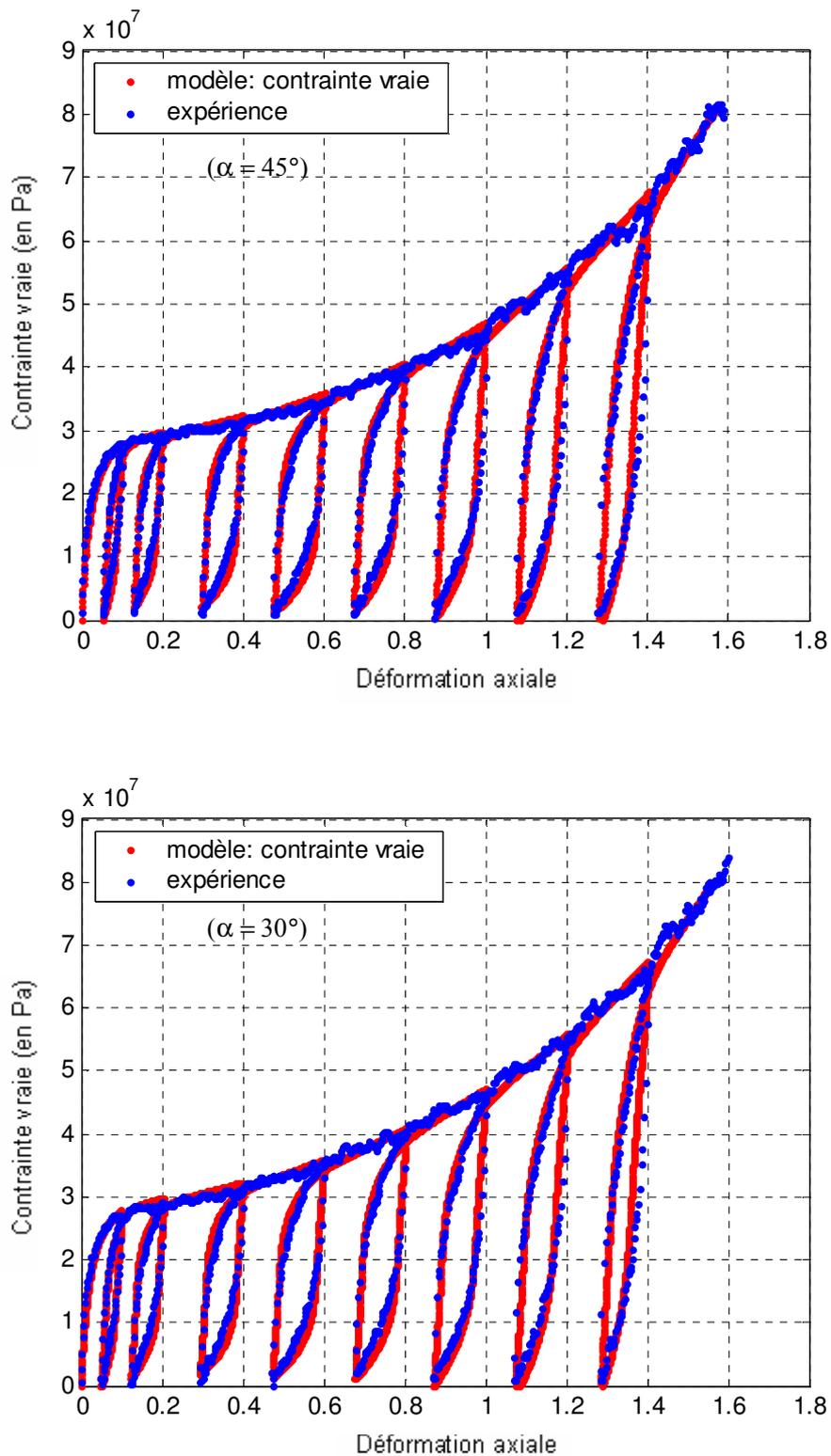
**Fig. V.7. Traction uniaxiale interrompue par des séquences cycliques de décharge-recharge. Réponse expérimentale (bleu) et modèle (rouge), ( $\alpha = 0^\circ$ ,  $\dot{\epsilon} = 0,001 \text{ s}^{-1}$ ).**



**Fig. V.8. Variation de volume et prédiction du modèle correspondant à l'essais de la figure ci-dessus. Les décharges sont également prédites par le modèle (rouge), ( $\alpha = 0^\circ$ ,  $\dot{\epsilon} = 0,001 \text{ s}^{-1}$ )**



**Fig. V.9.** Courbe de réponse expérimentale en séquences de charge-décharge-recharge et simulation à l'aide du modèle. (orientation  $90^\circ$  et  $60^\circ$ , vitesse de déformation :  $0,001 \text{ s}^{-1}$ ).



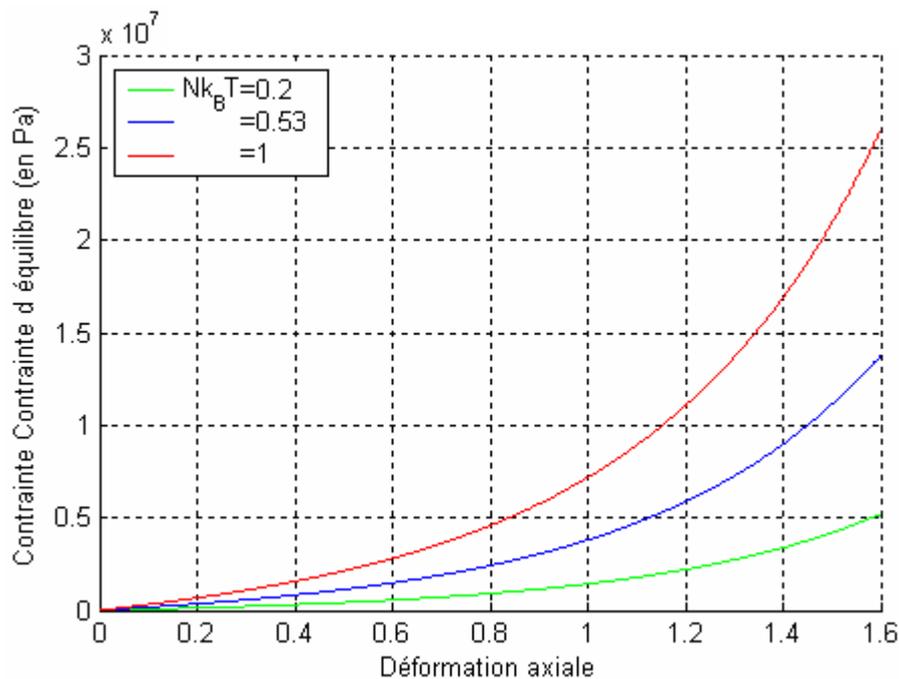
**Fig. V.9. Courbe de réponse expérimentale en séquences de charge-décharge-recharge et simulation à l'aide du modèle. (orientation 45° et 30°, vitesse de déformation : 0,001 s<sup>-1</sup>).**

## V.2 Sensibilité des réponses du matériau aux différents paramètres du modèle

Nous proposons de présenter très succinctement une étude de sensibilité concernant les différents paramètres qui interviennent dans le modèle. Nous commencerons de façon hiérarchique, c'est-à-dire par ceux qui concernent la contrainte d'équilibre, puis par ceux de la contrainte relaxée et enfin ceux de la contrainte macroscopique.

Une véritable étude de sensibilité, ou même une simple étude statistique, devrait permettre de prendre en compte aussi bien des effets des paramètres sur les réponses prédictives que leurs interactions. Le temps nous a manqué pour faire ce genre d'analyse, néanmoins nous nous contenterons, pour l'heure, de ne consigner que les effets des paramètres pris individuellement, en faisant abstraction des couplages. Les valeurs des paramètres qui seront maintenus constants figurent dans les tableaux du paragraphe V.1.

### a) effet des principaux paramètres sur la contrainte d'équilibre :



**Fig. V.10. Effet important du terme ( $Nk_B T$ , en MPa) sur la contrainte d'équilibre compte tenu de la linéarité de l'équation IV.157,  $\alpha = 0^\circ$ .**

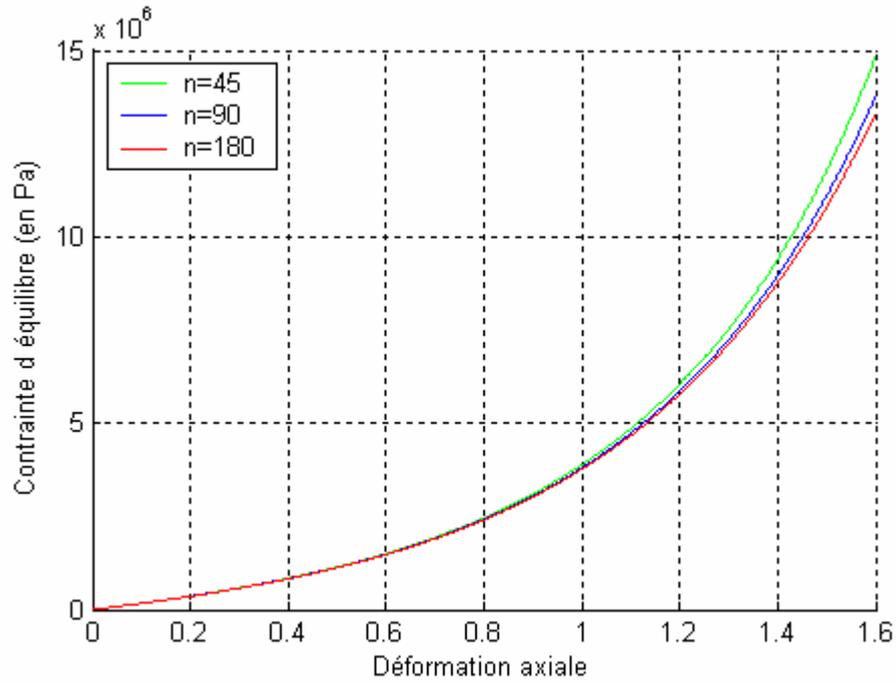


Fig. IV.11. Très faible influence du paramètre de  $n$  sur la contrainte d'équilibre,  $\alpha = 0^\circ$ .

b) effet des principaux paramètres sur la contrainte relaxée :

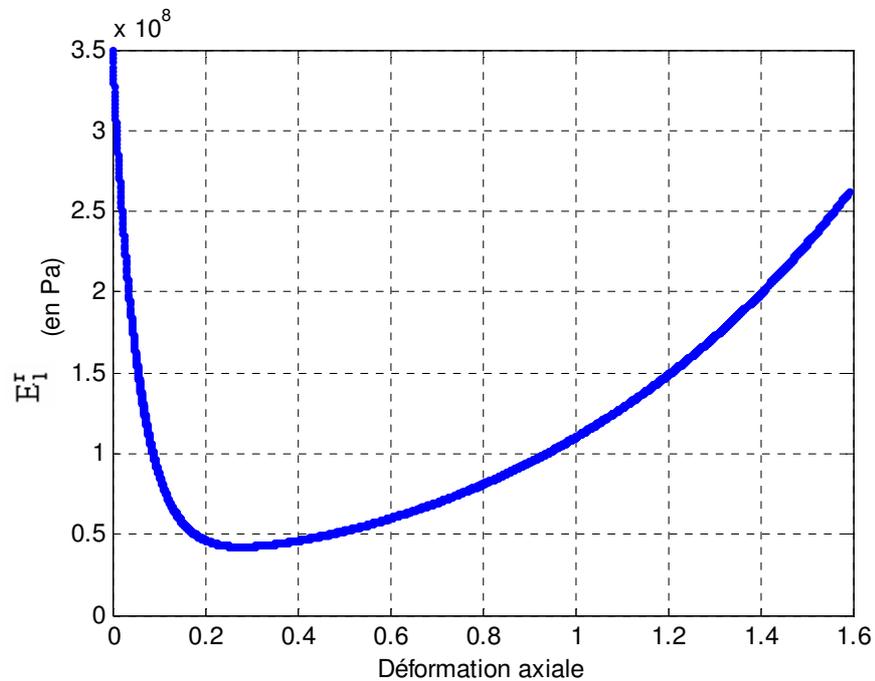
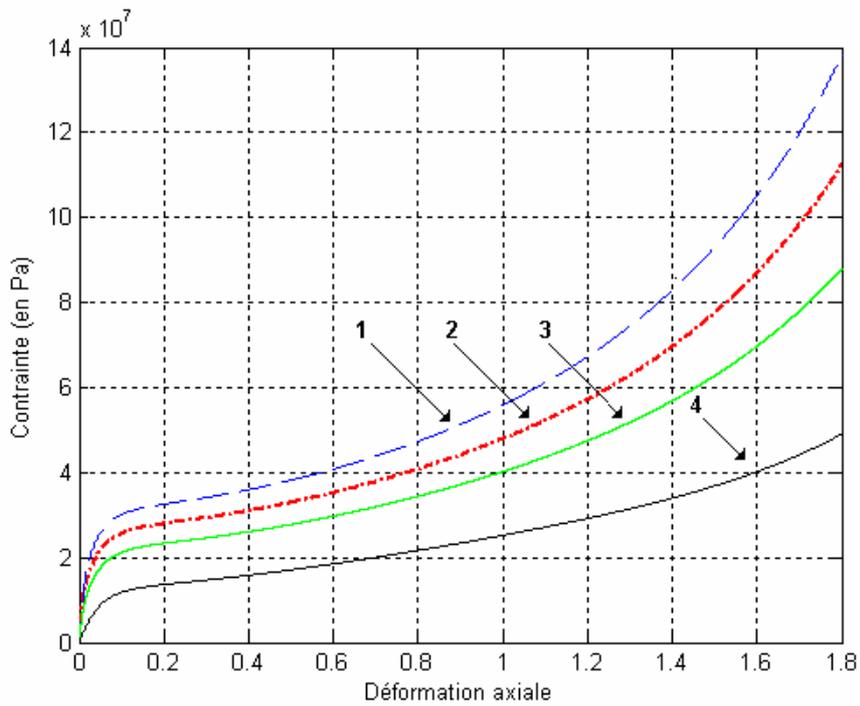
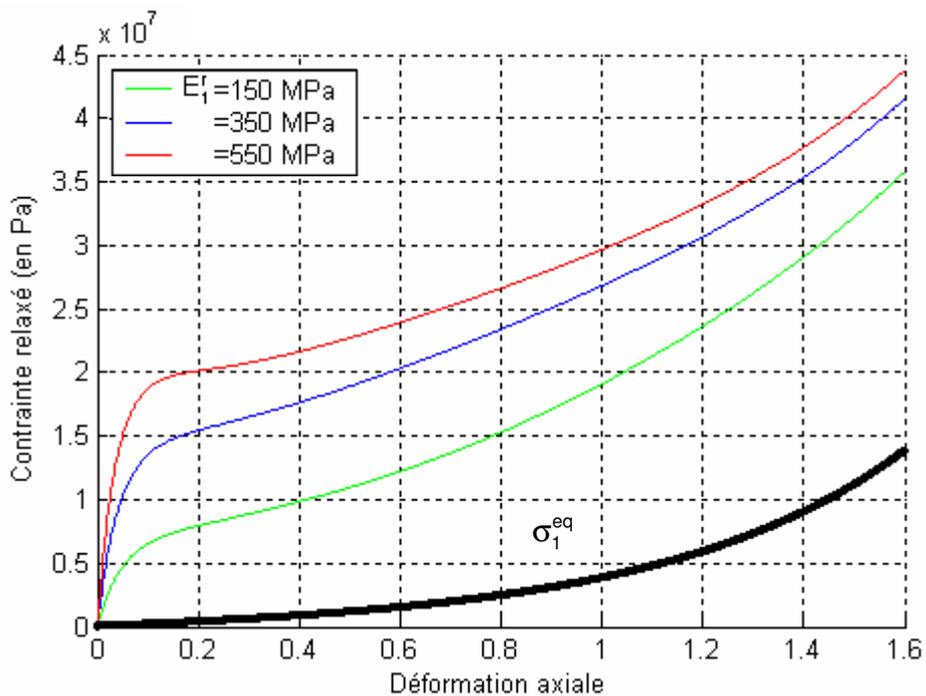


Fig. V.12. Evolution du module de Young instantané et superposition avec la fonction de l'équation (8) décrivant le module de Young à l'état relaxé,  $\alpha = 0^\circ$ .



**Fig. V.13. Illustration de l'insensibilité de la contrainte relaxée vis-à-vis de la vitesse de déformation selon le modèle. Les courbes 1, 2 et 3 représentent la réponse globale du matériau respectivement aux vitesses.  $0,01 \text{ s}^{-1}$ ,  $0,001 \text{ s}^{-1}$  et  $0,0001 \text{ s}^{-1}$ . La courbe 4 représente l'évolution de l'état relaxé qui se révèle identique pour toutes les vitesses,  $\alpha = 0^\circ$ .**



**Fig. V.14. Forte influence du module relaxé sur la contrainte relaxée.**

**Aucun effet sur la contrainte d'équilibre,  $\alpha = 0^\circ$**

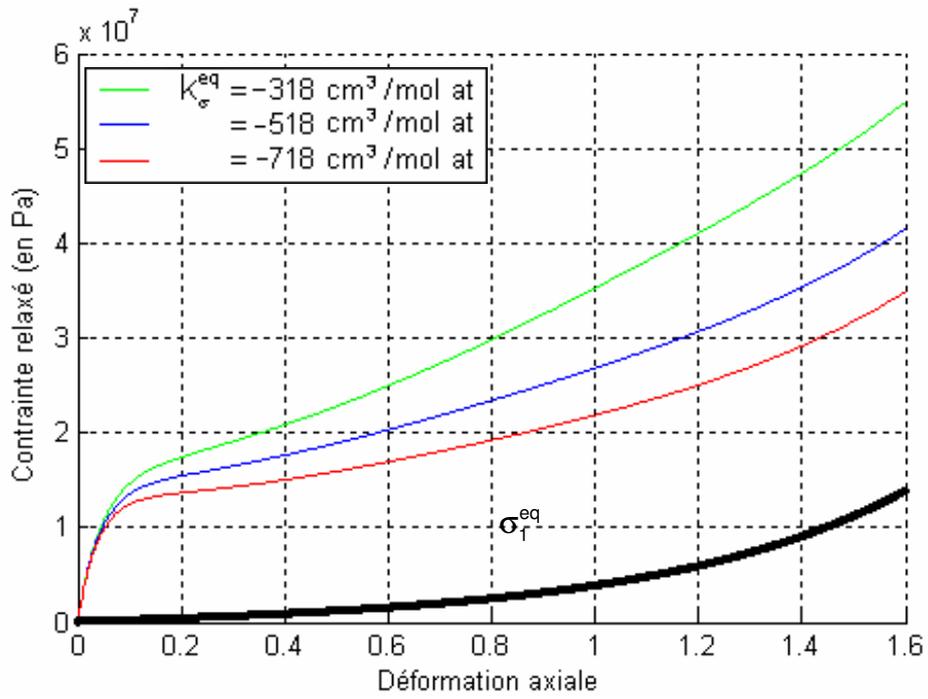


Fig. IV. 15. Effet  $k_\sigma^{\text{eq}}$  sur la contrainte relaxée,  $\alpha = 0^\circ$ .

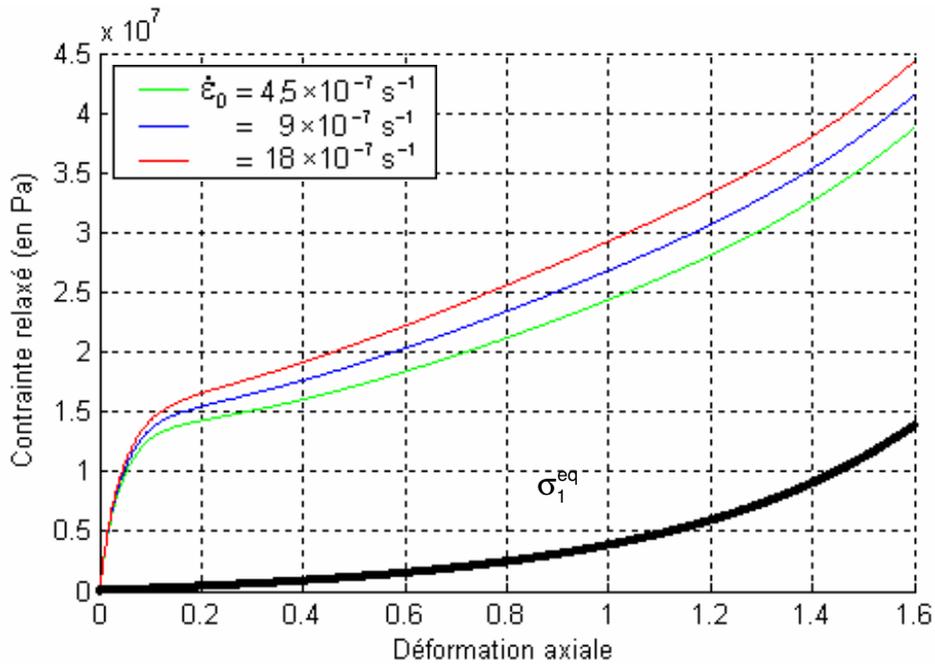


Fig. V.16. Effet significatif du terme de vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_0$  sur la contrainte relaxée,  $\alpha = 0^\circ$ .

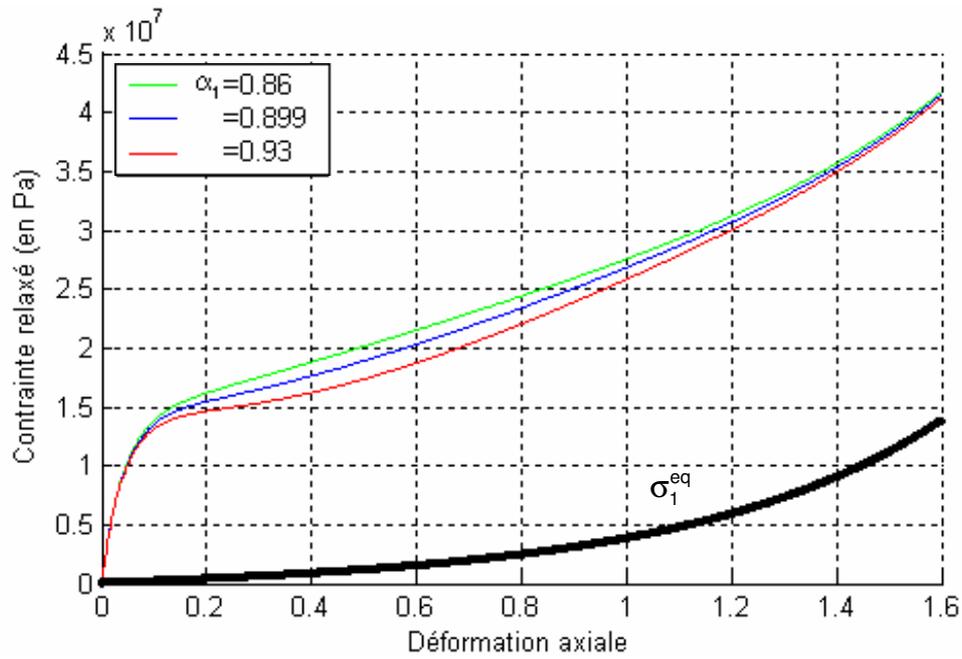


Fig. V.17. Effet du terme  $\alpha_1$  sur la contrainte relaxée et sur la contrainte d'équilibre,  $\alpha = 0^\circ$ .

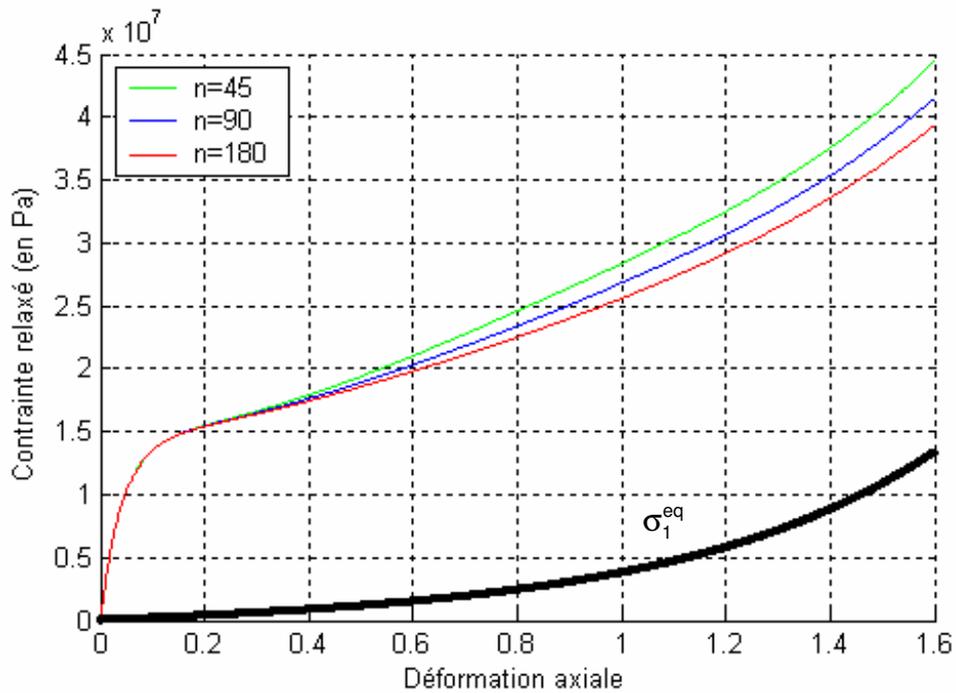


Fig. V.18. Effet du terme  $n$  sur la contrainte relaxée et sur la contrainte d'équilibre,  $\alpha = 0^\circ$ .

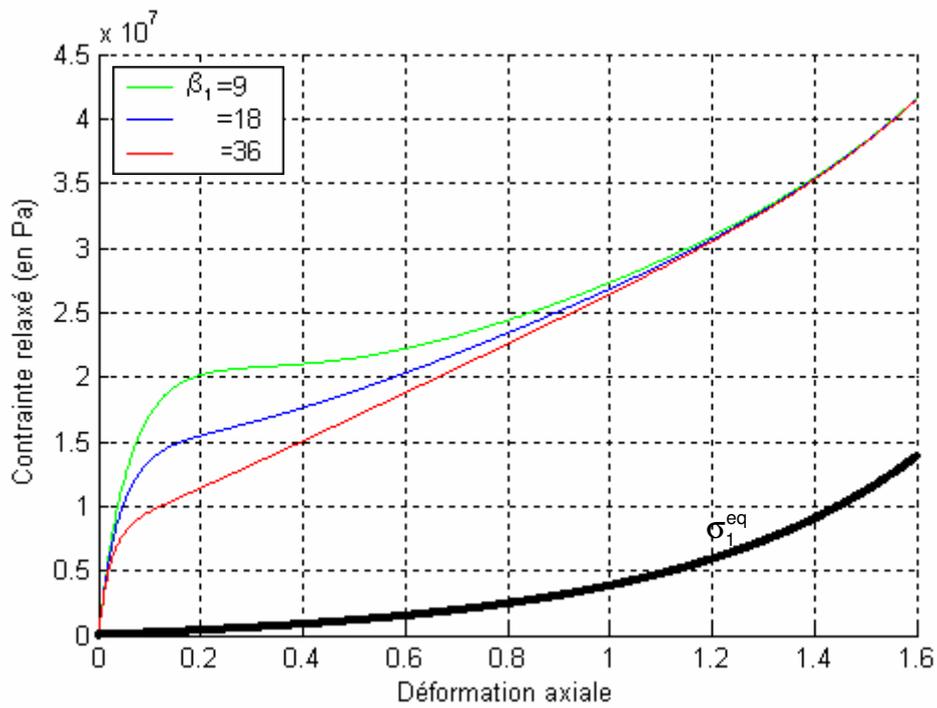


Fig. V.19. Effet du terme  $\beta_1$  sur la contrainte relaxée et sur la contrainte d'équilibre,  $\alpha = 0^\circ$ .

c) effet des principaux paramètre sur la contrainte globale:

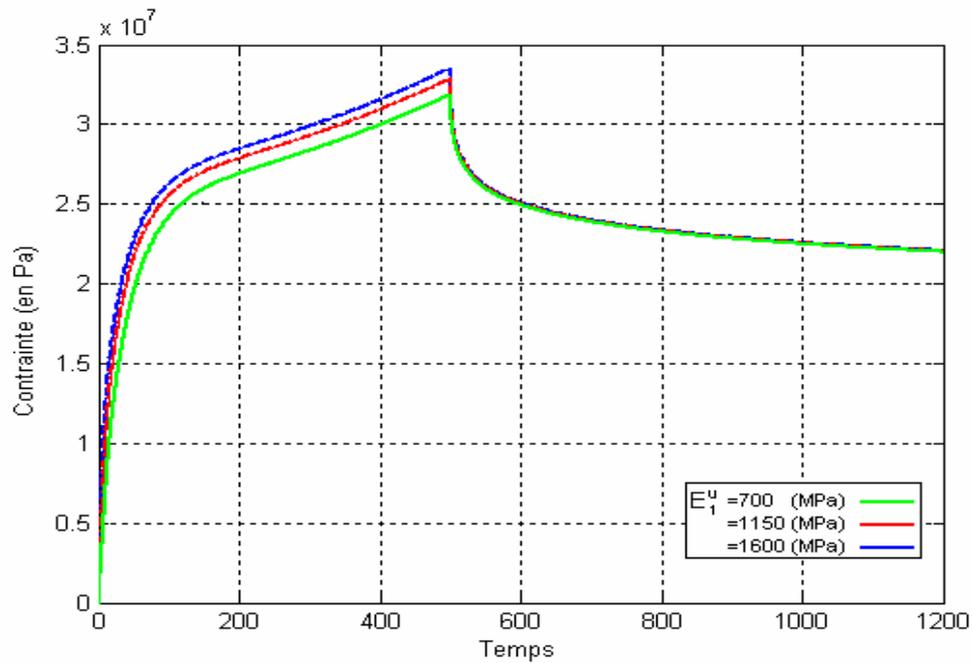
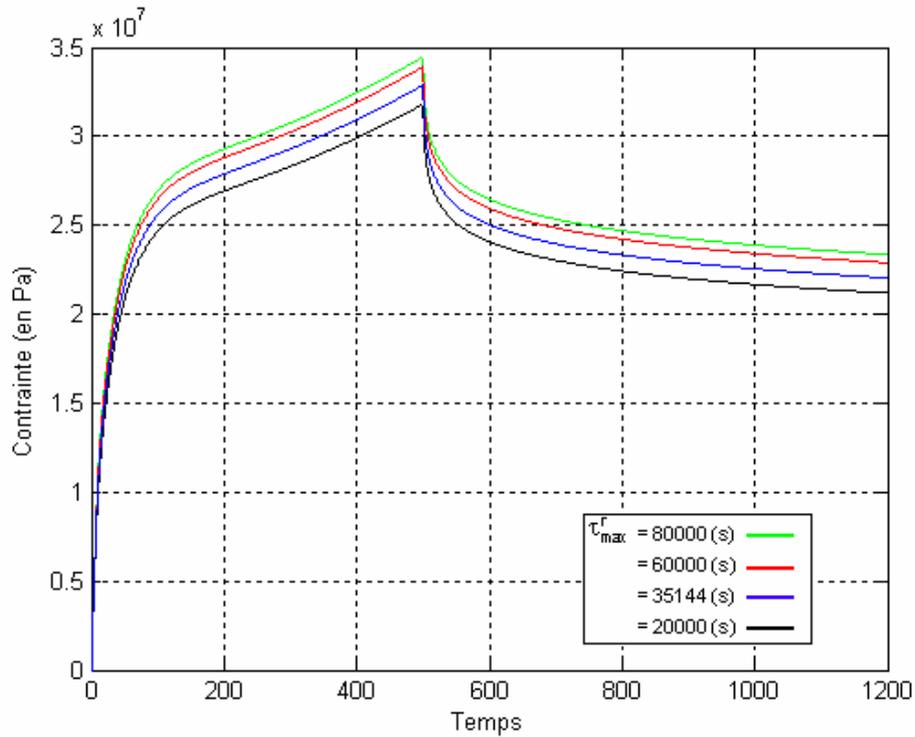
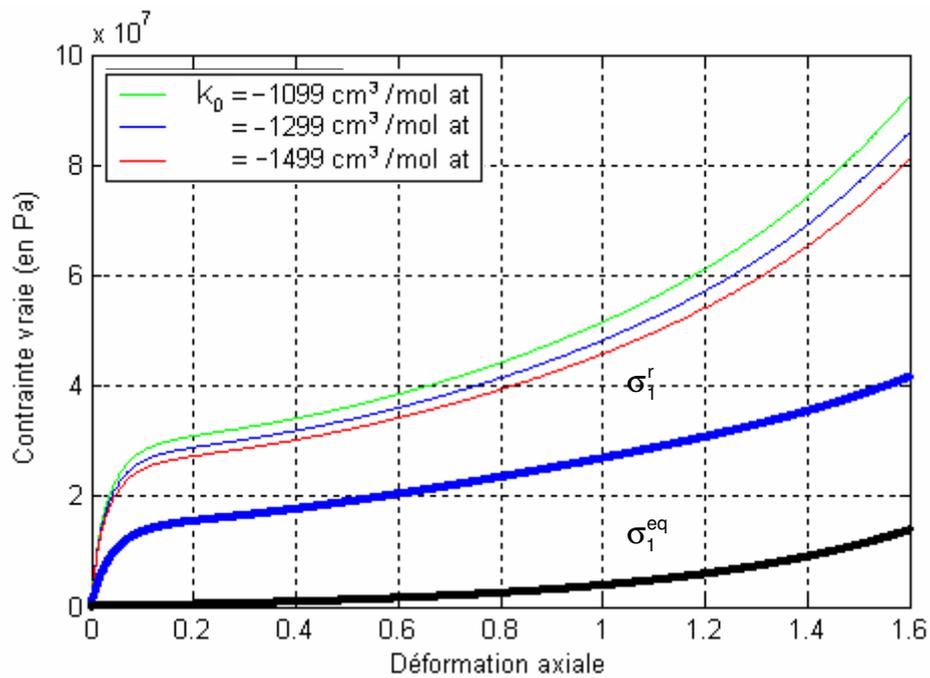


Fig. V.20. Influence du paramètre  $E^u$ , module instantané sur la réponse en contrainte,  $\alpha = 0^\circ$ .

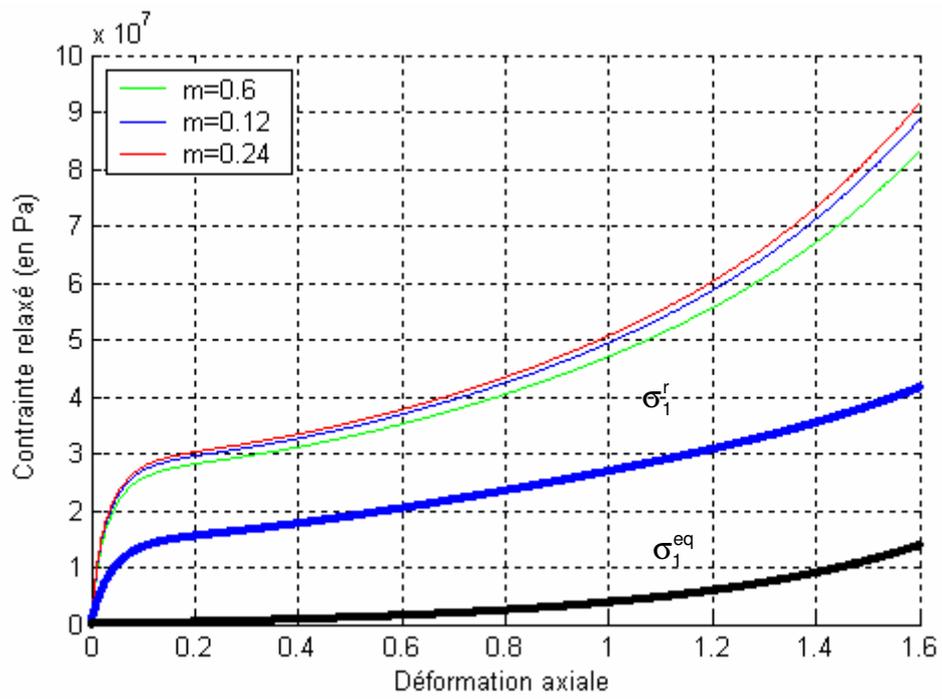


**Fig. V.21. Influence du temps de relaxation  $\tau_{\max}^r$  sur la réponse en contrainte.**

**Sollicitation de traction puis relaxation,  $\alpha = 0^\circ$ .**



**Fig. V.22. Effet du terme  $k_0$  sur la contrainte globale et sur les contraintes relaxée et d'équilibre,  $\alpha = 0^\circ$ .**



**Fig. V.23. Effet du coefficient  $m$  sur la contrainte globale et sur les contraintes relaxée et d'équilibre,  $\alpha = 0^\circ$ .**

### V.3 Prise en compte de l'anisotropie du matériau.

#### V.3.1. Anisotropie élastique observée aux petites déformations

Le Polyéthylène à Haute Densité employé dans cette étude a été élaboré par extrusion (Chapitre II), nous supposons donc qu'il est orthotrope et que les axes principaux correspondent à la direction d'extrusion, et aux deux directions transverses orthogonales. Ses propriétés élastiques sont donc présumées invariantes par changement de direction obtenue par symétrie par rapport au trois plans orthogonaux s'appuyant sur ces trois directions. Dans ce cas, le comportement élastique est décrit grâce à 9 constantes de rigidité indépendantes ( $C_{11}$   $C_{12}$   $C_{13}$   $C_{22}$   $C_{23}$   $C_{33}$   $C_{44}$   $C_{55}$   $C_{66}$ ), notées  $C_{ij}$ , ou aux constantes de souplesse  $S_{ij}$ . Ces dernières font intervenir les modules de Young, ( $E_1, E_2, E_3$ ) les coefficients de Poisson, ( $\nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{23}$ ) et les modules de cisaillement, ( $G_{12}, G_{23}, G_{13}$ ).

Ici, les indices 1, 2, et 3 se rapportent aux directions principales d'orthotropie et non au repère local lié à chaque éprouvette. Nous avons donc  $\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^{\text{élast}}$ , ou bien  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{\text{élast}} = \underline{\underline{S}} : \underline{\underline{\sigma}}$ , où  $\underline{\underline{S}}$  désigne le tenseur d'ordre 4 de souplesse dont la matrice s'écrit :

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{31}}{E_3} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{31}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{12}} \end{pmatrix}$$

avec les conditions de symétrie :

$$\frac{\nu_{12}}{E_1} = \frac{\nu_{21}}{E_2}, \quad \frac{\nu_{13}}{E_1} = \frac{\nu_{31}}{E_3}, \quad \frac{\nu_{23}}{E_2} = \frac{\nu_{32}}{E_3}$$

ce qui fait bien 9 constantes indépendantes.

Les essais mécaniques de traction donnent accès, par des éprouvettes prélevées dans les directions  $\alpha = 0^\circ$  et  $\alpha = 90^\circ$ , aux informations suivantes :

$$\alpha = 0^\circ \quad \rightarrow \quad E_1, \nu_{21}, \nu_{31}$$

$$\alpha = 90^\circ \quad \rightarrow \quad E_2, \nu_{12}, \nu_{13}$$

Compte tenu de la nature des essais, nous ne pouvons accéder aux 3 caractéristiques suivantes :  $E_3, \nu_{23}, \nu_{32}$ .

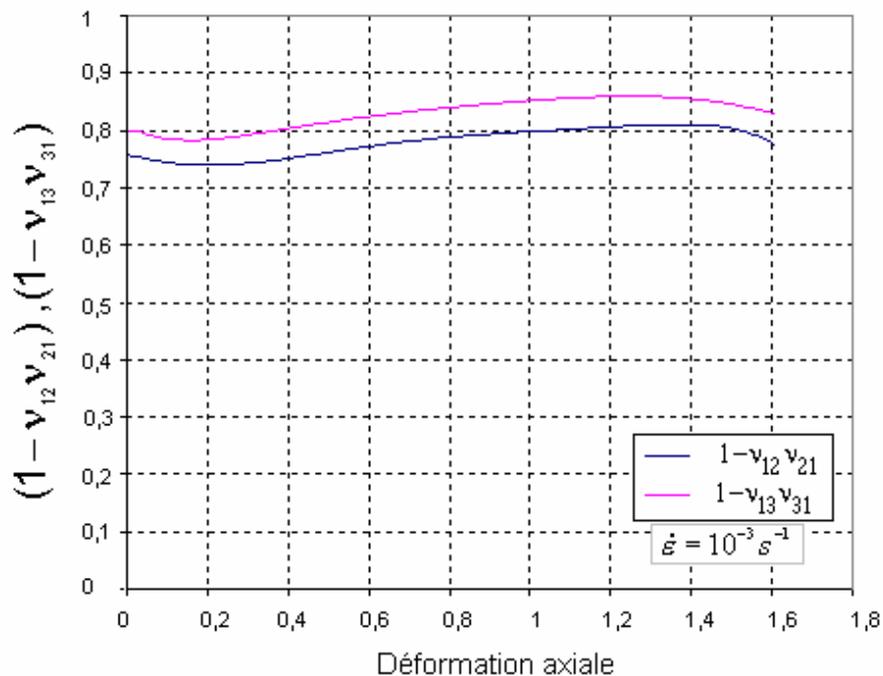
Par ailleurs, l'énergie interne associée à la déformation élastique (isotherme) doit constituer une forme définie positive :

$$u^{\text{élast}} = \frac{1}{2} \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^{\text{élast}} = \frac{1}{2} \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{S}} : \underline{\underline{\sigma}} = \frac{1}{2} \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^{\text{élast}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^{\text{élast}} \quad (\text{V.1})$$

Les valeurs propres des matrices  $\underline{\underline{S}}$  et  $\underline{\underline{C}}$  doivent donc être strictement positives, ce qui se traduit par 6 conditions portant sur les différents coefficients :

- a.  $1 - \nu_{23}\nu_{32} > 0$
  - b.  $1 - \nu_{13}\nu_{31} > 0$
  - c.  $1 - \nu_{12}\nu_{21} > 0$
  - d.  $1 - \nu_{13}\nu_{31} - \nu_{12}\nu_{21} - \nu_{32}\nu_{23} - \nu_{32}\nu_{13}\nu_{21} - \nu_{12}\nu_{31}\nu_{23} > 0$
  - e.  $E_1, E_2, E_3 > 0$
  - f.  $G_{12}, G_{13}, G_{23} > 0$
- (V.2)

Nous avons pu vérifier expérimentalement les conditions (b) et (c), comme le montre la figure ci-dessous ; la condition (e) étant trivialement satisfaite, en particulier pour  $E_1$  et  $E_2$ .



**Fig. V.24. Vérification expérimentale des conditions (b) et (c), à l'aide d'essais de traction effectués sur des éprouvettes prélevées dans les directions 0 et 90°.**

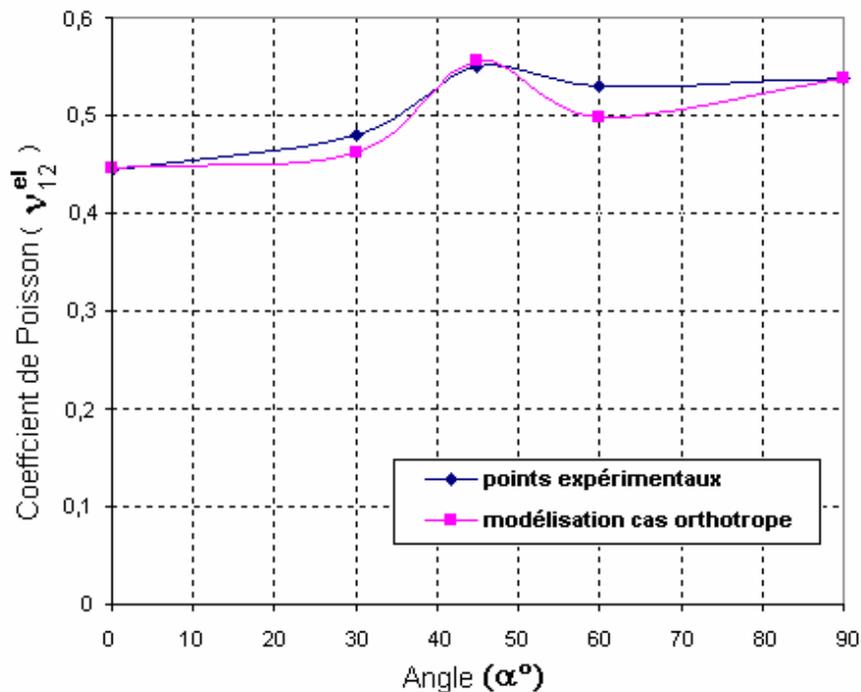
Il est de symétrie orthotrope ne peut être valable quel que soit le niveau de déformation. A la rigueur, il devrait être possible de la retenir pour les orientations 0 et 90° même aux grandes déformations, si le matériau est réellement orthotrope. Mais, la réorientation (pour une orientation  $\alpha$  quelconque), des macromolécules constituant aussi bien la phase amorphe que les lamelles cristallines, induit une

anisotropie certainement plus complexe, comme nous tenterons de le montrer au paragraphe suivant.

Malgré cela, la figure représentée ci-dessous montre clairement que l'anisotropie élastique initiale peut assez bien être décrite par la symétrie orthotrope. Nous y avons comparé les mesures de  $v_{12}^e$  ( l'indice e fait référence au repère de l'éprouvette, voir le paragraphe suivant pour plus de détails) et la même grandeur calculée en supposant l'orthotropie.

$$v_{12}^e(\alpha) = -\frac{\varepsilon_{22}^e}{\varepsilon_{11}^e} = -\frac{(2c^2s^2 - (c^4 + s^4)v_{12} - 2c^2s^2(E_1/G_{12}))}{(c^4 + s^4 - 2c^2s^2v_{12} + 2c^2s^2(E_1/G_{12}))} \quad (V.3)$$

et en ajustant les paramètres  $E_1$ ,  $v_{12}$  et  $G_{12}$  constants.



**Fig. V.25. Variation du coefficient de Poisson  $v_{12}^e$  mesuré dans le domaine élastique initial en fonction de l'orientation des éprouvettes. Comparaison des résultats expérimentaux et du rapport issu du calcul dans le cas orthotrope.**

Hormis les conditions de stabilité évoquées ci-dessus, la symétrie de la matrice  $\underline{\underline{\hat{S}}}$  a pu être vérifiée, mais uniquement pour le terme  $\frac{v_{12}}{E_1} = \frac{v_{21}}{E_2}$ .

### V.3.2 Anisotropie élastique observée aux grandes déformations

Examinons maintenant ce que devrait être la réponse élastique du matériau en fonction de l'orientation  $\alpha$  de l'éprouvette, mais toujours dans l'hypothèse d'une conservation de la symétrie orthotrope au cours de la déformation. Les déformations

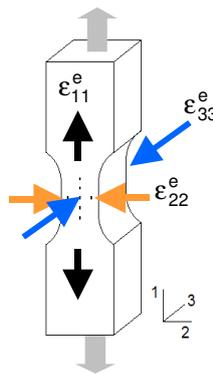
considérées dans cette analyse, (somme toute classique), sont supposées purement élastiques.

Le passage entre les formulations des différents tenseurs de déformation et de contraintes est résumé dans le tableau IV.1.

La sollicitation mécanique est uniaxiale dans le repère de l'éprouvette :  $\underline{\underline{\sigma}}^e = \sigma_{11}^e \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_1$ . Son expression,  $\underline{\underline{\sigma}}^o$ , dans le repère de la plaque s'obtient via la matrice de rotation  $\underline{\underline{M}}$  :  $\underline{\underline{\sigma}}^o = {}^t\underline{\underline{M}} \cdot \underline{\underline{\sigma}}^e \cdot \underline{\underline{M}}$  ; avec  $\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}(\alpha)$ . En supposant le matériau orthotrope, on exprime alors le tenseur de déformation  $\underline{\underline{\varepsilon}}^o = \underline{\underline{S}} : \underline{\underline{\sigma}}^o$ , où  $\underline{\underline{S}}$  désigne le tenseur de souplesse présenté plus haut et supposé receler la même symétrie orthotrope au cours de la déformation. L'expression des déformations dans le repère local de l'éprouvette est obtenue par l'opération de rotation inverse :  $\underline{\underline{\varepsilon}}^e = \underline{\underline{M}} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}^o \cdot {}^t\underline{\underline{M}}$ . Les différentes composantes de l'état de déformation décrit dans le repère de l'éprouvette sont de la forme suivante :

$$\begin{cases} \varepsilon_{11}^e = \left( \frac{c^4}{E_1} - \frac{2v_{12}c^2s^2}{E_1} + \frac{c^2s^2}{G_{12}} + \frac{s^4}{E_2} \right) \sigma_{11}^e \\ \varepsilon_{22}^e = \left( \frac{c^2s^2}{E_1} - \frac{v_{12}s^4}{E_1} - \frac{c^2s^2}{G_{12}} - \frac{v_{12}c^4}{E_1} + \frac{c^2s^2}{E_2} \right) \sigma_{11}^e \\ \varepsilon_{12}^e = \frac{1}{2} \left( -\frac{c^3s}{E_1} + \frac{v_{12}cs^3}{E_1} - \frac{cs^3}{2G_{12}} + \frac{c^3s}{2G_{12}} - \frac{v_{12}c^3s}{E_1} + \frac{cs^3}{E_2} \right) \sigma_{11}^e \end{cases} \quad (V.4)$$

où s et c désignent le sinus et le cosinus de l'angle  $\alpha$ .



**Fig. V.26. Description des différentes déformations exprimées dans le repère de l'éprouvette.**

**Coefficient de Poisson  $\nu_{12}^e(\alpha) = -\varepsilon_{22}^e(\alpha) / \varepsilon_{11}^e$ .**

On constate tout d'abord que  $\varepsilon_{12}^e \neq 0$ , ce qui nous interpelle quant à l'aptitude de la technique de Vidéotraction à décrire totalement l'état de déformation à l'aide de n tâches sensées matérialiser le repère principal des déformations.

En effet, la mesure de la composante de déformation  $\varepsilon_{12}^e$  n'est pas accessible par cette méthode, compte tenu de la disposition habituelle des tâches : en croix alignée dans les directions locales 1, 2 et éventuellement 3 pour 2x7 tâches. Cette disposition en croix présume une coïncidence avec le repère principal des déformations élastoplastiques. On constate par ailleurs que les modules  $E_1$  et  $E_2$  ne sont pas très différents, même aux grandes déformations :  $E_1(\varepsilon_1) \cong E_2(\varepsilon_1)$ .

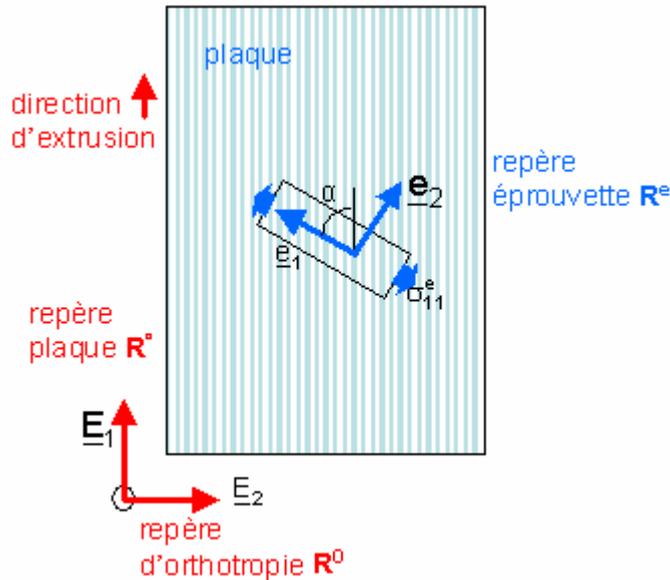


Fig. V.27. Disposition d'une éprouvette de traction dans la plaque de PEHD. Représentation des repères  $R^e$  et  $R^o$  liés à respectivement à l'éprouvette (indice e) et à la plaque (indice 0).

Dans le repère de	l'éprouvette $R^e$	la plaque extrudée $R^o$
Contraintes	$\underline{\underline{\sigma}}^e = \sigma_{11}^e \underline{e}_1 \otimes \underline{e}_1$	$\underline{\underline{\sigma}}^o = {}^t \underline{\underline{M}} \cdot \underline{\underline{\sigma}}^e \cdot \underline{\underline{M}}$
Déformations	$\underline{\underline{\varepsilon}}^e = \underline{\underline{M}} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}^o \cdot {}^t \underline{\underline{M}}$ $\varepsilon_{11}^e = \left( \frac{c^4}{E_1} - \frac{2\nu_{12}c^2s^2}{E_1} + \frac{c^2s^2}{G_{12}} + \frac{s^4}{E_2} \right) \sigma_{11}^e$ $\varepsilon_{22}^e = \left( \frac{c^2s^2}{E_1} - \frac{\nu_{12}s^4}{E_1} - \frac{c^2s^2}{G_{12}} - \frac{\nu_{12}c^4}{E_1} + \frac{c^2s^2}{E_2} \right) \sigma_{11}^e$ $\varepsilon_{12}^e = \frac{1}{2} \left( -\frac{c^3s}{E_1} + \frac{\nu_{12}cs^3}{E_1} - \frac{cs^3}{2G_{12}} + \frac{c^3s}{2G_{12}} - \frac{\nu_{12}c^3s}{E_1} + \frac{cs^3}{E_2} \right) \sigma_{11}^e$	$\underline{\underline{\varepsilon}}^o = \underline{\underline{S}} : \underline{\underline{\sigma}}^o$ <p>s : sin <math>\alpha</math> c : cos <math>\alpha</math></p>

Tableau IV.1 : Correspondance des différents tenseurs de contraintes et de déformations, exprimés dans le repère de l'éprouvette ( $R^e$ ) et dans celui de la plaque extrudée ( $R^o$ ).

Nous avons tracé les courbes d'évolution au cours de la déformation du coefficient de Poisson  $\nu_{12}^e(\alpha) = -\frac{\epsilon_{22}^e(\alpha)}{\epsilon_{11}^e}$  obtenu en effectuant le rapport des déformations élastiques mesurées dans les directions 1 et 2 de chaque éprouvette d'orientation  $\alpha$ , figure IV.39.

$$\nu_{12}^e(\alpha) = -\frac{\epsilon_{22}^e}{\epsilon_{11}^e} = -\frac{(2c^2s^2 - (c^4 + s^4)\nu_{12} - 2c^2s^2(E_1/G_{12}))}{(c^4 + s^4 - 2c^2s^2\nu_{12} + 2c^2s^2(E_1/G_{12}))} \quad (V.5)$$

$$G_{12}(\epsilon_{11}^e) \cong \frac{E_1(\epsilon_{11}^e)}{2(1 + \beta\nu_{12}(\epsilon_{11}^e))} \quad (V.6)$$

avec une forme hypothétique pour le module de cisaillement. Le terme  $\beta$  désigne un paramètre à ajuster.

Les courbes représentées en trait continu de couleur représentent l'évolution attendue du rapport dont les valeurs en fonction de  $\alpha$ , (voir expression de  $\epsilon_{22}(\alpha)$  dans le tableau ci-dessus). Elles ont été calées à l'origine par le truchement des paramètres  $\{ E_1, E_2, \nu_{12}, G_{12} \}$  relatifs à la plaque initialement orthotrope.

Excepté pour les directions 0 et 90°, on constate que la modélisation est à peu près bien suivie, bien que l'hypothèse d'orthotropie soit assez mal vérifiée aux grandes déformations, notamment dans le cas des angles intermédiaires, i.e. 30, 45, et 60°.

Cela signifie que la sollicitation mécanique de traction génère une anisotropie nettement décelable à partir de 20 à 30% de déformation axiale vraie.

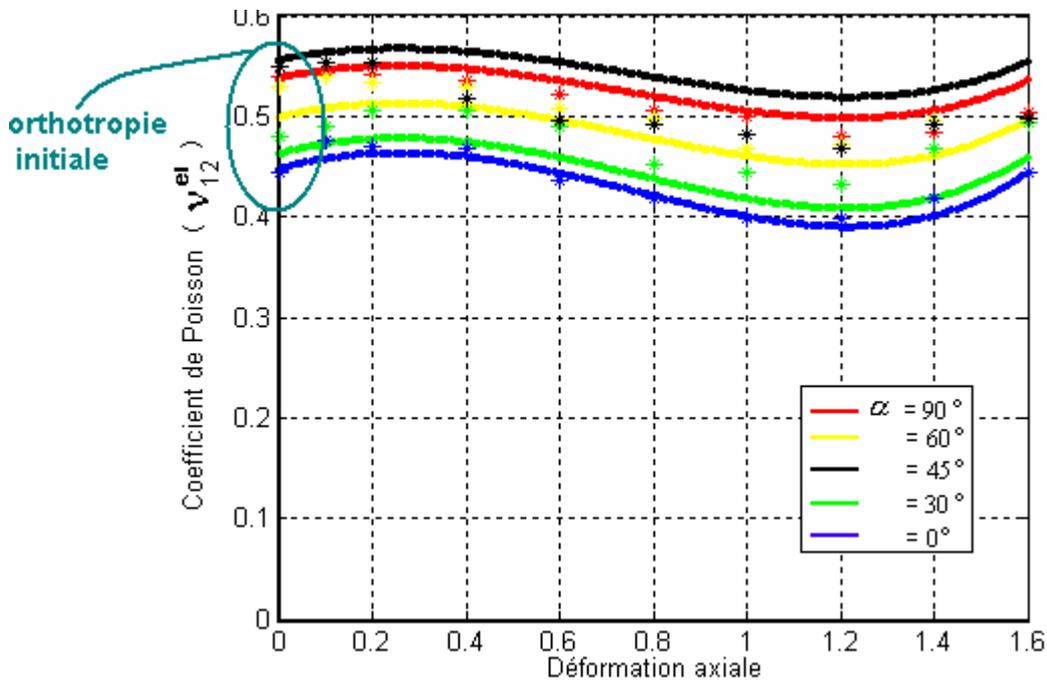
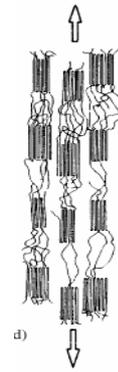


Fig. V.28. Evolution du coefficient de Poisson en fonction de la déformation axiale pour différents angles.

On peut illustrer ce phénomène à l'aide de la figure V.29, où les lignes bleues verticales représentent schématiquement la microstructure moléculaire orientée (de façon un peu exagérée) du fait de l'extrusion. Le prélèvement puis la sollicitation en grandes déformations d'éprouvettes inclinées engendre une réorientation des macromolécules dans le sens de la contrainte appliquée, et engendre une complexification de l'anisotropie initiale. La correspondance entre cette nouvelle orientation microstructurale, (qui pourra être modélisé par une fonction de Langevin), et la symétrie orthotrope initiale ne peut donc être décrite par la matrice de rotation  $\underline{\underline{M}}$ .



## V.4 Conclusion

Comme nous l'avons mentionné brièvement en introduction, la modélisation thermodynamique que nous avons développée :

- i) a permis de simuler le comportement du PEHD en grandes déformations et de rendre compte des mesures de contraintes et déformations effectuées en 3D ;
- ii) elle est conforme à la référence à un état thermodynamique relaxé dont nous connaissons l'évolution expérimentale dans le cas des sollicitations cycliques de traction-compression; la contrainte relaxée théorique coïncide avec la courbe relaxée expérimentale, aussi pour des chargements monotones que pour des cycles de charge-décharge ;
- iii) elle s'appuie sur l'existence d'un état d'équilibre thermodynamique sous-jacent, qui reste néanmoins difficile d'accès aux vitesses de sollicitation habituelles ;
- iv) elle intègre les effets d'endommagement en conditions 3D, agissant surtout par le biais des états relaxé et d'équilibre ;
- v) prend en compte la présence d'une anisotropie liée au procédé d'élaboration par l'intermédiaire du paramètre  $n$  intervenant dans l'expression de la contrainte à l'état d'équilibre;
- vi) elle permet d'obtenir *in fine* avec le même jeu de paramètres, les réponses suivantes :  $\sigma_1(\epsilon_1)$ ,  $\epsilon_2(\epsilon_1)$  et  $\epsilon_3(\epsilon_1)$  (donc  $\text{tr} \underline{\underline{\epsilon}}$ ) ou même les relaxations  $\sigma_1(t)$  à  $\epsilon_1$  fixée, correspondant, par exemple, aux sollicitations monotones ou cycliques imposées.

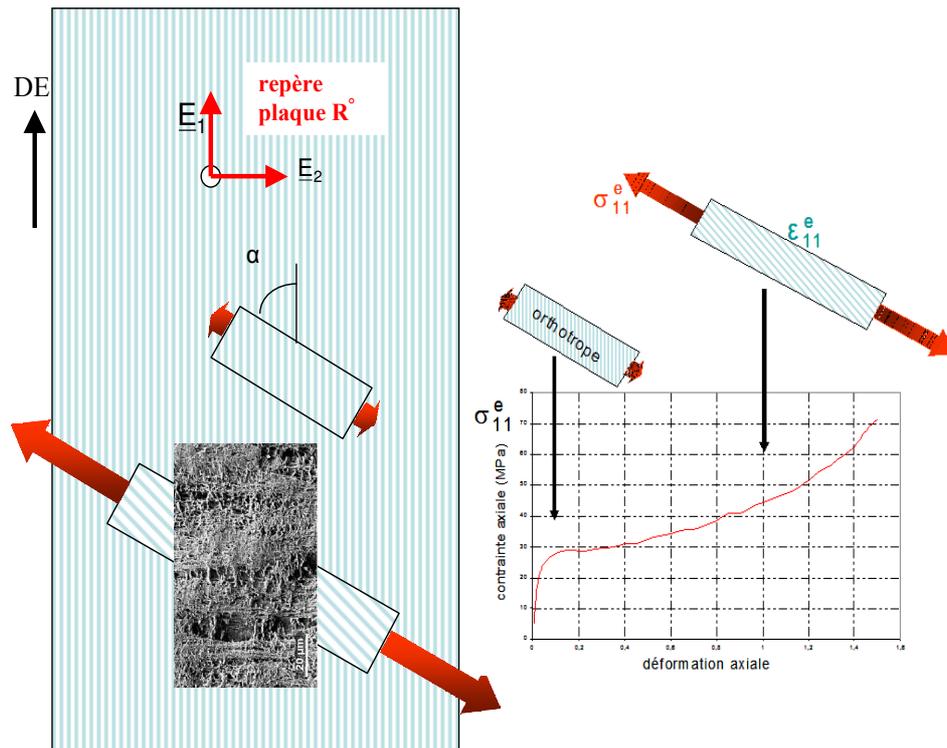


Fig. V.29. Schématisation des effets d'anisotropie induite par réorientation de la microstructure



## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif annoncé en introduction était centré sur la construction d'un modèle de comportement mécanique tridimensionnel intégrable aisément dans des codes de calculs, et contenant suffisamment d'informations d'ordre physique sur le matériau étudié.

Notre étude bibliographique (chapitre I) a été consacrée aux aspects microstructuraux et au comportement des différentes phases ; conduisant notamment à l'amorçage et au développement des microcavités.

Nous avons également discuté de la contribution qualitative à la déformation totale des mécanismes prédominants (élasticité, formation de crazes et réorientation des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe), tout en évoquant rapidement la possibilité d'un détricotage de la phase cristalline (cf. [Mon 07]).

Nous avons ensuite passé en revue quelques modèles dédiés à l'étude mécanique de l'endommagement des polymères. Et, nous avons montré que le modèle de TANG ne peut rendre compte de façon satisfaisante de l'évolution de l'endommagement tel qu'on l'observe dans le Polyéthylène à Haute Densité. En effet, la décroissance du module de Young apparent est suivie aux grandes déformations d'une consolidation significative liée à la réorientation des chaînes. De plus, le modèle de TANG traite de façon séparée l'endommagement et le problème de l'obtention de la loi de comportement (relations 1.42 et 1.46). Ce travail nous a confortés dans le choix d'un formalisme unifié, tel que peut le permettre le cadre de la Thermodynamique des Processus Irréversibles, en considérant un Volume Élémentaire Représentatif et en prenant en compte différents couplages multiphysiques.

En décrivant la procédure expérimentale, nous avons montré qu'il était nécessaire de l'adapter à ce matériau semi-cristallin complexe. Il fallait en effet tenir compte de la variation de volume, qui ne peut en soi être considérée comme un épiphénomène, puisqu'elle peut atteindre plusieurs dizaines de pourcents. Ce travail constituait un véritable challenge du point de vue expérimental. A cet effet, nous avons donc mis au point une technique de VidéoTraction utilisant 2x7 taches, en dédoublant chaque essai, ce qui permettait de ne faire aucune hypothèse *a priori* sur l'éventualité d'une isotropie transverse. Des tests de reproductibilité et de nombreuses campagnes d'essais utilisant des éprouvettes élaborées dans les mêmes conditions nous ont permis de valider la procédure. L'orientation des éprouvettes dans la plaque extrudée a été systématiquement prise en compte. Le protocole expérimental nous a conduit à des mesures précises des déformations triaxiales et de la contrainte de Cauchy, en fonction de la déformation imposée, jusqu'à rupture et à vitesse de

déformation effective contrôlée. Ce travail a donc débouché sur des mesures reproductibles et précises de la variation de volume, et sur une estimation de l'endommagement par le biais des raideurs mesurées au cours de cycles de charge décharge puis recharge.

Le calage et la mise en cohérence de nos premiers résultats a été possible grâce au choix de la représentation préalable dans le diagramme force/déformations ( $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ ). En fait, une comparaison des différentes composantes du tenseur de déformation (notamment dans les directions 2 et 3) obtenues sur deux éprouvettes ne pouvait se faire en se référant à un niveau de contrainte identique pour chacune d'entre elles, mais à un niveau de force identique. Ceci est simplement dû au fait que l'estimation de la contrainte vraie, au sens de Cauchy, nécessite la connaissance préalable des déformations transversales  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_3$ .

De la sorte, un faible effet d'anisotropie sur les courbes de réponse en traction a été décelé. Nous avons montré que cet effet d'anisotropie varie continûment avec l'angle d'orientation, et s'inverse de part et d'autre d'un point de déformation particulier, situé aux alentours de 30%.

Nous avons également montré l'existence de trois points d'instabilité correspondants à des extrema de force (dans le diagramme force-déformation). Le premier (autour de 10% de déformation) est traditionnellement associé au démarrage de la striction ; le second au minimum de la force situé autour des 100%, et le dernier correspondant à la phase finale de rupture (autour de 160-180%).

L'évolution du module de Young apparent a été étudiée en fonction de la déformation, et pour les différentes orientations d'éprouvettes dans la plaque extrudée. Nous avons montré que cette raideur apparente présente une première phase de décroissance suivie d'une consolidation importante. Cette observation est valable quelle que soit l'orientation de l'éprouvette. De fait cette évolution en « baignoire » ne peut être associée simplement et directement à une variable de dommage telle qu'on l'entend traditionnellement dans la littérature, puisqu'au phénomène de cavitation (dégradation des propriétés élastiques) se superpose le mécanisme d'orientation des chaînes macromoléculaires (consolidation).

La variation de volume est bien plus sensible à l'orientation des éprouvettes que la réponse en contrainte.

Les séquences de charge, décharge puis recharge sont également accompagnées de séquences analogues dans le diagramme variation de volume-déformation appliquée. L'endommagement est nettement perceptible au niveau de la variation de volume, puisque les pentes de décharge-recharge changent en fonction du niveau de déformation imposée.

Par ailleurs, l'influence de l'épaisseur des plaques se traduit par un effet plus marqué sur la variation de volume. On peut interpréter ce phénomène en termes de gradient de microstructure et d'effet de peau, liés à la complexité des phénomènes thermomécaniques caractérisant le procédé d'extrusion (gradient de température en

sortie de filière, contraintes résiduelles,...). Cet effet est ensuite modifié par le prélèvement de matière lors de l'usinage des éprouvettes.

Concernant la sensibilité à la vitesse de déformation, la gamme des vitesses explorée a été limitée à une décade (de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$   $s^{-1}$ ) pour des raisons d'ordre technique. Néanmoins, on note un très fort effet de la vitesse tant sur la courbe de réponse que sur la variation de volume, typique d'un comportement viscoélastoplastique.

Nous avons ensuite exploré l'effet de mémoire consécutif à des variations de vitesses de déformations imposées. Différentes séquences de sauts de vitesses de déformation croissantes et décroissantes ont été appliquées au cours de la traction. On remarque que, pour ces deux cas, après retour à la vitesse de déformation initiale, le PEHD finit par reprendre son régime d'écoulement initial et rejoint la courbe de réponse en contrainte initialement amorcée. Ce phénomène se produit comme si le matériau avait toujours été sollicité à la même vitesse (initiale), et présentait une certaine amnésie vis-à-vis des variations de vitesses. Ce constat, valable pour la plage de vitesse explorée, est également vrai pour la variation de volume.

Des essais de décharge et recharge cycliques ont été conduits à différents niveaux de déformation. Il a été constaté que la raideur apparente mesurée lors de ces séquences de décharge-recharge évolue au cours du « cyclage » : elle augmente continûment vers une valeur limite à chaque cycle, et cette valeur limite est fonction du niveau de prédéformation. Le phénomène est observé en déformation volumique (variation de volume) et peut être associé à la refermeture progressive des microcavités au cours de la sollicitation cyclique et/ou à un phénomène de relaxation local régi par la triaxialité des contraintes autour de ces défauts.

Concernant le positionnement du problème de la modélisation thermodynamique du PEHD, nous avons situé notre description dans le cadre de la thermodynamique de la relaxation développée par Christian Cunat et son équipe depuis deux décennies. Il s'agissait pour nous de prendre en compte autant que possible l'aspect multistructuré du PEHD, et de travailler en particulier sur un VER homogénéisé.

Dans ce mémoire, il nous a paru indispensable de faire un rappel de la situation que connaissait le formalisme général développé par M<sup>r</sup>RABET pour les polymères semi-cristallins au démarrage de cette thèse. Nous avons, et avons toujours, un modèle à structure multiéchelle, comportant 3 niveaux de description : le niveau de la réponse macroscopique (exploré par le mécanicien), l'état relaxé, et l'état d'équilibre thermodynamique. MRABET avait introduit des effets d'histoire et une modélisation de l'endommagement faisant appel à une variable de dommage de type scalaire. Mais, pour des raisons techniques, ses essais étaient limités à une plage de déformation allant seulement jusqu'à 80%, (sollicitation cyclique en traction).

Sur la base de son travail de pionnier, nous avons présenté une nouvelle formulation de la réponse mécanique du PEHD, en prenant en compte, au même titre, les effets

d'endommagement et de déformation volumique en grandes déformations (jusqu'à la rupture) et en considérant dès le départ un potentiel permettant de décrire directement les essais réalisés et contenant des variables internes  $\phi = \phi(\varepsilon_1, \sigma_2, \sigma_3, T; \bar{z}, \bar{\rho}, \bar{e})$  associées à la phase amorphe viscoélastique située entre les lamelles cristallines, au détricotage des lamelles cristallines et au phénomène d'endommagement par cavitation. On introduit ainsi 3 spectres de relaxation se rapportant à chaque phénomène.

La loi de comportement obtenue a été exprimée sous forme d'un système de 3 équations différentielles non-linéaires de base, décrivant selon les trois dimensions les évolutions de la contrainte axiale ( $\sigma_1$ ), et des deux déformations transverses ( $\varepsilon_2, \varepsilon_3$ ). Ce système est enrichi par d'autres équations et relations décrivant physiquement pour l'essentiel, les états relaxé et d'équilibre (élasticité entropique, modèle de type Arruda et Boyce).

La variation de volume, automatiquement incluse dans cette modélisation, revêt autant d'importance que la réponse en contrainte.

Le développement de cette approche, nous a permis de proposer une première formulation de la définition et des lois d'évolution de certaines composantes de la variable de dommage **D**, i.e. D11, D21, D31. Cette variable **D** présente apparemment la structure d'un tenseur d'ordre 4 (tensorialité à vérifier) puisqu'elle relie toutes les composantes du tenseur des contraintes et celles des déformations.

L'effet de l'endommagement se traduit sur l'état relaxé par la modélisation des modules et coefficients de Poisson relaxés.

Nous avons montré que l'ensemble des équations du modèle reste valide lorsque l'on fait varier la direction de prélèvement des éprouvettes. En effet, il suffit de garder le même jeu de paramètres, excepté le paramètre  $n$  (nombre de chaînes) qui se présente comme une fonction croissante de l'angle par rapport à la direction d'extrusion.

Le chapitre V a été consacré à la confrontation du modèle de loi de comportement et des principaux résultats expérimentaux. Les prévisions du modèle se sont révélées très bonnes, eus égard aux sollicitations mécaniques réputées difficiles à reproduire avec un même modèle, (et *a fortiori* avec un même jeu de paramètres), et de surcroît y intégrant la variation de volume qui n'est que très rarement modélisée. A titre d'exemple, nous évoquerons les essais de charge comportant des décharges et recharges monotones et cycliques, et les essais de relaxation. Le modèle intègre également l'effet de l'endommagement et l'effet de la vitesse de déformation.

Une identification semi-empirique a conduit à l'obtention de paramètres et de grandeurs physiques raisonnables, correspondants aux estimations que l'on peut attendre des phénomènes étudiés sur ce matériau : modules, volume d'activation, temps de relaxation...

En guise de perspective, nous soulignerons le fait que le problème de l'anisotropie induite n'a été qu'ébauché. Des développements futurs de cette question nécessiteraient un élargissement de la base de données et d'informations expérimentales, en direction d'essais mécaniques biaxiaux, voire triaxiaux.

Néanmoins, nous avons montré que l'anisotropie induite est plus complexe qu'une simple orthotropie initiale qui ne ferait que s'accroître. Nous avons affaire au développement d'une véritable anisotropie plastique générée par les grandes déformations dans la direction de prélèvement.

Un autre thème qui nous semble quasi incontournable concerne les essais mécaniques sous Microscopie Electronique à Balayage (à effet de champ). Ces essais réalisés sur platine *in situ*, nous permettraient certainement de répondre à certaines questions touchant en particulier au rôle des différentes phases lors de la sollicitation mécanique : glissement cristallographique ou détricotage, amorçage des micro(nano ?) cavités, réorientation des chaînes macromoléculaires, etc...



## **ANNEXES**



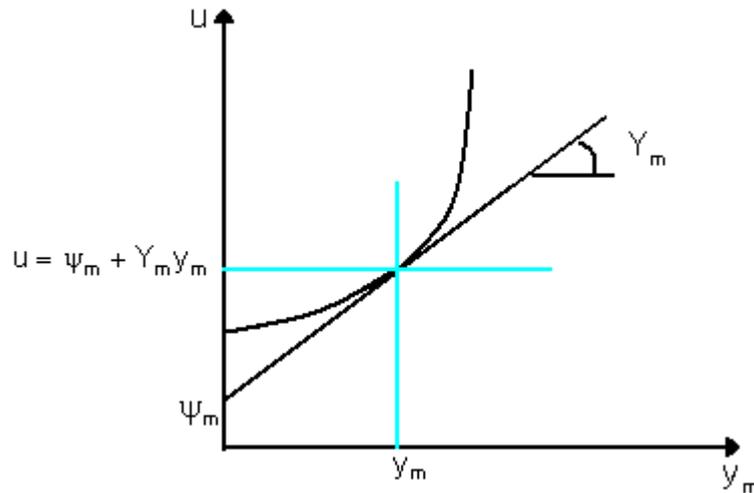
## ANNEXE A

## Transformation de LEGENDRE

L'expression de la relation de GIBBS généralisée,  $u$ , introduite dans le chapitre 4 est donnée par  $\dot{u} = T\dot{s} + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\xi}}} - \overline{\underline{\underline{A}}} \cdot \underline{\underline{\dot{z}}}$ , que nous pouvons regrouper sous la forme plus condensée suivante :

$$du = \sum_{m=1}^q Y_m dy_m - \sum_{j=1}^p A^j dz^j \quad (\text{A.1})$$

où  $y_m$  représente toutes les variables extensives comme variables de contrôle. En effet dans la pratique, les grandeurs pilotées par l'expérimentateur ne sont pas forcément toutes les variables extensives. Dans le but d'obtenir un potentiel thermodynamique plus approprié aux conditions expérimentales, nous utilisons la transformation de LEGENDRE.



**fig. A-1 : Schématisation de la transformé de LEGENDRE. La valeur de l'énergie  $u(y_m)$  peut aussi être exprimée à partir de l'équation de sa tangente  $u(\psi_m, y_m)$  au point  $y_m$ . L'information contenue dans  $\psi_m$  est aussi riche que celle contenue dans  $u$  ;  $\psi_m(u, y_m)$  est alors le nouveau potentiel thermodynamique.**

Au lieu de l'énergie interne  $u$ , nous pouvons employer un nouveau potentiel  $\psi_k$ , où l'indice  $k$  représente le nombre de variables intensives qui deviennent variables de commande. Nous appliquons donc au potentiel  $u$  la transformation suivante :

$$\psi_k = u - \sum_{m=1}^k Y_m y_m \quad (\text{A.2})$$

$$\text{soit } d\psi_k = \sum_{m=1}^q Y_m dy_m - \sum_{j=1}^p A^j dz^j - \sum_{m=1}^k (Y_m dy_m + y_m dY_m) \quad (\text{A.3})$$

$$d\psi_k = \left( - \sum_{m=1}^k y_m dY_m + \sum_{m=1+k}^q Y_m dy_m \right) - \sum_{j=1}^p A^j dz^j \quad (\text{A.4})$$

Il est donc possible de considérer une quelconque grandeur thermodynamique comme variable de commande, qu'elle soit intensive ou extensive, en utilisant cette méthode. Nous écrivons toutes les variables de commande sous la forme  $\gamma_m$  et les variables observables  $\beta_m$ . La variation du potentiel thermodynamique adapté aux conditions expérimentales s'écrit :

$$d\psi_k = \sum_{m=1}^q \beta_m \cdot d\gamma_m - \sum_{j=1}^p A^j \cdot dz^j \quad (\text{A.5})$$

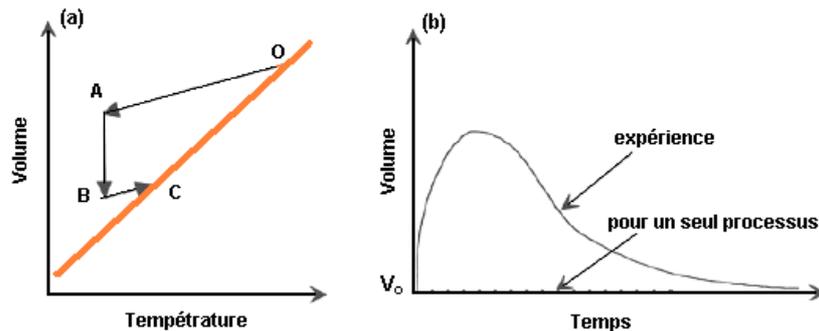
soit sous forme matricielle :

$$\dot{\psi} = \underline{\beta} \cdot \dot{\underline{\gamma}} - \overline{\underline{A}} \cdot \dot{\underline{z}} \quad (\text{A.6})$$

## ANNEXE B

### Expérience de KOVACS : preuve de l'existence d'un spectre de relaxation

Nous pouvons rappeler et décrire une expérience imaginée par KOVACS [Kov 63] pour caractériser et décrire la recouvrance volumique des polymères. La figure B-1 schématise cette expérience. L'histoire thermique imposée est représentée sur la figure B-1-a.



**Fig. B-1 : Expérience de cross-over.**

Le système à l'état d'équilibre (point O) est porté hors équilibre par une trempe (point A). On impose alors un recuit de relaxation isotherme (point B). Un chauffage rapide jusqu'au point C permet d'atteindre la ligne d'équilibre. Si le système était en véritable équilibre interne à ce moment, l'expérimentateur ne devrait pas observer la moindre évolution. Or, KOVACS observe une variation de volume au cours du temps, figure B-1-b. On peut en donner l'interprétation suivante : si un seul processus gouvernait la relaxation (recouvrance volumique) pour cette expérience, on ne devrait pas observer de variation de volume au point C. En effet, pour un seul mécanisme de relaxation, le formalisme thermodynamique prévoit la variation de volume suivante :

$$\dot{V} = \frac{V - V^r}{\tau} \quad (\text{B.1})$$

soit après intégration :

$$\Delta V = \Delta V_0 \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right) \quad (\text{B.2})$$

où  $\Delta V$  désigne la variation de volume par rapport à l'état initial.

Or au point C,  $\Delta V_0$  est nul. Il y a donc forcément au moins deux processus de réorganisations internes qui sont en compétition au cours de l'essai pour pouvoir rendre compte d'une telle variation de volume. Cette dernière peut donc se calculer :

$$\dot{V} = \sum_{j=1}^N \frac{V^j - V^{j,r}}{\tau^j} \quad (\text{B.3})$$

## ANNEXE C

### Approche gaussienne du comportement de la phase amorphe

Dans cette annexe nous allons présenter succinctement l'étude du comportement de macromolécules élémentaires par le biais de leur entropie de configuration, et nous passerons à l'étude du réseau de chaînes constitutives de la phase amorphe.

Le problème consiste donc à écrire l'entropie de configuration d'une chaîne macromoléculaire afin de pouvoir généraliser le résultat à l'ensemble du réseau de chaînes. Deux démarches peuvent être distingués : les modèles statistiques gaussienne et non gaussienne ( LANGEVIN).

#### Entropie d'une longue chaîne gaussienne

Le calcul est effectué avec l'hypothèse d'une statistique gaussienne d'une chaîne élastomère très longue constituée d'un grand nombre ( $n$ ) de segments monomères. Les atomes sont réduits à des points simples liés par des liens de longueurs égales à  $l$ , sans restriction sur les angles de valence. Ce calcul est valable pour des taux d'allongement faibles ( $r \ll nl$  :  $r$  est le longueur de pleine extension). La densité volumique de probabilité pour que l'extrémité Q de la chaîne soit à une distance  $r$  du point d'origine P, (figure C-1), est :

$$w(r) = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \exp(-b^2 r^2)$$

$$b^2 = \frac{3}{2nl^2} \quad (C-1)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

Ceci permet de calculer la distance moyenne  $\langle r \rangle$  et la valeur quadratique moyenne  $\langle r^2 \rangle$  comme suit :

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r w(r) \cdot dr = \frac{\sqrt{8n}}{\pi\sqrt{3}} \quad (C-2)$$

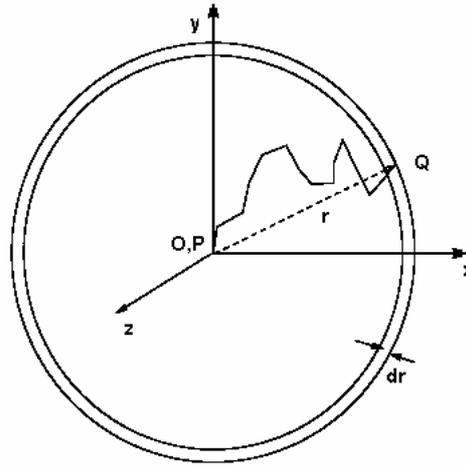
$$\langle r^2 \rangle = \int_0^{\infty} r^2 w(r) \cdot dr = nl^2$$

d'où la probabilité pour que le point Q soit à une distance du point P comprise entre  $r$  et  $r+dr$  :

$$p(r) = w(r) \cdot 4\pi r^2 dr$$

soit (C-3)

$$p(r) = \frac{4b^3}{\sqrt{\pi}} r^2 \exp(-b^2 r^2)$$



**Fig. C-1 : Configuration d'une chaîne élémentaire d'élastomère formée de  $n$  segments.**

La loi de Boltzmann permet de relier l'entropie de la chaîne au nombre de configurations  $\Omega$  que peut adopter cette chaîne. Ce nombre  $\Omega$  n'est autre que la distribution statistique des distances entre les extrémités de la chaîne, déterminé par le calcul de la probabilité thermodynamique du système, i.e.  $p(r)$  :

$$\begin{aligned} s(r) &= K_B \ln(\Omega) = K_B \ln(p(r)) \\ \text{soit} & \\ s(r) &= C^{\text{te}} - K_B b^2 r^2 \end{aligned} \quad (\text{C-4})$$

Une déformation appliquée à la chaîne déplace le point  $Q(x, y, z)$  en un point  $Q'$  tel que  $Q' = Q'(x' = \lambda_1 x, y' = \lambda_2 y, z' = \lambda_3 z)$ . la variation d'entropie correspondante (par rapport à l'état non déformé) vaut alors :

$$\begin{aligned} \Delta s &= s - s' \\ \Delta s &= -K_B b^2 [(\lambda_1^2 - 1)x^2 + (\lambda_2^2 - 1)y^2 + (\lambda_3^2 - 1)z^2] \end{aligned} \quad (\text{C-5})$$

avec  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  les allongements dans les directions respectives  $x, y$  et  $z$ .

## entropie d'un réseau moléculaire affine

Le réseau est considéré comme idéal, c'est-à-dire que chaque fragment de macromolécule entre les liaisons pontales est considéré comme une chaîne gaussienne. L'hypothèse de déformation affine signifie que sous sollicitation, chaque chaîne subit le même taux d'élongation que celui subit par le solide lui-même. En considérant un élément de volume unitaire ayant  $N$  sous-chaînes, la variation de l'entropie globale associée  $\Delta S$  est déduite de (C-5) :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{totale}} &= \sum_1^N \Delta s \\ \text{soit} & \\ \Delta S_{\text{totale}} &= -K_B b^2 \left[ (\lambda_1^2 - 1) \sum_{i=1}^N x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1) \sum_{i=1}^N y_i^2 + (\lambda_3^2 - 1) \sum_{i=1}^N z_i^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{C-6})$$

L'hypothèse d'isotropie conduit à :

$$\sum_{i=1}^N x_i^2 + \sum_{i=1}^N y_i^2 + \sum_{i=1}^N z_i^2 = \sum_{i=1}^N r_i^2 = N \langle r^2 \rangle = N \frac{3}{2} b^2 \quad (\text{C-7})$$

et la variation de l'entropie par unité de volume s'exprimera en fonction des allongements macroscopiques :

$$\Delta S_{\text{totale}} = -\frac{1}{2} N K_B (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{C-8})$$

L'énergie de déformation vaut donc :

$$W = -T \Delta S_{\text{totale}} = \frac{1}{2} N K_B T (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{C-9})$$

avec N, le nombre de chaînes par unité de volume du corps non déformé. Le potentiel W est pris nul à l'état non déformé.

L'hypothèse gaussienne (hypothèse d'une chaîne très longue) est la première à avoir été mise en œuvre dans l'élaboration des modèles voulant prédire le comportement structural des élastomères.

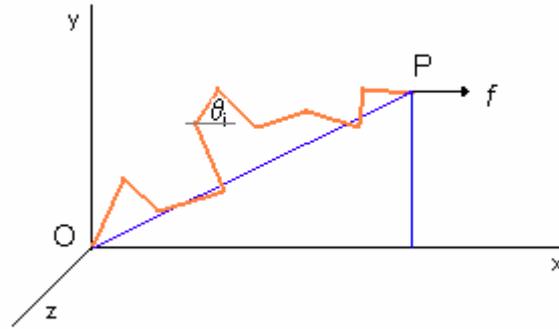
## La chaîne de LANGEVIN - Approche non gaussienne

Lorsque les élongations sont importantes, une approche non gaussienne, fondée sur la fonction de LANGEVIN est utilisée. En effet, pour des extensions importantes, l'hypothèse de chaîne très longue par rapport à l'extension peut être remplacée par celle d'un nombre quelconque de segments, ce qui substitue à la répartition gaussienne une fonction de LANGEVIN inversée. Cela a pour effet d'introduire un raidissement de la courbe de réponse en fin de traction, traduisant l'extensibilité finie de la chaîne.

La fonction de LANGEVIN qui est exploitée dans les modèles physiques décrit la mise en ordre des dipôles dans un champ magnétique. Le changement d'orientation fait l'objet d'un travail  $W(\theta)$  tel que :

$$W(\theta) = Fl \cos(\theta) \quad (\text{C-10})$$

En effet, les forces opposées agissant sur chaque extrémité, (figure C-2), sont transmises sur chaque maillon de la chaîne. Ces maillons se trouvent sous l'effet d'un couple tenant à les orienter dans la direction de la force F. L'indépendance des maillons implique que la chaîne sous contrainte se comporte comme une assemblée de moments magnétiques indépendants soumis à un champ. L'orientation des chaînes est contrecarrée par l'agitation thermique. L'allongement du polymère en fonction de la force appliquée obéit donc à cette fonction dite de LANGEVIN.



**Fig. C-2 : Schéma de l'orientation des segments d'une chaîne.**

L'énergie potentielle à l'état d'orientation  $\theta$  est  $u = -W(\theta)$ . D'après la statistique de BOLTZMANN, la probabilité de trouver un segment orienté d'un angle  $\theta$  est proportionnelle à :

$$p(\theta) \propto \exp\left(-\frac{W(\theta)}{K_B T}\right) = \exp\left(-\frac{Fl \cos(\theta)}{K_B T}\right) \quad (\text{C-11})$$

Soit  $\langle l_x \rangle$  la valeur moyenne de la composante du vecteur  $l$  dans la direction de la force :

$$\langle l_x \rangle = \int_{u \min}^{u \max} l_x(u) p(u) du \quad (\text{C-12})$$

on obtient donc

$$\frac{\langle l_x \rangle}{l} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp\left(\frac{Fl \cos \theta}{K_B T}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{Fl \cos \theta}{K_B T}\right) \sin \theta d\theta} \quad (\text{C-13})$$

et après intégration :

$$\frac{\langle l_x \rangle}{l} = \coth\left(\frac{Fl}{K_B T}\right) - \left(\frac{K_B T}{Fl}\right) = \ell\left(\frac{Fl}{K_B T}\right) \quad (\text{C-14})$$

où  $\ell(x)$  est la fonction de LANGVIN de la variable  $x$ . La moyenne  $\langle l_x \rangle$  représente la contribution statistique apportée par un segment suivant la direction  $x$  comme conséquence de l'application de la force  $F$ . Nous pouvons écrire à partir de (C-14) :

$$\frac{n \langle l_x \rangle}{nl} = \frac{\langle r_x \rangle}{nl} = \ell\left(\frac{Fl}{K_B T}\right) \quad (\text{C-15})$$

par inversion de la fonction de LANGEVIN nous aurons :

$$\frac{Fl}{K_B T} = \ell^{-1}\left(\frac{\langle r_x \rangle}{nl}\right) \quad (\text{C-16})$$

Cette fonction de LANGEVIN inverse peut être développée en série au voisinage de zéro :

$$\frac{Fl}{K_B T} = 3 \left( \frac{\langle r_x \rangle}{nl} \right) + \frac{9}{5} \left( \frac{\langle r_x \rangle}{nl} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{\langle r_x \rangle}{nl} \right)^5 + \frac{1539}{875} \left( \frac{\langle r_x \rangle}{nl} \right)^7 + \dots \quad (\text{C-17})$$

Pour les faibles allongements, nous ne tenons compte que du premier ordre de la série :

$$f = 3K_B T \frac{\langle r_x \rangle}{nl^2} = 3NK_B T \varepsilon \quad (\text{C-18})$$

### Modèle de ARRUDA et BOYCE - Modèle à 8 chaînes

ARRUDA et BOYCE [Aru 93] ont développé un modèle d'élasticité caoutchoutique plus performant, reposant sur une configuration à 8 chaînes dont chacune présente un comportement non gaussien. Ils ont exploité la variation d'entropie suivante :

$$\Delta S_{\text{totale}} = -K_B \lambda_L^2 [y\beta(y) + \text{Ln}(\beta(y)/\sinh(\beta(y)))] \quad (\text{C-19})$$

avec

$$y = \frac{\lambda_{\text{chaîne}}}{\lambda_L} \text{ et } \beta(y) = \ell^{-1}(y)$$

$\lambda_L$  est l'élongation maximum de la chaîne :  $\lambda_L = r_1/r_0$  avec  $r_1 = nl$  et  $r_0 = l\sqrt{n}$  (cf. C-2), d'où  $\lambda_L = \sqrt{n}$ . L'élongation d'une chaîne est toujours donnée par  $\lambda_{\text{chaîne}} = r_{\text{chaîne}}/r_0$ , avec  $r_{\text{chaîne}}$  la longueur actuelle de la chaîne et  $r_0$  sa longueur initiale.  $y = \ell(\beta) = \coth\beta - 1/\beta$  désigne la fonction de LANGEVIN.

Cette définition de la variation de l'entropie est également utilisée dans le modèle à trois chaînes. La densité d'énergie de déformation par unité de corps non déformé est donc :

$$w = \mu \lambda_L^2 \left[ y\beta(y) + \text{Ln} \left( \frac{\beta(y)}{\sinh(\beta(y))} \right) \right] \quad (\text{C-20})$$

où  $\mu$  et  $\lambda_L^2$  sont les paramètres du matériau.

Pour un réseau à 8 chaînes centrées dans un cube de côté  $a_0$  :

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} r_0 \text{ et } \vec{c} = \frac{a_0}{2} \lambda_1 \vec{i} + \frac{a_0}{2} \lambda_2 \vec{j} + \frac{a_0}{2} \lambda_3 \vec{k} \quad (\text{C-21})$$

avec  $c$ , le vecteur chaîne, figure C-3.

$$r_{\text{chaîne}} = \frac{a_0}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^{0.5} \quad (\text{C-22})$$

d'où

$$\lambda_{\text{chaîne}} = \frac{r_{\text{chaîne}}}{r_0} = \frac{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^{0.5}}{\sqrt{3}} \quad (\text{C-23})$$

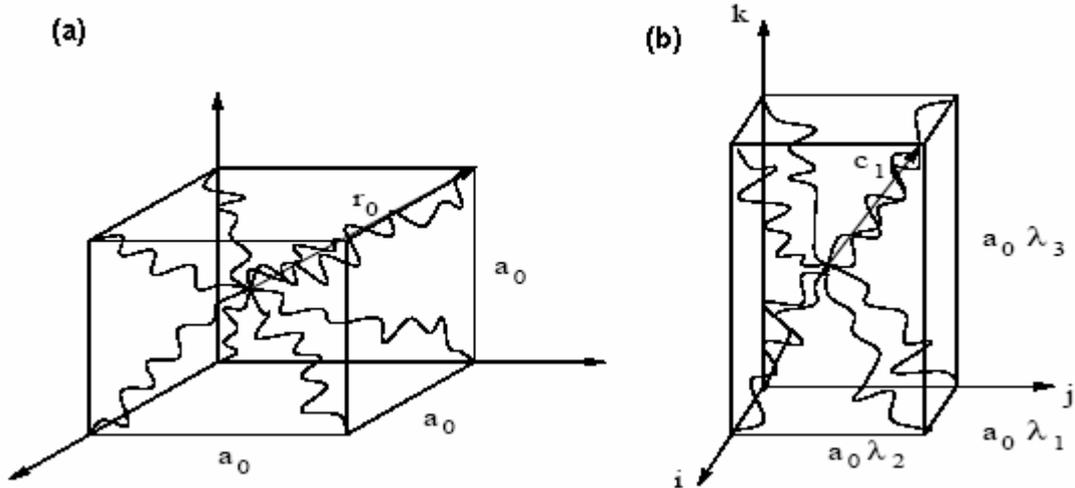


Fig. C-3 : Modèle de 8 chaînes. (a) configuration non déformée et (b) configuration déformée.

La formulation de ce modèle nous permet d'aboutir à l'écart entre les contraintes principales :

$$\sigma_i - \sigma_j = \frac{NKT}{3\lambda_{\text{chaîne}}} n^{0.5} (\lambda_i^2 - \lambda_j^2) e^{-1} \left( \frac{\lambda_c}{n^{0.5}} \right) \quad (\text{C-24})$$

Notons qu'aux faibles extensions, le développement limité au 1<sup>er</sup> ordre de (C-20) correspond à la distribution gaussienne.

## ANNEXE D

### Définition du spectre des temps de relaxation et des poids

Selon l'approche DNLR, la distribution des temps de relaxation et des poids liés aux processus indicés par  $j$  (modes dissipatifs) est totalement décrite par les deux équations suivantes qui constituent en fait la définition du spectre de relaxation au voisinage de l'équilibre (thermodynamique irréversible linéaire) :

$$P_0^j = \beta \sqrt{\tau^j} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{\sum_{j=1}^N \sqrt{\tau^j}} \quad (\text{D-1})$$

On pose  $N$ , le nombre de processus utilisés et  $d$  le nombre de décades sur lesquelles le spectre des temps de relaxation est étalé. Dans le formalisme DNLR, les temps de relaxation ont été choisis de manière à être équitablement espacés sur une échelle logarithmique décimale. On se fixe  $\tau_{\max}^r$  et  $\tau_{\min}^r$ . On procède alors à une équirépartition des  $\tau_j^r$  entre ce minimum et ce maximum, d'où la relation :

$$\log\left(\frac{\tau_{\max}^r}{\tau_{\min}^r}\right) = d \quad \text{soit} \quad \frac{\tau_{\max}^r}{\tau_{\min}^r} = 10^d \quad (\text{D-2})$$

On a donc :

$$\log\left(\frac{\tau_{j+1}^r}{\tau_j^r}\right) = \frac{\log\left(\frac{\tau_{\max}^r}{\tau_{\min}^r}\right)}{N-1} = \frac{d}{N-1} = \alpha \quad (\text{D-3})$$

d'où, avec les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{\log(\tau_{\max}^r) - \log(\tau_{\min}^r)}{N-1} \quad (\text{D-4})$$

$$\log(\tau_j^r) = \log(\tau_{\min}^r) + (j-1)\alpha \quad (\text{D-5})$$

En injectant (D-2) et (D-4) dans l'équation (D-5), les temps de relaxation sont donnés en fonction du temps de relaxation le plus long :

$$\tau_j^r = \tau_{\max}^r 10^{-\left(\frac{N-j}{N-1}\right)d} \quad (\text{D-6})$$

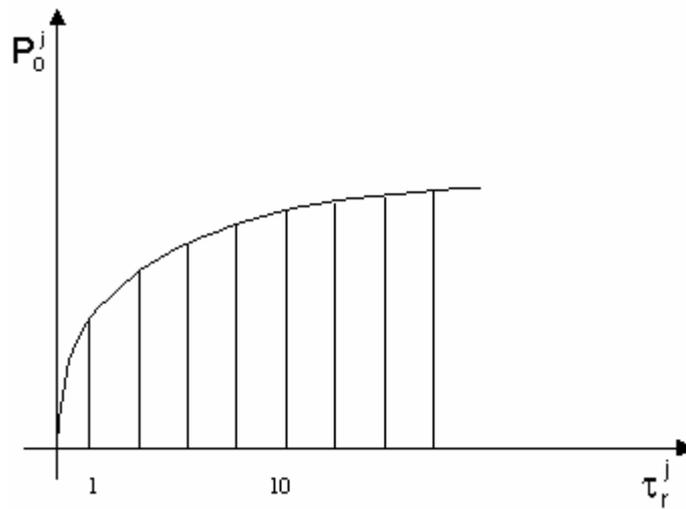
On utilise ensuite les deux premières équations pour obtenir la distribution des poids :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_0^j = \beta \sqrt{\tau_r^j} \\ \sum_{j=1}^n P_0^j = 1 \end{array} \right. \Rightarrow \beta \sum_{j=1}^n \sqrt{\tau_r^j} = 1 \quad \text{et} \quad P_0^j = \frac{\sqrt{\tau_r^j}}{\sum_{j=1}^N \sqrt{\tau_r^j}} \quad (\text{D-7})$$

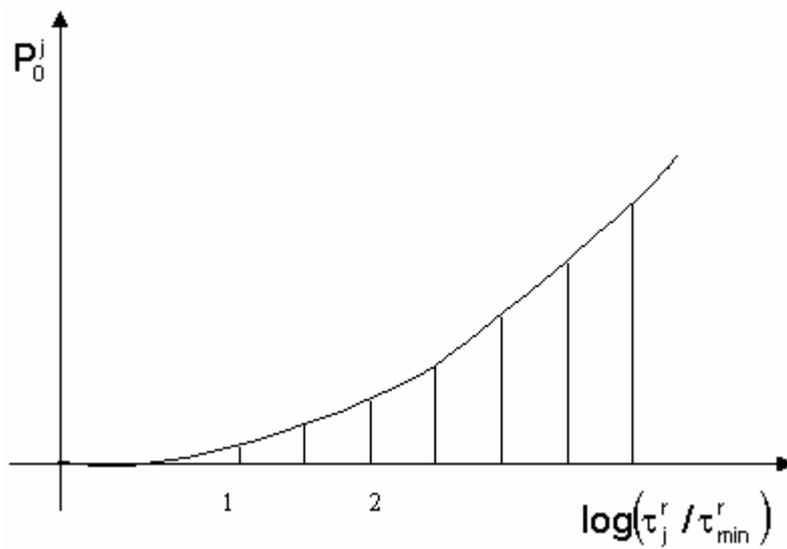
d'où, après quelques calculs :

$$P_0^j = \frac{10^{(j-1)\frac{\alpha}{2}} (1 - 10^{\frac{\alpha}{2}})}{(1 - 10^{N\frac{\alpha}{2}})} \quad (\text{D-8})$$

Le spectre des temps de relaxation se présente de la manière suivante :



soit en échelle semi-logarithmique (sur plusieurs décades) :



## ANNEXE E

### Estimation du module de Young par méthode vibratoire

Le problème de la vibration des poutres est des plus classiques, notamment si l'on considère le cas des mouvements conservatifs. Notre objectif ici n'est pas de prendre en compte le caractère visqueux du PEHD, mais simplement d'obtenir un ordre de grandeur du module de Young, de façon à situer cette valeur par rapport à ce qui est obtenu par la méthode de Vidéotraction.

Notre choix s'est porté sur des éprouvettes de forme prismatique de section rectangulaire. Le montage choisi est de type libre – libre, les éprouvettes reposent aux deux extrémités sur des appuis de mousse de mélamine permettant toute sorte de mouvement sans résistance.

Si l'on ne considère que la flexion, le mouvement de la poutre, toujours en transformation HPP, obéit à l'équation suivante :

$$EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{E.1})$$

où  $I$  représente le moment quadratique de sa section droite et  $\mu$  sa masse linéique ;  $y$  désigne la flèche en tout point  $x$  de l'axe neutre.

Sachant que les modes propres se présentent sous la forme :

$$y_i = Y_i(x) \exp(j\omega_i t) \quad (\text{E.2})$$

La solution générale de l'équation ci-dessus est de la forme :

$$Y_i(x) = M \exp(a_i x) + N \exp(-a_i x) + P \exp(ja_i x) + Q \exp(-ja_i x) \quad (\text{E.3})$$

où  $M$ ,  $N$ ,  $P$ ,  $Q$  désignent des constantes à déterminer selon les conditions imposées aux extrémités. En remarquant que :

$$\begin{aligned} M \exp(a_i x) + N \exp(-a_i x) &= A \cosh a_i x + B \sinh a_i x \\ P \exp(ja_i x) + Q \exp(-ja_i x) &= C \cos a_i x + D \sin a_i x \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

la solution devient plus précisément :

$$Y_i(x) = A \cosh a_i x + B \sinh a_i x + C \cos a_i x + D \sin a_i x \quad (\text{E.5})$$

où  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  dépendent également des conditions aux extrémités. Il ne nous reste plus qu'à déterminer les coefficients  $a_i$  en fonction des pulsations propres, sachant que :

$$\text{en } x = 0, L \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x_i^2} \right)_x = A a_i^2 (ch a_i x + \cos a_i x) + B a_i^2 (sh a_i x + \sin a_i x) = 0 \\ \left( \frac{\partial^3 Y_i}{\partial x_i^3} \right)_x = A a_i^3 (sh a_i x - \sin a_i x) + B a_i^3 (ch a_i x + \cos a_i x) = 0 \end{cases} \quad (\text{E.6})$$

On montre alors que les pulsations propres peuvent être exprimées par la forme générale  $\omega_i = A_i \sqrt{\frac{EI}{\mu L^4}}$  ; les valeurs des  $A_i$  étant fonctions du type d'essai.

Pour le cas qui correspond à nos expériences (i.e. poutre sur deux appuis), on trouve  $A_1=22,4$  ,  $A_2=61,7$  ,  $A_3=121,0$  et  $A_4= 200,0$  pour les 4 premiers modes propre.

Sur le plan expérimental, tous nos essais ont été effectués sur un analyseur bicanal de marque Brüel et Kjaer. La figure E.1 résume l'ensemble des résultats obtenus sur des éprouvettes de longueurs 100 mm et 400 mm.

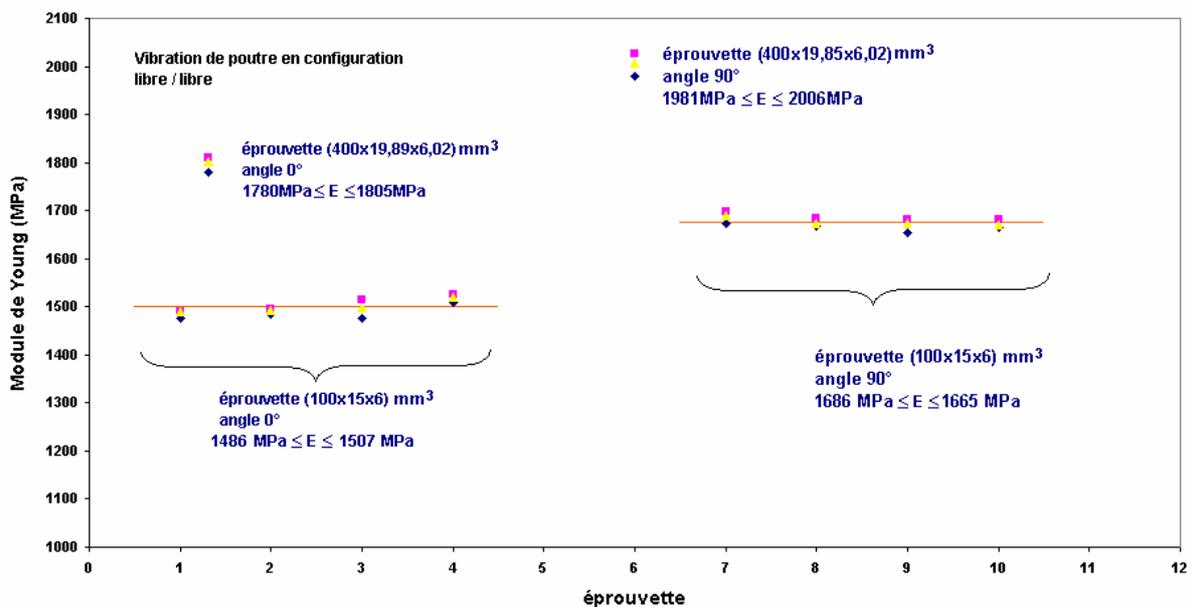


Fig. E.1. Estimation du module de Young du PEHD à l'aide de l'étude des modes propres.

Les estimations sont très dispersées ; elles varient nettement en fonction de la dimension des échantillons. On trouve en effet des valeurs qui s'échelonnent de 1486 à 1665 MPa pour les éprouvettes les plus courtes et de 1780 à 2006 MPa pour les plus longues. Les valeurs mesurées à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  par la méthode de Vidéotraction sont de l'ordre de 1100 MPa, sachant que les parties utiles sur lesquelles sont tracées les 7 taches occupent, au début de l'essai, un volume cubique de  $6 \times 6 \times 6 \text{ mm}^3$ .



## **BIBLIOGRAPHIE**

- [Add 06-a] F. ADDIEGO. Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage. Thèse, INPL, 2006.
- [Add 06-b] F. ADDIEGO, A. DAHOUN, C. G'SELL, JM. HIVER. Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene. *Polym.* 47, 2006, 4387-4399.
- [Abo 95] M. ABOULFARAJ, C. G'SELL, B. ULRICH, A. DAHOUN. In situ observation of plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polym.* 36, 1995, 731-742.
- [Aya 95] Z. AYADI. Contribution à la modélisation du comportement mécanique de polymères à partir d'une approche thermodynamique de la relaxation des milieux continus – Application aux expériences de fluage/recouvrance. Thèse, INPL, 1995.
- [Aru 93] E.M. ARRUDA, M.C BOYCE. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behaviour of rubber elastic materials », *J. Mec. Phys. Solids*, 41, 1993, 389-412.
- [Bar 96] Z. BARTCZAK, A. GALESKI, A. S. ARGON, R. E. COHEN. On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers. *Polym.*, 37(11), 1996, 2113-2123.
- [Bar 05-a] Z. BARTCZAK, E. LEZAK. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression. *Polym.*, 46, 2005, 6050-6063.
- [Bar 05-b] Z. BARTCZAK, M. KOZANECKI. Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plan-strain compression. Part I: Stress-strain behavior. *Polym.* 46, 2005, 8210-8221.
- [Bon 75] S.R. BONDER, Y. PARTOM. Constitutive equations for elastic-viscoplastic strain-hardening materials. *J. Appl. Mech.* 42, 1975, 385-389.
- [Bonn 05] N. BONORA, D GENTELE, A. PIRONDI, G. NEWAZ. Ductile damage evolution under triaxial stress : theory and experimts. *international journal of plasticity*. 21, 2005, 981-1007.
- [Bro 99-b] N. W. J. BROOKS, R. A. DUCKETT, I. M. WARD. Effects of crystallinity and stress state on the yield strain of polyethylene. *Polym.*, 40, 1999, 7367-7372.
- [Brow 83] N. BROWN, I. M. WARD. The influence of morphology and molecular weight on ductile-brittle transitions in linear polyethylene. *J. Mater. Sci.*, 18(5), 1983, 1405-1420.
- [Bow 74] P. B. BOWDEN, R. J. YOUNG. Deformation mechanisms in crystalline polymers. *J. Mater. Sci.*, 9(12), 1974, 2034-2051.

- [But 97] M. F. BUTLER, A. M. DONALD. Deformation of spherulitic polyethylene thin film. *J. Mater. Sci.*, 32, 1997, 3675-3685.
- [But 98] M. F. BUTLER, A. M. DONALD, A. J. RYAN. Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation-II. Cold drawing of linear polyethylene. *Polym.*, 39, 1998, 39-52.
- [Buc 72-a] C.B. BUCKNALL, D. CLAYTON. Rubber-Toughening of plastics, Part I: Creep mechanisms in HIPS. *J. Mater. Sci.*, 7, 1972, 202-210.
- [Buc 72-b] C.B. BUCKNALL, D. CLAYTON, W.E. KEAST. Rubber-Toughening of plastics, Part II: Creep mechanisms in HIPS/PPO blends. *J. Mater. Sci.*, 7, 1972, 1443-1453.
- [Can 02] L. CANGEMI, Y. MEIMON. Une approche méso-macro continue pour la modélisation du comportement des polymères semi-cristallins à usage structural. *Mécanique & Industries*, 3, 2002, 557-570.
- [Can 04] L. CANGEMI, S. ELKOUN, C. G'SELL, Y. MEIMON. Volume strain changes of plasticized Poly(vinylidene fluoride) during tensile and creep tests. *J. App. Polym. Sci.*, 91, 2004, 1784-1791.
- [Cast 00-a] S. CASTAGNET, JL. GACOUGNOLLE, P. DANG. Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained  $\alpha$  polyvinylidene fluoride (PVDF). *J. Mater. Sci. Eng.*, A276, 2000, 152-159.
- [Cast 00-b] S. CASTAGNET, S. GIRAULT, J.L. GACOUGNOLLE, P. DANG. Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies. *Polym.*, 41, 2000, 7523-7530.
- [Cast 07] S. CASTAGNET, Y. DEBURCK. Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in semi-crystalline polymer. *Mater. Sci. Eng.*, A 448, 2007, 56-66.
- [Che 04] B. CHEN, Y. HUANG. C. LIU, P.D. WU, S.R. MACEWEN. A dilatational plasticity theory for viscoplastic materials. *Journal of mechanics of material*. 36, 2004, 679-689.
- [Coel 02] F. COEUILLE. Revêtements polymères de canalisation de fluide : Caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif. Thèse, ENSMP, 2002.
- [Coh 91] A.COHEN. A Padé approximant to the inverse Langevin function. *Rheol. Acta*, 30, 1991, 270-273.
- [Col 97] D.M. COLUCCI, P.A. O'CONNELL, G.B. McKENNA. Stress relaxation experiments in polycarbonate: A comparison of volume changes for two commercial grades. *Polym. Eng. Sci.*, 37(9), 1997, 1469-1474.
- [Cri 04] B. CRIST, C. METAXAS . Neck propagation in polyethylene. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 42, 2004, 2081-2091.

- [Cun 85] C. CUNAT. Approche statistique des propriétés thermodynamiques des états liquides et vitreux – Relaxation des liquides et transition vitreuse – Influence des associations chimiques, Thèse, Nancy I, France, 1985.
- [Cun 88] C. CUNAT. Thermodynamic treatment of relaxation in frozen-in systems – Universality of the fluctuation distribution law for relaxation time, *Z. Phys. Chem. Neue Folge.* 157, 1988, 419–423.
- [Cun 91] C. CUNAT. A thermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non-linear processes, *J. Non-Crystalline Solids* 131/133, 1991, 196–199.
- [Cun 96] C. CUNAT. Lois constitutives de matériaux complexes stables ou vieillissants – Apports de la thermodynamique de la relaxation, *Rev. Gen. Therm.* 35, 1996, 680–685.
- [Cun 01] C. CUNAT. The DNLR approach and relaxation phenomena : Part I – Historical account and DNLR formalism. *Mech. of Time-Depend. Mater.*, 5, 2001, 39–65.
- [Dah 92] A. DAHOUN. Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple. Thèse, INPL, 1992.
- [Del 94] M. DELIN, R.W. RYCHWALSKI, J. KUBAT, M.J. KUBAT, H. BERTILSSON, C. KLASON. Volume changes during flow of Solids Polymers. *J. of non-crystalline solids* 172-174, 1994, 779-785.
- [Del 95] M. Delin, R.W. Rychwalsi, M.J. Kubât, J. Kubât. Volume changes during stress relaxation in polyethylene. *Reologica Acta.* 34, 1995, 182-195.
- [Dom 03] J. A. W. Van DOMMELEN, D. M. PARKS, M. C. BOYCE, W. A. M. BREKELMANS, F. P. T. BAAIJENS. Micromechanical modeling of intraspherulitic deformation of semicrystalline polymers. *Polym.*, 44, 2003, 6089-6101.
- [Don 36] T. DE DONDER. Thermodynamic theory of affinity : A Book of principle. Oxford, England, Oxford university Press, 1936.
- [Dur 90] R.S. DURAN, G.B. McKENNA. A torsional dilatometer for volume change measurements on deformed glasses: Instrument description and measurements on equilibrated glasses. *J. Rheol.*, 34(6), 1990, 813-839.
- [Elk 02] S. ELKOUN, C. G'SELL, L. CANGEMI, Y. MEIMON. Characterization of volume strain of Poly(Vinylidene fluoride) under Creep test. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. phys.*, 40, 2002, 1754-1759.
- [Ferr 87] P. FERRANDEZ. Adaptation de l'essai de Bipoinçonnement à l'étude des polymères. Influence des conditions de cristallisation sur le comportement rhéologique et tribologique d'un Polyéthylène haute densité. Thèse de Doctorat, ENSMP, 1987.
- [Fis 63] E. W. FISCHER, R. LORENZ. *Kolloid - Z. Polymere* 189, 1963, pp 97.

- [Fon 02] C. FOND, C. G'SELL. Localisation des déformations et mécaniques d'endommagements dans les polymères multiphasés. *Mécanique & industries*, 3, 2002, 431-438.
- [Fra 94] P. FRANCOIS, J.M. GLOAGUEN, B. HUE, J.M. LEFEBVRE. Volume strain measurements by optical extensometry : Application to the tensile behaviour of RT – PMMA. *Journal de physiques III*, 4, 1994, 321-329.
- [Frn 01] G.J. FRANK, R.A. BROCKMAN. A viscoelastic-viscoplastic constitutive model for glassy polymers. *Int. J. solids structures*. 38, 2001, 5149-5164.
- [Gau 97] V. GAUCHER-MIRI, C. DEPECKER, R. SEQUELA. Reversible strain-induced order in the amorphous phase of a low-density ethylene/butene copolymer. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 35, 1997, 2151-2159.
- [Glo 01] J.M. GLOAGUEN, J.M. LEFEBVRE. Plastic deformation behaviour of thermoplastic / clay nanocomposites. *Polym.*, 42, 2001, 5841-5847.
- [G'sell 92] C. G'SELL, J.M. HIVER, A. DAHOUN, A. SOUABI. Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point. *J. Mater. Sci.*, 27, 1992, 5031-5039.
- [G'sell 94] C. G'SELL, A. DAHOUN. Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation. *Mater. Sci. and Eng.*, A175, 1994, 183-199.
- [G'sell 95] C. G'SELL, J.M. HAUDIN. Introduction à la mécanique des polymères, Chapitre loi de comportement mécanique des polymères solides. G'sell-Haudin, Ed. INPL-MECAMAT-GFP-APPLOR-FIRTECH, 1995.
- [G'sell 99] C. G'SELL. Propriétés mécaniques des thermoplastiques à nodules élastomères « exemple du PMMA choc ». Communication invitée au colloque, Villeurbanne mars, 16-17 Mars 1999.
- [G'sell 02-a] C. G'SELL. Plasticité et endommagement des polymères structuraux. *L'actualité chimique*, mars, 2002, 41-44.
- [G'sell 02-b] C. G'SELL, J.M. HIVER, A. DAHOUN. 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 03] C. G'SELL, A. DAHOUN, F. ADDIEGO, J.M. HIVER. Influence de la déformation volumique sur la dissipation plastique des polymères. Colloque national de la Société Française de Métallurgie et des Matériaux (Section Sud-Est), Ecully, 16-17, octobre, 2003.
- [G'sell 04] C. G'SELL, S.L. BAI, J.M. HIVER. Polypropylene/polyamide 6/polyethylene–octene elastomer blends. Part 2: volume dilatation during plastic deformation under uniaxial tension. *Polym.*, 45, 2004, 5785-5792.

- [Gug 39] E.A. GUGGENHEIM, R.H. FOWLER. Statistical thermodynamics: a version of statistical mechanics for students of physics and chemistry. Cambridge: the university Press, 1939.
- [Gur 77] A.L. GURSON. Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth : part I - yield criteria and flow rules for porous ductile media. Journal of engineering materials and technology. 99, 1977, 2-15.
- [Ham 00] H. B. H. HAMOUDA. Endommagement et fissuration en fluage de Polyéthylène extrudé: approche globale -approche locale. Thèse, ENSMP, 2000.
- [Haud 91] J. M. HAUDIN. Relation mise en forme – morphologies cristallines dans les procédés. CEMEF, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1991.
- [Haud 95] J.M. HAUDIN. Introduction à la mécanique des polymères, Chapitres « Structure et morphologies des polymères semi-cristallins et Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semicristallins ». G'sell-Haudin, Ed. INPL-MECAMAT-GFP-APPLOR-FIRTECH, 1995.
- [Hei 81] D. HEIKENS, S.D. SJOERDSMA, W.J. COUMANS. A mathematical relation between volume strain, elongational strain and stress in homogenous deformation. J. Mater. Sci., 16, 1981, 429-432.
- [His 99] R. HISS, S. HOBEIKA, C. LYNN. G. STROBI. Network stretching, slip processes and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study. Macromolecules, 32, 1999, 4390-4403.
- [Hil 00] S. HILLMANSEN, S. HOBEIKA, R. N. HAWARD, P. S. LEEVERS.  
The effect of Strain rate, Temperature, and Molecular mass on the tensile deformation of polyethylene. Polym. Eng. Sci, 40, 2000, 481-489.
- [Hob 00] S. HOBEIKA, Y. MEN, G. STROBI. Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). Macromolecules, 33, 2000, 1827-1833.
- [Hon 98] Z. HONGYI, G.L. WILKES. Creep behaviour of high density polythethylene films having well-defined morphologies of stacked lamellae with and without an observable row-nucleated fibril structure. Polym., 39, 1998, 3597-3609
- [Jeo 02] H.Y. JEONG. A new yield function and a hydrostatic stress-controlled void nucleation model for porous solids with pressure-sensitive matrices. Int. J. solids structures. 39, 2002, 1385-1403.
- [Jou 21] E. JOUGUET, Cours de Machines, 1920-1921, 1921 (lith.); pour l'École Centrale des Arts et Manufactures, Paris.

- [Kac 58] L.M. KACHANOV. Time of the rupture process under creep conditions, *Izv. Akad. Nauk. S.S.R., Otd. Tekh. Nauk.* 1958, 8, 26-31.
- [Kaï 03] K.MARABET. Comportement mécanique en grandes déformations du Polyéthylène haut densité : Approche thermodynamique de l'état relaxé. Thèse, INPL, 2003.
- [Kaï 04] K.MARABET, R. RAHOUADJ, C. CUNAT. An irreversible thermodynamic model for semicrystalline polymers submitted to multisequence loading at large strain. *Polym. Eng. & Sci*, 45, 2004, 42-51.
- [Kaï 07] K.MARABET, R. RAHOUADJ, R. ARIEBY, C. CUNAT. Modélisation thermodynamique multiéchelle du comportement élasto(visco)plastique du PEHD en grandes déformations uniaxiales séquencées. CFM, 2007.
- [Kar 83] E. J. KRAMER. Microscopic and molecular fundamentals of crazing. In: Kausch, H.H. (Ed.), *Crazing in polymers. Advances in Polymer Science*, vol. 52/53. Springer-Verlag, Berlin, 1983, 1-56.
- [Kell 68] A. KELLER. *Polymers Crystals. Volume 31*, Institute of Physical Society, London, UK, 1968.
- [Kic 92] J. KICHENIN. Comportement thermomécanique du polyéthylène : Application aux structures gazeuses. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, France, 1992.
- [Kov 63] A.J. KOVACS. Transition vitreuse dans les polymères amorphes – Etude phénoménologique. *Fortschr. Hochpol. Forsch.* 3, 1963, 394–507.
- [Laf 04] M. LAFARGE. Modélisation couplée comportement endommagement et critères de rupture dans le domaine de la transition du PVDF. Thèse, ENSMP, 2004.
- [Lai 03] L. LAIARINANDRASANA, R. PIQUES, A. ROBISSON. Visco-hyperelastic model with internal state variable coupled with discontinuous damage concept under total Lagrangian formulation. *Inter. J. Plast.* 2003, 19, 977-1000.
- [Lem 85] J. LEMAITRE, J.L. CHABOCHE, *Mécanique des matériaux solides*, Dunod, Paris, 1985.
- [Lem 99] J. LEMAITRE, R. DESMORAT, M. SAUZAY. Anisotropic damage law of evolution. *Eur. J. Mech. A/solids.* 19, 1999, 187-208.
- [Lin 94] L. LIN, A. S. ARGON. Structure and plastic deformation of polyethylene. *J. Mater. Sci.*, 29(2), 1994, 294-323.
- [Li 01] D. LI, H. GARMESTANI, S. R. KALIDINDI, R. ALAMO. Crystallographic texture evolution in high density Polyethylene during uniaxial tension. *Polym.*, 42, 2001, 4903-4913.

- [Lou 96] M.LOUKIL. Modélisation des surfaces de plasticité à partir d'une approche de la thermodynamique de la relaxation des milieux continus. Thèse, INPL, 1996.
- [Mand 55] L. MANDELKERN. Crystallization kinetics in high polymers. II: Polymer-Diluent mixtures. *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, 443-451.
- [Maq 88] A. MARQUEZ-LUCERO, C. G'SELL, K. W. NEALE. Experimental investigation of neck propagation in polymers. *Polym.*, 30, 1989, 636-642.
- [Mcc 68] F.A. MCCLINTOCK. A criterion for ductile fracture by the growth of holes. *Journal of applied mechanics*. 35, 1968, 363-371.
- [Mei 49] J.Z. MEIXNER. *Thermodynamik und Relaxationserscheinungen*. *Naturforsch.* 4a, 1949, 504-600.
- [Mer 81] H.G. MERRIMAN, J.H. CARUTHERS. Nonlinear Stress relaxation of a styrene-Butadiene Random copolymer. *J. Polym. Sci.*, 19, 1981, 1055-1071.
- [Mon 07] B. MONASSE, S. QUEYROY, O. LHOST. Simulation par dynamique moléculaire de la déformation élastique et plastique de polyéthylène semi-cristallins. CFM, 2007.
- [Naq 93] S.I. NAQUI, I.M. ROBINSON. Review ; Tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites. *J. Mater. Sci.* 28, 1993, 1421-1429.
- [Nit 00] K. NITTA, M. TAKAYANAGI. Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model. *J. Polym. Sci.*, 38, 2000, 1037-1044.
- [Ola 06] L. OLASZ, P. GUDMUNDSON. Viscoelastic model of cross-linked polyethylene including effects of temperature and crystallinity. *Mechanics of Time-Dependent Materials*. 9, 2006, 225-246.
- [Ons 31] L. ONSAGER. Reciprocal relations in irreversible processes. *Phys. Rev.* 37, 1931, 405-426.
- [Oud 94] C. OUDET. *Polymère : Structure et propriétés – Introduction*. Masson, Paris, 1994.
- [Par 05] E.M. PARSONS, M.C. BOYCE, D.M. PARKS, M. WEINBERG. Three-dimensional large-strain tensile deformation of neat and calcium carbonate-filled high-density polyethylene. *Polym.*, 46, 2005, 2257-2265.
- [Pas 99] P. MARCERON. Sur le rôle des potentiels généralisés en thermodynamique de la relaxation. Application au comportement mécanique des polymères. De la loi locale au calcul de structure. Thèse, INPL, 1999.
- [Paw 05] A. PAWLAK, A. GALESKI. Plastic deformation of crystalline polymers: The role of cavitation and crystal plasticity. *Macromolecules*, 38, 2005, 9688-9697.

- [Paw 07] A. PAWLAK. Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene. *Polym.*, 48, 2007, 1397-1409.
- [Per 99] G. PERRIN. Analytic stress-strain relationship for isotropic network model of rubber elasticity. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome 328, série II b, 2000, 5-10.
- [Pet 78] J. PETERMANN, J. M. SCHULTZ. Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene. *J. Mater. Sci.*, 13(1), 1978, 50-54.
- [Pett 71] A. PETERLIN. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *J. Mater. Sci.*, 6, 1971, 490-508.
- [Pow 72] J.M. POWERS, R.M. CADDELL. The macroscopic volume changes of selected polymers subjected to uniform tensile deformation. *Polym. Eng. Sci.*, 12(6), 1972, 432-436.
- [Pri 68] I. PRIGOGINE. *Introduction à la Thermodynamique des Processus Irréversibles*, Dunod, Paris, 1968.
- [Puk 94] B. PUKANSZKY, M. VAN ES, F.H.J. MAURER, G. VÖRÖS. Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements. *J. Mater. Sci.*, 29, 1994, 2350-2358.
- [Qua 02] T. Quatravaux, S. Elkoun, C. G'Sell, L. Cangemi, Y. Meimon. Experimental characterization of the volume strain of poly (vinylidene fluoride) in the region of homogenous plastic deformation. *J. Polym. Sci : Part B : Polym. Phys.*, 40, 2002, 2516-2522.
- [Rab 69] Y.N. RABOTNOV. *Creep Problems in Structural Members*. North Holland Publishing Company, 1969
- [Rau 02] J. RAULT. *Les polymères solides - Amorphes, élastomères, semi-cristallins*. 1<sup>ère</sup> édition, Cépaduès, 2002.
- [Ren 07] N.RENAULT. Etude de couplage thermomécanique du PEHD par essai mécaniques et inversion d'images infrarouge. Thèse de Doctorat, INPL, soutenance prévue en décembre 2007.
- [Ric 69] R.J. RICE, D.M. TRACEY. On ductile enlargement of voids in triaxial stress fields. *Journal of mechanics and physics of solids*. 17, 1969, 210-217.
- [Rog 07] E. ROGUET, S. CASTAGNET, J.C. GRANDIDIER. Mechanical features of the rubbery amorphous phase in tension and torsion in a semi-crystalline polymer. *Mechanics of Materials*, 39, 2007, 380-391.
- [Ség 98] R. SEGUELA, V. GAUCHER-MIRI, S. ELKOUN. Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers. Part I: Homogeneous crystal slip and molecular mobility. *J. Mater. Sci.*, 33, 1998, 1273-1279.
- [Sch 06] K. SCHNEIDER, S. TRABELSI, N. E. ZAFEIROPOULOS, R. DAVIES, Chr. RIEKEL, M. STAMM. The study of cavitation in HDPE using time

- resolved synchrotron X-ray scattering during tensile deformation. *Macromol. Symp.*, 236, 2006, 241-248.
- [Str 78] L.C.E STRUICK. Physical aging in amorphous polymers and other materials. Elsevier. Sci. Pub. Company, 1978.
- [Tié 00] R. TIE BI, J.C. DUPRE. Thermomechanical parameters measurement by optical methods: Application on polymers. *EUROMAT 2000, Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage*, Tours, pp. 929-934, 7-9 Novembre 2000.
- [Tan 94] C.Y. TANG, W.B. LEE. Damage mechanics applied to elastic properties of polymers. *Engineering Fracture Mechanics*, 52, 1994, 717-729.
- [Tan 96] C.Y. TANG, W.H. TAI, W.B. LEE. Modeling of damage behaviour of high impact polystyrene. *Eng. Fract. Mech.* 55, 1996, 583-591.
- [Tan 01] C.Y. TANG, C.P. TSUI, W. SHEN, L.H. PENG. Modelling of non-linear stress-strain behaviour of HIPS with craze damage in tensile loading-unloading process. *Polymer testing*. 20, 2001, 15-28.
- [Tve 84] V. TVERGAARD, A. NEEDLEMAN. Analysis of cup-cone fracture in a round tensile bar. *Acta metal.* 32, 1984, 157-169.
- [Tve 95] V. TVERGAARD, A. NEEDLEMAN. Effects of nonlocal damage in porous plastic solids. *Int. J. solids structures*. 32, 1995, 1063-1077.
- [Var 92] J. VARGA. Review. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. *J. Mater. Sci.*, 27(10), 1992, 2557-2579.
- [Vig 92] G. VIGIER, J. TATIBOUET, A. BENATMANE, R. VASSOILLE. Amorphous phase evolution during cristallization. *Colloid polym. Sci.*, 1992, 270, 1182-1187.
- [War 85] I. M. WARD. Mechanical proerties of solid polymers. 2<sup>ed</sup> eddition, Weily-interscience publication, 1985.
- [Wu 92] P.D WU, E.VAN.DER. GIESSEN. On improved 3-d non-gaussian network models for rubber elasticity. *Mec. Res. Comm.*, 19, 1992, 427-433.
- [Zai 05] F. ZAÏRI, M.N. ABDELAZIZ, K. WOZNICA, J.M. GLOAGUEN. Constitutive equations for the viscoplastic-damage behaviour of a rubber-modified polymer. *European journal of mechanics A/solids*. 24, 2005, 169-182.
- [Zai 07] F. ZAÏRI, M.N. ABDELAZIZ, K. WOZNICA, J.M. GLOAGUEN. Elasto-viscoplastic constitutive equations for the description of glassy polymers behavior at constant strain rate. *J. Eng. Mater. Techn.* 129, 2007, 29-35.
- [Zha 97] C. ZHANG, I.D. MOORE. Nonlinear mechanical response of high density polyethylene. Part I: Experimental investigation and model evaluation. *Polym. Eng. Sci.*, 37, 1997, 404-413.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Abbas TCHARKHTCHI, Maître de Conférences, ENSAM, LTVP, Paris**

**Monsieur Abdelaziz MOUSSA NAIT, Professeur, USTL, LML, Polytech-Lille, Villeneuve d'Ascq**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur ARIEBY Rida**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Caractérisation mécanique et modélisation thermodynamique du comportement  
anisotrope du polyéthylène à haute densité. Intégration des effets d'endommagement"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **Mécanique et énergétique** »

Fait à Vandoeuvre, le 06 novembre 2007

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANCEUVRE CEDEX



## **Caractérisation et Modélisation Thermodynamique du Comportement Mécanique anisotrope du Polyéthylène à Haute Densité. Intégration des effets d'endommagement**

L'objectif de ce mémoire de thèse est de contribuer à la connaissance du comportement mécanique en grandes déformations du Polyéthylène à Haute Densité anisotrope obtenu par extrusion de plaques. Nous présentons le protocole et les résultats expérimentaux de traction séquentielle, comportant des décharges, recharges et relaxations monotones et cycliques. Ces campagnes d'essais sont également centrées sur la mesure en temps réel de la variation de volume liée aux phénomènes d'endommagement. Les résultats sont présentés pour différentes orientations d'éprouvettes prélevées dans des plaques extrudées. La modélisation thermodynamique de l'ensemble des résultats, a fait l'objet d'un développement original conduisant à la prédiction unifiée de grandeurs en 3D : contrainte vraie axiale, déformations vraies transversales. Le modèle prévoit également le développement de l'endommagement et permet de mettre en évidence une variable tensorielle de dommage. L'identification des paramètres du modèle thermodynamique sur la base de données expérimentales conduit à des grandeurs physiques conformes aux caractéristiques de la microstructure. Ce travail ouvre la perspective d'un enrichissement de l'approche thermodynamique dans la direction de la prévision de l'anisotropie plastique induite des polymères semi-cristallins.

Mots-clefs : Polyéthylène à Haute Densité, polymères semi-cristallins, thermodynamique des Processus Irréversibles, endommagement, variation de volume, anisotropie.

## **Characterization and Thermodynamic Modeling of the Mechanical Behaviour of anisotropic High Density PolyEthylene (HDPE). Integration of the damage effects**

The aim of this thesis is to contribute to the knowledge of the mechanical behavior in large strains of anisotropic High Density PolyEthylene (HDPE), obtained by extrusion of plates. We present the experimental procedure and the results for traction, with unloading, reloading and relaxation in monotonous and cyclic conditions. This work is also concerned with the measure in real time of the volume strain due to the phenomena of damage. The results are given for various orientations of specimen within the extruded plates. The thermodynamic modeling of the whole the results, is the subject of an original development leading to the unified prediction of measures in 3D: axial true stress, transverse true strains. The model also predicts the development of the damage and offer the possibility to introduce a tensorial damage variable. The identification of the model parameters on the basis of experimental data leads to physical quantities in conformity with the characteristics of the microstructure. This work opens the prospect for an enrichment of the thermodynamic approach in the direction of the prediction of the induced plastic anisotropy of semi-crystalline polymers.

Keywords: High Density PolyEthylene, Polymers semi-crystalline, Thermodynamics of Irreversible Processes (TPI), Damage, Volume variation, Anisotropy.