



**HAL**  
open science

# Étude du comportement rhéologique et de la physique de la déformation d'un polymère semi-cristallin

Farge Laurent

► **To cite this version:**

Farge Laurent. Étude du comportement rhéologique et de la physique de la déformation d'un polymère semi-cristallin. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université de Lorraine; École doctorale SIMPPé, 2019. tel-02361443

**HAL Id: tel-02361443**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02361443v1>**

Submitted on 13 Nov 2019

**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.



Manuscrit présenté par

**Laurent Farge**

Pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger les Recherches

## Étude du comportement rhéologique et de la physique de la déformation d'un polymère semi-cristallin

Soutenue le vendredi 11 octobre 2019

Jury :

**Stéphane ANDRÉ**

Professeur, Université de Lorraine-LEMETA

Parrain scientifique

**Noëlle BILLON**

Professeure Mines ParisTech, CEMEF

Rapporteuse

**Sylvie CASTAGNET**

Directrice de Recherche CNRS, Institut P'

Rapporteuse

**Lucien LAIARINANDRASANA**

Professeur, Mines ParisTech Centre des Matériaux

Président

**Rachid RAHOUADJ**

Professeur, Université de Lorraine-LEM3

Examineur

**Stéphane ROUX**

Directeur de Recherche CNRS, LMT, ENS Paris-Saclay

Rapporteur



## Remerciements

En premier lieu, mes remerciements s'adressent naturellement à Stéphane André pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche en 2010. Depuis mon intégration au LEMTA, je bénéficie des conseils de Stéphane et j'apprécie son dynamisme, son sens de l'éthique, sa curiosité et sa grande rigueur scientifique.

Je voudrais ensuite faire part de ma sincère ma gratitude aux trois rapporteurs de mon manuscrit, Noëlle Billon, Sylvie Castagnet et Stéphane Roux. Je les remercie vivement pour la relecture attentive du document et pour la pertinence de leurs commentaires.

Je remercie également Rachid Rahouadj et Lucien Laiarinandrasana pour avoir accepté d'être respectivement examinateur et président du jury.

Je voudrais ensuite exprimer ma reconnaissance aux personnes avec lesquelles j'ai travaillé quotidiennement au LEMTA. Tout d'abord, Julien Boisse, membre permanent de notre équipe qui nous fait profiter avec beaucoup de gentillesse de sa grande maîtrise de l'outil numérique. Zakariya Boufaïda et Jing Ye qui furent des doctorants sympathiques et efficaces, sans lesquels de nombreux travaux décrits dans ce manuscrit n'auraient pas été possibles.

Je ne voudrais pas oublier Dalida Simonigh qui gère les aspects administratifs au sein de notre équipe et Alain Gérard qui a longtemps été notre technicien.



## Table des matières

Introduction générale.....	1
Résumé succinct de mon parcours professionnel.....	1
Organisation générale du mémoire .....	1
1 Description sommaire de la microstructure du PEHD, transformations induites par la déformation	3
1.1 Le PEHD, un polymère semi-cristallin.....	3
1.1.1 Introduction.....	3
1.1.2 Microstructure à l'état non déformé, échelles d'analyse .....	3
1.1.2.1 Échelle cristallographique et échelle nanométrique : Lamelles cristallines.....	3
1.1.2.2 Structure intralamellaire .....	4
1.1.2.3 Organisation spatiale à l'échelle micrométrique , structure lamellaire et superstructure sphérolitique.....	4
1.1.2.4 Réseau macromoléculaire, enchevêtrements, molécules liens et transmetteurs de contraintes.....	5
1.2 PSC déformés en traction : quelques faits expérimentaux.....	6
1.2.1 Introduction.....	6
1.2.2 Observations à l'échelle macroscopique.....	6
1.2.3 Transformations subies par la microstructure .....	7
1.3 Conclusion .....	9
2 Mesures par corrélation d'images .....	11
2.1 Introduction.....	11
2.2 Corrélation d'images 3D et essai de traction, quelques considérations métrologiques .....	11
2.2.1 Échelles spatiales.....	11
2.2.1.1 Champ de mesure .....	11
2.2.1.2 Résolution spatiale de la mesure .....	11
2.2.2 Dispositif expérimental utilisé au LEMTA.....	12
2.2.2.1 Matériau .....	12
2.2.2.2 Éprouvettes de traction.....	12
2.2.3 Déformations mesurées par corrélation d'images 3D .....	13
2.2.4 Mesures sur la section centrale.....	14
2.2.4.1 Hypothèses sur l'état de déformation de la section centrale .....	14
2.2.5 Grandeurs physiques calculées à partir des mesures .....	15
2.2.5.1 Interprétation physique de la variable $D$ .....	16

## Table des matières

2.2.6	Mesures le long de l'axe longitudinal central de la face principale .....	17
2.2.6.1	Exploitation dans le cadre d'une mesure eulérienne de champ 1D .....	17
2.2.6.2	Analyse de la localisation de la déformation.....	17
2.2.6.3	Calcul rigoureux de la composante $\varepsilon_{11}$ du tenseur de Hencky .....	18
2.3	Mécanismes macroscopiques de déformation dans le VER central .....	19
2.3.1	Introduction.....	19
2.3.2	Mesures de $\varepsilon_v$ et $\sigma_{11}$ : analyse de l'hypothèse de l'isotropie transverse .....	19
2.3.3	Analyse des courbes de déformation volumique et de la grandeur $D$ .....	21
2.3.4	Déformation volumique et phénomène de blanchiment .....	23
2.4	Mesures obtenues par corrélation d'images 3D : Bilan et questionnement .....	24
3	Caractérisation des processus de déformation aux échelles locales .....	25
3.1	Stratégie pour l'étude de l'évolution de la microstructure notre PEHD .....	25
3.2	WAXS .....	26
3.2.1	Caractéristiques des mesures WAXS et traitement brut des données .....	26
3.2.2	Quantification de l'élargissement des raies, fragmentation des cristaux.....	29
3.2.3	Alignement des chaînes le long de l'axe de traction.....	31
3.2.4	Mesure WAXS : lien avec la déformation volumique et conclusion partielle .....	32
3.3	SAXS.....	34
3.3.1	Mesures SAXS et procédure de traitement des données .....	34
3.3.2	Résultats obtenus.....	35
3.3.3	Synthèse et interprétations des résultats SAXS .....	37
3.4	IPSLT .....	38
3.4.1	Introduction.....	38
3.4.2	Principe de la mesure .....	39
3.4.3	Analyse de l'élément $M_{11}$ : longueur de transport et anisotropie du milieu .....	40
3.4.3.1	Détermination de la longueur de transport .....	40
3.4.3.2	Caractérisation de l'anisotropie du milieu .....	41
3.4.4	Analyse de l'élément $M_{12}$ : évolution de la taille des diffuseurs.....	42
3.4.5	Résultats de la mesure IPSLT .....	44
3.4.5.1	Éléments $M_{11}$ .....	44
3.4.5.2	Éléments $M_{12}$ .....	46
3.4.6	Discussion des résultats IPSLT .....	47
3.4.6.1	Blanchiment.....	47
3.4.6.2	lien entre l'anisotropie micrométrique et la déformation macroscopique .....	49

## Table des matières

3.4.7	IPSLT : Synthèse.....	52
3.5	μtomographie X.....	53
3.5.1	Caractéristiques des expériences.....	53
3.5.2	Observations dans l'espace direct.....	54
3.5.3	Analyses dans l'espace réciproque, anisotropie micrométrique.....	57
3.5.4	Conclusion relative à la μtomographie X.....	58
3.6	Conclusion générale du chapitre 5.....	58
4	Influence de la température sur le processus de déformation plastique.....	61
4.1	Introduction.....	61
4.2	Dispositif expérimental et courbes contrainte vraie-déformation vraie.....	61
4.3	Critère pour estimer le maximum d'extensibilité du réseau lamellaire par corrélation d'images 3D.....	63
4.4	Critères pour estimer le maximum d'extensibilité du réseau macromoléculaire par corrélation d'images 3D.....	64
4.5	Destruction de de la phase lamellaire : mesure de la déformation à la seconde striction... ..	67
4.6	Extensibilité du réseau macromoléculaire.....	69
4.7	Conclusion.....	70
5	Étude de l'évolution de la microstructure pour tous les points matériels de l'éprouvette.....	73
5.1	Introduction.....	73
5.2	Protocole expérimental.....	73
5.3	Résultats.....	76
5.3.1	Courbes $A_x(\varepsilon)$ .....	76
5.3.2	Courbes $A_\varepsilon(x)$ .....	77
5.4	Simulation par éléments finis.....	78
5.5	Conclusion.....	79
6	Phénomènes thermiques associés aux transformations microstructurales.....	81
6.1	Problématique.....	81
6.1.1	Obtention des <i>THS</i> , prise en compte de l'advection.....	81
6.2	Analyse des résultats pour la mesure des <i>THS</i> .....	83
6.2.1	Mesures au centre de la zone de striction.....	83
6.2.2	Mesures dans les épaules de striction.....	86
6.3	Interprétation des résultats.....	87
6.3.1	Dissipation thermique et relaxation des contraintes.....	87
6.3.2	Conclusion.....	89
7	Conclusion générale et perspectives.....	91

## Table des matières

7.1	Conclusion du mémoire .....	91
7.2	Perspectives et projet scientifique.....	92
7.2.1	Introduction.....	92
7.2.2	Comportement rhéologique des polymères semi-cristallins soumis à des sollicitations mécaniques complexes (moyen terme).....	93
7.2.2.1	Descriptif .....	93
7.2.2.2	Programme scientifique envisagé .....	94
7.2.3	Vitrimères à précurseurs semi-cristallins : Comportement thermomécanique, caractérisation de matériaux bruts et renforcés » (long terme).....	95
7.2.3.1	Contexte .....	95
7.2.3.2	Programme scientifique envisagé .....	96
	Références Bibliographiques du manuscrit.....	99
	Annexes .....	107
	Annexe 1. Quelques éléments relatifs à la thématique de recherche : « Étude des mécanismes de déformation et d'endommagement dans les composites » .....	107
	Introduction.....	107
	Premier résultat marquant : Mesures d'auto-échauffement, comparaison des propriétés en fatigue de composites en fonction de l'ensimage .....	107
	Second résultat marquant : Hétérogénéité de la déformation à l'échelle millimétrique.....	108
	Annexe 2 : Curriculum Vitae.....	111
	Annexe 3 : Liste des travaux.....	117
	Annexe 4 : Présentation synthétique des activités d'enseignement et d'administration .....	123

## Introduction générale

### Résumé succinct de mon parcours professionnel

J'ai commencé mon activité professionnelle dans l'enseignement supérieur en septembre 1996 en tant que Prag (professeur agrégé) de physique à l'EEIGM (École Européenne d'Ingénieur en Génie des Matériaux). Pendant environ 10 ans, je me suis essentiellement consacré à l'enseignement de la physique à un niveau correspondant aux deux premières années de licence. En 2006, j'ai commencé une thèse à l'Institut Jean Lamour (IJL) à Nancy au cours de laquelle j'ai utilisé l'interférométrie de speckle pour étudier certaines formes d'endommagement (fissuration transverse, délaminage) susceptibles d'altérer les propriétés mécaniques des matériaux composites stratifiés à plis unidirectionnels. Bien que faisant largement appel à mes compétences en physique, notamment en optique, ce travail de thèse m'a essentiellement permis de me spécialiser dans le domaine de la mécanique des matériaux. En septembre 2010, j'ai eu l'opportunité d'être recruté en tant que maître de conférences à l'Université de Lorraine (section CNU 60), avec une affectation pour l'enseignement à la FST (Faculté des Sciences et Technologies) de Nancy. Le détail de mes activités d'enseignement et d'administration figure en annexe 4 de ce mémoire. Pour la partie recherche, j'ai intégré l'équipe « Rhéologie des matériaux nano/micro structurés » du LEMTA (Laboratoire Energies et Mécanique Théorique et Appliquée) qui est dirigée par Stéphane André. Depuis, j'ai essentiellement travaillé sur deux thématiques de recherche distinctes :

- 1) L'étude du comportement rhéo-physique et thermomécanique des Polymères Semi-Cristallins (PSC). Il s'agit de ma thématique de recherche principale. Elle correspond au profil du poste de MCF sur lequel j'ai été recruté. Ce travail de recherche, essentiellement « fondamental », a pour but de comprendre les mécanismes de déformation plastique au sein des PSC, plus particulièrement du PolyÉthylène Haute Densité (PEHD) sollicité en traction.
- 2) L'étude des mécanismes de déformation et d'endommagement dans les composites fibres longues/matrice polymère, thématique de recherche qui se situe dans la prolongation de ma thèse. Ce travail de recherche appliquée a été conduit dans le cadre de projets impliquant des partenaires industriels.

Mes recherches ont donné lieu à quatorze publications de rang A ; huit articles sont relatifs à l'étude des PSC [P1,P2,P3,P5,P6,P8,P9,P10] et six à celle des composites [P4,P7,P11,P12,P13,P14]. Parmi les six publications consacrées aux composites, quatre portent spécifiquement sur mes travaux de thèse. Les références notées Pi renvoient aux articles qui figurent dans la liste de mes publications (voir annexe 3). Par ailleurs, on trouvera un CV détaillé dans l'annexe 2 du document.

### Organisation générale du mémoire

Pour ce qui concerne ma première thématique de recherche, l'étude des PSC, l'originalité de la démarche développée au LEMA depuis une dizaine d'années provient essentiellement du fait que nos travaux portent quasi exclusivement sur un même matériau, un PEHD grade « 500 naturel » produit par extrusion par la société Röchling Engineering Plastics KG. Les (micro-)mécanismes de déformation de ce PEHD ont donc pu être étudiés avec une gamme très large de techniques de caractérisation correspondant à différentes échelles spatiales : Corrélation d'images 3D, thermographie IR,  $\mu$ tomographie X sur synchrotron, diffusion de la lumière polarisée, SAXS (Diffraction des rayons X aux petits angles, Small Angle X-ray Scattering) sur synchrotron et WAXS (Diffraction des rayons X aux grands angles, Wide Angle X-ray Scattering) sur synchrotron. Des procédures spécifiques ont été systématiquement mises en œuvre dans le but d'extraire de nos mesures brutes des paramètres

quantitatifs qui soient facilement interprétables en termes de physique de la déformation. Cela a permis de:

- 1) Confronter les résultats issus des différentes techniques de caractérisation, puis de montrer que le processus de déformation plastique peut se décomposer en plusieurs phases successives.
- 2) Analyser les micro-mécanismes de déformation et les transformations spécifiques de la microstructure qui caractérisent ces différentes phases.

Nous estimons que nous sommes parvenus à dégager une vision relativement synthétique de l'ensemble de nos résultats. Aussi, dans le but de garantir la cohérence interne de notre mémoire, nous avons pris le parti de limiter le corps principal du document à l'étude du comportement rhéologique et thermomécanique de notre PEHD. Les travaux qui sont spécifiquement consacrés aux composites, et qui ont été réalisés après ma thèse, sont cependant brièvement décrits dans l'annexe 1.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante :

Chapitre 1 (7 pages) : nous rappelons succinctement les principales caractéristiques de la microstructure des PSC ; ainsi que les mécanismes de déformation susceptibles d'affecter cette microstructure au cours d'un étirement en traction.

Chapitre 2 (15 pages) : nous détaillons l'usage spécifique que nous avons fait de la corrélation d'images 3D pour l'étude du développement de la plasticité au sein de notre PEHD. Cette méthode de mesure de champs cinématiques a été systématiquement exploitée dans l'ensemble des travaux que nous avons publiés.

Chapitre 3 (36 pages) : nous avons regroupé les résultats originaux que nous avons obtenus relativement à l'identification des micro-mécanismes de déformation au sein du matériau. Ce chapitre représente donc le cœur du mémoire. Plusieurs techniques de caractérisation locale ont été utilisées, ce qui nous a permis de construire notre analyse sur des mesures correspondant à des phénomènes physiques de natures différentes, et intervenant à des échelles spatiales variées : SAXS, WAXS,  $\mu$ tomographie X et diffusion de la lumière polarisée. Tous les résultats figurant dans le chapitre 3 proviennent d'expériences réalisées uniquement dans la zone la plus déformée de l'éprouvette, qui se situe au centre de la striction. En revanche, dans les chapitres 4, 5 et 6, les techniques qui ont été exploitées permettent d'obtenir un champ de mesure couvrant la totalité de la longueur des éprouvettes. Plus spécifiquement :

Chapitre 4 (10 pages) : Grâce à des mesures de corrélation d'images, nous avons étudié l'influence de la température sur les phénomènes successifs de localisation et de délocalisation de la déformation qui interviennent au cours d'un essai de traction. Nous montrons que l'analyse de ces phénomènes est susceptible d'éclairer et de renforcer le cadre interprétatif exposé aux chapitres précédents.

Chapitre 5 (7 pages) : nous décrivons les expériences synchrotron de type « SAXS à balayage » qui nous ont permis d'analyser et de comparer l'évolution de la microstructure pour tous les points matériels de nos éprouvettes.

Chapitre 6 (11 pages) : nous mesurons et nous analysons l'évolution de l'activité thermique pour chacun des différents points de ces mêmes éprouvettes.

A la fin du corps principal du manuscrit, dans le chapitre 7 (9 pages), nous concluons notre étude et nous proposons un résumé synthétique de l'ensemble de nos résultats. Dans ce même chapitre, nous présentons aussi quelques pistes que nous envisageons d'emprunter pour prolonger le travail présenté dans ce mémoire. Plus généralement, nous esquissons les contours d'un projet scientifique pour les années à venir.

# 1 Description sommaire de la microstructure du PEHD, transformations induites par la déformation

## 1.1 Le PEHD, un polymère semi-cristallin

### 1.1.1 Introduction

Le PEHD appartient à la famille des polymères cristallins (PSC). Au début de ce chapitre, nous décrivons très brièvement la microstructure spécifique des PSC non déformés telle qu'elle apparaît aux différentes échelles d'observation. Ensuite, nous présentons rapidement les (micro-)mécanismes de déformation qui peuvent affecter ce type de matériaux. Ces sujets font l'objet d'une abondante bibliographie et ne seront abordés ici que de façon succincte et très incomplète, sans prétention de parfaire les connaissances d'un lecteur spécialiste. Nous insistons essentiellement sur les éléments nécessaires à la compréhension du reste du manuscrit. Les résultats que nous présentons dans le chapitre 1 sont généralisables à l'ensemble des PSC. Toutefois, pour illustrer notre propos, nous avons privilégié des données relatives au PEHD.

### 1.1.2 Microstructure à l'état non déformé, échelles d'analyse

A partir de l'état fondu, les PSC cristallisent partiellement au cours du processus de solidification [Haudin (1992)]. Ces matériaux sont donc constitués de cristaux séparés par des régions où le polymère est sous forme amorphe. Pour le PEHD, la fraction massique de cristal est de l'ordre de 70%. La répartition spatiale des zones cristallines et amorphes induit une structuration du matériau à différentes échelles.

#### 1.1.2.1 Échelle cristallographique et échelle nanométrique : Lamelles cristallines

Les parties cristallisées des PSC apparaissent sous la forme de lamelles (voir figure 1) qui ont une épaisseur de l'ordre de  $10\text{nm}$  et des dimensions transverses d'environ  $10\mu\text{m}$ . Pour pouvoir s'intégrer au sein d'une lamelle, les chaînes qui ont une longueur très supérieure à l'épaisseur des lamelles, adoptent une configuration repliée. Les régions où les chaînes « se retournent » sont donc situées à l'extérieur de la zone cristalline. Dans la lamelle, l'orientation moyenne des chaînes est quasi-parallèle à la direction de l'épaisseur. Dans le cas du PEHD non déformé, la maille du cristal est orthorhombique (voir Figure 2) avec les paramètres de maille suivants :  $a_{ortho} = 7,422 \text{ \AA}$ ,  $b_{ortho} = 4,949 \text{ \AA}$  et  $c_{ortho} = 2,544 \text{ \AA}$  [Russel (1997)]. Par convention on a choisi l'axe  $c$  le long de l'orientation moyenne des chaînes.<sup>1</sup> Les plans cristallographiques  $(h k 0)$  sont donc parallèles à la direction des chaînes dans les cristaux pour la structure orthorhombique.

---

<sup>1</sup> Connaissant les caractéristiques très connues de la liaison  $C-C$ , liaison entre deux atomes de carbone en état d'hybridation  $sp^3$  (taille de la liaison :  $d_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$  et l'angle formé entre deux liaisons  $\alpha_{C-C} = 109^\circ 28'$ ), on retrouve alors facilement le troisième paramètre de maille (voir Figure 2):

$$c_{ortho} \approx 2 \sin\left(\frac{\alpha_{C-C}}{2}\right) d_{C-C}.$$

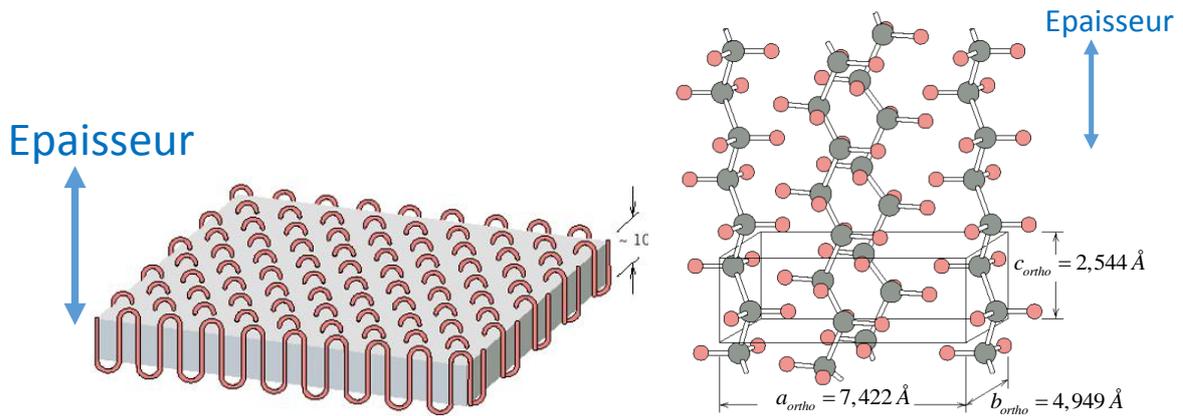


Figure 1 Lamelle cristalline au sein d'un PSC [Callister(2011)].

Figure 2 Maille orthorhombique du PEHD [Callister (2001)].

### 1.1.2.2 Structure intralamellaire

Il est important de noter que les lamelles ne sont pas des monocristaux. Elles présentent une structure granulaire constituée de blocs monocristallins séparés par des régions imparfaitement cristallisées [Hippler (2005), Strobl (2006), Patlazhan (2012)] (Figure 3). Les tailles des monocristaux (quelques dizaines de nanomètres) sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des lamelles mais très petites devant leurs dimensions transverses. Le glissement individuel des blocs monocristallin relativement au reste de la lamelle intervient pour les PSC avant le point de striction, pour un niveau de déformation ( $\approx 0,03$ ) correspondant au point A dans les travaux du groupe Strobl [Hiss (1999), Hobeika (2000)].

### 1.1.2.3 Organisation spatiale à l'échelle micrométrique, structure lamellaire et superstructure sphérolitique

En observant la structure du matériau à une échelle correspondant à quelques épaisseurs de lamelles ( $\approx 0,25 \mu\text{m}$ ), on peut constater que ces dernières sont séparées par des couches de polymère amorphe et qu'elles sont empilées d'une façon quasi-périodique. Une longue période  $l_c$  peut alors être définie pour caractériser la périodicité de l'amas lamellaire (Figure 4).

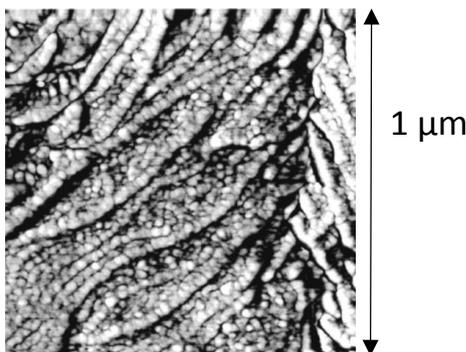


Figure 3 Blocs cristallins à l'intérieur des lamelles observés pour du polyéthylène par AFM (Atomic Force Microscopy) à contraste de phase [Loos (1999)].

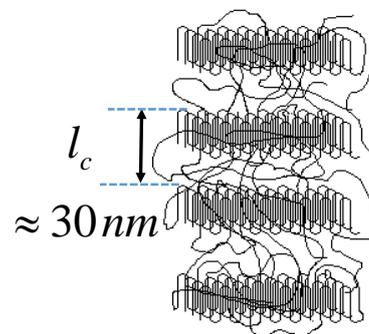


Figure 4 Périodicité de la structure lamellaire, adapté de : <https://faculty.uscupstate.edu/llever/polymer%20resources/Crystalline.htm>

En élargissant la fenêtre d'observation à quelques micromètres ou à quelques dizaines de micromètres, il apparaît que les lamelles s'assemblent en superstructures appelées sphérolites (Figure 5 et Figure 6). A l'échelle de la totalité d'un sphérolite, la distribution des lamelles est uniforme. Les tailles des sphérolites peuvent varier entre  $5\mu\text{m}$  pour le PEHD [Morgeneyer (2014)] et environ  $1\text{mm}$  pour le polybutène [Weynant (1980)]. Pour le PEHD, l'échelle micrométrique peut être assimilée à une échelle mésoscopique puisque comprise entre les tailles nanométriques caractérisant les plus petites dimensions des lamelles et le niveau macroscopique.

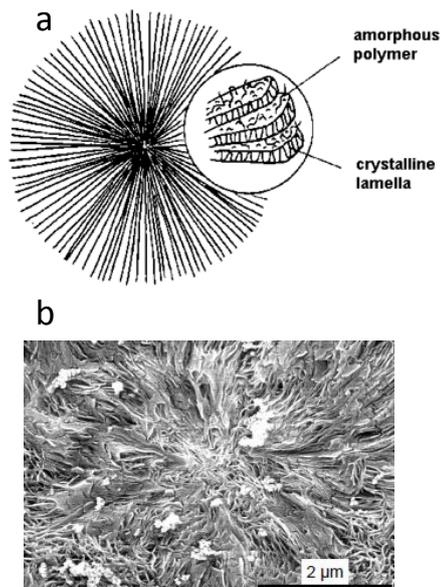


Figure 5 Sphérolite a) Représentation schématique (<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/spherulites.php>), b) Micrographie MEB d'un sphérolite de PEHD contenant des particules nanométriques de noir de carbone [Morgeneyer (2014)].

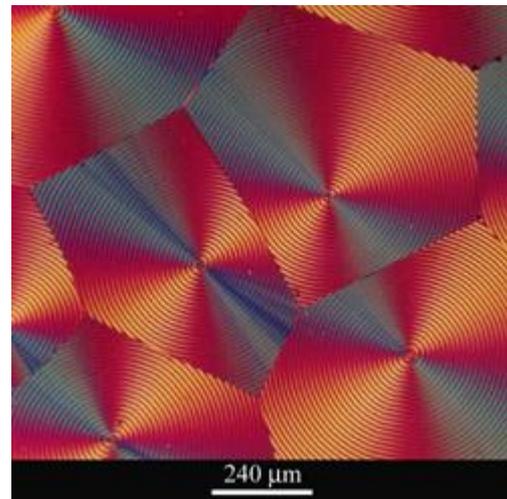


Figure 6 Structure sphérolitique du polyhydroxybutyrate, image obtenue par microscopie à transmission entre polariseur et analyseur croisés. (<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/spherulites.php>)

#### 1.1.2.4 Réseau macromoléculaire, enchevêtrements, molécules liens et transmetteurs de contraintes

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit l'organisation interne des PSC qui résulte de la distribution spatiale des lamelles cristallines au sein du polymère (réseau lamellaire). Cependant, pour décrire le détail des propriétés mécaniques de ces matériaux dans le régime plastique, on ne peut pas se limiter à la représentation qui consisterait à décrire la microstructure du polymère sous la simple forme d'un matériau composite qui serait constitué d'un empilement de lamelles homogènes séparées par des couches amorphes également homogènes. Comme cela été mentionné au paragraphe précédent, il faut tenir compte en premier lieu de la structure interne des lamelles qui sont constituées de blocs monocristallin. Par ailleurs, il est indispensable de prendre en considération la structuration sous-jacente induite par la présence du réseau macromoléculaire. Par exemple, certaines molécules relient deux lamelles cristallines adjacentes ; d'autres molécules appartenant partiellement à deux lamelles adjacentes sont enchevêtrées (Figure 7). Ces chaînes sont appelées « molécules liens » (Tie Molecules), elles assurent la cohésion de la structure lamellaire. Plus généralement, les nœuds d'enchevêtrement (Entanglements) situés dans la phase amorphe (Figure 8) conditionnent les propriétés du matériau pour les niveaux de déformation élevées. Lorsque la structure lamellaire est

détruite, les chaînes s'étirent entre les nœuds : cela constitue le principal mécanisme de durcissement du matériau [Séguéla (2007)].

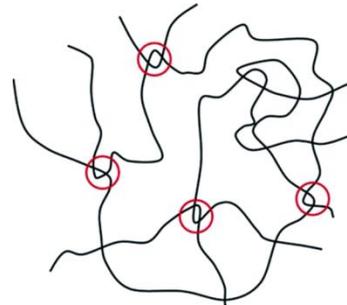
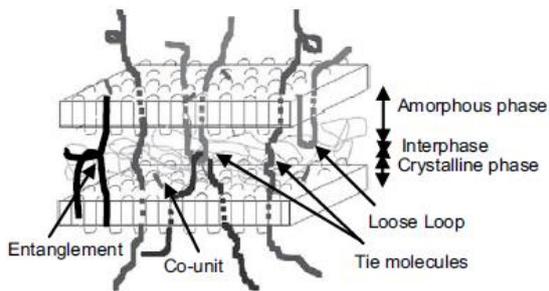


Figure 7 Réseau macromoléculaire imbriqué dans le réseau lamellaire, « molécules lien » entre les lamelles [Humbert (2009)]. Figure 8 Enchevêtrements dans la phase amorphe [Lv (2015)].

## 1.2 PSC déformés en traction : quelques faits expérimentaux

### 1.2.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons brièvement certains aspects caractéristiques du processus de déformation plastique des PSC soumis à un étirement en traction. Dans un premier temps nous évoquons les phénomènes successifs de localisation et de délocalisation de la déformation qui sont observables à l'échelle macroscopique. Dans un second temps, nous décrivons très rapidement les transformations que subit la microstructure au cours du développement de la plasticité.

### 1.2.2 Observations à l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, plusieurs régimes rhéologiques successifs peuvent être observés au cours de l'étirement d'un PSC en traction (Figure 9). Une première instabilité plastique intervient au (premier) point de striction noté  $Y_1$  qui correspond au (premier) maximum de la force [Gaucher-Miri (1996), Séguéla (2007)]. A partir de  $Y_1$ , la localisation de la déformation commence puis s'intensifie progressivement. Cette phase se prolonge jusqu'à ce que la stabilisation de la striction intervienne (NS : Neck Stabilization). Au cours de la phase de stabilisation, la déformation devient progressivement uniforme dans la région strictionnée alors que la vitesse de déformation tend vers 0 dans cette zone. En parallèle, la striction se propage progressivement vers les régions de l'éprouvette qui étaient précédemment quasi non déformées. En conséquence, le terme de « propagation de la striction » est également employé pour désigner cette étape du processus de déformation plastique [Crist (2004)].

Par ailleurs, dans certaines conditions expérimentales, un régime plastique additionnel, appelé « seconde striction », peut être observé au cours d'un essai de traction. Intervenant avant la phase de stabilisation, la seconde striction correspond à une « reprise » de la localisation de la déformation et peut entraîner l'apparition d'un second pic sur le signal de force. Cependant, du fait du chevauchement avec le premier pic, la seconde striction n'est souvent détectable que via l'apparition d'un épaulement sur la courbe. Le comportement en striction double est observé prioritairement pour les polyéthylènes « basse densité » [Lucas (1995), Feijoo (1997)] et est favorisé par une diminution de la vitesse ou par une augmentation de la température de l'essai [Séguéla (1990,1994), Lucas (1995)]. La Figure 10, adaptée de Séguéla et Daras [Séguéla (1994)], permet d'illustrer l'influence de la température sur l'allure de la courbe contrainte nominale-déformation nominale. La transition entre le comportement en « striction simple » et le comportement en « striction double » est clairement visible : la seconde

striction est à l'origine de l'épaulement puis du second pic qui apparaît sur le signal de contrainte nominale (force divisée par la valeur constante de l'aire initiale de la section).

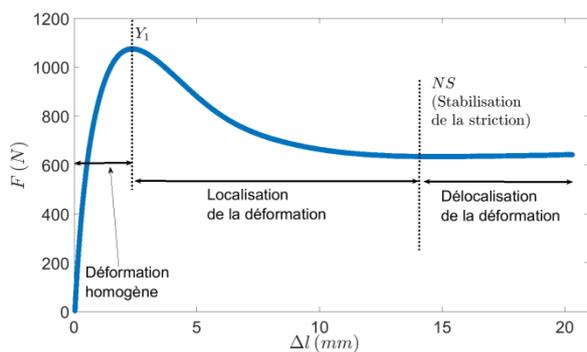


Figure 9 Évolution de la force en fonction du déplacement de la traverse pour notre PEHD étiré en traction, essai réalisé à l'ambiante au LEMTA.

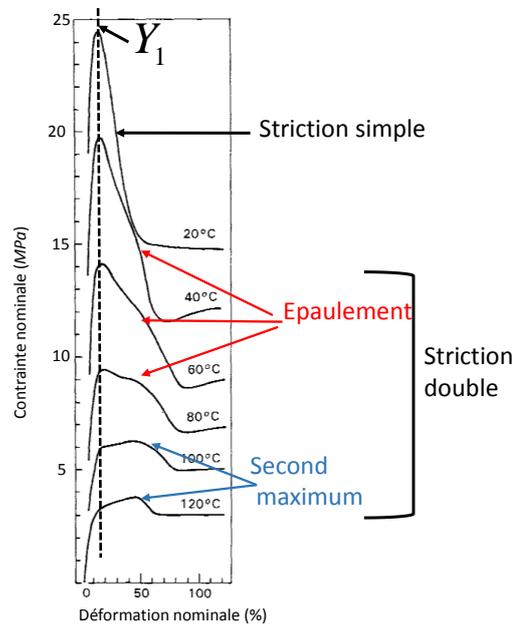


Figure 10 Évolution des courbes contrainte nominale-déformation nominale en fonction de la température pour un polyéthylène ; adapté de Séguéla et Daras [Séguéla (1994)].

### 1.2.3 Transformations subies par la microstructure

L'évolution de la microstructure des PSC déformés en traction a été principalement étudiée en réalisant des expériences SAXS/WAXS [Butler (1995, 1997, 1998,) Hiss (1999), Schneider (2010)]. Pour une synthèse, on pourra aussi se rapporter aux papiers de « review » de Galeski [Galeski (2003)] et de Pawlak et al. [Pawlak (2014)]. Au cours d'une déformation en traction, la structure lamellaire initiale est progressivement détruite et le réseau macromoléculaire entre progressivement en extension. Lorsque l'extensibilité maximale de ce réseau est atteinte, le matériau adopte une morphologie dite « fibrillaire ». Les cristaux se sont alors fragmentés et se sont réorientés de façon à aligner les chaînes qui les constituent le long de la direction de la traction. Entre les cristaux fragmentés et les nœuds d'enchevêtrement, les chaînes amorphes deviennent fortement étirées (limitation en extensibilité du réseau macromoléculaire) et un durcissement local du matériau intervient dans les zones les plus déformées de l'éprouvette. A l'échelle macroscopique, ce phénomène constitue l'origine physique de la phase de stabilisation de la striction. Le passage de la morphologie lamellaire vers la morphologie fibrillaire est très schématiquement illustré sur la Figure 11a à l'échelle nanométrique, échelle spatiale qui correspond approximativement à l'épaisseur d'une lamelle. A l'échelle micrométrique, la fracturation intervient collectivement pour un amas de lamelles parallèles, ce qui donne naissance à des fibrilles qui sont constituées d'une agglomération très dense de microfibrilles (voir Figure 11b puis revenir sur la Figure 11a).

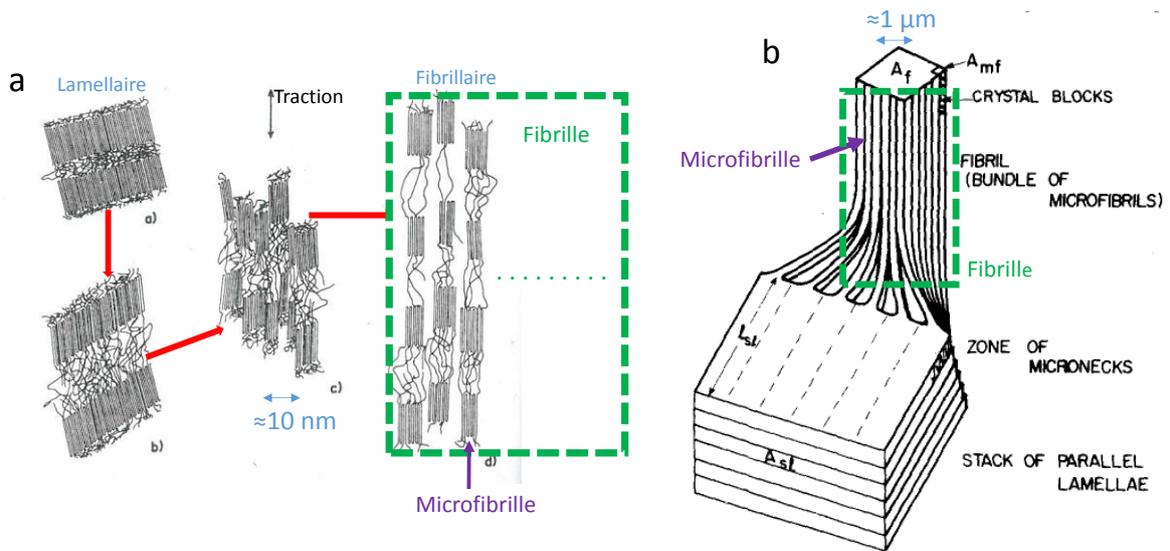


Figure 11 Représentation schématique du passage de la morphologie lamellaire vers la morphologie fibrillaire aux échelles a) nanométrique (adapté de G'sell et Haudin [Gsell (1995)]) et b) micrométrique [adapté de Peterlin [Peterlin (1975)]].

A l'échelle mésoscopique, on peut donc très schématiquement se représenter la morphologie fibrillaire comme un amas de fibrilles micrométriques orientées approximativement selon l'axe de traction (Figure 12).

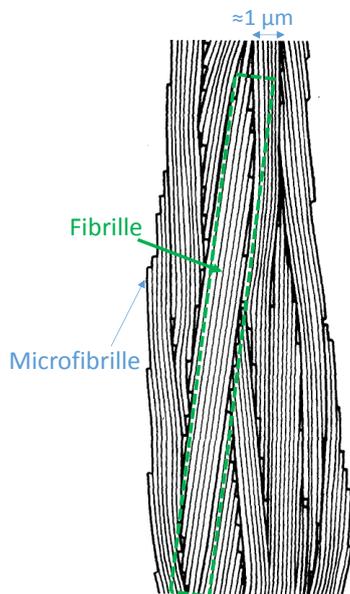


Figure 12 Modèle fibrillaire: les microfibrilles sont agglomérées de façon compacte au sein des fibrilles (adapté de Peterlin [Peterlin (1973)])

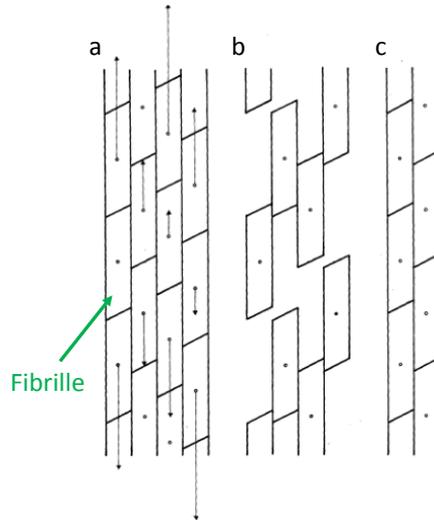


Figure 13 a) Morphologie fibrillaire avant l'application d'un incrément de déformation, b) translation axiale des fibrilles sans contraction latérale et c) réarrangement final des fibrilles permettant la contraction latérale (adapté de Peterlin [Peterlin (1973)])

Lorsque la structure fibrillaire est établie, le processus d'extension du matériau est susceptible de continuer mais d'autres micro-mécanismes de déformation sont à envisager. Ces mécanismes peuvent être décrits schématiquement d'une façon très simple à l'échelle mésoscopique ( $\approx$ micrométrique) [Peterlin (1973), Peterlin (1987), Tang (2007)] : Sous l'effet de la contrainte devenue très élevée, les molécules liens entre les fibrilles adjacentes sont susceptibles de s'extraire partiellement des régions cristallines et un glissement relatif des fibrilles pourra intervenir le long de l'axe de traction (passage de la Figure 13a à la Figure 13b). Simultanément des mouvements de translation latérales permettent le remplissage des espaces libérés et la contraction latérale de l'éprouvette (Figure 13c). On remarquera que le processus décrit de façon extrêmement simplifiée sur la Figure 13 peut s'apparenter à l'écoulement d'un milieu granulaire pour lequel la microstructure reste quasi inchangée.

### 1.3 Conclusion

La description du processus de déformation des PSC qui a été faite précédemment est extrêmement générale, sommaire et par ailleurs purement qualitative. Le but essentiel de la suite de notre travail est d'affiner ce schéma pour parvenir à une description détaillée et quantitative des (micro-)mécanismes de déformation plastique qui interviennent au sein de notre PEHD lorsqu'il est soumis à un étirement en traction uniaxiale. Pour mener à bien cet objectif, nous avons utilisé les techniques « usuelles » de caractérisation des PSC : mesures SAXS/WAXS, et depuis une époque plus récente,  $\mu$ tomographie X. De plus, pour interpréter nos résultats, nous nous sommes naturellement basés sur une analyse minutieuse de la littérature scientifique en rapport avec l'objet de notre étude. En complément de cette approche « classique », l'originalité de notre démarche réside selon nous essentiellement en trois points : 1) mise en place systématique de procédures spécifiques pour obtenir des données quantitatives permettant de décrire l'évolution du processus de déformation, 2) utilisation d'une technique de diffusion de la lumière polarisée développée au LEMTA par C. Baravian et 3) utilisation intensive et avancée de la corrélation d'images



## 2 Mesures par corrélation d'images

### 2.1 Introduction

Lorsque j'ai été recruté au LEMTA en 2010, notre équipe de recherche venait de faire l'acquisition d'un dispositif de corrélation d'images 3 D Aramis® fourni par la société GOM. En relation avec mon travail de thèse où j'avais déjà réalisé des mesures de champ cinématique par interférométrie de speckle, j'ai donc pris en main cet équipement dans le but d'évaluer son potentiel pour l'étude des propriétés mécaniques des PSC déformés en traction. La corrélation d'images 3D a été utilisée dans une grande partie des travaux auxquels j'ai été associés depuis que je suis au LEMTA ; pour l'étude des PSC [P1,P2,P3,P6,P8,P9] et des matériaux composites [P4,P7] ; mais aussi dans le cadre de collaborations industrielles : projets « résines idéale », « Safewind », et « Aerositan ». Toutefois, conformément au choix que j'ai fait pour la rédaction de ce mémoire, je ne détaillerai dans la suite de ce chapitre que des applications liées à l'utilisation de la corrélation d'images pour l'étude des propriétés mécaniques des PSC, plus particulièrement pour le PEHD qui est l'objet principal de nos études. De façon synthétique, les résultats que nous avons obtenus par corrélation d'images 3D nous ont permis de mener à bien les objectifs suivants :

- Etudier le caractère inhomogène de la déformation : phénomènes de localisation et de délocalisation de la déformation (voir paragraphe 1.2.2 du chapitre 1). Les résultats sont essentiellement présentés dans le chapitre 4.
- Caractériser les spécificités de la déformation macroscopique dans le VER (Volume Élémentaire Représentatif) central de l'éprouvette où l'étude expérimentale de la microstructure aura par ailleurs été réalisée. Les résultats issus des mesures de corrélation d'images sont présentés à la fin de ce chapitre ; l'analyse des résultats en lien avec l'évolution de la microstructure figure dans le chapitre 3.
- Obtenir la représentation lagrangienne de certaines grandeurs obtenues initialement dans un cadre eulérien à partir de mesures de champs (Thermographie IR, balayage SAXS ). Cela nous a permis d'analyser l'évolution spécifique de la grandeur considérée pour différents points matériels de l'éprouvette. Les résultats sont regroupés dans les chapitres 5 et 6.

### 2.2 Corrélation d'images 3D et essai de traction, quelques considérations métrologiques

#### 2.2.1 Échelles spatiales

##### 2.2.1.1 Champ de mesure

Les capteurs CCD des caméras que nous utilisons possèdent  $2448 \times 2050$  pixels<sup>2</sup> qui ont une taille correspondant à  $21,6 \mu\text{m}$  sur l'éprouvette. Le champ de mesure a donc des dimensions de  $5,3 \times 4,4$  cm<sup>2</sup>, ce qui permet de visualiser l'ensemble de la région qui est comprise entre les deux épaules de striction, et ce même aux états très déformés.

##### 2.2.1.2 Résolution spatiale de la mesure

Les facettes au centre desquelles les trois composantes du déplacement sont estimées par stéréocorrélation ont des dimensions qui sont comprises entre 15 et 40 pixels. Selon les expériences, les centres de chaque facette sont séparés par une distance comprise entre 5 et 10 pixels. La mesure des déformations au centre d'une facette est obtenue par interpolation linéaire dans une zone délimitée par les centres des 8 facettes adjacentes. A l'état non déformé, la déformation est donc

« moyennée » sur des rectangles dont les côtés ont des longueurs qui sont comprises entre 200 et 400  $\mu\text{m}$ . Dans le cas des PSC, en plaçant une minimachine de traction dans un MEB (Microscope Electronique à Balayage) et en traitant les données par corrélation d'images, il a pu être démontré que le VER devait comprendre plusieurs dizaines de sphérolites pour rendre compte correctement de la déformation macroscopique [Teixeira-Pinto (2016)]. Compte tenu de la taille moyenne des sphérolites du PEHD ( $\approx 5 \mu\text{m}$ ), cette condition est parfaitement remplie. La déformation mesurée par corrélation d'images 3D est donc parfaitement indépendante des fluctuations de la microstructure et correspond bien à l'échelle macroscopique.

## 2.2.2 Dispositif expérimental utilisé au LEMTA

### 2.2.2.1 Matériau

Le matériau sur lequel nous avons travaillé est un PEHD grade « 500 naturel » produit par extrusion en plaque d'épaisseur de 6 mm par la société Röchling Engineering Plastics KG. La fiche technique communiquée par le fournisseur indique les valeurs suivantes pour : 1) le poids moléculaire :  $500\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ , 2) la densité : 0,96 et 3) la contrainte au point de striction, mesurée à l'ambiante : 27 MPa.

Des mesures réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) ont montré que le taux de cristallinité du matériau est de 68%. Des expériences SAXS réalisées à l'état non déformé ont permis de déterminer les paramètres caractérisant le réseau lamellaire : Longue période  $l_c = 28,7 \text{ nm}$  correspondant à une épaisseur de 18,5 nm pour la phase cristalline et de 8,2 nm pour la phase amorphe.

### 2.2.2.2 Éprouvettes de traction

Les éprouvettes de traction ont été usinées en forme « haltère » pour que la striction s'initie systématiquement au milieu du méplat central de 6 mm (Figure 14). Dans la suite du manuscrit, nous noterons respectivement : 1, 2 et 3 les directions de la longueur, de la largeur et de l'épaisseur. A l'état non déformé, la face principale de notre éprouvette est donc dans le plan (1,2) ; dans la région du méplat, la face latérale est dans le plan (1,3).

Dans certaines illustrations figurant dans ce mémoire, reprises sur des travaux publiés ou présentés en conférence, seules les grandeurs longitudinales interviennent dans l'analyse. L'indice 1 pourra alors être omis, on écrira  $\varepsilon$  plutôt que  $\varepsilon_{11}$  (déformation),  $X$  plutôt que  $X_1$  (coordonnée lagrangienne) ou  $x$  plutôt que  $x_1$  (coordonnée eulérienne).

Sur la Figure 15 nous avons placé une photographie illustrant la disposition des caméras que nous avons généralement retenue pour nos expériences. Les axes optiques des deux caméras sont chacun placés à  $45^\circ$  de la face principale et de la face latérale de sorte que ces deux faces perpendiculaires soient dans le champ de mesure. Grâce à un suivi de taches placées sur la face arrière des éprouvettes (dispositif vidéotraction®), certains essais ont été réalisés à vitesse de déformation constante au centre de la zone de striction ( $\dot{\varepsilon}_{11}^M = cte$ ).

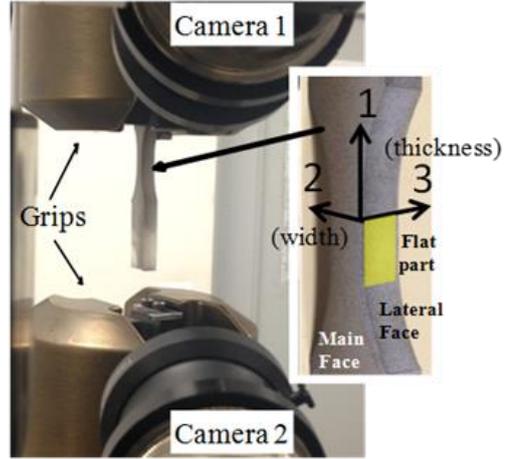
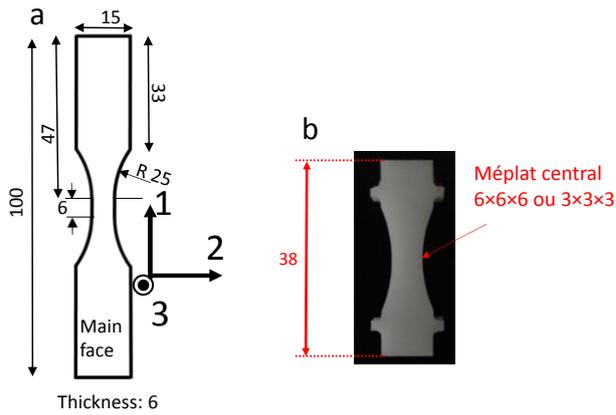


Figure 14 Eprouvettes de traction : a) forme standard, b) forme adaptée à notre minimachine de traction destinée aux études synchrotron.

Figure 15 Photographie du dispositif expérimental de mesure par corrélation d'images.

### 2.2.3 Déformations mesurées par corrélation d'images 3D

Les mesures que nous avons réalisées par corrélation d'images ont donc été obtenues simultanément sur la face principale ainsi que sur une des deux faces latérales de l'éprouvette (Figure 15). La dépendance du déplacement selon la direction normale à la surface de mesure est bien évidemment inconnue. En notant  $X_i$  les trois coordonnées de Lagrange, on mesure donc les trois composantes du déplacement:  $u_i(X_1, X_2, X_3 = cte)$  sur la face principale et  $u_i(X_1, X_2 = cte, X_3)$  sur le méplat de la surface latérale. Les composantes  $u_{i,3}$  et  $u_{i,2}$  du gradient du déplacement ne sont donc pas mesurables respectivement sur la face principale et sur la face latérale. Le tenseur de déformation dit de Green-Lagrange ( $\underline{\underline{E}}$ ) est donné par l'équation suivante :

$$E_{ij} = 1/2(u_{i,j} + u_{j,i} + u_{k,i}u_{k,j}) \quad \text{Équation 1}$$

Il est alors facile de vérifier que seules les composantes  $E_{11}$ ,  $E_{22}$  et  $E_{12}$  sont accessibles à la mesure sur la surface principale et les composantes  $E_{11}$ ,  $E_{33}$  et  $E_{13}$  sur le méplat de la surface latérale. Cependant, comme dans l'immense majorité des travaux publiés, nous n'utiliserons pas le tenseur de Green-Lagrange mais le tenseur dit de « Hencky », ou plutôt comme nous le verrons par la suite, des valeurs approchées des composantes de ce tenseur. Le tenseur de Hencky est donné par :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = 1/2 \ln(2\underline{\underline{E}} + \underline{\underline{1}}) \quad \text{Équation 2}$$

La trace du tenseur de Hencky est égale à la déformation volumique :  $\varepsilon_v = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ .

Dans la suite de ce paragraphe et dans les paragraphes 2.2.4.1 et 2.2.6.3, nous analysons brièvement les conditions permettant d'obtenir les composantes du tenseur de Hencky par corrélation d'images

3D. Notons que cette analyse n'est pas indispensable pour la compréhension générale de la suite du mémoire et peut donc être omise en première lecture.

Pour connaître  $\underline{\underline{\varepsilon}}$ , il faut en principe calculer le logarithme d'un tenseur, ce qui nécessite de l'avoir préalablement diagonalisé. En notant  $E_I$  les valeurs principales de  $\underline{\underline{E}}$ , les valeurs principales de  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  sont alors données par les équations scalaires :  $\varepsilon_I = 1/2 \ln(1 + 2E_I)$ . En toute rigueur, le calcul de  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  n'est donc possible que si on dispose des informations permettant de diagonaliser  $\underline{\underline{E}}$ , ce qui implique de connaître toutes les composantes de ce tenseur. Cependant, pour caractériser la déformation longitudinale en tous points de la surface de l'éprouvette, nous avons simplement calculé la quantité:

$$\varepsilon_{11} = 1/2 \ln(1 + 2E_{11}) \quad \text{Équation 3}$$

Cette quantité ne correspond pas rigoureusement à une composante du tenseur de Hencky mais constitue néanmoins une mesure de la déformation longitudinale. En supposant qu'un segment infinitésimal pris le long de l'axe 1 et de norme  $dX_1$  se transforme en un segment de norme  $dx_1$ , et

sachant que  $E_{11} = \frac{1}{2} \frac{dx_1^2 - dX_1^2}{dX_1^2}$ , on montre facilement que l'expression de  $\varepsilon_{11}$  obtenue par

l'Équation 3 correspond à :  $\varepsilon_{11} = \ln\left(\frac{dx_1}{dX_1}\right)$ .

Pour notre problème particulier, nous exploiterons essentiellement les mesures de déformation qui ont été obtenues sur la section centrale ainsi que le long de l'axe central longitudinal de la face principale. Dans ce dernier cas, nous ferons une estimation rapide de l'erreur qui résulte de l'utilisation de l'Équation 3 pour estimer la composante correspondante du tenseur de Hencky.

## 2.2.4 Mesures sur la section centrale

### 2.2.4.1 Hypothèses sur l'état de déformation de la section centrale

Sur la section centrale, nous supposons que l'état de déformation est homogène (hypothèse 1) et que le repère (1,2,3) est le repère principal constant de la déformation (hypothèse 2). La seconde hypothèse revient à considérer que des segments infinitésimaux pris à l'état initial sur la section centrale respectivement le long des directions 1, 2 et 3 restent perpendiculaires deux à deux lorsque l'éprouvette est déformée. De façon évidente, hors de la section centrale, cette hypothèse n'est pas valable puisque du fait de la striction  $\frac{\partial u_3}{\partial X_1} \neq 0$  sur la face principale (ou  $\frac{\partial u_2}{\partial X_1} \neq 0$  sur la face latérale).

Compte tenu de l'hypothèse 2, on peut assimiler les trois quantités mesurables par corrélation d'images  $\varepsilon_{11} = 1/2 \ln(1 + 2E_{11})$ ,  $\varepsilon_{22} = 1/2 \ln(1 + 2E_{22})$  et  $\varepsilon_{33} = 1/2 \ln(1 + 2E_{33})$  aux trois composantes principales du tenseur de Hencky sur la section centrale. En ajoutant l'hypothèse 1, nous pouvons donc considérer que la somme de ces trois grandeurs correspond à la déformation volumique qui est donc supposée uniforme sur la section centrale. Cependant, dans le chapitre 5 (paragraphe 5.4), nous verrons que l'hypothèse 1 n'est pas parfaitement valable.

### 2.2.5 Grandeurs physiques calculées à partir des mesures

Les mesures réalisées sur la section centrale ont été obtenus en moyennant les déformations mesurées sur « Path 2 » et « Path 3 » (voir Figure 16):

$$\varepsilon_{11}^M = \langle \varepsilon_{11} \rangle_{Path2+path3} \quad \varepsilon_{22}^M = \langle \varepsilon_{22} \rangle_{Path2} \quad \varepsilon_{33}^M = \langle \varepsilon_{33} \rangle_{Path3}$$

L'exposant  $M$  a été ajouté pour rappeler que la mesure est obtenue au point de l'éprouvette où la déformation est Maximale. On peut alors calculer la contrainte vraie, la déformation volumique et le paramètre  $D$  que nous avons retenu pour caractériser la « géométrie de la déformation » à l'échelle macroscopique.

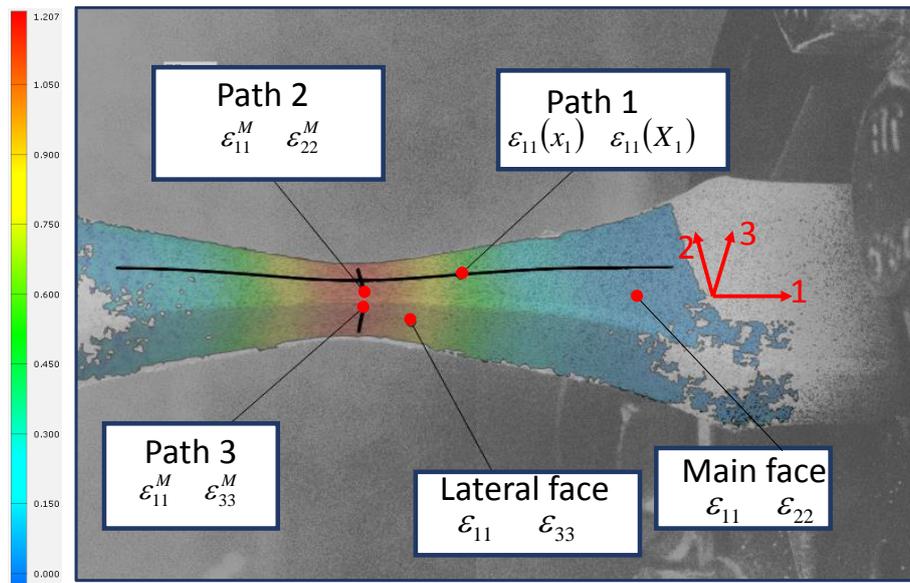


Figure 16 Champ de déformation ( $\varepsilon_{11}$ ) mesuré à  $T = 80^\circ\text{C}$ .

#### Contrainte vraie

La contrainte vraie est donnée par :

$$\sigma_{11} = \frac{F}{S_0} \exp(-\varepsilon_{22}^M - \varepsilon_{33}^M) \quad \text{Équation 4}$$

$F$  est la force de traction,  $S_0 = 36\text{mm}^2$  est l'aire initiale de la section centrale.  $S_0 \exp(\varepsilon_{22}^M + \varepsilon_{33}^M)$  est la section « actuelle » de l'éprouvette.

#### Déformation volumique

La déformation volumique (ou dilatation locale) est donnée par :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11}^M + \varepsilon_{22}^M + \varepsilon_{33}^M \quad \text{Équation 5}$$

#### Paramètre $D$ : géométrie de la déformation macroscopique

Au cours des dernières années nous avons réalisé de nombreuses mesures (SAXS,  $\mu$ tomographie X, Diffusion de la lumière) qui nous ont permis de caractériser et de quantifier l'évolution du degré d'anisotropie de la microstructure à différentes échelles au cours du processus de déformation. Cela nous a permis d'étudier le lien entre l'anisotropie de la microstructure et la géométrie de la déformation macroscopique que nous caractériserons avec la variable  $D$  :

$$D = \frac{\varepsilon_{11}^M}{|\varepsilon_t|} \tag{Equation 6}$$

$|\varepsilon_t|$  est la valeur absolue de la moyenne des déformations transverse  $\varepsilon_{22}^M$  et  $\varepsilon_{33}^M$ .

### 2.2.5.1 Interprétation physique de la variable $D$

Même si certains aspects développés dans cette partie pourront paraître évident, nous avons pensé que pour faciliter la compréhension de la suite du mémoire, il était nécessaire d'illustrer dans quelle mesure la variable  $D$  permet de caractériser ce que nous appelons « la géométrie macroscopique de la déformation ». Considérons le cas, qui peut être vu ici comme une référence, d'un écoulement plastique isochore en traction. Il est alors facile de vérifier que la variable  $D$  est constante et vaut 2. La Figure 17 représente une illustration schématique destinée à préciser la signification physique des variations éventuelles de  $D$  par rapport à cette valeur de référence. Nous avons représenté les formes finales possibles pour un cube de côté  $L_0$  dans le cas où une même déformation longitudinale est appliquée mais pour des valeurs différentes de la variable  $D$ . Les valeurs de  $D$  choisies pour cette illustration sont classées par ordre décroissant : a)  $D_a < 2$ , b)  $D_b = 2$ , c)  $D_c > 2$  et d)  $D_d > D_c$ .

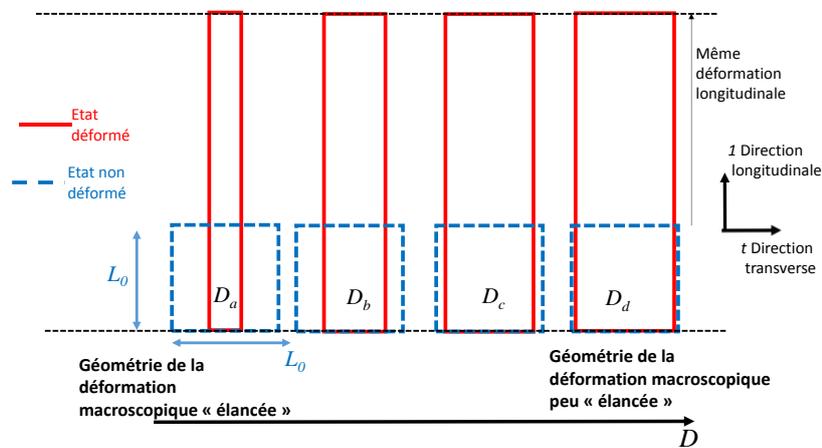


Figure 17 Illustration schématique de la signification physique de la variable  $D$ .

Sur la Figure 17, on peut facilement voir que les variations de la variable  $D$  caractérisent les changements du degré de contraction latérale associés à une déformation longitudinale donnée. Physiquement, on peut raisonnablement considérer que les variations éventuelles de la variable  $D$  sont liées aux changements relatifs de la rigidité du matériau entre, d'une part, la direction longitudinale et, d'autre part, les directions transverses. C'est la raison pour laquelle nous pensons que la quantité  $D$  pourra être mise en relation avec l'évolution de l'anisotropie du matériau au cours du processus de déformation.

Notons également que  $D$  et  $\varepsilon_v$  sont reliées par la relation :

$$\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_{11}^M} = 1 - \frac{2}{D} \quad \text{Équation 7}$$

## 2.2.6 Mesures le long de l'axe longitudinal central de la face principale

### 2.2.6.1 Exploitation dans le cadre d'une mesure eulérienne de champ 1D

Sur la Figure 19 et sur la Figure 20, nous montrons des profils de déplacement ( $u_1(x_1, t) = x_1 - X_1$ ) et de déformation ( $\varepsilon_{11}(x_1, t)$ , courbe bleue) obtenus à un instant donné le long de « Path 1 » (voir Figure 16) et représentés en fonction de la coordonnée d'Euler  $x_1$ . Nous avons obtenu ces profils avec une très bonne résolution temporelle : environ 1000 mesures sont enregistrées pendant un essai. Au cours de nos travaux, nous avons réalisé des mesures de champ 1D le long de l'axe 1 de différentes grandeurs  $G$  (température, Intensité SAXS à balayage) dont le résultat est obtenu initialement en configuration eulérienne, ce qui correspond au terme :  $G(x_1, t)$ . En mettant en œuvre des procédures d'interpolation spatio-temporelles et en réalisant des mesures simultanées de corrélation d'images, ou grâce à une calibration préalable, il est possible de représenter  $G$  en fonction de la variable de Lagrange et du niveau de déformation pour lesquels la mesure a été obtenue :  $G(X_1, \varepsilon_{11})$ . Pour un point matériel donné pris sur la longueur de l'éprouvette, cela permet d'obtenir le suivi d'une grandeur physique en fonction du niveau de déformation pour ce point (voir chapitre 5 et 6). La procédure est illustrée schématiquement sur la Figure 18. Par des procédures analogues, nous avons également mesuré des profils de vitesses de déformation  $\dot{\varepsilon}_{11}(x_1, t)$  et  $\dot{\varepsilon}_{11}(X_1, t)$ .  $\dot{\varepsilon}_{11}$  est évidemment calculée dans les deux cas à  $X_1$  constant (dérivée particulaire).

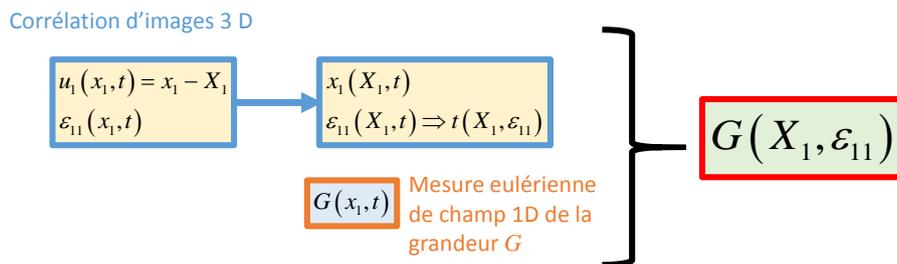


Figure 18 Procédure permettant de passer de  $G(x_1, t)$  à  $G(X_1, \varepsilon_{11})$  grâce aux mesures obtenues par corrélation d'images.

### 2.2.6.2 Analyse de la localisation de la déformation

Dans le chapitre 4, nous utiliserons des profils lagrangiens  $\varepsilon_{11}(X_1)$  pour analyser les phénomènes de localisation et de délocalisation de la déformation (voir Figure 20, courbe rouge). Nous noterons  $\Delta X$  la largeur à mi-hauteur de ces courbes. Défini en représentation lagrangienne,  $\Delta X$  représente donc la quantité de matière incluse dans la partie la plus déformée de la zone strictionnée. Une diminution de  $\Delta X$  peut donc être associée à une intensification du phénomène de localisation de la déformation.

En revanche, lorsque la quantité  $\Delta X$  augmente la zone déformée de l'éprouvette se propage vers les régions matérielles initialement non déformées. Cela correspond à la phase de délocalisation de la déformation qui intervient dans la phase de propagation de la striction (voir paragraphe 1.2.2 chapitre 1 et chapitre 4).

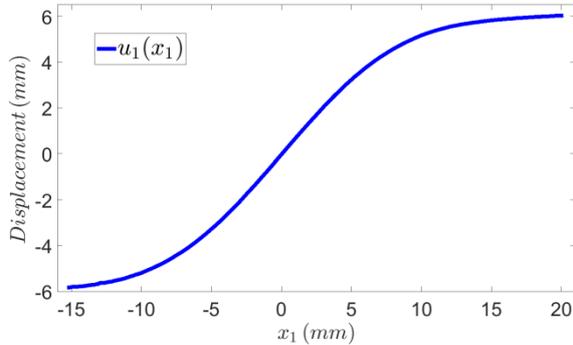


Figure 19 Profil de déplacement longitudinal  $u_1$  en fonction de la coordonnée d'Euler  $x_1$  pris le long de « path 1 » (voir Figure 16).

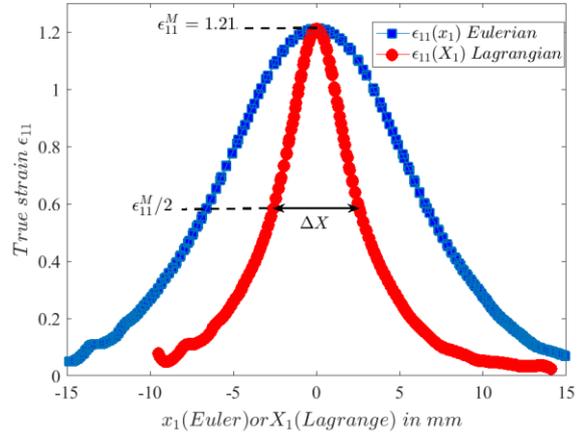


Figure 20 Profils de déformation longitudinale  $\epsilon_{11}$  en fonction de la coordonnée d'Euler ( $x_1$ ) et de Lagrange ( $X_1$ ) pris le long de « path 1 » (voir Figure 16).

### 2.2.6.3 Calcul rigoureux de la composante $\epsilon_{11}$ du tenseur de Hencky

La quantité  $\epsilon_{11} = 1/2 \ln(1 + 2E_{11})$  n'est assimilable à la composante correspondante du tenseur de Hencky que dans le cas où l'axe 1 est direction principale de la déformation. Ce n'est clairement pas le cas pour tous les points pris le long de « Path 1 » (voir Figure 16) puisque  $\frac{\partial u_3}{\partial X_1} \neq 0$  dans les épaules

de striction. Cela ne pose pas de réel problème dans le cadre de notre travail puisque, si la quantité  $\epsilon_{11}$  n'est pas en toute rigueur la composante d'un tenseur, elle constitue néanmoins une mesure du niveau de déformation longitudinale. Il n'en serait pas de même si on était contraint de se placer dans le cadre tensoriel rigoureux de la mécanique des milieux continus, par exemple pour utiliser des lois de comportement. Cependant, nous avons voulu évaluer l'erreur commise sur la valeur de  $\epsilon_{11}$  lorsqu'on utilise l'Équation 3 plutôt que l'expression rigoureuse correspondant à l'Équation 2. Pour pouvoir utiliser l'Équation 2, il est nécessaire de connaître toutes les composantes de  $\underline{\underline{E}}$ , ce qui nécessite de connaître préalablement les neuf composantes du gradient du déplacement (voir Équation 1).  $\frac{\partial u_1}{\partial X_1}, \frac{\partial u_1}{\partial X_2}, \frac{\partial u_2}{\partial X_1}, \frac{\partial u_2}{\partial X_2}, \frac{\partial u_3}{\partial X_1}$  et  $\frac{\partial u_3}{\partial X_2}$  peuvent être déterminées en dérivant les

champs de déplacement obtenus par corrélation d'images 3D. Nous supposons par ailleurs que 1)  $\frac{\partial u_1}{\partial X_3} \approx 0$ , ce qui revient à considérer qu'une section plane perpendiculaire à 1 reste plane ; et 2)

$\frac{\partial u_3}{\partial X_3} \approx \frac{\partial u_2}{\partial X_2}$ , ce qui revient à faire une hypothèse d'isotropie transverse. En utilisant nos mesures de

champs de déplacement, nous avons comparé (Figure 21) les valeurs de  $\epsilon_{11}$  provenant de l'Équation

2 (calcul rigoureux) et de l'Équation 3 (valeur erronée). On peut voir que la différence est au maximum de l'ordre de 1% dans les épaulements de striction (Figure 21). Par ailleurs, on vérifie sur la Figure 21 que l'erreur est nulle dans la région de la section centrale.

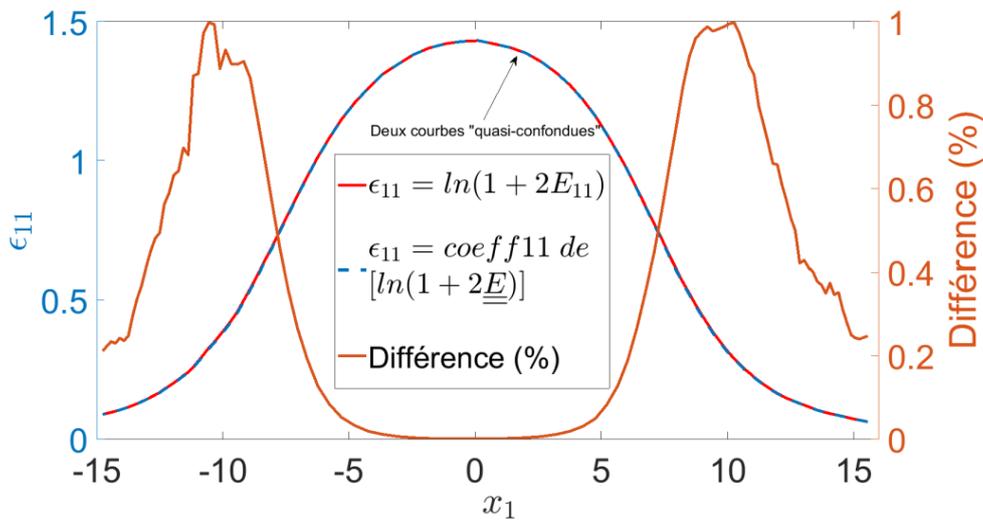


Figure 21 Estimation de l'erreur commise sur la composante 11 du tenseur de Hencky.

## 2.3 Mécanismes macroscopiques de déformation dans le VER central

### 2.3.1 Introduction

Nous avons retenu deux grandeurs liées par l'Équation 7 pour caractériser le processus de déformation macroscopique dans le VER central :

- $\epsilon_v$  correspond à la dilatation locale du matériau (voir Équation 5).
- $D$  est une mesure de la « géométrie de la déformation » que nous comparerons à l'évolution de l'anisotropie de la microstructure aux échelles locales (voir Équation 6 et paragraphe 2.2.5.1).

Les courbes contrainte vraie-déformation vraie ont également été tracées à partir des mesures de déformation obtenues dans le VER central (Équation 4).

### 2.3.2 Mesures de $\epsilon_v$ et $\sigma_{11}$ : analyse de l'hypothèse de l'isotropie transverse

Sur la Figure 22, nous avons représenté l'évolution des composantes des déformations mesurées sur la section centrale :

- $\epsilon_{11}^M$  : mesures différentiées sur les faces principale et latérale,
- $\epsilon_{22}^M$  : mesure sur la face principale et,
- $\epsilon_{33}^M$  : mesure sur la face latérale.

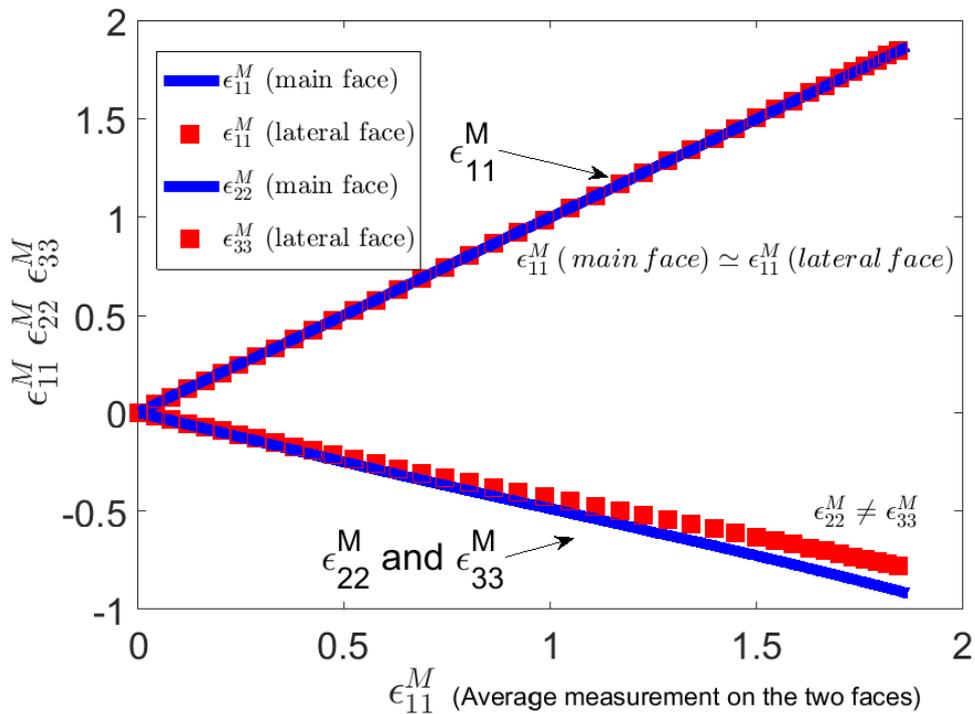


Figure 22 Évolutions des déformations sur les deux faces de la section centrale.  $\epsilon_{11}^M$  est "moyennée" sur Path 2 puis sur Path 3 (voir Figure 16),  $\epsilon_{22}^M$  sur path2 et  $\epsilon_{33}^M$  sur path3.

Logiquement, la déformation longitudinale est la même sur les deux faces. En revanche, la résolution de la mesure permet de constater que la contraction latérale de la face principale est significativement plus importante que celle de la face latérale :  $|\epsilon_{22}^M| > |\epsilon_{33}^M|$ . L'hypothèse d'un comportement isotrope transverse n'est donc pas rigoureusement applicable pour notre PEHD, ce qui est certainement lié au procédé d'extrusion des plaques. On pourra noter que l'hypothèse de l'égalité des déformations transverses est souvent utilisée pour faire des mesures de déformation volumique ou pour tracer les courbes contrainte vraie-déformation vraie en ne réalisant des mesures optiques que sur la face principale de l'éprouvette [G'sell(2002), Addiego (2006)]. Pour notre matériau, l'erreur sur la contrainte vraie (Équation 4) reste limitée (Figure 23) mais devient considérable pour l'évaluation de la déformation volumique (Équation 5). Ce dernier point est illustré sur la Figure 24 où trois essais sont superposés pour vérifier la reproductibilité.

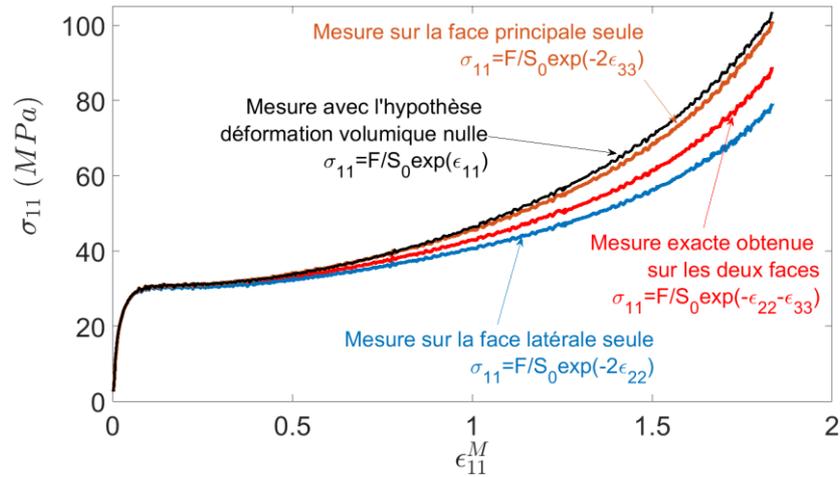


Figure 23 Évolution de la contrainte vraie: estimation du biais de mesure qui résulterait de l'application des hypothèses 1) égalité des déformations transverses et 2) déformation volumique nulle.

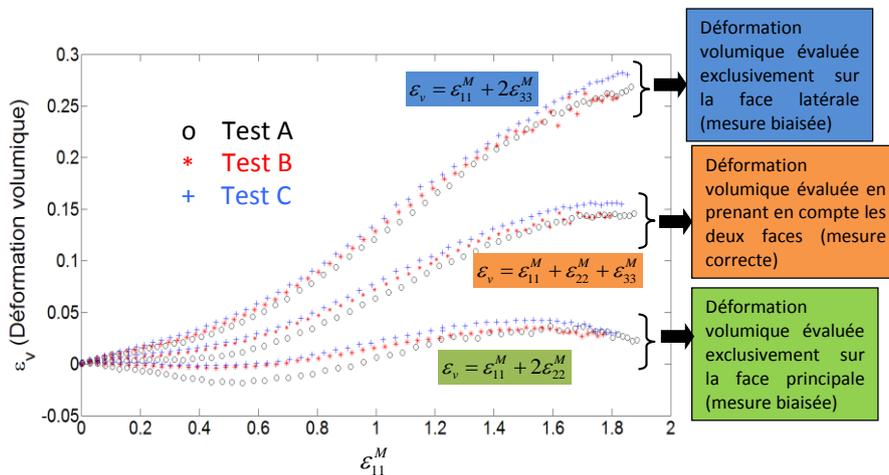


Figure 24 Évolution de la déformation volumique: estimation du biais de mesure résultant de l'application de l'hypothèse de l'égalité des déformations transverses.

### 2.3.3 Analyse des courbes de déformation volumique et de la grandeur $D$

Sur la Figure 25, nous avons représenté l'évolution de la déformation volumique  $\varepsilon_v$  et de la variable  $D$  en fonction de  $\varepsilon_{11}^M$ . Ces mesures ont été obtenues à l'ambiante, température pour laquelle nous avons réalisé par ailleurs l'étude des micro-mécanismes de déformation à différentes échelles (voir chapitre 3). Les mesures de  $\varepsilon_v$  et  $D$  ont été effectuées dans diverses conditions : pilotage à vitesse de traverse constante ou à vitesse de déformation constante (essais réalisés entre  $\dot{\varepsilon}_{11}^M = 10^{-2}$  et  $\dot{\varepsilon}_{11}^M = 5 \times 10^{-4}$ ), utilisation de plusieurs machines de traction, notamment la minimachine utilisée pour les essais synchrotron etc. Toutes les courbes  $\varepsilon_v(\varepsilon_{11}^M)$  et  $D(\varepsilon_{11}^M)$  qui ont été mesurées ont des allures analogues à celles qui sont représentées sur la Figure 25. Les caractéristiques essentielles de l'évolution de  $\varepsilon_v$  peuvent être résumées de la façon suivante :

- Régime initial : Pour  $\varepsilon_{11}^M < \varepsilon_{IT} \approx 0,4$ , la déformation volumique reste quasi constante. Le seuil  $\varepsilon_{IT}$  correspondant à la transition de régime est relativement facile à déterminer du fait du caractère relativement marqué du changement de pente de la courbe. En analysant l'ensemble des essais, nous avons pu établir que la valeur de  $\varepsilon_{IT}$  est toujours comprise dans l'intervalle  $\varepsilon_{IT} \in [0,35 - 0,45]$ . Dans la suite de ce mémoire (chapitre 3), nous accorderons un soin particulier à l'analyse des phénomènes microstructuraux intervenant au moment du brusque changement de régime observable pour  $\varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{IT}$ .
- Entre  $\varepsilon_{11}^M \approx 0,4$  et  $\varepsilon_{TF} \approx 1,6$ , la déformation volumique augmente très significativement. La valeur du seuil  $\varepsilon_{TF}$  a été obtenue ici en déterminant le premier point pour lequel  $\frac{d\varepsilon_v}{d\varepsilon_{11}^M}$  redevient nul. Pour les différents essais réalisés, nous avons pu établir que la valeur de  $\varepsilon_{TF}$  est toujours comprise dans l'intervalle  $\varepsilon_{TF} \in [1,5 - 1,75]$ . On remarquera cependant qu'à partir de  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,1$   $\frac{d\varepsilon_v}{d\varepsilon_{11}^M}$  décroît graduellement. L'établissement du régime final, sans dilatation du matériau, apparaît donc comme relativement progressif.
- Régime final (Régime F). Pour  $\varepsilon_{11}^M > \varepsilon^2 \approx 1,6$ ,  $\varepsilon_v$  reste approximativement constante, voire décroît légèrement.

Dans le cas du PEHD, des courbes de déformation volumique avec des allures analogues à celle de la Figure 25 ont déjà été publiées, avec notamment le même seuil caractéristique  $\varepsilon_{IT} \approx 0,4$  [Pawlak (2007), Lv (2008), Ponçot (2013)]. La qualité métrologique de ces résultats est cependant moindre que celle rendue possible par l'utilisation de la corrélation d'images 3D. Dans les travaux que nous venons de citer, la mesure a été obtenue à l'aide de marqueurs placés simplement sur la face principale de l'éprouvette. Toujours pour du PEHD, Johnsen et al. retrouvent également la déformation critique  $\varepsilon_{IT} \approx 0,4$  marquant l'augmentation de  $\varepsilon_v$  avec des mesures de corrélation d'images dans le cas d'éprouvettes à sections circulaires [Johnsen (2017)].

La courbe  $D(\varepsilon_{11}^M)$  présente globalement les trois même régimes que ceux identifiés sur la courbe  $\varepsilon_v(\varepsilon_{11}^M)$ . Cela résulte naturellement du fait que ces deux variables ne sont pas indépendantes (Équation 7). On peut faire rapidement les commentaires suivants :

- Au début de la courbe, la variable  $D$  décroît légèrement, ce qui correspond à une augmentation du degré de contraction latérale associée à la déformation longitudinale (voir paragraphe 2.2.5.1). La fin de ce premier régime est relativement facile à identifier puisque un changement relativement brusque de la pente de la courbe reste observable pour la déformation  $\varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{IT} \approx 0,4$ . On retrouve donc le même niveau déformation seuil que celui identifié sur la courbe de déformation volumique.
- Au cours du second régime, la variable  $D$  augmente fortement. Cela traduit une diminution progressive du degré de contraction latérale associée à  $\varepsilon_{11}^M$ . La fin de ce régime de transition

( $\frac{dD}{d\epsilon_{11}^M} = 0$ ) est observable pour  $\epsilon_{11}^M \approx 1,35$  (toujours compris dans l'intervalle  $[1,3-1,5]$

selon les essais). Identifié par le biais de la variable  $D$ , la fin du second régime intervient donc pour un niveau de déformation un peu plus faible que celui obtenu sur la courbe représentant la déformation volumique.

- A la fin de l'essai ( $\epsilon_{11}^M > 1,35$ ), le régime final correspond à une diminution modérée de la variable  $D$ .

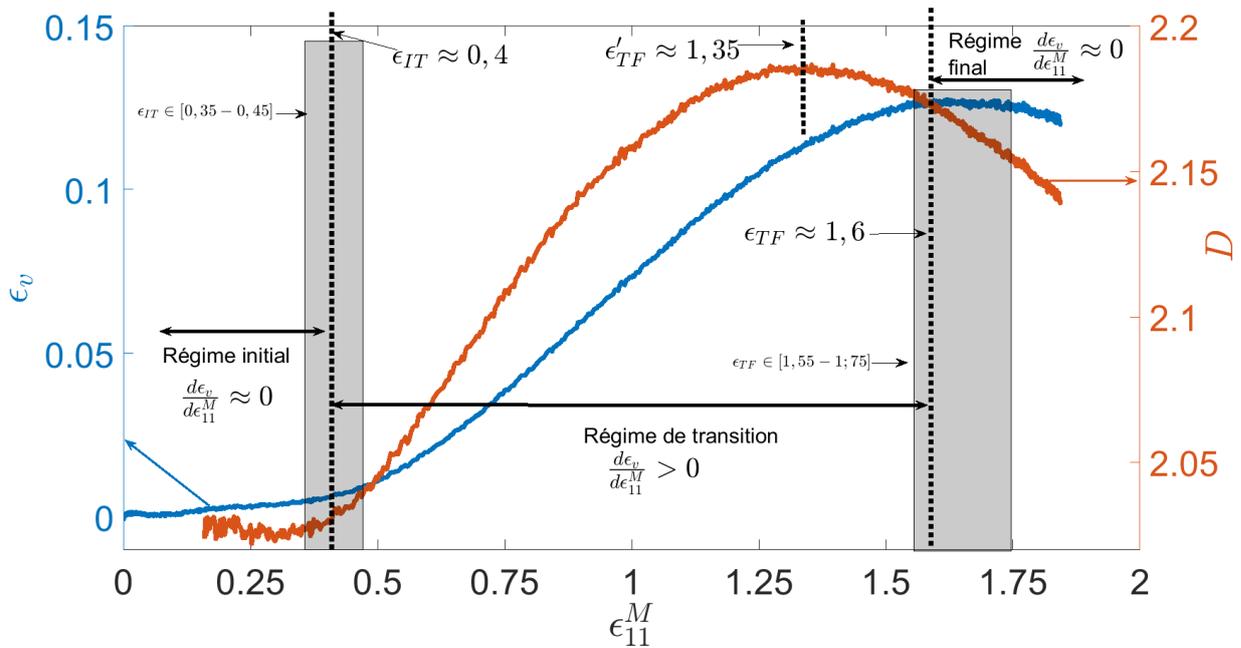


Figure 25 Analyse des courbes représentant la déformation volumique  $\epsilon_v$  (axe gauche) et la variable  $D$  (axe droite).

Dans la suite du mémoire, nous analyserons les processus de transformation de la microstructure qui peuvent être associés aux trois régimes identifiés sur les courbes de la Figure 25.

### 2.3.4 Déformation volumique et phénomène de blanchiment

Le point de striction intervient pour  $\epsilon_{11}^M \approx 0,1 = \epsilon_\gamma$ . Cette déformation seuil ne correspond à aucune inflexion des courbes représentant l'évolution de la déformation volumique, même en faisant un agrandissement de la partie initiale de la courbe (voir Figure 26). A l'œil nu, et cela sera confirmé par nos mesures de diffusion de la lumière, il est possible d'observer que le matériau commence à blanchir à partir du point de striction. Le phénomène de blanchiment est généralement attribué à l'apparition de cavités micrométriques dans le matériau qui diffusent la lumière visible dans le régime dit de Mie pour lequel l'intensité diffusée dépend peu de la longueur d'onde. On s'attendrait *a priori* à ce que l'apparition de cavités micrométriques au sein du matériau entraîne une augmentation détectable de la déformation volumique macroscopique. Cette question sera discutée dans les paragraphes 3.4 et 3.5 du chapitre 3.

On remarquera par ailleurs qu'il est possible de distinguer qu'au très faible niveau de déformation ( $\epsilon_{11}^M < 0,03$ ), la pente de la courbe  $\epsilon_v(\epsilon_{11}^M)$  a une valeur initiale relativement élevée :  $p = 0,123$  (voir Figure 26, ou examen très minutieux de la Figure 25). La valeur du coefficient de Poisson qui en résulte

$\nu = \frac{1-p}{2} = 0,44$  correspond alors à la valeur attendue dans le domaine élastique pour le PEHD [Beijer (2000)].

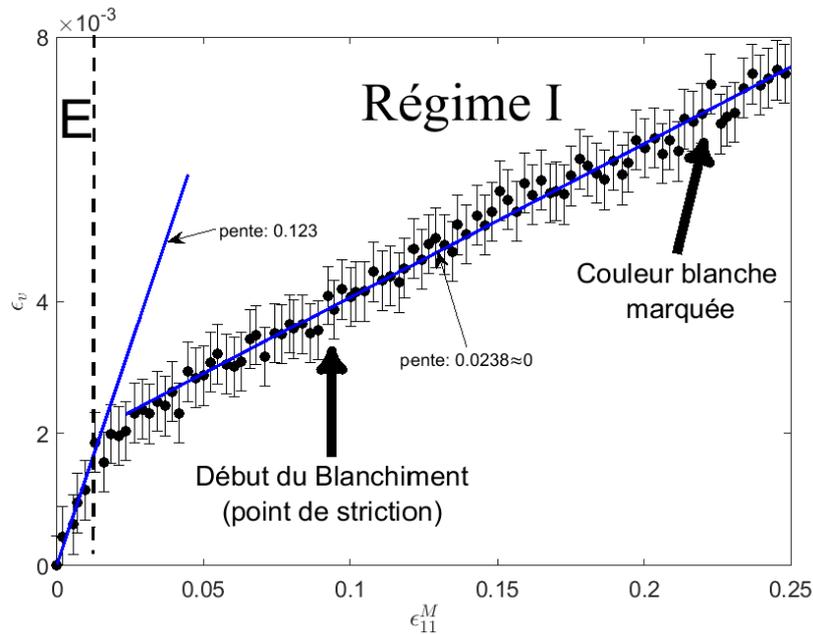


Figure 26 Début de la courbe de déformation volumique.

#### 2.4 Mesures obtenues par corrélation d'images 3D : Bilan et questionnement

La mesure des déformations transverses réalisée par corrélation d'images 3 D a permis de mettre en évidence certains aspects fondamentalement tridimensionnels du processus macroscopique de déformation qui est décomposable en trois régimes correspondant successivement à :

- Un régime initial pour lequel le processus de déformation macroscopique est associé à une faible dilatation du matériau.
- Un régime de transition caractérisé par une forte augmentation de la déformation volumique.
- Un régime final pour lequel la déformation volumique redevient constante, voire décroît légèrement.

La fin du régime initial qui intervient pour  $\varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{IT} \approx 0,4$  est relativement facile à détecter sur les courbes représentant les évolutions de  $D$  ou de  $\varepsilon_v$  car elle est associée à des changements relativement brusques de pente. Le régime final peut être considéré comme définitivement établi lorsque  $D$  ou  $\varepsilon_v$  cesse d'augmenter, très approximativement pour  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,5$ .

Il s'agit à présent d'identifier l'état de la microstructure, ainsi que les micro-mécanismes de déformation spécifiques qui peuvent être associés à ces différents régimes.

### 3 Caractérisation des processus de déformation aux échelles locales

#### 3.1 Stratégie pour l'étude de l'évolution de la microstructure notre PEHD

Les mesures de déformation volumique que nous avons obtenues à l'échelle macroscopique par corrélation d'images nous ont permis de mettre en évidence différents régimes qui interviennent au cours du développement de la plasticité au sein de notre PEHD. Notre objectif est à présent d'identifier et d'analyser les micro-mécanismes de déformation qui peuvent être associés à chacun de ces régimes. En règle générale, les principales techniques utilisées pour analyser l'évolution de la microstructure au sein des PSC en cours de déformation fournissent une information initiale qui se présente sous la forme d'un cliché ou d'un stack d'images dans l'espace réel (MEB : Microscopie Electronique à Balayage,  $\mu$ tomographie X) ou dans l'espace réciproque (SAXS, WAXS). Sans traitement spécifique des données, ce type de résultat ne peut être exploité que de façon visuelle et donc qualitative ; ce qui ne permet pas d'analyser finement la dynamique des phénomènes : effets de seuil, changements de régime au cours du processus de déformation, mise en relation des résultats provenant de deux techniques distinctes etc. Pour surmonter cet obstacle, nous avons mis en œuvre des procédures originales de traitement des données qui ont pour but d'extraire des images numériques des paramètres quantitatifs, notés génériquement  $G$ , qui soient facilement interprétables en termes de physique de la déformation. Toutes les mesures présentées dans ce chapitre ont été effectuées dans le VER central et tous les résultats sont indexés grâce à la déformation longitudinale mesurée en ce point ( $\varepsilon_{11}^M$ ). L'analyse des résultats sera finalement conduite en confrontant les différentes courbes qui caractérisent l'évolution du processus de déformation, à savoir les courbes  $G(\varepsilon_{11}^M)$  correspondant aux échelles locales, ainsi que les courbes associées aux grandeurs macroscopiques  $\varepsilon_v(\varepsilon_{11}^M)$  et  $D(\varepsilon_{11}^M)$ .

En plus de la corrélation d'images, les techniques que nous avons utilisées sont les suivantes (Figure 27) :

- WAXS sur synchrotron, échelles subnanométrique et nanométrique. Les trois paramètres quantitatifs extraits des clichés sont : 1) les tailles apparentes des cristaux, 2) la proportion de chaînes orientées selon l'axe de traction au sein des cristaux et 3) la proportion de chaînes orientées selon l'axe de traction dans l'amorphe [P6].
- SAXS sur synchrotron [P9], échelle nanométrique (taille des objets diffusants les rayons X :  $\approx 1-100$  nm), paramètre extrait des clichés : un indice caractérisant l'anisotropie du milieu à l'échelle nanométrique.
- Diffusion de la lumière polarisée (IPSLT : Incoherent Polarized Steady-Light Transport), technique développée au LEMTA par Christophe Baravian, échelle micrométrique (taille des objets diffusants  $\approx 0,05 \mu\text{m}-10\mu\text{m}$ ). Les trois paramètres quantitatifs mesurables par IPSLT sont : 1) la longueur de transport de la lumière au sein du matériau, cette variable caractérise l'évolution de la turbidité du milieu et donc son blanchiment en cours de déformation, 2) un indice d'anisotropie à l'échelle micrométrique et 3) l'amplitude de polarisation. Cette dernière grandeur permet de déterminer l'évolution de la taille des objets micrométriques qui diffusent la lumière et qui sont donc responsables du phénomène de blanchiment. [P9, P10].

- $\mu$ tomographie X par contraste de phase sur synchrotron, échelle micrométrique (taille du voxel :  $0,37 \mu\text{m}$ ), paramètre quantitatif extrait de la transformée de Fourier des stacks d'images : un second indice d'anisotropie du milieu à l'échelle micrométrique [P9, P10].
- Thermographie infrarouge, échelle macroscopique, paramètre obtenu à partir des champs de température : Le terme source de production de la chaleur qui rend compte de façon intrinsèque des effets thermiques associés aux transformations de la microstructure. En pratique, le terme source est extrait de l'équation advection-diffusion 1D grâce à une méthode inverse. Ces travaux ont été conduits dans le cadre de la thèse de Jing Ye [P2,P5]. L'analyse des résultats figure essentiellement dans le chapitre 6.

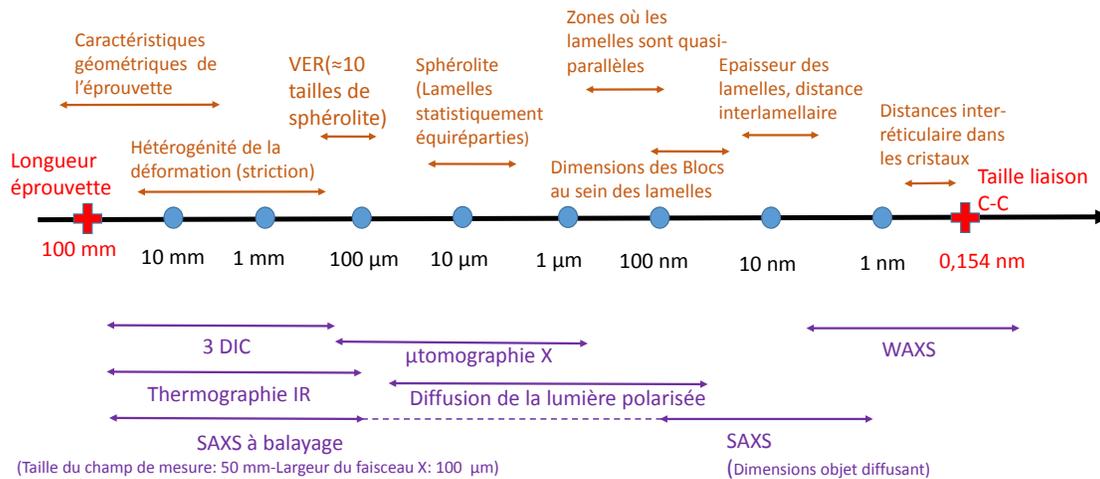


Figure 27 Techniques utilisées au LEMTA pour caractériser notre PEHD au cours la période 2012-2018 en relation avec les échelles spatiales associées. Pour une mesure ponctuelle dont le principe repose sur des phénomènes de diffusion ou de diffraction, la gamme de taille correspond aux dimensions des objets au sein de la microstructure qui sont susceptibles de diffracter/diffuser le rayonnement (Diffusion de la lumière polarisée,  $\mu$ tomographie X, SAXS, WAXS). Pour les techniques permettant l'obtention d'un champ de mesure (Thermographie IR, Corrélation d'images 3D, SAXS à balayage), les deux tailles extrêmes sont respectivement la résolution spatiale de la mesure et la taille du champ.

## 3.2 WAXS

### 3.2.1 Caractéristiques des mesures WAXS et traitement brut des données

Les expériences WAXS présentées dans cette partie ont été réalisées *in situ* sur la ligne SWING du synchrotron Soleil où nous avons apporté notre mini-machine de traction (Figure 28a). La forte intensité du faisceau synchrotron permet d'obtenir les clichés avec des temps d'acquisition limités et donc avec une très bonne résolution temporelle : environ 100 mesures ont été enregistrées pendant la durée de l'essai. Grâce à l'excellente reproductibilité des mesures obtenues par corrélation d'images (voir paragraphe 5.2), nous avons pu déterminer le niveau de déformation correspondant à chaque cliché SAXS au moyen d'une simple procédure de calibration.

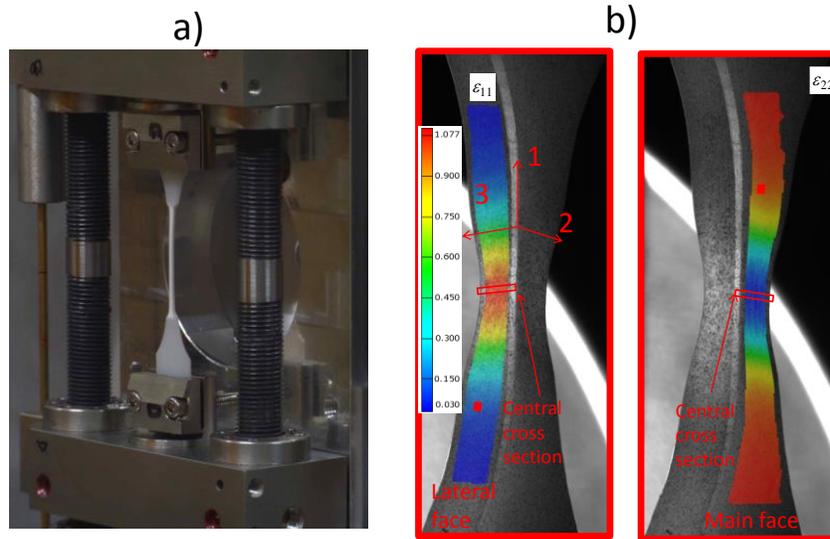


Figure 28 a) Éprouvette dans la minimachine de traction à la fin de l'essai, b) mesures des champs de déformation sur les deux faces pour obtenir  $\varepsilon_{11}^M$ .

Quelques exemples de clichés WAXS sont présentés sur la Figure 29. Initialement seules les réflexions de la phase orthorhombique du PEHD étaient visibles sur ces clichés. A partir du point de striction, nous avons pu observer de nouveaux anneaux provenant de la phase monoclinique, phase qui apparaît après une transformation displacive de type martensitique [Butler (1995,1998)]. Les anneaux de diffraction ont été indexés à l'aide des paramètres de maille de ces deux phases [Russel (1997)]. Les principales réflexions ainsi que le halo amorphe (AH) sont indiqués sur la Figure 29.

Les modifications de l'aspect des clichés WAXS liées à la transformation lamellaire/fibrillaire peuvent être qualitativement décrits en retenant les deux points suivants :

1. Les anneaux de diffraction s'élargissent progressivement. Cela est dû à la fragmentation des cristaux : le nombre moyen des plans cristallographiques en position de Bragg diminue.
2. Pour les réflexions issues de plans parallèles aux chaînes ( $(h k 0)_{ortho}$  ou  $(h 0 l)_{mono}$ ), l'intensité du signal s'accumule dans le plan équatorial lorsque la déformation devient élevée. Ce phénomène est détectable pour  $\varepsilon_{11}^M = 1,5$  et devient très marqué pour  $\varepsilon_{11}^M = 1,8$ . Cette observation est la conséquence de l'établissement de la morphologie fibrillaire : Lorsque le réseau macromoléculaire est proche de son extensibilité maximale, les chaînes qui relient les cristaux deviennent tendues et les cristaux se réorientent pour aligner leurs chaînes selon l'axe de traction (voir Figure 12).

Dans le cadre de notre démarche générale, un traitement spécifique des données a été mis en œuvre pour quantifier ces deux phénomènes. Préalablement, une procédure de déconvolution a été appliquée pour obtenir la contribution individuelle des différentes réflexions et de la bosse amorphe (Figure 30).

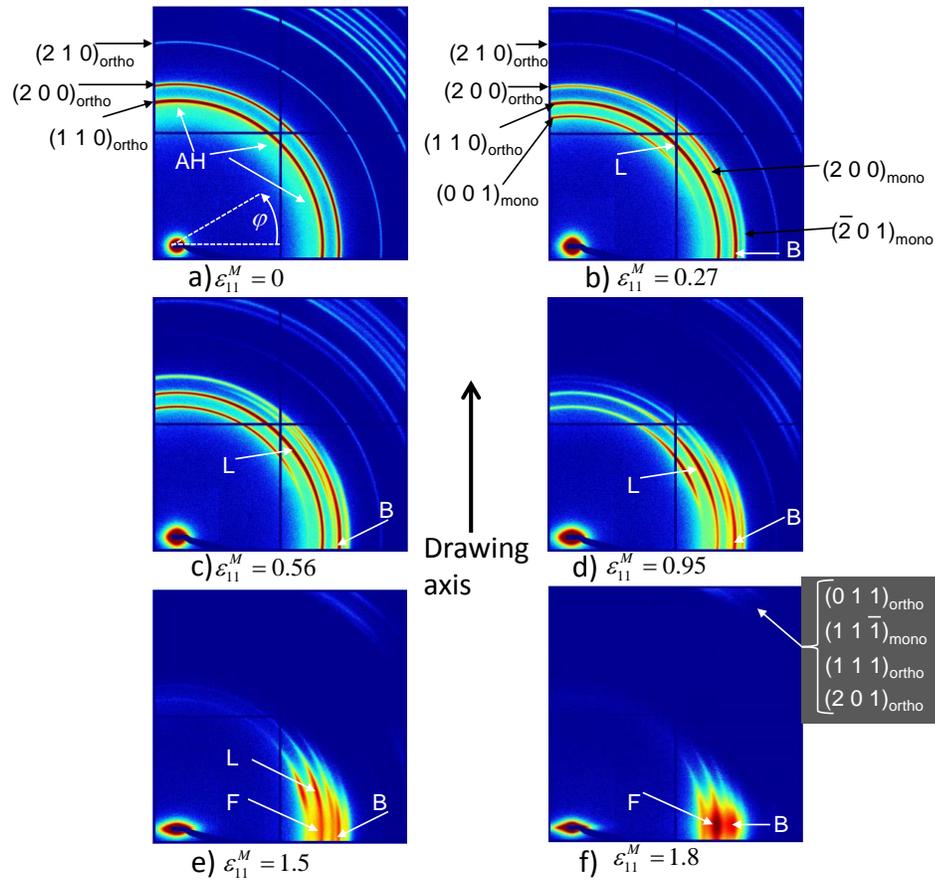


Figure 29 Exemples de clichés WAXS.

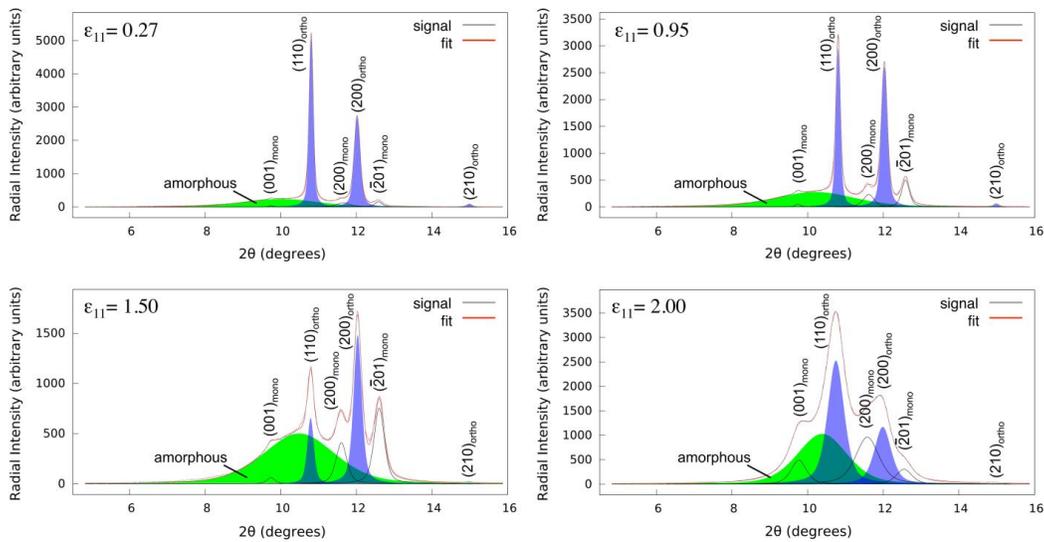


Figure 30 Procédure de déconvolution pour séparer les intensités associées aux principales réflexions et à la bosse amorphe. Profils tracés dans le plan équatorial ( $\varphi = 0^\circ$ ).

### 3.2.2 Quantification de l'élargissement des raies, fragmentation des cristaux

Pour analyser la dynamique de fragmentation cristalline, nous avons calculé les « tailles apparentes » (ou longueurs de cohérence) des cristaux à l'aide de la formule «classique» de Scherrer :

$$S_{hkl}(\varepsilon_{11}^M) = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl}(\varepsilon_{11}^M) \cos \theta_{hkl}} \quad \text{Équation 8}$$

Avec,  $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X à la sortie du monochromateur ( $\lambda = 0,007488 \text{ nm}$ ),  $\theta_{hkl}$  : angle de Bragg et  $\beta_{hkl} = \Delta(2\theta_{hkl})$  : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction déconvolué. Ce dernier paramètre rend directement compte de l'élargissement des raies.

Sur la Figure 31, nous avons représenté l'orientation des plans cristallographiques orthorhombique (110) et (200) au sein d'une lamelle. Pour un monocristal sans aucun défaut,  $S_{hkl}$  est la taille du cristal mesurée selon la direction perpendiculaire à la famille de plans ( $h k l$ ). La fragmentation cristalline entraîne donc une diminution de la grandeur  $S_{hkl}$ . Par exemple une rupture selon un plan perpendiculaire à la grande dimension des lamelles entraînera une diminution de  $S_{110}^{ortho}$  mais pas de  $S_{200}^{ortho}$ , les plans (200) étant parallèles à la grande dimension.

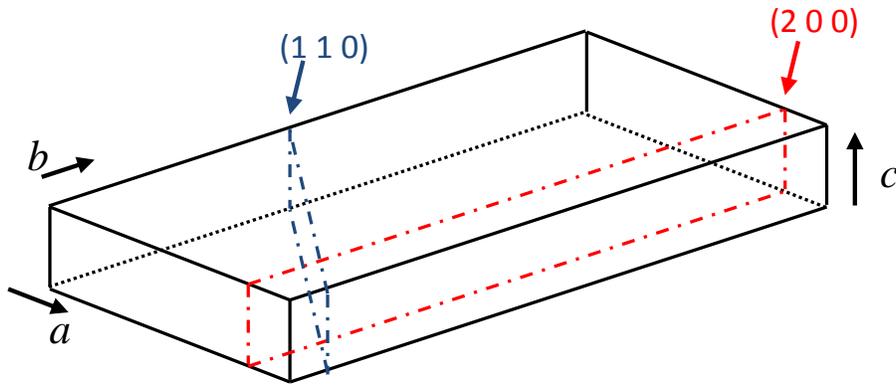


Figure 31 Orientation au sein d'une lamelle des plans cristallographiques (110) et (200) de la phase orthorhombique.

Les évolutions des quantités  $S_{hkl}$  en fonction de  $\varepsilon_{11}^M$  sont représentées sur la Figure 32 pour des intensités prises à  $\varphi = 45^\circ$  et  $\varphi = 0^\circ$  sur les clichés WAXS (voir Figure 29a pour la définition de  $\varphi$ ). Du fait de l'accumulation du signal dans le plan équatorial au cours du processus déformation, le calcul des tailles apparentes n'a été possible pour  $\varepsilon_{11}^M > 1,5$  que pour  $\varphi = 0^\circ$ . Les tailles apparentes des cristaux monocliniques n'ont pu être mesurées qu'après le point striction, étape du processus de déformation pour laquelle la transformation martinsitique commence à être observable.

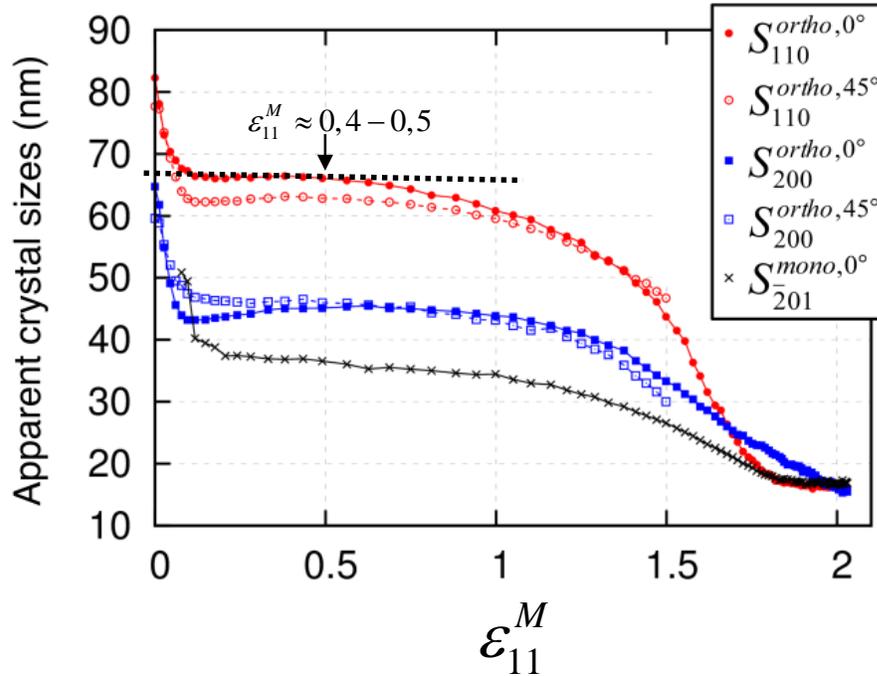


Figure 32 Tailles apparentes des cristaux mesurées pour différentes réflexions des phases orthorhombique et monoclinique. La formule de Scherrer a été appliquée pour des profils d'intensité déconvolués mesurés pour  $\varphi = 0^\circ$  (axe horizontal) et  $\varphi = 45^\circ$  (diagonale).

Tout d'abord, on remarquera qu'à l'état initial les tailles apparentes des cristaux obtenues avec la formule de Scherrer (Équation 8) sont approximativement comprises entre  $60\text{nm}$  et  $80\text{nm}$ . Ces valeurs sont très inférieures aux dimensions transverses des lamelles qui sont de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ . Ce résultat a déjà été observé et interprété [Strobl (2009)]. Comme cela a été rappelé dans le chapitre 1 (paragraphe 1.1.2.2), les lamelles ne sont pas des monocristaux mais sont constituées d'un assemblage de blocs cristallographiques dont les tailles sont très inférieures aux dimensions transverses des lamelles.

Les courbes de la Figure 32 présentent plusieurs régimes :

- Avant le point de striction ( $\varepsilon_{11}^M \approx 0.1$ ), on observe une chute brusque des tailles apparentes. Ce phénomène est difficile à interpréter de façon simple puisqu'une fragmentation franche des cristaux est difficilement envisageable pour une déformation aussi faible. Un effet comparable a déjà été observé pour du polypropylène [Polt (2013)]. Il a été montré que la chute des tailles apparentes pour  $\varepsilon_{11}^M < 0.1$  n'était effectivement pas due à la fragmentation cristalline mais à la diminution de l'ordre cristallin résultant de l'augmentation de la densité des dislocations.
- A partir du point de striction qui marque le début véritable de l'écoulement plastique, un plateau apparaît pour les différentes courbes  $S_{hkl}$ . Pour les tailles apparentes associées aux plans (110) ( $S_{110}^{ortho,45^\circ}$  ou  $S_{110}^{ortho,0^\circ}$ ), le plateau se termine pour des niveaux de déformation de l'ordre de  $\varepsilon_{11}^M = 0,4 - 0,5$ . Pour les tailles apparentes associées aux plans (200) ( $S_{200}^{ortho,45^\circ}$  ou  $S_{200}^{ortho,0^\circ}$ ), la

déformation marquant la fin du plateau semble un peu plus élevée. Ce résultat pourrait suggérer que la fragmentation des lamelles intervient initialement selon un plan de coupe perpendiculaire à la direction de leur longueur (voir Figure 31).

- Entre  $\varepsilon_{11}^M = 0,4 - 0,5$  et  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,7$ , on observe une phase de forte décroissance des tailles apparentes. C'est donc essentiellement dans cet intervalle de déformation qu'intervient la fragmentation des cristaux.
- Pour  $\varepsilon_{11}^M > 1,7$ , les tailles apparentes redeviennent constantes. On peut estimer que le processus de fragmentation est terminé.

Dans le paragraphe 3.2.4, nous ferons le lien entre les différents régimes observés sur la Figure 32 et l'évolution de la déformation volumique (voir Figure 25).

### 3.2.3 Alignement des chaînes le long de l'axe de traction

Dans le cas de la réflexion  $(110)_{ortho}$ , l'intensité du signal WAXS qui s'accumule sur le plan équatorial provient essentiellement des cristaux fragmentés qui se sont réorientés pour aligner leurs chaînes le long de l'axe de traction. Ce basculement intervient au cours de l'établissement de la morphologie fibrillaire, lorsque le réseau macromoléculaire atteint progressivement son extensibilité maximale. En reprenant l'analyse de Hiss et al. [Hiss (1999)], on peut considérer que le maximum (noté L), observable pour  $\varphi \neq 0$  le long de la réflexion  $(110)_{ortho}$ , est associé à la morphologie lamellaire (Figure 29). En revanche, le maximum F qui apparaît à la fin de l'essai dans le plan équatorial ( $\varphi = 0$ ) provient de cristaux qui ont déjà des caractéristiques correspondant à la morphologie fibrillaire. On notera que la situation est différente pour la réflexion  $(200)_{ortho}$  : l'accumulation du signal dans le plan équatorial commence dans ce cas dès le début du processus de déformation comme l'atteste la position du maximum B le long de l'anneau. Cette différence est dû au fait que les plans  $\{100\}$  sont des plans de glissement privilégiés. Pour plus de détail, on pourra se référer à Hiss et al. [Hiss (1999)] ou à un de nos articles [P6] (notamment la discussion autour de la figure 4 du papier). Pour quantifier le processus de basculement des cristaux, nous avons donc construit un indice ( $I^{CR}$ ) qui est défini de la façon suivante :

$$I^{CR} = A_{110,ortho}^{0^\circ} / A_{110,ortho}^{total} .$$

$A_{110,ortho}^{0^\circ}$  est l'aire moyenne du pic  $(110)_{ortho}$  calculée sur le petit secteur angulaire  $\varphi \in [0^\circ 2^\circ]$  autour de l'axe équatorial.  $A_{110,ortho}^{total}$  est l'aire moyenne du même pic pour la totalité de l'anneau, donc calculé sur le secteur angulaire  $\varphi \in [0^\circ 90^\circ]$ .

Une procédure similaire a été mise en œuvre pour étudier la réorientation des chaînes dans la phase amorphe en tenant compte du fait que la partie du halo amorphe située le long de l'axe équatorial provient principalement des chaînes polymères alignées le long de l'axe de traction [Jiang (2009)]. L'indice de réorientation de l'amorphe a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$I^{AR} = A_{amorphous}^{0^\circ} / A_{amorphous}^{total} ,$$

avec  $A_{amorphous}^{0^\circ}$  et  $A_{amorphous}^{total}$  définis pour le halo amorphe de façon analogue à  $A_{110,ortho}^{0^\circ}$  et  $A_{110,ortho}^{total}$ .

Les évolutions de  $I^{CR}$  et de  $I^{AR}$  en fonction de  $\varepsilon_{11}^M$  sont représentées sur la Figure 33.

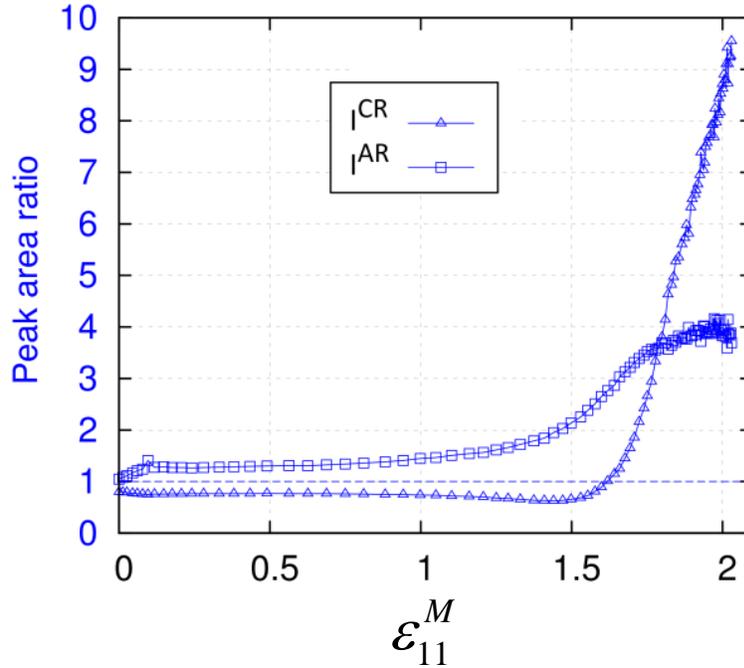


Figure 33 Indices de réorientation :  $I^{CR}$  (cristaux) et  $I^{AR}$  (chaînes amorphes) en fonction de  $\varepsilon_{11}^M$ .

L'indice  $I^{CR}$  reste constant jusqu'à  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,5$ , niveau à partir duquel la courbe augmente de façon relativement « abrupte ». Les cristaux basculent alors et alignent leurs chaînes le long de l'axe de traction. Il s'agit de la signature de l'apparition de la phase fibrillaire sur les clichés WAXS. Approximativement pour ce niveau de déformation, on peut donc supposer que le réseau macromoléculaire est proche de son extensibilité maximale. Ce qui est confirmé par le fait que  $I^{AR}$  devient presque constant pour  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,7$ . Par ailleurs, pour l'indice  $I^{AR}$ , on observe une augmentation significative de la variable avant le point de striction, étape du processus de déformation au cours de laquelle c'est la phase amorphe qui est essentiellement sollicitée. Ensuite l'augmentation est modérée, avant de s'accroître pour un niveau de déformation  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,3 - 1,4$ .

### 3.2.4 Mesure WAXS : lien avec la déformation volumique et conclusion partielle

Dans le but de synthétiser nos résultats, nous avons regroupé sur une même figure l'évolution de la déformation volumique  $\varepsilon_v$ , de la taille apparente des cristaux  $S_{110}^{ortho,0^\circ}$  ainsi que les indices de réorientation des chaînes dans les cristaux et dans l'amorphe :  $I^{CR}$  et  $I^{AR}$  (Figure 34).

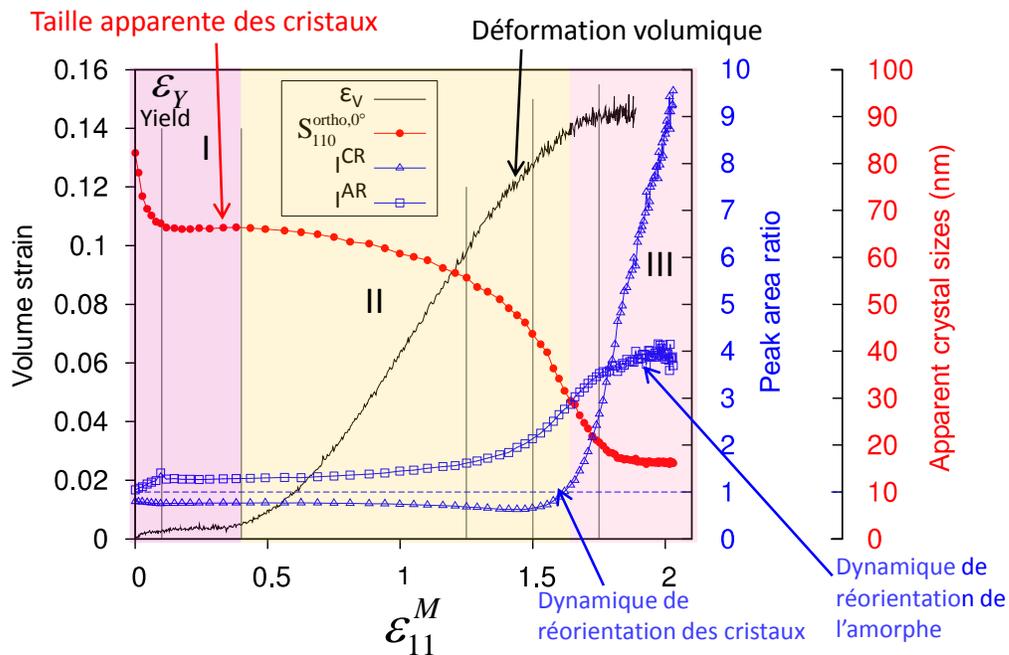


Figure 34 Mesures WAXS : synthèse des résultats et mise en relation avec l'évolution de la déformation volumique.

Après le point de striction  $\varepsilon_{11}^M > \varepsilon_Y$ , c'est-à-dire dans la phase d'écoulement plastique,  $\varepsilon_v$  et  $S_{110}^{ortho,0^\circ}$  varient de façon inverse. Les trois régimes qui ont été identifiés sur la courbe de déformation volumique sont donc également visibles sur la courbe représentant l'évolution de la taille apparente des cristaux ( $S_{110}^{ortho,0^\circ}$ ):

- $\varepsilon_Y < \varepsilon_{11}^M < 0,4$  : la taille apparente des cristaux varie très peu alors que la déformation volumique reste quasi-constante. Le phénomène de fragmentation cristalline n'a pas commencé. On peut supposer que la morphologie lamellaire est globalement préservée. Ce résultat ainsi que la valeur du seuil que nous avons mis en évidence concordent parfaitement avec les résultats que le groupe Strobl a obtenus avec une méthodologie parfaitement indépendante pour le polyéthylène (seuil=point B pour  $\varepsilon_{11}^M \approx 0,4$  dans les travaux de Strobl) [Hiss (1999), Hobeika (2000)].
- $0,4 < \varepsilon_{11}^M < 1,7$  : la phase de décroissance de la taille apparente des cristaux intervient dans le même intervalle de déformation que celui dans lequel la déformation volumique augmente fortement. L'augmentation de la déformation volumique apparaît clairement associée au phénomène de fragmentation des cristaux. Ce résultat est en accord avec le modèle de Peterlin qui prévoit que la fragmentation des lamelles peut s'accompagner de l'apparition de régions « poreuses » comme cela a été noté par Pawlak [Pawlak (2014)] (voir Figure 35).
- $\varepsilon_{11}^M > 1,7$ , la taille apparente des cristaux et la déformation volumique redeviennent simultanément constantes. Dans cette gamme de déformation, on observe également une forte

augmentation de l'indice  $I^{CR}$  et donc un basculement des cristaux pour aligner leurs chaînes selon l'axe de traction. On peut supposer que pour ce niveau de déformation, les chaînes qui relient les cristaux fragmentés deviennent tendues et qu'elles provoquent ce basculement. La fragmentation des cristaux a donc cessé et le réseau macromoléculaire est très étiré, la morphologie fibrillaire peut être considérée comme établie.

Dans la suite du manuscrit, nous décrivons les résultats que nous avons pu obtenir en mettant en œuvre d'autres techniques de caractérisation. Cela nous a permis 1) de vérifier le scénario que nous venons d'esquisser et 2) d'analyser les caractéristiques de la transition lamellaire/fibrillaire à d'autres échelles spatiales.

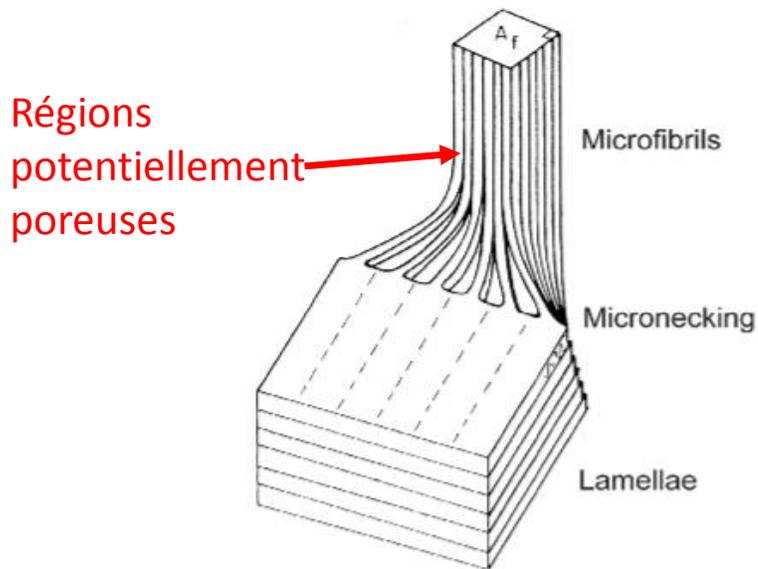


Figure 35 Modèle de Peterlin (adapté de Pawlak et al. [Pawlak (2014)]).

### 3.3 SAXS

#### 3.3.1 Mesures SAXS et procédure de traitement des données

Les mesures SAXS présentées dans cette partie ont été obtenues *in situ* sur les lignes SWING et cSAXS des synchrotrons Soleil et SLS. Quelques clichés représentatifs ont été placés sur la Figure 36. Dans le domaine plastique, après le point de striction, l'intensité du rayonnement diffusé provient très majoritairement des nanocavités qui apparaissent au sein du matériau. Pour notre PEHD, et comme cela a déjà été très souvent observé pour de nombreux PSC, l'apparition des nanocavités est concomitante avec le début de la phase de blanchiment du milieu [Butler (1998), Pawlak (2008), Castagnet (2000), Hughes (1997)]. Les clichés SAXS regroupés sur la Figure 36 présentent un caractère anisotrope très marqué dont les caractéristiques évoluent considérablement au cours du processus de déformation. On rappellera que les figures SAXS sont obtenues dans l'espace réciproque : la direction selon laquelle la figure est étendue est perpendiculaire à la direction selon laquelle la microstructure est étirée à l'échelle nanométrique. Peu après le point de

striction ( $\varepsilon_y = \varepsilon_{11}^M \approx 0,09$  sur la Figure 36), la figure SAXS apparaît « allongée » dans la direction de la traction : les nanocavités qui diffusent les rayons X sont alors en moyenne étirées selon les directions transverses. Ensuite, la forme de la figure SAXS évolue et s'étend principalement selon la direction perpendiculaire à la traction : les nanocavités anisotropes sont alors orientées dans le sens de l'étirement de la matière. A partir de l'analyse qualitative des clichés SAXS, le changement d'anisotropie de la microstructure qui vient d'être décrit a très souvent été rapporté et interprété dans la littérature scientifique, pour le PEHD [Schneider (2010), Rozanski (2011), Pawlak (2007) Butler (1995,1998)] ainsi que pour d'autres PSC (PVDF [Castagnet (2000)], PP [Pawlak (2008)] et PLA [Zhang (2012)]).

Les nanocavités sont « engluées » dans le milieu et l'étude de l'évolution de leur orientation permet d'analyser les processus de réorganisation de la matière. Dans le cadre de notre démarche générale, nous avons donc construit un indice pour quantifier l'évolution de l'anisotropie de la microstructure à l'échelle nanométrique :

$$A^{nano} = \frac{(I_2 - I_1)}{(I_1 + I_2)} \quad \text{Équation 9}$$

$I_1$  et  $I_2$  sont les intensités intégrées sur des secteurs angulaires de  $10^\circ$  choisis respectivement autour de la direction de la traction (1) et autour de la direction transverse (2). Une procédure spécifique a été mise au point pour ne pas tenir compte des pixels 1) : saturés, 2) : dont l'intensité ne correspond qu'au bruit et 3) : occultés par le beam-stop (voir détails dans un de nos articles [P3]).  $A^{nano}$  varie entre  $-1$  et  $1$ . Si  $A^{nano}$  tend vers  $1$  (resp.  $-1$ ), l'image SAXS est fortement étirée le long de la direction transverse (resp. longitudinale) et les nanocavités anisotropes sont alors allongées selon la direction longitudinale (resp. transverse).

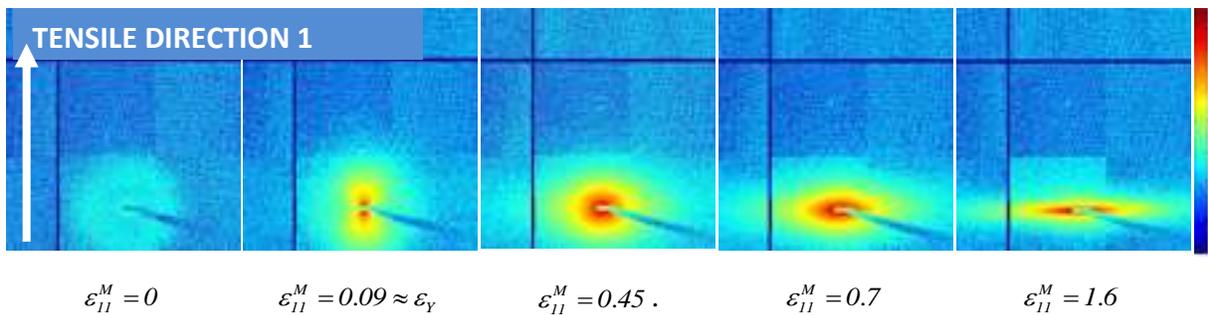


Figure 36 Clichés SAXS enregistrés au cours du processus de déformation (ligne Swing, synchrotron Soleil).

### 3.3.2 Résultats obtenus

Sur la Figure 37, nous avons représenté l'évolution des courbes  $A^{nano}(\varepsilon_{11}^M)$  pour des éprouvettes ayant respectivement 3 et 6 mm d'épaisseur (axe de gauche). La vitesse relative de déplacement des traverses

de la minimachine de traction est la même pour les deux géométries d'éprouvette ( $20 \mu\text{ms}^{-1}$ ) mais la cinétique de la déformation dans le VER central est très sensiblement différente. Cela peut être vérifié en observant les courbes  $t(\varepsilon_{11}^M)$  (temps en fonction de  $\varepsilon_{11}^M$ ) qui sont également représentées sur la Figure 37 (axe de droite). Les deux courbes  $A^{nano}(\varepsilon_{11}^M)$  sont quasi-confondues. Cela prouve que, dans la gamme de vitesse considérée, l'état de la microstructure dépend exclusivement du niveau de la déformation, et pas de la cinétique de cette dernière. On remarquera que la comparaison des mesures obtenues respectivement pour les éprouvettes de 6 mm et de 3 mm d'épaisseur aurait été très fastidieuse si on s'était contenté de comparer visuellement des clichés SAXS. La réduction des figures SAXS à un paramètre scalaire unique indexé par la déformation permet de réaliser des comparaisons rapides et concluantes relativement à l'évolution de la microstructure de points matériels soumis à des trajets de chargement différents. Cette procédure, couplée à des mesures obtenues par balayage SAXS, permettra de comparer l'évolution de la microstructure de tous les points matériels d'une éprouvette au cours du processus de déformation (voir chapitre 5).

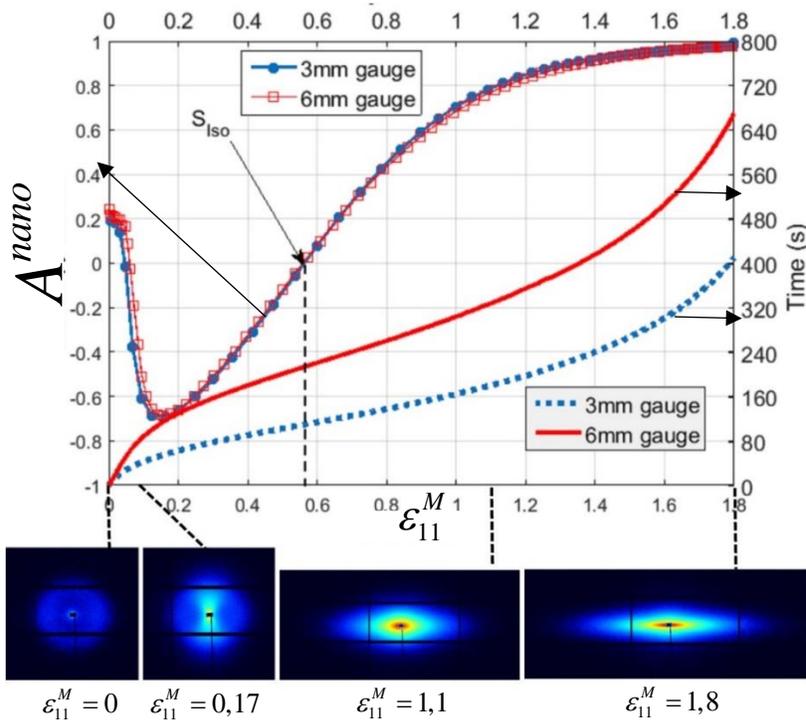


Figure 37 Axe de gauche: évolution de l'indice d'anisotropie en fonction de la déformation pour des éprouvettes de 3 et 6 mm d'épaisseur. Axe de droite : temps au bout duquel un niveau de déformation donné  $\varepsilon_{11}^M$  est atteint. Quelques exemples de cliché SAXS sont présentés dans le bas de la figure (ligne cSAXS, synchrotron SLS).

Comme attendu, sur la Figure 37, les indices d'anisotropie  $A^{nano}$  sont initialement négatifs. Les nanocavités diffusantes sont alors orientées transversalement par rapport à la direction de la traction. A partir de  $\varepsilon_{11}^M \approx 0,17$ , les courbes  $A^{nano}(\varepsilon_{11}^M)$  deviennent croissante et pour  $\varepsilon_{11}^M > 0,55$ , les nanocavités

sont en moyenne orientées préférentiellement selon l'axe de traction. Ensuite  $A^{nano}$  tend vers 1, la microstructure devient alors très fortement orientée selon la direction de l'étirement.

### 3.3.3 Synthèse et interprétations des résultats SAXS

L'orientation transverse des nanocavités observée au début de l'essai est une conséquence de leur confinement initial au sein de la structure lamellaire [Pawlak (2005), Pawlak (2014)]. Les nanocavités apparaissent entre les lamelles des régions équatoriales des sphérolites (voir partie gauche de la Figure 38) ; leur plus petite dimension est donc de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'amorphe et ne peut pas dépasser quelque nanomètres. Galeski et al. ont précisé le scénario qui conduit à la création de nanocavités dans le cas des PSC déformés en traction. Les plans équatoriaux subissent une forte contrainte de traction couplée à une compression radiale<sup>2</sup> [Galeski (1988)]. La compression radiale engendre des « ondulations » instables des lamelles qui favorisent la création de nanocavités. Des détails complémentaires sur ce processus figurent dans le paragraphe 3.4.6.2. La distance moyenne entre les centres des nanocavités est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [Pawlak (2012), Krumova (2006)]. Dans le cas d'un PEHD, en traitant les données selon une procédure due à Yamashita [Yamashita (2000)], Pawlak a évalué la taille des nanocavités qui sont détectées par SAXS au début du processus de déformation ( $\varepsilon_{11}^M \approx 0,3$ ), lorsque les cavités sont encore transversalement orientées [Pawlak (2007)] : Le rayon de giration  $R_g$  de ces nanocavités est compris entre 4 nm et 11 nm. Pour les plus grandes nanocavités présentes ( $R_g = 11$  nm), leur plus grande dimension, dimension parallèle aux lamelles, est estimée à 48 nm. Ces données quantitatives seront utiles dans le paragraphe 3.4.6.1 lorsque nous analyserons la nature et la morphologie des diffuseurs de lumière visible.

D'un point de vue général, la réorientation des nanocavités qui est observable dans la suite de l'essai est une conséquence logique de l'étirement du matériau. A la fin de l'essai, un régime final s'établit puisque  $A^{nano}$  tend vers la valeur asymptotique  $A^{nano} = 1$ . De façon synthétique, nous pouvons retenir que la courbe de la Figure 38 présente trois phases : 1) développement initial de l'anisotropie selon la direction transverse, 2) réorientation de l'anisotropie selon la direction longitudinale et 3) stabilisation autour de  $A^{nano} = 1$ . On identifie donc bien trois régimes sur la courbe représentant l'évolution de l'anisotropie à l'échelle nanométrique ( $A^{nano}$ ), comme sur les courbes décrivant l'évolution de la déformation volumique ou de la variable  $D$ . Cependant, l'analyse quantitative des clichés SAXS que nous avons réalisée indique que la réorientation des nanocavités commence approximativement pour  $\varepsilon_{11}^M \approx 0,17$ . Cette valeur est sensiblement plus petite que celle que nous avons identifiée comme correspondant à la destruction de la structure lamellaire ( $\varepsilon_{11}^M \approx 0,4$ ). Avant le phénomène de fragmentation lamellaire, du fait de l'étirement en traction, les lamelles situées dans les régions équatoriales des sphérolites s'écartent [Butler (1997), Schneider (2010), Xiong (2013)] (voir illustration dans la partie centrale de la Figure 38). On peut supposer que les nanocavités déjà créées et encore confinées au sein de la structure lamellaire se déforment alors de façon approximativement homothétique, ce qui réduit l'anisotropie de leur morphologie.

---

<sup>2</sup> Pour comprendre l'origine de la compression radiale, on pourra faire l'analogie avec l'essai « brésilien » au cours duquel une composante de traction apparaît dans la région centrale d'un disque soumis à une compression.

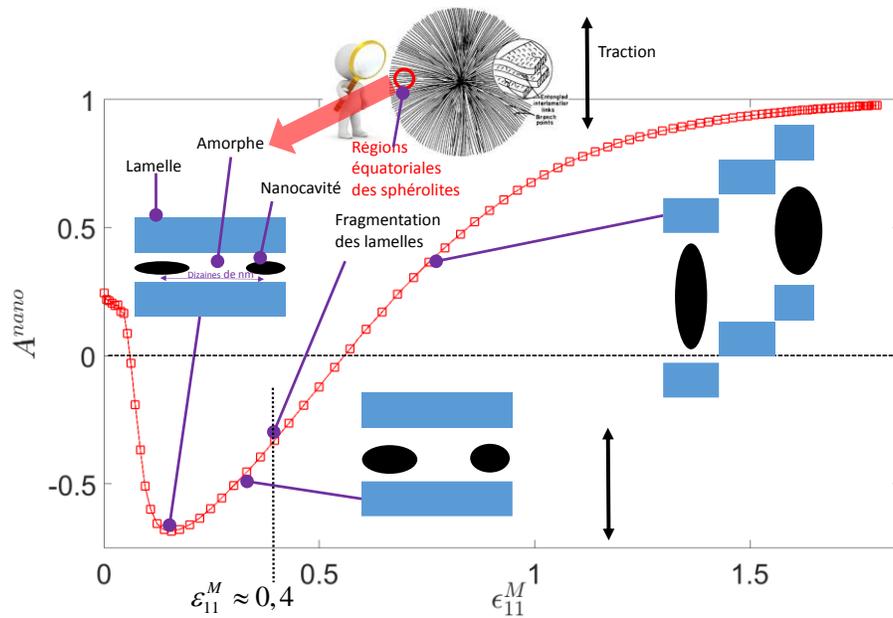


Figure 38 Évolution de l'anisotropie à l'échelle nanométrique pour une éprouvette de 6 mm d'épaisseur. Les illustrations représentent de façon très schématique la morphologie des nanocavités au cours de l'essai. Cette illustration ne prend pas en compte l'effet d'ondulation des lamelles [Galeski (1988)] qui sera décrit dans le paragraphe 3.4.6.2.

### 3.4 IPSLT

#### 3.4.1 Introduction

Le blanchiment d'un milieu est le résultat d'un processus d'hétérogénéisation de la matière à l'échelle micrométrique. Des régions ayant des indices optiques différents de celui de leur environnement et des tailles comparables aux longueurs d'onde visibles apparaissent au sein du milieu et diffusent la lumière de façon équivalente sur toute l'étendue du spectre visible.

L'IPSLT (Incoherent Polarized Steady Light Transport) est une technique originale qui a été développée par Christophe Baravian au LEMTA avec comme objectif initial de caractériser des particules micrométriques en suspension. Cette technique permet de quantifier le phénomène de blanchiment d'un milieu diffusant ainsi que d'estimer la taille et la morphologie des objets micrométriques qui diffusent la lumière visible. Avant mon arrivée au laboratoire, dans le cadre de la thèse d'Arnaud Blaise, dirigée par Stéphane André et Christophe Baravian, il a été démontré que l'IPSLT pouvait être exploitée pour analyser à l'échelle micrométrique l'évolution de la microstructure des PSC en cours de déformation [Blaise (2012)]. En prenant la suite de ces travaux, et dans le cadre de l'étude des (micro-)mécanismes de déformation du PEHD que nous présentons dans ce mémoire, l'IPSLT nous a permis de parvenir à certains résultats parfaitement originaux [P10, P11]. Cependant, les résultats obtenus par cette technique ne peuvent pas être facilement présentés ou interprétés sans connaître les caractéristiques essentielles des phénomènes

physiques sur lesquels le principe de la mesure repose. Dans un premier paragraphe, nous décrivons donc en détail le principe de l'IPSLT.

### 3.4.2 Principe de la mesure

Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 39. Un fin spot laser de longueur d'onde  $\lambda = 635 \text{ nm}$  illumine la surface au centre de la zone de striction (diamètre :  $50 \mu\text{m}$ , voir partie haute à gauche de la Figure 40). Le polariseur et deux retardateurs à la sortie du laser permettent d'imposer l'état de polarisation du faisceau incident pour lequel quatre possibilités ont été retenues<sup>3</sup> :

- Etat 1 : Polarisation linéaire à  $0^\circ$
- Etat 2 : polarisation linéaire à  $90^\circ$
- Etat 3 : polarisation linéaire à  $+45^\circ$
- Etat 4 : polarisation circulaire droite

Les deux retardateurs et le polariseur situés devant la caméra sont utilisés pour filtrer l'intensité rétrodiffusée en sélectionnant un état de polarisation. Sans nuire à la généralité du propos, nous considérerons que les quatre états de polarisation sélectionnables en sortie sont identiques aux états de polarisation en entrée.

Par combinaisons linéaires des 16 images d'intensités correspondant aux  $4 \times 4$  états de polarisation choisis en entrée et en sortie, il est possible de construire les 16 éléments  $M_{ij}$  de la matrice de Mueller. Cette matrice permet de décrire complètement les caractéristiques de la lumière rétrodiffusée par un milieu en fonction de l'état de polarisation du faisceau incident. Dans le cadre de l'étude des processus de déformation des PSC, toute l'information relative aux transformations microstructurales est contenue dans deux éléments de cette matrice symétrique :  $M_{11}$  et  $M_{12}$  (qui est égal à  $M_{21}$ ) [Blaise (2012)]. Nous limiterons donc notre analyse à ces deux éléments.

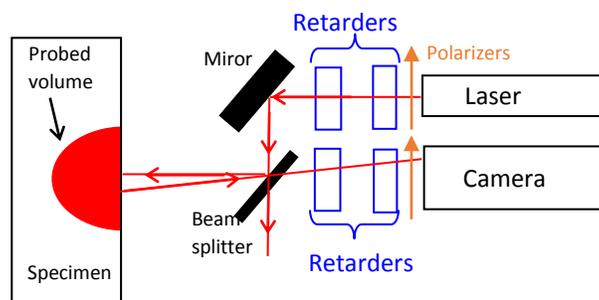


Figure 39 Dispositif expérimental d'IPSLT.

<sup>3</sup> D'autres choix sont possibles mais il faut au moins un état de polarisation linéaire à  $0^\circ$  ou  $90^\circ$ , un autre linéaire à  $\pm 45^\circ$  et un circulaire droite ou gauche.

3.4.3 Analyse de l'élément  $M_{11}$  : longueur de transport et anisotropie du milieu

3.4.3.1 Détermination de la longueur de transport

L'élément  $M_{11}$  correspond à la tâche de rétrodiffusion telle qu'on peut l'observer à l'œil nu lorsque le milieu est illuminé en lumière non polarisée (voir Figure 40).

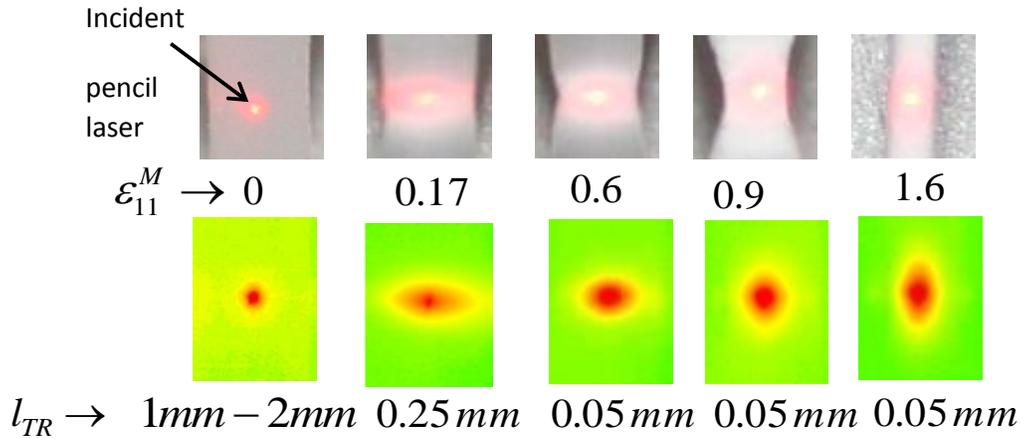


Figure 40 Évolution de l'élément  $M_{11}$  pour un polypropylène déformé en traction. L'évolution de l'élément  $M_{11}$  pour notre PEHD est qualitativement parfaitement identique.

Avec notre dispositif expérimental, nous obtenons l'élément  $M_{11}$  de la façon suivante :

$$M_{11} = \frac{1}{4}(I_{11} + I_{12} + I_{21} + I_{22})$$

Avec :

- $I_{11}$  : intensité enregistrée pixel par pixel par le capteur CCD de la caméra pour un faisceau incident polarisée rectilignement à  $0^\circ$  et une lumière rétrodiffusée ayant également une polarisation linéaire à  $0^\circ$ .
- $I_{12}$  : faisceau incident linéaire à  $0^\circ$ , lumière rétrodiffusée linéaire à  $90^\circ$ .
- $I_{21}$  : faisceau incident linéaire à  $90^\circ$ , lumière rétrodiffusée linéaire à  $0^\circ$ .
- $I_{22}$  : faisceau incident linéaire à  $90^\circ$ , lumière rétrodiffusée linéaire à  $90^\circ$ .

Si le milieu est très (resp. peu) diffusif, la tâche de rétrodiffusion sera peu (resp. très) étendue. Physiquement la lumière est diffusée lorsque un photon interagit avec une hétérogénéité optique de la microstructure caractérisée par un indice de réfraction ( $n_D$ ) différent de celui de l'indice ( $n_m$ ) du milieu environnant. Dans le cadre de notre démarche visant à quantifier et à synthétiser des informations expérimentales obtenues initialement sous forme d'images, nous avons utilisé l'élément  $M_{11}$  pour

calculer un paramètre, appelé longueur de transport ( $l_{TR}$ ), qui caractérise le pouvoir diffusif du milieu (Figure 41). Plus précisément, pour un matériau non absorbant, la longueur de transport ( $l_{TR}$ ) correspond à la distance moyenne parcourue par la lumière à partir de laquelle la direction de propagation des photons devient statistiquement complètement aléatoire, et donc indépendante de la direction du faisceau incident. Pour obtenir  $l_{TR}$  à partir de  $M_{11}$ , la procédure développée est la suivante : on réalise d'abord l'intégration angulaire de l'intensité pour obtenir  $I(\rho)$ . Pour  $\rho > l_{TR}$ , grâce à la théorie du transfert radiatif et dans le cadre de l'approximation de diffusion, il est possible de trouver une solution analytique décrivant l'évolution de l'intensité  $I(\rho)$  dont l'unique paramètre inconnu est  $l_{TR}$  [Moumini (2009)]. La longueur de transport peut alors être déterminée par un simple ajustement de la courbe expérimentale (voir Figure 42).

On remarquera finalement que la variable  $l_{TR}$  est une mesure indirecte du blanchiment du matériau qui résulte de l'augmentation du pouvoir diffusif du milieu. Pour des objets diffusants dont la taille est de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde visibles, tout le spectre visible est diffusé avec une intensité approximativement constante (régime de Mie). Le matériau apparaît blanc. La diminution de la longueur de transport qui a pu être mesurée sur les images de la Figure 40 entre  $\varepsilon_{11}^M = 0$  ( $l_{TR} = 1\text{mm} - 2\text{mm}$ , couleur laiteuse légèrement transparente) et  $\varepsilon_{11}^M = 0,6$  ( $l_{TR} = 0,05\text{mm}$ , couleur blanche intense) prouve que des régions de tailles micrométriques, ayant un indice significativement différent de celui du milieu environnant, sont apparues au sein de la microstructure.

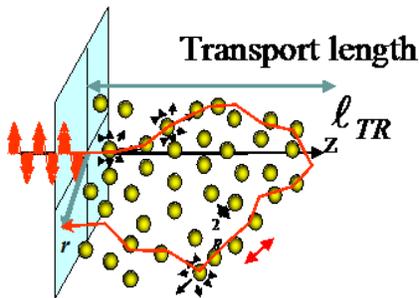


Figure 41 Représentation schématique du trajet d'un photon pour illustrer le lien entre la longueur de transport et l'étendue de la tache de rétrodiffusion.

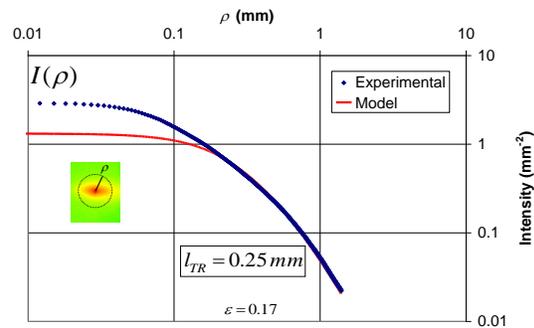


Figure 42 Évaluation de la longueur de transport.

### 3.4.3.2 Caractérisation de l'anisotropie du milieu

Les figures d'intensités rétrodiffusées présentées sur la Figure 40 présentent un caractère anisotrope fortement marqué : les objets diffusants possèdent donc une anisotropie propre et une distribution d'orientation non aléatoire. Loin du centre de l'image ( $\rho > l_{TR}$ ), l'orientation de la figure de rétrodiffusion

peut être expliquée simplement dans le cadre de l'optique géométrique<sup>4</sup> : la lumière se propage préférentiellement le long des grandes dimensions des diffuseurs où elle rencontrera moins d'obstacles. Contrairement aux clichés SAXS, la figure d'intensité rétrodiffusée et les diffuseurs sont donc orientés selon la même direction [Moumini (2009)].

Dans le but de quantifier l'anisotropie de la microstructure à l'échelle micrométrique, un indice peut être défini de la façon suivante :

$$A_{IPSLT}^{micro} = \frac{I_V - I_H}{I_V + I_H}$$

$I_H$  est pris à  $\rho = 2l_{TR}$  sur l'axe horizontal pour un angle de  $0^\circ \pm 5^\circ$  (ou  $180^\circ \pm 5^\circ$ ). De façon analogue,  $I_V$  est pris à  $\rho = 2l_{TR}$  sur l'axe vertical pour un angle de  $90^\circ \pm 5^\circ$  (ou  $270^\circ \pm 5^\circ$ ). L'interprétation de cet indice d'anisotropie est simple : si  $A_{IPSLT}^{micro} > 0$ , les diffuseurs sont étirés selon la direction de la traction. Si  $A_{IPSLT}^{micro} < 0$ , ils sont transversalement orientés.

#### 3.4.4 Analyse de l'élément $M_{12}$ : évolution de la taille des diffuseurs

L'étude de l'évolution de l'élément  $M_{12}$  de la matrice de Mueller permet de mettre en évidence les variations des dimensions des objets qui diffusent la lumière. D'un point de vue général, l'élément  $M_{12}$  permet de comparer le poids relatif des polarisations linéaires à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$  pour une lumière rétrodiffusée correspondant à un faisceau incident non polarisé. Avec notre dispositif expérimental, l'élément  $M_{12}$  peut être calculé pixel par pixel de la façon suivante :

$$M_{12} = \frac{1}{4}(I_{11} - I_{12} + I_{21} - I_{22})$$

La signification physique des quantités  $I_{ij}$  a été décrite précédemment (paragraphe 3.4.3). Sur la Figure 43, nous montrons quelques exemples de cartographies associées à l'élément  $M_{12}$  mesurées au cours du processus de déformation d'un PSC. Pour les niveaux de déformation élevés, on peut distinguer sur les figures des lobes positifs et d'autres négatifs. Dans les lobes positifs (resp. négatifs), la polarisation linéaire à  $90^\circ$  (resp. à  $0^\circ$ ) est prédominante par rapport à la polarisation linéaire à  $0^\circ$  (resp. à  $90^\circ$ ). Sur la Figure 44, on a représenté les variations angulaires de l'intensité relative prise sur l'élément  $M_{12}$  pour  $\rho = l_{TR}$ . Sur le profil obtenu, les effets de polarisation sont « quantifiés » en relevant l'amplitude positive  $P$  des variations du signal (voir Figure 46). A l'aide de simulations réalisées par la méthode de Monte Carlo dans le cadre de la thèse de Jérôme Dillet au LEMTA [Dillet (2006)], il a été prouvé que la valeur de  $P$  est reliée au paramètre de taille des diffuseurs :

<sup>4</sup> Au centre de la figure ( $\rho < l_{TR}$ ), l'anisotropie de la diffusion de la lumière est inversée. Dans cette partie de la figure, les photons ont généralement subi un unique évènement de diffusion qui ne peut être décrit que dans un cadre ondulatoire [Mounini 2009].

$$x = \frac{2\pi m R}{\lambda}$$

Équation 10

avec :  $R$  : rayon des diffuseurs,  $\lambda = 635 \text{ nm}$  : longueur d'onde de la diode laser et  $m = \frac{n_D}{n_m}$  : paramètre optique qui correspond au rapport des indices de réfraction des diffuseurs ( $n_D$ ) et de la matrice environnante ( $n_m$ ).

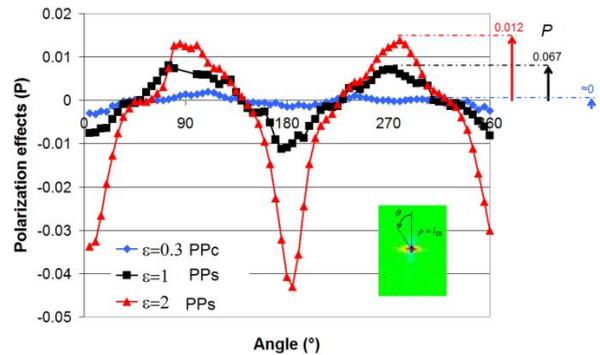
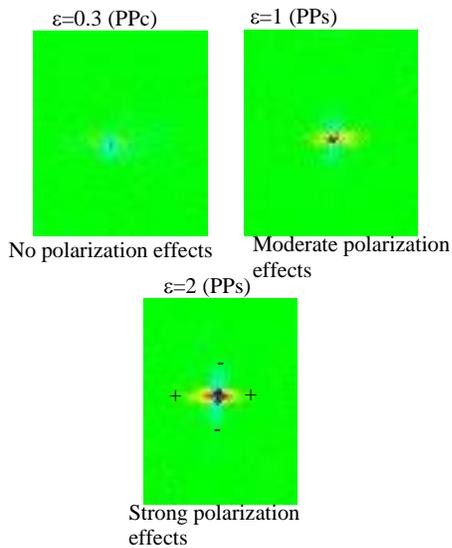


Figure 43 Éléments  $M_{12}$  de la matrice de Mueller correspondant à différents effets de polarisation. Figure 44 Profils angulaires pris sur l'élément  $M_{12}$  à  $\rho = l_{TR}$ .

Sur la Figure 45, nous montrons les courbes qui permettent de remonter au paramètre de taille ( $x$ ) à partir de la mesure de  $P$ , et ce pour différentes valeurs de  $m = \frac{n_D}{n_m}$ . On peut voir que la sensibilité de la dépendance de  $P$  avec  $x$  est significative si  $x$  est compris entre 1 et 10. Cela correspond à des tailles de diffuseurs approximativement comprises entre  $0,15 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$ . Ces tailles micrométriques sont grandes devant la distance inter-lamellaire de notre PEHD. Les diffuseurs de lumière qui ont une taille pour laquelle  $P$  est susceptible de varier occupent donc une partie significative du volume d'un sphérolite. Il faut noter que nous ne connaissons pas la valeur exacte de  $m = \frac{n_D}{n_m}$ . Nous ne pouvons donc pas déterminer exactement la valeur numérique de la taille des diffuseurs. Pour analyser nos résultats, nous étudierons la variation de l'amplitude de polarisation  $P$  en gardant en tête que la taille des diffuseurs varie comme l'inverse de cette grandeur.

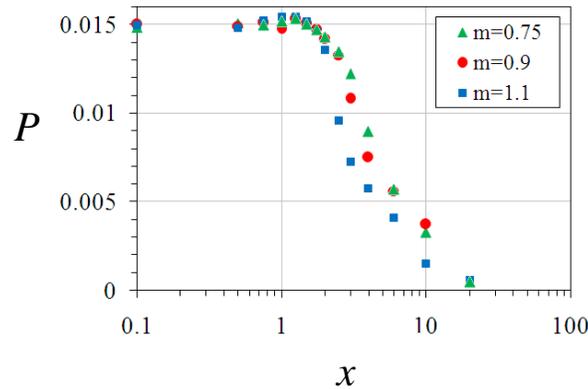


Figure 45 Correspondance obtenue par des simulations de type "Monte-Carlo" entre les effets de polarisation ( $P$ ) et le paramètre de taille ( $x$ ).

### 3.4.5 Résultats de la mesure IPSLT

#### 3.4.5.1 Élément $M_{11}$

Sur la Figure 46, nous avons représenté l'évolution de la longueur de transport ( $l_{TR}$ ) en fonction de la déformation longitudinale mesurée au centre de la zone de striction  $\epsilon_{11}^M$ .

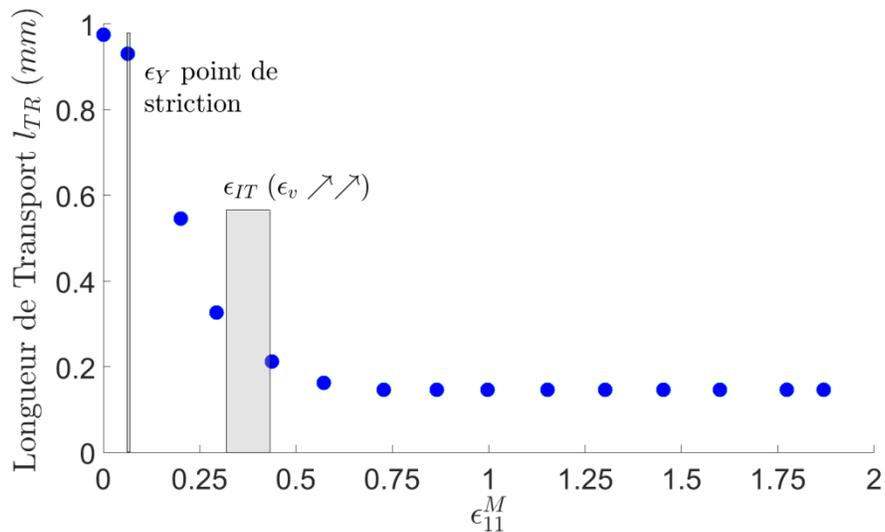


Figure 46 Évolution de la longueur transport en fonction de la déformation longitudinale  $\epsilon_{11}^M$ .

La phase de blanchiment du matériau commence au point de striction ( $\epsilon_{11}^M = \epsilon_Y \approx 0,1$ ), niveau de déformation pour lequel le signal SAXS commence à augmenter drastiquement, ce qui prouve que des nanocavités apparaissent dans le matériau. Cependant, le seuil à partir duquel la déformation volumique

commence à augmenter fortement ( $\epsilon_{IT} \approx 0,35 - 0,45$ ) ne correspond pas à une phase d'intensification du blanchiment (voir chapitre 2, Figure 25 et Figure 26). Pour  $\epsilon_{11}^M = 0,4$  :  $l_{TR} \approx 0,25 \text{ mm}$ , ce qui correspond à une couleur blanche déjà très prononcée, difficile à différencier à l'œil nu de la couleur définitive ( $l_{TR} \approx 0,15 \text{ mm}$ ) qui est établie à partir de  $\epsilon_{11}^M = 0,7$ . Dans le paragraphe 3.4.6, nous analysons en détail la relation entre le phénomène de cavitation et le blanchiment du matériau.

La Figure 47 représente l'évolution de l'indice d'anisotropie micrométrique  $A_{micro}^{IPSLT}$  en fonction de la déformation longitudinale  $\epsilon_{11}^M$ .

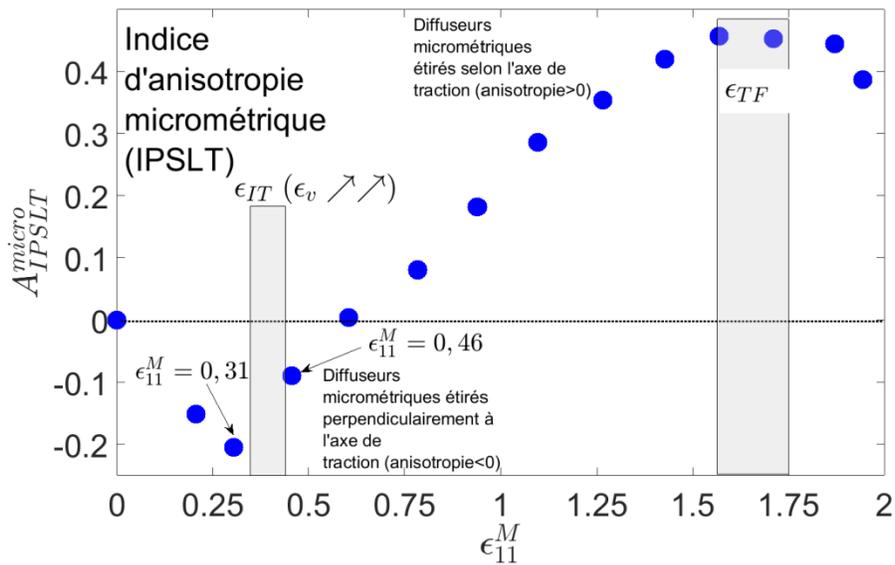


Figure 47 Évolution de l'indice d'anisotropie en fonction de la déformation longitudinale  $\epsilon_{11}^M$ .

Le seuil  $\epsilon_{IT} \approx 0,35 - 0,45$ , qui marque le début de la phase d'augmentation prononcée de la déformation volumique (voir Figure 25), correspond également à un changement de régime de la courbe d'anisotropie. Pour  $\epsilon_{11}^M < \epsilon_{IT}$ ,  $A_{micro}^{IPSLT}$  décroît : les diffuseurs micrométriques de lumière sont initialement étirés dans la direction perpendiculaire à la traction. Ensuite, approximativement pour  $\epsilon_{11}^M \approx \epsilon_{IT}$ , l'anisotropie commence à augmenter fortement. Du fait de la résolution de la mesure, nous pouvons affirmer que le seuil à partir duquel  $A_{micro}^{IPSLT}$  devient croissant est compris entre  $\epsilon_{11}^M = 0,31$  et  $\epsilon_{11}^M = 0,46$ . Cette observation confirme que le niveau de déformation  $\epsilon_{IT} \approx 0,35 - 0,45$  peut bien être associé à l'initiation de la destruction de la phase lamellaire : La désarticulation progressive du squelette lamellaire réduit les effets de confinement, la microstructure peut s'étirer selon la direction de la traction alors que le réseau macromoléculaire rentre progressivement en extension. A la fin de l'essai, le degré d'anisotropie micrométrique devient quasi constant voire très légèrement décroissant dans l'intervalle de déformation

pour lequel le « régime final » est approximativement atteint sur les courbes correspondant à  $D(\varepsilon_{11}^M)$  et  $\varepsilon_v(\varepsilon_{11}^M)$  (voir paragraphe 2.3.3).

En nous basant sur l'évolution de  $A_{micro}^{IPSLT}$ , nous estimerons que pour  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,5 - 1,6$ , le régime fibrillaire est établi. Comme cela a été évoqué (voir paragraphe 1.2.3 et Figure 12 du chapitre 1), les mécanismes de déformation qui peuvent être envisagés (glissements relatifs des fibrilles) laissent alors la microstructure micrométrique approximativement inchangée. Cela explique les variations limitées de  $A_{micro}^{IPSLT}$  pour  $\varepsilon_{11}^M > 1,5 - 1,6$ .

Pour mettre clairement en évidence la relation entre l'anisotropie de la microstructure et la géométrie 3D de la déformation à l'échelle macroscopique (paragraphe 2.2.5.1), nous avons représenté sur une même figure les évolutions de  $A_{micro}^{IPSLT}(\varepsilon_{11}^M)$  et de  $D(\varepsilon_{11}^M)$ . Les variations de ces deux courbes présentent des caractéristiques remarquablement similaires. Cela suggère que les changements de l'anisotropie micrométrique sont bien liés aux variations relatives de la rigidité entre, d'une part, la direction longitudinale et, d'autre part, les directions transverses. Ce point sera analysé en détail dans le paragraphe 3.4.4.

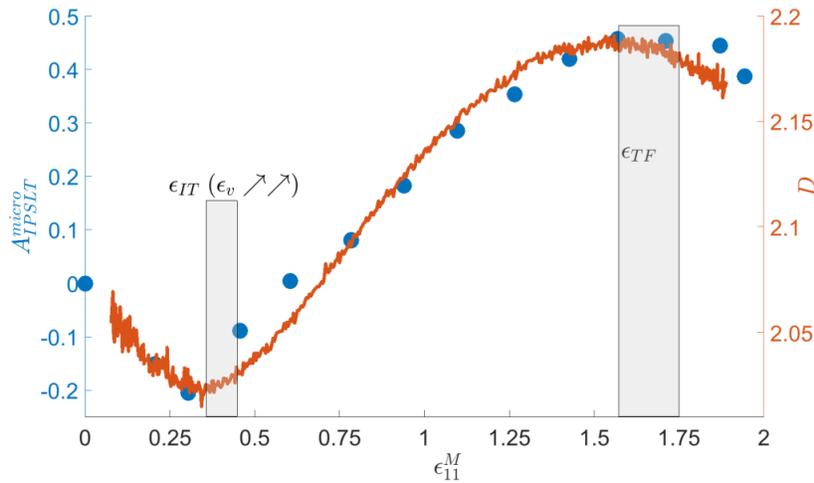


Figure 48 Évolutions de 1)  $D$  : paramètre macroscopique caractérisant la géométrie de la déformation (axe de droite) et 2)  $A_{micro}^{IPSLT}(\varepsilon_{11}^M)$  : indice d'anisotropie micrométrique (axe de gauche).

### 3.4.5.2 Élément $M_{12}$

La Figure 49 représente l'évolution de la variable  $P$ , quantité qui varie comme l'inverse de la taille des diffuseurs (voir paragraphe 3.4.4). Pour le seuil d'augmentation de  $\varepsilon_v$  ( $\varepsilon_{IT} \approx 0,35 - 0,45$ ),  $P$  commence à croître, ce qui indique donc que la taille des diffuseurs diminuent. Compte tenu des remarques qui ont été faites précédemment dans ce mémoire, nous pouvons proposer une interprétation simple pour expliquer cette observation : la destruction de la phase lamellaire est susceptible d'entraîner la fragmentation des diffuseurs, et donc une diminution de leur taille moyenne. Les hypothèses que nous

émettons sur la nature exacte de ces diffuseurs sont détaillées dans le paragraphe 3.4.6.1. On remarquera finalement qu'à partir de  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,1$ , la valeur de  $P$  se stabilise et que la taille des diffuseurs devient donc approximativement constante. Le phénomène de fragmentation à l'échelle micrométrique est terminé. En revanche, la fragmentation s'intensifie au niveau des cristaux considérés individuellement (voir Figure 32 et Figure 34), ce qui peut être vu comme une des dernières étapes de l'établissement de la phase fibrillaire

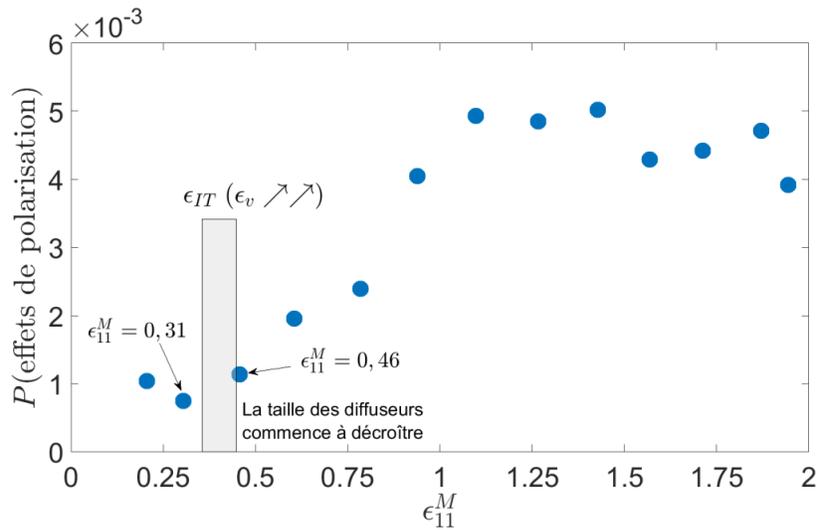


Figure 49 Évolution des effets de polarisation  $P$  en fonction de la déformation longitudinale  $\varepsilon_{11}^M$ .

### 3.4.6 Discussion des résultats IPSLT

Dans une première partie, nous analysons le phénomène de blanchiment du matériau à la lumière des résultats que nous avons obtenus par IPSLT. Il est généralement admis que le blanchiment des PSC est la conséquence de l'apparition au sein du matériau de cavités ayant des tailles micrométriques qui diffusent la lumière de façon équivalente sur toute l'étendue du spectre visible. Nous pensons que ce scénario n'est pas en accord avec l'ensemble des observations que nous avons à notre disposition et nous proposons une explication alternative. Dans un second temps, nous étudions l'origine de la similitude d'allure des courbes représentant  $A_{micro}^{IPSLT}(\varepsilon_{11}^M)$  (anisotropie micrométrique) et  $D(\varepsilon_{11}^M)$  (géométrie macroscopique de la déformation) (voir Figure 48).

#### 3.4.6.1 Blanchiment

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, le début du blanchiment intervient au moment où la présence de nanocavités au sein du matériau est détectée par SAXS [Butler (1998), Pawlak (2008), Castagnet (2000), Hughes (1997)]. Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun article où il serait indiqué qu'un signal SAXS correspondant à l'apparition de nanocavités a été enregistré alors qu'un PEHD ou un autre PSC ne blanchit pas. On a aussi pu observer que le signal SAXS disparaît si on modifie les conditions de l'expérience de sorte à supprimer le blanchiment, ce qui peut être réalisé en élevant la température [Butler (1998), P1] ou en saturant la phase amorphe avec un solvant, par exemple du chloroforme pour le PEHD [Rozanski (2012)]. La concomitance du blanchiment et de la détection de nanocavités par SAXS

semble donc avérée. Cependant, du fait de leurs dimensions, il apparaît improbable que ces nanocavités puissent être simplement assimilées aux diffuseurs de lumière visible qui sont à l'origine du blanchiment du matériau. A partir des équations de Maxwell, la théorie de Mie permet de décrire de façon parfaitement rigoureuse l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des particules sphériques [Van de Hulst (1981)]. Cette théorie montre que l'intensité du rayonnement diffusé dépend très significativement de la longueur d'onde pour des objets dont la taille est comparable à celle des cavités détectables par SAXS (2 – 100 nm). Plus spécifiquement, rappelons que pour le PEHD les nanocavités observées pendant la phase de blanchiment ( $\varepsilon_{11}^M = 0,3$ ) ont des rayons de giration compris entre 4 nm et 11 nm ; la plus grande dimension possible pour ces particules étant 48 nm [Pawlak (2007)]. Pour que la diffusion du rayonnement devienne indépendante de la longueur d'onde, il faut que la taille des diffuseurs soit comparable aux longueurs d'ondes visibles (régime de Mie). En conséquence, pour expliquer le phénomène de blanchiment, certains auteurs, conscients de cette difficulté, considèrent parfois que, simultanément avec les nanocavités détectées par SAXS, quelques cavités de tailles comparables aux longueurs d'ondes visibles sont créées au sein du matériau [Men (2004), Pawlak (2008), Schneider (2010)]. Ces cavités micrométriques seraient à l'origine de la plus grande partie du rayonnement diffusé. Nous pensons cependant qu'il existe de forts arguments qui vont a contrario de ce scénario. D'une part, on peut se demander la raison pour laquelle on observerait systématiquement et simultanément l'apparition de deux populations de cavités, l'une nanométrique diffusant préférentiellement le rayonnement X et donc détectable par SAXS ; et l'autre micrométrique diffusant la lumière visible, et par conséquent à l'origine du blanchiment. D'autre part, des cavités micrométriques ne peuvent pas être confinées dans le squelette lamellaire. Leur taille devrait donc augmenter sous l'effet de la pression hydrostatique négative (partie sphérique du tenseur des contraintes) correspondant à un état de traction. Ce résultat va à l'encontre de nos résultats expérimentaux : l'analyse de l'élément  $M_{12}$  a montré que la taille des diffuseurs diminue au cours du processus de déformation (voir paragraphe 3.4.4). De plus, les mesures de  $\mu$ tomographie X que nous présentons dans le paragraphe 3.5 ont montré qu'aucune cavité dont la taille serait supérieure à 1  $\mu$ m n'apparaissait au cours de l'étirement du matériau. Nous estimons donc que le blanchiment du matériau ne peut pas être attribuable à la diffusion de la lumière par des cavités micrométriques individuelles. L'hypothèse alternative que nous envisageons est que les diffuseurs sont des régions du matériau où les nanocavités sont concentrées et séparées par des distances de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [Pawlak (2012), Krumova (2006)]. Ces distances de séparation sont très inférieures aux longueurs d'onde visibles ou à la dimension des voxels (0,37  $\mu$ m) que nous avons utilisés pour nos expériences de  $\mu$ tomographie X (paragraphe 3.5). On peut donc envisager que les régions du matériau où les nanocavités sont confinées diffusent la lumière visible comme des entités micrométriques uniques. De tels effets ont déjà été mis en évidence pour certains matériaux solides, par exemple pour des alumines contenant des nanopores de 18 nm pour lesquelles il a été prouvé que la majeure partie du rayonnement diffusé est due à des contributions collectives plutôt qu'aux nanocavités considérées individuellement [Svenson (2010)]. Il existe de nombreuses règles des mélanges (appelées Effective Medium Approximations ou plus simplement EMA) qui permettent d'affecter un indice optique équivalent à des particules qui sont hétérogènes du fait de la présence d'inclusions dont l'espacement et la taille sont inférieures au dixième de la longueur d'onde. La théorie de Mie est alors applicable et, dans le cas où ces particules homogénéisées ont des tailles micrométriques, toutes les longueurs d'onde du spectre seront diffusées avec des intensités comparables [Voshchinnikov (2005,2007), Kolokolova (2001)]. Comme cela a

déjà été mentionné au paragraphe 3.3.3, au début du processus de déformation, les zones où apparaissent préférentiellement les nanocavités, que nous assimilons aux diffuseurs, correspondent aux régions équatoriales des sphérolites (voir la représentation schématique de la Figure 50). Il faut noter que ces zones micrométriques où se concentrent les nanocavités sont perpendiculaires à l'axe de la traction, ce qui est parfaitement conforme à l'anisotropie des diffuseurs que l'IPSLT a permis de mettre en évidence au début du processus de déformation. On peut également remarquer que la plupart des PSC présentent déjà une couleur blanche qui est facile à discerner à l'état non déformé. Dans ce cas, il a été prouvé que la lumière n'était pas diffusée par les hétérogénéités d'indice optique résultant de l'alternance des couches amorphes et des lamelles cristallines dont la période, qui est de l'ordre de  $30 \text{ nm}$ , est très petite devant les longueurs d'onde du visible [Stein (1971), Kamal (2001)]. Les diffuseurs correspondent à certaines parties des sphérolites de tailles micrométriques à l'intérieur desquelles les lamelles sont approximativement alignées. Du fait de leur orientation, le tenseur des indices optiques de ces différentes régions anisotropes diffère, ce qui est à l'origine de l'hétérogénéisation du milieu. On parvient donc une explication comparable pour expliquer la couleur blanche à l'état non déformé et l'intensification du blanchiment résultant de la déformation en traction : A l'intérieur de la superstructure sphérolitique, des zones de tailles micrométriques sont susceptibles de s'individualiser du point de vue optique du fait de l'organisation sous-jacente à l'échelle nanométrique.

A partir du seuil  $\varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{IT} \approx 0,4$ , la destruction de la phase lamellaire implique une rupture collective des lamelles contenues dans certaines régions micrométriques des sphérolites. Sur la Figure 51, nous proposons une illustration schématique, certainement très simpliste, mais qui permet de rendre compte de l'ensemble des phénomènes qui commencent pour ce seuil : début du « retournement » de l'anisotropie micrométrique et création de régions très poreuses à l'origine de l'augmentation de la déformation volumique.

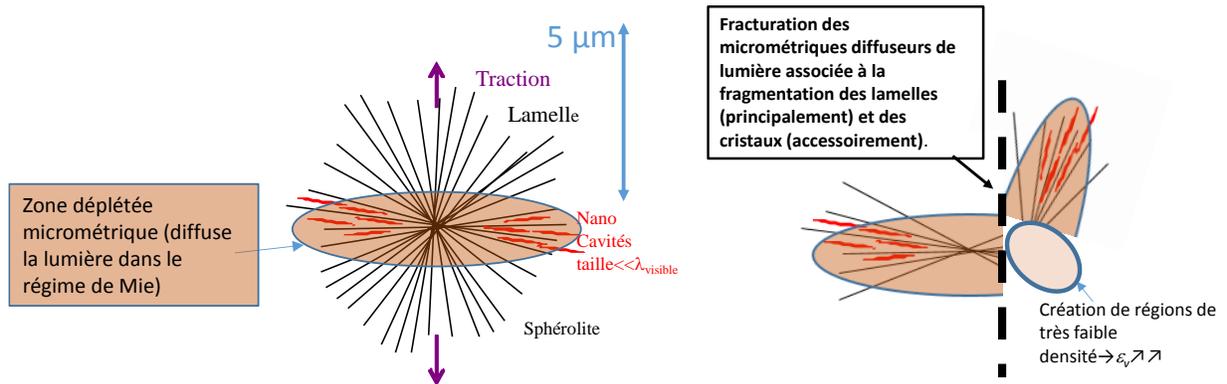


Figure 50 Groupe de nanocavités dans les régions équatoriales des sphérolites diffusant la lumière comme une entité micrométriques unique.

Figure 51 Représentation simpliste de la fragmentation à l'échelle d'un sphérolite.

### 3.4.6.2 lien entre l'anisotropie micrométrique et la déformation macroscopique

Dans ce paragraphe, nous proposons des éléments d'interprétation permettant de comprendre la similitude de comportement entre les courbes  $A_{micro}^{IPSLT}(\varepsilon_{11}^M)$  (anisotropie micrométrique) et  $D(\varepsilon_{11}^M)$

(géométrie macroscopique de la déformation, voir Figure 48). Il faut surtout expliquer la raison pour laquelle la variable  $D$  décroît au début du processus de déformation ( $\varepsilon_{11}^M < \varepsilon_{IT} \approx 0,4$ ) alors que l'anisotropie se développe dans la direction transverse.

Les diffuseurs anisotropes de lumière sont initialement approximativement assimilables aux zones équatoriales des sphérolites où se situent les nanocavités détectables par SAXS. Comme cela a déjà été mentionné, au début du processus de déformation, ces régions sont soumises à des sollicitations mécaniques complexes [Galeski (1988)] : une contrainte de compression transverse est créée et se superpose à la contrainte de traction longitudinale. En réponse à cet état de contrainte, des formes spécifiques d'endommagement se développent : les lamelles transversalement orientées se déforment et adoptent une forme « ondulées ». On parle parfois de forme en « chevron » [Krumova (2006)] ou de « Lamellae kinking » [Galeski (1988), Pawlak (2014)]. Sur la Figure 52, nous proposons deux figures permettant de comprendre le processus conduisant à l'ondulation des lamelles au début du processus de déformation plastique. Par ailleurs, sur la Figure 53, nous montrons une micrographie obtenue par MET (Microscope Electronique à Transmission) reprise de Krumova et al. sur laquelle on peut voir des lamelles ondulées dans le cas d'un polypropylène [Krumova (2006)]. Lorsque la phase amorphe possède une mobilité limitée, les chaînes ne remplissent pas les zones libérées lors de l'apparition des ondulations. Des nanocavités sont alors créées (voir Figure 52b pour le processus schématisé et Figure 53 où les cavités sont visibles sur la micrographie).

Pour un PSC au-dessus la température de transition vitreuse comme notre PEHD, la rigidité initiale du matériau provient essentiellement du squelette lamellaire, les lamelles situées dans le plan équatorial assurant principalement la rigidité du polymère selon les directions transverses. Le développement de certaines formes d'endommagement affectant l'intégrité de ces lamelles, comme celle que nous venons de décrire, entraînera donc une réduction relative de la rigidité transverse du matériau (voir l'illustration de la Figure 54). Le degré de contraction latérale résultant de l'application d'une déformation longitudinale aura alors tendance à augmenter. Il en résultera une diminution de la variable  $D$  (voir paragraphe 2.2.5.1) comme cela peut être observé pour  $\varepsilon_{11}^M < \varepsilon_{IT} \approx 0,4$  (voir Figure 48). Les diffuseurs de lumière anisotropes correspondent donc à des régions où les lamelles qui sont orientées selon leur grande dimension sont endommagées, ce qui réduit la rigidité macroscopique selon cette direction.

Selon nous, la similitude observée pour l'évolution des grandeurs  $D$  et  $A_{micro}^{IPSLT}$  est relativement facile à interpréter dans la deuxième partie des courbes, lorsque ces deux grandeurs deviennent simultanément croissantes, ce qui intervient dans l'intervalle de déformation compris entre  $\varepsilon_{11}^M = 0,4$  et  $\varepsilon_{11}^M = 1,5$  (Figure 48). L'étirement de la microstructure selon la direction longitudinale implique la fragmentation des lamelles dont l'orientation est proche de celle de l'axe de traction. Cela est susceptible d'entraîner une diminution de la rigidité longitudinale du matériau relativement à la rigidité transverse, et donc une augmentation de la variable  $D$ .

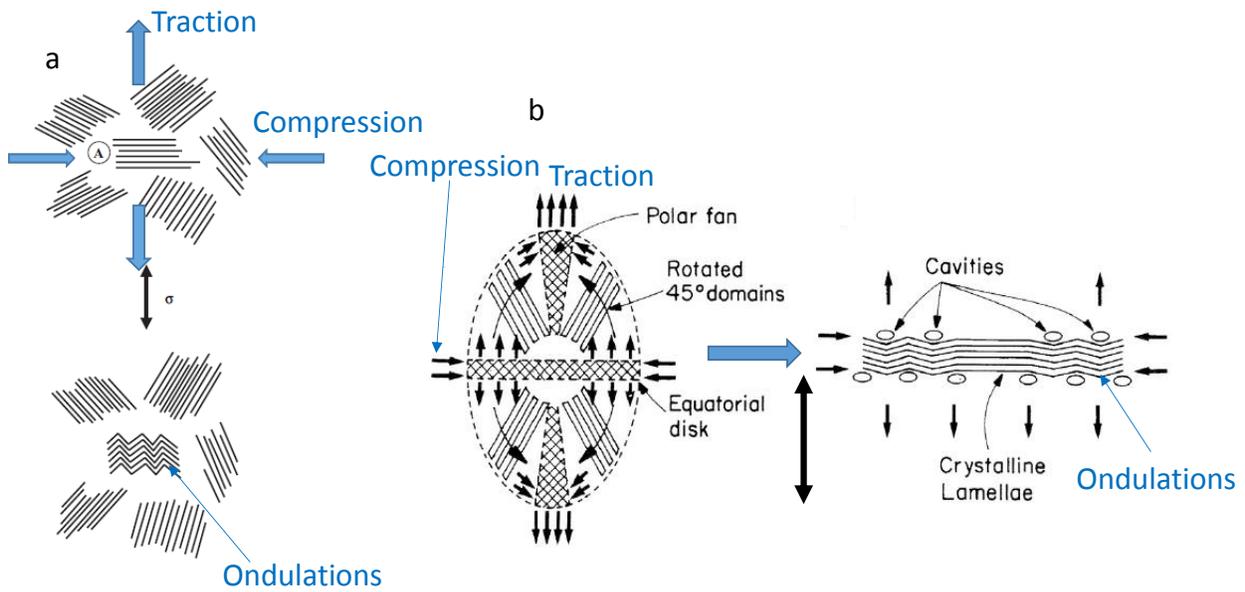


Figure 52 Deux schémas illustrant le processus conduisant à l'ondulation des lamelles dans les régions équatoriales des sphérolites, extraits de a) Krumova et al. [Krumova (2006)] et b) Pawlak et al. [Pawlak (2014)].

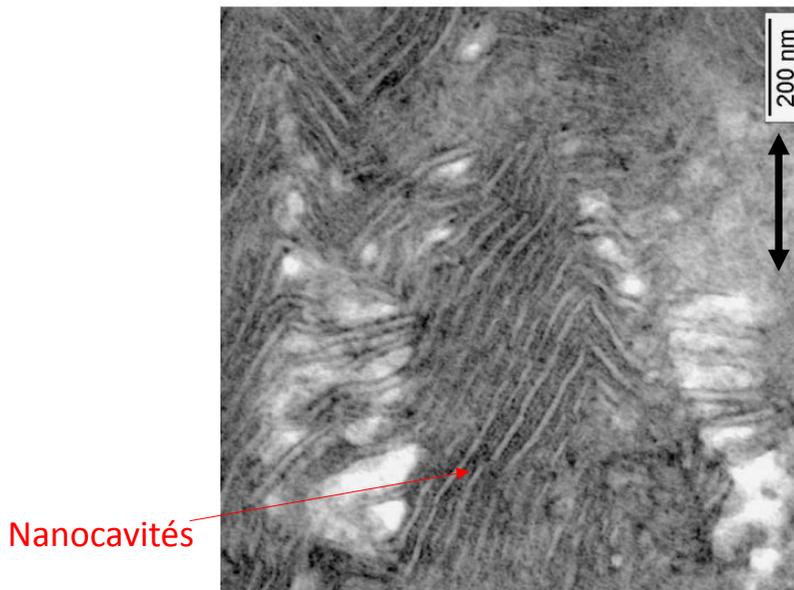


Figure 53 micrographie obtenue par MET pour un polypropylène montrant des lamelles ondulées entre lesquelles sont visibles des nanocavités [Krumova (2006)].

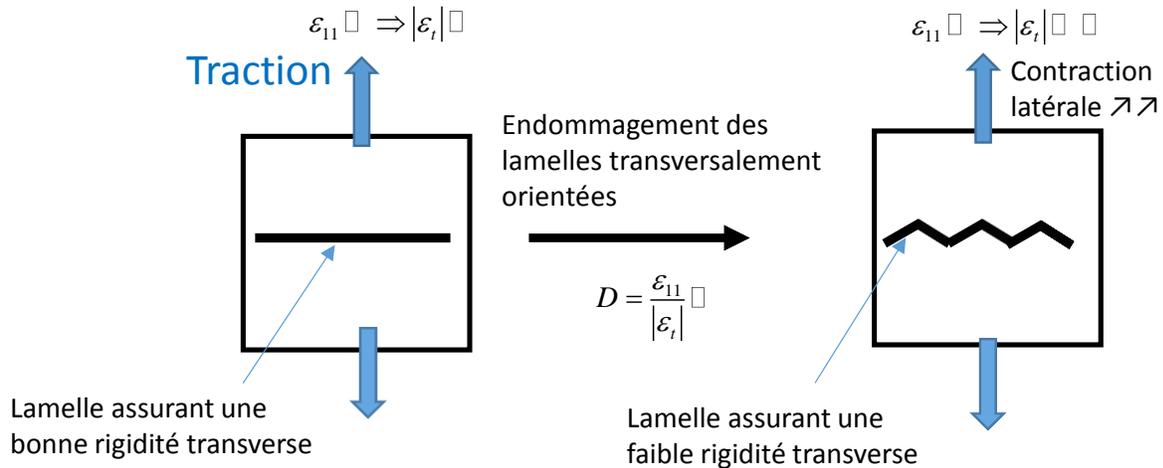


Figure 54 Illustration schématique du processus conduisant à la diminution de la variable  $D$  au début du processus de déformation.

### 3.4.7 IPSLT : Synthèse

Deux résultats essentiels ont pu être obtenus en analysant les résultats de nos mesures IPSLT:

- Les entités qui diffusent la lumière visible, et qui sont donc responsables du blanchiment du matériau, ne sont pas des cavités individuelles de taille micrométrique. Il s'agit de zones micrométriques riches en nanocavités.
- L'évolution de l'anisotropie du matériau à l'échelle micrométrique permet de rendre compte des caractéristiques essentielles des transformations de la microstructure au cours du processus de déformation, ce qui est résumé sur la Figure 55. La morphologie lamellaire reste préservée jusqu'à un seuil  $\varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{IF} = 0,4$  (anisotropie décroissante). Ensuite, dans l'intervalle  $0,4 < \varepsilon_{11}^M < 1,6$  (anisotropie fortement croissante), on observe la destruction de la phase lamellaire et l'établissement progressif de la phase fibrillaire. Enfin, approximativement pour  $\varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{FT} = 1,6$ , la phase fibrillaire peut grossièrement être considérée comme établie. L'anisotropie est approximativement constante et la microstructure ne subit pas de transformations drastiques. Cela correspond aux mécanismes de déformation par glissement relatif des fibrilles que nous avons évoqués dans le chapitre 1 (voir Figure 12 du chapitre 1). Globalement, ce scénario confirme et précise les conclusions auxquelles nous étions parvenues après nos expériences WAXS.

Nous avons cependant conscience que l'IPSLT est une technique dont l'utilisation reste limitée à notre laboratoire. De plus, certaines des conclusions que nous avons obtenues ne sont pas basées sur l'observation directe de la microstructure mais sur des interprétations liées à des modèles physiques dont l'applicabilité peut être discutée dans notre cas particulier. Aussi, pour conforter ou infirmer nos conclusions, il est apparu nécessaire de faire des observations directes de la microstructure avec un instrument ayant une résolution spatiale permettant de visualiser des objets de tailles micrométriques,

échelle spatiale pertinente pour analyser nos résultats d'IPSLT. La  $\mu$ tomographie X sur synchrotron apparaît comme le meilleur candidat pour mener à bien cet objectif.

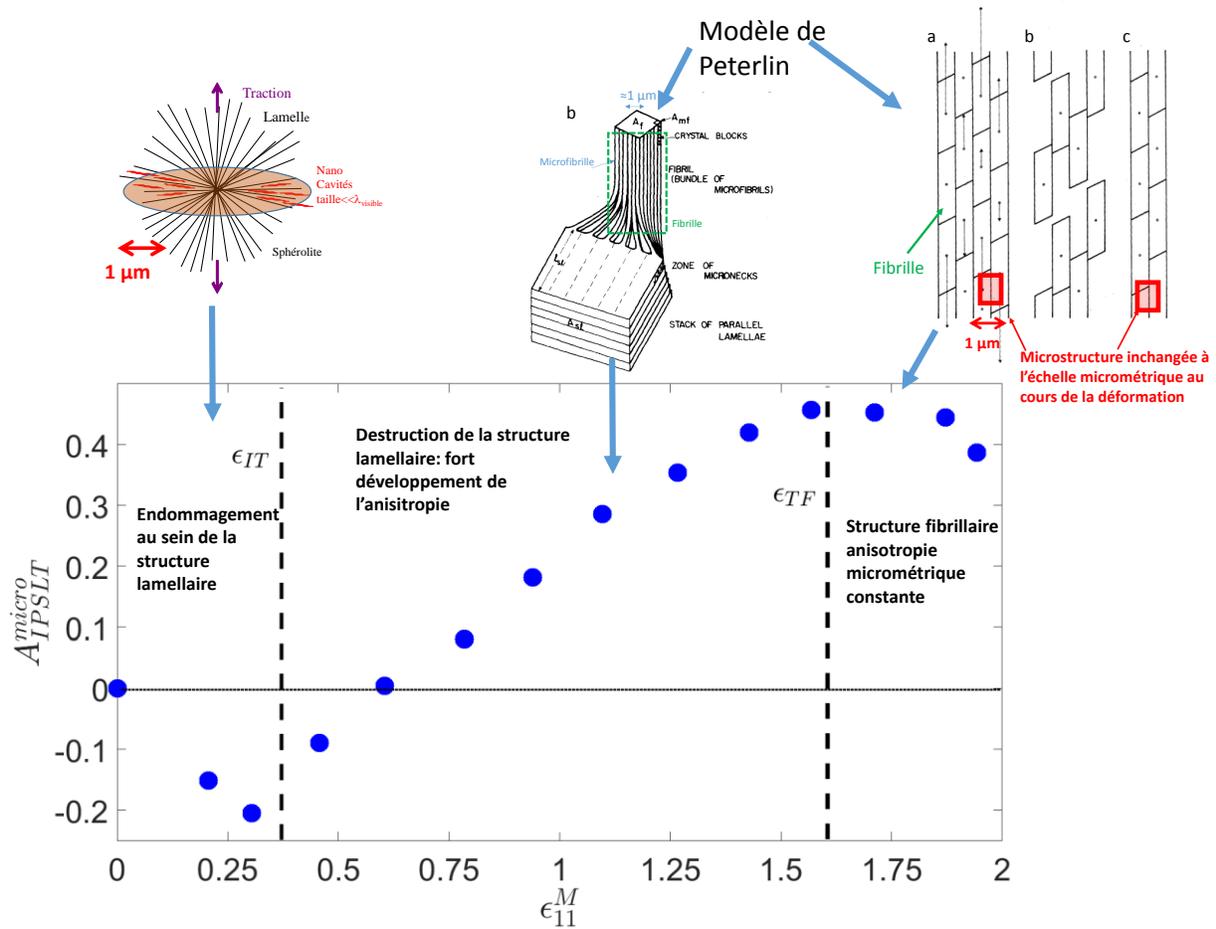


Figure 55 Synthèse des résultats, relation entre l'anisotropie micrométrique et l'état de la microstructure.

### 3.5 $\mu$ tomographie X

#### 3.5.1 Caractéristiques des expériences

Les expériences de microtomographie X qui ont été mises en œuvre pour visualiser la structure interne de notre PEHD ont été réalisées sur la ligne TOMCAT du synchrotron SLS (Swiss Light Source, Paul Scherrer Institute). La taille d'un voxel représentait  $0,37 \mu\text{m}$  sur l'éprouvette. Nous estimons la résolution spatiale à  $1 \mu\text{m}$  (dimension de 3 voxels). Les mesures ont été réalisées post-mortem un mois après que les éprouvettes ont été déformées plastiquement. Pour chaque mesure, les analyses quantitatives ont été réalisées sur des cubes de 500 pixels de côté à l'intérieur desquels la microstructure a été reconstruite. Les déformations que nous indiquons pour indexer nos expériences ont été mesurées le jour où la mesure par  $\mu$ tomographie X a été réalisée. On trouvera plus de détails sur les caractéristiques de nos mesures dans les deux papiers que notre groupe de recherche a publié pour rendre compte de ces expériences [Blaise (2010), P10].

Il faut également signaler que la mesure a été obtenue en mode « contraste de phase ». Dans le cas de matériaux constitués d'éléments légers, tel que le PEHD, les niveaux de gris ne correspondent pas au coefficient d'absorption de la zone imagée. Le contraste est dû aux interférences du faisceau cohérent qui engendrent de part et d'autre d'une interface une addition additive et soustractive des amplitudes du rayonnement. Le contraste est d'autant plus prononcé que la différence de densité est importante de chaque côté de l'interface. Les couleurs sombre et brillantes apparaissent de part et d'autre de l'interface. On pourra vérifier cela en visualisant l'interface éprouvette-air sur la Figure 56 où le contraste a été optimisé pour que le côté sombre corresponde à un niveau de gris proche de 0. Le mode contraste de phase permet donc de visualiser la microstructure en faisant ressortir les interfaces entre des zones de densités différentes. Le contraste de phase est très souvent utilisé pour étudier les matériaux légers tels que les polymères et a souvent permis la visualisation de cavités micrométriques au sein des PSC [P10, Laiarinandrasana (2010,2012)]. Dans ce cas, les cavités apparaissent globalement sombres car elles sont situées du côté le moins dense des interfaces. A titre d'illustration, nous proposons une vue tomographique que nous avons obtenue dans les mêmes conditions que celles avec lesquelles nous avons étudiées notre PEHD mais ici pour un polypropylène qui présentent des cavités micrométriques à l'état déformé (Figure 56).

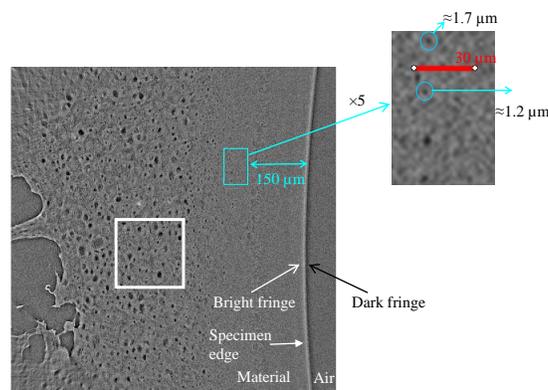


Figure 56 Vue tomographique d'un polypropylène déformé et cavitant obtenue par notre groupe de recherche dans des conditions identiques à celles de l'étude de notre PEHD [P10]. On observe un gradient cœur-peau de porosités. La taille minimale des cavités détectables côté peau est d'environ 1 µm. Le phénomène de contraste de phase est clairement visible à l'interface matériau-air.

### 3.5.2 Observations dans l'espace direct

Pendant la phase de blanchiment du matériau ( $\varepsilon_{11}^M < 0,5$ ), nous avons réalisé 8 mesures par  $\mu$ tomographie X. Pour chaque mesure, un cube de 500 pixels de côté a été reconstruit pour imager la structure interne du matériau. Sur la Figure 57, nous montrons un exemple de vue tomographique obtenu pour le niveau de déformation  $\varepsilon_{11}^M = 0,28$ . L'ensemble des vues tomographiques a été étudié 1) visuellement et 2) grâce à une analyse systématique de la distribution des niveaux de gris (voir insert de la Figure 59). Nous n'avons décelé aucune zone de forte variation de contraste qui pourrait correspondre à la présence de cavités micrométriques au sein du milieu. Sur la Figure 57, on peut remarquer que certaines zones ressortent du fait de leur niveau de gris qui est légèrement plus prononcé que le reste de l'image. Cela indique que ces régions ont une densité moyenne très légèrement inférieure à celle du milieu

environnant. La taille de ces zones est relativement constante et de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$  (rayon :  $1 \mu\text{m}$ ), voire légèrement supérieure. Ces observations sont compatibles avec les résultats que nous avons pu obtenir par IPSLT. Durant la phase de blanchiment, les diffuseurs seraient des zones légèrement appauvrie en matière dont les dimensions correspondraient à un paramètre de taille de l'ordre de

$$x = \frac{2\pi \times 0,95 \times 1\mu\text{m}}{0,635\mu\text{m}} \approx 10 \text{ (voir Équation 10 )}.$$

Le paramètre optique  $m$ , qui a peu d'influence sur la

valeur de  $x$  (voir Figure 45), est ici choisi de façon arbitraire égal à  $0,95$ . Cela correspond à un indice optique des diffuseurs légèrement plus faible que celui de la matrice environnante. Sur la Figure 45, il est possible de vérifier que, pour la valeur  $x = 10$ , les effets de polarisation restent encore à la limite de la zone où ils sont négligeables. Cependant, la fragmentation des diffuseurs entrainerait une diminution de leur taille et  $x$  pourrait rapidement prendre une valeur pour laquelle les effets de polarisation deviennent significatifs ( $x \in [1 \ 10]$ ). Cette observation est conforme aux mesures obtenues pour l'évolution des effets de polarisation pour  $\varepsilon_{11}^M > 0,4$  (voir Figure 49).

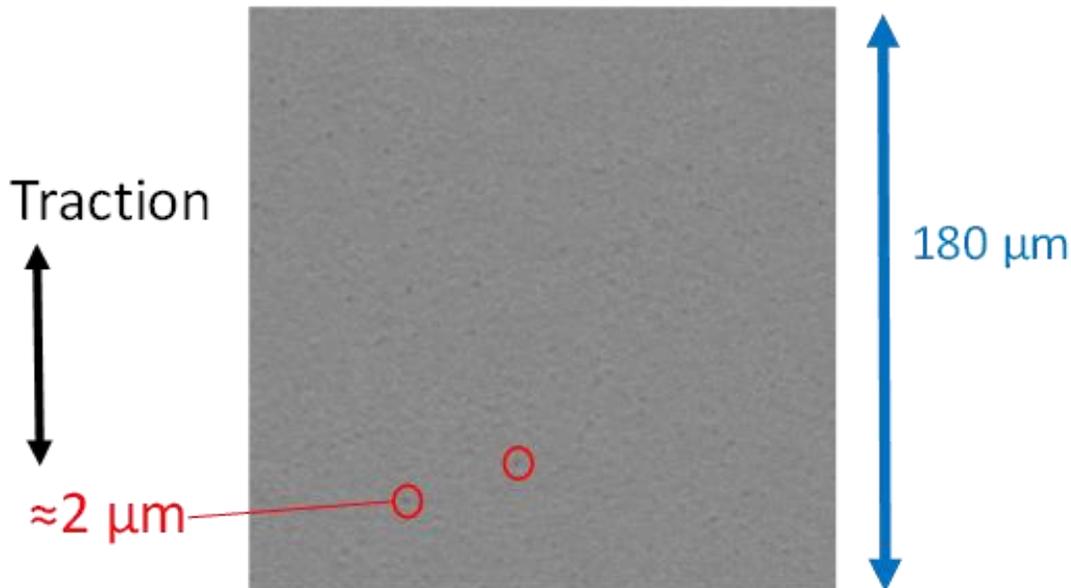


Figure 57 Exemple de vue tomographique obtenue pour notre PEHD pendant la phase de blanchiment pour  $\varepsilon_{11}^M = 0,3$ .

Lorsque le niveau de déformation augmente le contraste entre les régions brillantes et sombres s'accroît progressivement (voir les vues tomographiques sur le haut de la Figure 58). En conséquence, on observe un élargissement de la distribution des niveaux de gris : le milieu devient graduellement de plus en plus hétérogène à l'échelle micrométrique. Contrairement au cas du polypropylène [P10], nous n'avons jamais enregistré de pixels avec des niveaux de gris quasi-nuls, ce qui aurait indiqué la présence de cavités micrométriques. Nous avons voulu étudier le lien éventuel entre l'hétérogénéisation du milieu révélée par μtomographie X à l'échelle micrométrique et le blanchiment du matériau. Sur la Figure 59, nous montrons

sur un même graphe les évolutions de la longueur de transport  $l_{TR}$  et de l'inverse de l'écart type des distributions de niveaux de gris. Les deux courbes présentent clairement les mêmes variations. En particulier, on notera que lorsque la couleur blanche définitive est établie ( $\varepsilon_{11}^M \approx 0,7$ ), la valeur de l'écart type devient constant. Cela montre que les fluctuations spatiales de densité révélées par  $\mu$ tomographie X peuvent bien être mises en relation avec les hétérogénéités optiques micrométriques qui diffusent la lumière visible. Ce résultat a été confirmé par la caractérisation de l'anisotropie du milieu qui a été obtenue en calculant la transformée de Fourier des vues tomographiques.

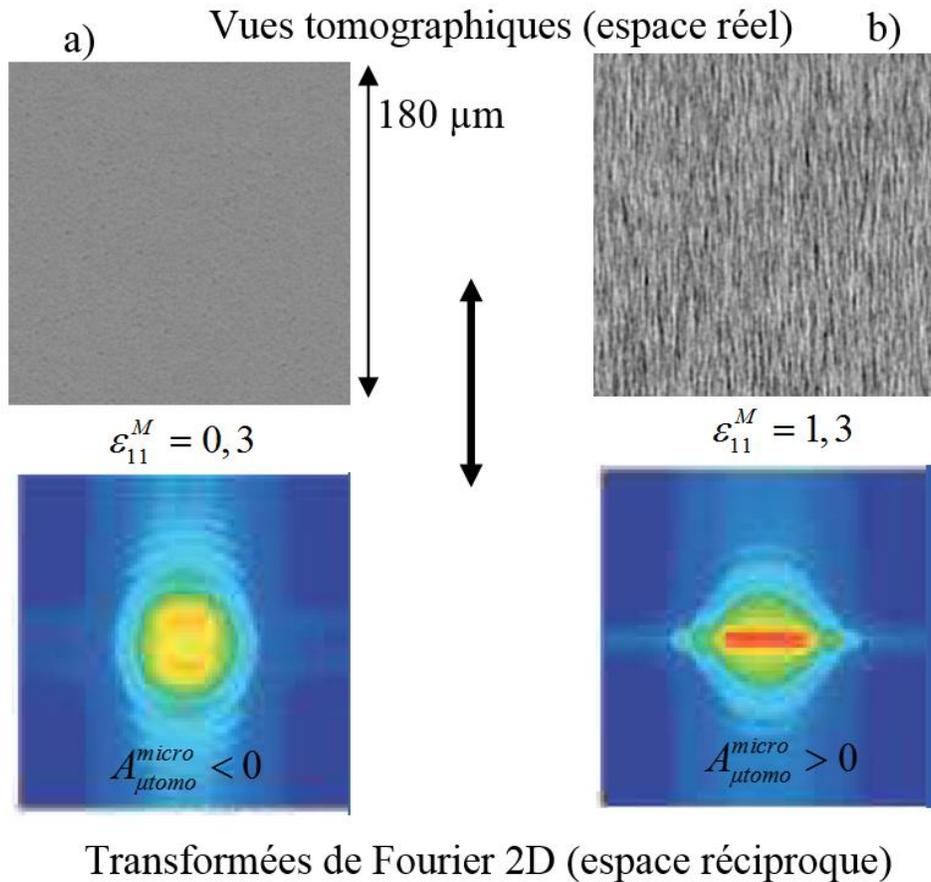


Figure 58 Vues tomographiques et transformées de Fourier 2D de ces images (obtenues en moyennant 500 images). a)  $A_{\mu\text{tomo}}^{\text{micro}} < 0$  : microstructure étirée perpendiculairement à l'axe de traction. b)  $A_{\mu\text{tomo}}^{\text{micro}} > 0$  : microstructure étirée le long de l'axe de traction.

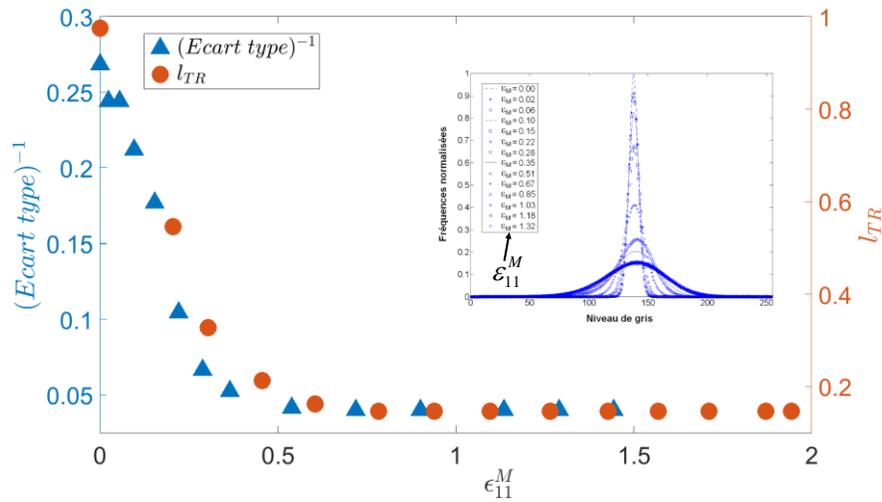


Figure 59 Évolution de la longueur de transport en cours de déformation (axe de droite) et évolution de l'inverse de l'écart-type de la distribution des niveaux de gris (axe de gauche). Les distributions de niveaux de gris sont montrées dans l'insert en haut à droite.

### 3.5.3 Analyses dans l'espace réciproque, anisotropie micrométrique

Pour analyser et quantifier l'évolution de l'anisotropie du matériau à l'échelle micrométrique, nous avons travaillé dans l'espace de Fourier. Sur la Figure 58, nous montrons deux exemples de vue tomographiques et les transformées de Fourier 2D associées. Pour réduire le bruit, les transformées de Fourier ont été obtenues en moyennant les résultats correspondant aux 500 vues tomographiques de 500 pixels×500 pixels reconstruites à l'occasion d'une mesure. Dans l'espace réel, l'anisotropie du milieu n'apparaît clairement que pour les niveaux de déformation élevés (comparer les vues tomographiques pour  $\epsilon_{11}^M = 0,3$  et  $\epsilon_{11}^M = 1,3$ , haut de la Figure 58). Ce n'est pas le cas dans l'espace réciproque. Pour  $\epsilon_{11}^M = 0,3$  par exemple, la transformée de Fourier 2D est étendue selon l'axe de la traction (bas de la Figure 58) : la microstructure est alors étirée selon la direction transverse. Pour  $\epsilon_{11}^M = 1,3$ , comme attendu, la transformée de Fourier 2D révèle que l'anisotropie de la microstructure s'est développée selon la direction longitudinale.

En nous plaçant dans l'espace réciproque, nous avons calculé un nouvel indice pour quantifier l'anisotropie de la microstructure à l'échelle micrométrique :  $A_{\mu\text{tomo}}^{\text{micro}}$ . Sur la Figure 60, nous avons représenté les évolutions de cet indice ainsi que celui obtenu par IPSLT ( $A_{\text{IPSLT}}^{\text{micro}}$ ). Les deux courbes ont des allures parfaitement comparables ; ce qui confirme que l'hétérogénéisation du milieu à l'échelle micrométrique révélée par  $\mu$ tomographie X peut bien être mise en relation avec le phénomène de diffusion de la lumière visible. On remarquera cependant que la courbe  $A_{\mu\text{tomo}}^{\text{micro}}(\epsilon_{11}^M)$  est légèrement décalée vers la gauche par rapport à celle correspondant à  $A_{\text{IPSLT}}^{\text{micro}}(\epsilon_{11}^M)$ . Cela pourrait être lié au fait que, dans le cas de la  $\mu$ tomographie X, les mesures sont obtenues post mortem.  $\epsilon_{11}^M$  correspond alors au niveau de déformation après recouvrance. Au moment où les essais ont été interrompus, la déformation était plus élevée.

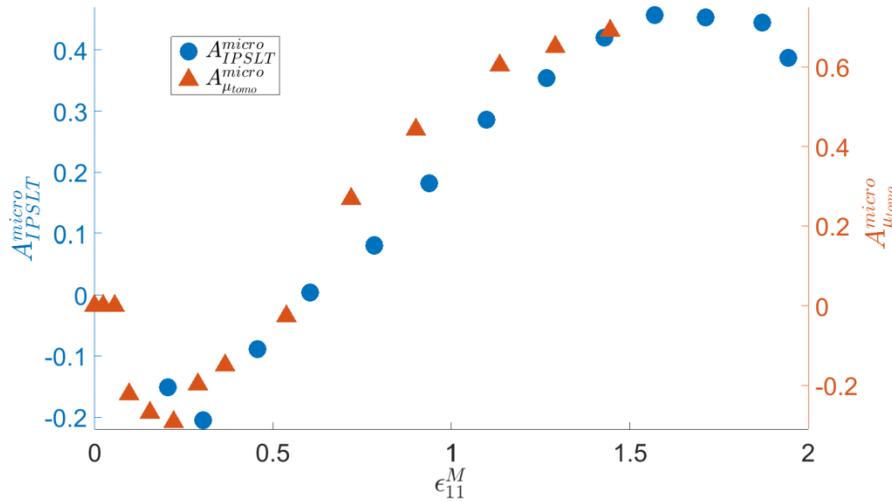


Figure 60 Évolution des indices d'anisotropie aux échelles micrométriques  $A_{\mu t o m o}^{micro}$  et  $A_{IPSLT}^{micro}$ .

### 3.5.4 Conclusion relative à la $\mu$ tomographie X

Les mesures obtenues par  $\mu$ tomographie X ont permis de mettre en évidence une hétérogénéisation progressive de notre PEHD induite par la déformation. En comparant ces résultats avec ceux obtenus précédemment par IPSLT, nous avons pu montrer que le développement du blanchiment du matériau est bien la conséquence de cette hétérogénéisation graduelle. Aucune cavité de taille micrométrique n'a pu être observée en imageant directement la microstructure par  $\mu$ tomographie X. Nous estimons que les résultats des expériences de  $\mu$ tomographie X confirment les conclusions obtenues par IPSLT: le phénomène de blanchiment n'est pas dû à l'apparition de cavités individuelles mais à des régions poreuses de tailles micrométriques, diffusant la lumière comme des entités uniques. La diminution de la densité au sein de ces zones est due à un phénomène de cavitation à des échelles infra-micrométriques.

### 3.6 Conclusion générale du chapitre 5

Nous avons pu mettre en évidence que le processus de déformation de notre PEHD se déroulait en plusieurs phases. Jusqu'à une déformation critique relativement bien définie,  $\epsilon_{11}^M \approx 0,4$ , nous pouvons considérer que le réseau lamellaire est approximativement préservé. Ensuite, la fragmentation de la microstructure commence et le squelette lamellaire est progressivement détruit. Le réseau macromoléculaire entre alors en extension, provoquant l'étirement de la microstructure qui est « engluée » dans ce réseau. Les différentes mesures que nous avons réalisées aux échelles nanométriques, et surtout micrométriques, indiquent que le degré maximal d'anisotropie de la microstructure est atteint pour environ  $\epsilon_{11}^M \approx 1,5$  (Figure 37 et Figure 47). Ce seuil de déformation pourrait donc être retenu pour estimer approximativement le maximum d'extensibilité du réseau macromoléculaire et l'établissement de la phase fibrillaire. La mise en évidence du basculement des cristaux fragmentés qui s'amorce pour  $\epsilon_{11}^M \approx 1,5$  conforte cette hypothèse (Figure 33).

Tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus à température ambiante et dans le VER central. Dans le chapitre 4, nous analysons l'influence de la température sur les valeurs des déformations critiques que nous venons de mettre en évidence. Dans le chapitre 5, nous étudions l'évolution de la microstructure pour tous les points matériels de l'éprouvette.



## 4 Influence de la température sur le processus de déformation plastique

### 4.1 Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence deux déformations seuils,  $\varepsilon_{IT} \approx 0,4$  et  $\varepsilon_{TF} \approx 1,5$ , que nous avons associées respectivement aux limites en extensibilité des réseaux lamellaire et macromoléculaire de notre PSC. Cependant, tous les résultats qui ont été présentés précédemment sont basés sur des expériences réalisées à l'ambiante. Les propriétés mécaniques des polymères dépendent considérablement de la température et nous pensons donc qu'il faut analyser l'influence de ce paramètre sur les conclusions qui ont pu être obtenues à l'issue du chapitre 3. Les questions auxquelles nous aimerions apporter des éléments de réponse sont les suivantes : Pour des essais réalisés au-dessus de l'ambiante, et ce jusqu'à une température proche de la fusion du PSC ( $T_f = 135^\circ C$ ), est-il encore possible de discerner les seuils correspondant aux extensibilités maximales des réseaux lamellaire et macromoléculaire ? Le cas échéant, les déformations critiques associées dépendent-elles de la température ?

Pour répondre aux questions qui viennent d'être formulées, il est difficilement envisageable de mettre en œuvre *in situ* les techniques de caractérisation de la microstructure qui sont décrites dans le chapitre précédent. Dans le cas de l'IPSLT, l'expérience n'est pas réalisable puisque le matériau ne blanchit pas au-delà de  $T = 40^\circ C$ . Pour la  $\mu$ tomographie X par contraste de phase, il faudrait que l'enceinte thermique soit constituée d'un tube de verre et donc transparente aux rayons X sur  $180^\circ$ . Des expériences SAXS/WAXS sont possibles mais il serait nécessaire d'avoir accès à une ligne possédant une enceinte thermique au sein de laquelle nous pourrions placer notre minimachine de traction. Nous avons donc dû nous limiter à l'analyse des résultats obtenus par corrélation d'images 3D. Pour ce faire, il a fallu trouver des critères permettant d'évaluer les limites en extensibilité des réseaux lamellaire et macromoléculaire de notre matériau, et ce en nous basant seulement sur nos mesures de champ de déformation.

Dans ce chapitre nous reprendrons essentiellement des travaux publiés en 2018 dans lesquels nous avons exploité des mesures de champ de déformation obtenus sur une très large gamme de température, gamme de température dans laquelle les propriétés mécaniques du matériau change drastiquement [P1]. L'influence de la vitesse de l'essai a également été étudiée, mais pour un intervalle de vitesse pour lequel les caractéristiques mécaniques du matériau varient beaucoup moins [P8].

### 4.2 Dispositif expérimental et courbes contrainte vraie-déformation vraie

Les mesures de corrélation d'images ont été obtenues à travers une fenêtre transparente qui est située sur la face avant de l'enceinte thermique de la machine de traction (Figure 61). Les essais ont été réalisés tous les  $10^\circ C$  entre l'ambiante ( $T = 21^\circ C$ ) et  $T = 120^\circ C$ . La durée totale des essais étaient de  $1000 s$  environ avec une vitesse relative de déplacement des traverses de la machine de  $0,02 \text{ mm s}^{-1}$ . La résolution temporelle de la mesure par corrélation d'images était de  $1 s$ . Afin de faciliter le traitement automatisé des résultats, toutes les données (évolution de la force, déplacement de la traverse, champs de déplacement et de déformation etc) pour les 11 niveaux de température ont été regroupées dans une structure matlab® unique.

A partir des résultats bruts de nos expériences, nous avons pu vérifier que la contrainte de notre PEHD dépend très significativement de la température. Cela apparaît clairement sur les courbes « contrainte vraie » –« déformation vraie » qui sont regroupées sur la Figure 62.

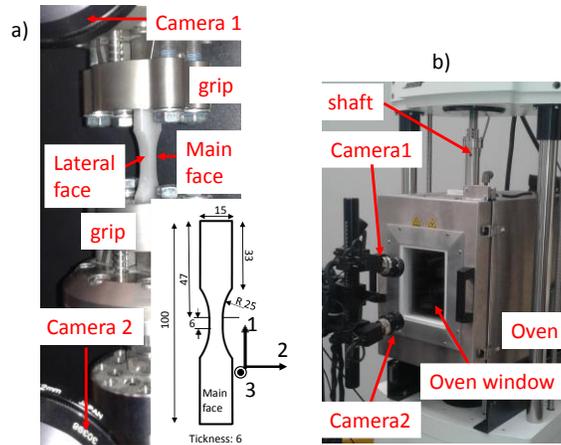


Figure 61 Dispositif expérimental associé à une des machines de traction du LEMTA (Bose® 3000). a) Éprouvette de traction. b) Machine de traction avec son enceinte thermique.

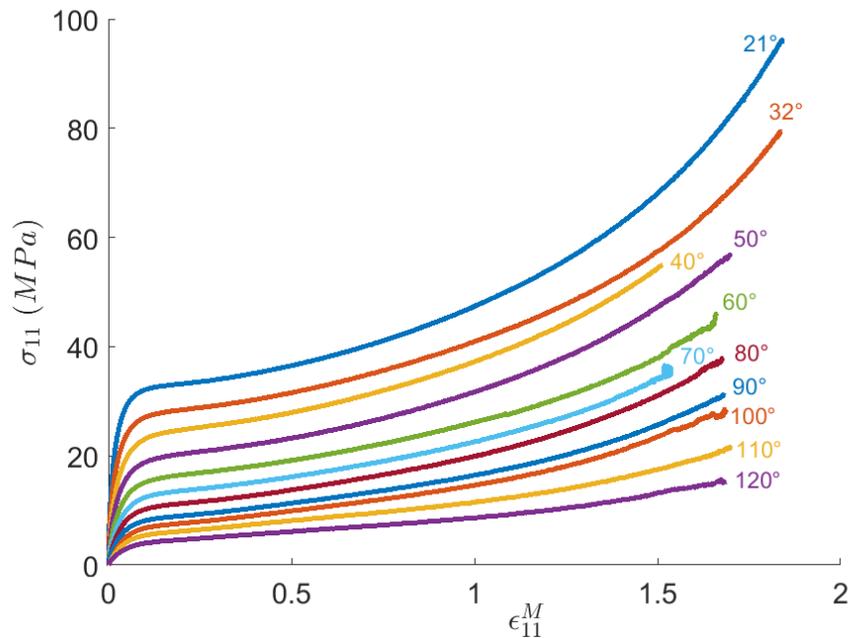


Figure 62 Courbes contrainte vraie-déformation vraie obtenues pour des températures comprises entre  $T = 21^\circ\text{C}$  et  $T = 120^\circ\text{C}$ .

### 4.3 Critère pour estimer le maximum d'extensibilité du réseau lamellaire par corrélation d'images 3D

A l'ambiante, nous avons déjà montré que le début de la destruction du réseau lamellaire entraîne une augmentation marquée de la déformation volumique (voir chapitre 3). Malheureusement, aux températures plus élevées, la dilatation du matériau devient très limitée et devient donc difficile à mesurer. Pour surmonter cette difficulté, nous avons mis à profit un autre phénomène qui intervient au cours du processus de déformation macroscopique de notre PEHD : un comportement en « double striction » (paragraphe 1.2.2) est observable pour des températures supérieures à  $T = 60^{\circ}\text{C}$ . Pour des polyéthylènes basse densité, à partir d'expériences SAXS-WAXS réalisée à l'ambiante, et non associées à des mesures de déformation locales, il a pu être établi que le second point de striction apparaissait au début de la phase de destruction de la morphologie lamellaire [Vickers (1995), Butler (1997), Schrauwen(2004), Sedighiamiri(2011)]. Nous avons donc pris le parti de mesurer la valeur de la déformation correspondant au second point de striction pour estimer la limite en extensibilité du réseau lamellaire.

Sur les tracés représentant l'évolution de  $\epsilon_{11}^M(t)$ , le développement de la seconde striction correspond à une seconde phase de forte augmentation de la dérivée de la courbe ( $\dot{\epsilon}_{11}^M$ ). Par exemple, sur la Figure 63, cette reprise de croissance de  $\dot{\epsilon}_{11}^M$  est observable sur la courbe mesurée à  $120^{\circ}\text{C}$  mais pas sur celle obtenue à  $21^{\circ}\text{C}$ . Ce résultat est confirmé en analysant l'évolution du signal de force, à savoir la séquence de courbes mesurées entre  $21^{\circ}\text{C}$  et  $120^{\circ}\text{C}$  qui est également placée sur la Figure 63. Pour  $T > 60^{\circ}\text{C}$  la présence d'un épaulement sur le signal de force, caractéristique d'un comportement en double striction (paragraphe 1.2.2), est clairement observable.

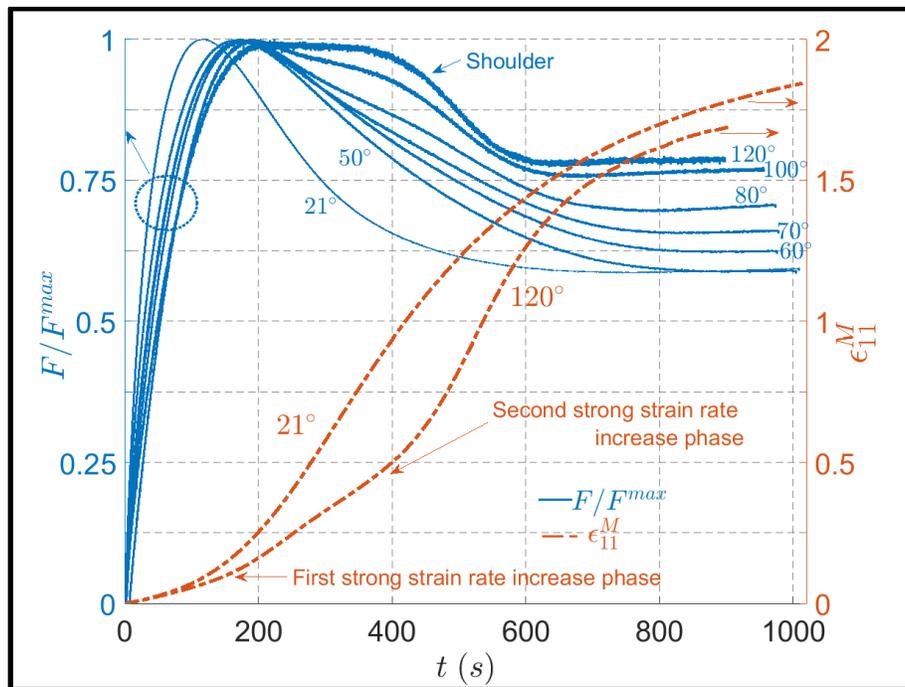


Figure 63 Détection de la seconde striction : Évolution du signal de force pour  $T = [21\ 50\ 70\ 80\ 100\ 120]^{\circ}\text{C}$  et évolution de  $\epsilon_{11}^M$  pour  $T = [21\ 120]^{\circ}\text{C}$ .

En pratique, la déformation correspondant au second point de striction ( $\varepsilon_{Y_2}$ ) a été déterminée en détectant le moment pour lequel une rupture de pente apparaît sur la courbe représentant l'évolution de  $\dot{\varepsilon}_{11}^M$ . La Figure 64 permet d'illustrer la procédure ainsi que de vérifier la reproductibilité des mesures.

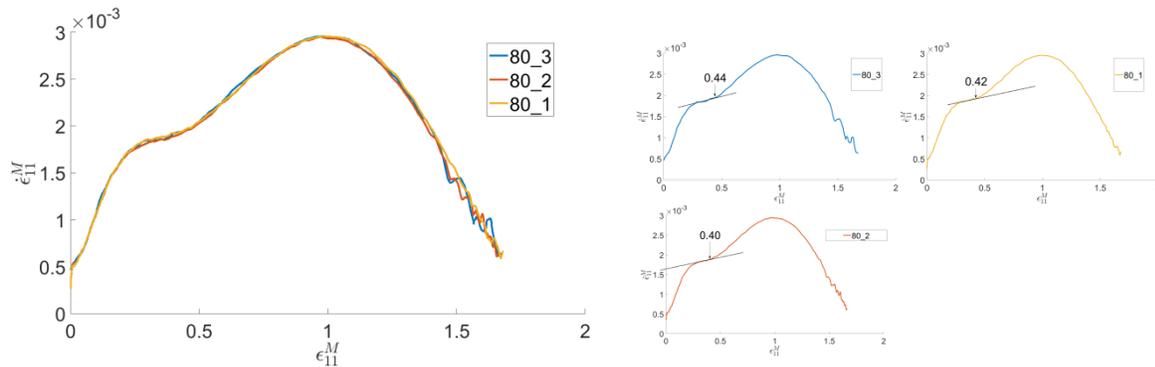


Figure 64a Évolution de  $\dot{\varepsilon}_{11}^M$  : trois essais réalisés à la même température ( $T = 80^\circ\text{C}$ ) pour estimer la reproductibilité des mesures. Figure 64b : Détermination de  $\varepsilon_{Y_2}$  sur les trois courbes représentées sur la Figure 64a.

#### 4.4 Critères pour estimer le maximum d'extensibilité du réseau macromoléculaire par corrélation d'images 3D

Comme cela a été décrit dans le chapitre 1 (paragraphe 1.2.2), la stabilisation (ou propagation) de la striction intervient après un étirement prolongé d'un PSC [Gaucher-Miri (1996), Séguéla (2007), Christ (1996)]. Nous rappellerons simplement que ce phénomène correspond à la propagation de la région strictionnée vers les zones de l'éprouvette qui étaient précédemment quasi non déformées. L'existence d'une limitation en extensibilité du réseau macromoléculaire entraîne le durcissement du matériau et représente donc l'origine physique de la stabilisation de la striction [Séguéla (2006), Andrews (1970), Haward (1993), Tarin (1979), Ward (1971)]. Aussi, pour étudier la dépendance en température de la limite en extensibilité du réseau, nous avons extrait de nos mesures de corrélation d'images deux critères relativement similaires permettant d'estimer, le niveau de déformation  $\varepsilon_{NS}$  pour lequel s'initie la stabilisation (NS : Neck Stabilization). Pour éviter toute confusion, on pourra remarquer que notre définition de  $\varepsilon_{NS}$  s'apparente parfaitement à celle du « Natural Draw Ratio » (NDR) qu'on pourra trouver dans l'introduction d'un article de Séguéla (article de revue sur le NDR [Séguéla (2006)]). Sous l'appellation NDR, cette quantité est souvent utilisée pour estimer la limite en extensibilité du réseau macromoléculaire des PSC [Andrew (1970), Humbert (2009), Xiong (2016)]. Historiquement, la valeur du NDR peut être évaluée de façon indirecte à partir du signal de force et grâce au second critère de Considère [Vincent (1960)]. L'analyse des champs de déformation a l'avantage de permettre d'observer directement la stabilisation de la striction.

Critère 1 obtenu en estimant la quantité de matière incluse dans la zone de striction

En utilisant nos mesures de champ de déformation et de déplacement, nous pouvons connaître l'évolution du paramètre  $\Delta X$  (défini au chapitre 2, paragraphe 2.2.6.2) qui permet d'estimer la quantité de matière incluse dans la zone de striction. Les courbes représentant les évolutions de  $\Delta X$  à  $21^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$  sont représentées sur la Figure 65. Les tracés sont en traits continus car 1000 points de mesure ont été calculés pour chaque courbe, et ce grâce à des procédures automatisées de traitement des données. Dans la phase initiale,  $\Delta X$  diminue. A partir de  $\varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{NS}^1$ , la quantité de matière incluse dans la zone de striction augmente : la stabilisation a commencé. L'insert placé dans la Figure 65 permet de visualiser le minimum des courbes représentant  $\Delta X$  pour toutes les températures d'essai. La valeur de  $\varepsilon_{NS}^1$  pour les différents niveaux de température correspond à la position de ces minima.

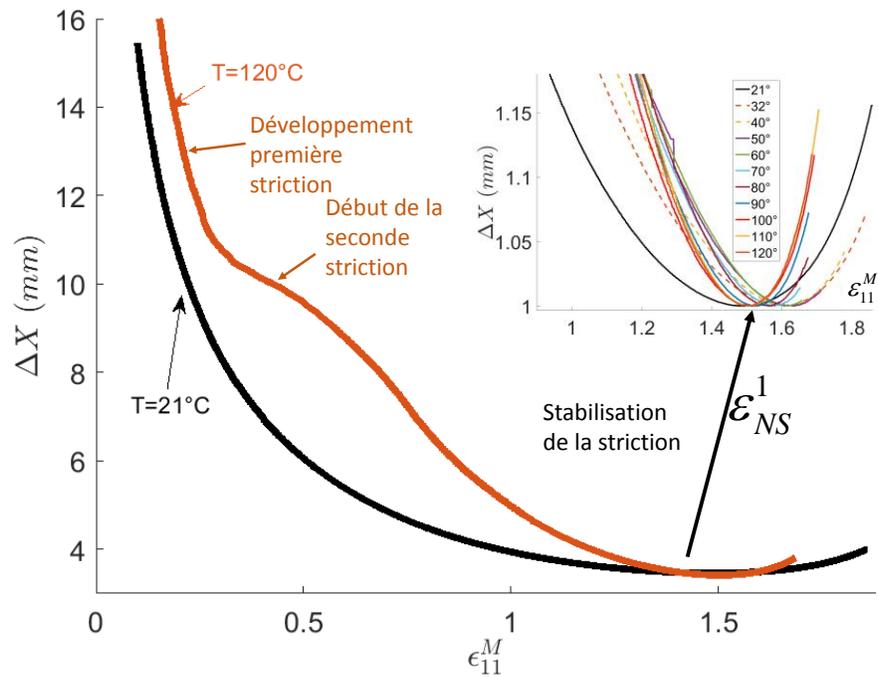


Figure 65 Évolution de  $\Delta X$ , taille lagrangienne de la région strictionnée.

Critère 2 obtenu à partir de l'étude des profils de vitesse de déformation le long de l'éprouvette

Sur la Figure 66, nous avons représenté des profils de vitesse de déformation ( $\dot{\varepsilon}_{11}$ ) mesurés à différents instants d'un essai ( $T = 90^\circ\text{C}$ ) en fonction de la coordonnée lagrangienne  $X_1$ . En examinant la séquence de ces profils, on constate qu'à partir de  $\varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{NS}^2$ , le maximum de la vitesse de déformation, initialement situé au centre de la zone de striction, disparaît et se sépare en deux maxima symétriques. Dans le cas particulier de la Figure 66, la stabilisation intervient pour  $\varepsilon_{NS}^2 \approx 1,43$ , valeur qui est atteinte entre  $t \approx 720\text{ s}$  et  $t = 730\text{ s}$ . Pour  $\varepsilon_{11}^M > \varepsilon_{NS}^2$ , la différence entre les coordonnées lagrangiennes des deux maxima augmente. A partir de  $\varepsilon_{11}^M = \varepsilon_{NS}^2$ , la zone de striction commence donc à s'étendre aux zones précédemment peu déformées. Le seuil  $\varepsilon_{NS}^2$  peut donc être associé à une étape du processus de

déformation qui se situe au tout début de la stabilisation de la striction. Par ailleurs, en représentant les profils de déformation en fonction de la coordonnée eulérienne  $x_1$ , nous avons pu observer que les maxima qui apparaissent pour  $\varepsilon_{11}^M > \varepsilon_{NS}^2$  sont situés dans les épaules de striction (Figure 67). Grâce à nos mesures IR à l'ambiante, nous avons pu montrer que ces maxima coïncident avec les points où l'activité thermique est maximale (Figure 68, voir aussi chapitre 6).

Sur la Figure 69, avons placé trois profils de déformation mesurés à des instants très rapprochés au moment de la stabilisation de la striction. En étudiant ces trois profils, on peut vérifier que :

- 1) la résolution de la mesure de  $\varepsilon_{NS}^2$  est de l'ordre de 0.02 . Pour s'en convaincre, on pourra comparer les valeurs de  $\varepsilon_{11}^M$  . entre  $t \approx 720 s$  (un seul maximum,  $\varepsilon_{11}^M = 1,426$  ) et  $t = 730 s$  (deux maxima symétriques,  $\varepsilon_{11}^M = 1,444$  ).
- 2) Sur le profil pris à  $t = 730 s$  , les deux pics symétriques sont déjà identifiables et sont situés à une distance lagrangienne du point central de l'ordre  $300 \mu m$  . Cette valeur est très petite devant la dimension du méplat central (  $6 mm$  ). Cela montre que les deux pics « émergent » à partir du VER situé au milieu de l'éprouvette et que leur apparition peut bien être associée à la mesure de  $\varepsilon_{11}^M$  prise en ce point. La valeur de  $\varepsilon_{NS}^2$  peut légitimement être mise en relation avec la caractérisation de la microstructure qui a été réalisée dans le VER central.

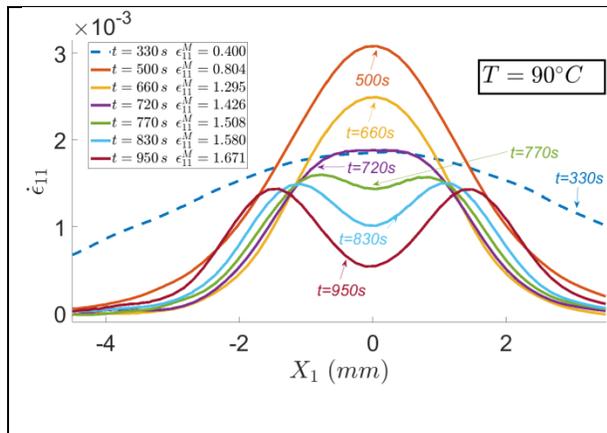


Figure 66 Exemples de profils vitesses de déformation  $\dot{\varepsilon}_{11}$  représentés en fonction de la coordonnées lagrangienne  $X_1$  et mesurés pour  $T = 90^\circ C$  Pour  $\varepsilon_{11}^M < \varepsilon_{NS}^2 \approx 1,43$ , le maximum unique est au centre de la zone de striction. Pour  $\varepsilon_{11}^M > \varepsilon_{NS}^2$ , deux maxima symétriques apparaissent.

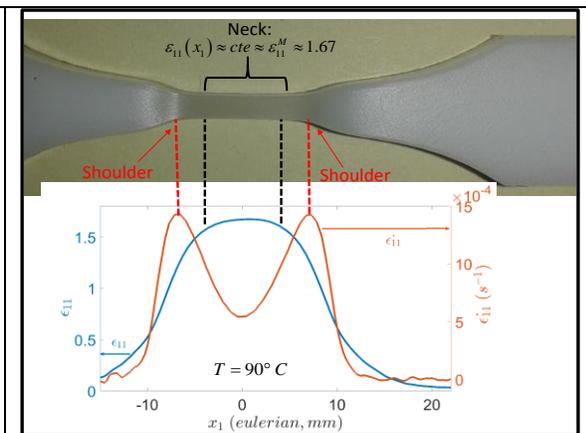


Figure 67 Profils  $\dot{\varepsilon}_{11}$  et  $\varepsilon_{11}$  en représentation eulérienne : Pour  $\varepsilon_{11}^M > \varepsilon_{NS}^2$ , les maxima de vitesse de déformation sont situés au niveau des épaules de striction sur l'éprouvette déformée.

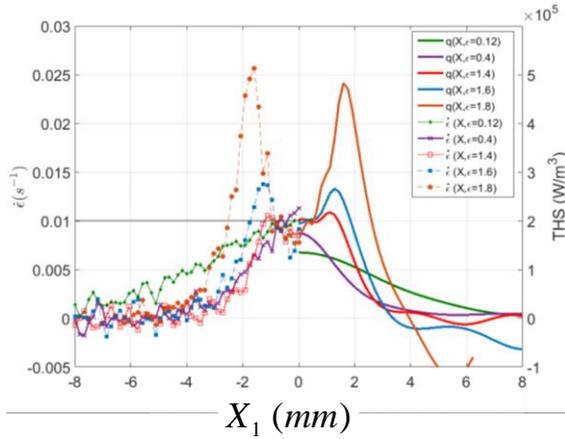


Figure 68 Similarité des profils de taux de déformation (gauche) et de THS (source de chaleur, voir chapitre 6).

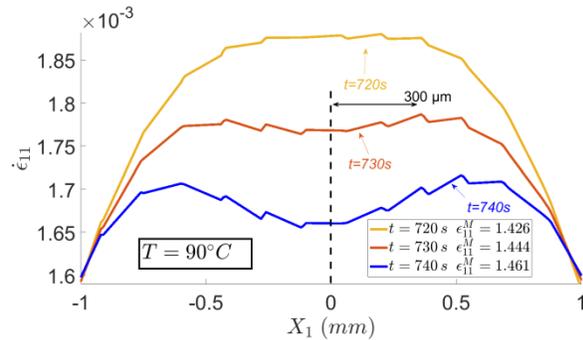


Figure 69 Trois profils de vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_{11}$  pris à des instants rapprochés. A  $t = 720s$  ( $\epsilon_{11}^M = 1,426$ ) :  $\epsilon_{11}^M < \epsilon_{NS}^2$ . A  $t = 730s$  ( $\epsilon_{11}^M = 1,444$ ) :  $\epsilon_{11}^M > \epsilon_{NS}^2$ .

#### 4.5 Destruction de de la phase lamellaire : mesure de la déformation à la seconde striction

Pour différentes températures d'essai, nous montrons sur la Figure 70 les évolutions des dérivées temporelles de la force ( $\dot{F}$ ) et de la déformation mesurée dans le VER central ( $\dot{\epsilon}_{11}^M$ ). Pour  $T > 60^\circ C$ , on distingue une seconde phase au cours de laquelle le taux de déformation  $\dot{\epsilon}_{11}^M$  recommence à augmenter (point  $Y_2$ ). Comme cela a déjà été mentionné, cette phase du processus de déformation correspond au développement de la seconde striction. Par ailleurs, la température  $T = 60^\circ C$  marque également une transition pour les courbes représentant  $\dot{F}$ . Pour  $T > 60^\circ C$ , on peut observer sur les tracés les apparitions d'un nouveau maximum rapidement suivi d'un nouveau minimum. Ces deux extrema additionnels sur le tracé de  $\dot{F}$  sont la conséquence mathématique directe de la présence d'un épaulement sur le signal de force, épaulement lié au développement de la seconde striction (voir paragraphe 1.1.2.2). Ces résultats prouvent que, dans la limite de la précision de nos mesures, la température  $T = 60^\circ C$  marque la transition entre le comportement « simple striction » et le comportement « double striction ».

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe 4.3, pour évaluer la déformation  $\epsilon_{Y_2}$  marquant le début du développement de la seconde striction, nous avons détecté le seuil à partir duquel  $\dot{\epsilon}_{11}^M$  recommence à augmenter fortement. Les résultats correspondants aux différentes températures sont regroupés dans le Tableau 1 (ligne 4). Bien qu'une légère tendance à la décroissance puisse être observée, toutes les valeurs mesurées restent très proches du seuil  $\epsilon_{11}^M \approx 0,4$ , déformation critique identifiée dans le chapitre 3 comme correspondant au début de la destruction de la morphologie lamellaire à l'ambiante. La valeur obtenue pour  $T = 70^\circ C$  ( $\epsilon_{Y_2} = 0,46$ ) est la seule qui diffère significativement de  $\epsilon_{11}^M \approx 0,4$ . Pour cette

température, la seconde striction est encore peu marquée et il peut être difficile d'en distinguer les effets. Pour les températures inférieures à  $60^{\circ}\text{C}$ , la mesure de la de déformation volumique n'a été possible que pour  $T = 21^{\circ}\text{C}$  et  $T = 30^{\circ}\text{C}$ . Pour les températures plus élevées, l'augmentation de  $\varepsilon_v$  devient très faible et difficilement exploitable [Johnsen (2017)]. Pour  $T = 21^{\circ}\text{C}$  et  $T = 30^{\circ}\text{C}$ , le seuil de croissance de la déformation volumique, indiquant le début de la destruction de la phase lamellaire, correspond toujours au niveau de déformation  $\varepsilon_{11}^M \approx 0,4$  (Figure 71).

Nos résultats montrent que la déformation critique associée à la limite en extensibilité du réseau lamellaire ne dépend pas (ou très peu) de la température et vaut  $\varepsilon_{11}^M \approx 0,4$ . Avec une démarche parfaitement indépendante, ce résultat complète et confirme qualitativement et quantitativement les conclusions des travaux que le groupe de recherche de G. Strobl a obtenus pour le PEHD [Hobeika (2000)].

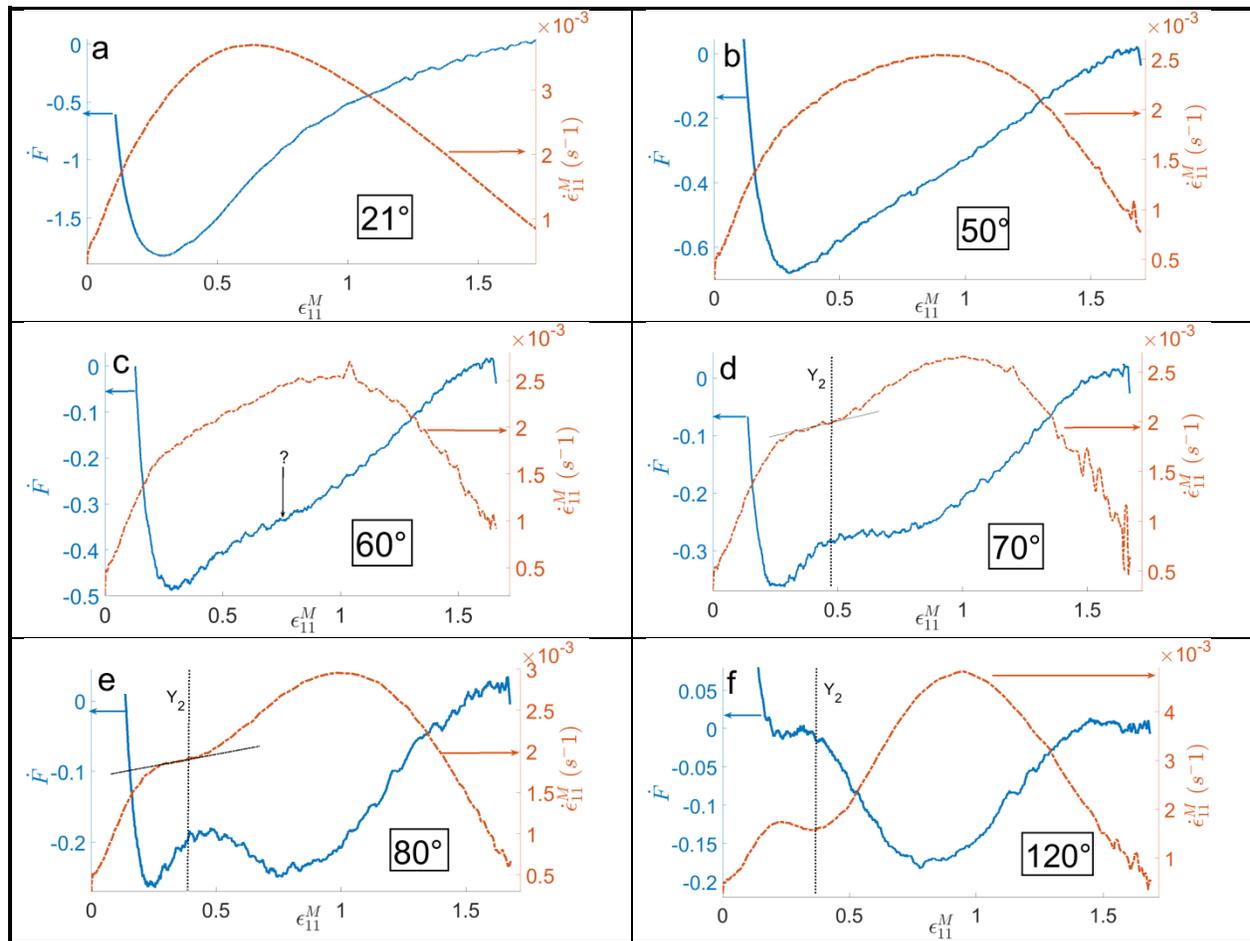


Figure 70 Évolutions de  $\dot{F}$  (axe de gauche) et de  $\dot{\varepsilon}_{11}^M$  (axe de droite) en fonction  $\varepsilon_{11}^M$  (a)  $T = 21^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T = 50^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , (d)  $T = 70^{\circ}\text{C}$ , (e)  $T = 80^{\circ}\text{C}$  et (f)  $T = 120^{\circ}\text{C}$ .

Température (C°)	21	32	40	50	60	70	80	90	100	110	120
------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----

Déformation à la 1 <sup>ère</sup> striction ( $\epsilon_{Y_1}$ )	0.09	0.10	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.15	0.15	0.15
Contrainte de striction $\sigma_{Y_1}$ (MPa)	31.8	27.0	23.3	19.3	15.6	12.9	10.7	8.7	7.3	5.8	4.4
Déformation à la 2 <sup>ème</sup> striction ( $\epsilon_{Y_2}$ )	×	×	×	×	×	0.46	0.42	0.41	0.40	0.38	0.38

Tableau 1 Contraintes de striction et déformations à la première et éventuellement à la seconde striction pour les 11 niveaux de température.

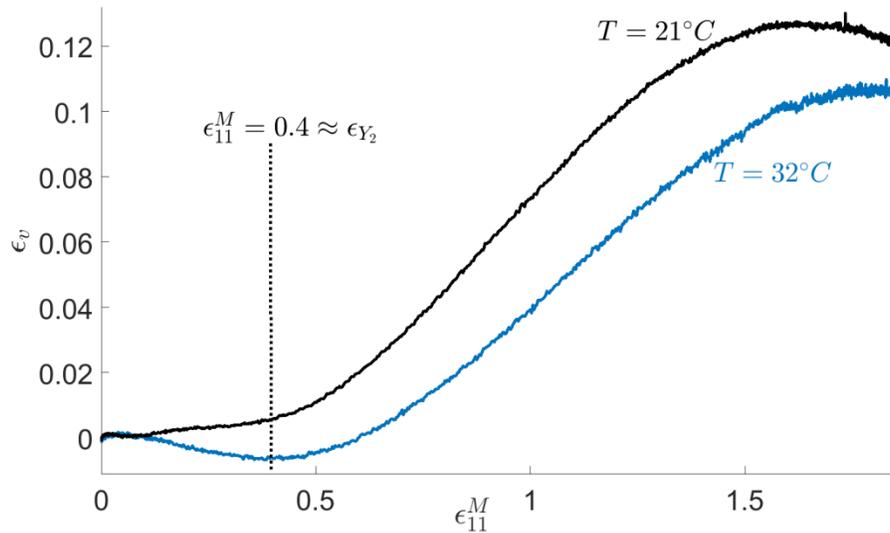


Figure 71 Évolution de la déformation volumique pour  $T = 21^\circ\text{C}$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ .

#### 4.6 Extensibilité du réseau macromoléculaire

Dans le Tableau 2, nous avons regroupé les valeurs des seuils de stabilisation de la striction  $\epsilon_{NS}^1$  et  $\epsilon_{NS}^2$  mesurés selon les protocoles indiqués dans le paragraphe 4.4. Logiquement, compte tenu de leur définition, les valeurs de  $\epsilon_{NS}^1$  et  $\epsilon_{NS}^2$  sont assez proches. Pour enrichir notre analyse, nous avons aussi utilisé le modèle très connu d'Haward-Thackray qui permet de prévoir la déformation correspondant au début de la phase de stabilisation ( $\epsilon_{NS}^{HT}$ ) en utilisant le 2<sup>nd</sup> critère de Considère et des données expérimentales relativement facile à obtenir : seule la courbe contrainte-déformation mesurée au centre de l'éprouvette (voir Figure 62) est nécessaire. [Haward (2007) et P1].

Sur la Figure 18, nous avons représenté la dépendance en température de  $\epsilon_{NS}^1$ ,  $\epsilon_{NS}^2$  et  $\epsilon_{NS}^{HT}$ . On remarque tout d'abord que, pour chaque température, les valeurs de  $\epsilon_{NS}^{HT}$ ,  $\epsilon_{NS}^1$  et  $\epsilon_{NS}^2$  sont relativement proches. Cela prouve que le modèle d'Haward-Thackray peut être utilisé pour prévoir le seuil de stabilisation de la striction avec un dispositif expérimental relativement simple, ne nécessitant pas de mesures de champ. Cependant, le résultat le plus remarquable que cette figure permet de mettre en

évidence est que la déformation correspondant au seuil varie très peu en fonction de la température. L'ensemble des mesures est compris dans l'intervalle  $\varepsilon_{11}^M = 1,51 \pm 0,12$ , sans qu'une tendance claire puisse être décelée entre  $T = 21^\circ\text{C}$  et  $T = 120^\circ\text{C}$ . La limitation en extensibilité du réseau macromoléculaire dépend peu (ou pas) de la température. De façon analogue, nous avons montré que ce seuil dépend peu de la vitesse de déformation [P8].

Temperature (°)	21	32	40	50	60	70	80	90	100	110	120
$\varepsilon_{NS}^1$	1.50	1.61	1.62	1.63	1.62	1.58	1.57	1.53	1.51	1.51	1.51
$\varepsilon_{NS}^2$	1.40	1.48	1.51	1.52	1.50	1.47	1.47	1.44	1.42	1.42	1.41

Tableau 2 : Déformations critiques  $\varepsilon_{NS}^1$  et  $\varepsilon_{NS}^2$  marquant le début de la stabilisation de la striction : Résultats expérimentaux obtenus par corrélation d'images 3D.

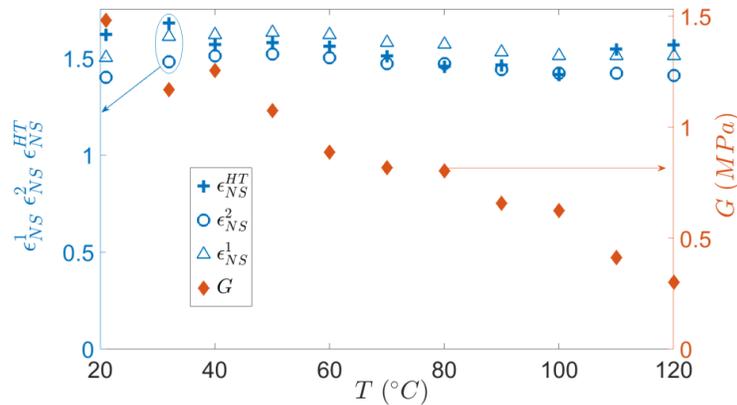


Figure 18 Déformations seuils correspondant au début de la phase de propagation de la striction.  $\varepsilon_{NS}^1$  et  $\varepsilon_{NS}^2$  : valeurs expérimentales,  $\varepsilon_{NS}^{HT}$  : prédiction obtenue grâce au modèle d'Howard-Thackray.  $G$  est le module de cisaillement du réseau macromoléculaire. La décroissance de  $G$  est attribuée à un processus de relaxation thermiquement activé : le mode  $\alpha_1$  correspondant à un glissement relatif des blocs à l'intérieur des lamelles [Na (2007), P1].

#### 4.7 Conclusion

Les propriétés mécaniques de notre PEHD dépendent drastiquement de la température mais nos résultats montrent que ce n'est pas le cas pour la déformation critique  $\varepsilon_{11}^M \approx \varepsilon_{IT} = 0,4$  qui correspond à la limite en extensibilité du réseau lamellaire. De façon analogue, la déformation associée à la limite en extensibilité du réseau macromoléculaire, approximativement  $\varepsilon_{11}^M \approx \varepsilon_{TF} \approx 1,5$ , dépend très peu de la température de l'essai ou de la vitesse de déformation.

Une interprétation très simple est possible pour ces résultats. De façon évidente, l'extensibilité des chaînes est une caractéristique géométrique de ces dernières, indépendante de la température. La déformation critique  $\varepsilon_{11}^M \approx 0,4$  correspondrait alors à l'extensibilité maximale des chaînes qui relient les lamelles

lorsque la microstructure est encore lamellaire (molécules liens, voir chapitre 1 paragraphe 1.1.2.4). Le seuil  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,5$  pourrait être associé à la limite en extensibilité des chaînes entre les nœuds d'enchevêtrement (voir également chapitre 1 paragraphe 1.1.2.4).



## 5 Étude de l'évolution de la microstructure pour tous les points matériels de l'éprouvette

### 5.1 Introduction

Tous les résultats que nous avons présentés dans le chapitre 3 ont été obtenus à partir de mesures réalisées dans le VER central. Du fait du développement de la striction, les trajets de chargement auxquels sont soumis les différents points matériels d'une même éprouvette peuvent différer très significativement. En premier lieu, la cinétique de la déformation varie considérablement le long de l'éprouvette comme cela est illustré sur la Figure 72. Par ailleurs, un point matériel qui « passe » par les épaules de striction avant de rentrer dans le neck aura momentanément connu un état de contrainte triaxial ; le caractère triaxial des contraintes dans ces régions résultant de la courbure locale de l'éprouvette déformée [G'sell(1983)].

La question à laquelle nous avons voulu répondre peut être formulée de façon très simple: Lorsqu'un point matériel est rentré dans le neck, la microstructure ne dépend-elle que du niveau courant de la déformation ; ou bien pourra-t-on observer un « effet mémoire » relatif au trajet de chargement particulier auquel le point matériel a été soumis? En pratique, cela revient par exemple à comparer l'état de la microstructure pour tous les points matériels pour lesquels  $\varepsilon = 1,6$  sur la Figure 72. Les résultats regroupés dans ce chapitre ont été publiés en 2018 [P3].

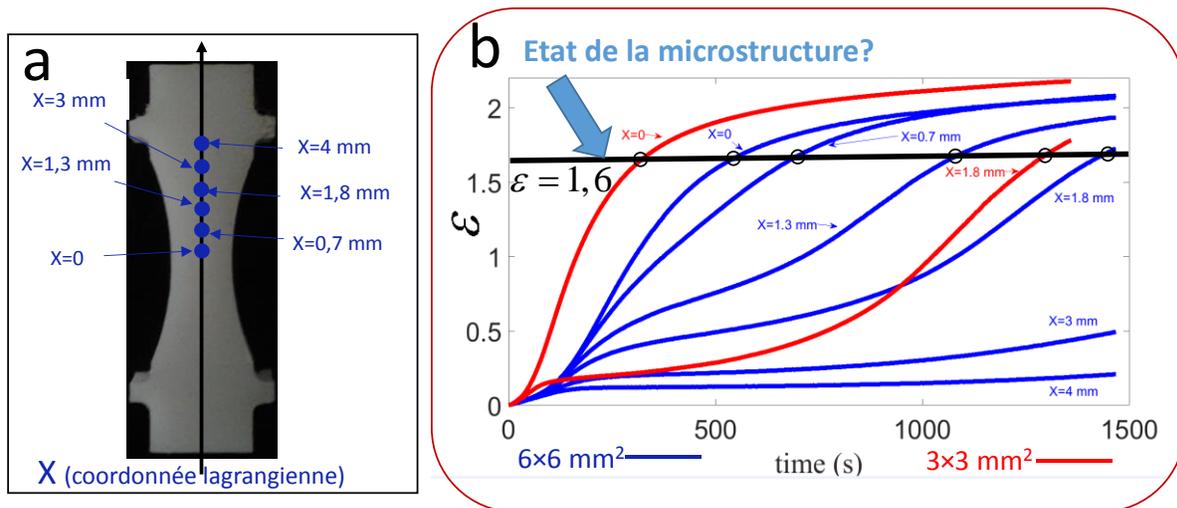


Figure 72 a) Points matériels repérés par leur coordonnée lagrangienne  $X$  sur une éprouvette de 6 mm d'épaisseur. b) Évolution de la déformation pour différents points matériels pris sur des éprouvettes de sections  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  et  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . On pourra noter que la cinématique de la déformation diffère significativement pour les deux géométries d'éprouvette.

### 5.2 Protocole expérimental

Notre étude nécessite d'étudier l'évolution de la microstructure pour tous les points matériels situés le long de l'axe central d'une éprouvette. Pour ce faire, nous avons réalisé des essais sur la ligne cSAXS du synchrotron SLS où des mesures en mode balayage sont possibles. Dans notre cas, notre minimateur de

traction a été montée sur une platine en translation cyclique dont le déplacement se fait selon l'axe de traction (Figure 73). L'amplitude des cycles a été progressivement augmentée de façon à ce que le faisceau balaye toujours toute la partie déformée de l'éprouvette. Les paramètres de l'essai sont regroupés dans le Tableau 3.

Vitesse relative des mors de la machine de traction	Vitesse de translation de la machine sur la platine	Temps d'acquisition d'un cliché SAXS	Moyennage spatial associé à un cliché	Nombre de clichés enregistrés au cours d'un balayage	Nombre total de balayages ascendant et descendant	Nombre total de clichés au cours d'un essai
$20 \mu\text{s}^{-1}$	$10 \text{ mm s}^{-1}$	30 ms	$300 \mu\text{m}$	40 à 120	208	17000

Tableau 3 Caractéristiques de la mesure SAXS à balayage.

Au cours d'un essai, 17000 clichés SAXS ont été enregistrés et sont repérés grâce 1) au temps  $t$  et à la position dans l'espace 2)  $x$  (coordonnée eulérienne) pour lesquels ils ont été mesurés. Sur la Figure 74, chaque point gris correspond à un cliché SAXS dans l'espace  $(x, t)$ . Pour mener à bien notre objectif, il faut être capable de relier chaque cliché SAXS à 1) un point matériel repéré quant à lui par sa coordonnée lagrangienne  $X$  (position à l'état non déformé) et 2) au niveau de déformation  $\varepsilon$  pour lequel le cliché SAXS a été obtenu. Cela correspond à la procédure qui est illustrée sur la Figure 18.

Pour garantir la validité de la calibration, il était indispensable de vérifier la reproductibilité des mesures de corrélation d'images. Sur la Figure 75 et sur la Figure 76, nous montrons les évolutions de la position  $x(X, t)$  et de la déformation  $\varepsilon(X, t)$  de différents points matériels de l'éprouvette pour trois essais distincts. L'écart maximum sur la position et la déformation pour les différents essais sont respectivement :  $\Delta x = 200 \mu\text{m}$  (inférieur à la résolution spatiale de la mesure SAXS) et  $\Delta \varepsilon = 0,05$ . Sur l'éprouvette non déformée, les mesures de corrélation d'images ont été obtenues pour des points matériels séparés de  $100 \mu\text{m}$  ( $\approx 5$  pixels entre centre des facettes) environ. Des procédures d'interpolation ont été réalisées pour avoir les informations relatives aux points intermédiaires. Une grosse difficulté de ce travail est liée au fait que la version du logiciel Aramis® dont nous disposions à l'époque ne parvenait pas à corrélérer les images jusqu'à la fin de l'essai alors que l'éprouvette est soumise à de très grandes déformations. Il a fallu diviser un essai en 3 ou 4 paquets d'images ayant chacun quelques images de recouvrement, et finalement « rabouter » les données. Au prix de gros efforts, le contrat a été rempli : chaque cliché SAXS indexé par le couple  $(x, t)$  a pu être associé au point matériel et au niveau de déformation pour lesquels il a été obtenu (couple  $(X, \varepsilon)$ ). Une comparaison visuelle des 17000 clichés qui ont été enregistrés au cours d'un essai n'était pas envisageable. Nous avons donc décidé de réduire l'information contenue dans ces clichés à un paramètre scalaire unique : l'indice d'anisotropie de la microstructure  $A$ , tel qu'il a été défini dans le paragraphe 3.3.1 du chapitre 3 (Équation 9).

Dans la suite, nous analyserons les variations des deux quantités suivantes :

- $A_x(\varepsilon)$  : cette grandeur permet d'étudier l'évolution de l'indice d'anisotropie  $A$  en fonction de la déformation  $\varepsilon$  pour un point matériel  $X$  fixé.
- $A_\varepsilon(x)$  : cette grandeur permet d'étudier les variations éventuelles de l'indice d'anisotropie  $A$  associé à un niveau de déformation  $\varepsilon$  fixé en fonction de la position sur l'éprouvette  $x$  pour laquelle le cliché SAXS a été enregistré.

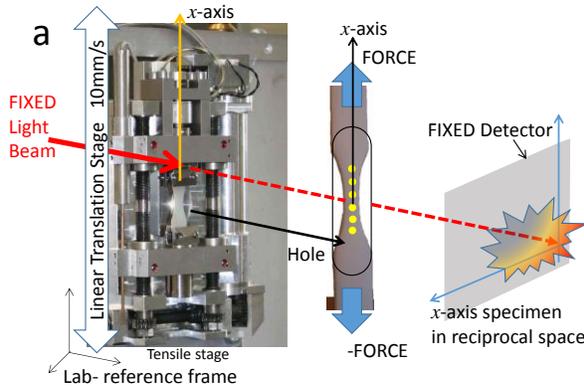


Figure 73 Minimachine de traction en translation devant le faisceau fixe.

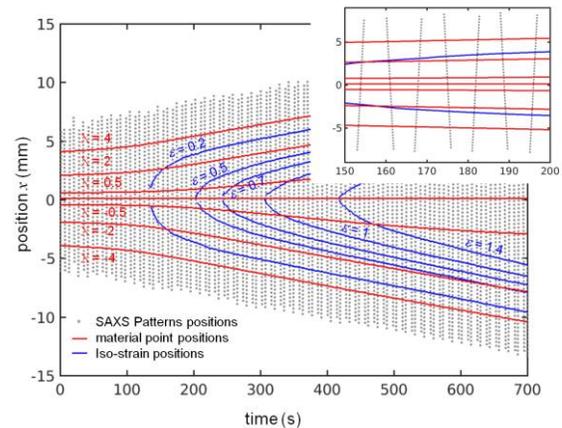


Figure 74. Dans l'espace  $(x,t)$ , la position des clichés SAXS est repérée par des points gris. L'étape de calibration a permis d'obtenir l'évolution de la position de différents points matériels (repérés par les lignes rouges) et les lignes iso-déformation (lignes bleu).

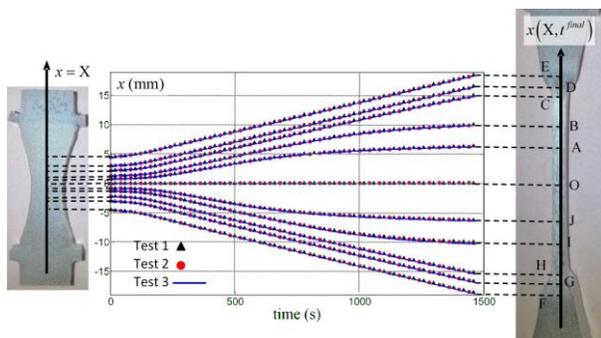


Figure 75 Évolution de la position  $x$  (coordonnée d'Euler) pour trois essais répétés de quelques points matériels repérés par  $X$  (coordonnée de Lagrange).

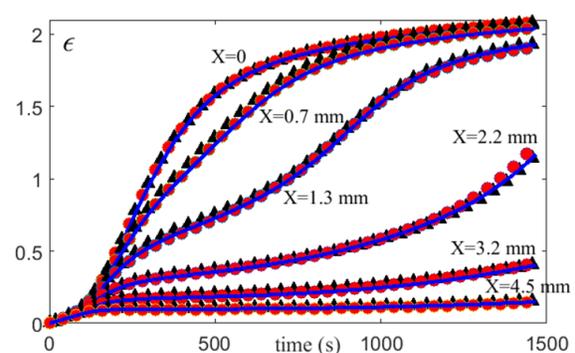


Figure 76 Évolution de la déformation pour trois essais répétés de quelques points matériels pris le long de l'éprouvette repérés par  $X$  (coordonnée de Lagrange).

### 5.3 Résultats

#### 5.3.1 Courbes $A_x(\varepsilon)$

Les courbes  $A_x(\varepsilon)$  sont représentées sur la Figure 77 pour quelques points matériels. On pourra remarquer que certaines courbes sont interrompues, par exemple celle correspondant à  $X = 2,2 \text{ mm}$ . Dans ce cas, le point matériel considéré n'est jamais rentré dans le « cœur » de la zone de striction où la déformation finale vaut 2. A la fin de l'essai, ce point matériel était donc situé dans la zone de transition correspondant aux épaules de striction. Toutes les courbes ont la même tendance générale qui correspond à celle qui avait été obtenue pour les mesures dans le VER central (voir Figure 37). On notera que l'anisotropie, initialement décroissante, commence à augmenter à partir de  $\varepsilon_s \approx 0,17$ . Ce seuil jouera un rôle particulier dans l'analyse du paragraphe 5.4. Pour les hauts niveaux de déformation, par exemple pour  $\varepsilon = 1,6$ , les courbes sont presque confondues. Cela prouve qu'on peut associer de façon quasi univoque un état de la microstructure à un niveau de déformation. C'est précisément la réponse à la question qui a été formulée dans l'introduction de ce chapitre. Pour des déformations intermédiaires, entre  $\varepsilon = 0,3$  et  $\varepsilon = 1,2$ , les courbes apparaissent relativement dispersées. Cependant, on peut vérifier que pour une valeur de l'anisotropie  $A$  donnée, les valeurs possibles de la déformation sont comprises dans un intervalle qui ne dépasse pas  $\Delta\varepsilon = 0,1$ . Enfin, pour les niveaux de déformation inférieurs à  $\varepsilon = 0,3$ , la dispersion des courbes devient plus significative. On remarquera également qu'elles sont réparties selon une séquence logique qui dépend de  $X$  (voir insert en bas à droite de la Figure 77). L'explication sera donnée dans le paragraphe 5.4.

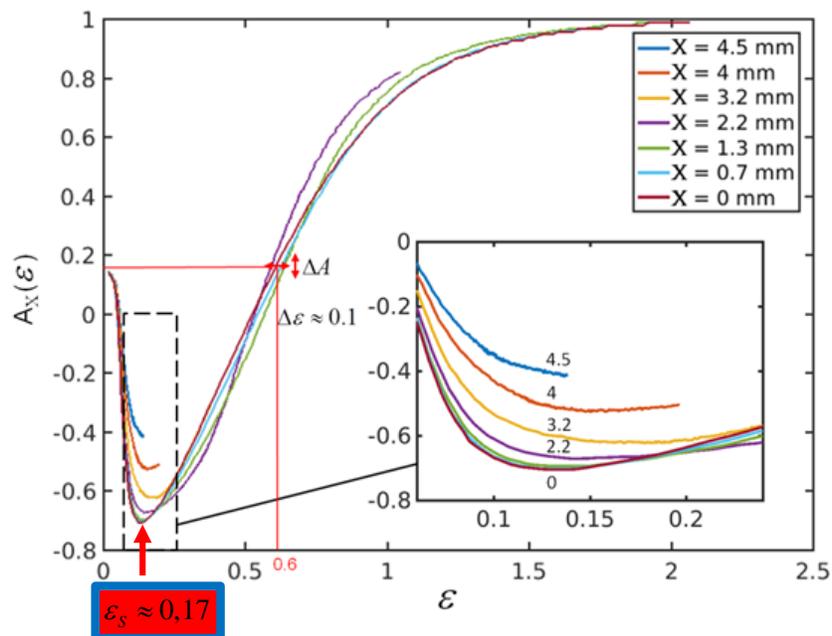


Figure 77 Évolution de  $A_x(\varepsilon)$  pour différents points matériels dans le cas d'une éprouvette d'épaisseur 6 mm.

### 5.3.2 Courbes $A_\varepsilon(x)$

Les courbes  $A_\varepsilon(x)$  sont représentées sur la Figure 78 pour différents niveaux de déformation. La Figure 78a correspond aux éprouvettes dont l'aire est de  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  pour la section centrale. Pour chaque niveau de déformation, 6 courbes sont représentées (halo grisé): trois essais distincts  $\times$  les deux parties symétriques des éprouvettes. La moyenne des 6 courbes correspond à la courbe bleue. Les courbes de la Figure 78b ont été obtenues au cours d'un essai unique pour une éprouvette dont l'aire de la section centrale vaut  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . La Figure 78c est un agrandissement de la Figure 78a pour les hauts niveaux de déformation afin de vérifier que les tracés obtenus, respectivement pour  $\varepsilon = 1,5$ ,  $\varepsilon = 1,6$  et  $\varepsilon = 1,7$  ne se recouvrent pas. Dans l'intervalle  $\varepsilon \in [0,5 - 2]$ , on peut donc vérifier que deux courbes successives, tracées en prenant un pas  $\Delta\varepsilon = 0,1$ , occupent des intervalles distincts  $\Delta A$  pour l'indice d'anisotropie (voir Figure 78c ou rectangles de couleur sur la Figure 78a). Cela confirme qu'un état de la microstructure donné ne peut être associé qu'à un intervalle de déformation limité, n'excédant pas  $\Delta\varepsilon = 0,1$ . Ce résultat est également validé par le fait qu'une valeur donnée de  $A$  est associée à un même niveau de déformation pour les éprouvettes de section  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  et  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Rappelons que les cinétiques de déformation étaient significativement différentes pour ces 2 géométries d'éprouvettes (voir Figure 72b).

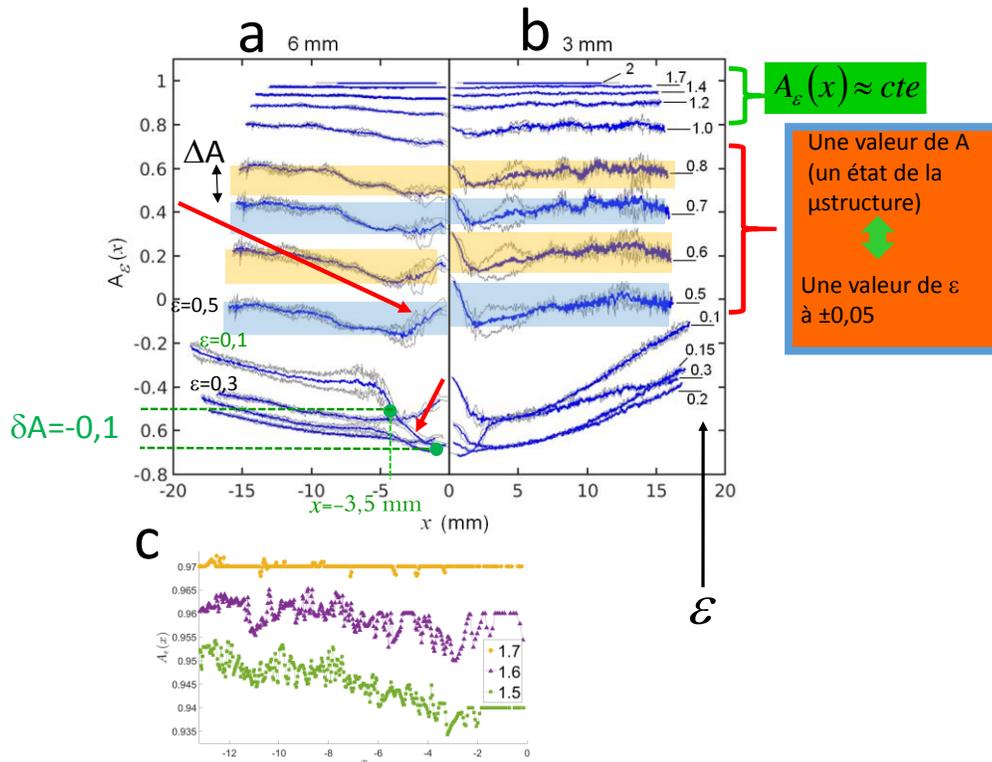


Figure 78 Courbes  $A_\varepsilon(x)$  pour des éprouvettes de sections  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  (Figure 78a) et  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  (Figure 78b). La Figure 78c est un agrandissement correspondant aux hauts niveaux de déformation pour l'éprouvette de  $6 \text{ mm}$  d'épaisseur.

Remarquons enfin que pour les très faibles niveaux de déformation, certaines courbes présentent des variations très significatives. Par exemple pour  $\varepsilon = 0,1$  on observe une chute très marquée de la courbe pour les petites valeurs de  $x$  :  $\delta A = -0,1$  entre  $x = -3,5 \text{ mm}$  ( $\Leftrightarrow x = +3,5 \text{ mm}$  du fait de la symétrie) et  $x = 0$ . En revanche, pour des valeurs de  $\varepsilon$  plus élevées, supérieures à  $\varepsilon_S \approx 0,17$  (valeur minimale pour  $A$ , voir Figure 77 ou Figure 37), par exemple  $\varepsilon = 0,3$  ou  $\varepsilon = 0,5$ , on peut observer un effet opposé :  $A$  augmente quand on se rapproche du centre de l'éprouvette. Dans le paragraphe suivant, nous montrons que ces effets peuvent être expliqués en tenant compte de la non-homogénéité de l'état de déformation sur une section.

#### 5.4 Simulation par éléments finis

Contrairement à la corrélation d'images qui est une mesure de surface, dans le cas de la mesure SAXS, le faisceau de rayons X est dispersé le long de la totalité de l'épaisseur de l'éprouvette. Nous avons donc réalisé des simulations par la méthode des éléments finis avec le logiciel Abaqus® (Figure 79) pour comparer la déformation de surface, mesurée par corrélation d'images, avec la déformation moyenne « vue » par le faisceau lorsque qu'il traverse la totalité de l'épaisseur. Nous n'avons réussi à valider expérimentalement nos résultats numériques que pour des niveaux de déformation relativement modérés correspondant à  $\varepsilon < 0,4$  au milieu de la zone de striction. Cependant, la simulation a permis de fournir une explication qualitative pour les brusques variations des courbes  $A_\varepsilon(x)$  qui peuvent être observées dans la région du centre de l'éprouvette sur la Figure 78. Les effets de courbure, qui résultent de la forme initiale de l'éprouvette et du développement de la striction, engendrent un phénomène de triaxialité des contraintes et la déformation varie le long de la direction de l'épaisseur de l'éprouvette (Figure 79). La déformation moyenne « vue » par le faisceau de rayon X diffère donc de la valeur mesurée en surface par corrélation d'images. Aux faibles déformations ( $\varepsilon \in [0,1 - 0,4]$ ), la déformation moyenne calculée sur toute l'épaisseur en  $x = 0$  vaut  $\varepsilon_{path1}^{bulk} = 0,126$  (Path 1, voir Figure 78a,c) et est donc supérieure à celle qui aurait été mesurée en surface  $\varepsilon_{surface}^{max} = 0,11$ . En revanche, loin du centre de l'éprouvette, par exemple pour  $x = 3,5 \text{ mm}$  sur la Figure 78b, on obtient  $\varepsilon_{path2}^{bulk} = 0,082$  (le long de Path 2, voir Figure 78b,c). Cette valeur est inférieure à la mesure qui serait obtenue en surface qui vaut aussi  $\varepsilon_{surface}^{max} = 0,11$ . En remarquant que l'indice d'anisotropie décroît pour  $\varepsilon < \varepsilon_S = 0,17$  et devient croissant pour  $\varepsilon > \varepsilon_S$  (voir Figure 77 ou Figure 37 du chapitre 3), ces résultats expliquent, au moins semi-quantitativement, la décroissance brusque des profils  $A_\varepsilon(x)$  dans la région centrale pour  $\varepsilon \approx 0,1$  (valeur inférieure à  $\varepsilon_S = 0,17$ ) et la croissance de ces mêmes profils pour  $\varepsilon > \varepsilon_S$  :  $\varepsilon = 0,3$  ou  $\varepsilon = 0,5$  sur la Figure 78.

Pour les niveaux de déformations plus élevés ( $\varepsilon \in [0,4 - 1,2]$ ), la plupart des mesures SAXS utilisées pour tracer les profils  $A_\varepsilon(x)$  de la figure 8 a été obtenue dans la région des épaules de striction où la courbure de l'éprouvette est forte. De façon similaire, l'hétérogénéité de la déformation selon l'épaisseur dans ces régions permet d'expliquer les variations des profils  $A_\varepsilon(x)$  de la Figure 78 pour  $\varepsilon < 1,2$ .

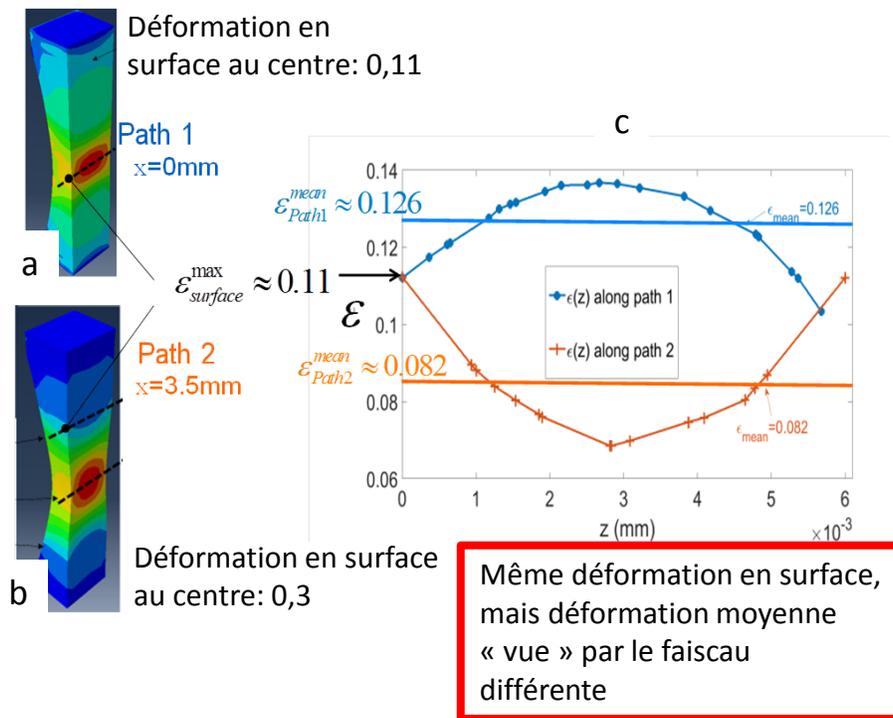


Figure 79. Modélisations des champs de déformation obtenues par la méthode Eléments Finis pour une éprouvette de section  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  : a) la déformation en surface au centre vaut 0,11 b) la déformation en surface au centre vaut 0,30 et c) profils de déformation le long de « Path 1 » et « Path 2 » pour lesquels la déformation en surface est identique (0,11).

## 5.5 Conclusion

Pour une éprouvette en PEHD déformée en traction, les cinétiques de déformation des différents points matériels d'une même éprouvette sont très variables. Cependant, notre étude montre que l'état de la microstructure en tous points matériels de l'éprouvette dépend uniquement du niveau courant de la déformation locale



## 6 Phénomènes thermiques associés aux transformations microstructurales

### 6.1 Problématique

Dans ce chapitre, nous étudions les phénomènes thermiques qui interviennent au cours de la phase de déformation plastique de notre PEHD.

Après le point de striction, une augmentation inhomogène de la température des éprouvettes est mesurable par thermographie IR. Cet auto-échauffement est la conséquence de la friction interne dont le matériau est le siège au cours du développement de la plasticité : Certaines micro-zones du polymère sont alors momentanément en mouvement relativement à leur environnement (voir par exemple le modèle de Peterlin, Figure 12 et Figure 13). Il en résulte des « frottements » aux échelles locales qui engendrent une production volumique de chaleur au niveau macroscopique. L'élévation de la température est donc liée à la réorganisation interne de la matière qui se produit dans le régime plastique. Cependant, il n'est pas possible d'établir simplement un lien entre, d'une part, une mesure eulérienne des champs de températures  $T(M, t)$  et, d'autre part, les processus de transformation de la microstructure qui interviennent pour un point matériel. A l'échelle du milieu continu, les variations spatio-temporelles du champ de température sont gouvernées par l'équation de la chaleur qui montre que  $T(M, t)$  dépend de la cinétique de l'essai et de l'histoire thermique de tous les points de l'éprouvette. Dans un cadre eulérien, l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c \vec{V} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T) = k \Delta T + THS \quad \text{Équation 11}$$

Avec,  $\rho$  : masse volumique,  $c$  : capacité thermique massique,  $k$  : conductivité thermique,  $\vec{V}(M, t)$  : vitesse locale et  $THS(M, t)$  : terme source (Thermomechanical Heat Source). Le terme source correspond à la production volumique de chaleur et rend compte de façon intrinsèque de l'activité thermique induite par la déformation locale du matériau. Pour analyser les phénomènes thermiques associés aux transformations de la microstructure de notre PEHD, il est donc indispensable de connaître les variations temporelles et spatiales de ce terme source. Dans le cadre de sa thèse, Jing Ye a développé une procédure pour extraire  $THS(M, t)$  de l'équation de la chaleur en mettant en œuvre une méthode inverse. Les résultats regroupés dans ce chapitre ont été publiés en 2016 [P2] et en 2018 [P5].

#### 6.1.1 Obtention des $THS$ , prise en compte de l'advection

Les éprouvettes et les mors ont été placés dans une enceinte à parois réfléchissantes ne comportant que deux fenêtres de surfaces limitées, destinées à permettre les mesures optiques de température et de déformation. Les échanges thermiques par rayonnement peuvent donc être négligés : le coefficient d'échange  $h$  sera limité à la seule contribution de la convection naturelle. Par ailleurs, les mesures que nous avons obtenues par corrélation d'images et par thermographie IR nous ont permis de vérifier que les profils de vitesse et de température varient peu sur une section. Nous avons donc décidé de nous limiter à un modèle 1D. L'équation de la chaleur (Équation 11) se réécrit alors de la façon suivante:

$$\underbrace{\rho c \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{accumulation}} + \underbrace{\rho c V_1 \frac{\partial T}{\partial x_1}}_{\text{advection}} = \underbrace{k \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{THS - q_{\text{heat\_loss}}}_{\text{négligeable}} \quad \text{Équation 12}$$

Le seul terme non directement accessible à la mesure dans l'Équation 12 est le terme source  $THS(x_1, t)$

. Les autres grandeurs ont été obtenues ou évaluées de la façon suivante :

- La masse volumique de notre PEHD est indiquée dans la fiche technique du matériau  $\rho = 950 \text{ kgm}^{-3}$
- La capacité thermique massique  $c = 1780 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  a été mesurée au LEMTA par  $\mu$ DSC. Compte tenu de la précision de cet équipement ( $\pm 2\%$ ), il a été vérifié que cette valeur reste inchangée même si la mesure est faite pour une éprouvette très déformée ( $\varepsilon_{11}^M \square 2$ ).
- La conductivité thermique  $k = 0,473 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a été obtenue à partir de la diffusivité thermique ( $D = \frac{k}{\rho c}$ ) qui a été mesurée au LEMTA par la méthode « flash ».
- $V_1(x_1, t)$  et  $T(x_1, t)$  sont respectivement la composante longitudinale de la vitesse et de la température moyennées sur une section. Ces grandeurs sont obtenues par corrélation d'images 3D et grâce à une caméra IR (Flir-SC7000).
- Le terme  $q_{\text{heat\_loss}}$  apparaît lors de la réduction 1D du problème. Ce terme correspond aux pertes convectives selon les directions transverses de l'éprouvette. La constante de temps associée aux échanges convectifs peut être évaluée en faisant un simple bilan thermique ; on trouve  $\tau = \frac{\rho c e}{4h} \approx 400 \text{ s}$ , avec  $e = 6 \text{ mm}$  : épaisseur (ou largeur) de l'éprouvette et  $h = 6,5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  : coefficient d'échange (convection naturelle sans rayonnement). Cette constante de temps est grande devant la durée des essais et très supérieure aux temps caractéristiques associés aux différents régimes qui pourront être observé sur la courbe représentant l'évolution des  $THS$ . En conséquence,  $q_{\text{heat\_loss}}$  a été négligée dans le processus de reconstruction, ce qui conduit logiquement à une surestimation des  $THS$ . Pour estimer l'ordre de grandeur du biais résultant, des simulations ont été réalisées par la méthode des éléments finis (Thèse d'Yves Meshaka [Meshaka (2002)]). L'influence de la convection sur la température de surface des éprouvettes a été étudiée en comparant les cas  $h = 10 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  et  $h = 0$ . Cela a permis de vérifier que la prise en compte de la convection introduisait un écart sur les valeurs des  $THS$  qui reste limité, inférieur à l'incertitude provenant essentiellement du bruit numérique et du bruit sur la mesure de température.

On notera que le second terme du premier membre de l'Équation 12 rend compte du phénomène d'advection. Physiquement, l'advection correspond au transport de la chaleur qui résulte du mouvement des particules du milieu à la vitesse locale  $V_1$ . Ce phénomène est généralement négligé. Sa prise en compte

est un résultat important qui a pu être obtenu dans le cadre de la thèse de Jing Ye. Du point de vue métrologique, pour remonter au terme source par une méthode inverse, il est indispensable que les élévations de température soient très significativement supérieures au bruit de mesure. Pour ce faire, il est nécessaire de procéder à des essais à « vitesse rapide ». La caméra est alors montée sur un pied motorisé asservi de sorte que la vitesse au centre de l'éprouvette soit nulle. Cependant les vitesses dans les épaules de striction peuvent prendre des valeurs importantes. Si le transport advectif avait été négligé dans le modèle de reconstruction, les sources obtenues par l'approche inverse auraient été surestimées. Le biais qui en résulterait a pu être quantifié.

Les résultats de la reconstruction sont illustrés sur la Figure 80 pour un essai réalisé à vitesse de déformation constante ( $\dot{\epsilon}_{11}^M = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Sur la Figure 81 nous comparons les résultats de la procédure de reconstruction dans le cas où l'advection est prise en compte (modèle ADM : Advection Diffusion Model) et dans le cas où elle est négligée (modèle DM : Diffusion Model). Il apparaît clairement que la prise en compte de l'advection est indispensable pour reconstruire les sources dans les épaules de striction où, comme cela a été mentionné, les vitesses  $V_I$  deviennent importantes.

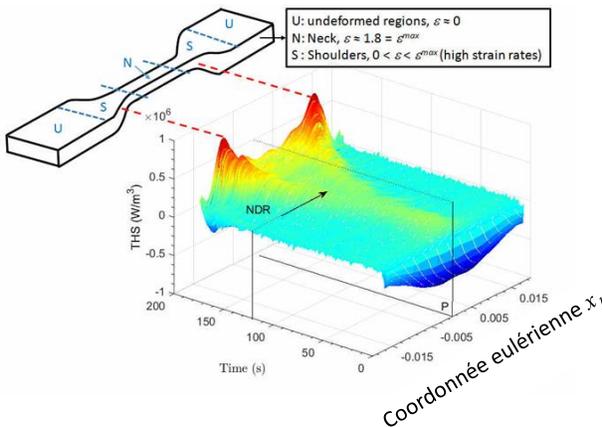


Figure 80 Évolution spatio-temporelle de l'activité thermique caractérisée par le terme source  $THS(x_1, t)$ . L'activité thermique est maximale à la fin de l'essai dans les épaules de striction où les vitesses sont également maximales [Ye (2016), voir Figure 68].

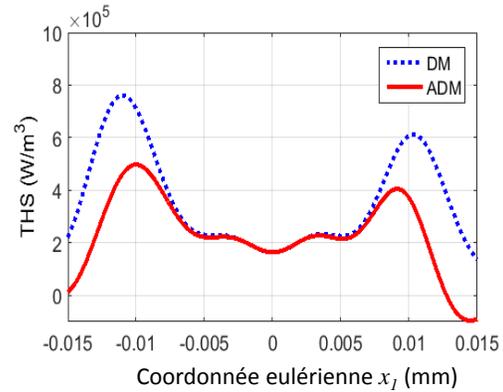


Figure 81 Profils de THS tracés pour  $\epsilon_{11}^M = 1,8$  et pour un essai réalisé à  $\dot{\epsilon}_{11}^M = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Contrairement au modèle ADM (Advection Diffusion Model), le modèle le modèle DM (Diffusion model) néglige l'advection. Le biais résultant est important dans les épaules de striction [Ye (2018)].

## 6.2 Analyse des résultats pour la mesure des THS

### 6.2.1 Mesures au centre de la zone de striction

Sur la Figure 82, nous montrons les évolutions des THS mesurées au centre de la zone de striction pour quatre essais réalisés à des vitesses de déformation imposées grâce au dispositif vidéo-traction®:  $\dot{\epsilon}_{11}^M = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}_{11}^M = 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}_{11}^M = 3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\epsilon}_{11}^M = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (vitesses de déformation au

centre de la zone de striction). Par ailleurs les vitesses de déformation ont été mesurées de façon précise par corrélation d'images et nous avons constaté que leur valeur au centre de l'éprouvette pouvait différer significativement de la consigne ; jusqu'à 20% d'écart a été observé. Dans la suite, pour analyser nos résultats, nous avons systématiquement retenu les valeurs de  $\dot{\varepsilon}_{11}^M$  mesurées par corrélation d'images. Au début du test, les sources thermiques sont négatives car le comportement thermoélastique prédomine aux faibles déformations. Les courbes présentent ensuite des oscillations parasites entre  $\varepsilon_{11}^M = 0,1$  et  $\varepsilon_{11}^M = 0,3$ . Cet écueil est la conséquence de la difficulté à réguler en vitesse de déformation lorsque la rigidité de l'éprouvette change drastiquement au voisinage du point de striction. Dans le domaine plastique ( $\varepsilon_{11}^M > 0,1$ ), le comportement devient exothermique ( $THS > 0$ ). On peut alors montrer que les  $THS$  correspondent quasi-exclusivement à la dissipation thermique [Ye (2018), Delpueyo (2018)].

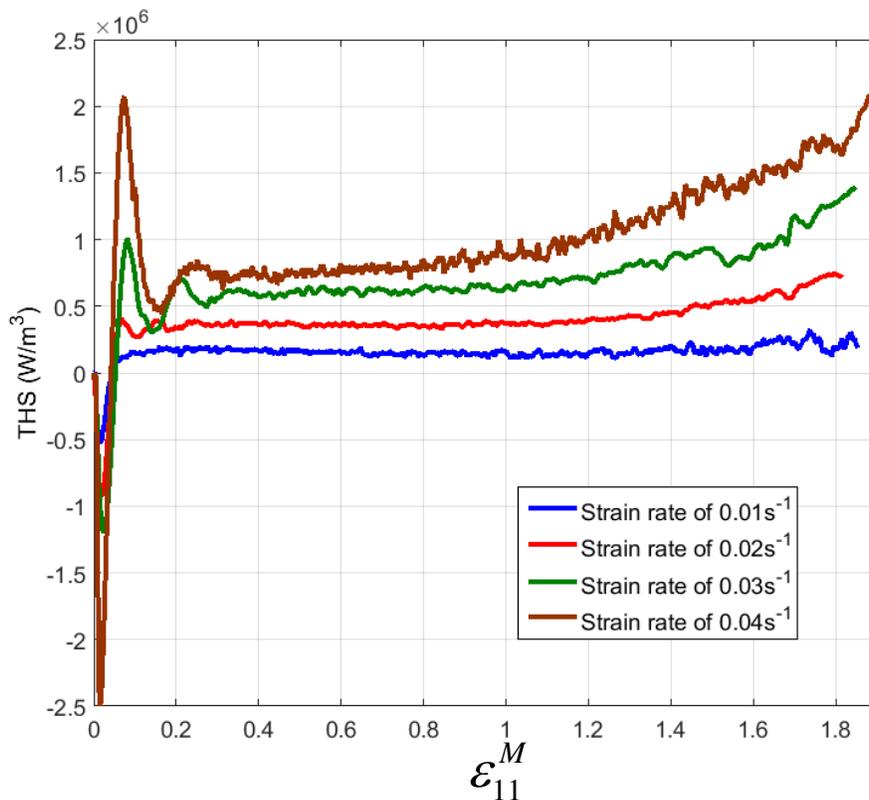


Figure 82 Évolutions des  $THS$  reconstruites au centre de la zone de striction pour quatre vitesses de déformation imposées différentes.

Sur la Figure 83, nous avons représenté l'évolution de la valeur des  $THS$  en fonction de  $\dot{\varepsilon}_{11}^M$ . Pour nos quatre essais, nous avons choisi des points correspondant aux niveaux de déformation :  $\varepsilon_{11}^M = 0,3$ ,  $\varepsilon_{11}^M = 1,2$ ,  $\varepsilon_{11}^M = 1,4$ ,  $\varepsilon_{11}^M = 1,6$  et  $\varepsilon_{11}^M = 1,8$ . Les vitesses de déformation indiquées en abscisse sont celles qui ont été mesurées avec précision grâce à la corrélation d'images. Dans les conditions dans lesquelles nos essais ont été réalisés, les résultats regroupés sur la Figure 83 montrent que, pour un niveau

de déformation donné, la dépendance des  $THS$  avec  $\dot{\epsilon}_{11}^M$  est approximativement linéaire. Les modèles linéaires associés à chaque niveau de déformation sont représentés en trait plein sur la figure. De façon synthétique, on donc peut écrire que:

$$THS = \sigma_{\epsilon}^{th} \dot{\epsilon}_{11}^M \quad \text{Équation 13}$$

La quantité  $\sigma_{\epsilon}^{th}$  a la dimension d'une contrainte et dépend de la déformation  $\epsilon_{11}^M$ , mais pas de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_{11}^M$ .

En multipliant par  $dt$  l'Équation 13, on obtient une relation dont les termes ont la dimension d'une densité volumique d'énergie ou d'une contrainte :

$$\delta q^{diss} = \sigma_{\epsilon}^{th} d\epsilon_{11}^M \quad \text{Équation 14}$$

$\delta q^{diss}$  correspond alors à l'incrément de chaleur volumique qui a été dissipée lorsque la déformation augmente de  $\epsilon_{11}^M$  à  $\epsilon_{11}^M + d\epsilon_{11}^M$ . L'Équation 14 peut alors s'interpréter de la façon suivante : A  $\epsilon_{11}^M$  fixée, la chaleur dissipée par unité de volume  $\delta q^{diss}$  en réponse à un incrément de déformation  $d\epsilon_{11}^M$  ne dépend pas de la vitesse de l'essai. D'un point de vue général, La dépendance des  $THS$  en  $\dot{\epsilon}_{11}^M$  plutôt qu'en  $(\dot{\epsilon}_{11}^M)^2$  évoque des phénomènes dissipatifs dû à des frottements de type « sec » plutôt que « visqueux ». Nous exploiterons cette remarque pour rechercher une interprétation physique à nos résultats.

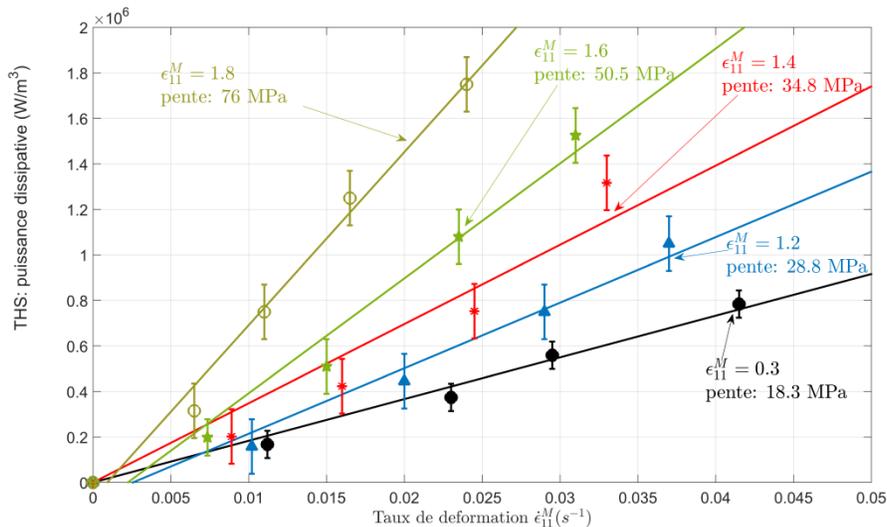


Figure 83 Étude de la dépendance des  $THS$  avec  $\dot{\epsilon}_{11}^M$ .

### 6.2.2 Mesures dans les épaules de striction

Nous avons voulu tester si l'approche linéaire pouvait permettre de prévoir par extrapolation la valeur des  $THS$  dans les épaules de striction où les taux de déformations peuvent prendre des valeurs significativement élevées (Figure 68). Pour ce faire, nous avons relevé les  $THS$  reconstruites dans les épaules au cours des essais les plus rapides : à  $\dot{\epsilon}_{11}^M = 0,03 \text{ s}^{-1}$  et à  $\dot{\epsilon}_{11}^M = 0,04 \text{ s}^{-1}$ . Les taux de déformation dans les épaules sont alors supérieurs à  $\dot{\epsilon}_{11} = 0,06 \text{ s}^{-1}$ , ce qui est significativement au-delà de la gamme de valeurs pour laquelle les modèles linéaires représentés sur la Figure 83 ont été calés. Par ailleurs, nos mesures de corrélation d'images indiquent qu'à mi-distance des épaules de striction, où le taux de déformation est maximal, la déformation vaut :  $\epsilon_{11} = 1,3$ . En prenant uniquement les points au centre du neck, nous avons calculé la valeur de  $\sigma_{\epsilon}^{th}$  pour  $\epsilon_{11}^M = 1,3$ , on obtient  $32,9 \text{ MPa}$  (voir Figure 84). Sans surprise, cette valeur est comprise entre celles correspondant à  $\epsilon_{11}^M = 1,2$  ( $28,8 \text{ MPa}$ ) et à  $\epsilon_{11}^M = 1,4$  ( $34,8 \text{ MPa}$ ) (voir Figure 83). Cependant, il est plus intéressant de noter qu'en extrapolant notre modèle linéaire, il est possible de prévoir avec un bon degré d'approximation les valeurs des  $THS$  dans les épaules de striction (points rouges sur la Figure 84) : l'erreur est inférieure à 10%.

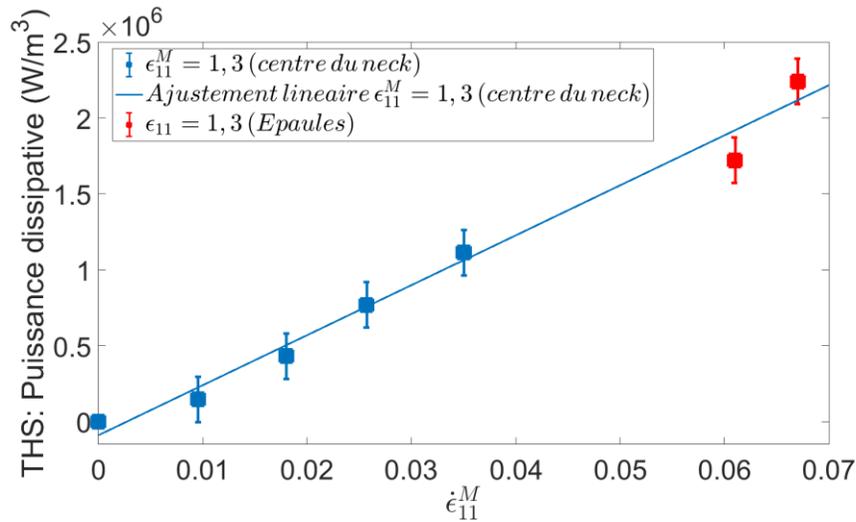


Figure 84 Extrapolation du modèle linéaire permettant de prévoir les valeurs des  $THS$  dans les épaules de striction.

Ce résultat confirme l'hypothèse que nous avons émise : pour un niveau de déformation donné, les sources thermiques ( $THS$ ) dépendent linéairement du taux de déformation (Équation 13). En remarquant que la dissipation thermique ( $THS$ ) est la conséquence des transformations subies par la microstructure dans le régime plastique, ce résultat confirme également les conclusions du chapitre 5 : l'évolution de la microstructure en tous points de l'éprouvette dépend exclusivement du niveau courant de la déformation et pas de la cinétique. A  $\epsilon_{11}$  fixée, la chaleur dissipée  $\delta q^{diss}$  en réponse à un incrément de déformation  $d\epsilon_{11}^M$  ne dépend pas de la vitesse de l'essai car la transformation microstructurale associée à  $d\epsilon_{11}$  ne

dépend pas de  $\dot{\varepsilon}_{11}$ . Il faut cependant remarquer que ces conclusions ne sont valables que dans la gamme relativement limitée de vitesses de déformation où nous avons travaillé. Par ailleurs, on remarquera que cette analyse n'aurait pas été possible si les *THS* n'avaient pas été calculées correctement dans les épaulements de striction, c'est à dire en prenant en compte le terme d'advection (voir Figure 81).

### 6.3 Interprétation des résultats

#### 6.3.1 Dissipation thermique et relaxation des contraintes

Dans la suite nous proposons quelques pistes permettant d'analyser la signification physique de la quantité  $\sigma_{\varepsilon}^{th}$  que nous avons mise en évidence grâce à des mesures thermiques et qui est homogène à une contrainte. Dans ce but, nous avons repris une série d'expériences de relaxation que nous avons réalisées antérieurement selon le protocole suivant. Un essai de traction monotone est interrompu pour un niveau de déformation au centre de l'éprouvette  $\varepsilon_{11}^M$  qui reste constant. On laisse par la suite relaxer la contrainte à déformation constante pendant un temps très long. Finalement, on note  $\sigma^{r,\infty}$  la valeur dont la contrainte a chuté. Sur la Figure 85, nous montrons les différentes courbes contrainte-temps utilisées pour mesurer les valeurs de  $\sigma^{r,\infty}$ . Chacune de ces courbes est associée à une valeur de  $\varepsilon_{11}^M$ , déformation pour laquelle l'essai a été interrompu, et qui reste donc constante pendant la mesure de  $\sigma^{r,\infty}$ . La procédure de détermination de  $\sigma^{r,\infty}$  est également illustrée de façon schématique pour  $\varepsilon_{11}^M = 1,5$  sur une courbe contrainte-déformation (Figure 86)

Sur la Figure 87, nous avons représenté l'évolution des deux quantités :

- $\sigma^{r,\infty}(\varepsilon_{11}^M)$ ,  $\varepsilon_{11}^M$  représente ici le niveau déformation maintenu constant pour lequel la contrainte de relaxation  $\sigma^{r,\infty}$  a été mesurée. Chaque point expérimental étant obtenu à partir d'un essai distinct.
- $\sigma_{\varepsilon}^{th}(\varepsilon_{11}^M)$ ,  $\varepsilon_{11}^M$  représente le niveau de déformation pour lequel  $\sigma_{\varepsilon}^{th}$  a été mesuré. La totalité de la courbe peut, en principe, être obtenue à partir d'un unique essai de traction monotone.

Il apparaît sur la Figure 87 que les courbes représentant les quantités  $\sigma^{r,\infty}(\varepsilon_{11}^M)$  et  $\sigma_{\varepsilon}^{th}(\varepsilon_{11}^M)$  sont quasi semblables, ce qui conduit à écrire :

$$\sigma^{r,\infty}(\varepsilon_{11}^M) = \sigma_{\varepsilon}^{th}(\varepsilon_{11}^M) \quad \text{Équation 15}$$

Selon nous, les conséquences de l'Équation 15 sont assez remarquables: En procédant à une simple série d'essais de traction-relaxation, il est possible d'estimer l'évolution de la chaleur volumique dissipée au cours d'un essai de traction monotone. La généralité de cette conclusion doit cependant être confirmée en réalisant des mesures pour d'autres matériaux.

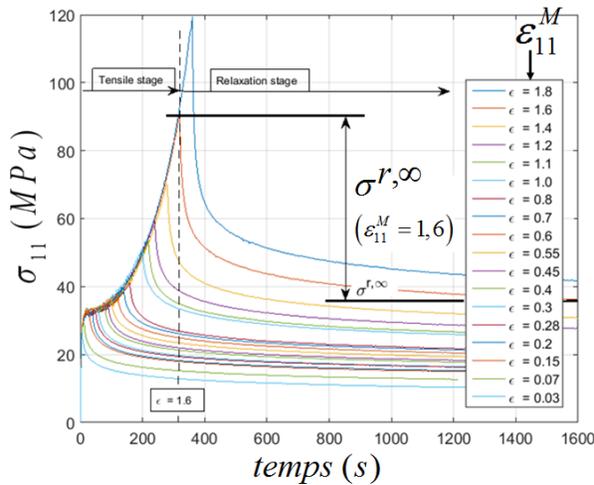


Figure 85 Série d'expériences correspondant au protocole suivant : traction monotone interrompue pour une valeur donnée de  $\epsilon_{11}^M$  suivi de la relaxation du matériau pendant un temps très long à  $\dot{\epsilon}_{11}^M = cte$ . La chute totale de la contrainte est notée  $\sigma^{r,\infty}$ .

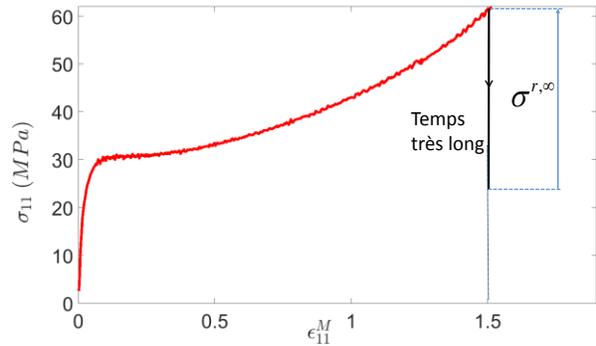


Figure 86 Procédure de détermination de  $\sigma^{r,\infty}$  sur une courbe contrainte déformation pour un essai interrompu pour  $\epsilon_{11}^M = 1,5$ .

Nous avons voulu analyser les résultats regroupés sur la Figure 87 en tenant compte des transformations de la microstructure qui ont été identifiées dans les chapitres précédents. En retenant la courbe qui possède le plus de points expérimentaux ( $\sigma^{r,\infty}$  pour  $\dot{\epsilon}_{11}^M = 0,005s^{-1}$ ), il apparaît que  $\sigma^{r,\infty}$  devient croissant autour  $\epsilon_{11}^M = 0,4$ . A partir de cette déformation, chaque point expérimental est situé au-dessus du précédent. En admettant la validité de l'Équation 15, on pourra conclure que l'activité thermique reste apparemment constante lorsque la morphologie lamellaire est préservée. Ensuite, au début de la destruction de la phase lamellaire ( $\epsilon_{11}^M = 0,4$ ), on observe le début de la phase de croissance de la dissipation thermique qui s'accroît progressivement lors de l'établissement graduel de la morphologie fibrillaire. Cela montre que la destruction de la structure lamellaire est assez logiquement associée à des phénomènes de friction interne. La croissance de l'activité thermique continue et devient intense lorsque la phase fibrillaire est établie. Lorsque la microstructure a été complètement fragmentée, les mécanismes de déformation font intervenir le glissement relatif des fibrilles (Figure 13), ce qui est susceptible des frottements solides qui serait responsable de l'échauffement.

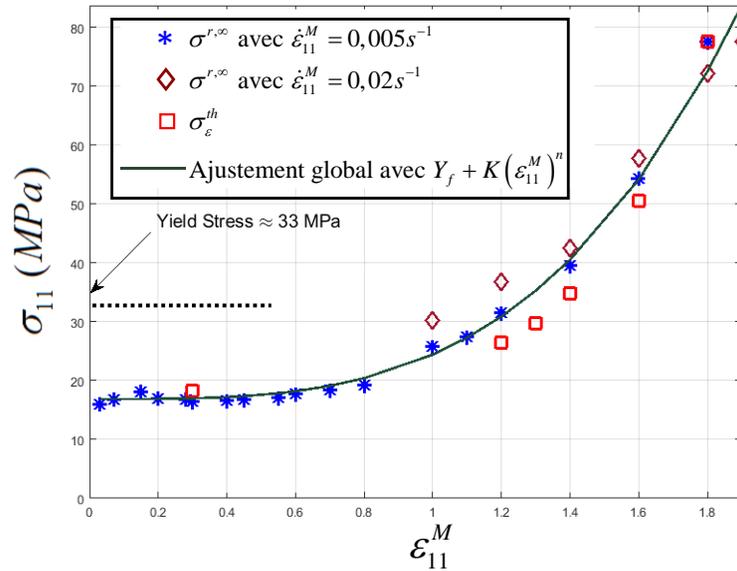


Figure 87 Comparaison entre les valeurs des contraintes 1)  $\sigma_{\epsilon}^{th}$  obtenue par des mesures thermiques réalisées au cours d'un essai de traction monotone et 2)  $\sigma^{r,\infty}$  obtenue pour des essais de relaxation à  $\dot{\epsilon}_{11}^M$  constant.

### 6.3.2 Conclusion

Les sources thermiques (*THS*) ont été obtenues grâce à une méthode inverse qui prend en compte le terme d'advection dans l'équation de la chaleur. L'analyse de l'évolution des *THS* a révélé que, pour un niveau de déformation donné, la chaleur dissipée en réponse à un incrément de déformation est indépendante de la vitesse de l'essai. Cela montre que :

- les phénomènes dissipatifs de nature « visqueuse » sont négligeables.
- La dissipation thermique résultant des transformations de la microstructure est indépendante de la cinétique de la déformation, au moins dans la gamme de vitesse de déformation où nous avons travaillé.

Par ailleurs, nous avons montré que l'évolution de la dissipation thermique qui advient au cours du développement de la plasticité pendant un essai de traction monotone pouvait être estimée en réalisant une série de « simples » essais de traction-relaxation non associés à des mesures thermiques.



## 7 Conclusion générale et perspectives

### 7.1 Conclusion du mémoire

En analysant l'ensemble des résultats qui sont regroupés dans ce mémoire, nous avons pu mettre en évidence les principales caractéristiques du développement de la plasticité au sein d'un PEHD étiré en traction. En premier lieu, grâce à des mesures obtenues à l'ambiante dans le VER central de l'éprouvette, nous avons montré que le processus de déformation plastique peut être décomposé en plusieurs étapes dont les spécificités ont été étudiées aux différentes échelles :

- 1) Pour des niveaux de déformation vraie compris entre le premier point de striction ( $\varepsilon_{11}^M \approx 0,1$ ) et une déformation critique  $\varepsilon_{11}^M = 0,4$ , la morphologie lamellaire est approximativement préservée. L'endommagement affecte principalement les régions où les lamelles sont orientées perpendiculairement par rapport à l'axe de traction, ce qui favorise la contraction latérale du matériau. L'augmentation de la déformation volumique demeure très limitée.
- 2) A partir de  $\varepsilon_{11}^M = 0,4$ , la fragmentation de la microstructure peut être observée à l'échelle nanométrique qui correspond aux lamelles individuelles, ainsi que pour des zones de taille micrométriques, occupant un volume significatif au sein des sphérolites. Les destructions de la morphologie lamellaire et de la superstructure sphérolitique ont commencé. Cela engendre des phénomènes de friction interne mis en évidence en mesurant une augmentation de l'activité thermique. Enchevêtrée au sein du réseau macromoléculaire, la microstructure s'étire selon la direction de l'écoulement de la matière. En conséquence, l'anisotropie du matériau se développe selon l'axe de traction, ce qui a pu être mis en évidence aux échelles micrométrique et nanométrique. Au niveau macroscopique, on peut observer une diminution du degré de contraction latérale associée à la déformation longitudinale. Il en résulte une forte augmentation de la déformation volumique. La fragmentation de la microstructure s'accompagne de la création de régions poreuses au sein du milieu.
- 3) Pour  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,5$ , le degré d'anisotropie micrométrique du matériau devient approximativement constant. Le réseau macromoléculaire est alors proche de son degré d'extensibilité maximale. A l'échelle micrométrique, la fragmentation de la microstructure est terminée alors que la fracturation des cristaux individuels cesse progressivement. On peut estimer que la morphologie fibrillaire est approximativement établie. Le principal micro-mécanisme de déformation du matériau correspond alors au glissement relatif des fibrilles, processus qui ne modifie pas l'anisotropie micrométrique du milieu. Au niveau macroscopique, le glissement relatif des fibrilles s'effectue sans déformation volumique mais engendre un fort auto-échauffement du polymère. Le seuil  $\varepsilon_{11}^M \approx 1,5$  marque également le début de la stabilisation de la striction qui apparaît alors comme une conséquence directe de la limitation en extensibilité du réseau macromoléculaire.

Sur la Figure 88, nous proposons une illustration synthétique de l'ensemble de nos résultats.

Par ailleurs, en faisant varier les conditions dans lesquelles les essais ont été réalisés, nous avons vérifié que les déformations critiques séparant les différentes étapes du processus de transformation de la microstructure ( $\epsilon_{11}^M = 0,4$  et  $\epsilon_{11}^M \approx 1,5$ ) sont approximativement indépendantes de la température et de la vitesse de l'essai.

Enfin, grâce à des mesures obtenues par « SAXS à balayage » et par corrélation d'images, nous avons montré que l'état de la microstructure des différents points matériels d'une éprouvette ne dépend que du niveau courant de la déformation locale, et pas du trajet de chargement particulier subi par le point considéré.

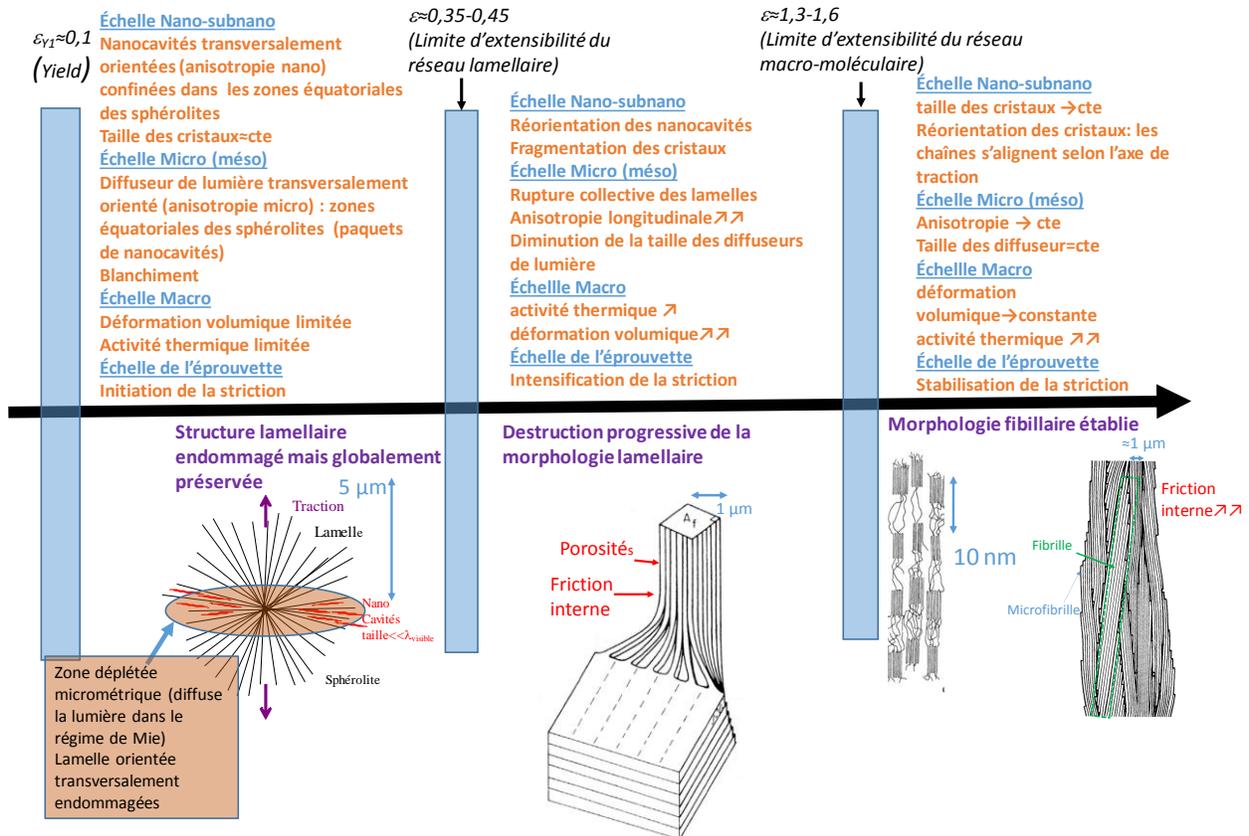


Figure 88 Synthèse des (micro-)mécanismes de déformation de notre PEHD à l'ambiante.

## 7.2 Perspectives et projet scientifique

### 7.2.1 Introduction

Au cours des 10 dernières années, en parallèle avec nos travaux sur les composites (voir Annexe 1), nous avons donc étudié les (micro-)mécanismes de déformation d'un même PEHD sollicité en traction. Même si nous estimons que cette obstination a pu s'avérer féconde, il apparaît à présent indispensable d'élargir notre champ d'étude. Une piste envisageable serait d'entreprendre l'étude « exhaustive » d'un autre PSC. Cela nous permettrait de « profiter » des compétences expérimentales et des procédures de traitement

des données que nous développons dans le cadre de l'étude du PEHD pour tester la régularité généralité des phénomènes observés sur de telles microstructures. Le polypropylène (PP) est un candidat intéressant. Ce matériau a des propriétés proches du PEHD, ce qui permettrait de faire une analyse comparative et nous fournirait donc un cadre bien défini pour interpréter nos résultats. Cependant l'étude générale des PSC est la thématique autour de laquelle s'articule les travaux de nombreuses équipes de recherche et nous ne pensons pas que cette stratégie serait suffisante pour nous permettre de nous inscrire dans une démarche véritablement originale. Aussi, depuis 2018, nous avons très significativement réorienté nos thématiques de recherche et nous avons commencé à développer deux nouveaux axes d'étude :

- Sur le court et le moyen terme, nous voudrions analyser en détail l'influence de la nature du chargement sur les (micro-)mécanismes de déformation qui interviennent au sein des PSC (paragraphe 7.2.2 dans la suite). L'analyse de la bibliographie montre que ce type d'étude reste encore largement inédit. Il s'agirait essentiellement d'étudier les effets de couplage qui peuvent intervenir lorsque le matériau est soumis à des chargements combinés. Ce travail est déjà initié de façon concrète grâce à une machine de traction-torsion qui a récemment été acquise par le LEMTA (investissement : 140 k€). Un stagiaire ingénieur a été recruté (mars 2019) pour commencer une première campagne d'essais. Pour ce travail, il est évident que des collaborations extérieures ponctuelles seront nécessaires, notamment pour la caractérisation de la microstructure (runs synchrotron etc). Cependant, le LEMTA dispose de l'essentiel des équipements nécessaires pour développer cet axe de recherche de façon autonome (machine d'essai, corrélation d'images 3D....)
- Sur le long terme, nous avons commencé à développer une thématique « de rupture » que nous pourrions intituler « Etude des vitrimères à précurseurs semi-cristallins : Comportement thermomécanique, caractérisation de matériaux bruts et renforcés » (voir descriptif scientifique paragraphe 7.2.3). Les vitrimères sont une nouvelle classe de matériaux polymères qui, inventés à l'ESPCI en 2011, commencent à peine à sortir des laboratoires de chimie. Cette activité s'inscrirait dans la prolongation de nos travaux sur les PSC mais ne peut être envisagée que dans le cadre d'une collaboration étroite avec des spécialistes du génie de la polymérisation. L'objectif pour ces derniers serait de développer les procédés permettant de produire ces matériaux en quantités significatives. Dans le cadre d'une collaboration avec le LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) à Nancy qui se charge de la synthèse des matériaux, nous avons déjà obtenu des financements à hauteur de 80 k€ pour amorcer cette thématique. Actuellement (juin 2019), un ingénieur contractuel travaille sur la mise au point de vitrimères à précurseur PSC via l'extrusion réactive au LRGP. La caractérisation de ces matériaux sera conduite au LEMTA.

## 7.2.2 Comportement rhéologique des polymères semi-cristallins soumis à des sollicitations mécanique complexes (moyen terme)

### 7.2.2.1 Descriptif

En conditions normales d'usage, les PSC sont soumis à des chargements mécaniques complexes (voir l'exemple de la Figure 89). Pourtant, dans la quasi-totalité des travaux publiés (voir Galeski pour une synthèse [Galeski(2003)]), les résultats et les conclusions ont été obtenus en réalisant des essais

mécaniques « classiques » pour lesquels une seule composante du tenseur des contraintes est non nulle: essais de traction, de torsion ou de compression etc. Cependant, certains travaux [Kitagawa(1990), Krempl(1990)] ont clairement montré qu'il est impossible de découpler les contraintes de traction (ou de compression) et de torsion (cisaillement) pour étudier la réponse en déformation d'un polymère. L'application d'une contrainte de torsion à un matériau soumis à un niveau de déformation longitudinale maintenu constant engendre une relaxation de la contrainte. Une déformation appliquée en cisaillement « offre » donc à la microstructure de nouveaux modes de réorganisation qui permettent d'«accommoder » la déformation longitudinale. Il est donc illusoire d'espérer analyser de façon globale la physique de la déformation d'un matériau polymère à partir d'essais découplés de traction et de torsion.

#### 7.2.2.2 Programme scientifique envisagé

Comme cela a déjà été mentionné, Le LEMTA a récemment acquis une machine d'essai MTS (investissement : 140 k€) permettant d'appliquer à une éprouvette cylindrique des sollicitations mécaniques combinées monotones ou cycliques de traction (ou de compression) et de torsion (voir Figure 90).



Figure 89 Cage cervicale en PEEK (marque Stryker, PSC), située entre deux vertèbres, cette prothèse est sollicitée en compression et en cisaillement.

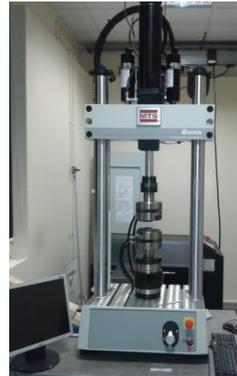


Figure 90 Machine de traction-torsion acquise par le LEMTA en 2017

Nous avons déjà pu réaliser certaines expériences préliminaires permettant de confirmer qu'il est impossible de découpler les réponses en traction et en torsion pour étudier le comportement élasto-visco-plastique d'un PSC (Figure 3). Pour analyser précisément ces phénomènes de façon quantitative, il faudra ensuite réaliser une large campagne de mesures pour laquelle les paramètres variables seront les deux composantes des contraintes et les vitesses de l'essai. Les résultats seront analysés dans le cadre théorique de la Thermomécanique des Processus Irréversibles (TPI), approche couramment utilisée dans notre équipe de recherche [Cunat(1991), Blaise(2016)]. Le but final sera de construire des lois de comportement élasto-visco-plastiques qui intégreront les effets du couplage « traction/torsion » pour les PSC. Dans un deuxième temps, nous voudrions étudier l'influence du trajet de chargement sur la microstructure du PSC déformé. On pourra d'abord réaliser des expériences d'IPSLT (voir paragraphe 3.4). A plus long terme, nous envisageons également de réaliser des expériences de diffractions des rayons X aux petits et aux grands angles ainsi que de la  $\mu$ tomographie X. L'objectif sera naturellement d'identifier et d'analyser les processus microstructuraux particuliers qui sont impliqués dans le phénomène de couplage traction-torsion. On disposera alors de données expérimentales qui pourraient permettre de modéliser ou

d'analyser la loi de comportement du matériau à partir d'approches type « micromécanique » pour lesquelles le détail des champs de contraintes et de déformations 3D est calculé au sein d'un VER dans lequel la microstructure réelle est prise en compte (milieu « non-homogène »). L'utilisation d'un solveur spectral tel que CRAFT, approche numérique déjà mise en œuvre par notre équipe [P4 et Annexe 1], pourrait s'avérer particulièrement utile pour mener à bien cet objectif. Ce travail de modélisation doit être considéré comme complémentaire de l'approche TPI dans laquelle le matériau est modélisé à partir d'un cadre thermodynamique qui prend en compte le détail de la microstructure et de ses transformations dans ses seules manifestations cinétiques sur un jeu de variables dites internes, non nécessairement explicitées.

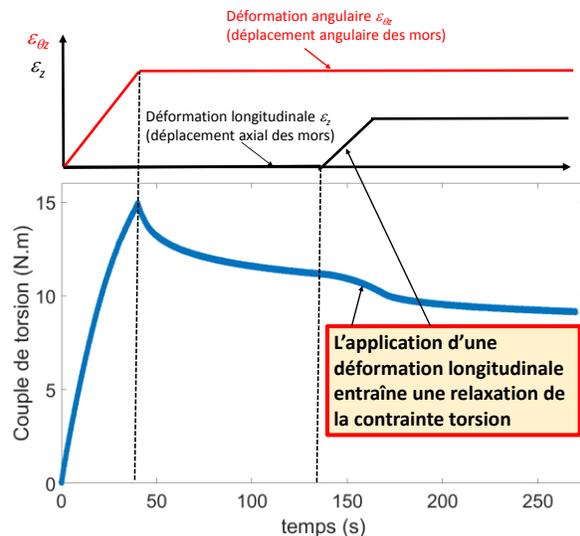
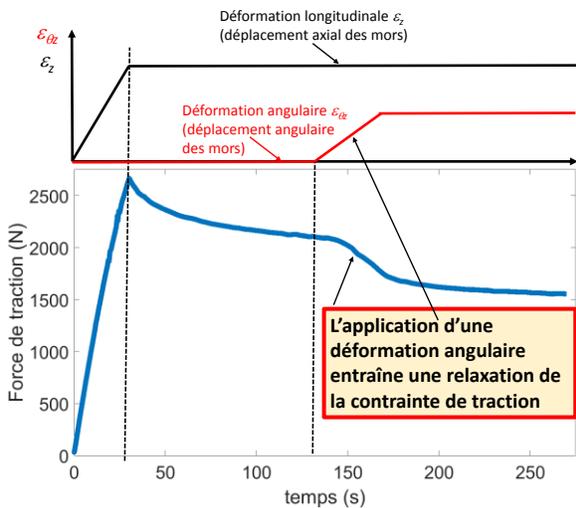


Figure 91 a) Couplage traction-torsion : relaxation de la contrainte de traction induite par l'application d'une déformation angulaire (expérience préparatoire réalisée au LEMTA sur un PA11).

Figure 91 b) Couplage traction-torsion : relaxation du couple de torsion induit par l'application d'une déformation longitudinale (expérience préparatoire réalisée au LEMTA sur un PA11).

### 7.2.3 Vitrimères à précurseurs semi-cristallins : Comportement thermomécanique, caractérisation de matériaux bruts et renforcés » (long terme)

#### 7.2.3.1 Contexte

Les vitrimères constituent une nouvelle classe de matériaux polymères qui ont pu être synthétisés pour la première fois en 2011 [Montarnal(2011)]. De nombreux spécialistes estiment que les vitrimères seront à moyen et long terme incontournables pour les industries des matériaux polymères et composites.

On pourra se rapporter par exemple à :

[http://idf.direccte.gouv.fr/sites/idf.direccte.gouv.fr/IMG/pdf/focus\\_mct\\_-\\_v2.pdf](http://idf.direccte.gouv.fr/sites/idf.direccte.gouv.fr/IMG/pdf/focus_mct_-_v2.pdf).

Les vitrimères sont obtenus au moyen d'une chimie destinée à « introduire » au sein d'un polymère existant des liaisons covalentes de réticulation qui sont considérées comme « mobiles » (Figure 92). Aux températures basses ces liaisons de réticulations sont « figées » et le matériau présente essentiellement les mêmes caractéristiques qu'un polymère analogue au polymère précurseur. Aux températures élevées, les liaisons « mobiles » de réticulations sont susceptibles de migrer au sein du matériau, permettant la

relaxation des contraintes. Le matériau devient alors malléable et présente des caractéristiques rhéologiques analogues à celles d'un verre fondu, ce qui justifie le terme « vitrimère ». En faisant varier le nombre de liaisons réversibles qui ont été « introduites » dans le matériau, il est possible de « contrôler » l'évolution des propriétés rhéologiques d'un polymère soumis à une élévation en température. Dans le cas d'un polymère TD (ThermoDur), on pourra obtenir des niveaux de viscosité suffisants pour permettre l'écoulement du matériau et donc son recyclage éventuel. Dans le cas d'un polymère TP (ThermoPlastique), la dégradation des propriétés mécaniques pourra être significativement réduite grâce à l'augmentation du degré de réticulation. Cette propriété est particulièrement intéressante dans le cas des PSC (qui appartiennent à la classe des thermoplastiques) pour lesquels les propriétés rhéologiques et mécaniques (modules, viscosité) s'effondrent très rapidement au voisinage de la température de fusion des cristaux ( $T_f$ ). Le polymère fondu se comporte alors comme un liquide de faible viscosité et s'écoule librement. Cette absence de comportement « intermédiaire » entre l'état solide et un état liquide de faible viscosité peut s'avérer très pénalisante pour mettre en forme ce type matériau.

Du fait de leur découverte récente, la caractérisation mécanique des vitrimères n'a été obtenue que de manière très imparfaite, grâce à des essais de tractions relativement simplistes (qualitatifs) ne fournissant que des observables macroscopiques non intrinsèques au matériau lui-même. Aucune caractérisation rhéologique réelle de ces matériaux n'existe, qui établisse correctement la relation entre contrainte locale et déformation locale tout en tentant d'en élucider les mécanismes microstructuraux.

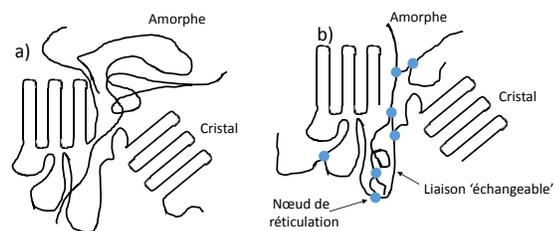


Figure 92 Représentation schématique d'un PSC et d'un PSC « vitrimérisé ».

### 7.2.3.2 Programme scientifique envisagé

#### **Phase 1 : Etude des vitrimères à base PSC renforcés**

La première étape de ce projet a commencé au printemps 2019. Il s'agit de mettre au point un procédé permettant une production en continu à l'échelle pilote de vitrimères à précurseurs PSC via l'extrusion réactive. Cette tâche incombe essentiellement au LRGP mais nous sommes fortement associés : rédaction de projets pour obtenir les financements, participation aux expériences etc. Les premiers vitrimères qui ont été produits par le LRGP ont le PBT (poly(téréphtalate) de Butylène) pour précurseur. Ensuite, une procédure originale sera développée pour mettre au point un vitrimère à base de PET (poly(téréphtalate) d'éthylène) qui est un PSC de toute autre importance sur le plan industriel.

Nous aurons dans un deuxième temps comme objectif d'étudier le détail des propriétés thermomécaniques des matériaux obtenus. On s'intéressera en premier lieu aux propriétés viscoélastiques qui permettent de mettre en évidence directement le comportement « spécifique vitrimère ». Il s'agit d'observer 1) une relaxation complète des contraintes en fluage lorsque le niveau de température est suffisant pour activer les liaisons « mobiles » et 2) un plateau « caoutchoutique » (voir

Figure 93) pour le module conservatif après  $T_f$  (température de fusion des cristaux). Pour réaliser ces expériences, nous allons bientôt acquérir un « analyseur mécanique dynamique » (DMA : Dynamical Mechanical Analysis) permettant de faire de la spectrométrie mécanique à balayage température ou fréquence ainsi que des expériences de fluages/relaxation à hautes températures sur des matériaux « pâteux ». Le financement de cet équipement ( $\approx 113$  k€ HT) a été acquis grâce aux projets que nous avons rédigés.

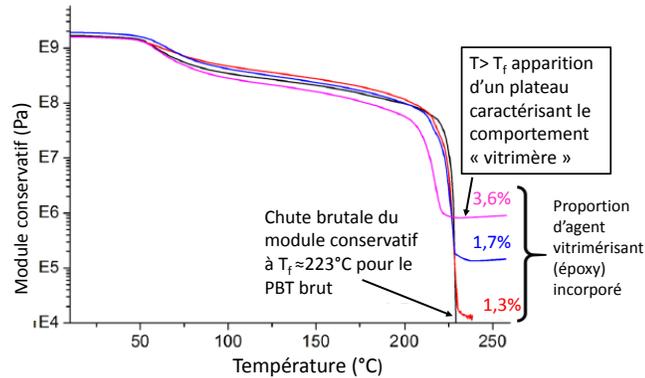


Figure 93 Analyse mécanique Dynamique (DMA) : évolution module conservatif versus température pour le PBT brut et des PBT à degré de vitrification contrôlé, adapté de Demongeot et al. [Demongeot (2017)].

Pour la caractérisation mécanique plus classique, plusieurs types de chargement seront mis en œuvre : essais de traction réalisés pour des températures variables, sollicitations combinées traction-torsion etc. Chaque essai sera couplé à des mesures de champs cinématiques voire thermiques. Grâce à des procédures déjà existantes reposant sur des mesures de corrélation d'images, on mesurera le seuil de stabilisation de la striction du matériau qui dépend directement du degré de réticulation du polymère [P1, P8, Séguéla(2007)]. L'évolution de la microstructure sera dans un premier temps obtenue par des mesures IPSLT (voir paragraphe 3.4). Parallèlement, des « proposals » seront rédigés pour avoir accès à des expériences sur synchrotron de  $\mu$ tomographie X et de diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles. Les résultats seront systématiquement comparés à ceux i) déjà existant pour le PBT (ou PET) brut et ii) ceux obtenus pour ces mêmes matériaux resolidifiés après avoir subi exactement les mêmes sollicitations thermiques que celles imposées lors de la vitrification.

## Phase 2 : Etude de composites à matrices à vitrimère dont les précurseurs sont des PSC

Si nous arrivons à développer un degré d'expertise suffisant dans la connaissance des caractéristiques thermomécaniques de vitrimères « brut », une prolongation à long terme pour notre travail pourrait être d'étudier les propriétés de composites dont la matrice serait constituée de matériaux vitrimères. L'intérêt de tels matériaux a déjà été mis en évidence, notamment en termes de soudabilité. La soudabilité provient de la possibilité d'activer thermiquement la « migration » de liaisons covalentes entre les deux pièces composites à souder [Chabert(2016)]. En nous basant sur nos travaux antérieurs (thèse Zakariya Boufaïda), nous pourrions étudier les propriétés spécifiques d'adhésion entre des renforts fibreux et une matrice constituée d'un polymère vitrifié. Il s'agit d'un domaine d'étude parfaitement vierge bien qu'absolument nécessaire avant de pouvoir envisager de développer des composites à matrice vitrimère

sur une grande échelle. La principale difficulté pour ce travail serait le choix du partenaire industriel qui serait chargé de la synthèse des composites.

## Références Bibliographiques du manuscrit

### A

- Addiego, F., Dahoun, A., G'Sell, C., & Hiver, J. M. (2006). Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene. *Polymer*, 47(12), 4387-4399.
- Andrews, J. M., & Ward, I. M. (1970). The cold-drawing of high density polyethylene. *Journal of materials science*, 5(5), 411-417

### B

- Beijer, J. G. J., & Spoormaker, J. L. (2000). Modelling of creep behaviour in injection-moulded PEHD. *Polymer*, 41(14), 5443-5449.
- Blaise, A., Baravian, C., André, S., Dillet, J., Michot, L. J., & Mokso, R. (2010). Investigation of the mesostructure of a mechanically deformed PEHD by synchrotron microtomography. *Macromolecules*, 43(19), 8143-8152.
- Blaise, A., Baravian, C., Dillet, J., Michot, L. J., & André, S. (2012). Characterization of the mesostructure of PEHD under "in situ" uniaxial tensile test by incoherent polarized steady-light transport. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50(5), 328-337.
- Blaise, A., André, S., Delobelle, P., Meshaka, Y., & Cunat, C. (2016). Advantages of a 3-parameter reduced constitutive model for the measurement of polymers elastic modulus using tensile tests. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 20(4), 553-577.
- Butler, M. F., Donald, A. M., Bras, W., Mant, G. R., Derbyshire, G. E., & Ryan, A. J. (1995). A real-time simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene. *Macromolecules*, 28(19), 6383-6393.
- Butler, M. F., Donald, A. M., & Ryan, A. J. (1997). Time resolved simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: 1. Cold drawing of ethylene- $\alpha$ -olefin copolymers. *Polymer*, 38(22), 5521-5538.
- Butler, M. F., Donald, A. M., & Ryan, A. J. (1998). Time resolved simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation—II. Cold drawing of linear polyethylene. *Polymer*, 39(1), 39-52.

### C

- Callister, W.D., (2011), *Materials science and engineering*, 9<sup>th</sup> edition, Wiley.
- Castagnet, S., Girault, S., Gacougnolle, J. L., & Dang, P. (2000). Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies. *Polymer*, 41(20), 7523-7530.

Chabert, E., Vial, J., Cauchois, J. P., Mihaluta, M., & Tournilhac, F. (2016). Multiple welding of long fiber epoxy vitrimer composites. *Soft Matter*, 12(21), 4838-4845.

Chylek, P.; Videen, G.; Geldart, D. J. W.; Dobbie, J. S.; Tso, H. C. W. In *Light Scattering by Non Spherical particles*, Mishchenko, M. I; Hovenier, J. W; Travis L. D., Eds, (2000) Academic Press, chap 9, 273-308.

Crist, B., & Metaxas, C. (2004). Neck propagation in polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(11), 2081-2091.

Cunat, C. (1991). A thermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non-linear processes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131, 196-199.

## D

Delpueyo, D., Balandraud, X., & Grédiac, M. (2016). Calorimetric signature of the Portevin–Le Chatelier effect in an aluminum alloy from infrared thermography measurements and heat source reconstruction. *Materials Science and Engineering: A*, 651, 135-145.

Demongeot, A., Groote, R., Goossens, H., Hoeks, T., Tournilhac, F., & Leibler, L. (2017). Cross-Linking of Poly (butylene terephthalate) by Reactive Extrusion Using Zn (II) Epoxy-Vitrimer Chemistry. *Macromolecules*, 50(16), 6117-6127.

Dillet, J., Baravian, C., Caton, F., & Parker, A. (2006). Size determination by use of two-dimensional Mueller matrices backscattered by optically thick random media. *Applied optics*, 45(19), 4669-4678.

## F

Feijoo, J. L., Sanchez, J. J., & Muller, A. J. (1997). The phenomenon of double yielding in oriented high density polyethylene films. *Journal of materials science letters*, 16(21), 1721-1724.

## G

Galeski, A., Argon, A. S., & Cohen, R. E. (1988). Changes in the morphology of bulk spherulitic nylon 6 due to plastic deformation. *Macromolecules*, 21(9), 2761-2770.

Galeski, A. (2003). Strength and toughness of crystalline polymer systems. *Progress in Polymer Science*, 28(12), 1643-1699.

Gaucher-Miri, V., François, P., & Séguéla, R. (1996). On the mechanisms of initiation and propagation of plastic instability in polyethylene under tensile drawing. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34(6), 1113-1125.

G'sell, C., Aly-Helal, N. A., & Jonas, J. J. (1983). Effect of stress triaxiality on neck propagation during the tensile stretching of solid polymers. *Journal of Materials Science*, 18(6), 1731-1742.

G'sell et Haudin, *Introduction à la mécanique des polymères*, Editeur INPL, 1995.

G'sell, C., Hiver, J. M., & Dahoun, A. (2002). Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *International Journal of solids and structures*, 39(13-14), 3857-3872.

## H

Haudin, J. M., & Billon, N. (1992). Solidification of semi-crystalline polymers during melt processing. In *Solidification Processes in Polymers* (pp. 132-137). Steinkopff.

Haward, R. N. (1993). Strain hardening of thermoplastics. *Macromolecules*, 26(22), 5860-5869.

Haward, R. N. (2007). Strain hardening of high density polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(9), 1090-1099.

Hippler, T., Jiang, S., & Strobl, G. (2005). Block formation during polymer crystallization. *Macromolecules*, 38(22), 9396-9397.

Hiss, R., Hobeika, S., Lynn, C., & Strobl, G. (1999). Network stretching, slip processes, and fragmentation of crystallites during uniaxial drawing of polyethylene and related copolymers. A comparative study. *Macromolecules*, 32(13), 4390-4403.

Hobeika, S., Men, Y., & Strobl, G. (2000). Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly (ethylene-co-vinyl acetate). *Macromolecules*, 33(5), 1827-1833.

Hughes, D. J., Mahendrasingam, A., Oatway, W. B., Heeley, E. L., Martin, C., & Fuller, W. (1997). A simultaneous SAXS/WAXS and stress-strain study of polyethylene deformation at high strain rates. *Polymer*, 38(26), 6427-6430.

Humbert, S., Lame, O., & Vigier, G. (2009). Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity?. *Polymer*, 50(15), 3755-3761.

## J

Jiang, Z., Tang, Y., Rieger, J., Enderle, H. F., Lilge, D., Roth, S. V., ... & Men, Y. (2009). Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small-and wide-angle X-ray scattering studies. *Polymer*, 50(16), 4101-4111.

Johnsen, J., Grytten, F., Hopperstad, O. S., & Clausen, A. H. (2017). Influence of strain rate and temperature on the mechanical behaviour of rubber-modified polypropylene and cross-linked polyethylene. *Mechanics of Materials*, 114, 40-56.12

## K

Kitagawa, M., & Takagi, H. (1990). Nonlinear constitutive equation of polypropylene under combined tension and torsion. *Journal of Materials Science*, 25(6), 2869-2872.

Kolokolova, L., & Gustafson, B. Å. (2001). Scattering by inhomogeneous particles: microwave analog experiments and comparison to effective medium theories. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 70(4-6), 611-625.

Krempl, E., & Bordonaro, C. M. (1998). Non-proportional loading of nylon 66 at room temperature. *International Journal of Plasticity*, 14(1-3), 245-258.

Krumova, M., Henning, S., & Michler, G. H. (2006). Chevron morphology in deformed semicrystalline polymers. *Philosophical Magazine*, 86(12), 1689-1712.

## L

Laiarinandrasana, L., Morgeneuer, T. F., Proudhon, H., & Regrain, C. (2010). Damage of semicrystalline polyamide 6 assessed by 3D X-ray tomography: From microstructural evolution to constitutive modeling. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(13), 1516-1525.

Laiarinandrasana, L., Morgeneuer, T. F., Proudhon, H., N'guyen, F., & Maire, E. (2012). Effect of multiaxial stress state on morphology and spatial distribution of voids in deformed semicrystalline polymer assessed by x-ray tomography. *Macromolecules*, 45(11), 4658-4668.

Loos, J., Thüne, P. C., Niemantsverdriet, J. W., & Lemstra, P. J. (1999). Polymerization and crystallization of polyethylene on a flat model catalyst. *Macromolecules*, 32(26), 8910-8913.

Lucas, J. C., Failla, M. D., Smith, F. L., Mandelkern, L., & Peacock, A. J. (1995). The double yield in the tensile deformation of the polyethylenes. *Polymer Engineering & Science*, 35(13), 1117-1123.

Lv, R., Xu, W., Na, B., Zhang, Q., & Fu, Q. (2008). Large tensile deformation behavior of oriented high-density polyethylene: A correlation between cavitation and lamellar fragmentation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(12), 1202-1206.

Lv, Y., Lin, Y., Chen, F., Li, F., Shangguan, Y., & Zheng, Q. (2015). Chain entanglement and molecular dynamics of solution-cast PMMA/SMA blend films affected by hydrogen bonding between casting solvents and polymer chains. *RSC Advances*, 5(56), 44800-44811.

## M

Men, Y., Rieger, J., & Homeyer, J. (2004). Synchrotron ultrasmall-angle X-ray scattering studies on tensile deformation of poly (1-butene). *Macromolecules*, 37(25), 9481-9488.

Meshaka, Y. Couplage thermomécanique et approche non entière de l'irréversibilité en viscoélasticité, thèse de doctorat LEMTA-INPL.

Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F., & Leibler, L. (2011). Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, 334(6058), 965-968.

Morgeneuer, T. F., Proudhon, H., Cloetens, P., Ludwig, W., Roirand, Q., Laiarinandrasana, L., & Maire, E. (2014). Nanovoid morphology and distribution in deformed PEHD studied by magnified synchrotron radiation holotomography. *Polymer*, 55(25), 6439-6443.

Moumini, N., & Baravian, C. (2009). Incoherent light transport in anisotropic media: Form factor influence for oriented prolate ellipsoids. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(14-16), 1545-1565.

## P

Patlazhan, S., & Remond, Y. (2012). Structural mechanics of semicrystalline polymers prior to the yield point: a review. *Journal of Materials Science*, 47(19), 6749-6767.

Pawlak, A., & Galeski, A. (2005). Plastic deformation of crystalline polymers: the role of cavitation and crystal plasticity, 38(23), 9688-9697.

Pawlak, A. (2007). Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene. *Polymer*, 48(5), 1397-1409.

Pawlak, A., & Galeski, A. (2008). Cavitation during tensile deformation of polypropylene. *Macromolecules*, 41(8), 2839-2851.

Pawlak, A. (2012). Cavitation during deformation of polymers on the example of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(6), 4177-4187.

Pawlak, A., Galeski, A., & Rozanski, A. (2014). Cavitation during deformation of semicrystalline polymers. *Progress in polymer science*, 39(5), 921-958.

Peterlin, A. (1975). Plastic deformation of polymers with fibrous structure. *Colloid and Polymer Science*, 253(10), 809-823.

Peterlin, A. (1987). Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers. *Colloid and polymer science*, 265(5), 357-382.

Polt, G., Spieckermann, F., Wilhelm, H., Kerber, M. B., Schafner, E., Bernstorff, S., & Zehetbauer, M. (2013). The role of dislocations in  $\gamma$ -iPP under plastic deformation investigated by X-ray line profile analysis. *Mechanics of Materials*, 67, 126-132.

Ponçot, M., Addiego, F., & Dahoun, A. (2013). True intrinsic mechanical behaviour of semi-crystalline and amorphous polymers: influences of volume deformation and cavities shape. *International Journal of Plasticity*, 40, 126-139.

## R

Rozanski, A., Galeski, A., & Debowska, M. (2010). Initiation of cavitation of polypropylene during tensile drawing. *Macromolecules*, 44(1), 20-28.

Rozanski, A., & Galeski, A. (2012). Modification of amorphous phase of semicrystalline polymers. *Polimery*, 57(6).

Russell, K. E., Hunter, B. K., & Heyding, R. D. (1997). Monoclinic polyethylene revisited. *Polymer*, 38(6), 1409-1414.

## S

Salvo, L., Cloetens, P., Maire, E., Zabler, S., Blandin, J. J., Buffière, J. Y., ... & Josserond, C. (2003). X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science. *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms*, 200, 273-286.

Schneider, K. (2010). Investigation of structural changes in semi-crystalline polymers during deformation by synchrotron X-ray scattering. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(14), 1574-1586.

Schrauwen, B. A., Janssen, R. P., Govaert, L. E., & Meijer, H. E. (2004). Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers. *Macromolecules*, 37(16), 6069-6078.

Sedighiamiri, A., Govaert, L. E., & Van Dommelen, J. A. W. (2011). Micromechanical modeling of the deformation kinetics of semicrystalline polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(18), 1297-1310.

Seguela, R., & Rietsch, F. (1990). Double yield point in polyethylene under tensile loading. *Journal of materials science letters*, 9(1), 46-47.

Seguela, R., & Darras, O. (1994). Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading. *Journal of Materials science*, 29(20), 5342-5352.

Séguéla, R. (2007). On the Natural Draw Ratio of Semi-Crystalline Polymers: Review of the Mechanical, Physical and Molecular Aspects. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(3), 235-244.

Stein, R. S., & Prud'Homme, R. (1971). Origin of polyethylene transparency. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 9(8), 595-598.

Strobl, G. (2006). Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme. *Progress in polymer science*, 31(4), 398-442.

Strobl, G. (2009). Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers. *Reviews of modern physics*, 81(3), 1287.

Svensson, T., & Shen, Z. (2010). Laser spectroscopy of gas confined in nanoporous materials. *Applied Physics Letters*, 96(2), 021107.

## T

Tang, Y., Jiang, Z., Men, Y., An, L., Enderle, H. F., Lilge, D., & Rieger, J. (2007). Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study. *Polymer*, 48(17), 5125-5132.

Tarin, P. M., & Thomas, E. L. (1979). The role of inter-and intra-links in the transformation of folded chain lamellae into microfibrils. *Polymer Engineering & Science*, 19(14), 1017-1022.

Teixeira-Pinto, J., Nadot-Martin, C., Touchard, F., Gueguen, M., & Castagnet, S. (2016). Towards the size estimation of a representative elementary domain in semi-crystalline polymers. *Mechanics of Materials*, 95, 116-124

## V

Van de Hulst, H.C.; (1981). *Light Scattering by Small Particles*; Dover Publications.

Vickers, M. E., & Fischer, H. (1995). Real-time in situ X-ray diffraction study of polyethylene deformation. *Polymer*, 36(13), 2667-2670.

Vincent, P. I. (1960). The necking and cold-drawing of rigid plastics. *Polymer*, 1, 7-19.

Voshchinnikov, N. V., Il'in, V. B., & Henning, T. (2005). Modelling the optical properties of composite and porous interstellar grains. *Astronomy & Astrophysics*, 429(2), 371-381.

Voshchinnikov, N. V., Videen, G., & Henning, T. (2007). Effective medium theories for irregular fluffy structures: aggregation of small particles. *Applied Optics*, 46(19), 4065-4072.

## W

Ward, I.M. (1971) *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley-Interscience: Toronto.

Wang, L., Kamal, M. R., & Rey, A. D. (2001). Light transmission and haze of polyethylene blown thin films. *Polymer Engineering & Science*, 41(2), 358-372.

Weynant, E., Haudin, J. M., & G'sell, C. (1980). In situ observation of the spherulite deformation in polybutene-1 (Modification I). *Journal of Materials Science*, 15(11), 2677-2692.

## X

Xiong, B., Lame, O., Chenal, J. M., Rochas, C., & Seguela, R. (2016). On the strain-induced fibrillar microstructure of polyethylene: Influence of chemical structure, initial morphology and draw temperature. *Express Polymer Letters*, 10(4), 311.

Xiong, B., Lame, O., Chenal, J. M., Rochas, C., Seguela, R., & Vigier, G. (2013). In-situ SAXS study and modeling of the cavitation/crystal-shear competition in semi-crystalline polymers: Influence of temperature and microstructure in polyethylene. *Polymer*, 54(20), 5408-5418.

## Y

Yamashita, T., & Nabeshima, Y. (2000). A study of the microscopic plastic deformation process in poly (methylmethacrylate)/acrylic impact modifier compounds by means of small angle X-ray scattering. *Polymer*, 41(16), 6067-6079.

## Z

Zhang, X., Schneider, K., Liu, G., Chen, J., Brüning, K., Wang, D., & Stamm, M. (2012). Deformation-mediated superstructures and cavitation of poly (L-lactide): In-situ small-angle X-ray scattering study. *Polymer*, 53(2), 648-656.

## Annexes

### Annexe 1. Quelques éléments relatifs à la thématique de recherche : « Étude des mécanismes de déformation et d'endommagement dans les composites »

#### Introduction

Dans la liste de mes travaux, six articles publiés dans des revues internationales sont relatifs à l'étude des composites : trois ont été écrits le cadre de ma propre thèse au LSGS (maintenant IJL) [P12, P13, P14], un article a été écrit au LEMTA mais portait sur ma thèse [P11], enfin, deux articles sont associés à la thèse de Zakariya Boufaïda que j'ai co-encadrée au LEMTA [P4, P7].

Je ne décrirai ici que des résultats obtenus au LEMTA, donc pendant la thèse de Zakariya Boufaïda qui était relative à l'étude des mécanismes de déformation et d'endommagement pour un composite taffetas verre/matrice acrylique. Ce travail s'inscrivait dans le cadre du projet financé par la région Lorraine (maintenant « Grand Est ») « Résines Idéales » réalisé en collaboration entre le LEMTA, le LMOPS (Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Système à Metz), le LRGP (Laboratoire Génie des Réactions et des Procédés à Nancy), le Pôle de Plasturgie de l'Est (actuellement Institut de Soudure à Saint Avold) et le groupe Arkema. Plus précisément, il s'agissait d'étudier l'influence de l'ensimage des fibres sur les propriétés mécaniques de composites pour lesquels une résine innovante avait été synthétisée par ARKEMA (résine acrylique Elium®). Dans le cadre restreint de ce document, je ne retiendrai que deux résultats marquants.

Premier résultat marquant : Mesures d'auto-échauffement, comparaison des propriétés en fatigue de composites en fonction de l'ensimage

En réalisant des mesures d'auto-échauffement, nous avons mis au point une procédure pour comparer les propriétés en fatigue de matériaux composites en s'affranchissant du tracé très long et très fastidieux des courbes de Wöhler : La Figure 1 correspond à la comparaison de deux composites qui diffèrent du fait de la nature du traitement des fibres : 1) ACS composite, matériau pour lequel les fibres ont bénéficié d'un ensimage « spécial acrylique », mis au point dans le cadre du projet et 2) MCS composite, matériau pour lequel le traitement des fibres correspond à ensimage « standard » [P7]. Sur cette figure, le logarithme de l'élévation de température  $\log(\Delta T^S)$  est représenté en fonction du logarithme de l'amplitude du chargement cyclique  $\log(\sigma_{12}^{ma,MAX})$ . Nous limiterons nos commentaires à deux remarques:

L'endommagement est détectable pour une amplitude de chargement plus élevée pour le composite ACS, ce qui prouve que les propriétés en fatigue sont meilleures. Dans le cadre de la thèse de Zakariya Boufaïda, nous avons réalisé plusieurs expériences couplées à des observations locales (flexion sur poutre courte, traction monotone avec orientation des fibres à  $\pm 45^\circ$  ou à  $0^\circ / 90^\circ$  etc, voir un exemple sur la Figure 2) qui ont permis de mettre en évidence l'amélioration des propriétés mécaniques macroscopiques résultant de l'utilisation de cet ensimage.

L'apparition de l'endommagement est précédée par une région linéaire où  $\log(\Delta T^S)$  varie linéairement avec  $\log(\sigma_{12}^{ma,MAX})$ . Nous avons développé un modèle analytique pour vérifier que cette région correspond bien au domaine viscoélastique linéaire au cours duquel aucune forme d'endommagement ne se développe. Nous avons pu retrouver le coefficient directeur de la droite (2 en dans le cadre de la viscoélasticité linéaire contre 2,08 expérimentalement). L'ordonnée à l'origine permet de calculer la complaisance de perte  $G''$ , grandeur caractéristique du comportement viscoélastique. Nous avons pu retrouver indépendamment la valeur de  $G''$  par Analyse Mécanique Dynamique, technique classiquement utilisée pour mesurer cette grandeur. L'écart est inférieur à 10%. Ces résultats valident notre démarche.

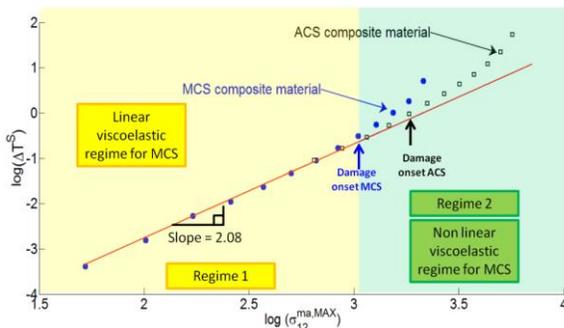


Figure 1. En représentation log-log : Elévation de température stabilisée en fonction de l'amplitude du chargement cyclique pour les composites ACS et MCS. La perte de linéarité intervient lorsque l'endommagement se développe [P7].

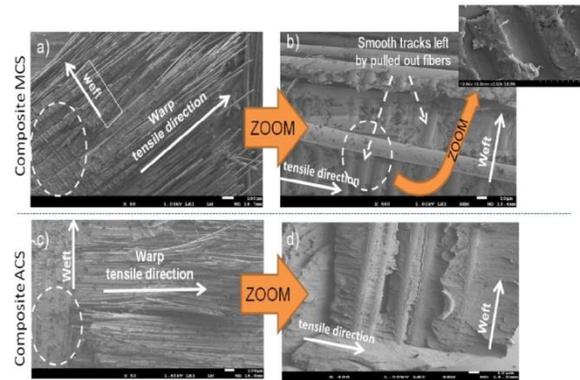


Figure 2. Fractographies MEB après rupture en traction. Dans le cas de l'ensimage MCS la rupture a lieu à l'interface fibre matrice, signe d'une mauvaise adhésion. Dans le cas de l'ensimage ACS (spécial acrylique), les fibres restent engluées dans la matrice.

Second résultat marquant : Hétérogénéité de la déformation à l'échelle millimétrique

La présence du renfort tissé induit une hétérogénéité des contraintes et des déformations à une échelle millimétrique (ou méso-échelle). Dans le but d'être capable de prévoir les zones où l'endommagement est susceptible d'apparaître préférentiellement à cette méso-échelle, nous avons utilisé une approche spectrale (code Craft) pour modéliser les variations des contraintes et des déformations sur l'ensemble du VER périodique du renfort tissé [P4]. Ce type d'approche n'avait jamais été employé pour une application de cette nature. Les résultats numériques ont été comparés avec des mesures obtenues par corrélation d'images. L'accord entre les profils de déformation expérimentaux et numériques est très satisfaisant (voir Figure 3). Des mesures de μtomographie X ont permis de confirmer que l'endommagement s'initiait bien dans les régions où la contrainte transverse aux fibres obtenue par simulation est maximale (Figure 4).

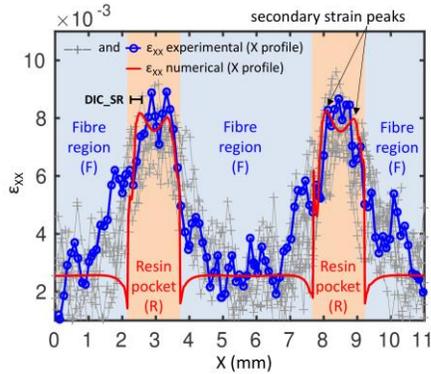


Figure 3. Variations de la déformation à l'échelle mésoscopique qui est associée au tissage : comparaison entre des mesures obtenues par corrélation d'images 3D et des simulations numériques réalisées à l'aide d'un code spectral (Craft) [P4].

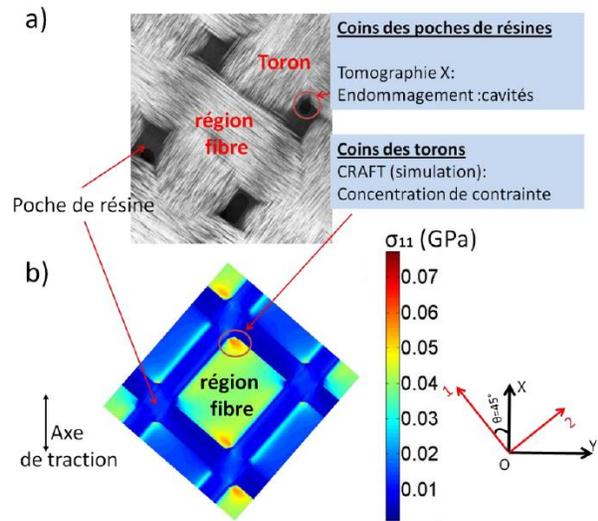


Figure 4. a) Cliché de tomographie X réalisé sur un composite taffetas verre/Elium® sollicité en traction (Direction des fibres  $\pm 45^\circ$ ). b) Champ de contrainte numérique : composante de la traction perpendiculaire aux fibres



**Laurent Farge**

**Maître de Conférences, Université de Lorraine**

## A. Identification

Laurent Farge, né en 1970, marié, 3 enfants.

[laurent.farge@univ-lorraine.fr](mailto:laurent.farge@univ-lorraine.fr)

Maître de Conférences à l'Université de Lorraine (section CNU : 60)

Recherche : Laboratoire Energies, Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA)-UMR 4563 à Nancy.  
Groupe de Recherche au sein du laboratoire : Milieux fluides, Rhéophysique. Opération Scientifique (équipe) : Rhéologie des matériaux nano/microstructurés.

Enseignement : Faculté des Sciences et Technologies (FST) à Nancy.

Spécialités : mécanique des matériaux polymères et composites.

## B. Déroulement de carrière

**Depuis 2010** : Maître de Conférences (section 60) à l'Université de Lorraine : Recherche au LEMTA et enseignement à la FST (Département de physique et mécanique).

**1996-2010** : Prag (professeur agrégé) de physique à l'EEIGM (Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux) à Nancy.

## C. Formation

**2009** : Thèse de **doctorat**. Spécialité : Mécanique des matériaux. Ecole doctorale : Energie Mécanique et Matériaux (EMMA ED 409 Nancy-Metz) menée en tant que Prag sans décharge de service (384h/an d'enseignement).

- Titre : Caractérisation de l'endommagement de matériaux composites stratifiés à l'aide de la mesure du déplacement par une méthode optique « plein-champ ». Version téléchargeable : <http://www.dart-europe.eu/full.php?id=184177>

- 
- **Jury** : Directeur : Prof. Zoubir Ayadi. Rapporteurs : Prof. Federico Paris (Espagne) et Prof. Fabrice Pierron. Président : Prof. Alain Vautrin. Examineurs : Prof. Yves Berthaud et Prof. Janis Varna (Suède).

**1994 : Agrégation** de sciences physiques option : Physique, rang : 70<sup>ème</sup> (162 candidats admis).

**1993** : Diplôme d'**Ingénieur** de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieur de Caen (ENSI de Caen) à l'Institut Supérieur de la Matière et du Rayonnement (ISMRA), spécialités : Optique et électronique.

**1988-1990** : Mathématiques supérieures et spéciales (M).

## D. Activité de Recherche

### Thématiques de recherche

Depuis 2010, je suis affecté au LEMTA où j'effectue ma recherche au sein de l'équipe « rhéologie des matériaux nano/micro structurés » dirigée par Stéphane André. Nous nous intéressons essentiellement à l'étude multi-échelle du comportement rhéo-physique et thermomécanique des polymères semi-cristallins. Plus spécifiquement, ma thématique de recherche porte sur la caractérisation expérimentale de l'évolution de la microstructure de ces matériaux en cours de déformation. En relation avec ce travail, l'équipe développe aussi des outils de modélisation basés sur la thermodynamique des processus irréversibles et l'utilisation de méthodes spectrales. Par ailleurs, dans la prolongement de mon travail de thèse et dans le cadre de contrats, nous travaillons également sur la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique des composites à base polymère.

### Compétences développées

#### Aspects métrologiques et techniques

- Méthodes de mesure de champs cinématiques et thermiques : Corrélation d'images 3D pour les très hauts niveaux de déformation, interférométrie de speckle avec décalage de phase pour les très petits déplacements, thermographie IR.
- Utilisation du rayonnement X sur synchrotron, pour caractériser l'évolution de la microstructure des polymères semi-cristallins :  $\mu$ tomographie X, diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles.
- Utilisation d'une technique de diffusion de la lumière polarisée (IPSLT : Incoherent Polarized Steady- Light Transport) développée au LEMTA par C. Baravian.
- Pour toutes les techniques citées ci-dessus, développement de procédures originales pour traiter les données à l'aide du logiciel Matlab®.

#### Aspects théoriques

- Mécanique des polymères : Lois de comportement, (micro-)mécanismes de déformation plastiques dans les semi-cristallins.
- Mécanique des composites : Comportement mécanique des stratifiés, mécanismes de déformation et d'endommagement dans les composites fibres longues/matrice polymère.
- Cadre théorique permettant d'interpréter les expériences : Granularité laser et optique physique avancée pour l'interférométrie de speckle, mécanique des milieux continus pour la corrélation d'images aux hauts niveaux de déformation, cristallographie pour la diffraction des rayons X aux grands angles, transport et diffusion de la lumière polarisée par les milieux hétérogènes pour l'IPSLT etc.

## Encadrements

### Thèses

Zakariya Boufaïda (Stéphane André, Directeur : 50% et Laurent Farge, Co-Directeur : 50%) soutenue en juillet 2015 : Titre «Analyse des propriétés mécaniques de composites taffetas verre/matrice acrylique en relation avec les propriétés d'adhésion des fibres sur la matrice ».

Jing Ye (Stéphane André Directeur : 70% et Laurent Farge Co-Directeur : 30%) soutenue en janvier 2015 : Titre « Utilisation de mesures de champs thermiques et cinématiques pour la reconstruction de sources de chaleur thermomécaniques par inversion de l'équation advection-diffusion 1D ».

### Post-Doctorat

Nicolas Casiez de décembre 2015 à décembre 2016 (encadrant principal). Titre : « Identification des concepts de contrôle permettant le suivi de l'endommagement au sein d'un pâle d'éolienne en service »

### Stage ingénieur

Hugo Pierson de mars 2019 à septembre 2019 (encadrant principal). Titre : Comportement rhéologique d'un polymère semi-cristallin soumis à des sollicitations mécaniques combinées.

## Participation à des projets

**2012-2015** : Projet « résines idéales » en collaboration avec Arkema, le Pôle de Plasturgie de l'Est (actuellement : Institut de Soudure), le LMOPS à Metz et le LCPM de Nancy. Projet financé par l'ex région Lorraine 2800 k€ dont 180 k€ pour le LEMTA (thèse Zakariya Boufaïda).

**2015-2017** : Projet Safewind, collaboration avec l'Institut de Soudure de Yutz (57). Financement Carnot 190 k€ dont 70k k€ pour le LEMTA (PostDoc de Nicolas Casiez).

**2016-2019** : Projet Aerositan, Aérogels organiques super-isolants thermiques à base d'acides aminés naturels, Financement ADEME 300k€ dont 49k€ pour le LEMTA

**2018** : Projet Vitrilor, porteur du projet (avec Sandine Hoppe du LRGP) accepté par la fédération Carnot : 10 k€.

---

2019 : Projet Vitrimère, porteur du projet accepté par le pôle EMPP de l'université de Lorraine : 61 k€.

## Interactions et collaborations scientifiques

Collaborations ayant donné lieu à des publications depuis 2013 : LPS à Orsay, LIEC à Nancy, Centre of Molecular and Macromolecular studies à Łódź, lignes TOMCAT (tomographie X) et CSAXS (SAXS à balayage) au synchrotron SLS, ainsi que la ligne SWING au synchrotron SOLEIL.

Co-organisateur du congrès DEPOS28 (DEformation des POLymères Solides) qui a eu lieu du 26 au 28 septembre 2018 à la Bresse (88). Congrès national regroupant 85 personnes.

Reviewer depuis 2014 pour Journal of Polymer Science Part B (3 papiers), Composites Part A (2 papiers), Polymer (1 papiers), Macromolecular Chemistry and Physics (1 papier).

## Production scientifique

14 articles publiés dans des revues internationales de rang A entre 2008 et 2018 (facteurs d'impact des revues en 2017 compris entre 1,6 et 5,9 ; facteur d'impact moyen 3,3), 9 fois premier auteur et 5 fois co-auteur avec un doctorant co-encadré en première position. 12 communications orales internationales (4 fois orateur). 13 communications orales nationales (5 fois orateur).

## D. Activité pédagogique

### Enseignements

Depuis mon intégration au corps des maîtres de conférences en 2010 en section 60 à la FST, mon service comporte exclusivement des enseignements de mécanique :

Enseignements effectués à la FST (2010-2018) : CM et TD de mécanique des milieux continus (L3 et M1), CM et TD de mécanique générale (L3), TD et TP de mécanique du solide et de mécanique du solide numérique (L3 et M1), TD et TP de résistance des matériaux (L2), mécanique du point (L1).

En tant que Prag de physique à l'EEIGM, j'ai initialement effectué des enseignements de physique de niveau licence. Ensuite, en lien avec ma thèse, j'ai également assuré des enseignements de mécanique des matériaux.

Enseignements effectués à l'EEIGM (1996-2010) : CM et TD d'électromagnétisme (niveaux L1 et L2), CM et TD de mécanique du point (niveau L1), TD de thermodynamique classique et statistique (niveaux L1 et L2), TD physique des ondes (niveau L1), TP de physique (niveaux L1 et L2), TD de mécanique quantique (niveau L3, à l'école des mines de Nancy), TD mécanique des matériaux

(viscoélasticité, plasticité, niveaux L3 et M1) et TD de comportement mécanique des composites stratifiés (niveau M1).

## Organisation de la pédagogie

A partir de septembre 2019, je serai responsable du parcours « Mécanique des fluides et Energie » au sein de la licence de physique à la FST (promotions  $\approx 35$  étudiants): emplois du temps, gestion des examens, organisation des jurys etc. Cette décision a été prise par l'équipe pédagogique.

De 2013 à 2018, j'ai été responsable du L2 « Sciences Pour l'Ingénieur Mécanique-Génie Civil » (SPI méca-GC) à Nancy (promotions  $\approx 40$  étudiants): emplois du temps, gestion des examens, organisation des jurys, recrutement des admis sur titre étrangers (Campus France) et provenant de France (eCandidat) etc.

Depuis 2018, je suis membre du bureau du département de physique et mécanique de la FST.

De 2010 à 2016, j'ai été responsable des projets de M1 du Master Mécanique Energie Procédés et Produits (devenu Master Energie en 2018) : recueil des sujets ( $\approx 20$  sujets pour 40 étudiants) auprès des collègues chercheurs et enseignants-chercheurs des laboratoires « partenaires » du master, organisation des soutenances etc.

En 2016, j'ai été porteur d'un projet région « formation innovante » accepté : 25 k€ pour équiper des salles de travaux pratiques (achat de treillis de type Howe et Warren).

A l'EEIGM, de 2006 à 2010, j'ai été responsable du recrutement des étudiants : participation au Forum, gestion des concours Geipi et CCP, organisation des oraux de recrutement etc.

A l'EEIGM, de 1996 à 2010, j'ai été responsable des Travaux Pratique de physique. J'ai notamment géré l'essentiel de l'équipement des salles (750 kF  $\approx$  120 k€ sur la période 1996-1998).

A l'EEIGM de 1997 à 2009, j'ai été membre élu du conseil d'administration en tant que représentant élu des cadres B.



Annexe 3 : Liste des travaux

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

[P1] Farge, L., André, S., & Boisse, J. (2018). Use of Digital Image Correlation to study the effect of temperature on the development of plastic instabilities in a semi-crystalline polymer. *Polymer*, 153, 295-304. [IF 2017 : 3,5]

[P2] Ye, J., Andre, S., Farge, L., & Louvet, N. (2018). Plastic instability studied experimentally on a semi-crystalline polymer through thermomechanical heat source identification: the flow stress concept revisited. *Rheologica Acta*, 57, 505-520. [IF 2017 :1,8]

[P3] Farge, L., Boisse, J., Bihannic, I., Diaz, A., & André, S. (2018). Anisotropy development during PEHD necking studied at the microscale with in situ continuous 1D SAXS scans. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 56(2), 170-181. [IF 2017 : 2,5]

[P4] Boufaïda, Z., Boisse, J., André, S., & Farge, L. (2017). Mesoscopic strain field analysis in a woven composite using a spectral solver and 3D-DIC measurements. *Composite Structures*, 160, 604-612. [IF 2017 : 4,1]

[P5] Ye, J., Farge, L., André, S., & Neveu, A. (2016). A numerical study of heat source reconstruction for the advection–diffusion operator: a conjugate gradient method stabilized with SVD. *International Journal of Thermal Sciences*, 104, 68-85. [IF 2017 : 3,4]

[P6] Farge, L., Boisse, J., Dillet, J., André, S., Albouy, P. A., & Meneau, F. (2015). Wide-angle X-ray scattering study of the lamellar/fibrillar transition for a semi-crystalline polymer deformed in tension in relation with the evolution of volume strain. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 53(20), 1470-1480. [IF 2017 : 2,5]

[P7] Boufaïda, Z., Farge, L., André, S., & Meshaka, Y. (2015). Influence of the fiber/matrix strength on the mechanical properties of a glass fiber/thermoplastic-matrix plain weave fabric composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 75, 28-38. [IF 2017 : 4,5]

[P8] Ye, J., André, S., & Farge, L. (2015). Kinematic study of necking in a semi-crystalline polymer through 3D digital image correlation. *International Journal of Solids and Structures*, 59, 58-72. [IF 2017 : 2,6]

[P9] Farge, L., André, S., Meneau, F., Dillet, J., & Cunat, C. (2013). A common multiscale feature of the deformation mechanisms of a semicrystalline polymer. *Macromolecules*, 46(24), 9659-9668. [IF 2017 : 5,9]

---

[P10] Farge, L., Andre, S., Pawlak, A., Baravian, C., Irvine, S. C., & Philippe, A. M. (2013). A study of the deformation-induced whitening phenomenon for cavitating and non-cavitating semicrystalline polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51(10), 826-841. [IF 2017 : 2,5]

[P11] Farge, L., Varna, J., & Ayadi, Z. (2012). Use of full-field measurements to evaluate analytical models for laminates with intralaminar cracks. *Journal of Composite Materials*, 46(21), 2739-2752. [IF 2017 : 1,6]

[P12] Farge, L., Nazarov, R., & Ayadi, Z. (2010). Electronic Speckle-Pattern Interferometry Measurements of Structural Ratcheting Strain. *Strain*, 46(3), 267-276. [IF 2017 : 1,6]

[P13] Farge, L., Varna, J., & Ayadi, Z. (2010). Damage characterization of a cross-ply carbon fiber/epoxy laminate by an optical measurement of the displacement field. *Composites Science and technology*, 70(1), 94-101. [IF 2017 : 5,2]

[P14] Farge, L., Ayadi, Z., & Varna, J. (2008). Optically measured full-field displacements on the edge of a cracked composite laminate. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(8), 1245-1252. [IF 2017 : 4,5]

### Communications orales internationales dans des conférences avec actes

[CIA1] Farge, L. André, S., Boisse, J., A whole picture of micromechanisms of deformation of a SemiCrystalline Polymer from the nm to the mm scale, *10th conference on Mechanics of Time Dependent Materials (MTDM 2014)*, 2016, May 17 to 20, Paris, France. (Acte : Résumé étendu de 2 pages)

[CIA2] André, S., Farge, L., Discriminating between rival constitutive models in solid rheology: the case of time – dependent materials, *9<sup>th</sup> conference on Mechanics of Time Dependent Materials (MTDM 2014)*, May 2014, Montréal, Canada. (Acte : Résumé étendu de 2pages)

[CIA3] Yé, J., André, Farge, L., Neveu, A., Heat source identification in presence of advection using a spectral branch basis., *IPDO 2013 : 4th Inverse problems, design and optimization symposium*, 2013 June 26-28, Albi, ed. by O. Fudym, J.-L. Battaglia, G.S. Dulikravich et al., Albi; Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2013 (ISBN 979-10-91526-01-2). (Acte : article de 8pages)

[CIA4] Farge, L., Ayadi, Z., Varna, J., Study of the displacement field on the edge of cracked laminated composites, *13th European Conference on Composite materials (ECCM13)*, 2008, June 2 to 5, Stockholm, Sweden. (Acte : article de 6pages)

[CIA5] Farge, L., Ayadi, Z., Varna, J., Nivoit, M., Characterization of a Multi-Cracked composite material using ESPI and Phase-Shifting, *9th International Conference on Mesomechanics 2007*, may 13 to 17, Giens, France. (Acte : article de 8 pages)

---

Communications orales dans des conférences internationales sans actes

[CISA1] Boisse, J., André, S., Farge, L., Viscoelastic behaviour of heterogeneous materials studied thanks to an extension of CraFT software in harmonic regime, *MMM 2018, The 9th International Conference on Multiscale Materials Modeling*, Osaka, Japon, 28 Octobre - 2 Novembre 2018

[CISA2] Boisse, J., André, S., Farge, L., Viscoelastic behaviour of heterogeneous materials studied thanks to an extension of CraFT software in harmonic regime, *ECCM - ECFD 2018, 6th European Conference on Computational Mechanics (Solid, Structures and Coupled Problems) ECCM 6, 7th European Conference on Computational Fluid Dynamics ECFD 7*, Glasgow, Grande Bretagne, 11-15 Juin 2018

[CISA3] Boisse, J., Boufaïda, Z., Farge, L., André, S., A Mechanical Study of a Glass Fabric-Thermoplastic Resin Composite: 3D-DIC and X-ray tomographic observations explained by numerical simulations based on a spectral solver, *ICCS 19 2016 : International Conference on Composite Structures*, Porto, Portugal, 5-8 September 2016.

[CISA4] Boisse, J., Boufaïda, Z., André, S., Farge, L., Numerical simulations based on a spectral solver for multiscale modelling of a glass fabric-thermoplastic resin composite: validation through 3d-DIC measurements, *Euromech Colloquium 569: Multiscale Modeling of Textile and Fibrous Materials*, Châtenay-Malabry, France, 5-7 Avril 2016

[CISA5] Boufaïda, Z., Farge, L., André, S., Meshaka, Y., Analysis of the damping properties of a thermoplastic matrix composite : highlightment of the key role of the interphase region, *Mechanics of Composite Materials (MCM-2014)*, june 2014, Riga, Latvia.

[CISA6] Farge, L., André, S., Baravian, C., Pawlak, A., Analysis of the deformation mechanisms of Semi-Crystalline polymers using X-Ray phase-contrast microtomography, *International Conference on Polymer Behavior (ICPB 5)*, October 2012, Aveiro, Portugal.

[CISA7] André, S., Meshaka, Y., Delobelle, P., Farge, L., Reduced modeling for good metrology: application to the behavior's law of semi-crystalline polymers, *International Conference on Polymer Behavior (ICPB 5)*, October 2012, Aveiro, Portugal.

Communications orales nationales avec actes

[CNA1] Bihannic, I., Farge, L., Boisse, J., André, S., Evolution structurale d'une éprouvette de polymère semi-cristallin déformée en traction : analyse par Diffusion Aux Petits Angles des Rayons X résolue en temps., *Rayons X et Matière*, Villeneuve d'Ascq, 14-17 Novembre 2017 (acte : résumé étendu de 3 pages).

[CNA2] Boisse, J., Farge, L., Bihannic, I., André, S., In-situ continuous 1D/2D synchrotron SAXS scans to study the kinematics of plastic instability in SCP, *CFM 2017 : Congrès Français de Mécanique*, Lille, France, 28 Août - 1er Septembre 2017 (Acte: article de 6pages)

[CNA3] Boisse, J., Bihannic, I., Farge, L., André, S., Analyse de l'évolution de la microstructure en chaque point matériel d'une éprouvette en PEHD déformée en traction, *Déformation des polymères solides (DEPOS27)*, mars 2017, Dourdan. (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

---

[CNA4] Boisse, J., André, S., I., Farge, L., Boufaïda, Z., Texturation des champs de déformation dans un composite matrice thermoplastique - taffetas fibres de verre : mesures par corrélation d'image 3D et simulations numériques par solveur spectral, *Déformation des polymères solides (DEPOS27)*, mars 2017, Dourdan. (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

[CNA5] Boisse, J., Farge, L., André, S., Evolution de la taille et de l'orientation des cristaux d'un polymère semi-cristallin déformé en traction en lien avec l'évolution de la déformation volumique, *Déformation des polymères solides (DEPOS26)*, septembre-octobre 2015, Aber-Wrach (29). (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

[CNA6] Yé, J., André, S., Boisse, J., Farge, L., reconstruction des sources thermomécaniques pour des essais de traction quasi statiques et corrélation aux processus microstructuraux, *Déformation des polymères solides (DEPOS26)*, septembre-octobre 2015, Aber-Wrach (29). (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

[CNA7] Yé, J., André, S., Farge, L., Etude cinématique de la striction dans un polymère semi-cristallin par corrélation d'images 3D, *Déformation des polymères solides (DEPOS25)*, mars 2014, Presqu'île de Giens. (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

[CNA8] Yé, J., Farge ; L., Neveu, A., André, S., Reconstruction de Source de chaleur 1D par modes de Branche, , *Congrès SFT 2013*, 29 mai-31mai 2013- Gérardmer. (Acte: article de 8 pages)

[CNA] Farge, L., André, S., Baravian, C., Pawlak, A., Caractérisation de l'évolution de la mésostructure d'un polypropylène en cours de déformation à l'aide de deux techniques : diffusion de la lumière polarisée et microtomographie X., *Déformation des polymères solides (DEPOS24)*, septembre 2012, Ecully (Lyon). (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

[CNA10] André, S., Meshaka, Y., Delobelle, P., Farge, L., Cunat, C., Estimation non linéaire des paramètres d'une loi de comportement, *Déformation des Polymères Solides (DEPOS24)*, septembre 2012, Ecully (Lyon). (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

[CNA11] Farge, L., Blaise, A., André, S., Baravian, C., , Caractérisation de l'évolution microstructurale d'un polymère semi-cristallin avec la déformation à l'aide d'une technique de diffusion de lumière polarisée, *20ème Congrès Français de Mécanique (CFM)*, 28 août au 2 septembre 2011, Besançon, France. (Acte: article de 6pages)

[CNA12] André, S., Meshaka, Y., Delobelle, P., Farge, L., Cunat, C., , Identifiabilité paramétrique et lois de comportement : application à un polymère semi-cristallin, *20ème Congrès Français de Mécanique (CFM)*, 28 août au 2 septembre 2011, Besançon, France. (Acte: article de 6pages)

[CNA13] Farge, L., Hamdani , S., Ayadi, Z., Nivoit, M., Bettembourg, J-P., Galtier, A., Visualisation des déformations plastiques résiduelles par interférométrie de speckle, *17ème Congrès Français de Mécanique (CFM)*, 29 août au 2 septembre 2005, Troyes, France. (Acte: article de 6 pages)

Communications internationales par affiches avec actes

---

[PIA1] Boisse, J., Farge, L., André, S., Dillet, J., WAXS study of the lamellar/ fibrillar transition for a tensily deformed semicrystalline polymer in relation with the volume strain evolution, *16<sup>th</sup> international conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers (DYFP2015)*, Rolduc Abbey, Kerkrade, NL. (Acte: résumé de 4pages)

[PIA2] Yé, J., André, S., Farge, L., Revisiting the natural draw ration concept through DIC data, *16<sup>th</sup> international conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers (DYFP2015)*, Rolduc Abbey, Kerkrade, NL. (Acte: résumé de 4pages)

[PIA3] Yé, J., Farge, L., Neveu, A., André, A., Towards thermomechanical heat source reconstruction in presence of advection using both DIC and thermal imaging, *Photomechanics 2013*, may 2013, Montpellier. (Acte: résumé de 4pages)

### Communications nationales par affiche avec actes

[PNA1] Farge, L., André, S., Boisse, J., Développement des instabilités plastiques dans le PEHD : influence de la température, *Déformation des polymères solides (DEPOS25)*, septembre 2018, La Bresse (88). (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

[PNA2] Boisse, J., André, S., Farge, L., Viscoélasticité des matériaux hétérogènes étudiée directement en DMA virtuelle par solveur spectral, *Déformation des polymères solides (DEPOS25)*, septembre 2018, La Bresse (88). (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

•

[PNA3] Farge, L., André, S., Influence de l'évolution de l'anisotropie de la microstructure d'un polymère semi-cristallin sur l'état de déformation macroscopique, *Déformation des polymères solides (DEPOS25)*, mars 2014, Presqu'île de Giens. (Acte: Résumé étendu de 2 pages)

[PNA4] Farge, L., Nazarov, R., Ayadi, Z., Détermination des conditions d'adaptation d'une structure sous chargement cyclique, *18ème Congrès Français de Mécanique, Colloque thématique : "Mécanique expérimentale" et GAMAC*, 27 août au 31 août 2007, Grenoble, France (Acte : Article de 6 pages).



Annexe 4 : Présentation synthétique des activités d'enseignement et d'administration

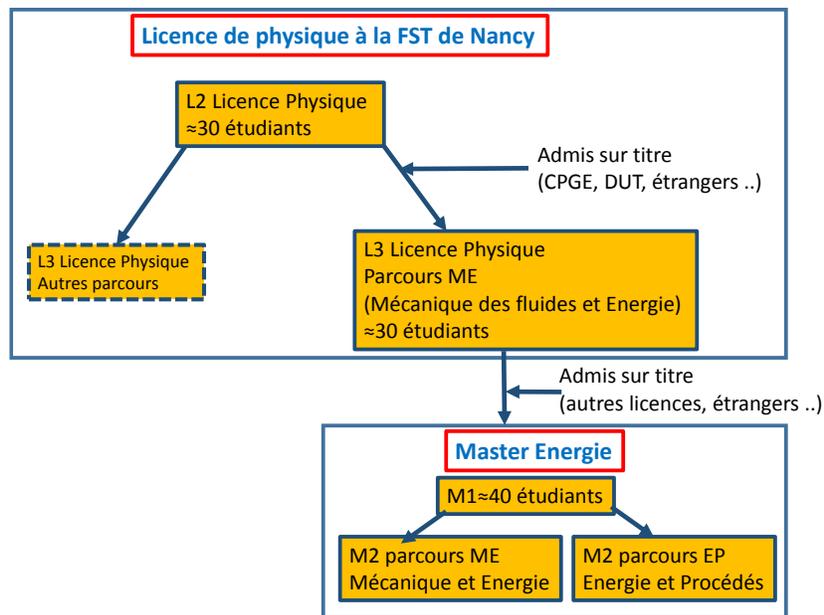
Mes activités d'enseignement et d'administration peuvent être séparées en deux périodes distinctes correspondant aux fonctions que j'ai occupées:

- 2010-Présent : MCF (section 60) à la FST de Nancy
- 1996-2010 : Prag de physique à l'EEIGM à Nancy

**Activités d'enseignement et d'administration à la FST (NANCY) 2010-2018**

*Activités d'enseignements : Remarques générales et environnement pédagogique*

J'ai intégré le département de physique et mécanique de la FST à Nancy en 2010 en qualité de MCF (section 60). La totalité des enseignements que j'effectue ou que j'ai pu effectuer à la FST est la conséquence directe de l'inflexion que la recherche a imprimé sur le déroulement de ma carrière. Ils relèvent tous de la section 60 du CNU. On trouvera ci-dessous un organigramme simplifié permettant de comprendre l'articulation entre les différents enseignements dans lesquels j'interviens à la FST. Cet organigramme correspond à la nouvelle habilitation qui a été mise en place au début de l'année universitaire 2018-2019.



**Enseignements assurés en 2018-2019**

J'assure la très grande majorité de mes enseignements à la FST mais depuis l'année universitaire 2015-2016, je complète mon service au département Génie Mécanique et Productique de l'IUT Nancy-Brabois

Enseignements à la FST (176,5 heures eq TD)

- Remise à niveau en Mécanique des Milieux Continus en M1: 10h CM et 10h TD, public : étudiants de M1 du master Energie qui ne proviennent pas de la Licence ME (Mécanique des fluides et Energie) de Nancy.
- Mécanique des Milieux Continus en L3: 20h CM et 20h TD
- Compléments de Mécanique générale en L3 : 15h CM et 15h TD
- Introduction à la mécanique du solide déformable (option) en L2 : 16h TD
- Mécanique du solide déformable et rigide en L3 : 24h TP
- Mécanique du solide déformable en M1 Energie : 24h TP

Enseignement au département Génie Mécanique Productive (GMP) de l'IUT de Nancy-Brabois (40 h eq TD)

- Dimensionnement Des Structures en première année : 28h TD et 12h TP.

**Enseignements effectués précédemment à la FST**

- Mécanique du point en L1 : CM et TD
- Mécanique du solide numérique en M1 : TP portant sur l'utilisation du logiciel Abaqus® (Enseignement qui n'existe plus dans la nouvelle maquette)
- Mécanique du solide en M1 : TD

**Activités d'administration à la FST (NANCY) 2010-2018**

*Responsabilités actuelles et futures*

- A partir de septembre 2019, je serai responsable du parcours ME au sein de la licence de physique. Cette responsabilité comprend notamment: la gestion des emplois du temps du L3 ME, l'organisation des commissions préparatoires aux jurys et le recrutement des admis sur titre
- Depuis 2018, je suis membre du bureau du département de physique et mécanique de la FST. Plus spécifiquement, je représente les enseignants-chercheurs du domaine Mécanique-Energétique qui font l'essentiel de leur service en L3 Physique parcours ME et en master Energie.
- 

*Responsabilités exercées dans le passé*

- Pendant toute la durée de l'habilitation, de septembre 2013 à septembre 2018, j'ai été responsable du L2 SPI méca-GC (Sciences Pour l'Ingénieur Mécanique-Génie Civil) à Nancy (≈45 étudiants): emplois du temps commissions préparatoires aux jurys, recrutement des admis sur titre (≈200 dossiers/an) étrangers (via Campus France) et provenant de France (eCandidat) etc. Cette responsabilité a disparu dans la nouvelle habilitation suite à la décision de scinder les filières mécanique, à présent associée à la physique, et GC, restée en SPI.

- De 2010 à 2016, responsable des projets de M1 du Master MEPP (Mécanique Energie Procédés et produits, devenu master Energie depuis 2018) : recueil des sujets auprès des chercheurs et enseignants-chercheurs des laboratoires partenaires du master ( $\approx 20$  sujets pour 40 étudiants), attribution des sujets et organisation des soutenances.
- Participation presque chaque année à l'évaluation des dossiers d'étudiants étrangers pour le recrutement en Master MEPP (devenu master Energie).
- En 2016, porteur d'un projet région accepté « formation innovante » (25 k€) pour compléter l'équipement des salles de TP de mécanique du solide déformable.

### **Activités d'enseignement et d'administration à l'EEIGM 1996-2010**

Je ne présenterai que de façon concise les activités professionnelles qui ont été les miennes à l'EEIGM (Ecole Européenne d'Ingénieur en Génie des matériaux). Ces activités sont à présent anciennes et ont été effectuées dans le cadre d'une fonction qui ne conduit pas « naturellement » à la HdR. Il s'agit cependant de 14 années pendant lesquelles j'ai enseigné dans une école d'ingénieur avec un service de 384h/an, y compris pendant les trois années pendant lesquelles j'ai préparé ma thèse. Durant les premières années où j'étais à l'EEIGM, je n'ai assuré que des enseignements de physique, essentiellement aux niveaux bac+1 et bac+2. Lorsque j'ai commencé à avoir une activité de de recherche, je suis intervenu dans le « cycle ingénieur », plus spécifiquement dans le domaine de la mécanique des matériaux.

### **Activités d'enseignements à l'EEIGM**

#### *Enseignements de physique*

- Cours magistraux de, d'électrocinétique, d'électromagnétisme, de mécanique du point et de thermodynamique (remplacement dans le cycle préparatoire de l'INPL) au niveau bac+1.
- Travaux dirigés de thermodynamique, de mécanique du point, d'électrocinétique, d'électromagnétisme et de physique des ondes au niveau bac+1.
- Travaux dirigés de physique statistique et de physique des matériaux au niveau bac+2
- Travaux dirigés d'interaction rayonnement matière (mécanique quantique) au niveau bac+3 à l'Ecole des mines de Nancy.
- Travaux pratiques de physique au niveau bac+1 et bac+2.

#### *Enseignements de mécanique liés au démarrage d'une activité de recherche*

- Travaux dirigés de Mécanique des matériaux I (viscoélasticité) au niveau bac +3
- Travaux dirigés de Mécanique des matériaux II (plasticité) au niveau bac +4
- Mécanique des matériaux composites (théorie des plaques stratifiées) au niveau bac+4

### Activités d'administration à l'EEIGM

- De 1996 à 2010, j'ai été responsable des travaux pratiques de physique à l'EEIGM. En 1996, la création de l'école était récente et les travaux pratiques de physique étaient très peu développés. On m'a confié un budget sur deux ans de 750 kF ( $\approx 110$  k€) et j'ai dû créer la quasi-totalité des travaux pratiques : achat du matériel, montage des manipulations, rédaction du polycopié etc.
- De 2006 à 2010, j'ai été responsable du recrutement à l'EEIGM. J'étais alors en charge de la communication de l'école sur les forums et dans les lycées. J'étais également le correspondant de l'école auprès des groupements d'écoles qui organisaient les différents concours de recrutement : concours geipi pour une admission en première année et concours CCP pour une admission en troisième année. L'EEIGM n'avait recours aux épreuves organisées par le concours CCP que pour l'écrit (école sur « banque d'épreuve »), je devais donc aussi organiser un oral à l'EEIGM : convocation des candidats, mise en place de plusieurs jurys en parallèle etc.
- De 1997 à 2009, j'étais membre élu du conseil d'administration de l'EEIGM pour représenter les cadres B.