



**HAL**  
open science

# Loi physique de comportement des polymères amorphes et intégration dans un code éléments finis

R.G. Rinaldi

► **To cite this version:**

R.G. Rinaldi. Loi physique de comportement des polymères amorphes et intégration dans un code éléments finis. Mécanique [physics.med-ph]. INSA de Lyon, 2006. Français. NNT : . tel-00103408

**HAL Id: tel-00103408**

**<https://theses.hal.science/tel-00103408v1>**

Submitted on 4 Oct 2006

**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.

Thèse

# Loi physique de comportement des polymères amorphes et intégration dans un code éléments finis

présentée devant  
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir  
le grade de docteur

Ecole doctorale :  
**Matériaux de Lyon**

Spécialité :  
**Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux  
Génie des matériaux**

par  
Renaud RINALDI  
Soutenue le 7 juin 2006 devant la Commission d'examen

## Jury

---

Christian G'SELL	Professeur	Président
Noëlle BILLON	Maître de Recherches HDR	Rapporteur
Nathalie BOUDEAU	Professeur	Rapporteur
Michel BRUNET	Professeur	Directeur de thèse
Roger GAERTNER	Maître de Conférences HDR	Directeur de thèse
Jean-Marie MALDJIAN	Docteur	Examineur

Membres invités :  
Emmanuelle SALLE                      Maître de Conférences  
Laurent CHAZEAU                      Chargé de Recherches



<b>SIGLE</b>	<b>ECOLE DOCTORALE</b>	<b>NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE</b>
	<b><u>CHIMIE DE LYON</u></b>  Responsable : M. Denis SINOU	M. Denis SINOU Université Claude Bernard Lyon 1 Lab Synthèse Asymétrique UMR UCB/CNRS 5622 Bât 308 2 <sup>ème</sup> étage 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.44.81.83 Fax : 04 78 89 89 14 <a href="mailto:sinou@univ-lyon1.fr">sinou@univ-lyon1.fr</a>
<b>E2MC</b>	<b><u>ECONOMIE, ESPACE ET MODELISATION DES COMPORTEMENTS</u></b>  Responsable : M. Alain BONNAFOUS	M. Alain BONNAFOUS Université Lyon 2 14 avenue Berthelot MRASH M. Alain BONNAFOUS Laboratoire d'Economie des Transports 69363 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 <a href="mailto:Alain.bonnafous@ish-lyon.cnrs.fr">Alain.bonnafous@ish-lyon.cnrs.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b><u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u></b>  M. Daniel BARBIER	M. Daniel BARBIER INSA DE LYON Laboratoire Physique de la Matière Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.64.43 Fax 04 72 43 60 82 <a href="mailto:Daniel.Barbier@insa-lyon.fr">Daniel.Barbier@insa-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b><u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u></b> <a href="http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2">http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</a>  M. Jean-Pierre FLANDROIS	M. Jean-Pierre FLANDROIS UMR 5558 Biométrie et Biologie Evolutive Equipe Dynamique des Populations Bactériennes Faculté de Médecine Lyon-Sud Laboratoire de Bactériologie BP 1269600 OULLINS Tél : 04.78.86.31.50 Fax 04 72 43 13 88 <a href="mailto:E2m2@biomserv.univ-lyon1.fr">E2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</a>
<b>EDIIS</b>	<b><u>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE</u></b> <a href="http://www.insa-lyon.fr/ediis">http://www.insa-lyon.fr/ediis</a>  M. Lionel BRUNIE	M. Lionel BRUNIE INSA DE LYON EDIIS Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.60.55 Fax 04 72 43 60 71 <a href="mailto:ediis@insa-lyon.fr">ediis@insa-lyon.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u></b> <a href="http://www.ibcp.fr/ediss">http://www.ibcp.fr/ediss</a>  M. Alain Jean COZZONE	M. Alain Jean COZZONE IBCP (UCBL1) 7 passage du Vercors 69367 LYON Cedex 07 Tél : 04.72.72.26.75 Fax : 04 72 72 26 01 <a href="mailto:cozzone@ibcp.fr">cozzone@ibcp.fr</a>
	<b><u>MATERIAUX DE LYON</u></b> <a href="http://www.ec-lyon.fr/sites/edml">http://www.ec-lyon.fr/sites/edml</a>  M. Jacques JOSEPH	M. Jacques JOSEPH Ecole Centrale de Lyon Bât F7 Lab. Sciences et Techniques des Matériaux et des Surfaces 36 Avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.51 Fax 04 72 18 60 90 <a href="mailto:Jacques.Joseph@ec-lyon.fr">Jacques.Joseph@ec-lyon.fr</a>
<b>Math IF</b>	<b><u>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</u></b> <a href="http://www.ens-lyon.fr/MathIS">http://www.ens-lyon.fr/MathIS</a>  M. Franck WAGNER	M. Franck WAGNER Université Claude Bernard Lyon1 Institut Girard Desargues UMR 5028 MATHEMATIQUES Bâtiment Doyen Jean Braconnier Bureau 101 Bis, 1 <sup>er</sup> étage 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.27.86 Fax : 04 72 43 16 87 <a href="mailto:wagner@desargues.univ-lyon1.fr">wagner@desargues.univ-lyon1.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b><u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u></b> <a href="http://www.lmfa.ec-lyon.fr/autres/MEGA/index.html">http://www.lmfa.ec-lyon.fr/autres/MEGA/index.html</a>  M. François SIDOROFF	M. François SIDOROFF Ecole Centrale de Lyon Lab. Tribologie et Dynamique des Systèmes Bât G8 36 avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél :04.72.18.62.14 Fax : 04 72 18 65 37 <a href="mailto:Francois.Sidoroff@ec-lyon.fr">Francois.Sidoroff@ec-lyon.fr</a>



*« y'a ceux qui disent, et ceux qui font ! »*

**M.R.** ... un peu tous les jours en fait



## REMERCIEMENTS

*Les remerciements, la fameuse page ni corrigée ni supervisée, et en même temps la page la plus lue de ce manuscrit. Normale reconnaissance du monde scientifique pour le manque de rigueur, pour une fois tolérée ! Ocuone remark sur lé zéventuell fote d'ortograff, et toujours les mêmes questions ? Y serai-je ? Qu'est-ce qu'il a dit sur lui, sur elle ? Allez, on lâche les chevaux :*

*Pas tout de suite en fait ; tentons de contenir les démons de l'absurdité, et gardons encore quelques instants un ton sérieux et solennel : commençons par remercier l'ensemble des personnes qui ont accepté de rapporter ce travail de thèse. Merci infiniment, donc, à mesdames Noëlle BILLON et Nathalie BOUDEAU pour leur esprit critique et leurs remarques percutantes sur le contenu scientifique de ce projet.*

*Une très grande reconnaissance également pour monsieur Christian G'Sell qui m'/nous a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Merci pour son enthousiasme et ses remarques.*

*J'adresse ensuite mes remerciements à la région Rhône-Alpes pour le financement de ce projet de recherche, mais également à la société Schneider électrique et Mr Jean Marie Maldjian pour sa participation et son investissement.*

*Mes remerciements se dirigent maintenant tout naturellement vers Jean-Yves Cavaillé, directeur du GEMPPM, qui m'a permis de travailler ttttrrr, quatre années dans le laboratoire GEMPPM. A y rester si longtemps, pensez bien que j'y étais très bien accueilli.*

*Je tiens ensuite à témoigner mes remerciements et ma gratitude aux personnes qui ont contribué à mener ce projet à terme. L'encadrement officiel en premier lieu, Roger Gaertner et Michel Brunet. Messieurs, il était écrit que le chemin du Mordor n'était pas aisé. Comme dirait l'autre, le chemin était droit mais la pente était raide, enfin quelque chose comme ça. Roger, merci pour votre disponibilité et votre rigueur.*

*L'encadrement officieux ensuite, mesdames Catherine Gauthier (coucou Catherine), Emmanuelle Sallé-Vidal (la hot-line ABAQUS 81-49 ... n'hésitez pas) et LAST BUT NOT LEAST Laurent Chazeau : merci infiniment (tiens, khi te remercie par la même, et Gan aussi, et tau beta et ...). J'ai adoré nos discussions, ton attitude, ton aide ...*

*Et les autres maintenant, oui les autres, vous les gens impliqués pas avares pour se pencher sur mes problèmes de tous les jours. Merci à Guy, Jacques, Concetta, Antonia, José, Béatrice, avec mention du jury pour GUY, pour son implication démesurée à la limite du justifié, ses mains dorées et son petit sourire en coin. Merci donc pour votre aide, votre patience et votre gentillesse. Après Guy, je ne pouvais parler de personne d'autre que CIS-FRAN. Merci CIS-FRAN, une rencontre, tout simplement, débusquée tel le lièvre ...*

*Le problème avec les thèses longues, c'est que par définition, tu restes longtemps en place. Conséquence directe de ma vision eulérienne de la vie du laboratoire (maintenant ce n'est qu'une histoire de référentiel, le phénomène observé est lui le même) c'est que j'ai croisé pas mal de particules humaines en  $X_{\text{bureau}}$  entre  $t$  et  $t+4$ ans.*

*Beaucoup de rencontres, collaborations, interactions, donc que je me dois de saluer, avec interdiction d'en oublier ; pas question d'une description exhaustive. Merci donc à vous tous sbires de la science, que j'ai décidé de scinder en deux grandes classes de mortels, les premiers ce sont les « bon et à part la science ? », la seconde catégorie, c'est plutôt les : « bon et si on parlait science un peu ! » ... avec cette classification normalement je n'oublie personne. Ces deux jungles, je les ai appréciées. Ce*

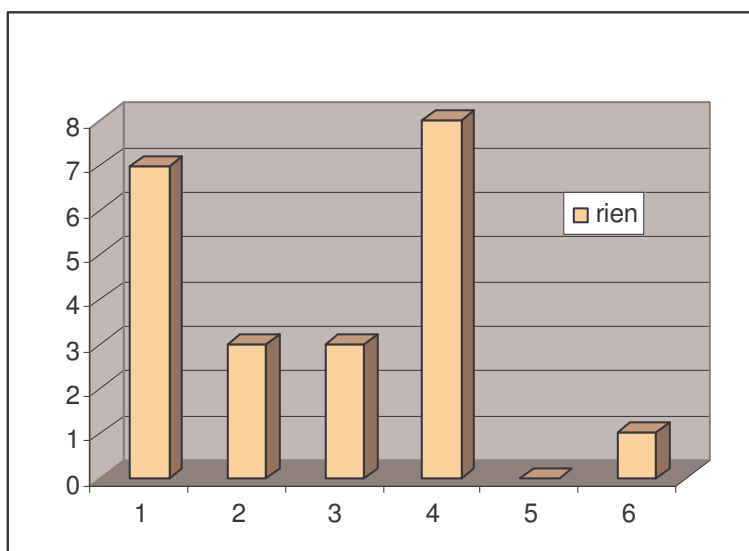


tri n'est à l'évidence pas exclusif. J'ai rencontré des aliens qui, sans forcer, sont à classer dans ces deux populations. La diversité humaine retranscrite par une distribution statistique de Gumbell qui favorise les gens courts justifie l'existence d'une élite, c'est injuste mais c'est ainsi.

**Ne Soyez pas surpris si la police change mais on arrive dans le lourd là, le très lourd : MERCI MAMAN, MERCI PAPA, pour tout, tout le temps, tout simplement ... je pense que je devrais vous prêter pour que les autres puissent aussi en profiter ... Merci les frères de ne rien laisser passer. Vous aussi, je devrais vous prêter, juste pour souffler ...**

Et maintenant, le cercle privé extérieur, qui le restera donc ... tous ceux qui ne sont en rien dans l'aboutissement de ce projet, voire au contraire, qui se chargeaient de me déconcentrer et de me distraire à des activités au combien superficielles telles que manger, boire et/ou dormir ... aux quelques vous donc, si vous vous identifiez dans ce condensé de rien, ça dénote de votre importance. Et c'est là que maintenant tout de suite, je glisse un nom, un seul : un défaut littéral introduit dans le modèle amical pour maîtriser l'initiation de la jalousie et de la rancœur. Merci donc à toi Patrick, t'es le meilleur !

Je ne puis conclure sur autre chose qu'un histogramme ! En fait si, je pourrais, mais bon pourquoi se priver alors quand on a quartier libre ! Ci-dessous donc, un histogramme, qui ne contient aucune info et pas même un titre ... rrrhhhaaa, ça fait un bien fou !!!



---

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
---------------------	----------

---

<b>Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>12</b>
---	-----------

<b>I Le matériau polymère</b> .....	<b>14</b>
I.1 Polymère amorphe / semi-cristallin	14
I.2 Particularités de l'état amorphe	15
<b>II Comportement mécanique</b> .....	<b>17</b>
II.1 Observations expérimentales	17
II.1.1 Composantes de la déformation	17
II.1.2 Simplicités rhéologiques	20
II.2 Facteurs influents	22
II.2.1 Conditions expérimentales	22
II.2.2 Histoire thermomécanique	24
II.2.2.1 Phénomènes impliqués et conséquences mécaniques macroscopiques	24
II.2.2.2 Observation microstructurale : évolution du volume libre / défauts	25
II.3 Modes de déformation	26
II.3.1 Hétérogénéité du champ de déformation	26
II.3.2 Déformation volumique	27
II.4 Conclusion : comportement mécanique complexe	27
<b>III Modèles de comportement mécanique</b> .....	<b>28</b>
III.1 Contexte général	28
III.2 Modèles rhéologiques	29
III.2.1 Domaine linéaire	30
III.2.2 Domaine non linéaire	31
III.2.2.1 Approche mécanique : généralisation du cadre linéaire	32
III.2.2.2 Théorie reposant sur la thermodynamique des processus irréversibles	33
III.2.3 Conclusion sur l'approche rhéologique	33
III.3 Modèles basés sur un scénario moléculaire	34
III.3.1 Description du maximum de contrainte	34
III.3.2 Description des phénomènes aux grandes déformations	35
III.4 Modèles complets	37
III.4.1 Modèles basés sur une décomposition additive de l'état de contrainte	37
III.4.2 Description des contributions à la déformation totale	39
III.5 Conclusion : simuler à défaut de prédire	41
<b>IV Application aux structures</b> .....	<b>41</b>

IV.1	Cinématique	41
IV.2	Loi de comportement tridimensionnelle	42
IV.3	L'outil « éléments finis » : prise en compte de la dimension spatiale	42
IV.3.1	Principe	43
IV.3.2	Utilisation	43
IV.3.3	Applications diverses au cas des polymères	44

---

<b>Chapitre II :</b>	<b>TECHNIQUES EXPERIMENTALES &amp; MATERIAUX</b>	<b>48</b>
----------------------	--	-----------

<b>I</b>	<b>Essais mécaniques</b> .....	<b>50</b>
I.1	Réalisation des éprouvettes	50
I.1.1	Profils utilisés	50
I.1.2	Mise en oeuvre	51
I.2	Essais et montages	51
I.2.1	Analyse mécanique dynamique	51
· I.2.1.1	Principe et appareillage	51
· I.2.1.2	Calcul d'incertitude	52
I.2.2	Analyse de la réponse temporelle	52
· I.2.2.1	Expressions des déformations et contraintes	52
· I.2.2.2	Essais élongationnels	54
· I.2.2.3	Essais de compression	56
· I.2.2.4	Essais de torsion	59
<b>II</b>	<b>Matériaux</b> .....	<b>61</b>
II.1	Généralités	61
II.1.1	Transition vitreuse	62
II.1.2	Masse molaire	63
II.2	Caractérisation microstructurale préliminaire	63
II.2.1	Etat configurationnel initial	63
· II.2.1.1	Vieillessement	64
· II.2.1.2	Isotropie	65
II.2.2	Relaxations mécaniques	66

---

<b>Chapitre III :</b>	<b>MODELE DE MOBILITE MOLECULAIRE DANS LES POLYMERES AMORPHES</b>	<b>70</b>
-----------------------	---	-----------

<b>I</b>	<b>Scénario conceptuel</b> .....	<b>72</b>
I.1	Description de la matière amorphe	72
I.2	Scénario de réorganisation moléculaire	73
<b>II</b>	<b>Déformation non élastique</b> .....	<b>75</b>
II.1	Composantes de déformation	75
II.2	Cinétiques des contributions à la déformation	76

<b>III</b>	<b>Réponse à une sollicitation mécanique simple .....</b>	<b>76</b>
III.1	Domaine linéaire	77
III.1.1	Equations constitutives et paramètres impliqués	77
III.1.2	Validation : simulation des essais de spectrométrie mécanique	81
III.2	Domaine non linéaire	84
III.2.1	Equations constitutives et paramètres impliqués	84
III.2.2	Validation	87

---

<b>Chapitre IV :</b>	<b>APPLICATIONS AU CALCUL DE STRUCTURES : FORMULATION ET IMPLEMENTATION</b>	<b>96</b>
----------------------	---	-----------

<b>I</b>	<b>Formulation du problème mécanique .....</b>	<b>98</b>
I.1	Cinématique	98
I.2	Equilibre	98
I.2	Loi de comportement	99
<b>II</b>	<b>Résolution numérique .....</b>	<b>102</b>
II.1	Approche incrémentale	102
II.2	Discrétisation spatiale : les éléments finis	103
II.3	Implémentation de la loi de comportement	103
II.3.1	Choix du logiciel éléments finis	103
II.3.2	Etat de contrainte & matrice des modules tangents	104
II.4	Validation : tests préliminaires	107
II.4.1	Déformation homogène : influence du nombre d'éléments	107
II.4.2	Types d'éléments	107
II.4.3	Essai de rotation/translation pures	108

---

<b>Chapitre V :</b>	<b>RESULTATS : CONFRONTATION MODELE / EXPERIENCES</b>	<b>110</b>
---------------------	---	------------

<b>I</b>	<b>Simulation de l'essai de traction .....</b>	<b>112</b>
I.1	Caractérisation expérimentale de la striction	113
I.1.1	Profil local de déformation	113
I.1.2	Identification du paramètre d'extensibilité finie	115
I.2	Géométrie et hypothèses de simulation	117
I.3	Réponse mécanique	119
I.3.1	Réponse globale	119
I.3.2	Profil de déformation	120
I.4	Conclusion sur l'essai de traction uniaxiale	124
<b>II</b>	<b>Simulation de l'essai de compression .....</b>	<b>125</b>
II.1	Hypothèses de simulation	125
II.1.1	Généralité sur la compression : mise en place des simulations	125
II.1.2	Géométrie du modèle	126

II.2	Réponse mécanique	127
II.3	Conclusion sur l'essai de compression	132
<b>III</b>	<b>Simulation de l'essai de torsion .....</b>	<b>133</b>
III.1	Géométrie et hypothèses de simulation	133
III.2	Réponse mécanique	134
III.2.1	Réponse globale	135
III.2.2	Etude locale	137
III.3	Conclusion sur l'essai de torsion	141

---

<b>Conclusion</b>	<b>142</b>
-------------------	------------

---

<b>Annexes</b>	<b>146</b>
----------------	------------

a1	<b>Détermination expérimentale des énergies d'activation des relaxations dans le PC-BPA</b>	148
a2	<b>Mesures vidéométriques</b>	153
a3	<b>Localisation de la déformation durant un essai de compression</b>	156
a4	<b>Calcul de la matrice jacobienne de comportement</b>	164
a5	<b>Eprouvette et jeu de mors pour la machine MTS axial-torsion</b>	166

---

<b>Références bibliographiques</b>	<b>173</b>
------------------------------------	------------

---

## TABLES DES NOTATIONS

Les notations suivantes des grandeurs et opérateurs mathématiques sont indifféremment utilisées dans ce manuscrit. La convention de sommation de Einstein est utilisée pour les opérations indicielles.

Ecriture symbolique	Grandeur	Dimension	Ecriture indicielle
$a, A$	Scalaire	1×1	$a, A$
$\{A\}$	Vecteur ligne	1×n	$A_i$
$\langle A \rangle$	Vecteur colonne	n×1	$A_i$
$\vec{A}$	Vecteur géométrique	3×1	$A_i$
$\mathbf{A}$	Tenseur du deuxième ordre	3×3	$A_{ij}$
$\underline{\underline{A}},  A $	Tenseur du quatrième ordre	6×6	$A_{ijkl}$
$[A]$	Matrice	n×n	$A_{ij}$

Opérateur matriciel <sup>i</sup>	définition
$[A]^T$	Transposée $A_{ij}^T = A_{ji}$
$[A]^{-1}$	Inverse
$\det[A]$	Déterminant
$tr[A] = B$	Trace $B = A_{ii}$
$[A]' = [B]$	Partie déviatorique $[B] = [A] - \frac{tr[A]}{3}[I]$
$[A] \cdot [B] = [C]$	Produit matriciel $C_{ij} = A_{ik} \cdot B_{kj}$
$[A] : [B] = C$	Produit de convolution $C = tr([A] \cdot [B])$

Opérateur mathématique	définition
$\partial$	Dérivée partielle
$\delta$	Variation
$\dot{A}$	Dérivée temporelle matérielle $\dot{A} = \frac{\partial A}{\partial t}$
$\iint$	Intégrale surfacique
$\iiint$	Intégrale volumique
$\sum$	Sommation discrète

<sup>i</sup> les opérateurs sont illustrés sur la notation matricielle mais s'appliquent également aux tenseurs et vecteurs



---

## INTRODUCTION

---

*Je les entends encore, tous, excités par la soirée qui bat son plein, entonner à tue-tête « Le plastique c'est fantastique, le caoutchouc super-douuuuux » ... pauvres naïfs, inconscients ... et toi, Elmer Food Beat, manipulateur de foules, sais-tu seulement ce que devient ton caoutchouc super-doux quelques dizaines de degrés en dessous de la température de ton studio d'enregistrement ? D'un autre côté, ont-ils réellement tort, tous ces égayés du samedi soir avec leurs préjugés de néophytes ? Car effectivement, dans de nombreuses applications (automobile, aéronautique, électroménager, canalisations, prothèses...), les polymères, soit seuls, soit comme constituants de composites, sont susceptibles de remplacer avantageusement les matériaux de structure traditionnels. L'aboutissement d'un projet de conception mécanique nécessite en effet le choix technique d'un matériau qui est essentiellement conditionné par ses spécificités intrinsèques. Dans le cas des polymères amorphes, nombreuses sont leurs particularités qui les rendent intéressants. On peut distinguer entre autre leur légèreté, leur faible coût, leur caractère isolant, leur ductilité, les nombreux procédés disponibles qui permettent de les mettre en œuvre et de les mettre en forme simultanément ...*

Cependant, même si l'on s'attache à leurs seules propriétés mécaniques, leur comportement est complexe et constitue un obstacle majeur tant les utilisateurs potentiels rencontrent des difficultés à en tenir compte lors des étapes de dimensionnement et d'optimisation. Les outils récents de calcul de structure ne disposent en effet pas de loi de comportement capable de décrire les spécificités comportementales des polymères et plus particulièrement de leur phase amorphe sur une large gamme de conditions expérimentales. La nature partiellement désorganisée de la phase amorphe est le siège de processus relaxationnels dont les temps caractéristiques peuvent s'étendre sur plus d'une dizaine de décades. Ils sont responsables de la déformation non élastique. L'étalement de la réponse différée à une sollicitation rend ainsi délicates les prévisions à long terme issues d'essais nécessairement courts.

La solution couramment employée consiste à utiliser des lois dérivées des métaux et ne décrire que quelques une des nombreuses spécificités comportementales. De fait, les amorphes sont souvent assimilés à des matériaux viscoélastiques ou viscoplastiques standards. La première catégorie, s'intéresse à la réponse en petites déformations, tandis que la seconde considère le comportement aux plus grandes déformations. Le constat est assez bien partagé qu'il manque une loi générale susceptible de proposer une description cohérente sur une large fenêtre expérimentale.



Depuis plus de vingt ans, le groupe PVMH du laboratoire GEMPPM a travaillé au développement d'une loi physique de comportement des polymères amorphes. Le **modèle de mobilité moléculaire** (ou modèle des Défauts Quasi Ponctuels) formulé a permis jusqu'alors une description scalaire cohérente du comportement mécanique de nombreux amorphes. Basé sur un scénario moléculaire original, il décrit les mouvements à l'origine de la déformation macroscopique. Il permet de modéliser le comportement mécanique dynamique linéaire, ainsi que les essais à déformation finie sur une large gamme de sollicitations expérimentales. En outre, il prend en compte les effets de température, vitesse de déformation, pression.

Un double intérêt technologique et scientifique justifie le projet de développement d'une loi tridimensionnelle de comportement pour les polymères, interface indispensable entre les domaines de la science des matériaux et du calcul des structures. La première est concernée par la description des phénomènes microstructuraux qui sont responsables de la déformation macroscopique tandis que la seconde cherche à déterminer les champs de contrainte et de déformation dans une structure soumise à des sollicitations connues. L'objectif est donc de montrer la **faisabilité du transfert d'un modèle physique décrivant l'évolution de la microstructure vers les applications macroscopiques du calcul de structures** concernant, dans un premier temps les polymères amorphes.

Concrètement, ce travail de recherche consiste à développer une loi de comportement à partir de cette loi physique de description du comportement mécanique des polymères amorphes et de l'intégrer dans l'outil de calcul de structure par éléments finis ABAQUS. Cette implémentation nécessite au préalable une formulation tridimensionnelle de la loi scalaire existante. En parallèle à ce travail numérique qui constitue l'enjeu majeur de cette thèse, une étude expérimentale sera conduite sur le polycarbonate BisphenolA. De nombreuses conditions de sollicitations serviront à témoigner des capacités prédictives du modèle implémenté tout autant que de l'importance de considérer les effets de structure, à savoir la prise en compte de la dimension spatiale, et donc d'utiliser la simulation par éléments finis.

Cette étude a abouti à la rédaction de ce manuscrit que nous avons décidé de scinder en 5 parties.

Nous commencerons par parcourir la littérature en vue de décrire les spécificités du comportement mécanique des polymères amorphes et faire état des solutions proposées pour modéliser tout ou partie de leur comportement complexe.

Ensuite, nous présenterons les techniques et protocoles expérimentaux utilisés pour évaluer la réponse du PC-BPA. Les moyens utilisés serviront aux études globales et locales du comportement mécanique.

Dans ce chapitre, nous proposerons également une série d'études préliminaires menées en vue de caractériser le matériau étudié.

Dans la troisième partie, à la présentation du modèle de mobilité moléculaire succèdera la simulation du comportement du PC-BPA sous des conditions variées, et la confrontation avec les profils expérimentaux. La formulation scalaire et les techniques expérimentales de mesure nécessiteront d'admettre l'homogénéité de la déformation dans les essais réalisés.

La généralisation tridimensionnelle du modèle physique suivie de son implémentation dans le code de calcul ABAQUS sera le propos de la quatrième partie. Un ensemble de tests préliminaires viendra témoigner de la correcte intégration dans le logiciel.

Enfin, l'utilisation de l'outil développé pour la modélisation du comportement du PC-BPA sera présentée dans le cinquième et dernier chapitre. Un ensemble d'essais utilisés dans le troisième chapitre sous les conditions de déformation homogène seront à nouveau traités. L'objectif principal sera de montrer l'importance de considérer les effets de structure.

---

# Chapitre I

---

# 1.

## Etude bibliographique

<b>I</b>	<b>LE MATERIAU POLYMERE .....</b>	<b>14</b>
I.1	Polymère amorphe / semi-cristallin	14
I.2	Particularités de l'état amorphe	15
<b>II</b>	<b>COMPORTEMENT MECANIQUE .....</b>	<b>17</b>
II.1	Observations expérimentales	17
II.1.1	Composantes de la déformation	17
II.1.2	Simplicités rhéologiques	20
II.2	Facteurs influents	22
II.2.1	Conditions expérimentales	22
II.2.2	Histoire thermomécanique	24
II.2.2.1	Phénomènes impliqués et conséquences mécaniques macroscopiques	24
II.2.2.2	Observation microstructurale : évolution du volume libre / défauts	25
II.3	Modes de déformation	26
II.3.1	Hétérogénéité de champ de déformation	26
II.3.2	Déformation volumique	27
II.4	Conclusion : comportement mécanique complexe	27
<b>III</b>	<b>MODELES DE COMPORTEMENT MECANIQUE .....</b>	<b>28</b>
III.1	Contexte général	28
III.2	Modèles de comportement rhéologique	29
III.2.1	Domaine linéaire	30
III.2.2	Domaine non linéaire	31
III.2.2.1	Approche mécanique : généralisation du cadre linéaire	32
III.2.2.2	Théorie reposant sur la thermodynamique des processus irréversibles	33
III.2.3	Conclusion sur l'approche rhéologique	33
III.3	Modèles basés sur un scénario moléculaire	34
III.3.1	Description du maximum de contrainte	34
III.3.2	Description des phénomènes aux grandes déformations	35
III.4	Modèles complets	37
III.4.1	Modèles basés sur une décomposition additive de l'état de contrainte	37
III.4.2	Description des contributions à la déformation totale	39
III.5	Conclusion : simuler à défaut de prédire	41
<b>IV</b>	<b>APPLICATION AUX STRUCTURES .....</b>	<b>41</b>

IV.1	Cinématique	42
IV.2	Loi de comportement tridimensionnelle	42
IV.3	L'outil « éléments finis » : prise en compte de la dimension spatiale	43
IV.3.1	Principe	43
IV.3.2	Utilisation	43
IV.3.3	Applications diverses au cas des polymères	44

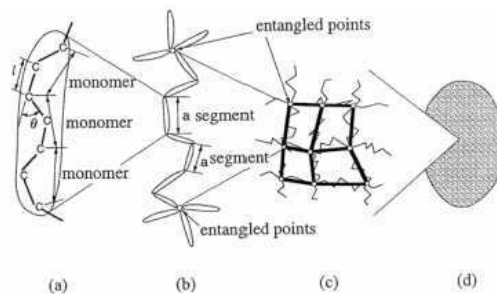
## INTRODUCTION

Dans une première partie, nous rappellerons les notions fondamentales concernant les matériaux polymères et l'état vitreux. Nous examinerons ensuite les principales caractéristiques du comportement mécanique des polymères amorphes mises en évidence expérimentalement. Enfin, nous passerons en revue les diverses démarches de modélisation visant à décrire le comportement mécanique et la mise en œuvre des lois correspondantes dans les calculs de structures par éléments finis.

## I. LE MATERIAU POLYMERE

### I.1. Polymère amorphe / semi-cristallin

Un matériau polymère résulte de la polymérisation de molécules organiques de petites tailles, appelées monomères pour former des macromolécules. Les dispositions configurationnelles (arrangement topologique des atomes au sein du monomère) et conformationnelles (agencement relatif des monomères d'une même molécule) ainsi que les spécificités de réalisation (cinétique de refroidissement ...) conduisent à un état partiellement ou totalement désordonné de la matière. Le polymère est dit amorphe si le désordre moléculaire est complet. Les chaînes sont enchevêtrées sous forme de pelotes statistiques. En dépit de cette absence d'ordre à l'échelle moléculaire, et si l'on occulte les éventuels effets d'orientation consécutifs à la mise en forme, les polymères amorphes à l'état solide sont macroscopiquement isotropes et homogènes (voir **Figure I - 1**).



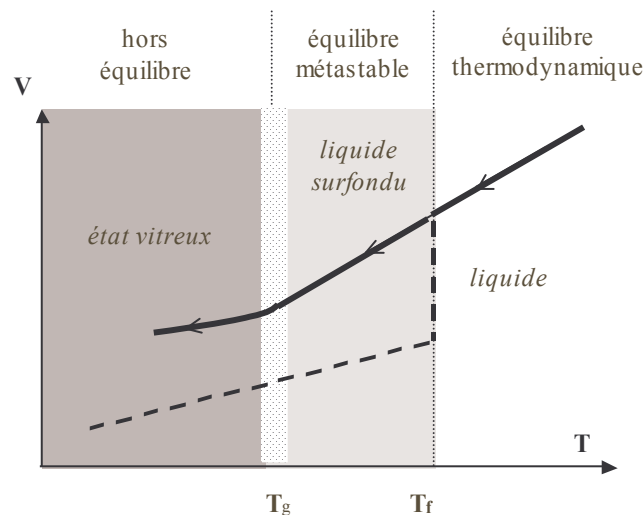
**Figure I - 1** : schématisation de la structure des polymères amorphes à différentes échelles [TOMITA 2000]  
 [a]- constitution d'un segment de chaîne [b]- macromolécule  
 [c]- enchevêtrement macromoléculaire [d]- structure macroscopique homogène et isotrope

Lorsque le désordre n'est que partiel, une partie des macromolécules s'arrange sous forme de phases cristallines dispersées dans une matrice amorphe et sont dits semi-cristallins. Le comportement mécanique observé macroscopiquement dépend alors des propriétés propres à chacune des phases et du couplage mécanique entre elles. L'hétérogénéité des polymères semi-cristallins complexifie leur comportement par rapport à celui des polymères amorphes. Ils ne font pas l'objet de cette étude.

## I.2. Particularités de l'état amorphe

### • Etat vitreux / transition vitreuse : aspect thermodynamique

Lors du refroidissement depuis son état liquide, ne pouvant cristalliser à la température  $T_f$ , reste à l'état de liquide surfondu jusqu'à une température, alors dépendant de la cinétique de refroidissement, appelée température de transition vitreuse  $T_g$ . En dessous de cette température, la forte viscosité ne permet pas les réarrangements de la matière que nécessiterait l'établissement de l'équilibre thermodynamique. Pour une même constitution chimique, on distingue donc deux états de la matière (voir **Figure I - 2**) :



**Figure I - 2** : variation du volume spécifique  $V$  en fonction de la température  $T$ . Les flèches illustrent la chronologie du refroidissement

- l'état **vitreux** (hors équilibre) en dessous de  $T_g$  : la cohésion est majoritairement régie par le champ de force créé par les liaisons intermoléculaires, de type Van Der Waals.
- l'état **caoutchoutique** (équilibre métastable) au dessus de  $T_g$  : ce sont ici les forces intramoléculaires, relatives aux liaisons chimiques qui prédominent.

### • Aspect structure

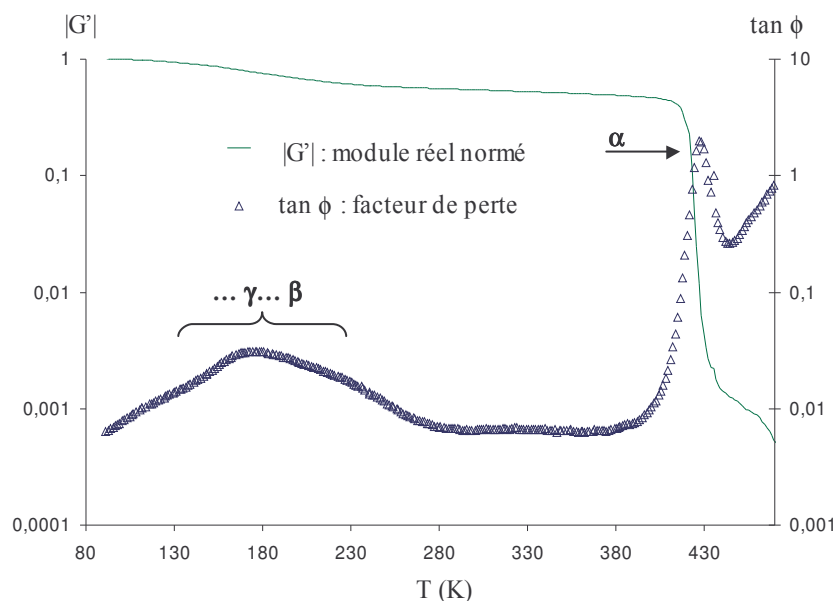
La description de la microstructure découlant de l'état liquide surfondu fait intervenir des fluctuations locales d'enthalpie et d'entropie [PEREZ 1992]. Ces sites défauts sont favorables aux mouvements moléculaires. Contrairement à l'état liquide surfondu la concentration des défauts est, du

fait de la forte viscosité, considéré constant dans le domaine vitreux. Cette hypothèse néglige de fait les possibilités d'évolution microstructurale associées au concept de vieillissement/rajeunissement que nous aborderons plus loin. Nous considérons le matériau dans un état isoconfigurationnel.

La caractérisation de l'évolution dans le temps de cette microstructure, sous sollicitation, constitue un enjeu majeur dans la compréhension et la description du comportement macroscopique du matériau.

- **Phénomènes de relaxation / mouvements moléculaires**

Une analyse mécanique dynamique à faible contrainte (test de viscoélasticité linéaire permettant la mesure du module complexe à température et fréquence de sollicitation imposées) permet de révéler l'existence de phénomènes relaxationnels dans les domaines vitreux et caoutchoutique, représentatifs de réorganisation moléculaire. Ceux-ci se manifestent par une diminution du module accompagnée par un maximum de dissipation, associé à un maximum du facteur de perte. Généralement, dans l'état vitreux, on observe une relaxation principale, notée  $\alpha$ , et une ou plusieurs relaxations secondaires, notées respectivement  $\beta$ ,  $\gamma$  ... dans l'ordre des températures décroissantes (voir **Figure I - 3**). La modification des liaisons intermoléculaires entre ces deux états vitreux et caoutchoutique se traduit par des écarts de module de plusieurs décades ; il est de l'ordre du GPa dans le vitreux et de quelques MPa voir quelques dixièmes de MPa pour le matériau à l'état caoutchoutique.



**Figure I - 3** : thermogramme isochrone de spectrométrie mécanique : illustration des phénomènes de relaxation observés dans le domaine vitreux – Polycarbonate testé à 0.1 Hz

La relaxation principale, mesurée sous une sollicitation imposée à 1Hz, se produit à une température voisine de la température de transition vitreuse, mesurée par DSC. Les processus relaxationnels observés aux faibles contraintes sont en première approximation thermiquement activés. Bien que la théorie arrhénienne est bien adaptée pour décrire l'état vitreux [CAVAILLE 1987], les phénomènes de

relaxation au-dessus de  $T_g$  sont plus complexes et différentes expressions sont proposées ( loi WLF [WILLIAMS 1955] ...).

On peut admettre que le mouvement moléculaire impliqué dans un phénomène relaxionnel est d'autant plus localisé et de faible amplitude que la température d'observation du phénomène est faible [RAULT 2002]. Non concerné par la détermination des mouvements réellement impliqués lors de ces différentes relaxions, notre propos est plutôt de comprendre le lien entre cette particularité comportementale à l'échelle moléculaire et le comportement mécanique macroscopique de ces matériaux, centre d'intérêt de ce travail bibliographique et que nous allons aborder dans les paragraphes qui suivent.

### Conclusion :

Que ce soit les polymères ou les autres types de verre, on retiendra que les particularités de l'état amorphe sont de nature thermodynamique, structurale et dynamique.

## II. COMPORTEMENT MECANIQUE

Le comportement évoqué ici concerne la déformation du matériau dans son état vitreux, c'est-à-dire à une température inférieure à sa température de transition vitreuse  $T_g$ . La réponse du matériau est examinée sur des temps courts comparables à la durée d'établissement de la sollicitation et sur des temps plus longs (fluage).

### II.1. Observations expérimentales

#### II.1.1. Composantes de la déformation

La Figure I - 4 schématise l'évolution de la déformation d'un échantillon de polymère lors d'un essai de fluage-recouvrement.

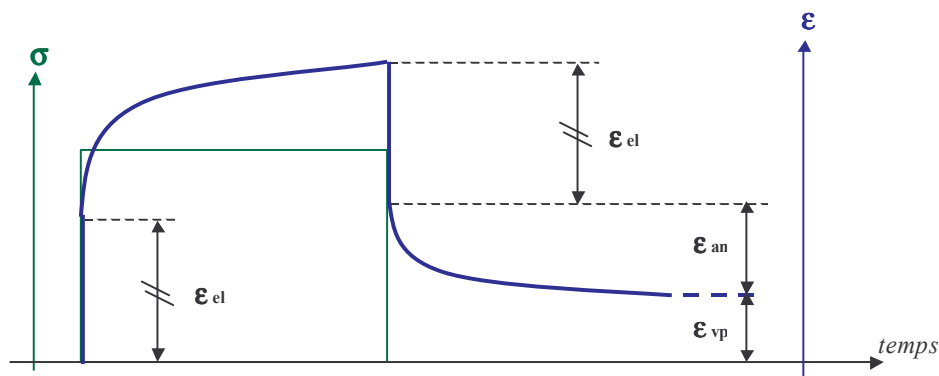


Figure I - 4 : *identification des différentes composantes de déformation pendant un test de fluage-recouvrement. Parts élastique ( $\epsilon_{el}$ ), anélastique ( $\epsilon_{an}$ ), viscoplastique ( $\epsilon_{vp}$ )*

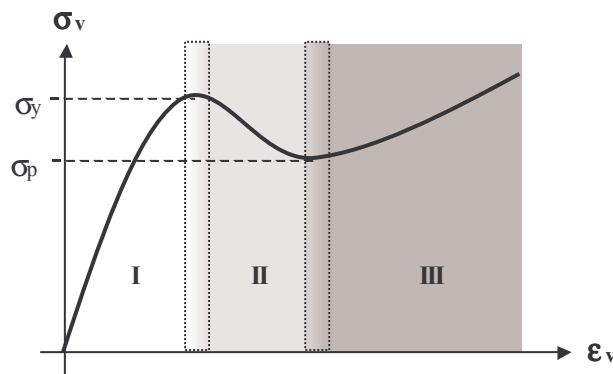


La comparaison des étapes de charge et décharge permet la distinction de trois composantes de déformation :

- Une composante instantanément recouvrable assimilée à la contribution élastique  $\epsilon_{el}$ .
- Une composante recouvrable dans un temps comparable à l'échelle du temps expérimental, appelée composante anélastique  $\epsilon_{an}$ .
- Une troisième composante permanente relativement au temps lui ayant permis de se développer, qualifiée de viscoplastique  $\epsilon_{vp}$ .

Lorsque l'effet de la contrainte peut être négligé sur la déformabilité, la réponse est dite linéaire. Les essais de spectrométrie mécanique et de microfluage, où les niveaux de contraintes appliqués sont très faibles permettent l'observation de ce comportement linéaire.

Pour illustrer les non linéarités de comportement, les essais à déformation imposée sont utilisés. La **Figure I - 5** est une représentation schématique de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie lors d'un essai de compression uniaxiale. Il est conduit jusqu'aux déformations élevées et permet de distinguer principalement trois zones :



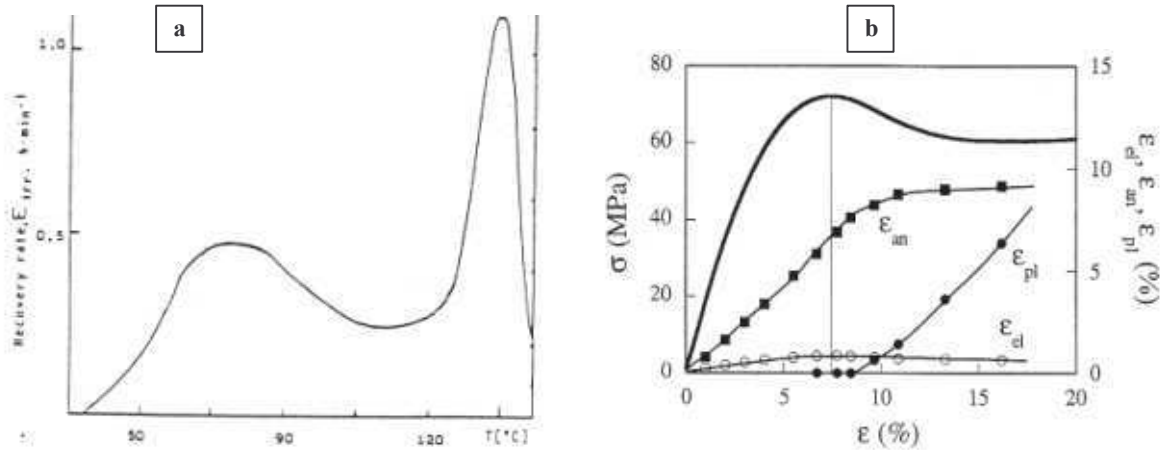
**Figure I - 5** : représentation schématique d'une courbe contrainte/déformation intrinsèque d'un essai uniaxial

On y retrouve successivement, une première zone qui s'étend jusqu'au **maximum de contrainte** noté  $\sigma_y$  (zone I) une seconde qui correspond à l'**adoucissement intrinsèque** (zone II), et une dernière zone de consolidation appelée **durcissement** (zone III).

Dans le **domaine non linéaire**, on retrouve les différentes composantes de déformation. Oleinik [OLEINIK 1989] les distingue lors de l'étude de la recouvrance de la déformation d'une éprouvette initialement chargée et soumise à une rampe de température. Le tracé de la cinétique de déformation est présenté **Figure I - 6a** et met en avant deux régimes distincts caractéristiques des contributions anélastique et viscoplastique. Quinson [QUINSON 1995] a ensuite établi la chronologie de développement de ces différentes composantes lors d'un essai de bipoinçonnement (compression plane) (**Figure I - 6b**) s'appuyant sur les travaux d'Oleinik et sur l'équivalence temps/température, il a

évalué à 1h à  $T_g - 20^\circ$  le traitement thermique permettant de recouvrer la seule part anélastique sans affecter la composante viscoplastique.

De plus, la dissipation observée par mesures calorimétriques [OLEINIK 1995] au passage du maximum de contrainte coïncide avec le développement d'une composante irréversible de déformation (phénomène dissipatif).



**Figure I - 6** : composantes de déformation dans un polymère solide vitreux

[a]- vitesse de recouvrement obtenue lors de l'application d'une rampe de température sur une résine époxy déformée à 20% à 30°C puis déchargé [OLEINIK 1989]

[b]- suivi lors d'un essai de compression uniaxiale de PC ( $T=293K$ ,  $d\varepsilon/dt=2.10^{-3} s^{-1}$ ) [QUINSON 1995]

La connaissance de ces cinétiques permet de revenir plus en détail sur la schématisation et la description des trois zones identifiées.

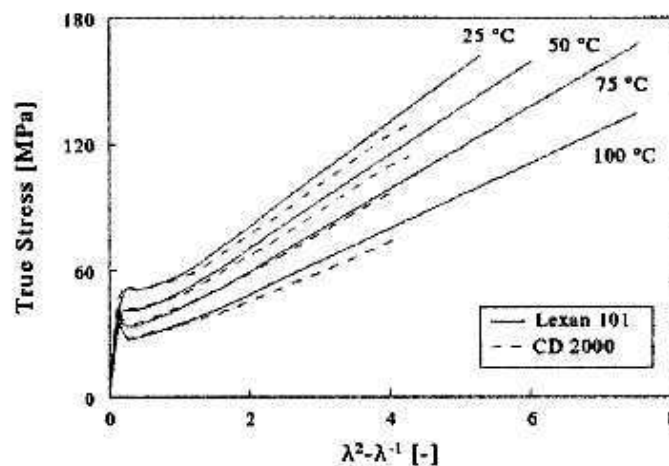
- Dans la zone I, le matériau manifeste un comportement viscoélastique non linéaire (fonction de la contrainte appliquée). Ceci est confirmé par les observations de Quinson qui constate le développement de la déformation anélastique dès le début de l'essai et l'absence de contribution viscoplastique (**Figure I - 6b**). La pente initiale de la courbe correspond déjà à un état au moins partiellement relaxé. La non linéarité est justifiée par l'origine thermomécaniquement stimulée des réarrangements moléculaires

- Dans la zone II, la contrainte diminue alors jusqu'à une valeur plateau  $\sigma_p$ , caractéristique de l'écoulement plastique. Cette zone voit la composante anélastique saturer et la composante viscoplastique se développer (**Figure I - 6b**).

- Aux grandes déformations (zone III), où seule la contribution viscoplastique se développe, le matériau **durcit** progressivement, consécutivement à l'orientation des macromolécules selon la direction de déformation. Cette orientation, quoique intuitive, a été vérifiée par Ward au moyen de mesure de biréfringence sur du PMMA [WARD 1984]. Aussi, ce durcissement diffère selon l'essai entrepris : il est plus important en traction qu'en compression [BOYCE 1990].

Intrinsèquement, il se révèle directement relié à la densité du réseau macromoléculaire, indépendamment de la nature des nœuds du réseau (enchevêtrements physiques ou liaisons chimiques) [VAN MELICK 2003].

Concernant la classe des thermoplastiques, matériaux où les noeuds sont des enchevêtrements physiques, de nombreuses études envisagent de plus une évolution du réseau, que ce soit sous l'effet de la déformation [BOTTO 1987], ou de la température [RAHA 1972] [VAN MELICK 2003] [GOVAERT 2004]. Concernant ce dernier point, Bowden et Raha s'appuient sur des mesures de biréfringence pour illustrer la dépendance en température sur du PMMA. Van Melick et Goavert, de leur côté, montrent une diminution du durcissement avec l'augmentation de la température sur du polycarbonate et du polystyrène (voir **Figure I - 7**) ; ce phénomène confirmerait la participation non négligeable de la relaxation du réseau macromoléculaire dans le processus de durcissement. Cette évolution du réseau serait d'autant plus négligeable qu'il serait dense et complexe et que le poids moléculaire serait élevé [HAWARD 1994]. Cette organisation macromoléculaire rend le matériau macroscopiquement anisotrope. En effet le réseau s'oriente selon les directions principales de déformation.



**Figure I - 7:** *influence de la température sur le durcissement ; observation sur 2 polycarbonates testés en traction (représentation gaussienne) [GOVAERT 2004]*

A la lumière de ces observations expérimentales, on qualifie le comportement mécanique des matériaux polymères amorphes dans l'état vitreux de **viscoélasto-viscoplastique**.

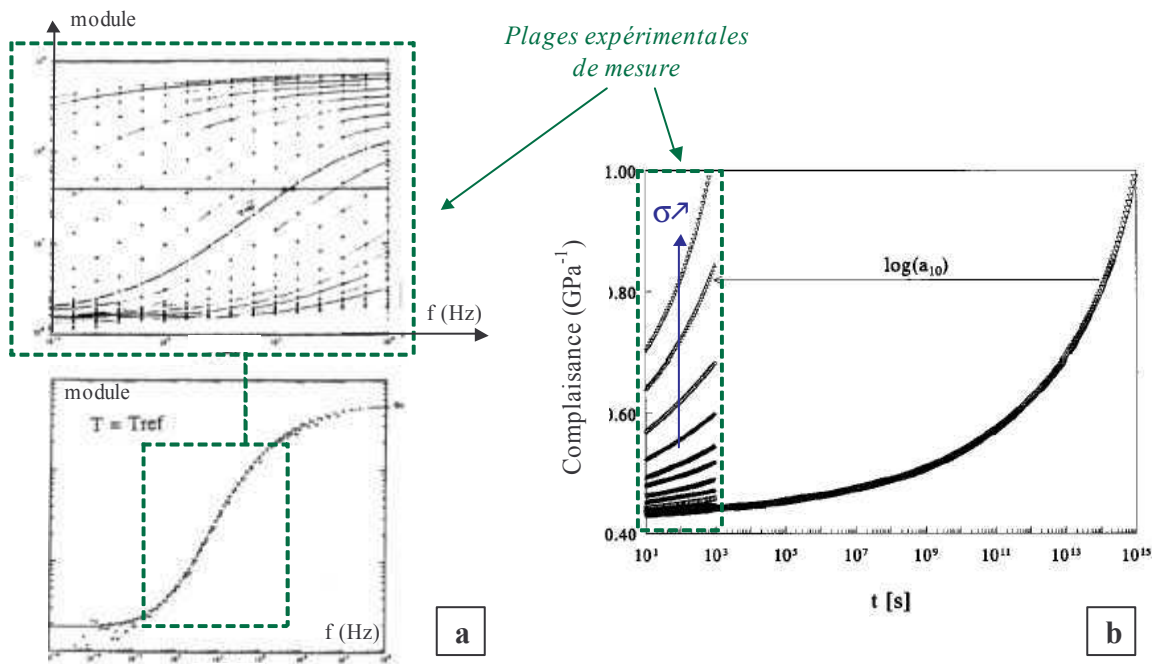
### II.1.2. Simplicités rhéologiques

L'application des principes de simplicités rhéologiques observées expérimentalement atténue la complexité du comportement des polymères amorphes.

Dans le domaine linéaire, l'essai de spectrométrie mécanique introduit précédemment pour illustrer les phénomènes de relaxation permet de constater une correspondance thermorhéologique : une augmentation de la température précipite l'observation de phénomènes dans le temps. Ce fait

expérimental autorise la construction de courbes maîtresses. Disposant d'un ensemble de courbes isothermes, un décalage le long de l'axe des fréquences permet de les superposer sur l'une d'entre elles, alors choisie comme référence (**Figure I - 8a**) : cette construction géométrique permet l'extrapolation du comportement dynamique sur une large plage de fréquence, pour cette température référence.

Cette correspondance, communément désignée de principe d'équivalence temps-température considère un test expérimental où les seuls effets de la température et de la fréquence sont évalués (sous réserve de négliger un éventuel vieillissement in-situ). En effet, dans ce test typique de viscoélasticité linéaire, l'influence des paramètres tels que la déformation et/ou la contrainte n'est pas évaluée. Expérimentalement, d'autres essais (fluage à déformation/contrainte/temps de vieillissement imposés) sont utilisés pour évaluer la possibilité de construction de courbes maîtresses, relatives à d'autres variables expérimentales. De telles courbes existent dans la littérature validant les principes de superposition temps-température, temps-déformation, temps-temps de vieillissement ... [O'CONNELL 1997], temps-contrainte [TERVOORT 1996] (voir **Figure I - 8b**).



**Figure I - 8** : construction de courbes maîtresses reposant sur les principes de simplicité rhéologique  
 [a]- équivalence temps-température (spectrométrie mécanique) [CHABERT 2002]  
 [b]- équivalence temps-contrainte (test de fluage) ([TERVOORT 1996], PC, complaisance de fluage)

L'intérêt pratique évident de ces équivalences les rend couramment utilisées, bien que parfois discutées; [O'CONNELL 2002] montre en effet, sur une étude menée sur du polycarbonate, une divergence significative entre les principes de superposition temps-température et temps-déformation, pourtant associées au même état référence. Cette utilisation des principes d'équivalence renseigne sur les conditions expérimentales qui ont une influence sur la réponse des matériaux polymères amorphes. Les conditions environnementales influentes sont reprises dans le prochain paragraphe.

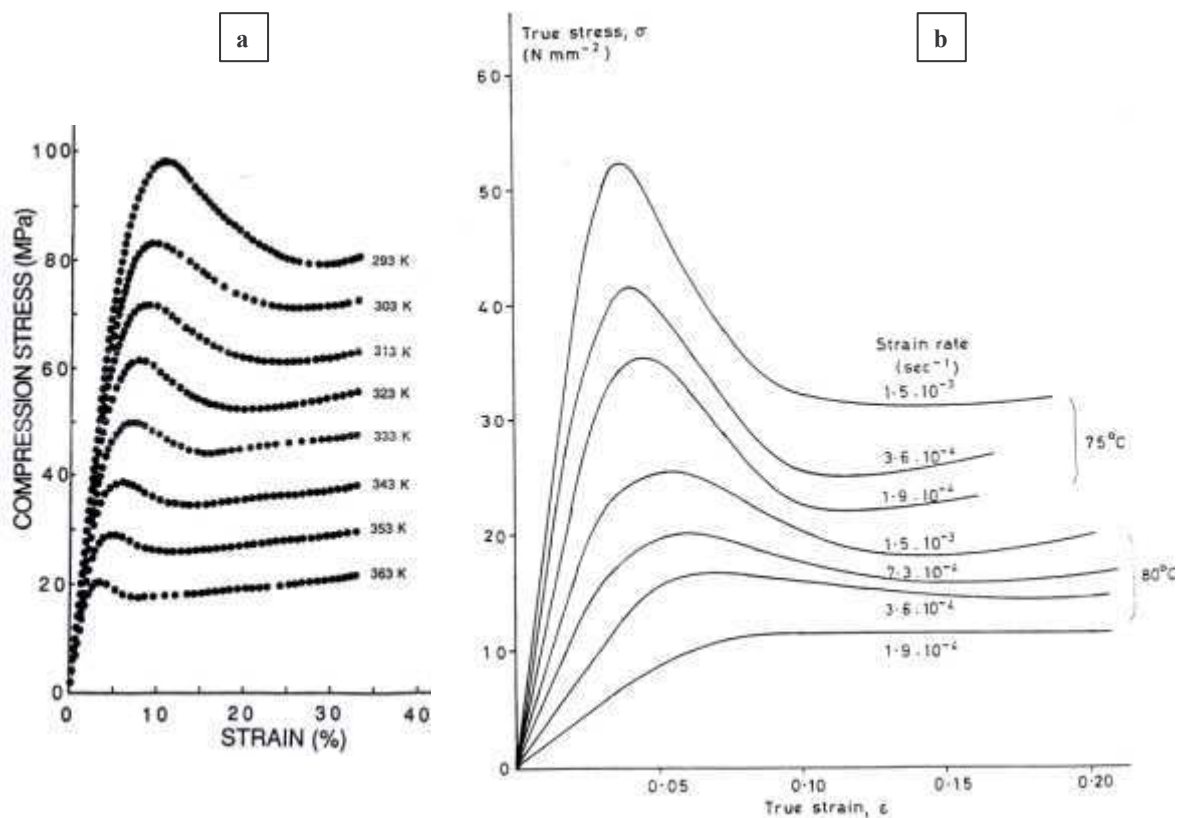
## II.2. Facteurs influents

La réponse mécanique des polymères amorphes ductiles dépend fortement des conditions expérimentales mais aussi de l'histoire thermomécanique du matériau. Les conditions extérieures qui conduisent à une dégradation/modification chimique du matériau (humidité ...) ne sont pas étudiées ici, bien qu'elles puissent fortement affecter la réponse mécanique.

### II.2.1. Conditions expérimentales

L'origine thermomécanique des réarrangements moléculaires responsables de la déformation macroscopique permet de justifier les effets de la température, de la vitesse de déformation et de la contrainte sur la réponse mécanique du matériau.

Même si les influences relatives sont différentes, on peut avancer globalement qu'une augmentation de la température (**Figure I - 9a**), au même titre qu'une diminution de la pression hydrostatique (**Figure I - 10**) favorisent la mobilité moléculaire et de fait, réduisent les valeurs seuil de la contrainte et de la déformation ainsi que le module tangent. Le rôle de la vitesse de déformation est indirect (**Figure I - 9b**); elle ne modifie pas la mobilité mais influe sur l'échelle des temps d'observation des phénomènes microscopiques. Pour les facteurs examinés, on peut compléter avec les remarques suivantes :



**Figure I - 9 :** influence des variables environnementales :  
 [a]- température ([OUALI 1993], PMMA,  $d\epsilon/dt = 14 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )  
 [b]-vitesse de déformation ([BOWDEN 1970], PS)

– L'étude de la dépendance en vitesse de déformation est délicate à réaliser car elle ne garantit pas des conditions isothermes [RITTEL 2000] [BILLON 2003]. En effet, aux vitesses de déformation élevées ( $d\epsilon/dt > 10^{-2} s^{-1}$ ), une hausse de température due à la dissipation d'énergie est responsable d'un adoucissement thermique. Ce phénomène est d'autant plus préjudiciable à l'étude de sensibilité à la vitesse de déformation que l'échantillon est le siège d'hétérogénéités de déformation (augmentation importante de la vitesse de déformation dans la zone d'instabilité [SPATHIS 1999]).

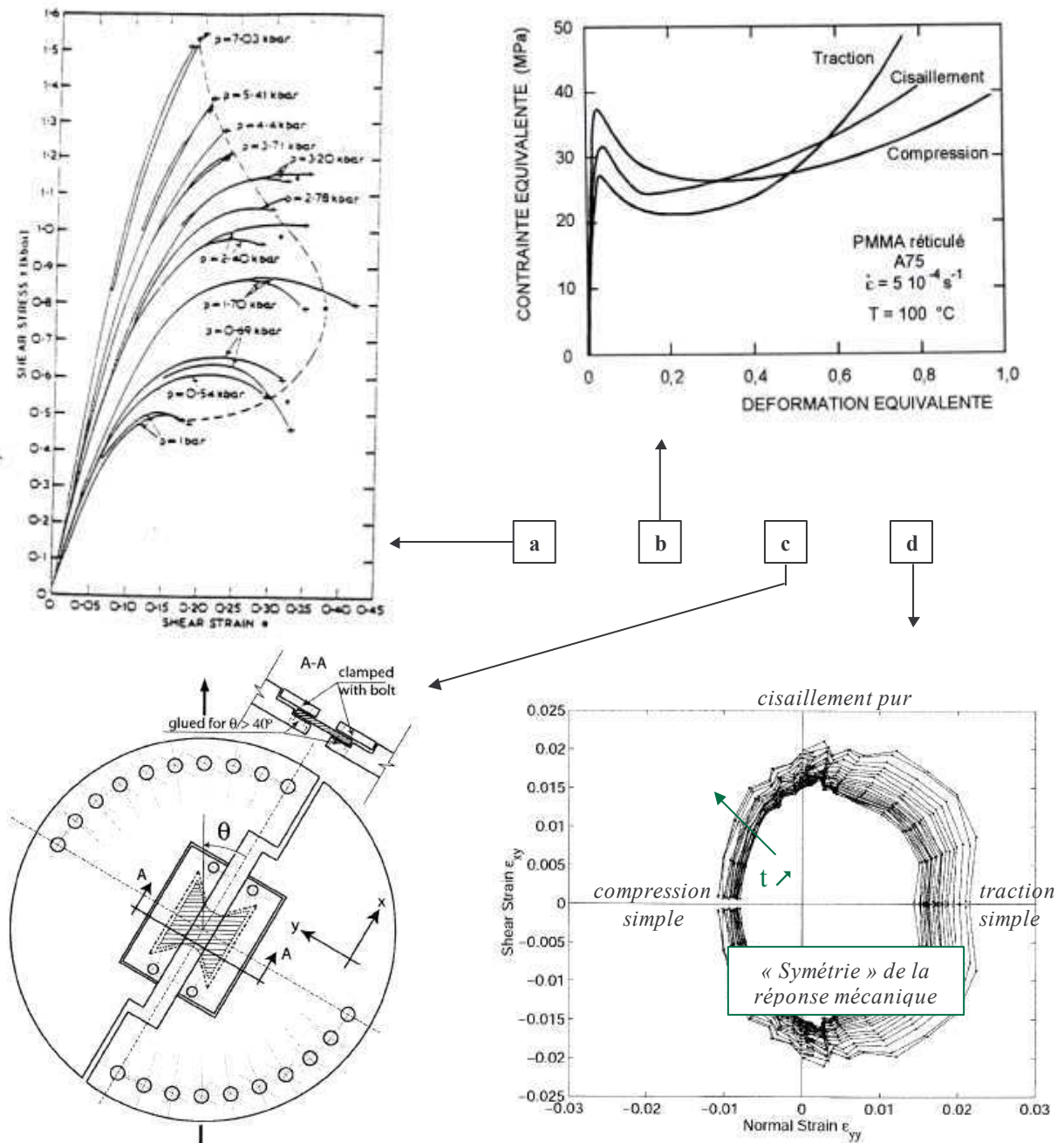


Figure I - 10 : influence de la pression hydrostatique  
 [a]- essais confinés ([RABINOWITZ 1970] PMMA) [b]- différents essais([SOUAHI 1992] PMMA)  
 test ARCAN [KNAUSS 2002] [c]- schéma du montage [d]- réponse en fluage du PC à 80° et 19,3 MPa

- Différents états de pression hydrostatique peuvent être imposés au moyen d'une enceinte hermétique pressurisée [RABINOWITZ 1970] [MATSUSHIGE 1976], ou suivant le type d'essai lui-même [SOUAHI 1992] [LU 1999] [KNAUSS 2002]; dans ce dernier cas, la valeur de la pression résulte directement du champ de contrainte propre à l'essai (décomposition de l'état de contrainte en une partie sphérique et une partie déviatorique). A cet effet, le test ARCAN [ARCAN 1978] permet de solliciter biaxialement une éprouvette type (**Figure I - 10c**). L'orientation imposée au montage modifie les contributions relatives des parts sphérique et déviatorique. Une cartographie de la réponse en fluage illustre l'importance de cette décomposition (**Figure I - 10d**), et leur influence respective. En effet, les mêmes auteurs montrent que l'augmentation du cisaillement favorise la déformation en accélérant les cinétiques de mouvements moléculaires [KNAUSS, 2002 #122]. La compression confine le système et réduit la mobilité tandis que la traction la favorise. Les effets de la pression illustrés au moyen de ces différents essais justifient la déconvolution des effets de cisaillement et de pression. Ils conditionnent les mouvements moléculaires et donc la déformation macroscopique. Mathématiquement, cette distinction conduira à la décomposition additive de l'état de contrainte en partie sphérique et déviatorique.

## **II.2.2. Histoire thermomécanique**

### **II.2.2.1. Phénomènes impliqués et conséquences mécaniques macroscopiques**

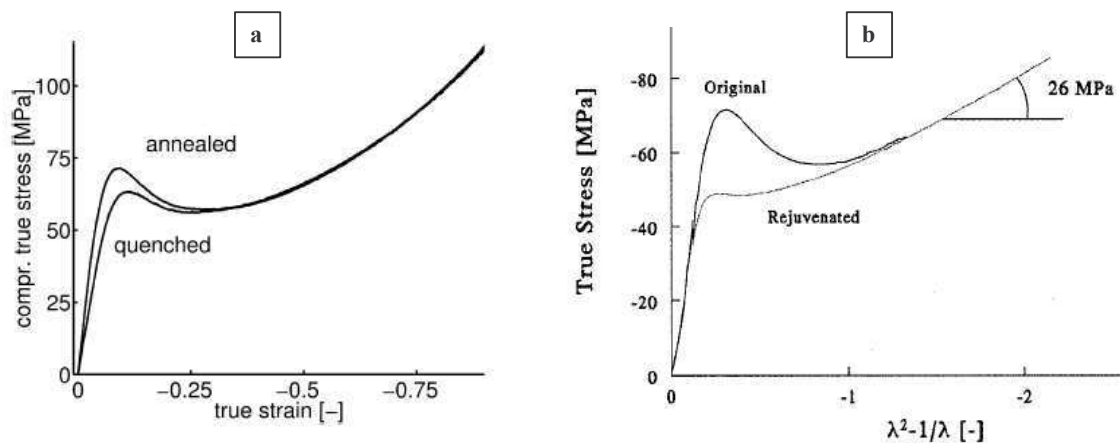
Hors équilibre thermodynamique, un polymère amorphe à l'état vitreux tend à minimiser son énergie interne au cours du temps. Il en résulte une densification spontanée du système. Cette évolution progressive du système constitue le **vieillessement physique** [STRUIK 1978]. Il est d'autant plus prononcé que la température est proche de  $T_g$ . L'hypothèse d'un état **isoconfigurationnel** consiste à considérer le matériau dans un état figé, ce qui revient à négliger les effets du vieillissement. Cet état est d'autant plus réalisé que le matériau a été préalablement vieilli et qu'il est testé à des températures bien inférieures à  $T_g$ .

Un recuit suffisamment long au dessus de  $T_g$  permet d'effacer l'histoire thermomécanique. La viscosité est alors suffisamment faible pour permettre d'effacer toute orientation préférentielle des chaînes moléculaires au profit d'une organisation en pelote statistique homogène et isotrope. Ce phénomène est couramment qualifié de **rajeunissement** ; notons cependant que l'état rajeuni ou vieilli du polymère à l'état vitreux est principalement conditionné par la cinétique de refroidissement post traitement. Une trempe fige le matériau dans un état éloigné de son état d'équilibre.

Un **pré conditionnement mécanique** consiste à charger puis décharger plastiquement un échantillon avant de le tester (flexion sur du PVC [BAUWENS 1973], torsion sur du PS et du PC [TERVOORT 2000] [VAN MELICK 2003]).

En compression, plus un matériau a vieilli, plus le crochet de contrainte est marqué, c'est-à-dire plus l'écart entre la contrainte maximum  $\sigma_y$  et la valeur plateau  $\sigma_p$  est grand (**Figure I - 11a** [STRUIK 1978]).

Préalablement soumise à un conditionnement mécanique (**Figure I - 11b**), une éprouvette manifeste, au contraire, une diminution significative de ce phénomène. Ce pic peut alors complètement disparaître [CROSS 1978] [VAN MELICK 2003]. A partir de ces courbes, on note également que la valeur de la contrainte plateau de propagation plastique et l'allure du durcissement semblent être indépendantes de l'histoire thermomécanique, observations confirmées par de nombreux auteurs [HASAN 1993] [PEREZ 1992].



**Figure I - 11** : effet de l'histoire thermomécanique observé en compression uniaxiale  
 [a]- traitement thermique ([VAN MELICK 2003], PC)  
 [b]- conditionnement mécanique ([TERVOORT 2000], PC)

Pratiquement, la trempe d'un matériau à partir d'une température supérieure à sa  $T_g$  n'est pas sans générer des contraintes résiduelles (contraction en peau et dilatation au cœur). Celles-ci ont pour effet d'augmenter la ductilité du matériau, c'est-à-dire favoriser la déformabilité de l'éprouvette. Paul *et al.* attribuent aux contraintes de compression la responsabilité de cet effet, dans la mesure où elles tendent à retarder la propagation des phénomènes d'endommagement [PAUL 1976]. En contre partie, cet état rajeuni est moins stable et rend le matériau plus sensible aux effets du vieillissement physique.

#### II.2.2.2. Observation microstructurale : Evolution du volume libre / défauts

Sans précisément définir les modifications structurales engendrées par ces phénomènes, il est reconnu qu'un matériau trempé, ou mécaniquement conditionné, est dans un état plus favorable à une réorganisation moléculaire conduisant au développement de la déformation non élastique. Ceci se traduit par une diminution de la valeur de contrainte seuil.

En s'appuyant sur le **Figure I - 2**, on comprend qu'un passage d'autant plus rapide de l'état liquide surfondu à l'état vitreux fige le matériau dans un état moins organisé. Aussi, il renfermerait plus de sites défauts pour faciliter la déformation qui se réaliserait ainsi à une contrainte plus faible [G'SELL 1989] [PEREZ 1992]. Consécutivement, [HASAN 1993] [GOVAERT 2000] associent l'amplitude de



la chute de contrainte au seuil à un effet de rajeunissement, ramenant la structure dans un état préférentiel référence. Des mesures de spectrométrie de durée de vie par annihilation de positrons (*PALS*), qui permettent de quantifier le volume libre [DEL RIO 2001], confirment l'évolution de la microstructure vers un état indépendant de l'histoire thermique lors d'essais de compression simple. Cette hypothèse suppose macroscopiquement que la contrainte plateau reste insensible à l'histoire thermomécanique comme cela a été observé expérimentalement et évoqué précédemment.

## **II.3. Modes de déformation**

### **II.3.1. Hétérogénéité du champ de déformation**

La capacité d'un matériau polymère amorphe à manifester un adoucissement prononcé au passage du maximum de contrainte favorise la localisation d'instabilités de déformation [VAN DER GIESSEN 1997] [GOVAERT 2000] [VAN MELICK 2003]. Ainsi, plus le crochet de contrainte est prononcé (matériau vieilli, testé à basse température, à grande vitesse de déformation) et plus l'éprouvette présente des hétérogénéités de déformation.

Quel que soit le mode de sollicitation, cette localisation se traduit par le développement de la déformation non élastique par bandes de cisaillements (probablement initiés sur des défauts de surface). Ces dernières se développent avant que le maximum de contrainte soit atteint [PARRISH 1971] [ARGON 1968] [LU 1999]. Elles se propagent sous l'effet couplé de l'auto échauffement que provoque l'augmentation de la vitesse de déformation en tête de bande [BOWDEN 1970] et de la concentration de contrainte [KRAMER 1975]. L'orientation relative de ces bandes par rapport à la direction principale de sollicitation a été théoriquement démontrée par Bauwens [BAUWENS 1967], dans le cadre de la théorie développée par Eyring [EYRING 1936]. Le mode de déformation associé à ces bandes est un cisaillement simple.

Dans certains cas, le développement de ces bandes conduit à l'initiation et à la propagation d'une zone de striction, c'est-à-dire que l'instabilité traverse l'éprouvette de part en part. Dans le cas d'essais de traction simple, ce phénomène est largement décrit par de nombreux auteurs [G'SELL 1979] [G'SELL 1992] [NEALE 1985] [BUISSON 1990]. Des tests de torsion [WU 1973] et cisaillement purs [G'SELL 1983] manifestent également la présence de bandes de cisaillement traversant l'éprouvette de part en part puis le développement de striction.

Notons enfin, que des effets de structure inévitables peuvent se superposer à la réponse intrinsèque du matériau et rendre difficile l'interprétation des essais mécaniques :

- Le flambement qui correspond à une instabilité élastique en compression.
- L'effet tonneau imputable aux conditions de contact entre les traverses et l'éprouvette (compression).

Par conséquent, les conditions expérimentales réelles conduisent généralement à des états de déformation et de contraintes non uniformes qui impliquent la prise en compte de champs triaxiaux.

### **II.3.2. Déformation volumique**

La plasticité des matériaux cristallins résulte du glissement de plans d'atomes et de fait se développe sans modification de volume. Cette hypothèse reste communément admise dans le cas de la matière désordonnée. L'étude de la variation de volume est cependant envisagée dans certaines circonstances

- Des mesures aux petites déformations n'impliquant pas de déformation plastiques permettent l'étude des fonctions de relaxation associées aux propriétés viscoélastiques des matériaux [KNAUSS 2002] [KNAUSS 2002]. Dans le cas de matériaux isotropes, elles concernent le module de cisaillement  $G$ , le module de compressibilité  $K$ , le module élongationnel  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ . Reliées entre elles par les équations de l'élasticité linéaire, la connaissance de deux est indispensable à l'évaluation des deux autres.

- Appliquée aux grandes déformations, la mesure de variation de volume est associée à l'endommagement et principalement la cavitation. Aussi, elle permet de le quantifier. En effet, la déformation élastique est alors négligeable ( $\epsilon_{el} \approx 1\%$ ) devant la déformation non élastique, justifiant ainsi que toute variation de volume soit attribuée à la détérioration de l'éprouvette. Les résultats de la littérature présentent la valeur de cette déformation en fonction de l'allongement imposé lors de tests simples [G'SELL 2002; PARSONS 2004]. Appliqués aux homopolymères, ils montrent, s'appuyant sur une mesure locale que la cavitation est présente dès le passage du maximum de contrainte dans le cas de la traction simple.

La prise en compte de l'endommagement ne sera pas envisagée dans le cadre de cette thèse.

## **II.4. Conclusion : comportement mécanique complexe**

A la lumière de ce compte-rendu expérimental, les polymères amorphes à l'état vitreux manifestent un **comportement viscoélasto-viscoplastique non linéaire** fortement dépendant de la température de sollicitation. Des essais de fluage recouvrement mettent bien en évidence que la déformation engendrée par une contrainte comporte une part instantanée réversible et une part retardée non entièrement recouvrable.

La caractérisation mécanique des polymères amorphes pour des déformations entraînant le franchissement de la contrainte maximum s'avère très difficile du fait d'instabilités de comportement localisés qui sont responsables de champs de contrainte triaxiaux non uniformes. Il n'est alors plus possible de découpler les effets de structure des effets matériaux dans le dépouillement des essais.

L'enjeu est alors de modéliser le comportement des matériaux et de coupler expériences et calculs de structure.

L'objectif de la prochaine partie est donc de présenter les principaux modèles de comportement recensés dans la littérature.

### III. MODELES DE COMPORTEMENT MECANIQUE

#### III.1. Contexte général

Une loi de comportement relie, à tout instant  $t$  les états de contrainte  $\sigma$  et déformation  $\epsilon$ . Pour les matériaux visqueux, le temps devient une variable et une expression en vitesse de la loi de comportement est indispensable. Elle relie alors le taux de contrainte au taux de déformation. L'état de contrainte est relié linéairement à la partie élastique de la déformation. Il est alors nécessaire de disposer de l'expression du taux de déformation non élastique à retrancher du taux de déformation totale pour calculer le taux de contrainte. Si on considère que la déformation non élastique est isochore, on ne s'intéresse qu'au taux de déformation élastique par cisaillement. Sans préjuger de son orientation, son amplitude  $\dot{\gamma}_{ne}$  s'écrit :

$$\dot{\gamma}_{ne} = f(T, \sigma_{eq}, p, \dots, t) \quad (I.1)$$

Dans le cas des polymères amorphes  $f$  est fonction des nombreux facteurs influents énoncés **chapitre I-II.2**, soit essentiellement, la température  $T$ , l'intensité de l'activation mécanique  $\sigma_{eq}$ , la pression  $p$  et du temps  $t$ . L'identification de  $f$  peut s'effectuer de façon purement phénoménologique ou reposer sur des arguments physiques.

Au vu du comportement mécanique complexe des polymères amorphes, le choix est souvent adopté (souvent imposé) de limiter le domaine de validité des lois avancées. Les simplifications peuvent concerner entre autres [BISILLIAT 1997] :

- Le champ de sollicitation : les essais modélisés se simplifient en une expression scalaire (une seule composante de contrainte et/ou déformation -traction, compression, cisaillement, torsion-) et aboutissent à des lois de comportement unidirectionnelles associées à un essai particulier.
- La dépendance en fonction des variables expérimentales : décorrélation et/ou considération de leur influence respective.
- La décomposition de la déformation totale : il est alors question de négliger et/ou d'assimiler les différentes composantes identifiées dans la partie observation expérimentale. Souvent, la seule contribution viscoplastique sera considérée.
- Enfin, et principalement, le type de comportement étudié : on dissocie alors les modèles décrivant la viscoélasticité linéaire/non linéaire de ceux visant à décrire la réponse comprenant la

composante permanente de déformation. Ces derniers suivant qu'ils tentent ou non de retranscrire l'effet viscoélastique sont départagés respectivement en modèles viscoélasto-viscoplastiques et élasto-viscoplastiques.

Finalement, ces différentes classifications se recoupent justifiant de fait le nombre impressionnant de lois disponibles dans la littérature.

Dans ce paragraphe, nous présenterons en premier lieu l'approche rhéologique par éléments discrets. Au vu des limitations de cette approche phénoménologique, nous présenterons alors différents concepts physiques développés pour aider à la description du comportement mécanique de ces matériaux. Enfin, nous proposerons un ensemble de modèles qui tendent à fournir une description complète. Ils sont nombreux et c'est pourquoi nous exposerons principalement les formalismes reposant sur des bases physiques, conscients, néanmoins, que l'ensemble des lois mettent en jeu au cours de leur développement des approximations phénoménologiques.

Parmi ces modèles qui se veulent complets, on retrouve principalement les modèles élasto-viscoplastique et viscoélasto-viscoplastique ; concernant cette dernière classe, la force manifeste réside dans leur capacité à décrire des tests à déformation finie (traction-compression) tout autant que de prédire les fonctions de relaxations (fluage, spectrométrie). En effet, les modèles élasto-viscoplastiques s'intéressent à la description aux grandes déformations (un module sécant reproduit le comportement du matériau jusqu'au maximum de contrainte) tandis que les modèles viscoélastiques ne considèrent pas de composante permanente de déformation. La distinction est souvent associée au maximum de contrainte qui accompagne le développement de la composante plastique.

### **III.2. Modèles rhéologiques**

Ces formulations sont principalement utilisées pour reproduire le comportement aux faibles déformations, à savoir les essais de fluage et de spectrométrie mécanique ([LADOUCE 1995]) et donc le comportement viscoélastique.

Comme précisé dans la partie expérimentale, l'intensité de la contrainte permet de distinguer deux régimes viscoélastiques, à savoir linéaire et non-linéaire. La zone de non-linéarité est prédominante ; pour exemple, dans le cas du polycarbonate, la limite de linéarité intervient pour une déformation de 0.06% en traction et d'environ 1% en cisaillement, et ce indépendamment de la température de l'essai [KNAUSS 2002]. Des études similaires menées sur du PMMA conduisent à une limite en cisaillement avoisinant 0.5% [LU 1999]. Aussi, les études de fluage et/ou relaxation (essais statiques) relevées dans la littérature concernent la viscoélasticité non-linéaire. Nous allons distinguer ces deux domaines d'application.

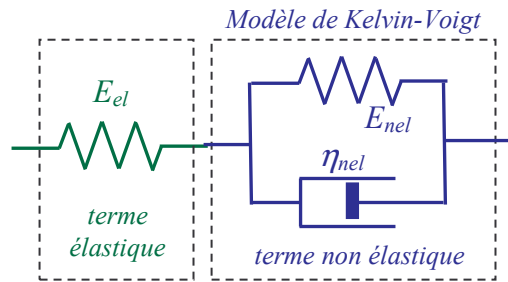
### III.2.1. Domaine linéaire

Dans le cas d'un chargement complexe, la condition de linéarité autorise l'utilisation du principe de superposition de Boltzmann (*les effets des variations séquentielles de la déformation sont additifs*). La réponse temporelle, ici proposée sous forme scalaire, se formule comme suit [BACON 2000] :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t E(t-s) \frac{\partial \varepsilon}{\partial s} ds \quad (I.2)$$

Expérimentalement, les essais mécaniques réalisés pour l'étude des fonctions de relaxation utilisent des états de contrainte ou de déformation simples permettant de suivre l'évolution des paramètres matériau (complaisance, module) en fonction du temps, de la fréquence ou de la température<sup>i</sup>.

La description du comportement linéaire peut s'effectuer au moyen de modèles rhéologiques plus ou moins complexes. Ils sont constitués de l'adjonction en parallèle et/ou série de ressorts (terme élastique) et d'amortisseurs (terme visqueux) linéaires [RAULT 2002]. L'évolution temporelle des complaisance/module s'exprime de manière analytique, au moyen de lois différentielles. A titre d'exemple, le modèle de Zener permet de figurer les deux composantes de déformation identifiées précédemment dans le cas des polymères amorphes et précédant le maximum de contrainte. Il est représenté **Figure I - 12**.



**Figure I - 12** : modèle de Zener ; 2 composantes à la déformation totale

Pour un essai de fluage uniaxial, l'expression associée qui donne l'évolution de la complaisance en fonction du temps s'écrit :

$$J(t) = \frac{1}{E_{el}} + \frac{1}{E_{nel}} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{nel}}\right) \right) \quad (I.3)$$

avec

$$\tau_{nel} = \frac{E_{nel}}{\eta_{nel}} \quad (I.4)$$

$\tau_{nel}$  est le temps de relaxation, unique, du processus non élastique. La notion de réponse différée dans le temps est donc reproduite par un temps de relaxation.

<sup>i</sup> il est à noter que toute la théorie développée ici se retranscrit dans le domaine fréquentiel au moyen de transformations de Fourier

Le recours à ces modèles rhéologiques simples (cas du modèle de Zener tout à fait satisfaisant pour un essai de fluage qui n'entraîne pas de composante permanente de déformation) est cependant mis à mal lorsqu'il s'agit de rendre compte à la fois du comportement en fluage et d'expliquer les propriétés de relaxation des matériaux polymères amorphes. Les essais de spectrométrie mécanique fournissent en effet une description plus précise. Ainsi, d'autres modèles sont utilisés pour décrire l'évolution des modules/complaisances complexes retrouvés lors des essais dynamiques. On retiendra principalement les modèles de Havriliak et Negami (HN) [HAVRILIAK 1967] et biparabolique (BP).

Une autre alternative pour rendre compte de l'étalement important des temps de relaxation est le recours à des distributions [Mc CRUM 1967]. Ceci conduit à compléter le schéma rhéologique avec de nouveaux composants élémentaires. Mathématiquement, ces distributions s'expriment sous forme discrète ou intégrale. La formulation intégrale en complaisance  $J$  s'écrit :

$$J(t) = J_{el} + \Delta J_{nel} \int_0^{\infty} f(\tau_{nel}) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{nel}}\right) \right) d\tau_{nel} \quad (I.5)$$

Kohlraush-Williams-Watts décrit la distribution des temps de relaxation à l'aide d'une exponentielle étendue [WILLIAMS 1970] avec un paramètre ajustable supplémentaire ( $\beta \in [0,1]$ ). Il permet de rendre compte de la large distribution des temps impliqués dans le processus de relaxation. La loi d'évolution de la complaisance anélastique  $J_{an}(t)$  s'écrit alors :

$$J_{an}(t) = \Delta J_{an} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{an}}\right)^{\beta} \right) \quad (I.6)$$

Ce modèle, bien que couramment utilisé (lui aussi de par sa formulation mathématique simple) possède toutefois ses limites, démontrées dans son incapacité à rendre compte du profil des courbes maîtresses, où la plage expérimentale d'observation est trop large [O'CONNELL 1997].

Ainsi, il apparaît clair que la modélisation du comportement viscoélastique linéaire (et pas seulement) des polymères amorphes nécessite une description précise des spectres de temps caractéristiques impliqués.

### III.2.2. Domaine non linéaire

Pour étendre les modèles rhéologiques au domaine non linéaire, la plupart des modèles existant emploient le concept de "temps réduit" ou d' "horloge interne matériau" : celui-ci s'appuie sur les simplifications rhéologiques énoncées précédemment et intègre l'influence de la contrainte, la déformation ... sur la réponse viscoélastique. De manière générale, le "temps matériau"  $t^*$  est défini par [HOPKINS 1958]:

$$t^* = \int_0^t \frac{d\xi}{a} \quad (I.7)$$

où  $a$  correspond au facteur de décalage, servant à la construction des courbes maîtresses. La fonction d'évolution de ce facteur en fonction des variables expérimentales impliquées doit alors être décrite. Les variables expérimentales sont alors assimilées à des variables internes. De manière plus générale, il est question d'identifier quelles sont les variables qui vont contrôler les temps de relaxation, et donc servir au calcul de ce temps matériau. De fait, de nombreuses théories existent où « l'horloge matériau » se répercute soit de manière directe sur les variables mécaniques (module) ou bien sur des variables thermodynamiques.

Le recours à ces formulations de temps matériaux permettent, en plus des fonctions de relaxation, la prévision du maximum de contrainte et de l'adoucissement, tous deux observés lors des essais à déformation finie courants.

### III.2.2.1. Approche mécanique : généralisation du cadre linéaire

Les modèles avancés sont pour la plupart tridimensionnels et reprennent le formalisme de Boltzman. En dissociant les contributions sphérique et déviatorique, et en substituant à la variable "*temps expérimental*" la variable "*temps interne*" l'équation (I.2) devient :

$$\sigma'_{ij}(t) = \int_0^t 2G(t^* - s^*) \cdot \frac{\partial e_{ij}}{\partial s} \cdot ds \quad (I.8)$$

$$\sigma_{kk}(t) = \int_0^t 3K(t^* - s^*) \cdot \frac{\partial \theta}{\partial s} \cdot ds \quad (I.9)$$

$\sigma'_{ij}$  et  $e_{ij}$  sont les composantes des tenseurs déviateurs de contrainte et déformation,  $\theta$  correspond à la dilatation ( $\theta = e_{kk}$ ), et  $G$  et  $K$  sont les modules de relaxation en cisaillement et volumique.

On retrouve alors indifféremment des théories qui intègrent, au travers de l'expression du facteur de glissement nécessaire au calcul du temps interne, l'influence de la contrainte [SCHAPERY 1969] [TERVOORT 1996], de la déformation [SPATHIS 1997] [WINEMAN 1998] ou de manière plus générale, et en vue de palier les limitations des 2 précédentes approches, d'une variable interne reliée à l'ensemble de ces paramètres.

Concernant ce dernier point, [POPELAR 2003] propose un perfectionnement de la loi de Knauss et Emri [KNAUSS 1981; KNAUSS 1987], lesquels utilisent l'évolution du volume libre  $f$  pour caractériser la mobilité moléculaire. Des dépendances en température, taux d'humidité, dilatation et distorsion (ces deux derniers paramètres étant introduits par le biais de la contrainte ou de la déformation) de cette variable interne sont alors proposées. Au final le modèle établi, utilisé pour caractériser la réponse viscoélastique de 2 résines époxy testées sous  $T_g$ , se montre capable de prévoir le maximum de contrainte et l'adoucissement sous des champs de sollicitation divers (combinaison de traction-compression-torsion).

### III.2.2.2. Théorie reposant sur la thermodynamique des processus irréversibles

Basées sur un formalisme thermodynamique, ces lois retranscrivent de manière globale la réponse viscoélastique des polymères amorphes, permettant la prévision de l'état thermodynamique en plus de la réponse mécanique. Les calculs thermodynamiques proposés explicitent la densité d'énergie libre  $f$  du système, comme un potentiel duquel dérivent les contraintes :

$$\boldsymbol{\tau} = \rho_o \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}} \quad (\text{I.10})$$

$\boldsymbol{\tau}$  est le second tenseur de contrainte de Piola-Kirchhoff,  $\mathbf{E}$  est le tenseur de déformation au sens de Green-Lagrange et  $\rho_o$  la densité de l'état de référence.

De nombreux scénarios microstructuraux sont alors utilisés pour décrire les termes constituant la densité d'énergie libre  $f$ .

- [CHO 2000] décrit la déformation anélastique comme dépendant de la nucléation de solitons (germes de dislocations) à l'intérieur du matériau. Sa théorie consiste ensuite à définir la cinétique de microdéformation associée à chacun de ces germes. Cette dernière, influencée par l'état de la déformation et de la température met en jeu le principe de "temps réduit". La densité d'énergie libre  $f$  est ensuite explicitée, fonction de cet état microstructural de la déformation.
- [LUSTIG 1996], sur les fondements de la théorie de coopérativité développée par Adam et Gibbs [ADAM 1965] utilise l'entropie de configuration comme variable interne. Ce modèle permet un rendu du comportement uniquement au voisinage de  $T_g$ , laissant envisager que la seule entropie configurationnelle ne suffit pas à la description de l'évolution de la réponse temporelle. Aussi, [CARUTHERS 2004] propose d'incorporer directement les effets de l'horloge matériau à l'expression de l'énergie interne. La formulation proposée modélise de manière convaincante les effets du vieillissement, de la température et de la déformation sur les réponses thermodynamique (DSC) et mécanique (traction torsion et compression) de quatre amorphes [ADOLF 2004].

### III.2.3. **Conclusion sur l'approche rhéologique**

Les modèles discutés précédemment utilisent une formulation intégrale pour décrire la réponse mécanique des polymères amorphes. La simulation de la réponse différée revient à décrire les temps caractéristiques impliqués. Ils sont souvent distribués.

Qui plus est, les nombreuses lois existantes manifestent la grande difficulté à identifier et/ou prendre en compte les variables responsables de la précipitation ou du ralentissement des réarrangements moléculaires. Dans ce sens, les principes de simplification rhéologique sont couramment utilisés. Ils conduisent à la définition d'une variable interne appelée "*temps interne matériau*".



### III.3. Modèles basés sur un scénario moléculaire

Une alternative à cette approche purement phénoménologique revient à s'intéresser à la description des mouvements moléculaires à l'origine de la déformation non élastique. La perturbation du champ de force interne provoqué par ces modifications structurales permet de remonter aux contraintes mises en jeu. On va distinguer dans ce qui suit, les scénarios permettant de justifier le maximum de contrainte de ceux utilisés pour reproduire le comportement aux grandes déformations.

#### III.3.1. Description du maximum de contrainte

La distinction entre les deux contributions à la déformation non élastique est rarement effectuée et les modèles micromécaniques s'attachent essentiellement à la description d'un scénario moléculaire responsable du maximum de contrainte, synonyme de développement de la plasticité. Quelle que soit l'idée avancée, les réarrangements invoqués conduisent à **évaluer l'énergie thermomécanique à fournir pour franchir les barrières énergétiques interdisant les mouvements moléculaires à l'intérieur du matériau**. Toutes conduisent à formuler les expressions scalaires qui relient le taux de déformation par cisaillement non-élastique à la contrainte seuil en cisaillement. Cette dernière est assimilée à la contrainte d'activation de la déformation non élastique.

On distingue les modèles qui décrivent des **réarrangements conformationnels**. La déformation non-élastique est ici consécutive aux réarrangements de segments de chaînes macromoléculaires. [EYRING 1936] a décrit le flux visqueux dans une phase amorphe en considérant un seul processus moléculaire indépendant. [REE 1958] perfectionne le concept en considérant la non-unicité des mouvements moléculaires impliqués. [ROETLIG 1965] et [BAUWENS 1973] ont par la suite utilisé ce formalisme pour impliquer les 2 relaxations majeures dans le processus de déformation plastique. La non-unicité des mouvements moléculaires a été corrigée d'une autre manière par [FOTHERINGHAM 1978] en introduisant des mouvements coopératifs. Enfin, [DUCKETT 1970] intègre le rôle de la pression dans la contribution mécanique au franchissement de barrière. [ROBERTSON 1966] utilise les seules interactions intramoléculaires mais ne permet une bonne prédiction du seuil de contrainte qu'au voisinage de  $T_g$ . [ARGON 1968] sur une idée originale de [LI 1970] décrit un polymère amorphe par une distribution isotrope dans l'espace de cylindres matériels correspondant aux macromolécules. L'origine non-élastique de la déformation est ici expliquée par une double distorsion d'une même molécule. [BOYCE 1988] a par la suite modifié cette théorie de manière à reproduire l'influence de la pression hydrostatique et prévoir l'adoucissement intrinsèque. [HASAN 1993] propose une loi d'évolution de la microstructure, retranscrite par la densité de volume libre  $D$ , pour reproduire l'adoucissement intrinsèque.

D'autres modèles considèrent la déformation non élastique, comme la conséquence de **cisaillements locaux** (dislocations) **initiés dans des sites défauts isolés**. Cette hétérogénéité de la déformation est confortée par une généralisation de la théorie de Frankel. Imaginant la plasticité comme la résultante d'un glissement homogène, [BOWDEN 1975] obtient une valeur théorique de la contrainte au seuil ( $\approx G/2\pi$ ) beaucoup trop importante comparativement aux extrapolations expérimentales ( $\approx G/100$ ), justifiant la présence de défauts.

On distingue les scénarios proposés par Bowden et Raha [BOWDEN 1972] [BOWDEN 1975] qui s'inspirent la théorie des dislocations observées dans les matériaux ordonnés (cristallins).

[OLEINIK 1989] envisage la prolifération de défauts (plastic shear defects) qui s'accompagnent d'une augmentation de l'énergie interne. Les modifications de la structure confèrent ensuite à ces zones un état énergétique moindre, plus stable.

[G'SELL 1982] décrit la nucléation et la propagation d'ondes de plasticité, issues de zones défauts.

### III.3.2. Description des phénomènes mis en jeu aux grandes déformations

Aux grandes déformations, l'alignement moléculaire entraîne le développement du phénomène de durcissement. Il est de nature entropique. En effet, l'idée communément admise tend à associer une diminution de l'entropie configurationnelle avec l'étirement du réseau macromoléculaire [G'SELL 1997]. Si les forces d'interaction intermoléculaire sont négligées (hypothèse pourtant caduque à l'état vitreux), la théorie de l'hyperélasticité caoutchoutique avance le caractère entropique de l'effet d'orientation (lié au changement de conformation des chaînes). Cette théorie est, du fait de cette concordance, employée pour la modélisation du durcissement des polymères amorphes. De cette diminution entropique découle une force de rappel entropique, et donc une contrainte interne qui s'oppose à la déformation. Celle-ci peut être déduite de l'étude de l'étirement d'une seule portion de chaîne (reliant deux noeuds d'enchevêtrement). Deux classes de modèles, considérant ou non une extensibilité finie de ce chaînon, sont utilisées pour la formulation de la contrainte de durcissement :

- **Modèle gaussien : extensibilité non-finie**

Si la distance d'étirement reste faible devant la longueur développée de la chaîne (la chaîne n'est pas complètement étirée) la statistique gaussienne aboutit à l'expression scalaire de la contrainte de durcissement [JAMES 1943] :

$${}^D\sigma = G \cdot \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (I.11)$$

où  $\lambda$  désigne l'élongation (rapport des longueurs instantanées sur initiales  $l/l_0$ ). Ce formalisme rend compte du durcissement observé sur de nombreux polymères thermoplastiques [HAWARD 1993]. Cependant, dans le cas de matériaux polymères de poids moléculaire élevé, le durcissement est plus

marqué et la considération d'une extensibilité finie permet une description plus cohérente du phénomène.

- **Modèle non-gaussien : extensibilité finie**

Dans le développement qui suit, la notion de distance maximum d'étirement de la chaîne est intégrée. Considérant une chaîne composée de  $N$  segments de longueur  $l$  et de longueur initiale  $N^{1/2}l$ , un calcul précis aboutit à l'expression de la contrainte de durcissement suivante :

$${}^D\sigma = \sqrt{N}kT \cdot \lambda \cdot L^{-1} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) \quad (\text{I.12})$$

$L(x)$  désigne la fonction de Langevin définie par :

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (\text{I.13})$$

L'extension tridimensionnelle a vu se succéder différents modèles : considérant une maille référence orientée préférentiellement selon les directions principales d'élongation plastique, ces derniers diffèrent par l'orientation des segments de chaîne ainsi que par le nombre de noeuds constituant le volume élémentaire. On retrouve ainsi les modèles 3 [WANG 1952], 4 [TRELOAR 1946], 8 chaînes [ARRUDA 1993] et n-chaînes [WU 1993].

Les modèles proposés sont désignés de modèles affines, dans la mesure où la théorie développée implique un déplacement homothétique des noeuds du réseau, dont le nombre reste identique au cours de la déformation. Cette théorie est discutable dans la mesure où pour les amorphes, les noeuds sont physiques, et le désenchevêtrement possible. [TOMITA 1995] [TOMITA 1997] intègre cette évolution probable du réseau. Le modèle non-affine formulé permet de simuler le durcissement en traction, compression et cisaillement sur du polycarbonate.

Notons enfin, que bien que couramment utilisé, le caractère uniquement entropique du durcissement est remis en cause expérimentalement [VAN MELICK 2003]. Plus particulièrement, il observe que le durcissement diminue lorsque la température augmente, alors que la théorie caoutchoutique prévoirait une dépendance en  $\rho RT$  du module caoutchoutique (avec  $\rho$  la densité,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue), soit à l'inverse son augmentation. La relaxation du réseau est ici manifeste et dans certains cas (trop faible poids moléculaire par exemple), ne peut être négligée.

### III.4. Modèles complets

Les modèles décrivant le comportement des polymères amorphes jusqu'aux grandes déformations reproduisent tout ou partie des phénomènes physiques intrinsèques observés au cours

d'essais simples jusqu'aux moyennes et grandes déformations (**Figure I - 5**), à savoir les effets d'adoucissement et de durcissement.

Les lois utilisées concernent finalement la description des comportements élasto-viscoplastique et viscoélasto-viscoplastique. Deux approches sont utilisées pour reproduire l'ensemble de ces effets : la première repose sur la décomposition additive de l'état de contrainte et la seconde s'attache à la seule description de la déformation non-élastique, et l'utilisation de variables internes. Ils sont nombreux à utiliser les scénarios moléculaires qui décrivent le maximum de contrainte. Aussi, ces derniers seront présentés en premier lieu.

### **III.4.1. Modèles basés sur une décomposition additive de l'état de contrainte**

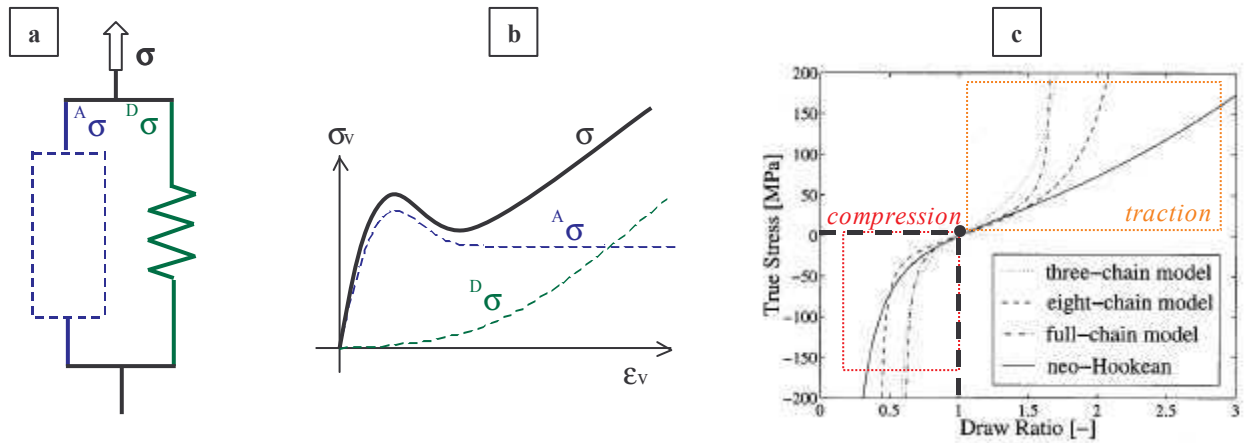
Au minimum deux contributions aux origines physiques bien distinctes sont identifiées pour constituer la résistance totale qu'oppose un matériau polymère amorphe à sa déformation plastique : l'énergie communiquée à la structure doit en effet permettre de contrebalancer la résistance aux réarrangements moléculaires permettant le développement de la déformation plastique (contrainte d'activation), ainsi que la résistance à l'orientation du réseau enchevêtré aux déformations plus élevées (contrainte de durcissement). Ainsi, l'état de contrainte total  $\sigma$  se décompose en la somme de la contrainte d'activation  $^A\sigma$  et de la contrainte de durcissement  $^D\sigma$ , soit formellement :

$$\sigma = ^A\sigma + ^D\sigma \quad (\text{I.14})$$

La contrainte d'activation est évaluée au moyen des modèles micromécaniques décrivant l'initiation de la déformation plastique et exposés précédemment (**chapitreI-III.3.1**). Cette contrainte permet donc de modéliser le maximum de contrainte et dans certains cas l'adoucissement qui lui succède.

La contrainte de durcissement emploie pour sa part les différents formalismes évoqués dans la partie **chapitreI-III.3.2**.

La représentation via un modèle analogique implique l'adjonction de 2 branches en parallèle afin de figurer les 2 contributions évoquées (voir **Figure I - 13ab&c**).



**Figure I - 13 :** décomposition additive de la contrainte : illustration uniaxiale  
 [a] – analogie rhéologique [b] – réponse uniaxiale  
 [c] – profil de la contrainte de durcissement en fonction du modèle entropique choisi [TERVOORT 2000]

[HAWARD 1968] a été le premier à appréhender les grandes déformations au travers de ce formalisme. Dans ce modèle scalaire, la contrainte de durcissement est traduite par la contrainte d'activation décrite par Eyring et le durcissement est retranscrit par un ressort non linéaire de type Langevin.

Dans le **modèle BPA (Boyce Parks Argon)**, [BOYCE 1988] définit les contraintes d'activation et de durcissement par, respectivement, la théorie d'Argon, ensuite remaniée de manière à retranscrire l'adoucissement (voir **chapitre I-III.3.1**) et par un modèle affine, initialement à 3 chaînes. De nombreux travaux ont par la suite modifié et/ou perfectionné le modèle de manière à retranscrire telle ou telle particularité comportementale. Ainsi, les différents modèles entropiques affines ont été intégrés. [ARRUDA 1995] prend en compte la contribution thermique dans le processus de déformation de manière à traiter les phénomènes d'auto-échauffement typiques des problèmes couplés thermomécaniques. [SPATHIS 1997] redéfinit la valeur de l'intensité  $\dot{\gamma}_p$  du taux de déformation plastique aboutissant à une description plus réaliste du maximum de contrainte.

Le **Modèle de Leonov compressible** est composé d'un ressort néo hookéen et d'un amortisseur de type Eyring. [GOVAERT 2000] complète ensuite la description de la viscosité initialement définie par Eyring de manière à rendre compte de l'adoucissement. Les influences de la pression  $p$  et la cinétique d'évolution du volume libre  $D$  telle que l'a proposée Hasan [HASAN 1995] sont intégrées. [KLOMPEN 2004] sur la base des temps matériaux utilisés dans le cadre de la viscoélasticité incorpore l'influence du vieillissement initial; celui-ci est introduit de sorte à modifier la densité initiale du volume libre. [KLOMPEN 2005] poursuit son extension en incorporant l'évolution *in-situ* de la microstructure.

Le modèle permet la description cohérente du comportement des polymères amorphes aux grandes déformations pour une unique température [VAN BREEMEN 2005]. [VAN MELICK 2003] complète la description en imposant des dépendances linéaires en température des modules élastiques de

durcissement et de la variable définissant le volume libre. De la sorte, il reproduit le comportement en compression du PS sur une large plage de température (voir Figure I - 14).

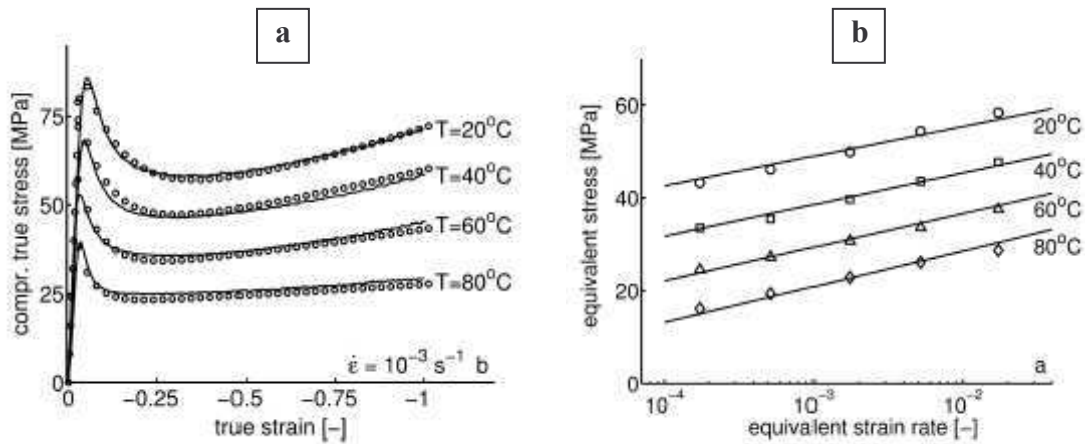


Figure I - 14 : simulation du comportement du PS en compression [VAN MELICK 2003]

[a]- profil de déformation

[b]- prévision du maximum de contrainte équivalente en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation

#### Possibilités et réserves :

Ces trois modèles sont élasto-viscoplastiques. Ils utilisent un seul temps caractéristique (amortisseur) et de fait ne peuvent décrire rigoureusement la non linéarité précédant le maximum de contrainte lors d'essais à vitesse de déformation imposée. Ils ne permettent donc pas de différencier les différentes contributions à la déformation non élastique. Un spectre de  $N$  temps de relaxation, qui consisterait d'un point de vue analogique à associer  $N$  éléments de Maxwell en parallèle permettrait un rendu plus réaliste [TERVOORT 1996]. Une telle modification complique les calculs et ne semble pas justifiée pour la plupart des applications traitées [VAN MELICK 2003].

De plus, ces modèles « analogiques » permettent l'utilisation des divers modèles de durcissement et de fait, sont capables de reproduire les profils de déformation aux grandes déformations, tout autant que d'intégrer les effets d'anisotropie induite. Cependant, la nature entropique des modèles de durcissement utilisés est parfois remise en cause [DROZDOV 2001], de même que l'additivité de la contrainte.

#### **III.4.2. Description des contributions à la déformation totale**

La seule description des différentes contributions à la déformation totale suffit pour établir la loi constitutive (cf. (I.1)). Cette description nécessite le recours à des variables internes.

Ainsi, Spathis et Kontou dissocient totalement les comportements viscoélastique non linéaire aux faibles déformations et plastique aux grandes déformations. La déformation maximum est ici le paramètre de contrôle qui permet de permuter de mode de déformation. Les composantes

viscoélastique et plastique sont explicitées respectivement par le formalisme intégral courant reposant sur l'utilisation d'un temps interne matériau, et sur la base du développement conceptuel proposé par Oleynik (cf. **chapitre I-III.3.1**). Ils reproduisent la réponse en compression [SPATHIS 2001] et traction [SPATHIS 2001] à vitesses de traverse imposées. Des essais de fluage à différents niveaux de contraintes sont également modélisés. Cependant, les effets de la température ne sont pas considérés.

La généralisation de modèles décrivant la plasticité des métaux conduit à une description phénoménologique du comportement des polymères amorphes. Les résultats avancés sont concluants quant à la similitude de la réponse prédite ; cependant le grand nombre de paramètres sans sens physique, tout autant que l'étroitesse de la plage expérimentale d'étude témoignent des limites de ces approches.

A titre d'exemple, [ZAIRI 2005] décrit les 3 contributions à la déformation totale observée expérimentalement. Les composantes plastique et anélastique sont définies à partir de la théorie proposée par [BODNER 1975], initialement développée pour décrire la cinétique des dislocations dans les métaux. 14 paramètres sont utilisés pour simuler des essais monotones à différentes vitesses de sollicitation ainsi que des courbes de fluage et de relaxation, où ni les effets de température ni ceux de la pression ne sont retranscrits.

De son côté, [FRANK 2001] utilise un temps matériau fonction du volume libre pour décrire la contribution viscoélastique, et une variable interne permet la prise en considération de la part viscoplastique. Le modèle proposé reproduit le comportement en traction à différentes vitesses du polycarbonate. Il retranscrit également des essais de relaxation de contrainte à différents taux de contraintes. Seulement, ici encore, l'effet de la température et de la pression ne sont pas considérés et le grand nombre de paramètres à déterminer nécessite l'utilisation de procédures d'optimisation complexes (minimisation de fonction d'erreurs).

[HASAN 1995] utilise la description de l'initiation de la plasticité pour décrire le comportement viscoélasto-viscoplastique non linéaire. Il intègre une disparité des sites défauts (volumes libres) en distribuant l'énergie d'activation à fournir pour provoquer la réorganisation moléculaire. Ceci revient implicitement à distribuer les temps caractéristiques décrivant la cinétique de la déformation plastique. Ils complètent leur approche en proposant une description probabiliste de l'activation et du recouvrement des événements plastiques. Le modèle développé autorise une description générale du comportement mécanique des polymères ductiles jusqu'aux moyennes déformations, précédant le durcissement. Il retranscrit les effets de la température, de la vitesse de sollicitation et du vieillissement sur des essais de compression. La décharge est également retranscrite, de même que la réponse en fluage à différentes contraintes. Les effets de la pression ne sont par contre pas intégrés.

Enfin, dans le modèle de mobilité moléculaire, [PEREZ 1992] décrit les cinétiques des deux contributions à la déformation non élastique mesurée expérimentalement. Ce modèle sur lequel repose cette thèse sera présenté en détail au cours du troisième chapitre.

### **III.5. Conclusion : simuler à défaut de prédire**

Parmi les nombreux modèles disponibles dans la littérature, ils sont peu à proposer une description cohérente depuis les petites jusqu'aux grandes déformations. L'incapacité à décrire le comportement mécanique sur une large gamme de conditions de sollicitations font de ces lois des outils de simulation. La capacité prédictive est souvent médiocre.

## **IV. APPLICATION AUX STRUCTURES**

Les lois de comportement proposées précédemment sont identifiées au moyen de tests mécaniques standard où l'état du chargement est simple et connu. Les lois sont pour la plupart proposées sous forme scalaire. Aussi, un état de déformation homogène est recherché de manière à relier état cinématique (déformation) et mécanique (contrainte).

Ce cadre idéal est difficile à obtenir expérimentalement, du fait de la capacité des polymères amorphes à localiser la déformation lors du franchissement du maximum de contrainte. Il est, de plus, hors du propos dans la plupart des applications industrielles où les géométries utilisées entraînent des concentrations de contrainte : les problèmes étudiés concernent des structures plus ou moins complexes et la connaissance de la loi de comportement intrinsèque du matériau constitutif doit permettre la prévision cohérente de sa réponse temporelle sous sollicitations. Aussi, les phénomènes de localisation sont inévitables et nécessitent l'utilisation d'outils capable de rendre compte du caractère spatial de la déformation. Dans ce sens, la méthode des éléments finis s'impose. De manière à considérer un problème général de grandes transformations incluant de grandes déformations et de grands déplacements, elle requiert un cadre mathématique rigoureux défini par les principes de la mécanique des milieux continus. Le cadre cinématique sera présenté au préalable. Il sera présenté dans le cas général tridimensionnel. La généralisation à un état tridimensionnel des lois scalaires fera l'objet de la seconde partie. Nous proposerons ensuite une description succincte de la méthode des éléments finis que nous illustrerons au travers d'applications courantes relevées dans la littérature, dans le cas des polymères amorphes.

### **IV.1. Cinématique**

Pour les modèles viscoélastiques, les déformations sont généralement faibles et la théorie développée ci-après n'est pas forcément justifiée.



Par contre, pour les modèles plastiques, les hypothèses simplificatrices des petites déformations ne sont pas applicables et la description de la déformation nécessite des précautions particulières, obligeant l'explicitation du tenseur gradient de transformation  $\mathbf{F}$ . Celui-ci rend compte de l'évolution relative d'un système soumis à une évolution temporelle depuis son état initial jusqu'à son état actuel. [LEE 1969] envisage un état intermédiaire relaxé de la contrainte, entre la configuration de référence et la configuration actuelle. Il propose une décomposition multiplicative de  $\mathbf{F}$ , en un produit des gradients de transformation plastique isovolumique  $\mathbf{F}_p$  et élastique  $\mathbf{F}_e$ . Son expression en vitesse, sous réserve de petite déformation élastique permet d'aboutir à la décomposition additive du tenseur symétrique des taux de déformation  $\mathbf{D}$  :

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_e + \mathbf{D}_p \quad (\text{I.15})$$

En reprenant une décomposition équivalente, [RUBIN 1996] décrit d'évolution de la déformation élastique en incluant les effets de la relaxation de la composante plastique. Cette théorie ne propose pas une décomposition explicite du tenseur gradient de transformation mais aboutit également à une forme additive du tenseur gradient de vitesse de transformation.

## IV.2. Loi de comportement tridimensionnelle

La généralisation tridimensionnelle des modèles qui décrivent la loi de comportement sous une forme intégrale repose sur la décomposition des contributions sphérique et déviatorique (cf. équations (I.8) et (I.9) **chapitre I-III.2.2**). Elle est immédiate dans la mesure où les fonctions des paramètres matériaux  $G$  &  $K$  sont connues.

Pour les autres approches et comme précisé en introduction, la possibilité d'isoler la seule contribution élastique permet d'établir une relation directe entre les taux de contrainte et de déformation. Par l'intermédiaire la loi de Hooke généralisée, définie par le tenseur des modules élastiques  $\mathbf{H}_e$ , la forme tridimensionnelle implique les contraintes de Cauchy  $\boldsymbol{\sigma}$  et déformations logarithmiques définies par Hencky [ANAND 1979] :

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{H}_e (\mathbf{D} - \mathbf{D}_p) \quad (\text{I.16})$$

$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}$  correspond à la dérivée de Jaumann de la contrainte de Cauchy. Elle est définie objective, soit invariante à un mouvement de corps solide près.

Tout écart à la réponse instantanée peut être associé à la composante plastique<sup>i</sup>. Son intensité est donnée (I.1). Lors de la généralisation tridimensionnelle, cette amplitude doit être orientée. Parce que la déformation se développe par cisaillement, elle est orientée par la partie déviatorique du tenseur de

---

<sup>i</sup> les modèles traitant les grandes déformations reprennent et généralisent à  $\mathbf{D}_p$  les taux de déformation non élastique  $\mathbf{D}_{ne}$

contrainte, caractéristique de l'état du cisaillement dans le matériau. De fait, le tenseur des taux de déformation non-élastique est décrit par un terme d'orientation  $\mathbf{N}$  et un terme d'amplitude  $\dot{\gamma}_{ne}$  :

$$\mathbf{D}_{ne} = \dot{\gamma}_{ne} \cdot \mathbf{N} \quad (\text{I.17})$$

Tous deux diffèrent selon les lois.

### **IV.3. L'outil « éléments finis » : prise en compte de la dimension spatiale**

#### **IV.3.1. Principe**

La résolution d'un problème à déformation finie, où la loi de comportement est connue, exige, dans le cas le plus général, la seule détermination du champ de déplacement  $U(x,y,z)$ . La méthode des éléments finis consiste à discrétiser la structure étudiée en une multitude d'éléments, et d'approcher le champ de déplacement continu par sa valeur en chacun des  $N$  noeuds du maillage [TROMPETTE 1992]. Des fonctions d'interpolation assurent la continuité du champ de déplacement qui se formule finalement :

$$U(x, y, z, t) = H_N(x, y, z) \cdot U_N(t) \quad (\text{I.18})$$

Cette approximation du champ de déplacement solution est de suite utilisée pour résoudre l'équilibre du système dont les équations sont présentées sous leur forme intégrale (elles sont explicitées chapitre IV-1.2). Tout développement fait, la résolution du problème mécanique quasi-statique nécessite au final la résolution d'un système matriciel  $N \times N$  :

$$[K] \cdot \{U_N\} = \{F_N\} \quad (\text{I.19})$$

où  $[K]$  est la matrice raideur globale,  $\{U_N\}$  et  $\{F_N\}$  correspondent aux déplacements et forces aux  $N$  noeuds de la structure.

#### **IV.3.2. Utilisation**

Certains auteurs développent leur propre algorithme de résolution. Le cadre cinématique est alors rigoureusement établi [HU 1997] [HU 1999] [WU 1993].

De nombreux packages où le formalisme mécanique est intégré sont également disponibles sur le marché (PATRAN, CATIA, ANSYS, ABAQUS, FORGE ...). La plupart disposent de modules de dessin, de maillage et mettent à disposition des lois de comportement déjà implémentées. Résoudre un problème mécanique nécessite alors la réalisation d'une succession d'étapes préalables à la simulation elle-même :

- représenter la structure, en intégrant les simplifications (condition de symétrie)
- utiliser une loi de comportement

- mailler le système
- contraindre la structure (conditions aux limites / initiales / de contact / de liaison)
- imposer le chargement

Les logiciels commerciaux comportent rarement des lois de comportement adaptées au cas des polymères. Il s'agit le plus souvent d'extrapolations de lois de comportement utilisées pour les métaux. Ainsi, [FESKO 2000] justifie lors d'une étude réalisée sur 3 thermoplastiques la pertinence de l'utilisation de lois elasto-plastiques<sup>1</sup> simplistes pour figurer la réponse lors d'essais à vitesse de déformation imposée. La loi de comportement se présente sous la forme simpliste suivante :

$$\sigma = E(T).\varepsilon \quad \text{pour } \sigma < \sigma_y \quad (\text{I.20})$$

$$\sigma = \sigma_y(T, \dot{\varepsilon}) \quad \text{sinon} \quad (\text{I.21})$$

Une alternative proposée par certains logiciels consiste à autoriser le codage de la loi de comportement dans des modules externes (MSC.MARC 2003 [VAN BREEMEN 2005], ABAQUS [BARDELLA 2001] [FRANK 2001] [ANAND 2003]).

### **IV.3.3. Applications diverses au cas des polymères**

[MACKERLE 1997; MACKERLE 2003] a relevé et classé depuis 1976 la plupart des travaux incluant l'utilisation des éléments finis. Les domaines explorés sont divers et variés : mise en forme, endommagement et fracture, couplage thermomécanique, applications pratiques, développement de lois de comportement ...

Concernant les travaux visant au développement de lois de comportement, la méthode des éléments finis est principalement employée pour rendre compte des essais standards où les phénomènes de localisations géométriques sont inévitables. Ces derniers sont principalement assimilés au développement de la plasticité justifiant l'utilisation des modèles élasto-viscoplastiques.

Ainsi, de nombreux travaux et modèles sont dédiés à la description de la striction, essentiellement en traction ; si la géométrie de l'éprouvette contient un zone utile à section constante, l'initiation de la localisation, d'un point de vue numérique est provoquée par l'adjonction d'un "défaut" dans la structure référence [WU 1995; GOVAERT 2000]. Cette imperfection est généralement de nature géométrique et correspond à un rétrécissement local et infinitésimal de la section. Cet artefact n'est pas sans conséquence sur la réponse mécanique de la structure [VAN DER GIESSEN 1997].

Parmi les nombreux travaux consacrés à l'étude du phénomène de striction, on distingue les études visant à fournir une description quantitative de la striction de manière à évaluer les lois de comportement proposées. Les résultats retranscrivent la réponse globale de la structure. Ils sont

---

<sup>1</sup> L'utilisation de ces lois simplistes nécessite l'utilisation de critères de plasticité. Dans le cas des polymères amorphes, des versions modifiées des critères de Tresca et Von Mises ont été proposés respectivement par [STERNSTEIN 1968] [BAUWENS 1970] [BOWDEN 1972]. Le mode de déformation manifesté par le matériau modélisé semble conditionner le critère à choisir. Il est de fait fonction de la température et justifie qu'un même matériau, à l'état vitreux, ne se retrouve pas forcément caractérisé par un seul de ces critères.

présentés sous la forme des courbes force/déplacement ou contrainte/déformation nominales (à appréhender comme une version normée de la courbe force/déplacement). Aussi, le profil de la striction, principalement rendu par la contraction transverse est également étudié. A ce titre, les deux modèles tridimensionnels élasto-viscoplastiques (BPA et Leonov compressible) présentés plus haut (**chapitre I-III.4.1**) ont été largement utilisés à la modélisation de cet essai.

Au même titre que l'essai de traction, d'autres tests induisent un champ de déformation hétérogène. Le recours à une représentation au moyen des éléments finis est indispensable à leur exploitation. Ainsi G'Sell a étudié un essai de cisaillement pur et montré la concentration de la contrainte à proximité des mors [G'SELL 1983] ; Wu a simulé la réponse en torsion [WU 1993].

Un domaine largement exploré sous-jacent à l'étude de la déformation par éléments finis concerne l'observation du développement de la déformation non-élastique par bandes de cisaillement.

Enfin, le problème de la plaque trouée est aussi couramment utilisé. Le trou est indifféremment employé pour localiser la déformation [SUE 1988], figurer un renfort sphérique inséré dans la matrice polymère (nodule élastomère par exemple [XIAO 1999]), ou simuler un vide caractéristique de la cavitation [STEENBRINK 1998].

## **CONCLUSION**

Des études visant à reproduire le comportement mécanique complexe des polymères amorphes, nous distinguons deux classes de comportement en vue des applications recherchées : comportements viscoélastique et plastique. En conservant cette distinction, de nombreux modèles capables de simuler le comportement complexe des polymères amorphes dans une fenêtre expérimentale dans tous les cas limitée existent dans la littérature. En outre, tous ne vont pas jusqu'à proposer un formalisme tridimensionnel et une intégration dans un code de calcul par éléments finis.

Concernant la description de la « plasticité », les modèles d'additivité de la contrainte (modèles essentiellement élasto-viscoplastiques) semblent les plus à même de retranscrire le comportement aux grandes déformations et la prise en compte du durcissement ; par contre, parmi les modèles se voulant viscoélasto-viscoplastiques, peu vont rendre compte de la consolidation et de fait se limitent à la description jusqu'aux moyennes déformations, comprenant la description du maximum de contrainte et de l'adoucissement.

Enfin, il ressort de cette étude des modèles de comportement mécanique des polymères amorphes que rares sont les modèles qui s'attachent, en plus de la simulation macroscopique de la réponse mécanique formulée en terme de courbe contrainte-déformation, à décrire les cinétiques des contributions à la déformation observées expérimentalement.

En ce sens, le modèle physique de mobilité moléculaire [PEREZ 1992] propose une description originale de la déformation des polymères amorphes, et permet une description cohérente du comportement mécanique (et thermodynamique) de ces matériaux dans les domaines linéaire (spectrométrie et microfluage) et non linéaire (essai à déformation imposée). L'absence de formulation tensorielle restreint cependant son utilisation à la simulation de conditions de déformation homogène et empêche la considération des problèmes de structure, où le caractère spatial est intégré. Les phénomènes de localisation de la déformation, favorisée par le comportement intrinsèque de ces matériaux justifient cependant la considération de la dimension spatiale.

C'est en vue de pallier cette limitation que s'inscrit ce travail de thèse : un développement tridimensionnel de cette loi préexistante, son intégration dans le code de calcul de structure ABAQUS et la simulation du comportement d'un matériau modèle seront proposés dans les chapitres qui vont suivre.



---

# Chapitre **II**

---

# 2.

## Techniques expérimentales & Matériaux

---

<b>I</b>	<b>ESSAIS MECANQUES .....</b>	<b>50</b>
I.1	Réalisation des éprouvettes	50
I.1.1	Profils utilisés	50
I.1.2	Mise en oeuvre	51
I.2	Essais et montages	51
I.2.1	Analyse mécanique dynamique	51
I.2.1.1	Principe et appareillage	51
I.2.1.2	Calcul d'incertitude	52
I.2.2	Analyse de la réponse temporelle	52
I.2.2.1	Expressions des déformations et contraintes	52
I.2.2.2	Essais élongationnels	54
I.2.2.3	Essais de compression	56
I.2.2.4	Essais de torsion	59
<b>II</b>	<b>MATERIAUX .....</b>	<b>61</b>
II.1	Généralités	61
II.1.1	Transition vitreuse	62
II.1.2	Masse molaire	63
II.2	Caractérisation microstructurale préliminaire	63
II.2.1	Etat configurationnel initial	63
II.2.1.1	Vieillissement	64
II.2.1.2	Isotropie	65
II.2.2	Relaxations mécaniques	66



## **INTRODUCTION**

Dans un premier temps, nous présentons les techniques et protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail de thèse. Nous procédons ensuite à la description du matériau (polycarbonate) et à la détermination de ses principales caractéristiques de comportement mécanique.

## **I. ESSAIS MECANIQUES**

Du fait du comportement viscoélasto-viscoplastique des polymères amorphes, des essais mécaniques reflétant la réponse fréquentielle et la réponse temporelle sont complémentaires. On envisage donc, dans le premier cas, des essais d'analyse mécanique dynamique et, dans le second, des essais de traction, compression et torsion. Pour observer la réponse temporelle, on pourra réaliser des essais à déplacement imposé, ou force imposée (fluage).

Deux objectifs ont motivé la réalisation des essais : on distingue en effet les tests nécessaires à la caractérisation des matériaux et l'identification de la loi de comportement intrinsèque des essais mécaniques réalisés en vue de valider le modèle implémenté.

Nous commencerons par présenter les géométries et mises en œuvre des éprouvettes testées puis nous décrirons les montages et essais réalisés.

### **I.1. Réalisation des éprouvettes**

#### **I.1.1. Profils utilisés**

Les polymères amorphes favorisent la localisation de la déformation. Comme l'endommagement, elle fait entrave à la caractérisation directe du comportement intrinsèque du matériau. La localisation peut être contrôlée à partir de la géométrie des éprouvettes utilisées. En prenant en compte les conditions de chargement et conditions aux limites des essais conduits, les éprouvettes sont dimensionnées en vue d'obtenir un champ de déformation homogène.

Par ailleurs, certains essais entraînent de toute manière des phénomènes de localisation critique. Aussi, des géométries particulières sont parfois adoptées pour prévoir l'emplacement de la localisation. Ainsi [G'SELL 1992] [BISILLIAT 1997] ont recours à des éprouvettes de type sablier pour des essais de traction ce qui conduit à la localisation de l'amorçage de la striction dans la section de plus petit diamètre. Ces géométries contrarient cependant l'obtention d'un champ de contrainte uniaxial (triaxialité introduite par le changement de section). Une correction appliquée à la contrainte axiale, par le biais d'un facteur de triaxialité (facteur de Bridgman [BRIDGMAN 1944]) permet alors le calcul de la contrainte équivalente effective (au sens de Von Mises) appliquée dans la zone de mesure.

A chacun des essais présentés par la suite correspond une géométrie d'éprouvette. Des différentes géométries utilisées et tests réalisés dépendront le champ de déformation et l'emplacement et la sévérité de la localisation si elle a lieu. Ils nécessiteront de fait des moyens de mesure différents.

### **I.1.2. Mise en oeuvre**

Ces diverses géométries d'éprouvette ont été usinées à partir des massifs extrudés au moyen des machines-outils traditionnelles (opération de tournage et de fraisage). Lors de ce procédé, l'arrachement de matière, consécutif au passage de l'outil, entraîne un auto échauffement local de l'éprouvette à l'origine de concentration de contrainte en surface. Aussi, une vitesse de coupe lente et un refroidissement instantané sous air ont été utilisés lors de la découpe afin de réduire cet effet non désirable. Le choix de l'air pour refroidir la surface usinée a été décidé considérant les influences indésirables des hydrocarbures et de l'eau sur les propriétés des polymères. Respectivement, ils provoquent le développement de craquelures au niveau des surfaces d'application et entraînent une modification des propriétés mécaniques

Le matériau est ensuite sollicité en l'état sans étape de polissage supplémentaire. [BISILLIAT 1997] justifie en effet une incidence négligeable d'un polissage soigné sur la réponse mécanique macroscopique, et, cas extrême, montre que des rayures macroscopiques ont pour unique effet de réduire les élongation et contrainte à la rupture.

## **I.2. Essais et montages**

Dans tous les essais mécaniques la température est contrôlée et régulée à 1K près. Deux thermocouples différents, responsable de l'asservissement pour l'un et indépendant pour l'autre, contrôlent la température en deux endroits de l'enceinte.

Un stockage préalable d'environ 15 minutes (variable en fonction des éprouvettes) à la température de l'essai a été respecté pour la mise en température des éprouvettes. Celui-ci a pour but d'éviter les gradients de température au sein même de l'éprouvette

### **I.2.1. Analyse mécanique dynamique**

#### **I.2.1.1. Principe et appareillage**

Les essais ont été réalisés sur un dispositif développé au sein du Groupe d'Etude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM) de l'INSA de Lyon [ETIENNE 1982] et commercialisé par la société *METRAVIB Instrument*.

Dans ce test de viscoélasticité linéaire, une faible sollicitation périodique de torsion est imposée indifféremment en contrainte ou déformation ( $10^{-5}$ ). L'enregistrement du couple  $T^*$  et de l'angle de torsion  $\theta^*$  alors déphasés, aboutit à l'expression du module dynamique de cisaillement  $G^*$ . Il prend

également en compte la géométrie de l'éprouvette, rendue par le facteur de forme  $Ff$  et s'exprime comme suit :

$$G^* = \frac{1}{Ff} \cdot \frac{\Gamma^*}{\theta^*} \quad (\text{II.1})$$

Les parties réelle  $G'$  et imaginaire  $G''$  du module de cisaillement complexe représentent respectivement les modules élastique (composante réelle) et dissipatif (composante imaginaire) du matériau testé. Le rapport des 2 composantes du module complexe  $G''/G'$  est appelé facteur de perte et noté  $\tan\phi$ . Il est relié au désaphage  $\phi$  entre sollicitation et réponse mesurée expérimentalement. Les propriétés viscoélastiques du matériau dépendent de la fréquence  $f$  et de la température  $T$ . Les résultats se présentent sous la forme de thermogrammes  $G^*(T)$  lors d'essais isochrones à la fréquence  $f$  ou de spectres  $G^*(f)$  lors d'essais isothermes à la température  $T$ .

Les essais sont conduits sur des parallélépipèdes rectangle de dimension  $30 \times 4 \times 2$  mm (longueur\*largeur\*épaisseur). Ils sont percés et serrés dans des mors vissés.

#### I.2.1.2. Calcul d'incertitude

La principale source d'erreur découle de la mesure des dimensions de l'éprouvette. En effet, le calcul du module réel nécessite la prise en compte du facteur de forme  $Ff$  faisant intervenir le cube de l'épaisseur ( $Ff = \text{largeur} \cdot \text{épaisseur}^3 / \text{longueur}$ ). La valeur mesurée est finalement donnée à environ 10% près. L'angle de phase est, pour sa part, obtenu directement à partir des mesures électriques avec une précision de l'ordre du millièrme. Aussi, les modules réels normés et l'angle de perte, seront les deux grandeurs figurées dans les représentations  $G$  graphiques.

### I.2.2. **Analyse de la réponse temporelle**

#### I.2.2.1. Expression des déformations et contraintes

Les grandeurs délivrées par les différents capteurs sont les force/couple et déplacement /angle en fonction du temps  $t$ . L'obtention des mesures de déformation et de contrainte est indirecte.

- Si on suppose des **états de déformation et de contrainte uniformes**, ces grandeurs peuvent être calculées à partir des mesures globales de l'éprouvette. Les expressions des composantes nominales et vraies de la déformation et de la contrainte suivant l'axe d'application de la sollicitation sont données par les relations suivantes (les indices  $n$  et  $v$  correspondent respectivement aux valeurs nominales et vraies) :

$$\varepsilon_n = \frac{(l(t) - l_0)}{l_0} \quad (\text{II.2})$$

$$\varepsilon_v = \int_0^t \frac{dl}{l} = [\ln(l(t))]_0^t = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon_n) \quad (\text{II.3})$$

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad (\text{II.4})$$

$$\sigma_v = \frac{F}{S(t)} \quad (\text{II.5})$$

La mesure de la longueur  $l(t)$  est obtenue à partir du déplacement de la traverse. Seulement, cette mesure cumule, en plus des variations dimensionnelles imputables à la déformabilité de l'éprouvette, la déformation de la machine et la récupération des différents jeux présents dans le montage utilisé. L'utilisation d'un capteur LVDT<sup>i</sup> (Linear Variable Differential Transducer) entre les têtes d'éprouvette permet de réduire voir supprimer l'influence des élongations parasites. D'un point de vue pratique, ce capteur est fixé sur le montage et retranscrit dans le meilleur des cas (où l'éprouvette est la seule entité séparant les deux points d'attache du capteur), la seule variation dimensionnelle de l'ensemble de la structure

L'expression de la contrainte vraie normale  $\sigma_v$  donnée par l'équation (II.5) requiert l'expression de la section transverse instantanée  $S(t)$ . En fonction du montage et des techniques de mesure employées, la détermination de cette dernière diffère. Elle repose sur l'hypothèse de conservation du volume lorsque la seule variation dimensionnelle colinéaire à la sollicitation est mesurée. Elle utilise l'expression de la déformation transverse lorsque celle-ci est disponible. Son expression sera alors explicitée.

- Dans le cas contraire où *le champ de déformation est hétérogène*, l'état de contrainte sera inconnu et des indications sur la déformée nécessiteront des mesures locales. Le développement récent de méthodes de mesure locale non destructive [GLOAGUEN 2001] [G'SELL 2002] [LARABA-ABBES 2003] [PARSONS 2004] permet une caractérisation beaucoup plus réelle de l'état de déformation (champs de déformation plan) tout autant que la considération d'états de déformation localement homogènes, totalement décorrélés des perturbations structurales liées à l'essai réalisé.

Dans ce travail de thèse, un dispositif VIDEOTRACTION, commercialisé par la société Appolor®, est utilisé à cette fin. Il se compose d'une caméra CCD reliée à un PC, d'un pied motorisé et d'éclairages spécifiques. Le système développé est consacré au suivi de taches (entre deux et cinq marqueurs) préalablement disposées à la surface de l'éprouvette. Le schéma de principe est proposé **Figure II - 1**.

Il peut servir au pilotage de l'essai, ou être utilisé comme simple extensomètre. Les nombreuses possibilités sont fonctions de la disposition des taches sur l'éprouvette. Le logiciel utilisé fournit les coordonnées  $(X,Y)$  des tâches selon un repère orthonormé associé au plan focal de la caméra. Contrairement aux mesures du LVDT, toutes les composantes de déformation de la surface peuvent être extraites. L'état de déformation dans le plan focal, soit les 3 composantes de déformation  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{xy}$  et  $\varepsilon_{yy}$  sont tirées de l'exploitation de la trajectoire de 3 taches non colinéaires. La procédure employée est décrite en **annexe2**.

---

<sup>i</sup> Un aimant et une bobine sont reliés à deux entités mobiles d'un montage. Le déplacement de l'aimant à l'intérieur de la bobine génère un courant induit qui modifie les données électriques d'un pont résistif.

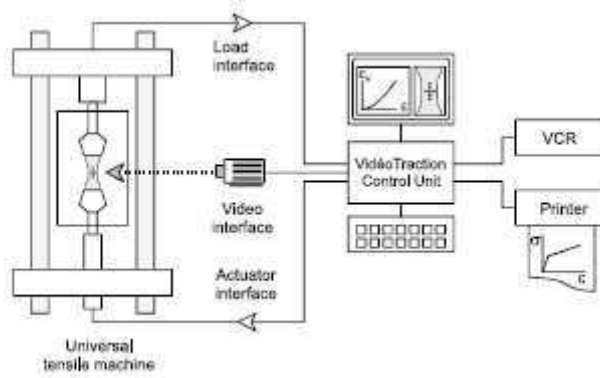


Figure II - 1 : schéma de principe du système VIDEOTRACTION utilisé pour piloter un essai de traction à vitesse de déformation vraie imposée [G'SELL 2002]

### I.2.2.2. Essais élongationnels

Les essais ont été réalisés sur une machine INSTRON électromécanique 8561. L'éprouvette est maintenue dans deux mors à vis. Une liaison rotule intégrée dans la traverse mobile facilite l'alignement des deux mors, grâce à la rigidité initiale de l'éprouvette.

Des éprouvettes haltère sont utilisées et décrites Figure II - 2. La déformation est supposée constante dans toute la zone utile (section minimale), tant que le phénomène de striction ne s'est pas développé. La variation de section consécutive aux congés entraîne une triaxialisation de l'état de contrainte. Aussi, le champ est d'autant plus homogène que l'on est éloigné de ceux-ci, c'est-à-dire que l'on se rapproche du plan médian, figuré A-A.

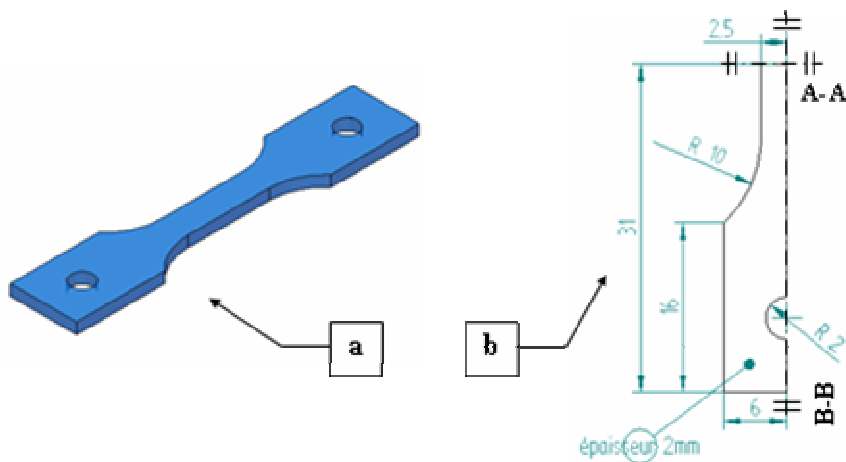


Figure II - 2 : éprouvette de type haltère utilisée pour les essais de traction fluage [a]- vue perspective isométrique [b]- cotation

Le système vidéotraction, en mode 4 tâches disposées à proximité du plan médian, est utilisé pour le calcul de la déformation sur un domaine restreint de la zone utile (Figure II - 3). Deux tâches, figurées (1) et (2), disposées parallèlement au sens de sollicitation permettent le calcul de la composante longitudinale  $\varepsilon_{vL}$  de la déformation. Deux autres, (3) et (4), disposées perpendiculairement à la sollicitation conduisent à l'expression de la composante transverse  $\varepsilon_{vT}$ . En supposant que la

déformation dans l'épaisseur est égale à sa valeur mesurée dans le sens de la largeur, la dimension de la section locale peut être évaluée à chaque instant selon la relation:

$$S(t) = S_0 (1 + \varepsilon_{vT})^2 \quad (\text{II.6})$$

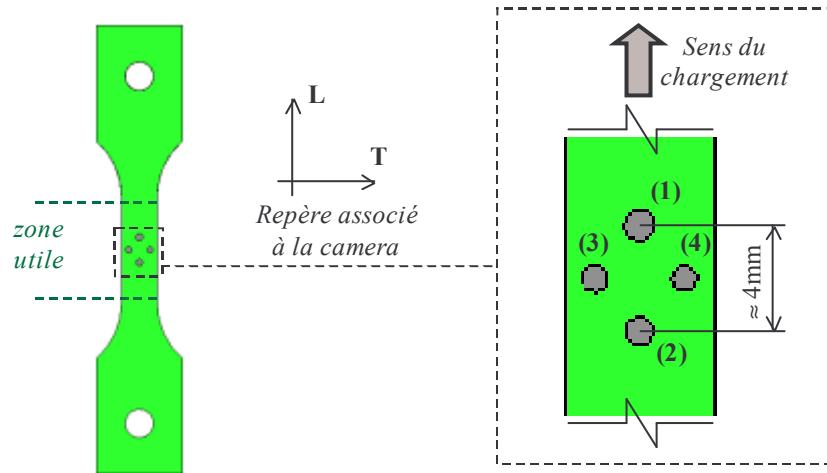


Figure II - 3 : disposition des 4 taches sur les éprouvettes de traction/fluage

La longueur utile non négligeable n'autorise pas la prévision de la zone de localisation, dans le cas de l'amorçage et de la propagation d'une zone de striction. Aussi, à différents instants, la zone de mesure vidéométrique sera ou non comprise dans la zone strictionnée.

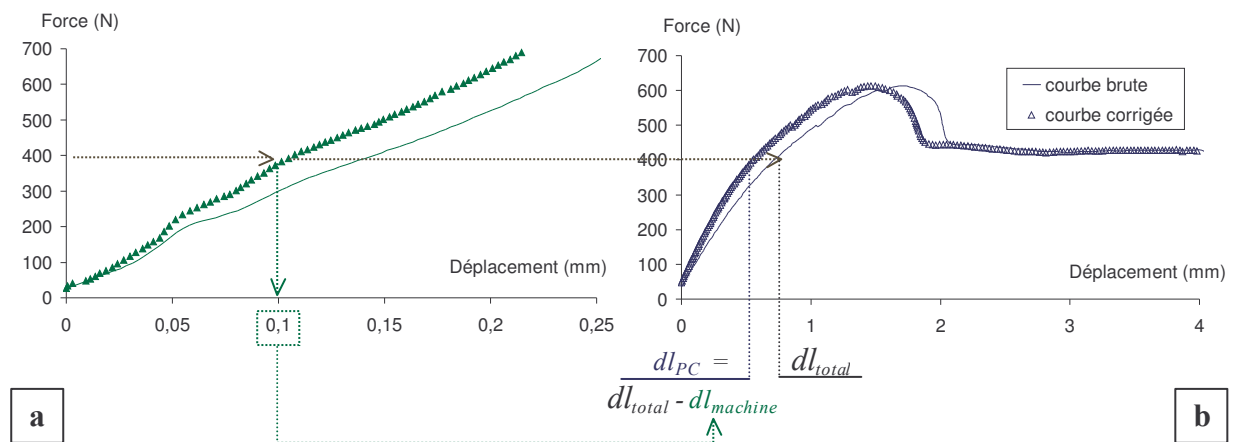
- **Essai de fluage**

Au cours de ces tests, les champs de déformation et de contrainte sont supposés uniformes sur l'ensemble de la zone utile, et de fait, sont mesurés au moyen du système vidéotraction. Ce système est de plus utilisé pour asservir l'essai et assurer le maintien de la contrainte vraie consigne à sa valeur imposée constante (valeur précise à  $10^{-1}$  MPa près). La mesure instantannée de la déformation transverse permet la détermination en temps réel de la valeur de la section  $S(t)$  selon l'équation (II.6). La mise sous charge est effectuée en 5 secondes et le temps de fluage est fixé à 300s.

- **Essai de traction uniaxiale**

Les essais sont menés à vitesses de traverse constantes. Du fait du profil retenu, l'exploitation des essais de traction n'est pas réalisable au sens de la représentation contrainte vraie déformation vraie, tout du moins tel qu'il nous est permis de la mesurer ; en effet, les phénomènes de localisation ne peuvent pas être occultés et l'exploitation de l'essai doit rendre compte de la réponse globale de la "structure éprouvette". En ce sens, les représentations force/allongement ou contrainte/déformation nominales sont utilisées. Cette dernière doit être appréhendée comme une version adimensionnée de la réponse globale.

L'allongement de l'éprouvette  $dl_{PC}$  est corrigé à partir du déplacement total imposé à la traverse  $dl_{total}$ . Deux précautions permettent de remonter à la seule part attribuée au changement dimensionnel de l'éprouvette : l'application d'une précharge conduisant à la récupération des jeux avant le début de l'essai et la correction de la rigidité du montage utilisé. Pour ce faire, un test de traction est mené sur un massif métallique de section suffisamment importante pour le considérer indéformable dans la plage de force normalement appliquée lors des essais réalisés (**Figure II - 4a**). Cette plage est fonction du matériau et de la section utilisée des éprouvettes. Sous ces conditions, la réponse force/déplacement obtenue est intégralement associée à la déformabilité du montage  $dl_{machine}$  et retranchée au déplacement total lors de l'exploitation d'un essai standard. Une représentation graphique de la correction apportée est montrée **Figure II - 4**.



**Figure II - 4 : correction d'un essai de traction simple**  
 [a]- courbes de rigidité machine (deux essais sont montrés pour illustrer la reproductibilité)  
 [b]- courbes force/déplacement obtenues avant et après correction

L'utilisation du système vidéométrique comme simple extensomètre est tout de même conservée ; en outre, il permettra de quantifier les valeurs longitudinales et transverses de la déformation en-dehors ou à l'intérieur de la zone strictionnée, suivant que celle-ci se trouve ou non dans la zone de mesure.

### I.2.2.3. Essais de compression

- **Dispositif expérimental**

Une cage de compression est montée sur la machine INSTRON électromécanique 8561. Les éprouvettes utilisées sont des cylindres de hauteur  $h=10\text{mm}$  et de diamètre  $\phi=6\text{ mm}$ . Le rapport hauteur/diamètre ( $=1.3$ ) retenu permet d'éviter le flambement de la structure [G'SELL 1982]. Le déplacement relatif des deux plateaux horizontaux est mesuré au moyen d'un capteur LVDT (**Figure II - 5a**). Les essais sont menés à vitesses de traverse constantes. Initialement, le mors mobile n'est pas en contact avec le plot. Les pieds de courbes sont alors tronqués. La **Figure II - 5b** montre une schématisation de la correction apportée : l'exploitation des mesures du LVDT débute pour des

contraintes supérieures à 10MPa. Le module tangent  $E_t$ , calculé dans l'intervalle {10 ; 20 MPa}, sert alors à la détermination de la déformation correspondante  $\varepsilon_i$  imposée au premier point de la courbe.

La mesure LVDT évalue la variation dimensionnelle selon la direction de sollicitation. Aussi, la détermination de la contrainte vraie, ne peut se faire que sous l'hypothèse de conservation du volume. Sous cette condition, la section au temps t est reliée à sa valeur à l'instant initial :

$$S(t) = \frac{S_0 l_0}{l(t)} = \frac{S_0}{(1 + \varepsilon_n(t))} \quad (II.7)$$

Pour certaines études (composantes de déformation, influence du lubrifiant), le suivi vidéométrique a été utilisé. Lorsque disposées sur une même ligne, les 5 taches, lorsque traitées indépendamment deux à deux, informent sur l'évolution locale de la déformation longitudinale. En ce sens, elles peuvent être confrontées aux mesures LVDT pour argumenter sur l'homogénéité de la déformation. Ces mesures doivent cependant être considérées avec précaution, car l'augmentation du diamètre qui accompagne l'avancée de l'essai dévie les tâches en dehors du plan focal. Les limitations seront rappelées lors de la présentation des résultats utilisant ces méthodes de détermination de la déformation.

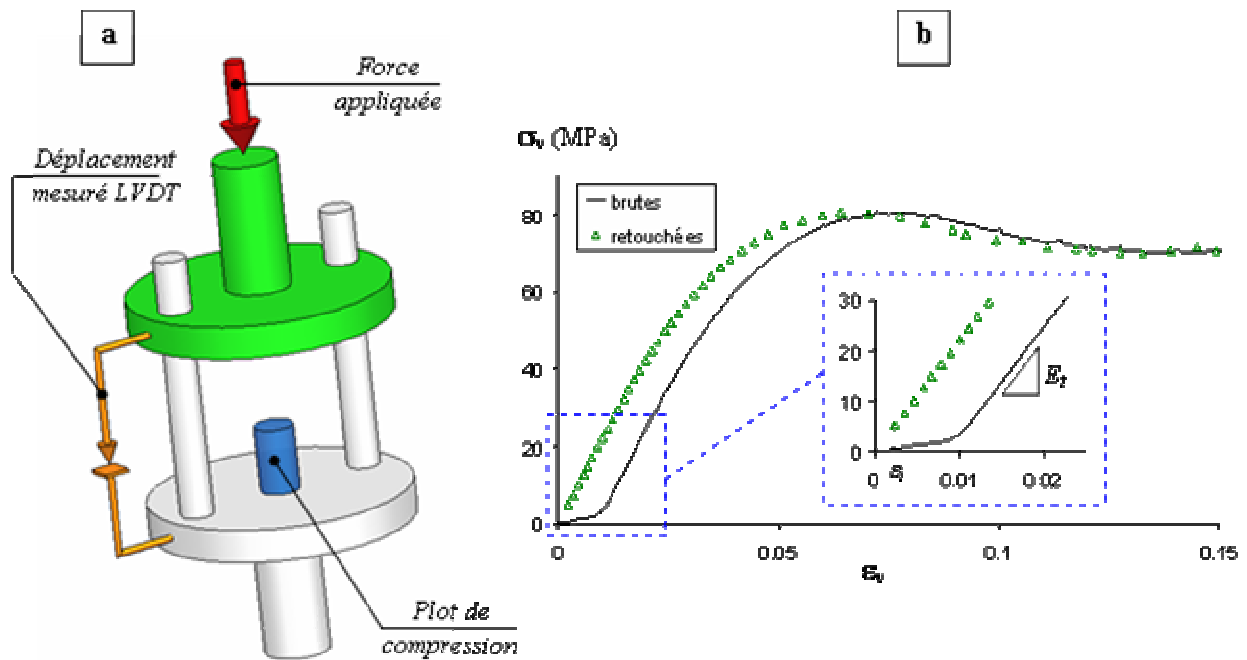


Figure II - 5 : essai de compression simple  
[a]-schéma du montage de compression [b]-correction des pieds de courbe

- **Influence du frottement au contact**

Le test de compression simple, sous réserve de garantir le glissement parfait entre l'éprouvette et les plateaux de compression représente le test standard facile à mettre en œuvre, le plus à même de générer un champ de déformation "homogène" dans toute l'éprouvette (même si ce mode de déformation n'empêche pas le développement de bandes de cisaillement). Il est de fait le test



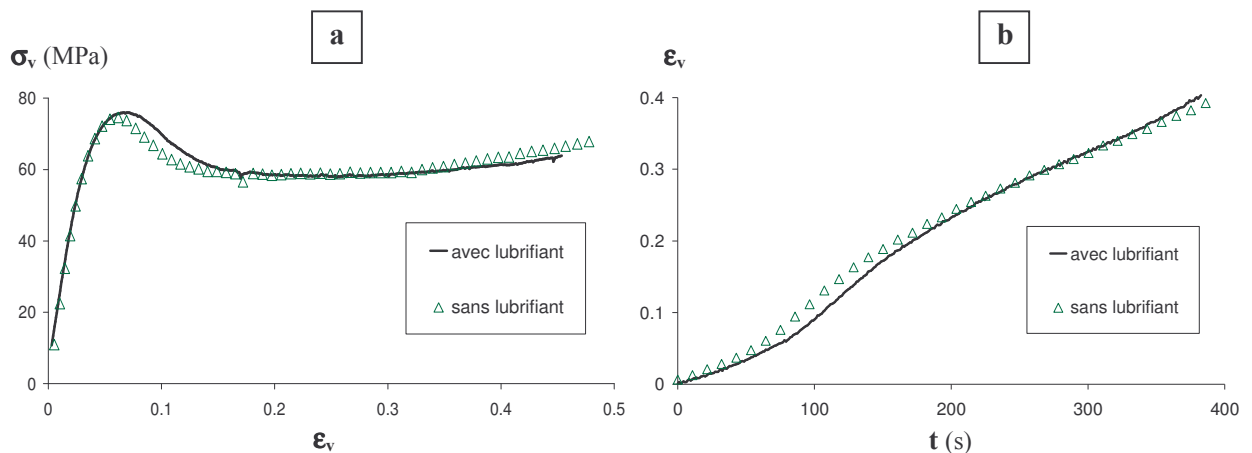
couramment utilisé pour identifier les paramètres décrivant le comportement mécanique intrinsèque aux grandes déformations [BOYCE 1994] [CHABERT 2002] [VAN BREEMEN 2005]. La validité de la réponse aux "grandes déformations" ( $|\epsilon_n| > 0.3$ ) reste toutefois remise en cause par certains auteurs [HAUDIN 1995]. Du fait des conditions de frottement imparfaite au niveau des plateaux de compression, un profil tonneau se développe, impliquant l'hétérogénéité de la déformation.

Sensibilisés par ces phénomènes de localisation observés dans les tests standards, certains auteurs développent des tests mécaniques où les chargements et géométries adoptés garantissent une quasi homogénéité des champs de contrainte et déformation [RAVI-CHANDAR 1993; MA 2000; RAVI-CHANDAR 2000; KNAUSS 2002; KNAUSS 2002]. Leur réalisation reste cependant lourde à mettre en œuvre.

Aussi, l'essai de compression sera utilisé pour décrire le comportement au passage du maximum de contrainte.

Assurer le glissement parfait du plot sur les plateaux de compression garantit un état de déformation homogène. Dans ce sens, expérimentalement, le recours à des lubrifiants divers est employé pour diminuer le frottement.

Dans le cadre de cette étude deux sprays, l'un à base de téflon, l'autre de molybdène, ont été testés. Appliqués au présent appareillage et à la géométrie d'éprouvettes, ils provoquent bien souvent un désalignement relatif de l'éprouvette qui cisaille alors, rendant l'essai inexploitable. De plus, les réponses macroscopiques (**Figure II - 6a**) tout autant que les profils de déformation observés (**Figure II - 6b**) ne justifient pas leur utilisation. En effet, et comme le soulignent certains auteurs [GOVAERT 2000] [QUINSON 1995], malgré les précautions suivies, une déformation type tonneau n'a pu être évitée et ce dès le passage du maximum de contrainte.



**Figure II - 6:** influence de la lubrification  
 [a]-réponse mécanique de la structure complète  
 [b]-mesure de la déformation locale obtenue par mesure vidéo dans la zone médiane du plot de compression

Finalement, les conclusions tirées de ces quelques tests préliminaires nous ont convaincu de ne pas employer de lubrifiants, dont l'effet nous semble être de second ordre. Malgré tout, les plateaux de

compression sont nettoyés et dégraissés, et les faces extrémité des plots polis avant chaque campagne d'essais.

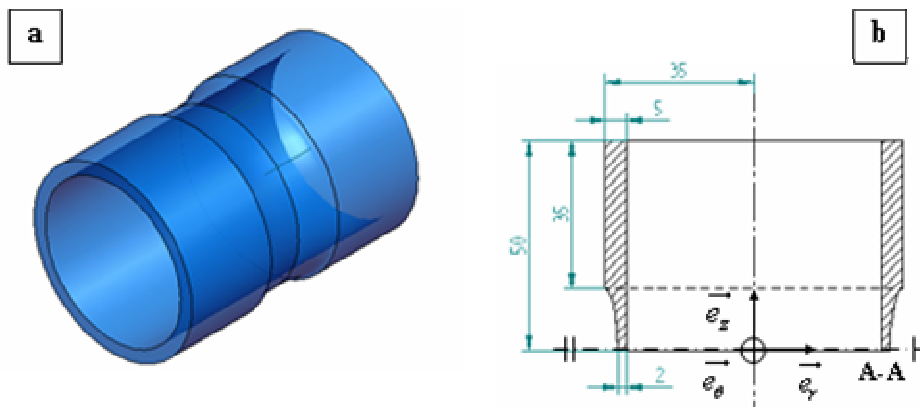
#### I.2.2.4. Essai de torsion

- **Géométrie des éprouvettes**

Des éprouvettes tubulaires à profil elliptique ont été réalisées. La géométrie retenue est présentée **Figure II - 7**. Elle concilie les hypothèses suivantes :

- La faible épaisseur devant le rayon permet de considérer les états de contrainte et de déformation indépendants de la composante radiale [WHITE 1990].
- Le profil elliptique garantit la localisation de la déformation au niveau du plan de symétrie de l'éprouvette figuré A-A. Tout en assurant une faible triaxialité de l'état de contrainte, il permet d'éviter les conséquences des concentrations de contrainte aux extrémités du tube, au niveau des mors de serrage et donc de prévoir le lieu d'amorçage de la striction. Des calculs élastiques ont été conduits pour vérifier la distribution de l'état de contrainte. Ils sont présentés en **annexe5**.

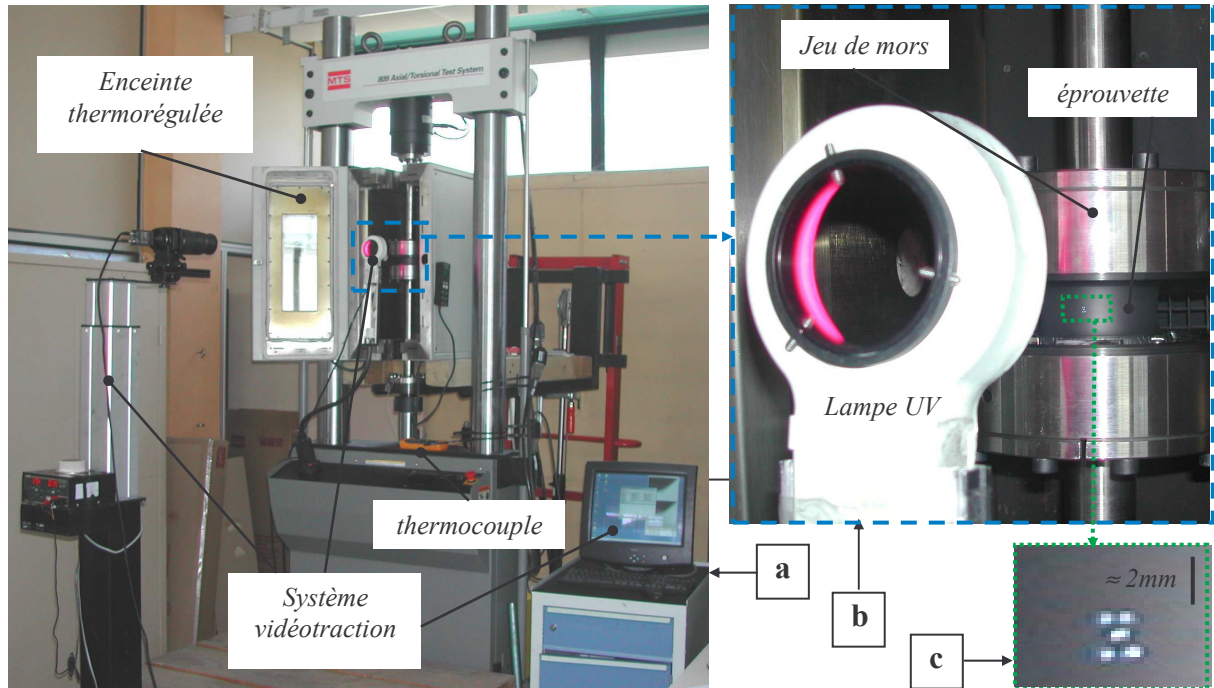
La géométrie finalement adoptée nécessite l'utilisation d'un système de mesure locale de la déformation.



**Figure II - 7** : éprouvette diabolo utilisée pour les essais de torsion  
[a]- vue perspective isométrique [b]- dimension

- **Principe et appareillage**

Les essais de torsion simple ont été conduits sur une machine MTS hydraulique 809 axial-torsion (**Figure II - 8a**) ; un jeu de mors spécifique permettant de sertir les éprouvettes tubulaires a été conçu. Les plans et explications concernant le mécanisme réalisé sont donnés en **annexe5**. Les tests réalisés sont conduits à vitesse de rotation imposée constante. La force axiale est maintenue nulle, conduisant à une composante non nulle de la déformation longitudinale  $\epsilon_{zz}$  (selon la génératrice du tube). Les valeurs des force axiale et couple de torsion sont mesurées, respectivement, par des cellules de force. L'angle calculé à partir de la consigne.



**Figure II - 8** : dispositif expérimental de torsion :  
 [a]- vue d'ensemble du montage  
 [b]- grossissement du dispositif au niveau de l'éprouvette  
 [c]- grossissement des 5 marqueurs à la surface extérieure du tube, au niveau du plan médian

- **Simplification en cisaillement simple**

Au vue de la géométrie adoptée et avant que la striction ne se développe, l'essai de torsion simple peut être ramené à un essai de cisaillement pur [WHITE 1990]. Dans un plan  $\{\theta, z\}$  il relie  $\sigma_{z\theta}$  et  $\varepsilon_{z\theta}$ .

Le couple de torsion  $M$  mesuré expérimentalement permet de remonter à l'expression de la contrainte de cisaillement, notée  $\sigma_{z\theta}$  au moyen de l'expression suivante [VAN DER GIESSEN 1991; WU 1993] :

$$M = \int_S r \cdot \sigma_{z\theta} \cdot dS \quad (\text{II.8})$$

La géométrie des éprouvettes testées permet de considérer la composante de contrainte constante (hypothèse de couche mince). Ainsi, en explicitant l'intégrale surfacique, l'expression précédente se réécrit :

$$M = \sigma_{z\theta} \int_0^{2\pi} \int_{r_i}^{r_e} r^2 dr d\theta = \sigma_{z\theta} \cdot 2\pi \cdot \frac{r_e^3 - r_i^3}{3} \quad (\text{II.9})$$

où  $r_e$  et  $r_i$  correspondent respectivement aux rayons extérieur et intérieur de la structure tubulaire, dans la zone de localisation maximale (32 et 30 mm) située au niveau du plan médian de l'éprouvette. Ainsi la contrainte de cisaillement (nominale) est obtenue à partir de la mesure du couple imposé selon :

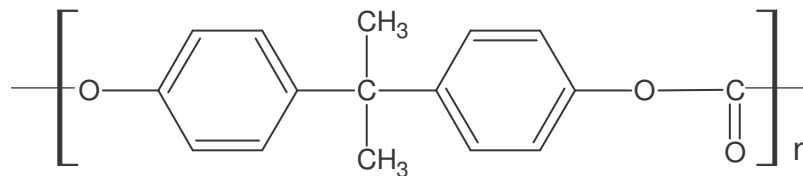
$$\sigma_{z\theta} = \frac{3M}{2\pi(r_e^3 - r_i^3)} \quad (\text{II.10})$$

Concernant la mesure des déformations, une mesure locale des déplacements est indispensable. Celle-ci est réalisée par suivi vidéométrique de 5 tâches disposées au niveau du plan médian (**Figure II - 8b&c**). L'influence du rayon de courbure n'est pas prise en compte dans la présente détermination du champ de déformation. Au même titre que pour les mesures sur les éprouvettes de traction, les tâches sont considérées disposées dans un plan perpendiculaire à la caméra, et sont supposées y rester tout au long de l'essai. La sollicitation de torsion contraint cependant aux tâches de se déplacer sur une trajectoire curviligne définie par le rayon de courbure  $r_e$ . Aussi, ces dernières quittent le plan focal pour les grandes rotations, interrompant de fait l'acquisition.

## II. MATERIAU

### II.1. Généralités

Le polycarbonate BisphenolA LEXAN (noté PC-BPA par la suite) de General Electric est le polymère thermoplastique retenu pour cette étude. Sa composition chimique est représentée **Figure II - 9**. Il est obtenu par polycondensation du BisphenolA avec le phosgène.



**Figure II - 9 :** Représentation schématique de l'unité de répétition du Polycarbonate BisphenolA (PC-BPA)

Ses propriétés mécaniques et sa température de transition vitreuse relativement élevée font du polycarbonate un matériau utilisé pour des applications où tenue thermique, transparence et résistance aux chocs sont exigées.

Sous des conditions normales d'élaboration, le PC-BPA est totalement amorphe [BISILLIAT 1997]. En effet, pour le faire cristalliser, il est nécessaire d'imposer des recuits de plusieurs dizaines d'heures à plus de 200°C [SOHN 2000], très loin des conditions courantes de mise en oeuvre. Aussi, son incapacité à cristalliser le rend très attractif et il est couramment utilisé comme matériau amorphe de référence. Son comportement ductile à température ambiante<sup>1</sup> et sa capacité à localiser la déformation en font un matériau référence très usité pour étudier le comportement aux grandes déformations des

<sup>1</sup> les vitesses de sollicitation considérées sont loin des vitesses en essai choc ce qui nous permet de considérer le comportement ductile.

polymères amorphes. Cependant, sa propension à localiser la déformation augmente la difficulté de caractérisation de son comportement mécanique, du fait de l'hétérogénéité du champ de déformation homogène qui en résulte.

Les température de transition vitreuse et masse molaire du PC-BPA à l'étude ont été évaluées expérimentalement et sont repris par la suite.

### II.1.1. Transition vitreuse

Des mesures de calorimétrie différentielle ont été réalisées : elles consistent à étudier et quantifier les échanges de chaleur opérées par l'échantillon testé relativement à un système référence, pour une vitesse de chauffe constante. Les échanges thermiques entre le système et l'extérieur, endothermiques ou exothermiques, permettent le suivi de la chaleur spécifique  $C_p$  avec la température. Appliquée aux polymères amorphes, cette technique permet de déterminer la température de transition vitreuse  $T_g$  qui s'accompagne d'une variation de  $C_p$ , fonction de l'histoire thermomécanique du matériau. Aussi, un premier cyclage thermique conduisant l'échantillon testé au-delà de  $T_g$  permet une détermination et un contrôle complet de ce paramètre expérimental. La  $T_g$  relative à la première montée correspond à l'état inconnu dans lequel le matériau est étudié, la seconde quant à elle détermine la  $T_g$  du polymère dans un état parfaitement défini (après un refroidissement à vitesse contrôlée).

Les essais ont été réalisés sur un appareil PERKIN ELMER (DSC7) sur des échantillons dont la masse était comprise entre 10 et 20 mg. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de 10K/min. La température de transition vitreuse a été déterminée au moyen de la méthode graphique des droites parallèles et sont présentés **Figure II - 10** . Les résultats sont repris dans le **Tableau II - 1** suivant :

**Tableau II - 1 : température de transition vitreuse évaluée par DSC**

Matériau polymère	Tg état testé	Tg à dT/dt = 10K.min <sup>-1</sup>
<b>PC-BPA</b>	<b>148°C - 421 K</b>	<b>149°C - 422 K</b>

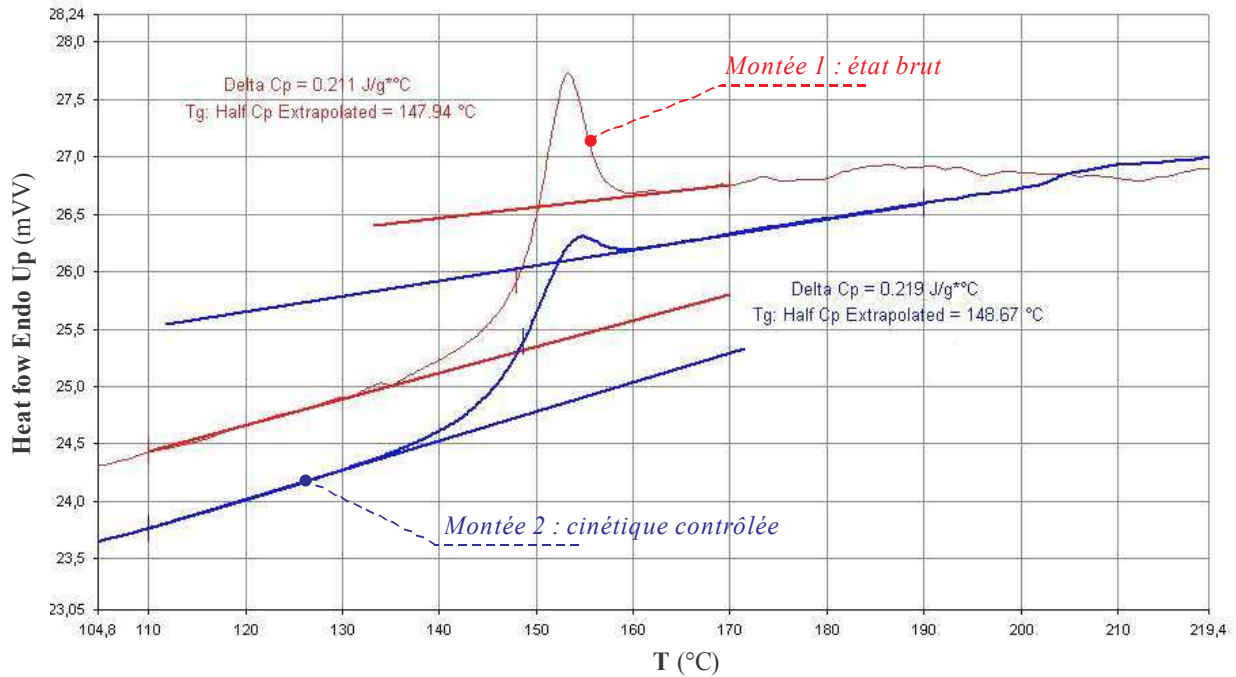


Figure II - 10 : spectre de DSC du PC-BPA au voisinage de la transition vitreuse

### II.1.2. Masse molaire

Une étude par chromatographie à perméation de gel (CPG) permet la détermination des masses molaires du polycarbonate. Les trois données  $M_n$ ,  $M_w$  et  $I_p$  relevées dans le **Tableau II - 2** correspondent respectivement aux masses molaires moyennes en nombre et en masse et à l'indice de polymolécularité. L'analyse est réalisée en solvant THF (tétrahydrofurane). Les masses molaires déterminées au moyen d'étalons PMMA et PS sont similaires et relativement faibles par rapport à la masse moléculaire moyenne de la majorité des polymères commerciaux (200000 g/mol pour le PMMA).

Tableau II - 2 : masses molaires et indice de polymolécularité du polycarbonate

<i>Etalons</i>	<i>M<sub>n</sub></i> (g/mol)	<i>M<sub>w</sub></i> (g/mol)	<i>I<sub>p</sub></i> (= $M_w/M_n$ )
PS	31000	62000	2
PMMA	35000	64000	1.8

## II.2. Caractérisation microstructurale préliminaire

### II.2.1. Etat configurationnel initial

Etant donné la complexité de comportement des polymères amorphes, et avant d'entreprendre la modélisation, il est nécessaire de contrôler les conséquences de la mise en œuvre et le vieillissement du matériau.

#### II.2.1.1. Vieillissement

Le vieillissement peut se scinder en [STRUİK 1978] :

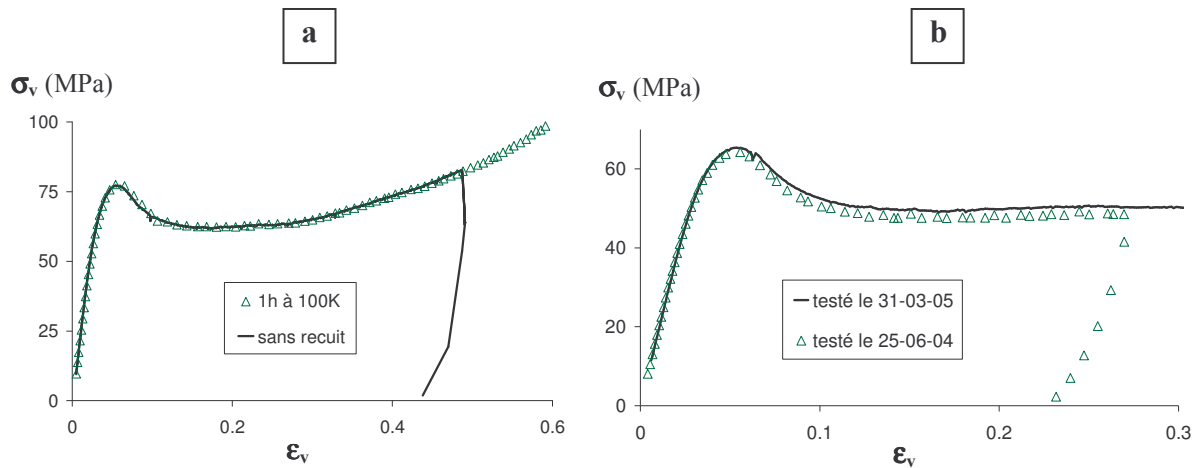
- **Vieillissement initial** : A l'abord d'un essai quelconque, le matériau doit se trouver dans le même état configurationnel. Ceci revient à maîtriser l'histoire du matériau
- **Vieillissement in situ** : Au cours d'un essai quelconque, l'influence de la variable temps sur les paramètres retranscrivant l'état de la microstructure n'est pas considérée.

L'utilisation d'un protocole rigoureux de recuit incluant le passage au dessus de  $T_g$  suivi par une cinétique de refroidissement contrôlée est un procédé couramment utilisé. Il permet d'effacer l'histoire thermomécanique et de maîtriser l'état initial. Il s'opère une fois la réalisation des éprouvettes effectuée. Dans notre cas, cette dernière se compose d'une succession d'étapes de tournage et/ou fraisage, opérations connues pour induire des contraintes résiduelles. Des procédures de recuit incluant des passages au dessus de  $T_g$  peuvent entraîner, du fait de cet état précontraint, des phénomènes de retrait. L'exigence de précision sur la géométrie des éprouvettes de traction-torsion contre-indique alors un passage au-dessus de  $T_g$ . La décision envisagée de ne pas procéder à un recuit systématique des éprouvettes (tout du moins au dessus de  $T_g$ ), repose finalement sur la capacité à disposer, au sortir de la mise en oeuvre, d'éprouvettes dans un état de vieillissement suffisamment avancé. Cette dernière condition rapproche le matériau de l'état thermodynamique le rendant de fait plus stable dans le temps [BAUWENS - CROWET 1979].

La finalité des tests préliminaires consiste à vérifier que le matériau n'évolue ni avant ni au cours de l'essai. Les écarts du temps de stockage séparant l'étape de mise en oeuvre (commune à l'ensemble des éprouvettes) et la réalisation des campagnes d'essai, ainsi que les dissemblances entre les conditions expérimentales sont les 2 causes potentielles de cette évolution.

Aussi, un test de compression aux conditions particulières est mené à chaque campagne de manière à confirmer la similitude de la réponse mécanique, indépendamment du temps de stockage. Concernant les campagnes d'essai conduites à différentes températures, une éprouvette est soumise aux conditions thermiques maximum avant d'être testée à la température la plus basse et confrontée à l'éprouvette "ordinaire". Les résultats sont présentés **Figure II - 11** et démontrent la stabilité de l'état initial.

Il est à noter de plus que les mesures de calorimétrie différentielle laissaient présager de l'état avancé du vieillissement du matériau brut (**Figure II - 10**). En effet, qualitativement, le pic exothermique relevé au passage de  $T_g$  est plus élevé et la  $T_g$  plus basse qu'au cours de la deuxième montée réalisée à 10K/min. Ces deux effets sont dus au vieillissement. Qui plus est, les massifs et éprouvettes ont été conditionnés à  $-25^{\circ}\text{C}$ .



**Figure II - 11:** étude du vieillissement sur la réponse mécanique en compression uniaxiale du PC-BPA

[a]- temps de vieillissement ( $T=30^{\circ}\text{C}$  ;  $\dot{\epsilon}_0 = 1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )

[b]- vieillissement in situ ( $T=65^{\circ}\text{C}$  ;  $\dot{\epsilon}_0 = 1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )

#### II.2.1.2. Isotropie

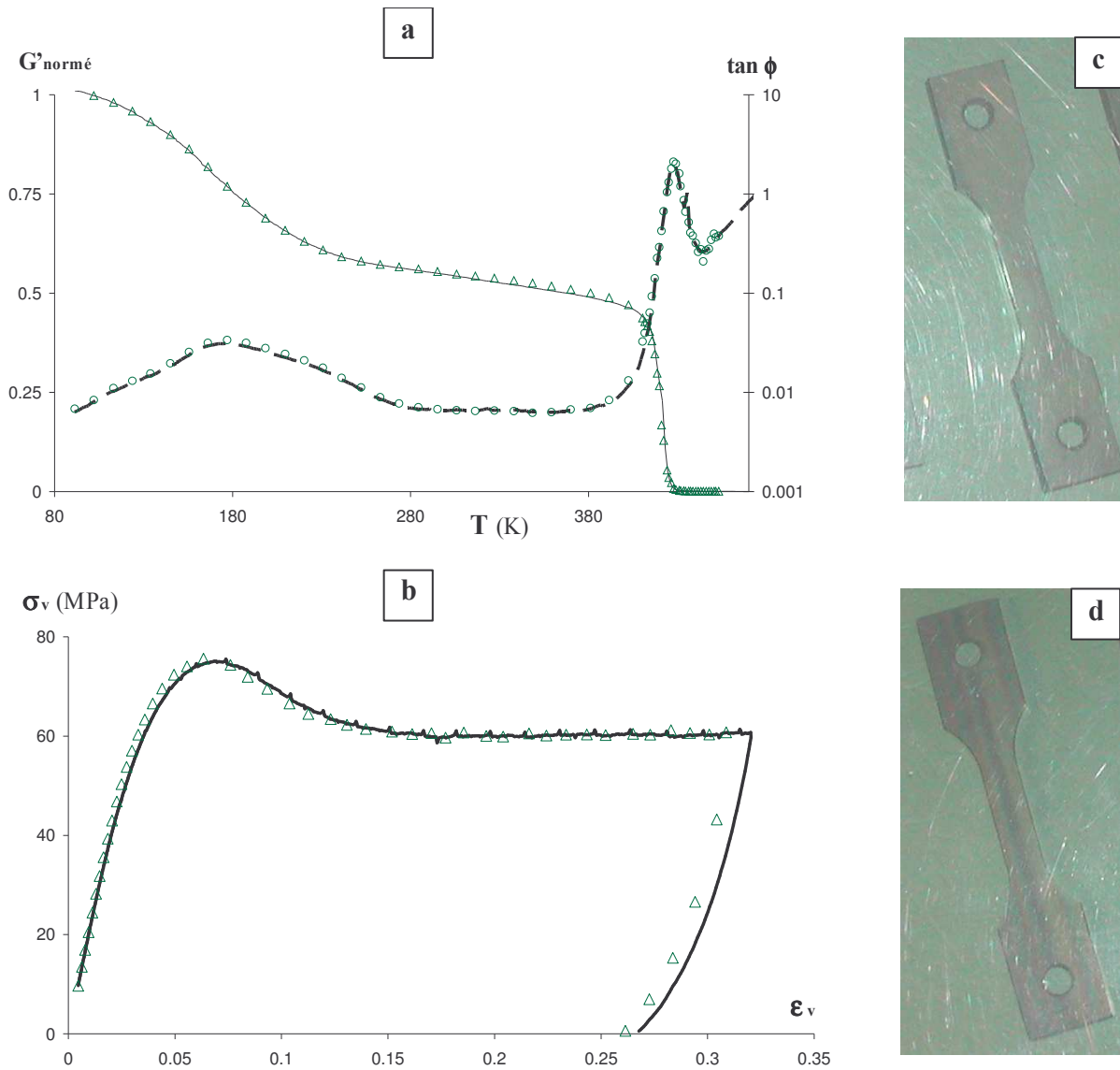
Initialement, le polycarbonate est disponible sous forme de massifs cylindriques ou tubulaires extrudés de diamètre 800mm, laissant envisager la possibilité d'une anisotropie transverse : le plan d'isotropie est perpendiculaire au sens de l'extrusion.

Pour les plots de compression et les éprouvettes de spectrométrie mécanique, l'anisotropie a été étudiée quantitativement ; des spécimens ont été usinés parallèlement ( $L$ ) et perpendiculairement ( $T$ ) à la direction d'extrusion. Les réponses mécaniques obtenues lors de ces deux échantillons sont présentées **Figure II - 12a&b** et montrent une superposition quasi-parfaite. L'isotropie, tout du moins au sens de la réponse mécanique, est confirmée.

L'étude entre polariseurs croisés permet de discerner aux moyens de l'observation de raies de couleur les hétérogénéités renfermées par les éprouvettes non sollicitées. Elles sont un témoin des contraintes internes présentes dans l'échantillon. Les éprouvettes usinées pour les essais de traction/fluage et de spectrométrie ont été soumises à cette observation. Même si celles-ci ne permettent pas de conclure quantitativement sur la sévérité de l'anisotropie, les spécimens contenant des raies distinctes et nombreuses n'ont pas été testés (**Figure II - 12c&d**).

Le caractère isotrope est finalement confirmé.





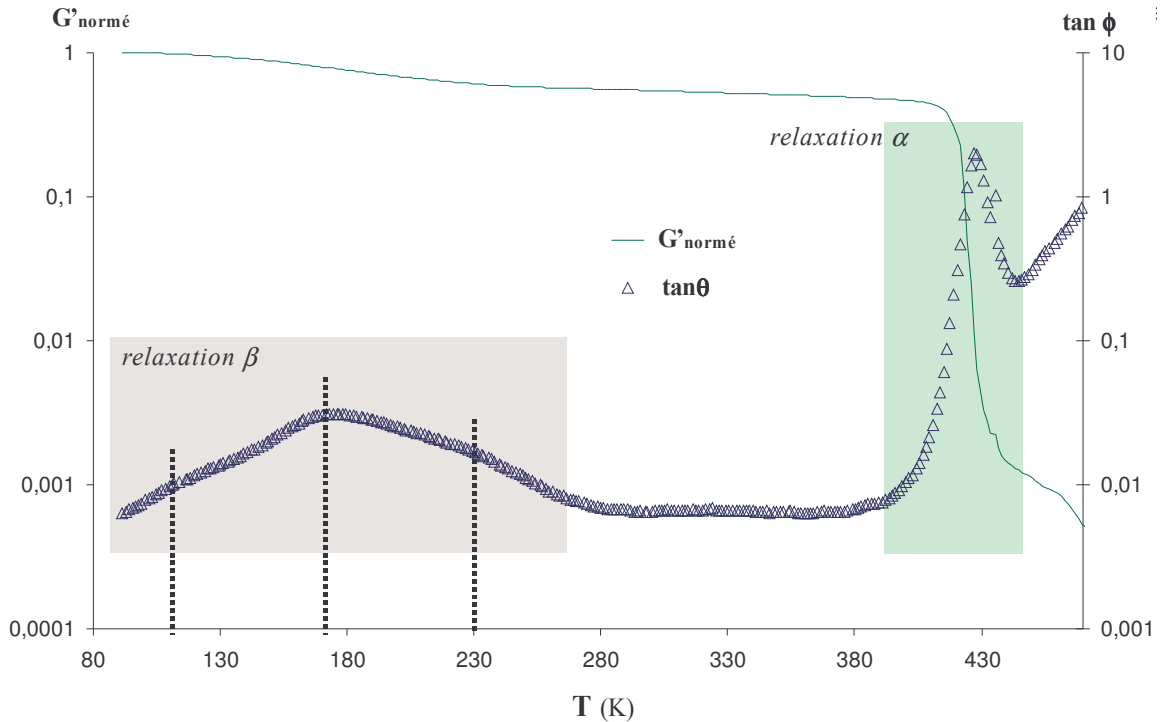
**Figure II - 12 : étude de l'anisotropie de l'état initial du PC-BPA**  
 [a]- compression uniaxiale ( $T=25^{\circ}\text{C}$  ;  $VT=0.0096\text{m/s}$ ) [b]- DMA (isochrone 1Hz ;  $VM=1\text{K/min}$ )  
 points : découpe transverse traits : découpe longitudinale  
 Observation entre polariseurs croisés des éprouvettes de traction/fluage  
 [c]- spécimen vierge [d]- spécimen renfermant des contraintes internes

### II.2.2. Relaxations mécaniques

Les phénomènes relaxationnels observés par spectrométrie mécanique sont un témoin de l'état configurationnel du matériau et donc de son histoire passée. A chacun de ceux-ci sont associés des mouvements moléculaires de tout ou partie des entités constituant les macromolécules du polymère.

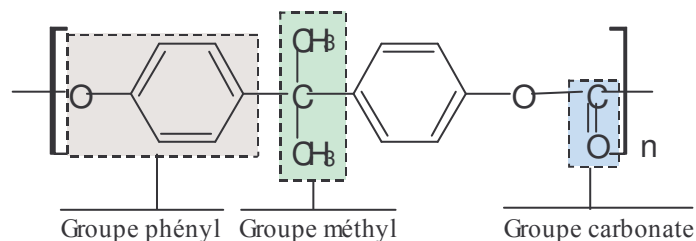
L'isochrone à 1 Hz réalisée sur le PC-BPA est présentée **Figure II - 13**. Elle donne le module de cisaillement élastique  $G'$  normé à 1 à basse température et le facteur de perte  $tg(\theta)$ . Sur l'intervalle de température 80-450 K, le profil du facteur de perte montre la relaxation principale vers 430K et un large pic de relaxation secondaire s'étendant de 120 à 230K. Sans approfondir l'exploitation, et avoir

recours à des procédures de déconvolution, le contour du pic de relaxation secondaire permet de distinguer trois maxima situés aux environs de 110, 170 et 230K.



**Figure II - 13** : réponse mécanique dynamique (DMA) du PC-BPA ( $f=1\text{Hz}$  -  $dT/dt=1\text{K/min}$ ).  
Illustration des deux relaxations observées

Des travaux antérieurs mettent en avant la convolution de 3 mécanismes de relaxation au sein du processus secondaire, dont les maxima se trouvent approximativement aux températures 120, 160 et 200K [LEGRAND 1969], [AOKI 1976]. Ils sont associés aux mouvements des différents groupes constituant le monomère constitutif. La partie basse température est associée au mouvement du groupe méthyl, la partie centrale est associée au groupe carbonate tandis que le pic haute température est attribué à la réorganisation du groupe phényle. La distinction de ces trois groupes au sein de l'unité de répétition est illustrée **Figure II - 14**.



**Figure II - 14** : groupements contribuant au pic de relaxation secondaire  $\beta$

Généralement, dans l'intervalle de température 100-500 K, les spectres isochrones du PC-BPA retrouvés dans la littérature contiennent 3 pics, assimilés indifféremment  $\{\beta, \alpha', \alpha\}$  [MATSUOKA 1966], [YEE 1981] [BAUWENS - CROWET 1990]. Il s'intercale en effet entre la relaxation

secondaire et la relaxation principale, un phénomène intermédiaire  $\alpha'$ , de faible intensité. Il est parfois présent dès 340K et d'amplitude constante jusqu'à la relaxation principale. Sa disparition consécutive au passage de la transition vitreuse et à un refroidissement contrôlé tendent à associer les réarrangements moléculaires mis en jeu à la présence de défauts dans le système [YEE 1981]. Ceux-ci sont fortement dépendant de l'état isoconfigurationnel du matériau [BAUWENS - CROWET 1990]. Un matériau d'autant plus jeune et trempé renfermera beaucoup de défauts et en conséquence, manifestera sur un isochrone de spectrométrie mécanique un pic prononcé ; en contrepartie, ce phénomène sera d'autant moins marqué que le matériau sera vieilli, *ie* proche de l'équilibre thermodynamique. Dans le thermogramme proposé, ce pic n'est pas présent confirmant l'état vieilli du matériau.

Enfin, l'évolution du module de cisaillement au-delà de la température de transition vitreuse confirme la faible masse molaire mesurée (**Figure II - 13**). En effet, l'absence de plateau caoutchoutique, au passage de la relaxation principale, est caractéristique d'un désenchevêtrement du réseau macromoléculaire. Cet écoulement est d'autant plus précoce et prononcé que les chaînes sont courtes et le réseau de fait moins interpénétré.

## CONCLUSION

Le travail expérimental rigoureux mis en place permet de tester le matériau à l'étude sous des conditions de chargement variées et en contrôlant la température. Des appareils de mesure permettent de reproduire la réponse globale des éprouvettes à partir des mesures de force/couple et déplacement/angle.

En supposant l'homogénéité de la déformation dans toute l'éprouvette, elles permettront de construire les profils contrainte/déformation.

En réalité, la réponse est entachée des effets de structure et requiert une caractérisation expérimentale plus précise. Aussi, un système de mesure vidéométrique servira à une caractérisation locale de la déformation. Elle permettra de prendre en compte la dimension spatiale et ainsi de décrire les hétérogénéités de déformation.

Finalement des tests préliminaires variés ont permis de caractériser le PC-BPA, matériau modèle choisi pour ce travail de thèse. Il est isotrope et dans un état initial isoconfigurationnel. Il est initialement naturellement vieilli ce qui le rend plus stable dans le temps.



---

# Chapitre **III**

---

# 3.

## Modèle de mobilité moléculaire dans les polymères amorphes

---

<b>I</b>	<b>SCENARIO CONCEPTUEL .....</b>	<b>72</b>
I.1	Description de la matière amorphe	72
I.2	Scénario de réorganisation moléculaire	73
<b>II</b>	<b>DEFORMATION NON ELASTIQUE .....</b>	<b>75</b>
II.1	Composantes de déformation	75
II.2	Cinétiques des contributions à la déformation	76
<b>III</b>	<b>REPONSE A UNE SOLLICITATION MECANIQUE SIMPLE .....</b>	<b>76</b>
III.1	Domaine linéaire	77
III.1.1	Equations constitutives et paramètres impliqués	77
III.1.2	Validation : simulation des essais de spectrométrie mécanique	81
III.2	Domaine non linéaire	84
III.2.1	Equations constitutives et paramètres impliqués	84
III.2.2	Validation	87

### INTRODUCTION

Depuis plus de vingt ans, le groupe Polymère Verres et Matériaux Hétérogènes du laboratoire GEMPPM de l'INSA de Lyon s'intéresse à la réponse mécanique des matériaux amorphes. Perez et Al. ont proposé un scénario original des mécanismes microstructuraux à l'origine de la déformation macroscopique [PEREZ 1988; PEREZ 1990] [PEREZ 1992]. Ce développement basé sur des concepts de métallurgie physique a conduit à la description de la cinétique de la déformation non élastique de cisaillement. Elle permet la modélisation du comportement viscoélasto-viscoplastique des matériaux amorphes dans le cas de sollicitations simples de traction, compression ou cisaillement purs. La loi de

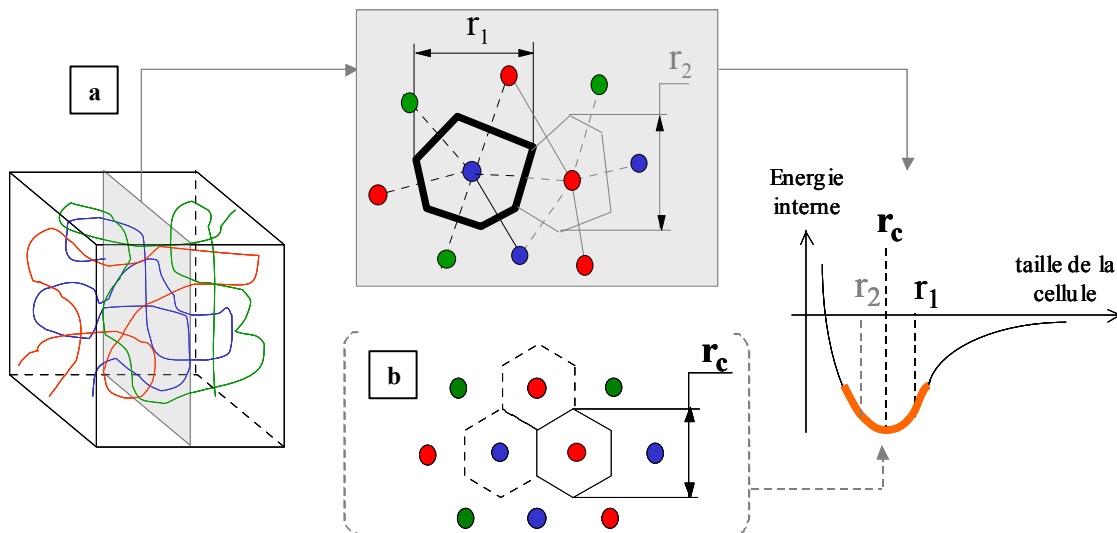
comportement prend alors une forme scalaire. Le modèle étudié permet une description cohérente sur une large plage de température allant du domaine vitreux à l'état caoutchoutique (en dessous et au passage de la transition vitreuse). L'influence de la vitesse de déformation est rendue sur une gamme étendue autorisant la considération d'essais de fluage lent mais aussi de tests à déformation imposée, pour autant que les effets thermiques puissent être négligés. Enfin, un jeu de paramètres matériau unique suffit à couvrir ces conditions expérimentales variées.

Ce chapitre a pour but de présenter de manière synthétique et actualisée les diverses évolutions du modèle de mobilité moléculaire exposées dans la littérature. Les premiers résultats de simulation obtenus pour le polycarbonate BisphenolA LEXAN seront également présentés. Lors de la confrontation des résultats d'essais et de simulations, les champs de contraintes sont supposés uniformes. Cette hypothèse sera alors critiquée.

## I. SCENARIO CONCEPTUEL

### I.1. Description de la matière amorphe

Plutôt que de considérer l'enchevêtrement macromoléculaire, la matière amorphe est appréhendée à une échelle inférieure comme un arrangement désordonné d'unités structurales en interaction avec leurs proches voisins (**Figure III - 1a**).



**Figure III - 1:** *considération énergétique de l'organisation microstructurale.*  
 Un point correspond à une unité structurale  
 [a]- matière amorphe [b]- matière parfaitement ordonnée

Ces unités correspondent à des portions de chaîne macromoléculaire dont l'étendue est de l'ordre de l'unité de répétition. On associe à chaque unité structurale une cellule polyédrique (**Figure III - 1a**), équivalente à un polyèdre de Voronoï. Elle est décrite par  $r$ , la taille de la cellule, fonction de

l'agencement des unités structurales voisines. A cette notion de taille de cellule correspond un état énergétique local donné, caractérisé par un niveau d'enthalpie et d'entropie. Contrairement à un état parfaitement organisé (**Figure III - 1b**), caractérisé par une unique taille de cellule à laquelle correspondrait le minimum d'énergie interne du système, le caractère désordonné de la matière conduit à la notion de nanofluctuations locales de d'enthalpie et d'entropie. Les unités structurales en situation de plus grand écart par rapport à l'équilibre thermodynamique sont appelées **Défauts Quasi Ponctuels** (DQP). La concentration  $C_d$  de ces sites est constante à l'état vitreux, c'est-à-dire pour des températures inférieures à  $T_g$  pour autant que les effets de vieillissement ne soient pas considérés (état isoconfigurationnel figé).

## I.2. Scénario de réorganisation moléculaire

Les unités structurales en état de défauts quasi ponctuels sont alors les sites les plus favorables pour des mouvements moléculaires locaux dans la mesure où un apport énergétique moindre suffit à leur réalisation.

Si l'on transmet au système suffisamment d'énergie thermomécanique pour lui permettre de se réorganiser, des mouvements moléculaires se produisent au sein du matériau sur un mode hiérarchiquement corrélé. Des mouvements élémentaires indépendants et rapides, associés aux réarrangements opérés lors de la relaxation secondaire se produisent en premier. Ils permettent alors des réarrangements de plus grande ampleur et plus lents caractéristiques de la relaxation principale. De ce fait, le temps caractéristique des mouvements moléculaires  $\tau(t)$  augmente du temps caractéristique des mouvements élémentaires  $\tau_{el}$  jusqu'au temps moyen  $\tau_{mol}$  nécessaire à une unité structurale pour se déplacer sur une distance comparable à sa dimension.

$\tau_{el}$  correspond au mouvement manivelle de la chaîne carbonée (relaxation  $\beta$ ) :  $\tau_{el} = \tau_\beta$ . En première approximation, celui-ci est régi par une loi arrhénienne :

$$\tau_\beta = \tau_{\beta 0} \exp \frac{U_\beta}{kT} \quad (\text{III.1})$$

$k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\tau_{\beta 0}$  un facteur pré-exponentiel de l'ordre du temps de Debye et  $U_\beta$  est la hauteur de la barrière énergétique.

L'augmentation du temps caractéristique des mouvements moléculaires  $\tau(t)$  dépend du degré de leur corrélation

$$\tau(t) = \tau_\beta \left( \frac{t}{t_0} \right)^{1-\chi} \quad \text{pour } \tau_\beta \leq t \leq \tau_{mol} \quad (\text{III.2})$$

$t_0$  qui dépend du matériau, fixe l'échelle des temps dans lesquels se situent relativement  $\tau_\beta$  et  $\tau_{mol}$  et  $0 < \chi < 1$  est un paramètre de corrélation qui dépend de la concentration de défauts :  $\chi=0$  correspondrait



à un degré de corrélation maximum (cas du cristal parfait :  $\tau_{mol} \rightarrow \infty$ ) et  $\chi=1$  à une absence totale de corrélation (cas du gaz parfait :  $\tau_{mol} = \tau_{\beta}$ ).

A l'état vitreux, si on néglige le vieillissement physique, la microstructure étant figée, le paramètre de corrélation est constant :

$$\chi(T) = \chi(T_g) \quad \text{pour } T < T_g \quad (\text{III.3})$$

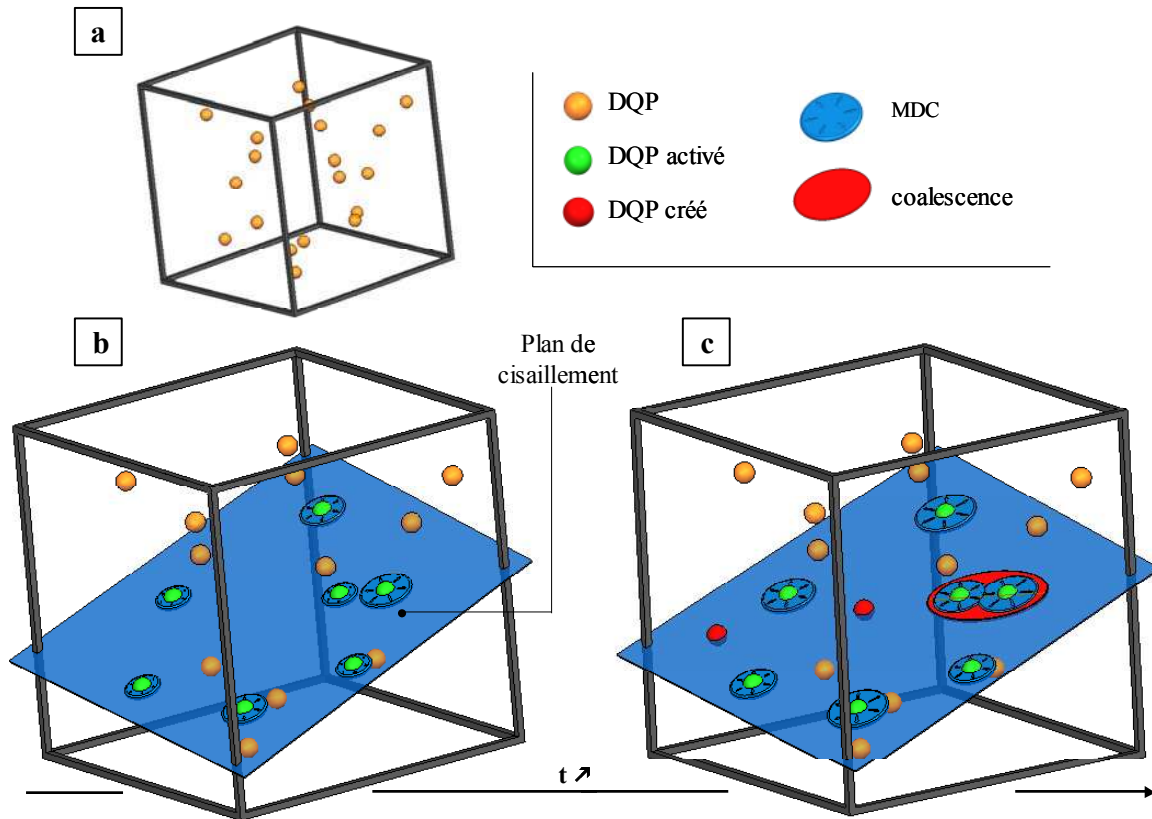
A l'état liquide surfondu, on approche linéairement sa dépendance en fonction de la température :

$$\chi(T) = \chi(T_g) + A_{\chi} \cdot (T - T_g) \quad \text{pour } T < T_g \quad (\text{III.4})$$

En faisant tendre  $t$  vers  $\tau_{mol}$  dans la relation (III.2),  $\tau_{mol}$  s'exprime relativement au temps élémentaire  $\tau_{\beta}$  selon :

$$\tau_{mol} = t_0 \left( \frac{\tau_{\beta}}{t_0} \right)^{1/\chi} \quad (\text{III.5})$$

Lorsqu'une sollicitation mécanique extérieure est imposée à la structure, la contrainte qui en résulte dans le plan de cisaillement maximum provoque en premier lieu l'activation des sites défauts qu'elle polarise, donnant lieu aux mouvements élémentaires. La manifestation macroscopique de ces mouvements élémentaires est une déformation anélastique  $\gamma_{\beta}$ . Ces mouvements précurseurs locaux permettent, si la contrainte est maintenue, la nucléation et la croissance à partir de ces sites de **Micro Domaines Cisailés** (MDC) analogues à des dislocations dans les matériaux cristallins (**Figure III - 2b**). La contrainte est relaxée à l'intérieur des MDC alors que de l'énergie élastique est stockée à leur frontière. Cette énergie stockée est donc disponible, en cas de disparition de la contrainte, pour annihiler les MDC. La déformation recouvrable correspondante est notée  $\gamma_{an}$ . Enfin, pour des temps d'application de la contrainte plus longs, alors que de nouveaux MDC nucléent, certains coalescent puis percolent, rendant impossible le processus inverse. La déformation irréversible correspondante  $\gamma_{vp}$  est dite viscoplastique (voir **Figure III - 2c**). En parallèle à la coalescence de MDC voisins, les perturbations engendrées par cette restructuration entraînent l'activation de nouveaux sites, de telle manière qu'il s'établit un équilibre entre les MDC créés et coalescés conduisant à un régime stationnaire et la stabilisation de la composante anélastique de la déformation totale. Le scénario microstructural proposé concernant l'évolution des MDC est utilisé pour décrire la relaxation principale  $\alpha$ .



**Figure III - 2:** schéma conceptuel de la déformation des polymères amorphes  
 (a) présence de défauts dans un volume élémentaire de matière  
 (b) activation des DQP et croissance de MDC selon un plan de cisaillement maximum  
 (c) coalescence de MDC voisins et activation de nouveaux sites défauts

## II. DEFORMATION NON ELASTIQUE

### II.1. Composantes de déformation

A la lumière du scénario moléculaire proposé, la déformation non élastique de cisaillement  $\gamma_{nel}$  apparaît comme la manifestation macroscopique des réarrangements préférentiellement initiés dans les sites défauts. Elle correspond à l'effet cumulé des mouvements moléculaires réalisés localement :

$$\gamma_{nel} = \gamma_{\beta} + \gamma_{an} + \gamma_{vp} \quad (III.6)$$

Ces différentes composantes reproduisent les réarrangements moléculaires décrits par le modèle (activation, croissance, coalescence). La première de ces contributions est associée à la relaxation  $\beta$  et les deux dernières à la relaxation  $\alpha$ . Les parts anélastique et viscoplastique correspondent respectivement à la somme  $\gamma_{\beta} + \gamma_{an}$  et  $\gamma_{vp}$ . Ce modèle décrit les cinétiques d'évolution des différentes contributions à la déformation non élastique de cisaillement  $\gamma_{nel}$ . Le taux de déformation non élastique équivalent dépend alors de l'état de contrainte, de la température et de l'état de la microstructure :

$$\dot{\gamma}_{nel} = f(\sigma, T, t) \quad (III.7)$$

## II.2. Cinétiques des contributions à la déformation

En associant à chacun des événements moléculaires décrits par le modèle une amplitude de déformation, les cinétiques des différentes contributions à la déformation non élastique prennent la forme générale suivante :

$$\frac{d\gamma_j}{dt} = \frac{\gamma_{j\infty} - \gamma_j(t)}{\tau_j} \quad (\text{III.8})$$

Les vitesses de déformation des contributions non instantanées à la déformation macroscopique sont donc proportionnelles à l'écart à l'équilibre et inversement proportionnelles au temps caractéristique  $\tau_j$  des mouvements moléculaires qui en sont responsables. La valeur à l'équilibre est figurée par le terme  $\gamma_{j\infty}$ . En différenciant les contributions décrites, trois équations cinétiques sont formulées :

$$\frac{d\gamma_\beta}{dt} = \frac{\gamma_{\beta\infty} - \gamma_\beta(t)}{\tau_\beta} \quad (\text{III.9})$$

$$\frac{d\gamma_{an}}{dt} = \frac{\gamma_{an\infty} - \gamma_{an}(t)}{\tau_{an}} \quad (\text{III.10})$$

$$\frac{d\gamma_{vp}}{dt} = \frac{\gamma_{vp\infty} - \gamma_{vp}(t)}{\tau_{vp}} \quad (\text{III.11})$$

La résolution de ces équations cinétiques nécessite l'expression des temps caractéristiques et des valeurs à l'équilibre associées à chacun des processus.

– Les déformations à l'équilibre fixent l'amplitude du processus. Elles sont tirées à partir des variations de module qui accompagnent les deux relaxations concernées.

$$\gamma_{j\infty} = \Delta J_j \cdot \sigma_c \quad (\text{III.12})$$

$J$  est la complaisance ( $\text{MPa}^{-1}$ ) et  $\Delta J$  est calculée à partir des différences entre les modules de cisaillement  $G$  avant et après relaxation obtenus en spectrométrie mécanique.

– Les temps caractéristiques sont tels que décrits par le modèle : le temps  $\tau_\beta$  est décrit par l'équation (III.1). Le temps caractéristique de la composante anélastique, correspondant à l'expansion des MDC est défini selon l'équation (III.2) ( $\tau_{an} = \tau(t)$ ) et le temps viscoplastique, associé à la coalescence des MDC est de l'ordre de  $\tau_{mol}$ .

## III. REPONSE A UNE SOLLICITATION MECANIQUE SIMPLE

La simulation de la réponse mécanique implique l'expression de la relation scalaire reliant la contrainte de cisaillement à la déformation de cisaillement. Elle nécessite, de fait, l'intégration des équations différentielles avancées précédemment. Deux domaines se distinguent alors : le domaine

linéaire du fait de temps de relaxations constants où la solution des différentes équations se détermine de manière analytique, et le domaine non linéaire où l'utilisation de schémas numériques incrémentaux est indispensable. Cette distinction sera reprise dans ce paragraphe. De plus, en parallèle à la construction des équations permettant la simulation des différents essais mécaniques décrits, l'application à notre matériau modèle impliquant la détermination des paramètres nécessaires sera conduite.

### III.1. Domaine linéaire

#### III.1.1. Equations constitutives et paramètres impliqués

Les deux tests majeurs concernés par ce domaine d'étude sont les essais de microfluage ([LADOUCE 1995]) et de spectrométrie mécanique [ETIENNE 1982]. Ils correspondent, respectivement à la réponse temporelle et fréquentielle du matériau aux faibles sollicitations. La conversion entre ces deux espaces s'opère à l'aide du formalisme de Fourier via les transformations de Carlson-Laplace. Puisque l'on néglige l'influence de la contrainte sur la réponse mécanique, les grandeurs physiques décrites par les équations cinétiques peuvent concerner indifféremment les déformations ou les complaisances. Chabert [CHABERT, 2002 #35], en s'appuyant sur la différence entre ces deux formalismes justifie l'utilisation d'une expression en complaisance. Cette dernière permet de conserver la cohérence avec le domaine non linéaire. Par la suite, nous reprendrons les unes à la suite des autres les différentes contributions impliquées.

La complaisance macroscopique associée au *processus*  $\beta$  et consécutive à l'intégration de l'équation (III.9) s'écrit :

$$J_{\beta}(t) = \Delta J_{\beta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\beta}}\right) \right] \quad (\text{III.13})$$

Dans cette équation, le processus de relaxation secondaire est décrit au moyen d'un unique temps caractéristique décrit par l'équation (III.1). Comme rappelé dans l'exposé bibliographique, cette représentation simpliste ne permet pas une description convenable de l'étalement des relaxations secondaires observés expérimentalement dans le cas de divers polymères amorphes. Conceptuellement, cet étalement correspond à la non-unicité des sites défauts, c'est-à-dire une dimension variable des cellules associées, et nécessite mathématiquement le recours à une loi de distribution discrète normée. Dans le présent modèle, le recours à une loi de Gumbell est adopté [CHABERT, 2002 #35] ; cette loi asymétrique permet de figurer l'étalement des temps caractéristiques autour du temps moyen (III.1) tout en conservant l'importance relative des temps courts. Ainsi, à la valeur moyenne  $\tau_{\beta}$  est substituée un ensemble de  $N$  couples  $[\tau_{\beta}^j, W_{\beta}^j]$  où  $W_{\beta}^j$  représente le poids du processus de temps  $\tau_{\beta}^j$ , donné par :

$$W_{\beta}^i = \frac{\exp\left(B_{\beta} \cdot \ln\left(\frac{\tau_{\beta}^i}{\tau_{\beta}}\right) - \exp\left(B_{\beta} \cdot \ln\left(\frac{\tau_{\beta}^i}{\tau_{\beta}}\right)\right)\right)}{\sum_i \exp\left(B_{\beta} \cdot \ln\left(\frac{\tau_{\beta}^i}{\tau_{\beta}}\right) - \exp\left(B_{\beta} \cdot \ln\left(\frac{\tau_{\beta}^i}{\tau_{\beta}}\right)\right)\right)} \quad (\text{III.14})$$

$B_{\beta}$  correspond au paramètre d'étalement. Il appartient à l'intervalle [0,1]. Sous sa forme discrétisée (III.13) s'écrit finalement :

$$J_{\beta}(t) = \sum_{i=1}^N \Delta J_{\beta}^i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\beta}^i}\right) \right] \quad (\text{III.15})$$

Dans cette équation,  $\Delta J_{\beta}^i$  est l'amplitude du  $i^{\text{ème}}$  processus de la distribution, et est obtenue par pondération de l'amplitude totale avec le poids concerné :

$$\Delta J_{\beta}^i = \Delta J_{\beta} \cdot W_{\beta}^i \quad (\text{III.16})$$

### Paramètres mis en jeu

Cinq paramètres servent à la description de ce processus relaxionnel, et leur détermination respective peut s'effectuer à partir de l'exploitation de seuls essais de spectrométrie mécanique (3 isochrones au minimum):

- Les deux modules avant et après relaxation  $G_{n_{\beta}}$  et  $G_{r_{\beta}}$  sont identifiés indifféremment sur les représentations Cole-Cole ou sur le thermogramme.
- La largeur de la distribution  $B_{\beta}$  est ajustée pour reproduire la forme du pic du coefficient de perte  $\tan\phi$ . Sa valeur est choisie d'autant plus faible que la distribution est étalée. On se contente ici de sa forme simplifiée sans considérer sa dépendance en température.
- L'énergie d'activation  $U_{\beta}$  s'obtient à partir de représentations ahrréniennes, et requiert plusieurs fréquences de sollicitation. Elle traduit l'équivalence temps/température.
- Enfin le temps pré-exponentiel  $\tau_{\beta 0}$  permet de positionner le décalage des thermogrammes dans la plage de température.

De manière analogue, la contribution *anélastique* aboutit à l'expression temporelle de la complaisance suivante :

$$J_{an}(t) = \Delta J_{an} \left[ 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{max}}\right)^{\chi}\right) \right] \quad (\text{III.17})$$

où 
$$\tau_{max} = \chi^{1/\chi} \tau_{mol} \quad (\text{III.18})$$

$\tau_{max}$  définit le temps caractéristique de coalescence. L'expression obtenue est analogue à l'exponentielle étendue proposée de manière empirique par Kohlraush-Williams-Watts. La nature hiérarchiquement corrélée des mouvements moléculaires à l'origine de la contribution anélastique

justifie l'étalement des temps caractéristiques depuis le temps élémentaire  $\tau_\beta$  jusqu'au temps de coalescence  $\tau_{max}$ .

Mathématiquement, l'exponentielle étendue peut être remplacée par une somme discrète d'exponentielles distribuées selon une loi de Gumbell, où le paramètre d'étalement est l'exposant de l'exponentielle étendue,  $\chi$ . Aussi, le recours à cette loi de distribution est ici encore adopté. Ainsi, (III.17) s'écrit indifféremment :

$$J_{an}(t) = \sum_{i=1}^N \Delta J_{an}^i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{max}^i}\right) \right] \quad (III.19)$$

avec :

$$\Delta J_{an}^i = \Delta J_{an} \cdot W_{an}^i \quad (III.20)$$

Un raisonnement similaire conduit sur la contribution *viscoplastique* aboutit aux expressions :

$$J_{vp}(t) = \sum_{i=1}^N \Delta J_{vp}^i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{vp}^i}\right) \right] \quad (III.21)$$

$$\tau_{vp} = \tau_{max} \cdot \frac{\Delta J_{vp}}{\Delta J_{an}} \quad (III.22)$$

$$\Delta J_{vp}^i = \Delta J_{vp} \cdot W_{vp}^i \quad (III.23)$$

Le paramètre d'étalement  $\chi'$  est employé pour distribuer les processus associés à la viscoplasticité. Conceptuellement il vient rendre compte des dimensions variables des MDC amenés à coalescer et de fait dépend de la distribution spatiale des enchevêtrements.

En cumulant ces deux contributions, la participation totale attribuée à la relaxation principale devient :

$$J_\alpha(t) = \sum_{i=1}^{N_{an}} \Delta J_{an}^i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{max}^i}\right) \right] + \sum_{i=1}^{N_{vp}} \Delta J_{vp}^i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{vp}^i}\right) \right] \quad (III.24)$$

### Paramètres mis en jeu

Comme pour la relaxation secondaire, les paramètres associés à la relaxation principale s'obtiennent à partir de l'étude d'essais de spectrométrie mécanique.

- Les deux modules avant et après relaxation  $G_{n_\alpha}$  et  $G_{r_\alpha}$  sont identifiés indifféremment sur les représentations Cole-Cole ou thermogramme. Parce que la dépendance en température du module élastique n'est pas considérée, on peut écrire  $G_{n_\alpha} = G_{r_\beta}$

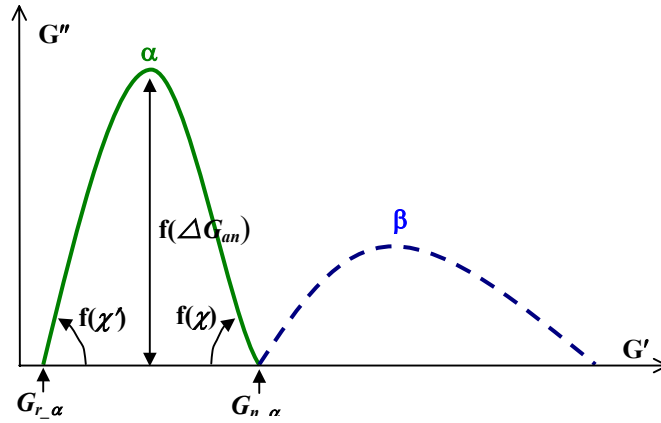
- L'amplitude du processus anélastique est contrôlée par  $\Delta G_{an}$ . Elle influence la hauteur du pic  $\alpha$  du Cole-Cole.

- Les paramètres  $\chi$  et  $\chi'$  dépendent, respectivement, des pentes basse et haute du pic  $\alpha$  du diagramme Cole-Cole. Le paramètre de désordre  $\chi$  peut également être évalué grâce à l'équivalence temps-température. En effet, aux températures inférieures à  $T_g$ ,  $\chi$  est constant,

justifiant que les processus anélastiques sont définis par une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation est donnée par :

$$U_{\alpha} = \frac{U_{\beta}}{\chi} \quad (\text{III.25})$$

- Le facteur d'échelle  $t_o$  influence le décalage en température observé entre les deux relaxations principales sur un isochrone de spectrométrie mécanique. Utilisé dans (III.5), il retarde le temps caractéristique moyen du processus anélastique par rapport au temps moyen du processus élémentaire  $\beta$ . Les relaxations sont d'autant plus rapprochées que sa valeur est élevée.



**Figure III - 3 :** *identification des paramètres relatifs à la relaxation principale sur le diagramme Cole-Cole*

Finalement, le regroupement des différentes contributions explicitées précédemment cumulées à la réponse élastique permet de formuler la réponse temporelle utilisée pour simuler la réponse en fluage à faible contrainte :

$$J(t) = J_{el} + \sum_{i=1}^{N_{\beta}} \Delta J_{\beta}^i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\beta}^i}\right) \right] + \sum_{i=1}^{N_{an}} \Delta J_{an}^i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{max}^i}\right) \right] + \sum_{i=1}^{N_{vp}} \Delta J_{vp}^i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{vp}^i}\right) \right] \quad (\text{III.26})$$

Le terme  $J_{el}$  est associé à la réponse élastique du matériau. Il est relié au module avant relaxation secondaire  $G_{n \beta}$  ce qui revient à considérer instantanée la réponse de l'ensemble des phénomènes se produisant avant la relaxation secondaire (relaxations antérieures). Cette simplification s'avère souvent justifiée expérimentalement dans la mesure où les temps impliqués sont très inférieurs aux temps expérimentaux.

Dans l'espace des fréquences, l'équation (III.26) se transforme en l'expression complexe suivante :

$$J^*(j\omega) = J_{el} + \sum_{i=1}^{N_{\beta}} \frac{\Delta J_{\beta}^i}{1 + j\omega\tau_{\beta}^i} + \sum_{i=1}^{N_{an}} \frac{\Delta J_{an}^i}{1 + j\omega\tau_{an}^i} + \sum_{i=1}^{N_{vp}} \frac{\Delta J_{vp}^i}{1 + j\omega\tau_{vp}^i} \quad (\text{III.27})$$

Les deux composantes du module complexe calculées en spectrométrie mécanique s'obtiennent alors à partir de l'équation précédente via :

$$G^*(j\omega) = \frac{1}{J^*(j\omega)} = G'(\omega) + j.G''(\omega) \quad (\text{III.28})$$

### III.1.2. Validation : simulation des essais de spectrométrie mécanique

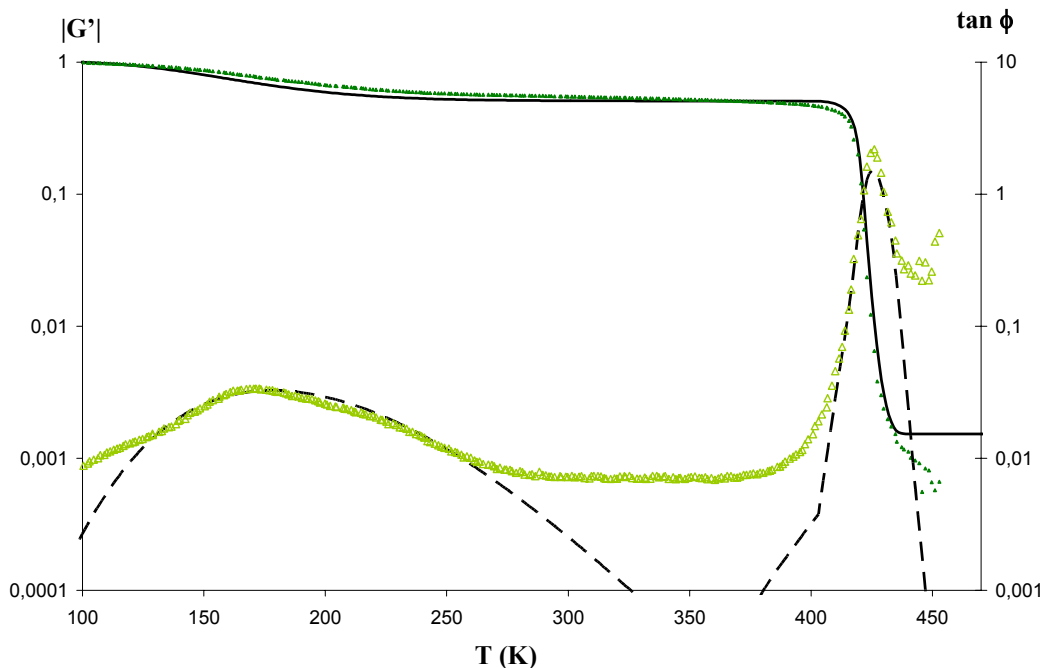
*NB : \* les valeurs absolues de module ne sont pour le moment pas utilisées. Leur détermination sera explicitée lors de la simulation des essais uniaxiaux non linéaires.*

*\* la simulation d'essais de spectrométrie mécanique comprend le passage de la température de transition. La dépendance en température du paramètre de désordre décrite (III.4) est de fait utilisée.*

Des mesures à 3 fréquences ont été réalisées (0,1 0,3 et 1 Hz). Celles-ci sont enregistrées lors d'une seule et même montée en température à 1K/min. Les temps d'acquisition et attente de stabilisation entre chaque changement de fréquence sont tels qu'un point par degré est disponible pour chacune des trois fréquences.

L'ensemble des paramètres a été évalué conformément à la procédure décrite par Chabert [CHABERT 2002]. Ils sont regroupés dans le tableau bilan **Tableau III - 1**, à la fin de ce chapitre. Conscients des particularités du polycarbonate et de la convolution de trois pics au sein de la relaxation secondaire  $\beta$ , celle-ci a été étudiée plus en détail en **annexe1**.

Les courbes isochrones du module réel  $G'(T)$  et du facteur de perte  $\tan\phi(T)$  expérimentales et simulées à la fréquence de sollicitation 0,3 Hz sont représentées **Figure III - 4**.



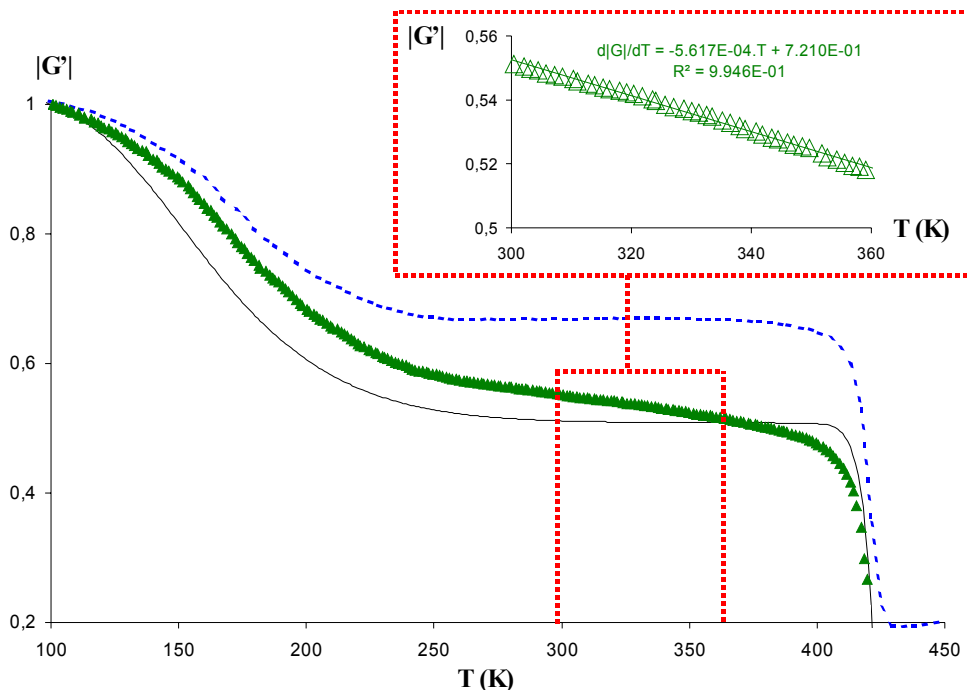
**Figure III - 4** : courbe isochrone  $f=0,3$  Hz du PC-BPA dans les domaines de relaxation  $\beta$  et  $\alpha$ .  
 module normé : (▲) points expérimentaux (—) simulation  
 coefficient de perte : (△) points expérimentaux (--) simulation



Elles conduisent aux observations suivantes :

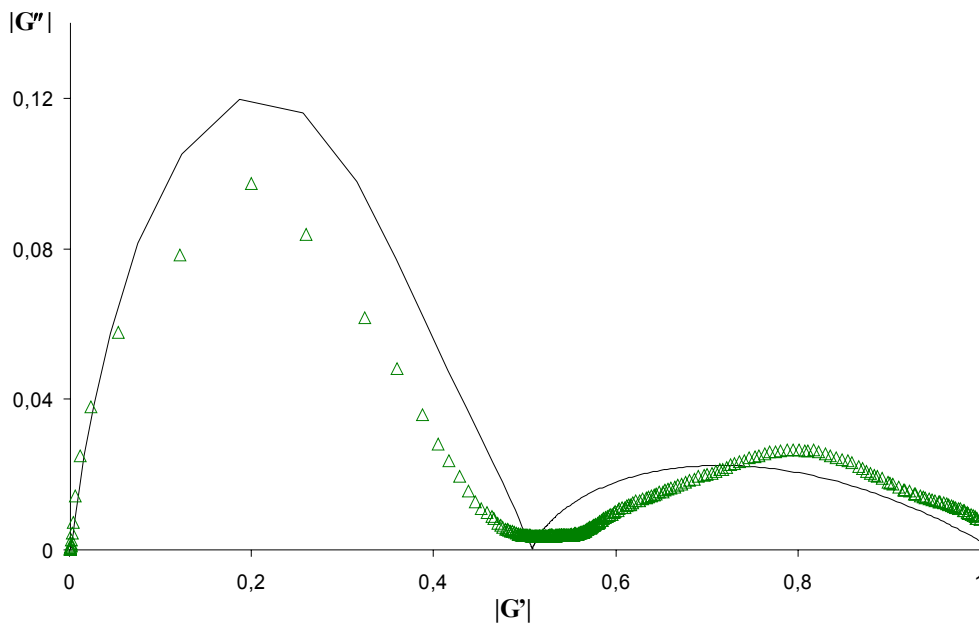
- Les deux pics de  $\tan\phi$  sont convenablement retranscrits.
- la valeur plateau du coefficient de perte entre les deux relaxations n'est pas reproduite dans la mesure où le modèle n'est concerné que par la retranscription des deux relaxations majeures.
- Le modèle simule une valeur constante du module réel au dessus de la température de relaxation principale tandis que l'expérience rend compte d'un écoulement visqueux immédiat. Ici encore, le modèle implémenté ne considère pas cette spécificité propre au PC-BPA et on ne cherche pas à le reproduire.

Un grossissement du profil de  $G'$ , tracé sur une échelle linéaire est représenté **Figure III - 5**. Le profil expérimental montre clairement une décroissance en température du module, et ce en dehors des zones de relaxations. La valeur de ce coefficient est déterminée dans l'encadré via une régression linéaire conduite sur l'intervalle de température [300-350K]. Cette dépendance en température évoquée dans la littérature [FUKUHARA 1995] et intégrée dans la modélisation par Chabert [CHABERT 2002], n'est, dans le présent travail de thèse, pas considérée. Aussi, le choix a été fait de cumuler à l'amplitude initiale de la relaxation  $\beta$  la chute de module relative à cette dépendance en température. Un tracé expérimental corrigé de cette influence, permettant ainsi de dissocier la seule contribution du processus relaxationnel est figuré en traits pointillés sur ce même graphique. Finalement, la chute relative de module attribuée au processus relaxationnel secondaire est évaluée à 50%.



**Figure III - 5 :** courbe isochrone  $G'(T)$  du PC-BPA  
 (▲) points expérimentaux (—) simulation  
 (--) courbe expérimentale corrigée de la dépendance en température du module élastique mesurée entre 300 et 350K (valeur calculée dans l'encadré)

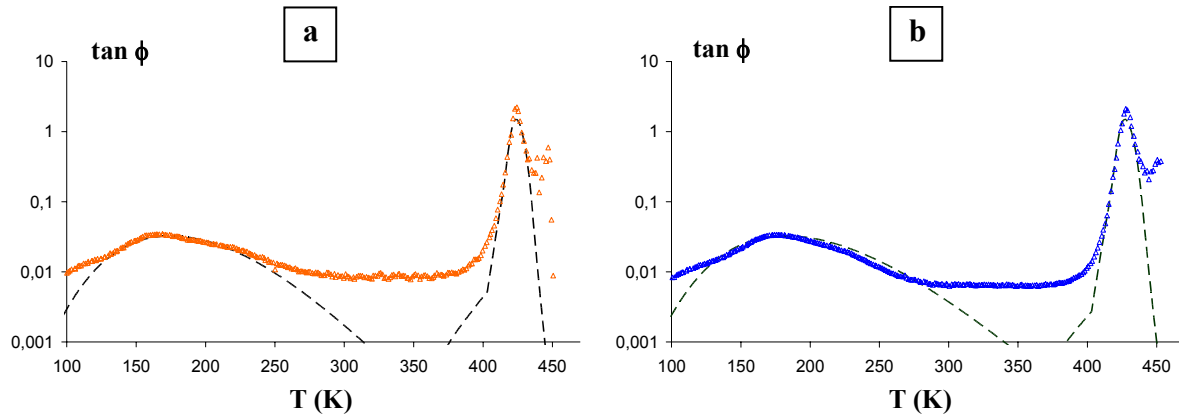
Le tracé Cole-Cole est un autre mode de représentation d'un essai de spectrométrie mécanique. Il permet de plus, dans le cas du modèle de mobilité moléculaire, d'évaluer graphiquement les valeurs des paramètres ( $\chi$ ,  $\chi'$  et  $\Delta G_{an}$ ). Cette détermination graphique se justifie de par la correspondance entre les équations décrites par ce modèle physique et celles d'une description de la relaxation principale par le modèle analogique biparabolique. On note **Figure III - 6** que l'amplitude de la relaxation principale, dont dépend  $\Delta G_{an}$ , n'est pas parfaitement ajustée (intensité du module de perte surévaluée par la simulation). En effet, d'autres essais, non linéaires et présentés dans la section suivante, servent également à évaluer l'intensité de la contribution anélastique [QUINSON 1995]. Aussi, un ajustement permettant un rendu cohérent de ces différents essais a été préféré.



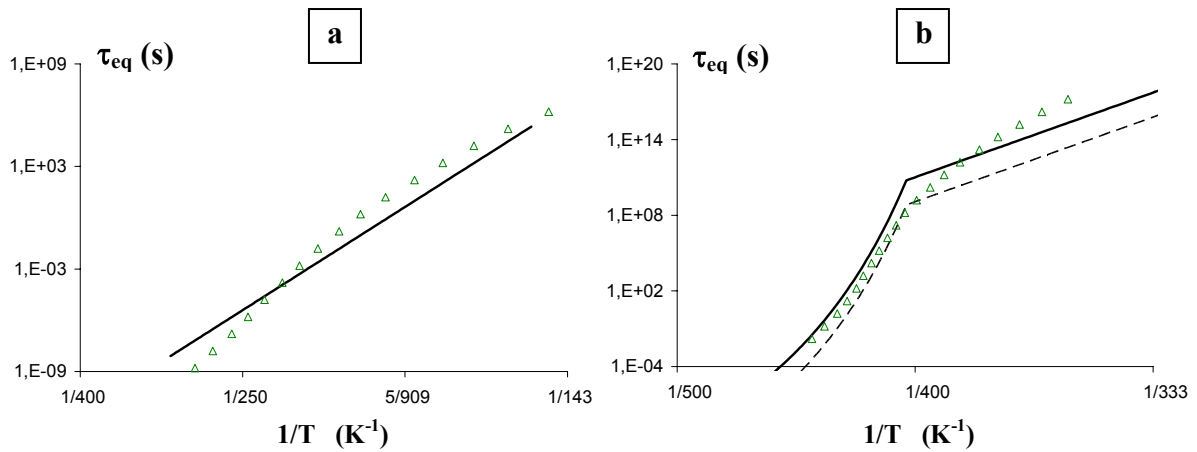
**Figure III - 6 :** *diagramme Cole-Cole du PC-BPA dans les domaines de relaxations  $\beta$  et  $\alpha$  ( $\Delta$ ) points expérimentaux (—) simulation*

La confrontation expériences/modélisations du module de perte pour les deux autres fréquences testées est proposée **Figure III - 7**. Elle confirme la capacité du modèle à retranscrire l'influence de la fréquence.

Finalement, les diagrammes d'Arrhénius **Figure III - 8** montrent que les temps caractéristiques décrits par le modèle et déterminés expérimentalement concordent. Les points expérimentaux sont obtenus en suivant le protocole décrit par Blachot [BLACHOT 2002] (voir **annexe1**). Dans le cas de la relaxation principale, les temps déterminés expérimentalement doivent correspondre au temps moyen de la contribution viscoplastique  $\tau_{vp}$ .



**Figure III - 7 :** courbes isochrones  $\tan\phi(T)$  du PC-BPA dans les domaines de relaxation  $\alpha$  et  $\beta$ .  
 [a]- isochrone à 0,1 Hz [b]- isochrone à 1 Hz  
 ( $\blacktriangle$ ) points expérimentaux (--) simulation



**Figure III - 8 :** variation des temps caractéristiques avec la température (diagramme d'Arrhénus).  
 [a]- relaxation secondaire : ( $\triangle$ ) points expérimentaux (—)  $\tau_{\beta moy}$  simulé  
 [b]- relaxation principale : ( $\triangle$ ) points expérimentaux (—)  $\tau_{\alpha moy}$  simulé (--)  $\tau_{\nu p moy}$  simulé

Finalement, le jeu de paramètres alloué permet une description satisfaisante du comportement viscoélastique linéaire du PC-BPA. La généralisation au domaine impliquant des non linéarités de comportement est le propos du prochain paragraphe.

## III.2. Domaine non-linéaire

### III.2.1. Equations constitutives et paramètres impliqués

Le modèle de mobilité moléculaire a été initialement développé pour reproduire le comportement mécanique linéaire des polymères amorphes. Le domaine d'application est limité, et en vue de développer un modèle général de description de la réponse mécanique, la considération des non linéarités de comportement est indispensable. Dans ce domaine d'étude, l'influence de l'état mécanique du système (contrainte et/ou déformation) ne peut plus être négligé.

La première source de non-linéarité concerne la considération de la nature thermomécaniquement activée des réarrangements moléculaires. Ces influences de l'état de contrainte et de la température se retrouvent dans l'expression du temps caractéristique élémentaire associé à la relaxation secondaire, qui n'est alors plus simplement décrit par une expression arrhénienne mais selon la formule suivante [MANGION 1992] :

$$\tau_{\beta} = \tau_{\beta 0} \exp \frac{(U_{\beta} + \Omega p) \left(1 - \frac{\sigma_c}{\sigma_0}\right)^{3/2}}{kT} \quad (\text{III.29})$$

Dans cette expression et conformément aux observations expérimentales faites sur ces matériaux, on dissocie partie sphérique et déviatorique ; ainsi,  $\Omega$  rend compte de l'influence de la pression hydrostatique  $p$ , et  $\sigma_0$  correspond à la contrainte d'activation à appliquer à la température de 0K pour permettre au système de changer de conformation.  $\sigma_c$  est la contrainte de cisaillement qui active les mouvements moléculaires donnant lieu à la déformation non élastique.

Deuxièmement, le développement de la déformation, donc l'évolution de la microstructure conduit à une modification in situ de l'état du désordre, conduisant à une modification de la mobilité moléculaire. En effet, le désordre et l'intensité de la corrélation sont retranscrits par le même paramètre  $\chi$ . Aussi, les influences respectives des composantes anélastiques et viscoplastiques sont opposées : une augmentation de la composante anélastique consécutive à une augmentation du nombre et/ou de la taille des Micro Domaines Cisailés s'accompagne d'une augmentation du désordre. Le développement de la composante viscoplastique conduit à l'alignement du réseau macromoléculaire ce qui tend à diminuer le désordre microstructural. Le paramètre de désordre  $\chi$  est finalement décrit par la relation suivante :

$$\chi(\gamma) = \chi(0) + A_{an} \cdot \gamma_{an} - A_{vp} \cdot \gamma_{vp} \quad (\text{III.30})$$

$\chi(0)$  définit le désordre initial de la structure à l'état vitreux non déformé.  $A_{an}$  et  $A_{vp}$  sont les deux coefficients ajustables de dépendance linéaire du désordre avec la déformation [GAUTHIER 1997].

### Paramètres mis en jeu

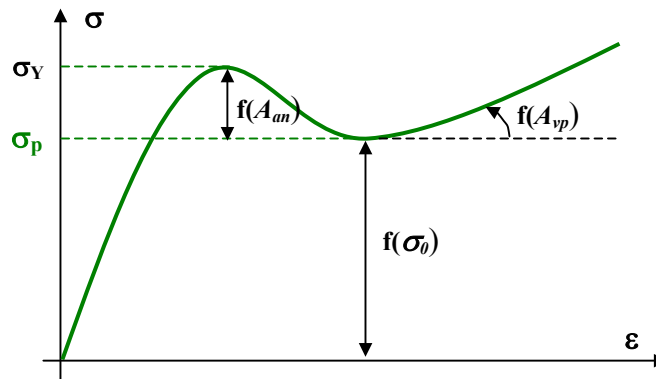
4 paramètres supplémentaires s'ajoutent à ceux définis dans le domaine linéaire pour décrire les non linéarités de comportement rencontrées dans les polymères amorphes

- Le paramètre  $\Omega$  rend compte de l'influence de la pression hydrostatique. Il permet entre autre d'obtenir une dépendance linéaire du maximum de contrainte avec la pression. Il est ajusté de manière à retranscrire les différences de niveau observées en traction compression et cisaillement.

Les trois autres paramètres, à savoir  $\sigma_0$ ,  $A_{an}$  et  $A_{vp}$ , sont déterminés à partir d'une seule courbe de compression **Figure III - 9**.

Même si les influences de ces trois paramètres ne sont pas si distinctement décorrélées, on peut dégager les influences suivantes :

- $\sigma_0$  sert à ajuster la hauteur de la contrainte d'écoulement plastique. Sa valeur est proche de la valeur retrouvée par Frenkel ( $\approx G_{0K}/2\pi$ ).
- $A_{an}$  dépend du crochet de contrainte, ie de l'intensité de l'adoucissement.
- $A_{vp}$  est relié à la composante viscoplastique de la déformation. De fait, elle est ajustée pour reproduire le profil de l'essai de compression pour des valeurs élevées de la déformation, au-delà de l'adoucissement, comprenant le durcissement.



**Figure III - 9** : *identification des trois paramètres non linéaires reliés au profil d'un essai de compression simple*

Sous des états de sollicitations uniaxiaux et homogènes, la simulation du comportement mécanique non linéaire reproduit la réponse entre terme de contrainte et déformation selon la composante colinéaire à la direction de sollicitation. Parce que le modèle décrit la réponse en cisaillement, une correction par le facteur de Schmid est appliquée de manière à reproduire les composantes concernées par le test réalisé. A titre d'exemple, la contrainte élongationnelle représentée lors d'un test de compression nécessite de multiplier par deux la valeur de la contrainte de cisaillement [OUALI 1993]. L'utilisation de schémas d'intégration numérique est indispensable à la construction incrémentale de la réponse  $(\sigma; \epsilon)$ . La contrainte étant linéairement dépendante de la déformation élastique, il est nécessaire d'évaluer la déformation non élastique à retrancher à la déformation totale. Elle est obtenue en intégrant la vitesse de déformation non élastique

$$\dot{\gamma}_{nel}(t) = \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^{N_k} \left. \frac{d\gamma_j^k}{dt} \right|_t = \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^{N_k} \frac{\gamma_{j\infty}^k - \gamma_j^k(t)}{\tau_j^k} \quad (\text{III.31})$$

### III.2.2. Validation

Calibration des valeurs absolues des modules :

Il a été choisi de travailler en relatif dans le cadre de la simulation des essais de spectrométrie mécanique. Ce choix est justifié **chapitreII-1.2.1.2**. La simulation des essais décrivant le comportement non linéaire nécessite la détermination des valeurs exactes des modules de cisaillement  $G$ .

Dans le cas du PC-BPA, les courbes isochrones de spectrométrie mécanique montrent que le processus secondaire est entièrement relaxé à la température ambiante (pour la plage de vitesse de sollicitation envisagée  $<10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). De fait, aidé des relations d'élasticité linéaire, le module relaxé du processus secondaire  $G_{r\beta}$  peut être relié au module élongationnel mesuré expérimentalement sur les pieds de courbe des essais uniaxiaux courants (traction/compression)  $E_{T_{amb}}$ . La relation utilisée est la suivante :

$$G_{r\beta} \cdot 2 \cdot (1 + \nu) = E_{T_{amb}} \quad (\text{III.32})$$

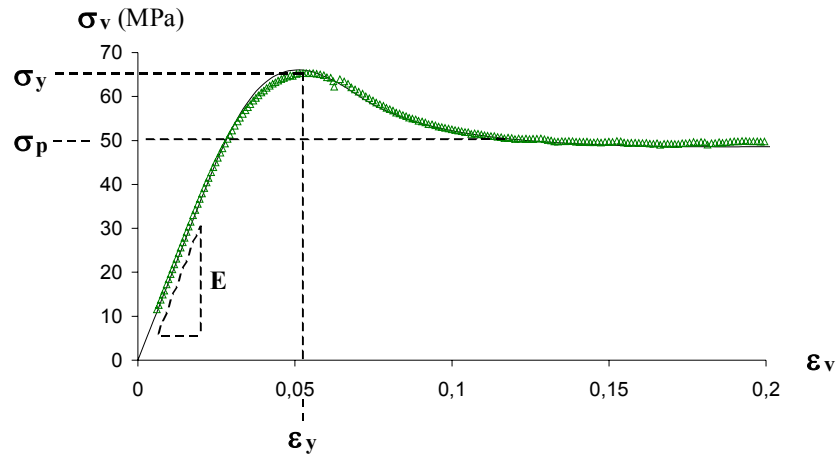
Le coefficient de Poisson déterminé en traction vaut  $\nu=0.39$ . Il est conforme aux données de la littérature ([TERVOORT 1998]→0,41 ; [KNAUSS 2002]→0,39 ; [VAN MELICK 2003]→0,4 ; [PARSONS 2004]→0,392). Il est considéré indépendant de la température. Les mesures font état d'un module élongationnel avoisinant 2 GPa ( $E_{65^\circ} \approx 1.8 \text{ GPa}$ ) pour des températures proches de la température ambiante.  $G_{r\beta}$  est finalement évalué à 660 MPa, calé sur la température de l'essai choisi pour référence ( $T_{cal}=65^\circ$ ).

Les autres modules sont alors obtenus par simple produit en croix. Tous sont répertoriés dans le **Tableau III - 1**.

Le test de compression conduit à  $T= 338\text{K}$  ( $65^\circ\text{C}$ ) et à la vitesse de déformation initiale de  $\dot{\epsilon}_0 = 1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  est utilisé pour ajuster les trois paramètres ( $\sigma_0$ ,  $A_{an}$  et  $A_{vp}$ ).

Les essais de compression réalisés sont le siège de localisation de la déformation. Un profil tonneau se développe dès le franchissement du maximum de contrainte. Son utilisation en analyse directe, pour obtenir le comportement intrinsèque de notre matériau aux grandes déformations est discutable. Aussi, les simulations ne seront pas poussées au-delà de 20%. De fait, les particularités comportementales relatives aux effets du durcissement ne seront pas abordées.

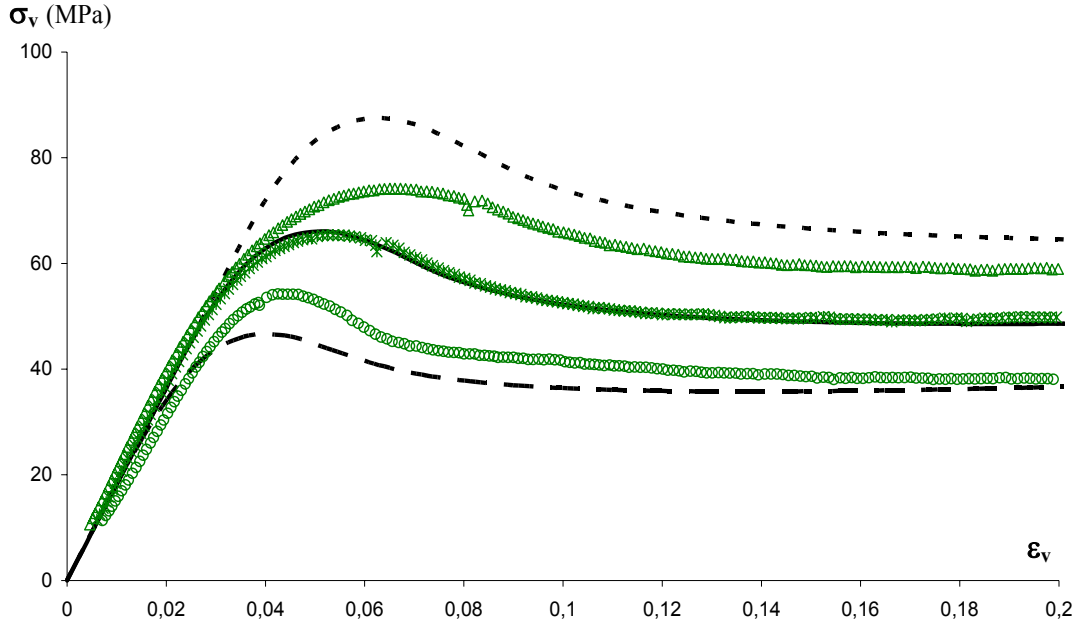
Le résultat du calage est présenté **Figure III - 10**.



**Figure III - 10 :** *Essai de compression uniaxiale du PC-BPA ( $T=65^{\circ}\text{C}$  ;  $\dot{\epsilon}_0 = 1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )*  
 ( $\Delta$ ) *points expérimentaux*      (—) *simulation*

Les module initial  $E$ , contrainte maximum  $\sigma_y$ , déformation correspondante  $\epsilon_y$ , adoucissement et valeur de contrainte d'écoulement plastique  $\sigma_p$  sont simulées par le modèle.

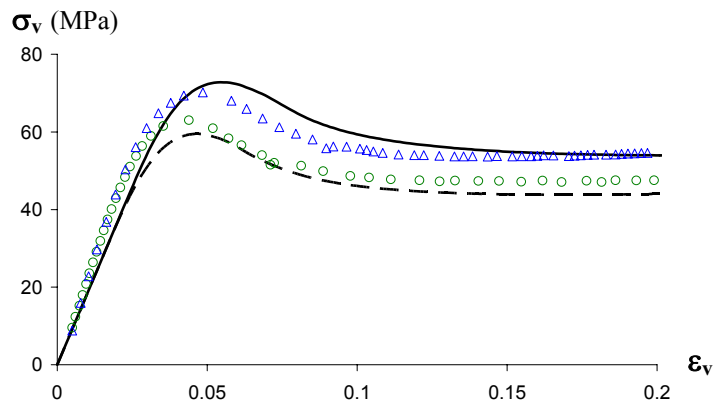
Des simulations à d'autres températures sont présentées **Figure III - 11**. On remarque que le modèle a tendance à surévaluer l'influence de la température sur le niveau de contrainte (les déformations au maximum de contraintes sont correctement reproduite par la simulation). Cette divergence est reliée à la valeur de l'énergie d'activation de la relaxation secondaire, difficile à déterminer du fait de la convolution de trois mouvements moléculaires distincts impliqués. Cet écart est relativement prononcé au niveau du crochet de contrainte. A ce titre, il est à noter que sur l'ensemble des études menées dans le laboratoire sur différents polymères amorphes, le polycarbonate est le seul matériau qui présente un crochet de contrainte d'autant plus marqué que la température est élevée. Cette tendance est de plus confirmée dans la littérature. Seulement, à la connaissance de l'auteur, il n'existe aucun travail qui étudie et décrive ce phénomène. Cette particularité comportementale n'est pas reproduite par le modèle de mobilité moléculaire dans la mesure où le fondement théorique prévoit une diminution de l'adoucissement avec l'augmentation de la température. Quoiqu'il en soit, le propos de ce manuscrit ne concerne en rien l'étude des particularités comportementales du polycarbonate, mais vise à transférer le modèle de mobilité moléculaire dans un cadre mécanique rigoureux. Aussi, nous nous limiterons à cette seule constatation.



**Figure III - 11** : Essais de compression uniaxiale du PC-BPA à différentes températures ( $\dot{\epsilon}_0 = 1.10^3 s^{-1}$ )

$T = 30^\circ\text{C}$  : ( $\Delta$ ) points expérimentaux      (---) simulation  
 $T = 65^\circ\text{C}$  : ( $*$ ) points expérimentaux      (—) simulation  
 $T = 100^\circ\text{C}$  : ( $\circ$ ) points expérimentaux      (—) simulation

Des essais à différentes vitesses de sollicitation sont reproduits **Figure III - 12**. La vitesse maximum est de l'ordre de  $10^{-2} s^{-1}$ , condition à respecter retrouvée dans la littérature pour pouvoir négliger les effets thermiques [RITTEL 2000]. Un intervalle de deux décades est évalué. Une bonne retranscription des états de contrainte et de déformation est obtenue grâce au modèle.



**Figure III - 12** : Essais de compression uniaxiale du PC-BPA à différentes vitesses ( $T=65^\circ\text{C}$ )

$\dot{\epsilon}_0 = 1.10^{-2} s^{-1}$  : ( $\Delta$ ) points expérimentaux      (—) simulation  
 $\dot{\epsilon}_0 = 1.10^{-4} s^{-1}$  : ( $\circ$ ) points expérimentaux      (---) simulation

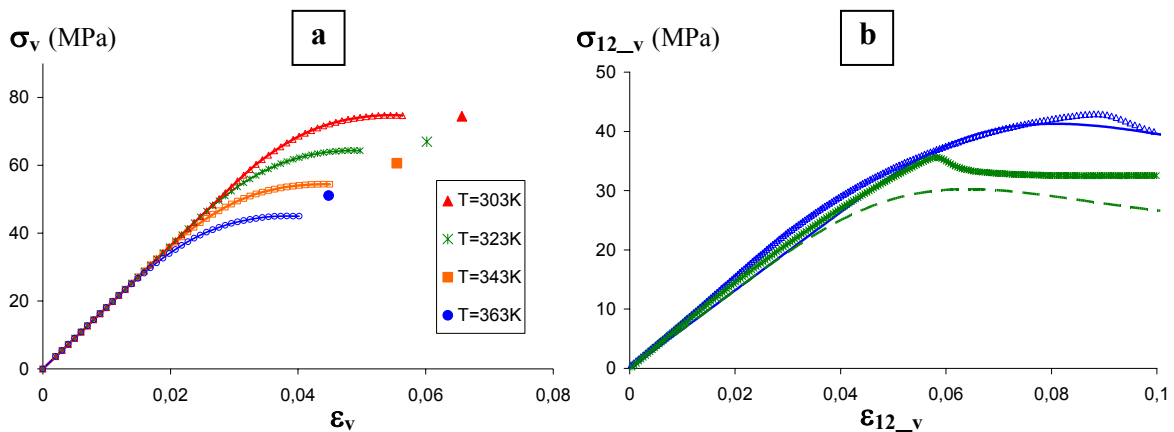
Le paramètre rendant compte de l'influence de la pression hydrostatique est tiré des travaux de Quinson [QUINSON 1995; QUINSON 1997] et donné **Tableau III - 1**. En vue de confirmer la bonne prise en compte de ces effets, des essais de cisaillement simple et traction simple ont été réalisés à



différentes températures. Du fait des géométries d'éprouvettes et du matériau utilisé, ces deux essais standards manifestent des phénomènes de localisation marqués au passage du maximum de contrainte (amorçage et propagation d'une zone de striction). Les représentations finales adoptées sont les suivantes :

- Les essais de cisaillement simple (voir **Figure III - 13a**) ne sont à confronter que jusqu'au maximum de contrainte. La vitesse de déformation imposée lors de la simulation est issue du post-traitement des essais de torsion via la procédure décrite en **annexe2**.
- Les essais de traction simulés sont également interrompus au passage du maximum de contrainte (**Figure III - 13b**). Pour chaque condition d'essai, les valeurs de contrainte et de déformation vraies au seuil sont représentées. Elles sont notées respectivement  $\sigma_{v,y}$  et  $\varepsilon_{v,y}$ . Elles sont calculées à partir des mesures locales vidéométriques (rappel **chapitreII-I.2.2.2**).

Les confrontations modèle-expérience figurées illustrent une description cohérente des effets de pression sur le maximum de contrainte. De plus pour chaque type d'essai, on retrouve les conséquences recherchées relatives aux variations de température imposées : les contrainte et déformation au maximum de contrainte sont d'autant plus faibles que la température augmente.



**Figure III - 13** : prise en considération des effets de pression : simulations d'essais divers

[a]- essai de traction uniaxiale ( $\dot{\varepsilon}_0 = 7,6.10^{-4} s^{-1}$ )

4 températures différentes testées (code de couleur indiqué directement sur la figure)

[b]- essai de cisaillement simple ( $\dot{\varepsilon}_0 = 3,98.10^{-4} s^{-1}$ )

$T = 303K$  : (\* points expérimentaux (—) simulation

$T = 343$  : ( $\Delta$ ) points expérimentaux (- -) simulation

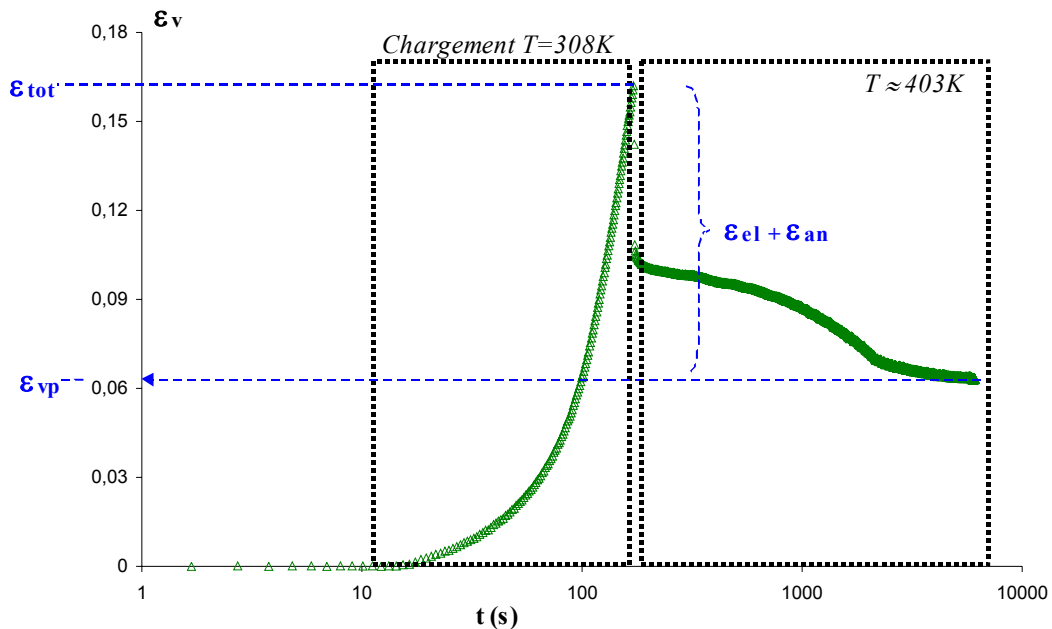
Conformément aux travaux de Quinson [QUINSON 1995], une étude visant à déterminer les profils expérimentaux des différentes contributions à la déformation non élastique se développant lors d'un essai de compression simple, a été menée sur notre PC-BPA. Elles sont évaluées comme suit :

Le suivi de la déformation totale est réalisé au moyen de marqueurs alignés parallèlement à la génératrice du plot de compression. Les essais sont interrompus pour différentes valeurs de déformation totale et le suivi vidéométrique est poursuivi le temps de la relaxation. D'un point de vue

pratique, l'éprouvette n'est jamais déplacée : une fois la limite de déformation atteinte, la traverse est remontée, et la température du four élevée. Un profil obtenu est représenté **Figure III - 14**. La composante résiduelle mesurée suite à un traitement d'une heure à  $T_g-20^\circ\text{C}$  est attribuée à la composante viscoplastique  $\varepsilon_{vp}$ .

Cette étude est effectuée à  $T=35^\circ\text{C}$  avec une vitesse de sollicitation initiale  $\dot{\varepsilon}_0=1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  : dans ces conditions, la composante associée au processus secondaire est intégralement relaxée avant même la mise sous contrainte de l'éprouvette. Aussi, elle est intégrée dans la réponse élastique  $\varepsilon_{el}$ . Celle-ci est définie comme le rapport de la contrainte instantanée  $\sigma_v$  sur le module élongationnel initial  $E$  ( $\varepsilon_{el} = \sigma_v / E$ ).

Finalement, la contribution anélastique  $\varepsilon_{an}$  s'obtient en soustrayant à la déformation totale les parts élastique et viscoplastique ( $\varepsilon_{an}=\varepsilon_{tot}-\varepsilon_{el}-\varepsilon_{vp}$ )



**Figure III - 14** : illustration des profils temporels de déformation longitudinale vraie mesurés sur un plot de compression chargé puis soumis à relaxation ; lecture directe de la contribution viscoplastique

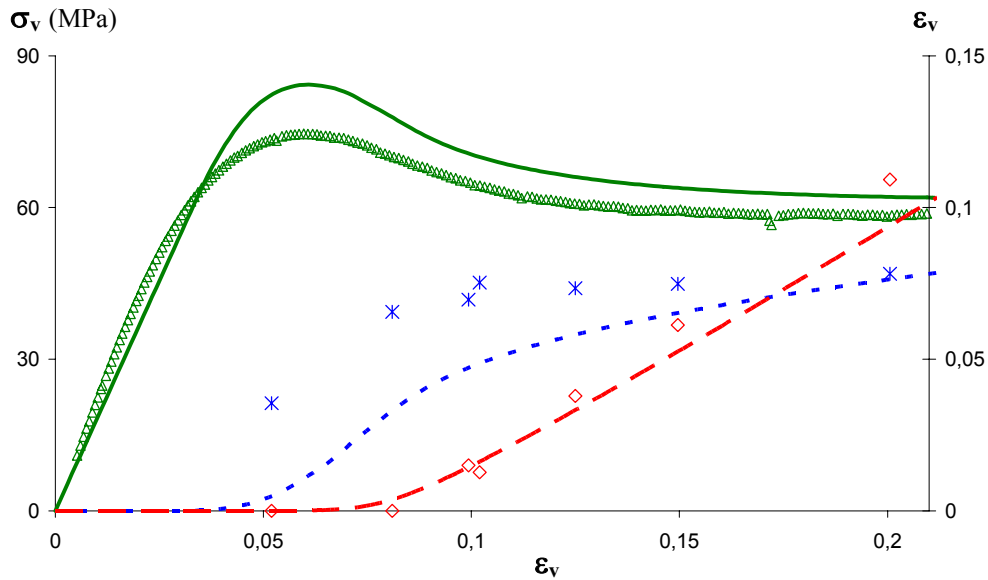
Les profils expérimentaux et résultats de la simulation sont présentés **Figure III - 15**. Les évolutions des composantes de déformation non élastique en fonction de la déformation totale sont projetées sur l'axe secondaire. Sans revenir sur l'analyse de la réponse contrainte/déformation, on note que la simulation reproduit de manière cohérente le profil de déformation viscoplastique. Celle-ci équivaut pour le PC-BPA au franchissement du maximum de contrainte  $\sigma_{v,y}$ . Pour ce faire, la réponse anélastique a du être retardée. En effet, l'intensité de celle-ci est équivalente au niveau des mesures expérimentales mais son développement au cours de l'essai est retardé. Son amplitude est contrôlée par le paramètre  $\Delta G_{an}$  dont la détermination, appliquée au domaine linéaire, repose sur le calage de la hauteur du pic de relaxation principale d'un diagramme Cole-Cole. La décision de choisir une valeur

permettant une reproduction satisfaisante des deux manifestations expérimentales évoquée a finalement été retenue.

Dans des études antérieures utilisant des versions plus complètes du modèle de mobilité moléculaire, le développement de la composante viscoplastique est maximum une fois la part anélastique saturée. L'équation cinétique attachée à la description du processus viscoplastique initialement décrite selon (III.11) se reformule alors :

$$\frac{d\gamma_{vp}}{dt} = \frac{\gamma_{vp\infty} - \gamma_{vp}(t)}{\tau_{vp}} \cdot \frac{\gamma_{an}(t)}{\gamma_{an\infty}} \quad (III.33)$$

L'observation des profils expérimentaux dans le cas du PC-BPA tend à confirmer cette chronologie. Quoiqu'il en soit, ce perfectionnement n'est présentement pas intégré dans la simulation utilisée lors de ce travail de thèse. L'objectif majeur étant la généralisation et l'intégration de ce modèle, l'implémentation d'une version simplifiée paraissait le meilleur moyen de parvenir à nos fins.



**Figure III - 15 :** reproduction des profils des contributions à la déformation totale lors d'un essai de compression simple sur le PC-BPA ( $T=308K$  ;  $\dot{\epsilon}_0 = 1.10^{-3} s^{-1}$ )

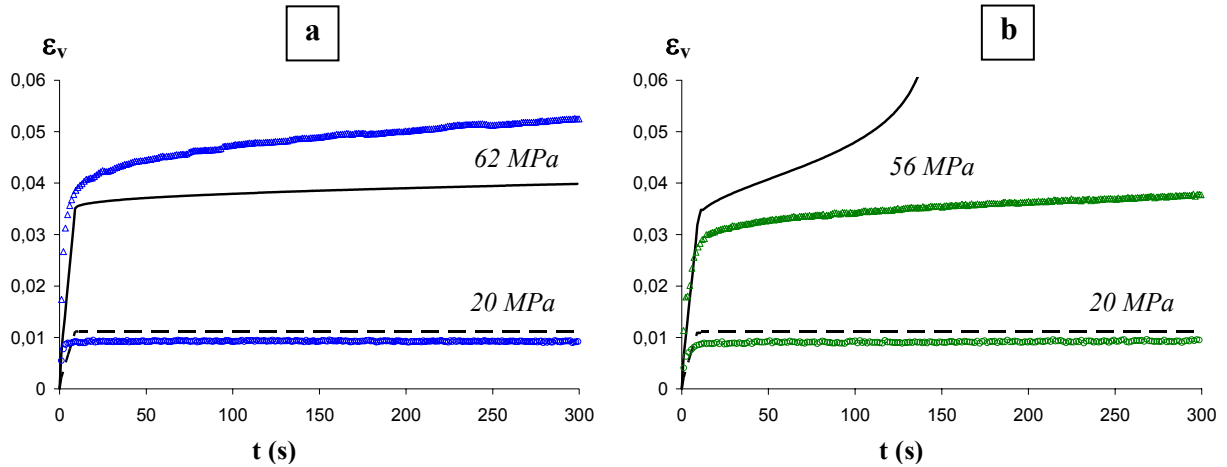
courbe contrainte vraie/déformation vraie : ( $\triangle$ ) points expérimentaux (—) simulation  
 évolution de la déformation anélastique : ( $*$ ) points expérimentaux (- - -) simulation  
 évolution de la déformation viscoplastique : ( $\diamond$ ) points expérimentaux (—) simulation

Les observations précédentes sont confirmées lors de la simulation d'essais tests de fluage (**Figure III - 16**). Différents niveaux de contrainte ont été imposés aux deux températures 25°C et 50°C. Les protocoles de réalisation des essais et dépouillement des données sont précisées **chapitreII-1.2.2.2**.

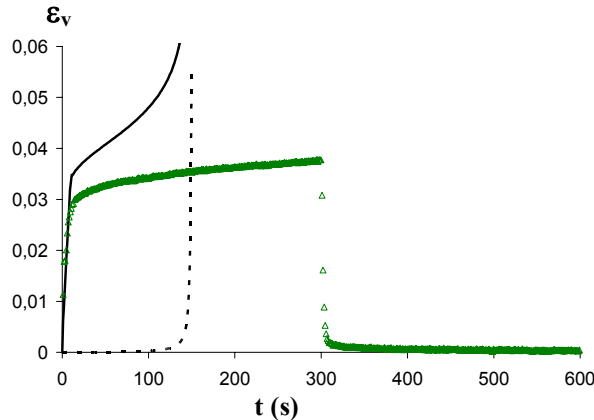
Les essais aux contraintes maximales pour les deux températures rendent compte du retard de la composante anélastique. Sur l'essai à 25°C et 62 MPa (**Figure III - 16a**) on remarque que l'amplitude de la composante anélastique n'est pas encore reproduite. Les temps caractéristiques sont trop longs relativement à la durée de l'expérience. A la température de 50° (**Figure III - 16b**), la simulation

prévoit par contre une contribution de la composante viscoplastique alors que l'expérience confirme l'absence de contribution permanente (**Figure III - 17**). En effet, la décharge effectuée ne montre pas de composante résiduelle de déformation.

Les profils typiques de fluage sont néanmoins simulés et les effets couplés de la contrainte et de la température sont reproduits par le modèle.



**Figure III - 16 :** courbes expérimentales (points) et simulées (droites) de fluage du PC-BPA  
 [a]-  $T_{essai} = 25^\circ C$  [b]-  $T_{essai} = 50^\circ C$



**Figure III - 17 :** illustration de la composante viscoplastique simulée lors du fluage du PC-BPA à  $50^\circ C$  et 56 MPa. Le profil expérimental des décharge et relaxation confirme l'absence de déformation permanente.  
 ( $\Delta$ ) points expérimentaux (—) déformation totale simulée (- -) déformation viscoplastique simulée

## CONCLUSION

En l'état, le modèle de mobilité moléculaire se présente sous forme scalaire et fournit une description cohérente de la réponse mécanique des polymères amorphes (PMMA, PC, PET) selon divers types de sollicitation et sur une plage variée de conditions de sollicitations (vitesse de déformation, température). Aussi, **la déformation est considérée homogène**. Une nouvelle

illustration de ses capacités prédictives vient d'être démontrée dans le cas du Polycarbonate BPA LEXAN. L'ensemble des paramètres obtenus est regroupé dans le **Tableau III - 1**.

Les simplifications adoptées lors de ce travail (dépendance en température du module instantané, du paramètre d'étalement de la relaxation secondaire, retardement de la composante viscoplastique par rapport à la contribution anélastique), cumulées à celles dépendant du protocole de détermination des paramètres (limitations reprises dans la thèse de Chabert [CHABERT 2002]), mais aussi les particularités reconnues à ce type de matériau (trois relaxations distinctes impliquant des énergies d'activation différentes composent « le pic de relaxation secondaire », crochet de contrainte d'autant plus marqué que la température est élevée) sont à l'origine des quelques écarts observés. Chacun de ces écarts a été justifié et des pistes permettant une amélioration des simulations proposées.

Quoi qu'il en soit et au regard des limitations de ce formalisme scalaire, ces divergences nous paraissent cependant être de second ordre. En effet, l'objectif final de ce travail de thèse, nous le rappelons ici, ne consiste pas à fournir une description parfaite du polycarbonate mais bien à développer un outil permettant d'utiliser le modèle de mobilité moléculaire pour appréhender des problèmes de structure.

Déjà évoquées dans le chapitre bibliographique, l'utilisation d'un formalisme scalaire nécessite de considérer l'homogénéité de la déformation. Il ne permet pas de considérer un problème mécanique dans son intégralité, à savoir de prendre en compte les conditions aux limites, et la dimension spatiale du problème (notion de structure).

La description complète du problème mécanique réellement rencontré lors des tests mécaniques simple est d'autant plus indispensable qu'aux grandes déformations, les champs ne peuvent pas être considérés homogènes.

Cette constatation expérimentale souligne la difficulté d'évaluer de manière directe à partir d'essais traditionnels les paramètres décrivant le comportement intrinsèque aux grandes déformations. Ainsi, dans l'état actuel de développement de la loi de comportement, le durcissement intrinsèque n'est pas considéré et les simulations ne sont pas conduites pour des déformations dépassant 20% de déformation.

L'intégration visée dans un logiciel permettant la considération de problèmes mécaniques réels nécessite en premier lieu d'intégrer la théorie précédente dans le cadre de la mécanique des milieux continus attachée à la description de grandes transformations comprenant de grandes déformations et de grands déplacements. L'objectif visé nécessite l'intégration de la théorie scalaire présentée dans un formalisme tensoriel. Le développement d'un tel outil permettra par la suite de reconduire les essais jusqu'ici simulés sous les hypothèses simples de déformation homogène.

**Tableau III - 1** : jeu de paramètres du modèle de mobilité moléculaire pour le PC-BPA

	<i>Symbole</i>	<i>Unité</i>	<i>Valeur</i>	<i>Définition</i>
Modules des contributions à la déformation	$G_{n_\beta}$	MPa	<b>1320</b>	Module avant relaxation $\beta$
	$G_{r_\beta} (= G_{n_\alpha})$	MPa	<b>660</b>	Module après relaxation $\beta$
	$\Delta G_{an}$	MPa	<b>80</b>	Amplitude processus anélastique
	$G_{r_\alpha}$	MPa	<b>0,978</b>	Module après relaxation $\alpha$
Conversion	$\nu$		<b>0,39</b>	Coefficient de poisson
Linéaire Paramètres de la relaxation secondaire $\beta$ (domaine linéaire)	$U_\beta$	eV	<b>0,8</b>	Energie d'activation
	$\tau_{\beta 0}$	s	<b><math>3.10^{-22}</math></b>	Temps pré-exponentiel
	$B_\beta$		<b>0,09</b>	Paramètre d'étalement de la relaxation $\beta$
Paramètres de la relaxation principale $\alpha$	$t_0$	s	<b><math>1.10^{-21}</math></b>	Facteur d'échelle de temps
	$\chi$		<b>0,3</b>	Paramètre de désordre/corrélation
	$\chi'$		<b>0,8</b>	Paramètre relié à l'enchevêtrement du réseau macromoléculaire
	$(A\chi)$	K <sup>-1</sup>	<b>0,005</b>	(pour $T > T_g$ ) dépendance en température du désordre
	$Tg^i$	K	<b>403</b>	Température de transition vitreuse
Non linéaire Non linéarité du temps caractéristique élémentaire	$\sigma_0$	MPa	<b>220</b>	Contrainte de cisaillement à 0K
	$\Omega$		<b><math>1.10^{-3}</math></b>	Influence de la pression hydrostatique
	Evolution microstructurale	$A_{an}$		<b>0,8</b>
$A_{vp}$			<b>0,15</b>	Influence de la composante viscoplastique

<sup>i</sup> La température de transition vitreuse utilisée n'est pas la valeur mesurée en DSC : elle est déterminée sur l'isochrone à 1Hz du module de perte  $\tan\phi$ , et correspond, dans une représentation logarithmique à la température de rupture de pente observée sur la partie basse température du pic de relaxation principal

---

# Chapitre **IV**

---

# 4.

## Application au calcul de structures : formulation et implémentation

---

<b>I</b>	<b>FORMULATION DU PROBLEME MECANIQUE .....</b>	<b>98</b>
I.1	Cinématique	98
I.2	Equilibre	98
I.2	Loi de comportement	99
<b>II</b>	<b>RESOLUTION NUMERIQUE .....</b>	<b>102</b>
II.1	Approche incrémentale	102
II.2	Discrétisation spatiale : les éléments finis	103
II.3	Implémentation de la loi de comportement	103
II.3.1	Choix du logiciel éléments finis	103
II.3.2	Etat de contrainte & matrice des modules tangents	104
II.4	Validation : tests préliminaires	107
II.4.1	Déformation homogène : influence du nombre d'éléments	107
II.4.2	Types d'éléments	107
II.4.3	Essai de rotation/translation pures	108

---

### INTRODUCTION

Au-delà du cas où serait réalisé un état de contrainte uniaxial uniforme, l'étude de la réponse d'une structure nécessite la résolution d'un problème de mécanique des milieux continus assorti d'une loi tensorielle de comportement du matériau.

Nous présenterons successivement le problème mécanique en transformation finie, la formulation tensorielle de la loi de comportement et son intégration dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS.



## I. FORMULATION DU PROLEME MECANIQUE

On rappelle succinctement la description de la cinématique du milieu continu en déformations finies et l'expression de l'équilibre sous la forme du Principe des Travaux Virtuels (PTV).

### I.1. Cinématique

$d\vec{X}$  et  $d\vec{x}$  étant les vecteurs reliant deux particules matérielles voisines dans les configurations initiale et actuelle respectivement, l'état de déformation est complètement défini par le tenseur gradient de transformation  $\mathbf{F}$  :

$$d\vec{x} = \mathbf{F}d\vec{X} \quad (\text{IV.1})$$

En imaginant localement une configuration intermédiaire relaxée de la contrainte, [LEE 1969] propose une décomposition multiplicative du gradient de transformation  $\mathbf{F}$  :

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{el} \cdot \mathbf{F}_{nel} \quad (\text{IV.2})$$

où  $\mathbf{F}_{nel}$  décrit la transformation non élastique de la configuration initiale à la configuration intermédiaire et  $\mathbf{F}_{el}$  la transformation élastique de la configuration intermédiaire à la configuration courante.

Comme une transformation intègre déformation et mouvements de corps rigides (rotation et translation locales) la décomposition n'est pas unique, c'est-à-dire que les états intermédiaires supposés sont variés. [BOYCE, 1989 #160] montre cependant une équivalence entre les différents chemins de déformation envisageables.

Sous réserve de petite déformation élastique, le tenseur gradient de vitesse  $\mathbf{L}$  défini par :

$$\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1} \quad (\text{IV.3})$$

devient :

$$\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}}_{el} \cdot \mathbf{F}_{el}^{-1} + \mathbf{F}_{el} \cdot \dot{\mathbf{F}}_{nel} \cdot \mathbf{F}_{nel}^{-1} \cdot \mathbf{F}_{el}^{-1} \approx \dot{\mathbf{F}}_{el} \cdot \mathbf{F}_{el}^{-1} + \dot{\mathbf{F}}_{nel} \cdot \mathbf{F}_{nel}^{-1} = \mathbf{L}_e + \mathbf{L}_{nel} \quad (\text{IV.4})$$

La décomposition du tenseur gradient de vitesse  $\mathbf{L}$  en une partie symétrique  $\mathbf{D}$  et antisymétrique  $\mathbf{W}$  conduit finalement à une décomposition additive du tenseur des taux de déformation  $\mathbf{D}$  :

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_{el} + \mathbf{D}_{nel} \quad (\text{IV.5})$$

Alors que  $\mathbf{W}$  est le tenseur taux de rotation.

### I.2. Equilibre

Pour tout champ de vitesse virtuelle  $\delta\vec{v}$  cinématiquement admissible,  $\delta\mathbf{D}$  étant le champ de taux de déformation virtuelle correspondant, la puissance virtuelle des forces intérieures est égale à la puissance virtuelle des forces extérieures lorsque le système est à l'équilibre :

$$\iiint_V \boldsymbol{\sigma} : \delta \mathbf{D}.dV = \iint_S \bar{\mathbf{t}} . \delta \bar{\mathbf{v}}.dS + \iiint_V \bar{\mathbf{f}} . \delta \bar{\mathbf{v}}.dV \quad (\text{IV.6})$$

- $\bar{\mathbf{f}}$  et  $\bar{\mathbf{t}}$  sont les forces respectivement volumiques et surfaciques
- $V$  et  $S$  sont respectivement le volume et la surface actuels du solide
- $\boldsymbol{\sigma}$  est le tenseur des contraintes de Cauchy.

Cependant, la configuration actuelle étant inconnue, le domaine d'intégration l'est également. Il dépend de la déformée. Il est donc intéressant de formuler l'équation ci-dessous sur le domaine correspondant à la configuration initiale :

$$\iiint_{V_0} J \boldsymbol{\sigma} : \delta \mathbf{D}.dV_0 = \iint_{S_0} \bar{\mathbf{t}}_0 . \delta \bar{\mathbf{v}}.dS_0 + \iiint_{V_0} \bar{\mathbf{f}}_0 . \delta \bar{\mathbf{v}}.dV_0 \quad (\text{IV.7})$$

où  $J$  est le déterminant du jacobien de la transformation entre les configurations initiale et actuelle :

$$J = \frac{dV}{dV_0} \quad (\text{IV.8})$$

et  $\bar{\mathbf{f}}_0$  et  $\bar{\mathbf{t}}_0$  les forces extérieures rapportées respectivement à l'unité de volume initial et à l'unité de surface initiale.

Pour calculer la puissance virtuelle des forces intérieures, il est nécessaire d'utiliser la loi de comportement du matériau.

### I.3. Loi de comportement

Dans le cas d'un matériau à histoire, la loi de comportement est exprimée en vitesse : elle relie taux de contrainte et taux de déformation. Tous deux correspondent respectivement aux dérivées temporelles des contraintes et déformations vraies de Cauchy et Hencky. Le taux de contrainte est linéairement dépendant du taux de déformation élastique :

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{H} . \mathbf{D}_{el} \quad (\text{IV.9})$$

où  $\mathbf{H}$  est le tenseur de comportement élastique du 4<sup>ème</sup> ordre et  $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}}$  la dérivée de Jaumann (dérivée objective) du tenseur de Cauchy :

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\sigma}} = \dot{\boldsymbol{\sigma}} - \mathbf{W}\boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma}\mathbf{W} \quad (\text{IV.10})$$

Cependant, le taux de déformation non élastique ne figurant pas explicitement dans la résolution du problème mécanique, il doit être évalué comme la différence entre taux de déformation totale  $\mathbf{D}$  et taux de déformation non élastique  $\mathbf{D}_{nel}$  :

$$\mathbf{D}_{el} = \mathbf{D} - \mathbf{D}_{nel} \quad (\text{IV.11})$$

En dissociant intensité et orientation ce dernier s'écrit :

$$\mathbf{D}_{nel} = \dot{\gamma}_{nel} \mathbf{N} \quad (IV.12)$$

- **Intensité :**

$\dot{\gamma}_{nel}$  est un scalaire définissant l'intensité de la vitesse de déformation non élastique : cette dernière est la somme des trois contributions du modèle de mobilité moléculaire :

$$\dot{\gamma}_{nel}(\sigma_c) = \sum_{i=1}^{N_\beta} \dot{\gamma}_\beta^i + \sum_{i=1}^{N_{an}} \dot{\gamma}_{an}^i + \sum_{i=1}^{N_{vp}} \dot{\gamma}_{vp}^i = \sum_{k=1}^3 \left( \sum_{i=1}^{N_k} \dot{\gamma}_k^i \right) \quad (IV.13)$$

$k$  permet de différencier les 3 contributions :  $k=1 \Rightarrow \beta$  /  $k=2 \Rightarrow an$  /  $k=3 \Rightarrow vp$

$\sigma_c$  est la contrainte d'activation. Dans le cadre tridimensionnel établi ici, elle doit maintenant faire état du cisaillement provoqué par un état de contrainte triaxial quelconque. L'expression équivalente doit être indépendante du repère dans lequel est exprimé l'état de contrainte. Ainsi, elle est reliée aux invariants.

L'expression de la contrainte équivalente utilisée est établie en s'appuyant sur le cas élémentaire d'un essai de cisaillement simple. Sous ces conditions de sollicitation simple, la contrainte d'activation est égale à la contrainte de cisaillement. Le tenseur des contraintes et le second invariant du tenseur déviateur des contraintes  $J_2$  s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} 0 & \sigma & 0 \\ \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow J_2 = \sqrt{\frac{1}{2} \sigma'_{ij} \cdot \sigma'_{ij}} = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot 2\sigma^2} = \sigma \quad (IV.14)$$

Aussi, l'expression équivalente finalement retenue pour exprimer la contrainte d'activation est le second invariant  $J_2$  :

$$\sigma_c = J_2 = \sqrt{\frac{1}{2} \sigma'_{ij} \cdot \sigma'_{ij}} \quad (IV.15)$$

- **Orientation**

$\mathbf{N}$  est la matrice orientation : conformément à de nombreux auteurs [BOYCE 1988] [SPATHIS 1997] [VAN DER GIESSEN 1997] [VAN MELICK 2003] [ZAIRI 2005],  $\mathbf{N}$  est exprimée en fonction du tenseur déviateur des contraintes de Cauchy  $\sigma'$ . L'expression retenue sert à rendre compte du développement de la déformation non élastique par cisaillement et sans variation de volume. Elle s'écrit :

$$\mathbf{N} = \frac{\sigma'}{\sigma_n} \quad (IV.16)$$

où  $\sigma_n$  est la contrainte de cisaillement équivalente utilisée pour normer le tenseur déviateur des contraintes de Cauchy. Son expression, ici aussi reliée aux invariants, est explicitée en exprimant la puissance de déformation non élastique  $P_{nel}$ . Aidé des valeurs équivalentes ou des expressions tensorielles, elle s'écrit indifféremment :

$$P_{nel} = \boldsymbol{\sigma}' : \mathbf{D}_{nel} = \sigma_c \cdot \dot{\gamma}_{nel} \quad (IV.17)$$

En utilisant l'expression de  $\mathbf{D}_{nel}$  donnée (IV.12) et l'expression que la contrainte d'activation  $\sigma_c$  (IV.15), (IV.17) se réécrit indifféremment :

$$P_{nel} = \boldsymbol{\sigma}' : \mathbf{D}_{nel} = \boldsymbol{\sigma}' : \left( \dot{\gamma}_{nel} \cdot \frac{\boldsymbol{\sigma}'}{\sigma_n} \right) = \dot{\gamma}_{nel} \cdot \frac{\boldsymbol{\sigma}'_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}'_{ij}}{\sigma_n} \quad (IV.18)$$

$$P_{nel} = \sigma_c \cdot \dot{\gamma}_{nel} = \sqrt{\frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}'_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}'_{ij}} \cdot \dot{\gamma}_{nel} \quad (IV.19)$$

d'où l'on tire l'expression de  $\sigma_n$  :

$$\sigma_n = \sqrt{2 \cdot \boldsymbol{\sigma}'_{ij} \cdot \boldsymbol{\sigma}'_{ij}} \quad (IV.20)$$

Aux grandes déformations, la loi de comportement doit rendre compte du durcissement intrinsèque. Seulement, à ces niveaux de déformation, les effets de structure sont indissociables et les essais à déformation finie traditionnels ne permettent pas de remonter à sa description. Elle était d'autant moins envisageable lors du troisième chapitre que des mesures globales étaient utilisées pour exploiter nos essais. Le durcissement lié à des effets entropiques est habituellement décrit par la théorie de l'élasticité caoutchoutique. Une hypothèse simplificatrice a été adoptée ici qui consiste à interrompre le calcul de la déformation non élastique sur un critère d'extensibilité limite du matériau. Il en résulte une apparente rigidification subite du matériau.

Dans un état de déformation tridimensionnelle, la déformation équivalente en accord avec la définition de la contrainte équivalente de Von Mises s'écrit :

$$\varepsilon_{eq} = \sqrt{\frac{2}{3} \boldsymbol{\varepsilon}'_{ij} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}'_{ij}} \quad (IV.21)$$

où les  $\boldsymbol{\varepsilon}'_{ij}$  sont les composantes du tenseur déviateur des déformations de Hencky. L'extensibilité finie du matériau va considérer une valeur critique au-dessus de laquelle le matériau se déformera uniquement de manière élastique.

La détermination de cette valeur seuil sera reprise dans le chapitre suivant, lors de l'exploitation de l'essai de torsion.

Une prise en charge plus soignée des effets entropiques pourra être envisagée ultérieurement ainsi que l'écoulement visqueux associé au désenchevêtrement.

La loi de comportement, reliant les états de contrainte et de déformation, formulée jusqu'aux grandes déformations, les équations d'équilibre du problème mécanique doivent maintenant être résolues.

## II. RESOLUTION NUMERIQUE

Le développement suivant concerne la résolution d'un problème non linéaire de calcul de structure constitué d'un matériau à histoire. Les non linéarités impliquées sont géométriques et comportementales.

### II.1. Approche incrémentale

Le caractère non linéaire du problème nécessite une approche incrémentale, c'est-à-dire une résolution pas à pas. La configuration au temps  $t$  est connue et l'état à  $t+\Delta t$  est inconnu et recherché. La description lagrangienne, qui suit l'évolution temporelle de chacun des points matériels de la structure est employée pour la formulation mathématique (Figure IV - 1).

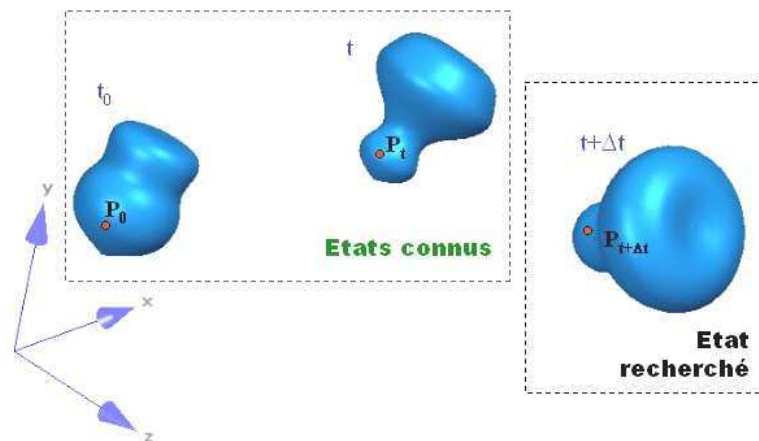


Figure IV - 1 : Cadre général du problème mécanique non linéaire : description lagrangienne des points matériels  $P$  du système étudié

La résolution de l'équilibre mécanique à  $t+\Delta t$  doit alors utiliser une configuration antérieure afin d'effectuer l'intégration sur un volume connu. Il diffère selon les formalismes. Ainsi, la formulation de type lagrangienne totale utilise l'instant initial  $t_0$ . Pour sa part, la formulation lagrangienne réactualisée considère le temps  $t$  comme état de référence. De ces différents états de référence envisageables découlent des expressions différentes des équations d'équilibre, dans la mesure où les tenseurs employés pour caractériser les états mécaniques et cinématiques diffèrent également.

Indépendamment des expressions conjuguées de contrainte et déformation retenues, leur valeur à  $t+\Delta t$  est obtenue par interpolation implicite ou explicite à partir d'états connus. Les valeurs recherchées à  $t+\Delta t$  sont obtenues par des développements limités. De nombreux schémas existent dans la littérature. L'ordre de l'approximation modifie les conditions de convergence.

## II.2. Discrétisation spatiale : les éléments finis

L'équilibre énergétique (IV.6) évalué de manière itérative entre  $t$  et  $t+\Delta t$  doit de plus être vérifié quel que soit le point matériel P de la structure. L'utilisation de la méthode d'approximation par Eléments Finis est alors employée pour évaluer la solution aux seuls  $N$  noeuds du maillage. Lors d'une analyse quasi-statique, l'application du Principe des Puissances Virtuelles consiste à vérifier l'équilibre entre les efforts intérieurs  ${}^{t+\Delta t}[\mathbf{F}]$  et extérieurs  ${}^{t+\Delta t}[\mathbf{R}]$  relatifs aux termes respectivement gauche et droite de l'équation (IV.6) :

$${}^{t+\Delta t}[\mathbf{F}] = {}^{t+\Delta t}[\mathbf{R}] \quad (\text{IV.22})$$

Connaissant la loi de comportement reliant les états de contrainte et déformation et la loi géométrique exprimant le taux de déformation en fonction du champ de vitesse nodal, l'expression précédente permet la résolution d'un système matriciel où les  $N$  déplacements nodaux  $\{\mathbf{U}_N\}$  sont les inconnues à déterminer. Celui-ci s'écrit :

$${}^{t+\Delta t}[\mathbf{K}_N]\{\mathbf{U}_N^{t+\Delta t}\} = \{\mathbf{F}_N^{t+\Delta t}\} \quad (\text{IV.23})$$

- $[\mathbf{K}_N]$  correspond à la matrice de rigidité globale de la structure, de dimension  $N \times N$ .
- $\{\mathbf{F}_N\}$  est le vecteur des  $N$  forces nodales.

Dans le cas général non linéaire, le recours à un schéma itératif est utilisé pour la résolution numérique du système matriciel (IV.23). Ainsi, le schéma de Newton nécessite l'évaluation de la matrice jacobienne, ou matrice des modules tangents [NOYE 1984], [DAVIS 2001].

Finalement, le codage de la loi de comportement dépend du choix des formulation et schéma numérique.

## II.3. Implémentation de la loi de comportement

Intégré dans la démarche incrémentale définie dans le paragraphe précédent, le modèle de mobilité moléculaire permet de résoudre les équations d'équilibre au sortir du pas de calcul en tous les noeuds de la structure. L'implémentation de la loi de comportement du matériau nécessite la connaissance des entrées et sorties livrées par le logiciel employé.

### II.3.1. Choix du logiciel éléments finis

Comme évoqué dans la revue bibliographique, de nombreux codes permettant l'intégration d'une loi de comportement extérieure sont disponibles sur le marché. Le logiciel ABAQUS Standard V6.4-1 est utilisé. Le solveur utilise une formulation Lagrangienne totale et un schéma incrémental de Newton pour la résolution du problème non linéaire.

Dans ce logiciel, une routine *umat* (*User Material*) codée en langage Fortran peut se substituer aux lois de comportement pré-intégrées [ABAQUS 1]. Appelé en tout point de Gauss de la structure, le programme codé doit actualiser l'état de contrainte (défini au sens de Cauchy) ainsi que l'expression de la matrice des modules tangents. Pour ce faire, nombre de grandeurs mécaniques sont mis à la disposition du programmeur. On retrouve entre autres :

- le pas de temps,
- les valeurs et incréments de déformation totale (définis au sens de Hencky),
- les contraintes de Cauchy,
- la taille des matrices (termes non nuls),
- la possibilité de définir et conserver des variables internes ...

### II.3.2. Etat de contrainte & matrice des modules tangents

*NB : les états de déformation et de contrainte gérés par le logiciel ABAQUS sont stockés sous forme vectorielle. Dans le cas général tridimensionnel, les composantes de ceux-ci sont données comme suit :*

$$\boldsymbol{\sigma} \mapsto \{\boldsymbol{\sigma}\} = \begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \end{Bmatrix} \quad \boldsymbol{\varepsilon} \mapsto \{\boldsymbol{\varepsilon}\} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2.\varepsilon_{12} \\ 2.\varepsilon_{23} \\ 2.\varepsilon_{13} \end{Bmatrix} \quad (\text{IV.24})$$

*Consécutivement, dans toute la théorie relative à l'implémentation, le formalisme vectoriel sera utilisé. L'ordre des composantes sera respecté.*

L'état de contrainte est évalué au moyen de (IV.9), qui sous forme vectorielle se réécrit :

$$\{\boldsymbol{\sigma}\} = \underline{\underline{\mathbf{H}}}\{\boldsymbol{\varepsilon}_{el}\} \quad (\text{IV.25})$$

où  $\underline{\underline{\mathbf{H}}}$  est la matrice élasticité de dimension 6\*6. De fait, l'expression de l'incrément de contrainte entre  $t$  et  $t+\Delta t$  s'écrit :

$$\{\Delta\boldsymbol{\sigma}\} = \underline{\underline{\mathbf{H}}}\left(\Delta t.\{\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}\} - \Delta t.\{\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{nel}\}\right) = \underline{\underline{\mathbf{H}}}\left(\{\Delta\boldsymbol{\varepsilon}\} - \{\Delta\boldsymbol{\varepsilon}_{nel}\}\right) \quad (\text{IV.26})$$

En utilisant (IV.12) et (IV.16), l'incrément de contrainte (IV.26) se reformule finalement :

$$\{\Delta\boldsymbol{\sigma}\} = \underline{\underline{\mathbf{H}}}\left(\{\Delta\boldsymbol{\varepsilon}\} - \Delta t \dot{\gamma}_{ne} \frac{\{*\boldsymbol{\sigma}'\}}{\sigma_n}\right) \quad (\text{IV.27})$$

où :

$$\{*\boldsymbol{\sigma}'\} = \left\langle \sigma'_{11} \quad \sigma'_{22} \quad \sigma'_{33} \quad 2.\sigma'_{12} \quad 2.\sigma'_{13} \quad 2.\sigma'_{23} \right\rangle^T \quad (\text{IV.28})$$

de manière à conserver la cohérence avec les écritures ABAQUS.

L'expression du vecteur taux de déformation non élastique étant établi pour tout temps  $t$ , la valeur de l'incrément de déformation non élastique va dépendre du temps choisi pour sa détermination. Les états pour des temps supérieurs à  $t$  étant inconnus, un développement de Taylor sert à l'approcher ; limité au premier ordre, celui-ci s'écrit à  $t + \theta \Delta t$  (où  $\theta \in [0, 1]$ ):

$${}^{t+\theta\Delta t}\{\varepsilon_{ne}\} \approx {}^t\{\varepsilon_{ne}\} + \theta \cdot \left. \frac{\partial \dot{\varepsilon}_{ne}}{\partial \sigma} \right|_t \{\Delta\sigma\} = {}^t\{\varepsilon_{ne}\} + {}^t\underline{\underline{\mathbf{A}}}\{\Delta\sigma\} \quad (IV.29)$$

En injectant (IV.29) dans l'expression de l'incrément de contrainte (IV.26), on obtient :

$$\{\Delta\sigma\} = \underline{\underline{\mathbf{H}}}\left(\{\Delta\varepsilon\} - \Delta t \cdot \left( {}^t\{\varepsilon_{ne}\} + {}^t\underline{\underline{\mathbf{A}}}\{\Delta\sigma\} \right)\right) \quad (IV.30)$$

En factorisant par l'incrément de contrainte  $\{\Delta\sigma\}$ , on aboutit finalement à l'expression impliquant la matrice des modules tangents :

$$\{\Delta\sigma\} = \left( \underline{\underline{\mathbf{H}}}^{-1} + \Delta t \cdot {}^t\underline{\underline{\mathbf{A}}} \right)^{-1} \left( \{\Delta\varepsilon\} - \{\Delta\varepsilon_{ne}\} \right) \quad (IV.31)$$

Dans l'équation (IV.31), les termes de droite sont immédiatement déterminables, car exprimés au

temps  $t$  connu. La matrice  $6 \times 6$   $\left. \frac{\partial \{\Delta\sigma\}}{\partial \{\Delta\varepsilon\}} \right|_t = \left( \underline{\underline{\mathbf{H}}}^{-1} + \Delta t \cdot {}^t\underline{\underline{\mathbf{A}}} \right)^{-1}$  est la matrice des modules tangents (notée

DDSDDE dans la routine *umat*) qui doit être retournée en sortie de chaque incrément. Un développement détaillé de son expression est fourni en **annexe4**. Elle nécessite l'expression de la matrice  ${}^t\underline{\underline{\mathbf{A}}}$ .

L'état de contrainte actualisé va conduire à la détermination des accroissements des différentes contributions à la déformation non élastique et au calcul des cinétiques au sortir du pas de calcul. Un schéma numérique implicite de type Euler 2<sup>ème</sup> ordre est employé à cet effet :

$$\Delta\gamma_{DQP} = \Delta t \cdot \dot{\gamma}_{ne} = \Delta t \cdot {}^{t+\Delta t/2}\dot{\gamma}_{ne} \quad (IV.32)$$

où :

$${}^{t+\Delta t/2}\dot{\gamma}_{ne} = \sum_{k=1}^3 \left( \sum_{i=1}^{N_k} {}^{t+\Delta t/2}\dot{\gamma}_k^i \right) = \sum_{k=1}^3 \left( \sum_{i=1}^{N_k} \frac{{}^{t+\Delta t/2}\gamma_{k\infty}^i - {}^{t+\Delta t/2}\gamma_k^i}{{}^{t+\Delta t/2}\tau_k} \right) = \sum_{k=1}^3 \left( \sum_{i=1}^{N_k} \frac{{}^{t+\Delta t/2}\gamma_{k\infty}^i - \left( {}^t\gamma_k^i + \frac{\Delta t}{2} \cdot {}^t\dot{\gamma}_k^i \right)}{{}^{t+\Delta t/2}\tau_k} \right) \quad (IV.33)$$

A la lumière de l'équation ci-dessus, les  $N_k$   ${}^t\gamma_k^i$  et  ${}^t\dot{\gamma}_k^i$  sont indispensables à la détermination de l'amplitude de la cinétique de la déformation non élastique et de fait, doivent être conservés au sortir de l'incrément précédent. L'ensemble des termes conservés entre deux incréments successifs sont assimilés à des variables d'état (définis STATEV dans l'environnement ABAQUS [ABAQUS 3]). Il est à noter que les amplitudes totales doivent de même être stockées entre chaque pas de calcul afin d'actualiser l'évolution microstructurale, traduite par l'évolution du paramètre  $\chi$  (voir équation (III-30)).



En résumé, l'algorithme de la loi de comportement implémentée est schématisé dans ses grandes lignes **Figure IV - 2**. Il reprend l'ensemble des données utilisées (en entrée) mais aussi demandées par le solveur du logiciel ABAQUS (en sortie). Les termes en gras reprennent les noms tels qu'ils sont définis par l'environnement ABAQUS.

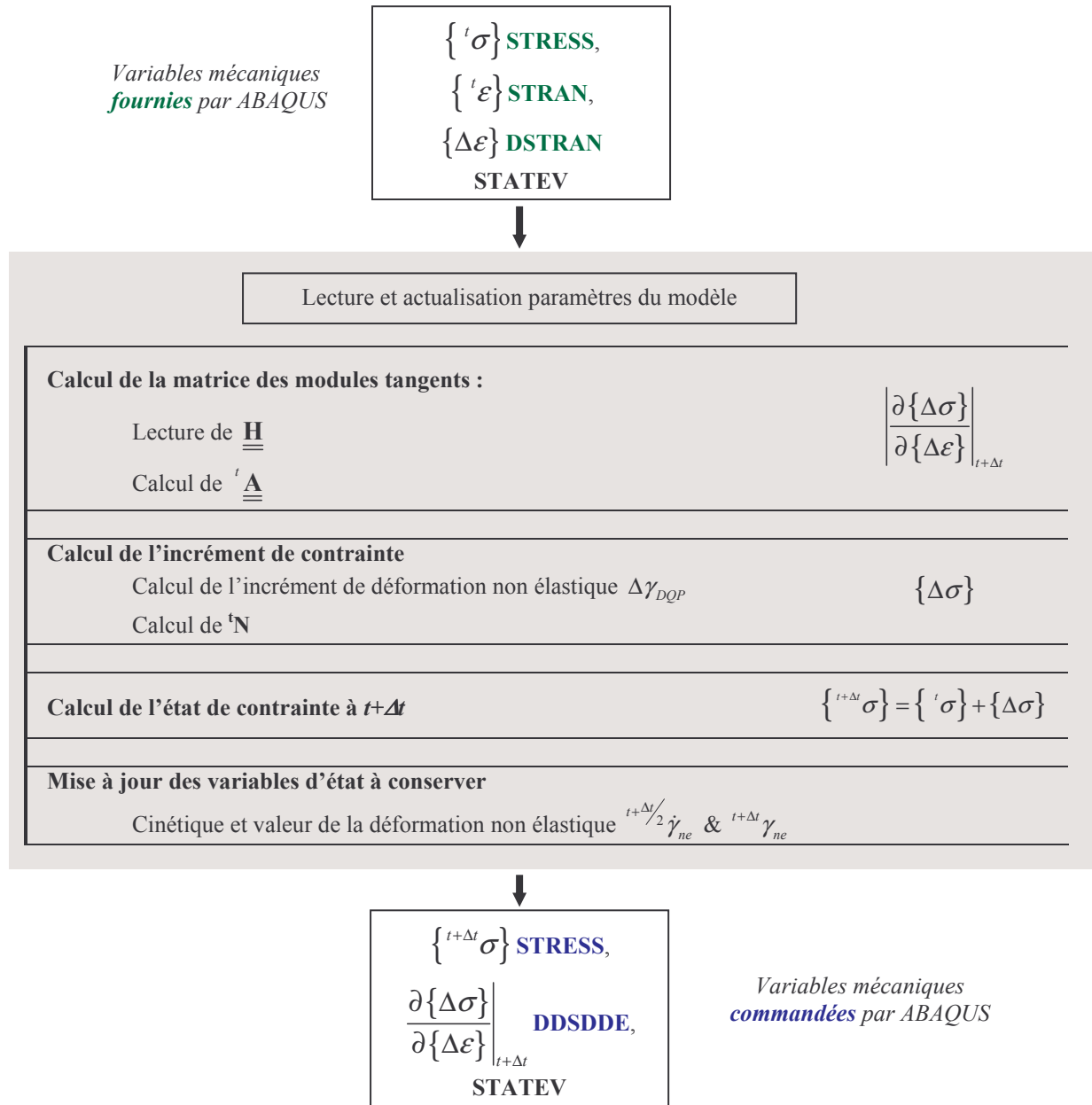


Figure IV - 3 : schématisation de la loi de comportement codée sous ABAQUS.

## II.4. Validation : tests préliminaires

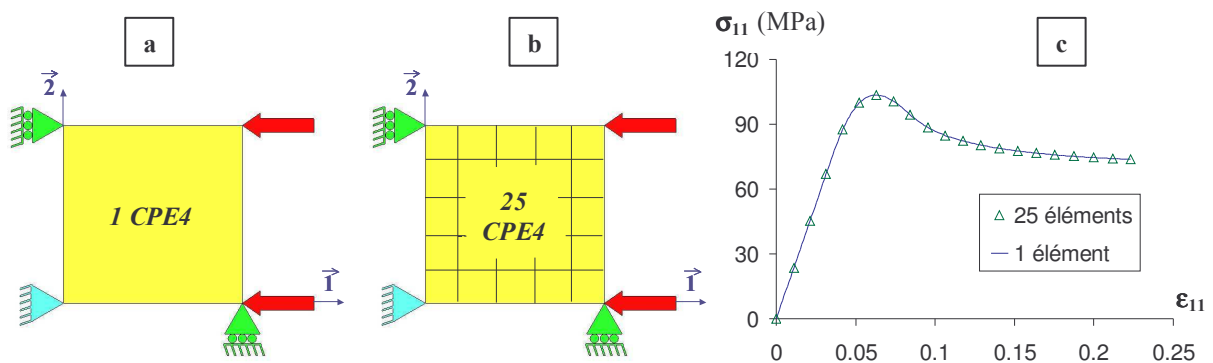
Une fois la loi codée, des tests standards élémentaires dont les résultats sont connus, servent à confirmer la correcte intégration de la loi de comportement [VAN BREEMEN 2005] ; en effet, différentes modélisations qui n'impliquent ni la physique du problème ni la précision du calcul doivent être sans incidence sur la réponse mécanique simulée. A titre d'exemple, la finesse du maillage ne doit modifier la réponse d'une structure se déformant de manière homogène. Ce cas juste cité, et d'autres tests standards sont étudiés par la suite. A chaque test, deux modélisations normalement équivalentes seront adoptées.

Le jeu de paramètre utilisé tout autant que les conditions exactes des essais programmés (déplacements nodaux imposés, température) ne sont pas relevés. De l'avis de l'auteur, elles n'apportent aucune information importante à la réalisation de ces essais basiques.

### II.4.1. Déformation homogène : influence du nombre d'éléments

Imposer un champ de déformation homogène revient à ne pas considérer les effets de structure. Ainsi, la réponse simulée d'un tel essai ne doit pas être affectée par le nombre d'éléments retenus pour la discrétisation du domaine. En vue de confirmer ce résultat, deux essais de compression plane sur une plaque discrétisée en 1 et 20 éléments de déformation plane sont simulés. Les conditions aux limites imposées sont schématisées **Figure IV - 4a&b**.

La **Figure IV - 4c** confronte les courbes contrainte/déformation vraies selon l'axe de sollicitation et confirme la superposition de la réponse mécanique simulée, indépendamment du nombre d'éléments adoptés pour la discrétisation.

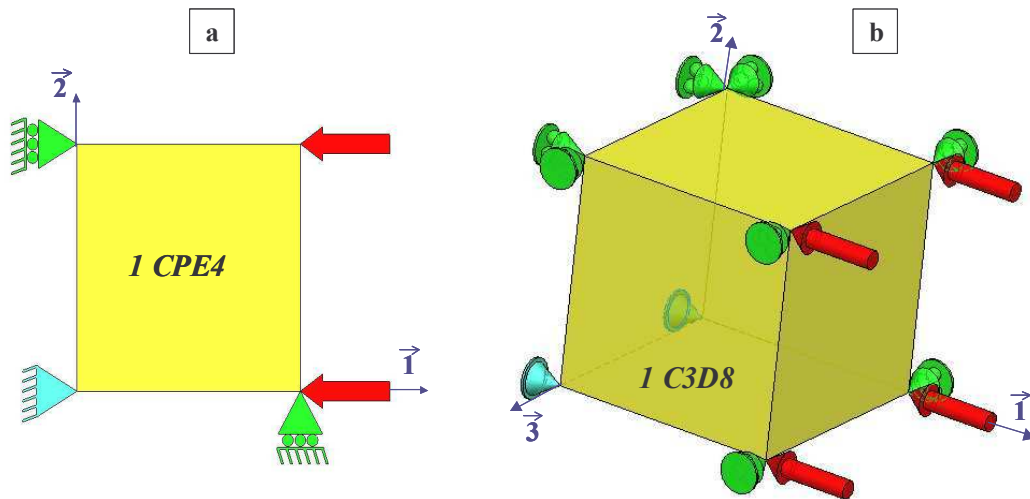


**Figure IV - 4:** (a) & (b) Géométrie et conditions imposées pour simuler un essai de déformation homogène  
(c) Courbe contrainte vraie/déformation vraie pour les deux discrétisations testées

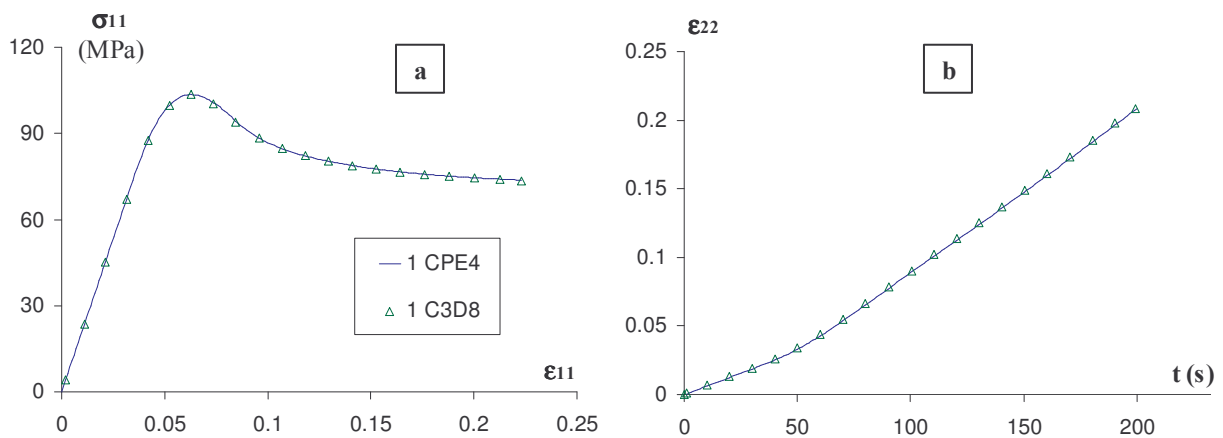
### II.4.2. Types d'éléments

De nombreux éléments sont disponibles dans les bibliothèques des codes de calcul par éléments finis. A tout problème et ses hypothèses simplificatrices physiques associées (condition de déformation plane, de contrainte plane, axisymétrie) correspondent des éléments particuliers. Au

niveau calculatoire, le nombre de degrés de liberté nécessaire à la résolution varie, entraînant de fait une modification des dimensions des tenseurs utilisés. L'essai opéré pour tester la cohérence et la robustesse de la loi codée consiste à solliciter un élément 3D (C3D8) dans des conditions de déformation plane et de comparer la réponse mécanique simulée avec un essai mené sur un élément CPE4 adapté pour à ce type de déformation plane (voir **Figure IV - 5 a&b**). Les résultats de cette étude comparative (**Figure IV - 6a&b**) confirment également l'équivalence des deux réponses. Celle-ci est ici figurée en terme de courbe contrainte vraie/déformation vraie selon la direction de sollicitation et d'évolution temporelle de la composante transverse de déformation totale. Finalement, les tailles des matrices utilisées lors du calcul n'influent pas sur la pertinence de la réponse physique simulée. Ainsi, la routine *umat* codée supporte des éléments tridimensionnels, de déformation plane mais aussi axisymétriques.



**Figure IV - 5:** Géométrie et conditions imposées pour simuler un essai de déformation plane homogène  
 [a] - un élément de déformation plane linéaire CPE4  
 [b] - un élément de tridimensionnel linéaire C3D8



**Figure IV - 6 :** Réponse mécanique simulée  
 [a] - courbe contrainte vraie/déformation vraie selon l'axe de sollicitation  
 [b] - évolution temporelle de la déformation transverse

### II.4.3. Essai de rotation/translation pures

Une série de simulations consistant à n'imposer au cours de la transformation que des mouvements de corps solide (rotation et translation) ont été conduit sur un élément. Non contraint dans l'espace et soumis à une sollicitation extérieure, ce dernier se déplace sans générer de contraintes internes, confirmant le résultat attendu.

## CONCLUSION

Un développement tridimensionnel du modèle de mobilité moléculaire a été présenté dans ce chapitre. Il consiste à orienter la composante de déformation non élastique telle qu'elle est introduite dans le formalisme scalaire. La solution adoptée est couramment employée dans la littérature et consiste à aligner cette composante de déformation avec le tenseur déviateur des contraintes de Cauchy, à savoir la composante qui fait état du cisaillement. De fait, elle se développe sans variation de volume. Une fois généralisée, cette loi a été intégrée dans le code de calcul par Elément Finis ABAQUS conduisant à l'écriture d'une routine *umat* en langage FORTRAN. A la lumière de quelques essais préliminaires dont les solutions sont connues, l'outil est correctement implémenté. Aussi, aidé de celui-ci, l'étude des tests mécaniques courants, où se manifestent des phénomènes de localisation est dorénavant envisageable sans négliger cette contribution.

Il va donc succéder à ce travail théorique la reconsidération du travail expérimental conduit sur le PC-BPA. Les effets de structure omniprésents dans certains tests mécaniques courants vont être illustrés et exploités via la simulation par Eléments Finis.

---

# Chapitre V

---

# 5.

## Résultats : confrontation modèle / expériences

---

<b>I</b>	<b>SIMULATION DE L'ESSAI DE TRACTION .....</b>	<b>112</b>
I.1	Caractérisation expérimentale de la striction	113
I.1.1	Profil local de déformation	113
I.1.2	Identification du paramètre d'extensibilité finie	115
I.2	Géométrie et hypothèses de simulation	117
I.3	Réponse mécanique	119
I.3.1	Réponse globale	119
I.3.2	Profil de déformation	120
I.4	Conclusion sur l'essai de traction uniaxiale	124
<b>II</b>	<b>SIMULATION DE L'ESSAI DE COMPRESSION .....</b>	<b>125</b>
II.1	Hypothèses de simulation	125
II.1.1	Généralité sur la compression : mise en place des simulations	125
II.1.2	Géométrie du modèle	126
II.2	Réponse mécanique	127
II.3	Conclusion sur l'essai de compression	132
<b>III</b>	<b>SIMULATION DE L'ESSAI DE TORSION .....</b>	<b>133</b>
III.1	Géométrie et hypothèses de simulation	133
III.2	Réponse mécanique	134
III.2.1	Réponse globale	135
III.2.2	Etude locale	137
III.3	Conclusion sur l'essai de torsion	141

### INTRODUCTION

Les tests mécaniques utilisés au cours du troisième chapitre étaient exploités en considérant l'homogénéité de la déformation au sein de toute l'éprouvette. Ainsi, la détermination de la réponse

mécanique en termes de contrainte et déformation pouvait s'effectuer à partir des variations géométriques globales. Cette hypothèse simplificatrice permettait de justifier la caractérisation du comportement mécanique intrinsèque du matériau, via ces tests simples à mettre en oeuvre. Aux faibles déformations, cette simplification était acceptable. Cependant pour les essais qui nécessitent le franchissement du maximum de contrainte, deux cas de figure se sont présentés :

- A la lumière des conditions de réalisation des essais, les écarts à la déformation homogène ont été négligés. A titre d'exemple, des mesures locales effectuées lors des essais de compression (lubrifiés ou non) manifestent une déformation en tonneau. La localisation est notable dès le passage du seuil d'écoulement ou maximum de contrainte  $\sigma_y$ .

- Pour d'autres essais (traction, torsion), le développement d'une zone de localisation macroscopique telle que la striction contraint à adopter une caractérisation mécanique autre. A moins de mesures locales, les grandeurs évaluées ne permettent pas de remonter de manière directe au comportement intrinsèque du matériau, spécifié en termes de courbes contrainte/déformation.

De fait, la description du comportement des polymères amorphes aux grandes déformations est délicate et nécessite la plupart du temps d'intégrer la notion spatiale du problème, et ce, même pour des tests mécaniques traditionnels. A moins de garantir un état de déformation homogène jusqu'aux grandes déformations, l'effet de structure ne peut pas être occulté. La méthode des éléments finis est utilisée à cette fin.

Aussi, dans le présent chapitre, des simulations au moyen de la méthode de calcul par éléments finis vont être menées sur la plupart des tests mécaniques réalisés sur le polycarbonate et qui ont révélé expérimentalement des phénomènes de localisation plus ou moins prononcés. De fait, les tests modélisés concernent des expériences à déformation finie conduites jusqu'à des niveaux de déformation qui impliquent le passage du maximum de contrainte. Ainsi, les essais de compression, traction et torsion pure ont été simulés.

Les paramètres utilisés sont ceux issus de la caractérisation scalaire présentée **chapitre III**. La détermination expérimentale du paramètre associé à la limite d'extensibilité sera de plus effectuée.

Les objectifs de ce chapitre sont nombreux : en plus de démontrer les capacités prédictives du modèle de mobilité moléculaire, les résultats de simulation par éléments finis illustrent la nécessité et les possibilités de considérer les effets de structure et de les dissocier des effets matériau. Elle ouvre la voie à la prise en charge d'un problème général de mécanique des milieux continus, où conditions aux limites, conditions de chargement et géométrie sont intégrées au calcul.

## **I. SIMULATION DE L'ESSAI DE TRACTION**

Nous allons simuler des essais de traction simple à différentes températures sur des éprouvettes haltères. Réalisés sur du polycarbonate à vitesse de traverse constante, ces essais entraînent la

localisation de la déformation dans les conditions de l'expérience. Pour des éprouvettes haltères, elle se manifeste par l'amorçage et la propagation d'une striction à force constante tant que la jauge n'est pas complètement strictionnée. A tout instant, la déformation n'est pas homogène le long de la jauge et nécessite le recours à des techniques de mesure locale de la déformation. Celles-ci sont présentées dans une première partie. Cette description expérimentale aboutira à la détermination du paramètre associé à l'extensibilité finie. Ensuite, la description des essais simulés précédera la partie résultats où réponse globale et profils de déformation seront présentés séparément.

## **I.1. Caractérisation expérimentale de la striction**

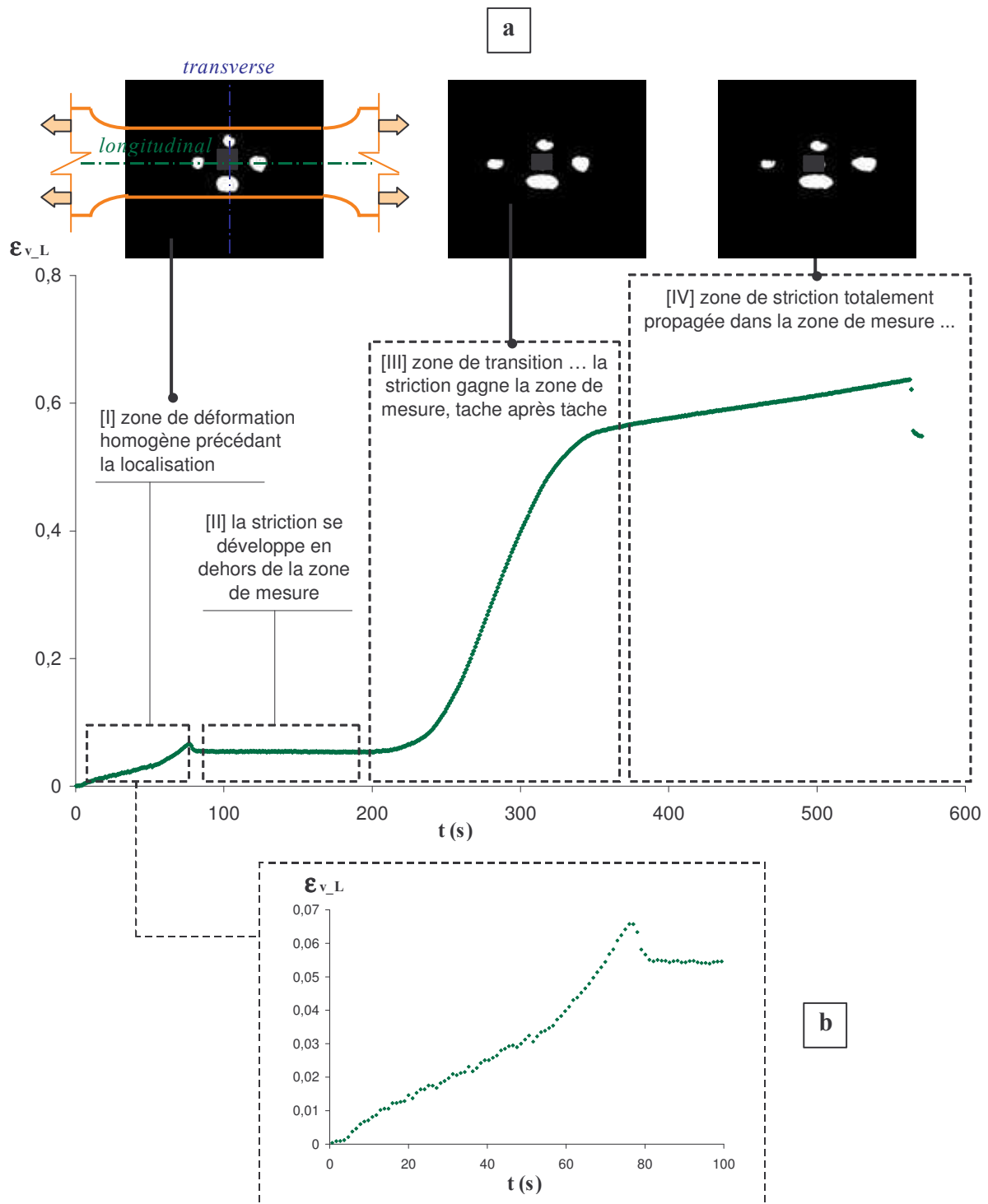
### **I.1.1. Profil local de la déformation**

Comme rappelé **chapitre II**, les déplacements imposés à la traverse ne permettent pas d'obtenir des informations sur la déformation à l'intérieur comme à l'extérieur de la zone strictionnée. L'utilisation du système vidéométrique comme extensomètre nous a permis de mesurer la déformation localement. A tout instant, suivant que les marqueurs se trouvent ou non dans la zone de striction, ils permettent de quantifier les valeurs de déformation longitudinale et transverse en-dehors ou à l'intérieur de la zone strictionnée. On rappelle que la déformation est supposée homogène dans la région séparant les marqueurs. 4 marqueurs disposés préférentiellement selon les directions longitudinale et transverse sont espacés de quelques millimètres. Deux sont dessinés sur la ligne moyenne et deux autres sont disposés perpendiculairement et de part et d'autre de manière à évaluer la composante transverse (voir **Figure V - 1**). Un profil typique d'évolution temporelle de la déformation longitudinale est commenté **Figure V - 1**. On distingue principalement 4 zones :

- La zone [I] précède l'initiation de la striction. La déformation est homogène dans toute la jauge utile de l'éprouvette haltère. La valeur de la déformation qui précède le léger décrochement correspond à la valeur de la déformation au maximum de contrainte  $\epsilon_y$ .
- Dans la zone [II], la striction s'est amorcée mais en dehors de la zone de mesure. Le retrait observé est consécutif à la chute de force causée par la diminution de section. Cette zone s'étend jusqu'à ce que la striction gagne les marqueurs. La déformation évolue peu dans la mesure où la striction est un phénomène se propageant à force constante. Toute la déformation est localisée aux extrémités de la zone strictionnée.
- La zone [III] est une région transitoire. La striction gagne les marqueurs les uns à la suite des autres. Si la position exacte des marqueurs est connue, elle permet d'obtenir des informations sur la vitesse de propagation de l'instabilité.
- Au cours de la zone [IV], la bande de mesure est complètement gagnée par la striction. L'augmentation de la déformation à l'intérieur de celle-ci permet d'envisager une évolution du réseau. Elle provoque le désenchevêtrement macromoléculaire. Elle est d'autant plus probable que la masse



moléculaire du PC-BPA est faible ( $M_w=32000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Elle peut être de plus favorisée par l'augmentation de force nécessaire pour propager la striction dans les congés lorsque la jauge utile est entièrement strictionnée

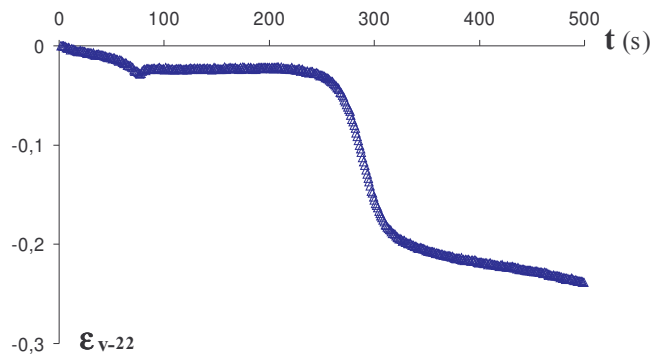


**Figure V - 1 :** évolution temporelle de la déformation longitudinale vraie observée sur une éprouvette haltère en PC où se développe un phénomène de striction  
 [a]- profil entier jusqu'à la rupture [b]- grossissement de la zone précédant la localisation

Dans une caractérisation expérimentale reposant sur une technique de mouchetis, Parsons montre l'hétérogénéité de la déformation dans un profil de striction [PARSONS 2004] sur des

éprouvettes haltère de polycarbonate. Les profils obtenus sont semblables à nos mesures vidéométriques. Il ressort que la composante longitudinale de déformation est sensiblement indifférente à la position de sa détermination. De manière générale, les composantes de déformation mesurées ne dépendent pas de l'emplacement le long de la génératrice dans le profil complètement strictionné.

Les profils de déformation transverse obtenus sont calculés entre les marqueurs disposés de part et d'autre de la génératrice ( $\approx 2\text{mm}$ ). Un profil typique de déformation vraie transverse mesurée est présenté **Figure V - 2**. On retrouve les 4 zones exposées précédemment qui nous informent des niveaux de déformation à l'intérieur et à l'extérieur de la striction.



**Figure V - 2** : évolution temporelle de la déformation transverse vraie observée sur une éprouvette haltère en PC-BPA où se développe un phénomène de striction

### I.1.2. Identification du paramètre d'extensibilité finie

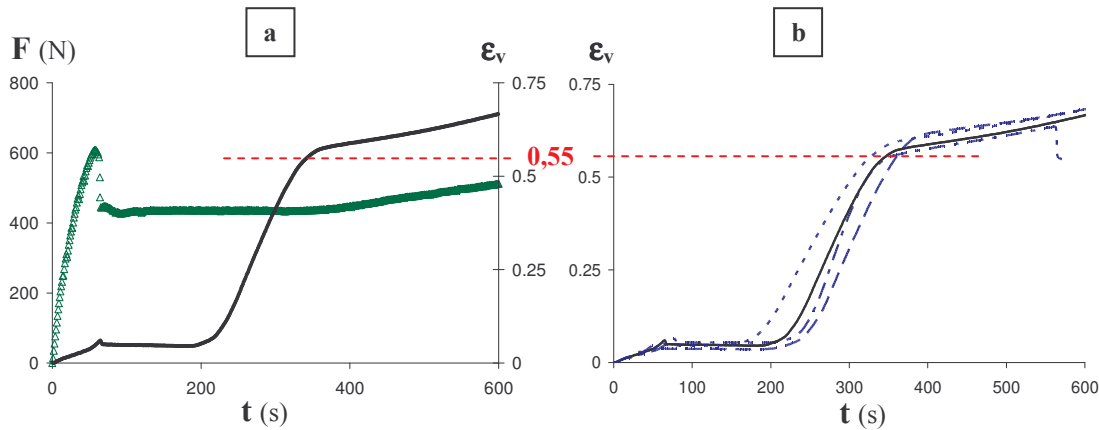
Dans le cas général tridimensionnel, l'utilisation de la déformation équivalente de Von Mises est utilisée pour limiter l'extensibilité du réseau macromoléculaire. Son expression est rappelée (IV-21). Lors d'une sollicitation de traction uniaxiale, en considérant que la déformation se développe à volume constant ( $\nu=0,5$ ), le tenseur de déformation logarithmique exprimé dans la base principale s'écrit :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\max} & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_{\max}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_{\max}/2 \end{bmatrix} = \boldsymbol{\varepsilon}' \quad (.1)$$

De fait, la déformation équivalente recherchée pour limiter l'extensibilité du réseau macromoléculaire est égale à la valeur de la composante maximum de déformation (*ie* élongationnelle) déterminée dans le profil de striction. Sa valeur est obtenue à partir des mesures vidéométriques présentées **I.1**, et des deux taches disposées sur la ligne moyenne.

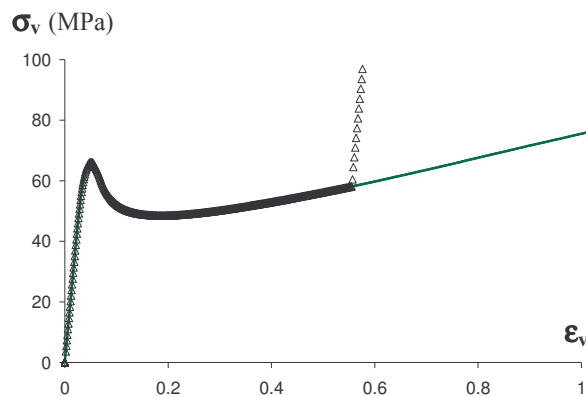
La valeur obtenue dans la striction correspond à la valeur terminale des profils temporels. La **Figure V - 3a** met en regard le profil de force obtenu.

La hausse sensible de la force indique que la striction s'est complètement développée dans la jauge et gagne maintenant les congés, où la section augmente. L'augmentation de la déformation longitudinale au sein de la striction est faible et sera de fait négligée. Comme précisé précédemment, elle peut être associée aux effets cumulés de la réponse élastique du réseau, à son désenchevêtrement ainsi qu'à l'endommagement (phénomène de cavitation). Seulement, ils restent faibles et de fait, ils ne sont pas considérés. L'influence de la température est proposée **Figure V - 3b**. Elle aussi est négligeable.



**Figure V - 3 :** Détermination graphique de la déformation vraie longitudinale  
 [a]- superposition temporelle des forces ( $\Delta$ ) et déformations vraies locales (—)  
 [b]- déformation locale pour différentes températures  
 (—)  $T=30^\circ\text{C}$  (---)  $T=50^\circ\text{C}$  (- - -)  $T=70^\circ\text{C}$  (· · ·)  $T=90^\circ\text{C}$

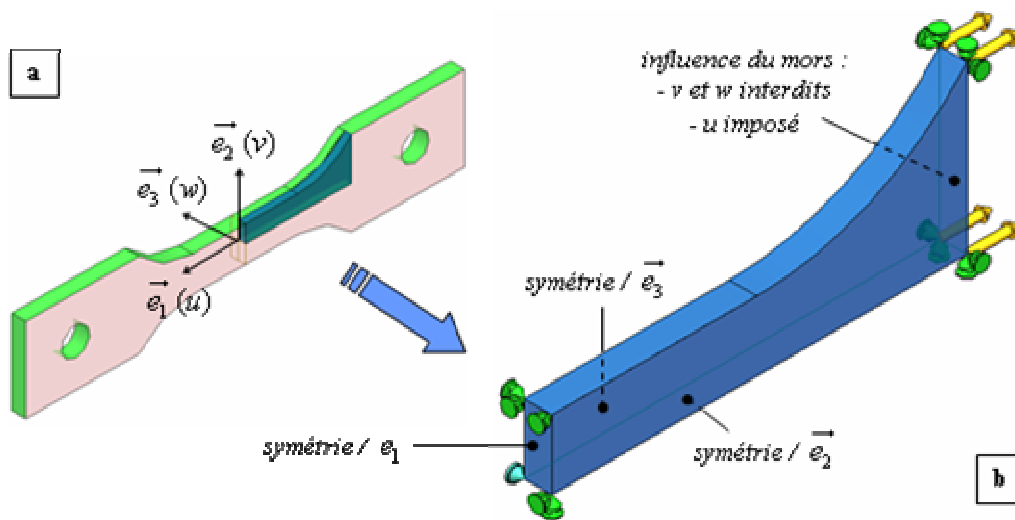
Finalement, la valeur retenue est prise constante et égale à 0,55. Le profil contrainte vraie-déformation vraie de la loi de comportement qui résulterait de la prise en compte de l'extensibilité finie est proposé **Figure V - 4**. Elle provient de la simulation du comportement en compression sur un élément C3D8. L'extensibilité correspond à une segmentation : le module initial est imposé après franchissement de la déformation limite pour matérialiser l'incapacité du matériau à se déformer plus.



**Figure V - 4 :** profil uniaxial contrainte vraie - déformation vraie en compression ( $T=65^\circ\text{C}$  et  $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )  
 ( $\Delta$ ) loi de comportement utilisée (—) profil sans extensibilité finie

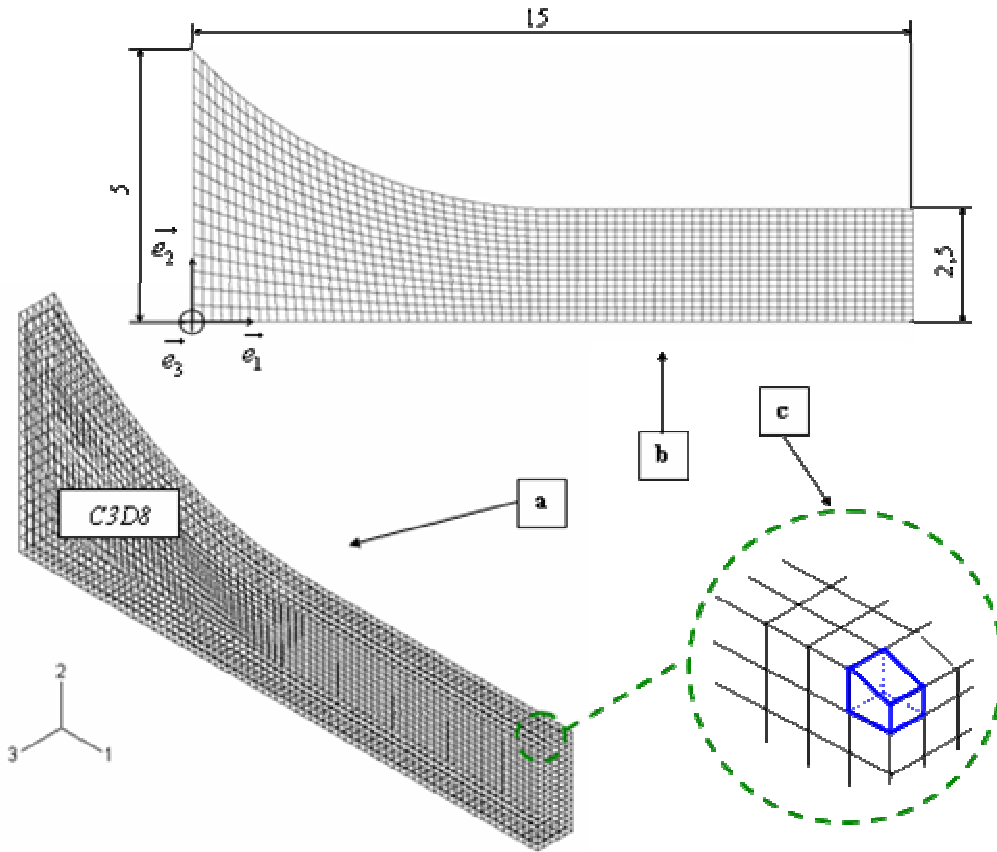
## I.2. Géométrie et hypothèses de simulation

Le modèle éléments finis extrait à partir de la géométrie complète de l'éprouvette testée est représentée **Figure V - 6**. La géométrie est réalisée sous le logiciel de CAO Solid Edge puis converti en format IGES afin d'être transféré sous le module de traitement CAE d'ABAQUS pour être maillé [ABAQUS 2]. En considérant les symétries selon les différents axes, un huitième de la jauge suffit à décrire le problème. La sollicitation est imposée en appliquant un déplacement uniforme (flèches jaunes sur la figure). Le mors est modélisé en interdisant le déplacement selon les axes  $\vec{e}_2$  et  $\vec{e}_3$  de la face au sortir du congé.



**Figure V - 5 : simulation de l'essai de traction uniaxiale**  
 [a]- géométrie réelle et repère associé  
 [b]- simplifications géométriques et schématisation des conditions aux limites et conditions de chargement

Le maillage utilisé est présenté sous deux vues différentes **Figure V - 6**. 6080 hexaèdres à 8 nœuds (C3D8) ont servi au maillage du corps de l'éprouvette.



**Figure V - 6 : maillage appliqué à l'essai de traction uniaxiale**  
 [a]- représentation perspective isométrique [b]- projection parallèle dans le plan  $\vec{e}_1$   $\vec{e}_2$   
 [c]- grossissement du défaut géométrique utilisé pour initier la striction

Physiquement, la localisation de la déformation provient de la concentration de la contrainte. Parmi les raisons pouvant provoquer cette concentration, on peut distinguer :

- les causes maîtrisées : elles regroupent le type d'essai réalisé (état du chargement), et les particularités géométriques générales (forme de l'éprouvette).
- Les causes non maîtrisées : parmi celles-ci, on distingue les défauts géométriques (imperfection des états de surface) les défauts du matériau (hétérogénéité, anisotropie). Dans le cas des polymères amorphes, la nature désordonnée est une caractéristique intrinsèque et se traduit essentiellement par l'adoucissement. Ils sont donc favorables à la localisation.

Dans le cas de l'éprouvette de traction haltère, la géométrie réelle n'induit pas de concentration de contrainte. La localisation de déformation se développe donc de manière aléatoire sur des défauts du matériau que ne prévoit pas la modélisation. Comme de nombreux auteurs [LU 1999] [TOMITA 1997] [WU 1995] [TUGCU 1988] [VAN MELICK 2003] [GOVAERT 2000], on a donc eu recours à un artifice qui consiste à créer un léger défaut géométrique pour amorcer la striction dans le plan de symétrie de l'éprouvette ( $e_1=15$ ). Elle correspond à un rétrécissement local de la section utile. Les nœuds de l'arête de coordonnées  $\{e_1=15 ; e_2=2,5\}$  sont déplacés selon  $\vec{e}_2$ . Le retrait imposé

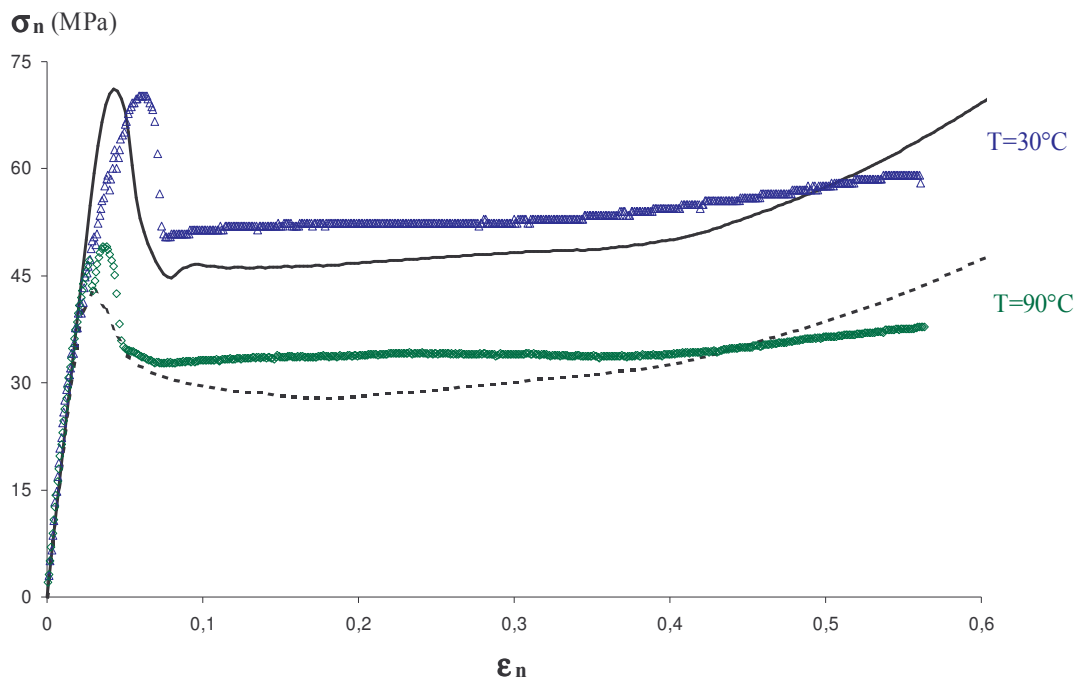
( $e_2=2,475$ ) équivaut à un rétrécissement dimensionnel de 1%. Un grossissement de l'imperfection utilisée est représenté **Figure V - 6c**. Son influence est considérée de second ordre.

### I.3. Réponse mécanique

Les essais sont réalisés à différentes températures. La vitesse de traverse imposée est de 1.8mm/min. La réponse globale et l'étude de la déformée sont présentées.

#### I.3.1. Réponse globale

La réponse mécanique de la structure complète est évaluée à partir des profils contrainte nominale/déformation nominale. Cette représentation permet de corriger les variations dimensionnelles initiales des jauges utiles des différentes éprouvettes testées. Nous rappelons tout de même que la mesure précise de la longueur de la jauge est rendue impossible du fait des congés. De fait la correction est faite sur la base de la cote nominale entre mors égale à 30mm. Elle comprend les congés (la jauge seule mesure 22mm).



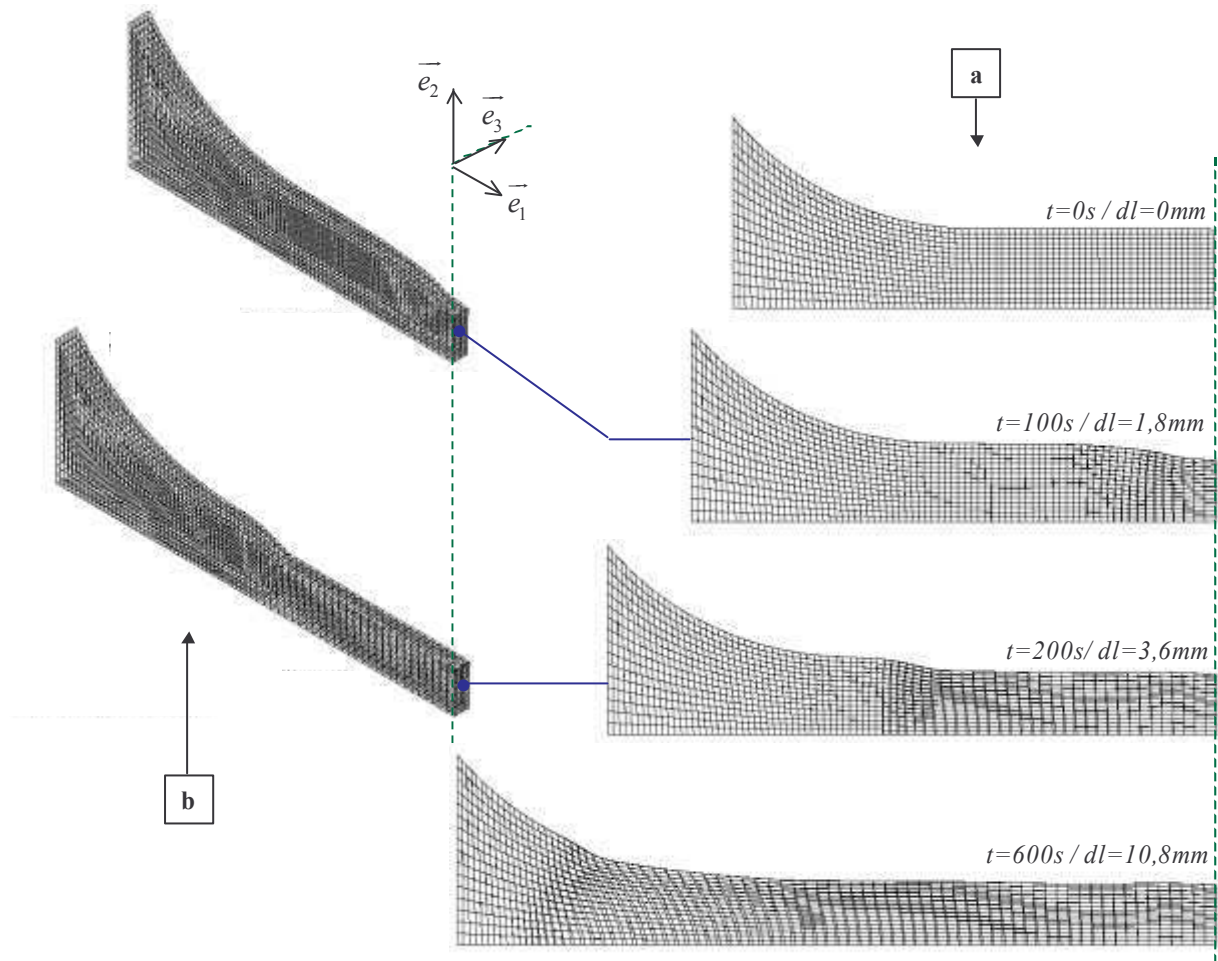
**Figure V - 7** : profil contrainte nominale – déformation nominale en traction du PC-BPA en traction ( $\dot{\epsilon}_0 \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )  
points : expérience ligne : simulation

La **Figure V - 7** compare les réponses mesurées et simulées aux deux températures 30°C et 90°C. Les déplacements et niveaux de force avant et après localisation sont correctement reproduits par le modèle. Lorsque la déformation nominale de la traverse dépasse 0.4, les niveaux de force augmentent

aussi bien dans l'expérience que la simulation. La jauge est alors complètement strictionnée. L'instabilité gagne ensuite les congés. L'augmentation de force est consécutive à l'augmentation de la section et à l'effet de triaxialisation accru. Le modèle surestime ce durcissement structural. Expérimentalement, la déformation à l'intérieur de la zone strictionnée évolue du fait des effets cumulés du désenchevêtrement et/ou de la réponse élastique du réseau macromoléculaire et de l'endommagement. Le déplacement imposé se répercute donc dans la déformation de la totalité de l'éprouvette. Au cours de la simulation, la déformation à l'intérieur de la striction répond élastiquement à l'augmentation de force. Le déplacement imposé se répercute alors principalement dans la déformation des extrémités du profil strictionné. Le congé se déforme plus rapidement au cours de la simulation et de fait la force nécessaire est supérieure à la valeur enregistrée expérimentalement.

### **I.3.2. Profil de déformation**

La **Figure V - 8** présente la déformée à différents instants de l'essai de traction. Il reprend l'essai modélisé à 30°C et à vitesse de traverse constante de 1,8mm/min ( $\dot{\epsilon}_0 \approx 10^{-3} s^{-1}$ ). Les rappels en vue perspective isométrique (**Figure V - 8b**) viennent confirmer la tridimensionnalité du phénomène. La striction se développe à partir du défaut géométrique introduit au centre de l'éprouvette et se propage le long de l'éprouvette.

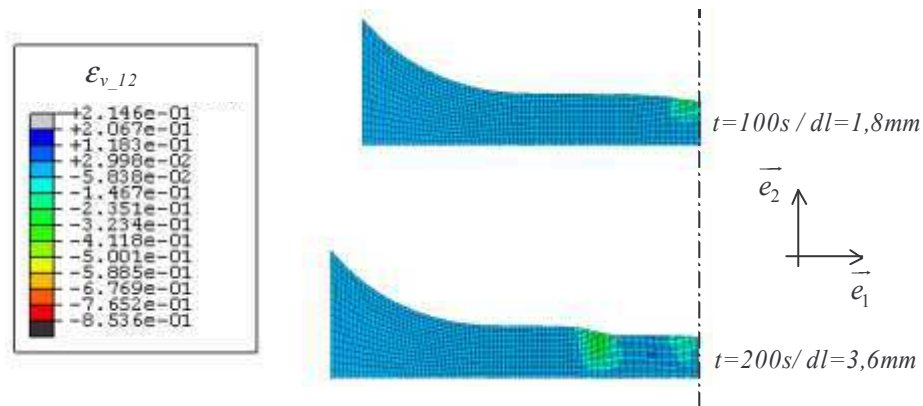


**Figure V - 8** : propagation de la striction simulée ( $T=30^{\circ}\text{C}$  et  $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )  
présentation du maillage à différents instants : [a]- vue de face [b]- perspective isométrique

Sa propagation dépend du durcissement intrinsèque du matériau associé à la limitation de l'extensibilité du réseau moléculaire. La force nécessaire pour poursuivre le développement de la déformation à l'intérieur de la striction devient supérieure à celle nécessaire pour déformer les zones frontières. [VAN MELICK 2003] décrit les nombreux scénarios envisageables. Un défaut a permis de localiser la contrainte, et de franchir, localement le maximum de contrainte. Un adoucissement prononcé entraîne une chute de la force. De fait, le niveau de contrainte chute en dehors de la zone de striction et le franchissement du maximum de contrainte dans les autres endroits de l'éprouvette est retardé. Le durcissement progressif va permettre de développer la déformation aux frontières de la zone strictionnée, là où la variation locale de la section garantit la concentration de la contrainte. Sans un durcissement suffisamment important, la déformation ne cesserait de croître sans autoriser une propagation le long de la surface utile. Par contre, si la rupture n'est pas assez subite, le développement d'un profil marqué de striction est compromis. La limite d'extensibilité utilisée dans ce travail de thèse entraîne le durcissement sévère du matériau dès le franchissement d'une valeur seuil permettant de fait au profil striction de saturer et de se propager le long de l'éprouvette.



La **Figure V - 9** propose une cartographie de la composante de déformation vraie par cisaillement  $\varepsilon_{v\_12}$  à deux instants de l'essai.



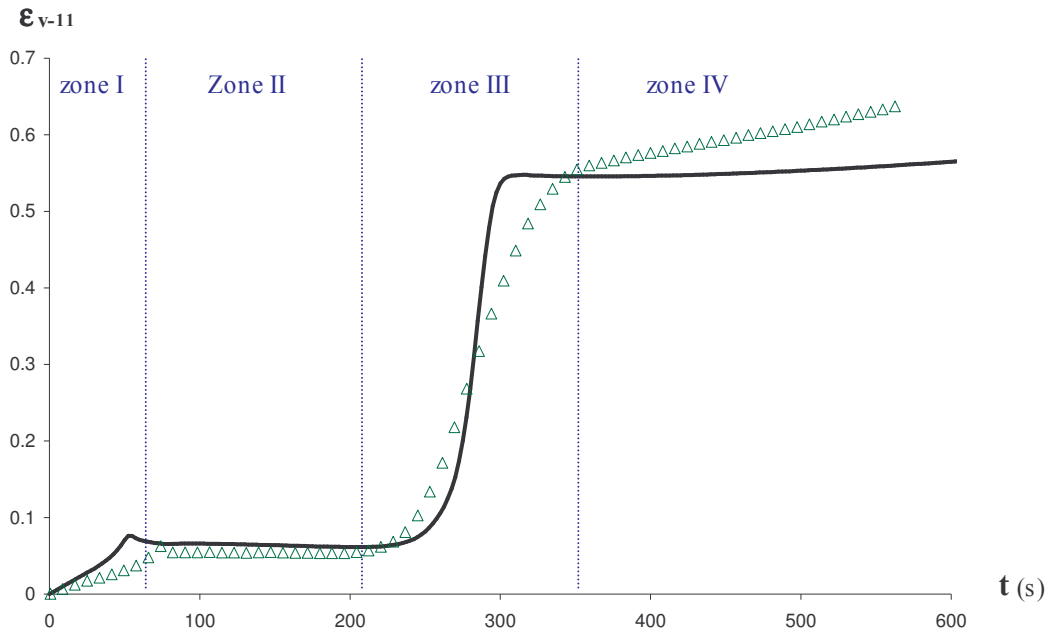
**Figure V - 9** : cartographie de la composante de déformation vraie de cisaillement  $\varepsilon_{v\_12}$  à différents instants ( $T=30^{\circ}C$  et  $\dot{\varepsilon}_0 = 10^{-3} s^{-1}$ )

Les simulations rendent bien compte de la localisation de cette composante de déformation vraie au niveau du coude de la striction lors de sa propagation. Ce résultat est en accord avec les cartographies expérimentales données par Parsons [PARSONS 2004].

La suite de l'étude de la déformée propose une confrontation avec les mesures vidéométriques expérimentales. Aussi les interprétations s'appuient sur la décomposition de la courbe proposée précédemment (**Figure V - 1**), et la distinction de quatre zones.

La **Figure V - 10** confronte les profils temporels mesurés et simulés de la composante de déformation vraie longitudinale pour la température  $30^{\circ}C$ . Les zones sont ici rappelées en bleu.

Expérimentalement, l'instant où la striction gagne la zone de mesure n'est pas maîtrisé. Aussi, de manière à favoriser la lecture des figures suivantes, l'élément fini référence utilisé pour récupérer les composantes de déformation est choisi de telle sorte que le décalage temporel soit équivalent avec la mesure expérimentale. On retrouve des valeurs cohérentes de la déformation en dehors et à l'intérieur de la zone strictionnée. On note toutefois les différences suivantes :

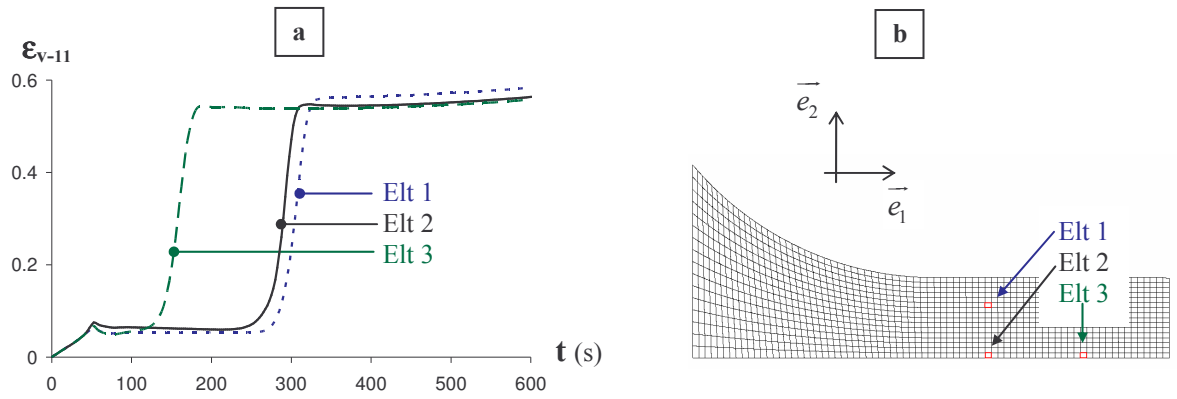


**Figure V - 10** : évolution temporelle de la déformation longitudinale vraie ( $T=30^{\circ}C$  et  $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-3} s^{-1}$ )  
 (—) simulation ( $\triangle$ ) expérience

- Le décalage temporel de la déformation maximum  $\epsilon_y$  précédant le phénomène de localisation (zone I) semble être associé à la déformation de la machine. En effet, les vitesses de traverse imposées expérimentalement et simulées sont les mêmes. Aussi, le retard expérimental confirme qu'une partie du déplacement de la traverse est encaissée par la déformabilité non infinie du système de mors et mal retranscrit malgré les précautions et corrections appliquées (cf. **chapitre II-1.2.2.2**).
- La transition manifestant que le profil de striction gagne la zone de mesure (zone III) est moins marquée expérimentalement. En effet, la simulation fournit une valeur ponctuelle de la déformation alors que la mesure donne une indication moyenne sur l'étendue de la zone de mesure pendant qu'elle est traversée par le front de striction.
- La valeur calculée dans le profil de striction est quasiment constante contrairement à la mesure expérimentale. Cette observation est la conséquence directe du désenchevêtrement qui n'est pas pris en compte dans la modélisation.

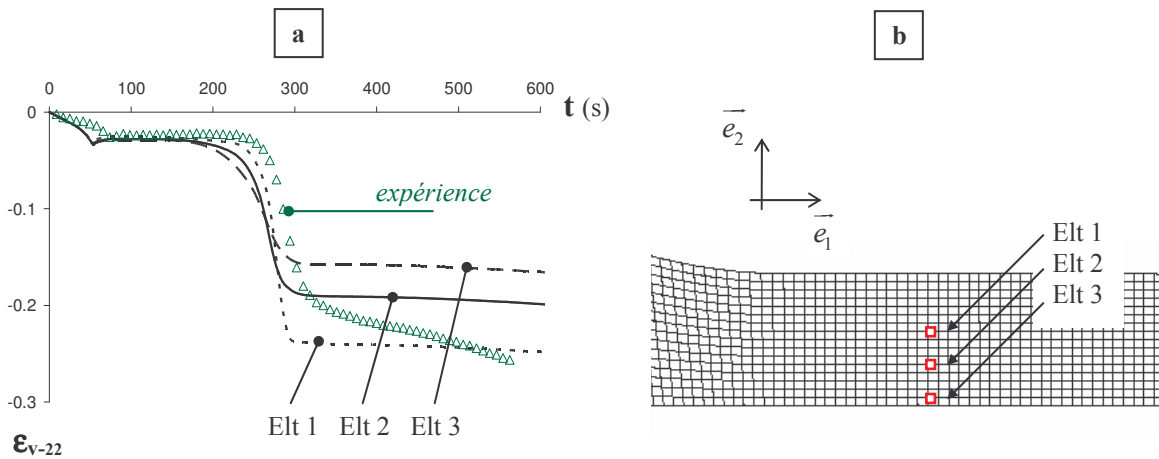
L'influence de la position sur la jauge utile de la composante longitudinale de déformation vraie  $\epsilon_{v-11}$  est étudiée et présentée **Figure V - 11**.

Les combinaisons {elt1-elt2} {elt2-elt3} permettent de contrôler, respectivement, l'influence de la position longitudinale et transverse. Le décalage temporel observé entre les éléments 2 et 3 reflète le temps mis par le phénomène de striction pour parcourir la distance séparant les éléments étudiés. Finalement, les valeurs plateaux (zone II et zone IV) sont sensiblement les mêmes et confirment la quasi-homogénéité de la composante longitudinale de la déformation vraie en dehors et à l'intérieur de la striction.



**Figure V - 11 :** influence de la position sur la jauge sur la déformation vraie longitudinale  
 [a]- évolution temporelle [b]- position des éléments étudiés dans la structure ( $t=0s$ )

Enfin, L'influence de la position relative par rapport à la ligne moyenne sur la composante transverse de déformation vraie  $\epsilon_{v-22}$  est proposée **Figure V - 12**.



**Figure V - 12 :** influence de la position transverse sur la déformation vraie transverse  
 [a]- évolution temporelle [b]- position des éléments étudiés dans la structure ( $t=0s$ )

La valeur est d'autant plus faible que la zone évaluée est proche du centre de l'éprouvette ( $e_2=0$ ). Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales de Parsons [PARSONS 2004]. La valeur expérimentale est également reportée. Parce qu'elle correspond à une valeur moyennée (entre les deux marqueurs), elle est juste proposée pour confirmer l'ordre de grandeur à l'intérieur de la striction. Elle certifie par ailleurs la cohérence de la valeur obtenue en dehors de la zone strictionnée (zoneII). Dans cette configuration, la déformation transverse est constante, indépendante de la position transversale relative.

#### I.4. Conclusion sur l'essai de traction uniaxiale

L'étude expérimentale du profil de striction a permis de caractériser la limite d'extensibilité introduite dans le **chapitreIV-I.3**. Celle-ci est liée à la composante élongationnelle de déformation

dans la striction et est mesurée expérimentalement via un système vidéométrique. Elle complète la description du durcissement du matériau régissant son comportement aux grandes déformations.

La loi de comportement implémentée nous a permis de reproduire l'amorçage et la propagation d'un profil de striction à différentes températures dans une éprouvette haltère. De même, les réponses globales et des spécificités locales de déformation ont été prédites de manière très satisfaisante par les simulations. Une étude précise du développement de bandes de cisaillement aurait nécessité des mesures extensométriques à haute résolution et des maillages beaucoup plus fins.

Les spécificités de l'essai de traction sont correctement reproduites par la simulation. Nous allons maintenant nous intéresser à l'essai de compression uniaxiale.

## **II. SIMULATION DE L'ESSAI DE COMPRESSION**

Des essais de compression simple à différentes températures sur des plots de compression sont simulés. Différentes conditions de frottement au niveau des plateaux de compression sont utilisés dans la simulation éléments finis.

### **II.1. Hypothèses de simulation**

#### **II.1.1. Généralité sur la compression : mise en place des simulations**

Le test de compression simple est couramment utilisé pour étudier le comportement des polymères amorphes aux grandes déformations. Il est facile à mettre en œuvre et la localisation de la déformation est moins marquée que dans le cas d'essais de traction. Pour ce faire, le contact entre les faces du plot de compression et les plateaux doit garantir le minimum de frottement possible. L'utilisation de solution lubrifiante est employée à cet effet [SAAD-GOUDIER 2005; VAN BREEMEN 2005]. Mais comme relevé dans l'**annexe3**, la réalisation de cet état de déformation homogène n'est jamais assurée, et les conditions de frottement jamais complètement maîtrisées. L'essai est donc compris entre les deux cas extrêmes de glissement et adhérence parfaits.

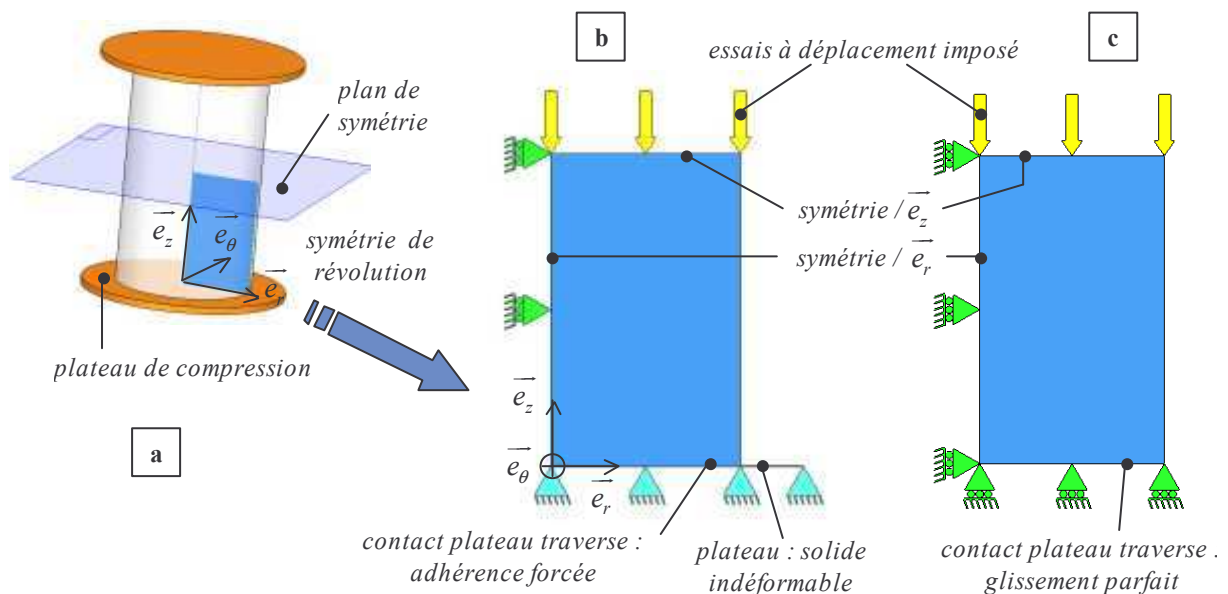
Dans le cas du polycarbonate, la possibilité d'aboutir à un état de déformation homogène est d'autant plus critique. En effet, son état vieilli responsable d'un crochet de contrainte prononcé, favorise le développement de l'instabilité de localisation de la déformation. De fait, les écarts observés entre les essais lubrifiés ou non sont faibles. Les légères imperfections de réalisation (écart au parallélisme des plateaux, des surfaces du plot, état de surface) sont autant de raisons qui, cumulées à cette spécificité comportementale intrinsèque, provoquent l'hétérogénéité du champ de déformation pour les grandes déformations, réduisant l'influence relative des conditions de frottement.

Les géométries et hypothèses retenues pour la simulation des adhérence complète et glissement parfait sont exposées dans la prochaine partie.

### II.1.2. Géométrie du modèle

Les particularités des deux modèles éléments finis extraits à partir de la géométrie complète sont représentées **Figure V - 13a,b&c**. Ils sont conçus depuis le module graphique d'ABAQUS [ABAQUS 2]. Le problème présente une symétrie de révolution et une symétrie par rapport au plan médian. De ce fait, un modèle utilisant des éléments axisymétriques nécessite le maillage d'une demi section méridienne. Les essais réalisés à vitesse de déplacement de traverse constante sont simulés en imposant un déplacement du plan médian. Cette sollicitation est représentée par les flèches jaunes sur la figure. Du fait du plan de symétrie, le plan médian reste horizontal tout au long de l'essai. Les conditions aux limites sont schématisées au moyen des symboles normalisés :

- Pour l'adhérence complète (**Figure V - 13b**), la traverse est représentée par une surface rigide. L'adhérence parfaite est rendue par un encastrement à l'extrémité du plot. La surface d'appui et la surface latérale sont susceptibles de rentrer en contact.
- Pour le glissement parfait (**Figure V - 13c**), la surface supposée en contact avec le plateau de compression est libre de se déplacer librement sur la surface d'appui.



**Figure V - 13** : simulation de l'essai de compression simple  
 [a]- géométrie réelle et repère associé  
 simplifications géométriques et schématisation des conditions aux limites et conditions de chargement  
 [b]-adhérence parfaite [c]- glissement parfait

Le maillage et ses particularités de construction sont représentés **Figure V - 14** [WEBER 1990]. 1184 tores à section quadrangulaire axisymétriques linéaires CAX4I sont utilisés pour mailler le corps de l'éprouvette. 602 tores à section triangulaire CAX3, plus adaptés pour supporter des effets de distorsion servent au maillage de la zone à proximité du contact de la traverse. Cette dernière est discrétisée à l'aide d'un élément rigide axisymétrique linéique à 2 noeuds (RAX2). La condition de

contact « ROUGH » est imposée à l'ensemble des noeuds de l'éprouvette susceptibles d'interférer avec la traverse. Elle concerne ceux de la surface latérale. Une fois le contact réalisé avec la traverse, le noeud associé à cette condition de contact devient encastré.

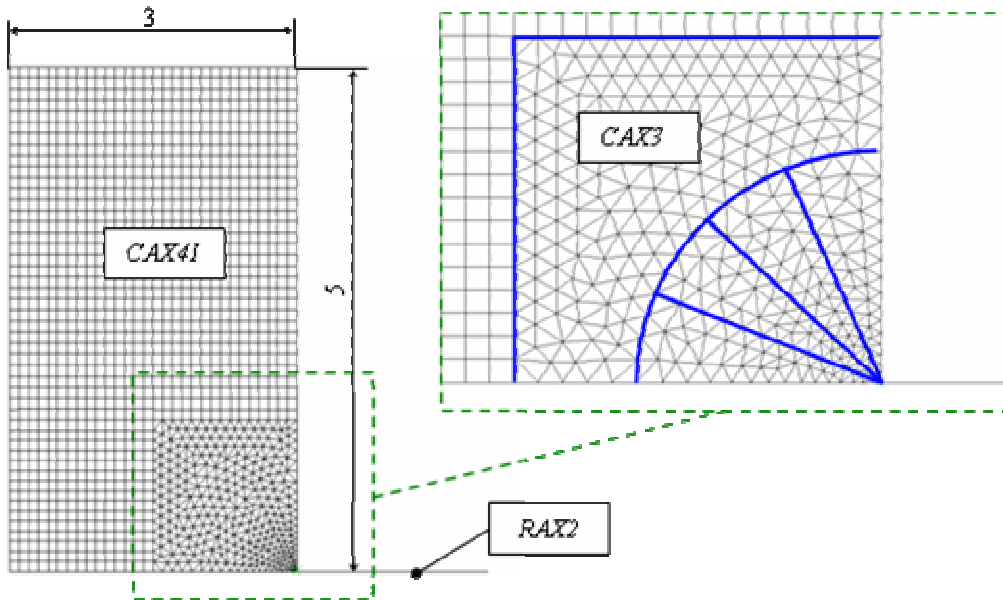
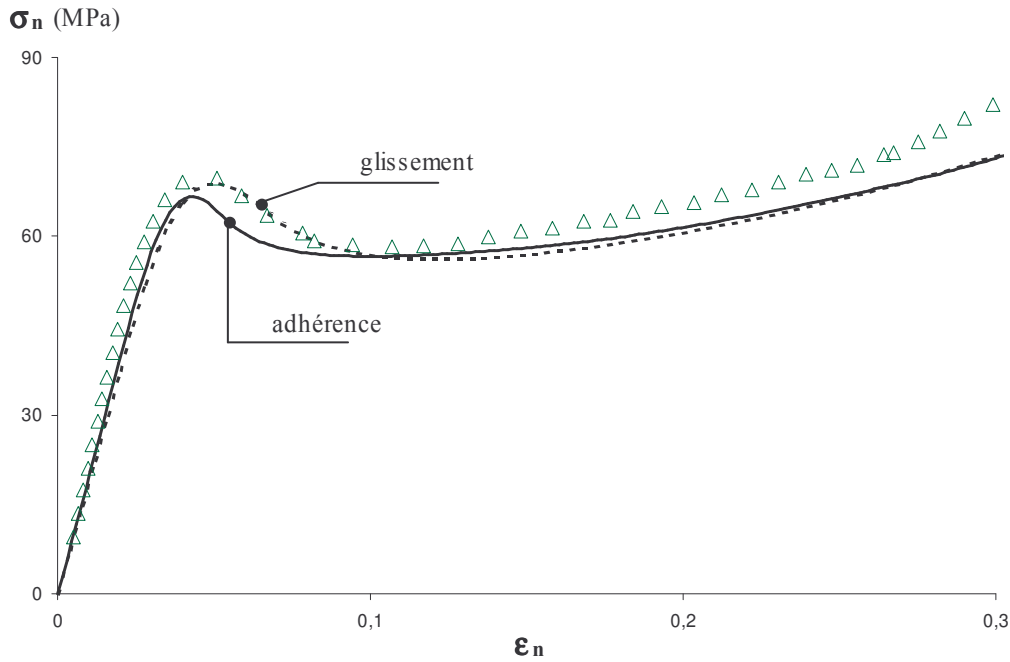


Figure V - 14 : maillage appliqué à l'essai de compression

## II.2. Réponse mécanique

Dans un premier temps, on compare à la Figure V - 15 les résultats des simulations avec et sans frottement avec ceux d'un essai de compression à 65°C. Ils sont présentés sous la forme contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Ces expressions nominales fournissent une forme adimensionnée des valeurs des force et déplacement imposés à l'ensemble de la structure. La contrainte nominale étant calculée comme le rapport de la résultante des forces nodales dans la direction axiale sur l'aire de la section initiale du plot.

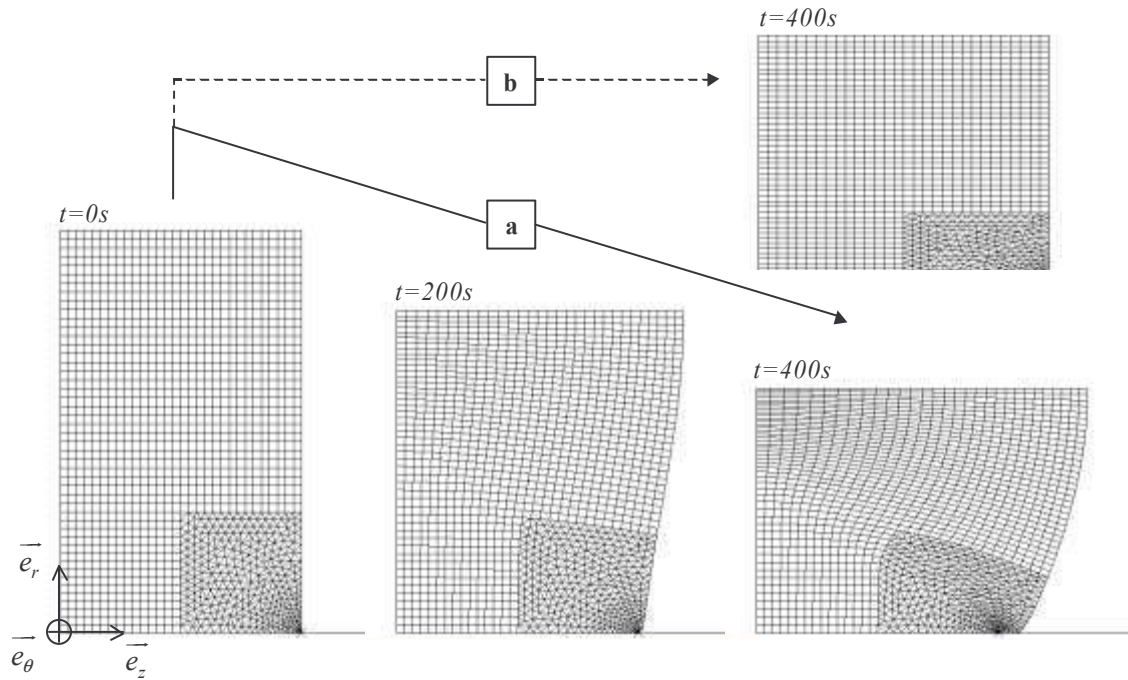
La réponse globale est cohérente jusqu'à des valeurs de déformation nominale proches de 30%. Il est à noter que la prévision du maximum de force de la structure complète simulée avec glissement parfait se superpose avec la courbe expérimentale. Ce résultat n'est qu'une conséquence immédiate des hypothèses posées pour évaluer le jeu de paramètres qui supposaient des champs de contrainte et déformation uniformes. L'influence de l'extensibilité finie n'est pas prise en compte pour le moment. Le profil uniaxial de la loi utilisée est représenté Figure V - 4.



**Figure V - 15** : essais de compression uniaxiale du PC-BPA à 65° et  $\dot{\epsilon}_0 = 1.10^{-3} s^{-1}$   
influence des conditions aux limites

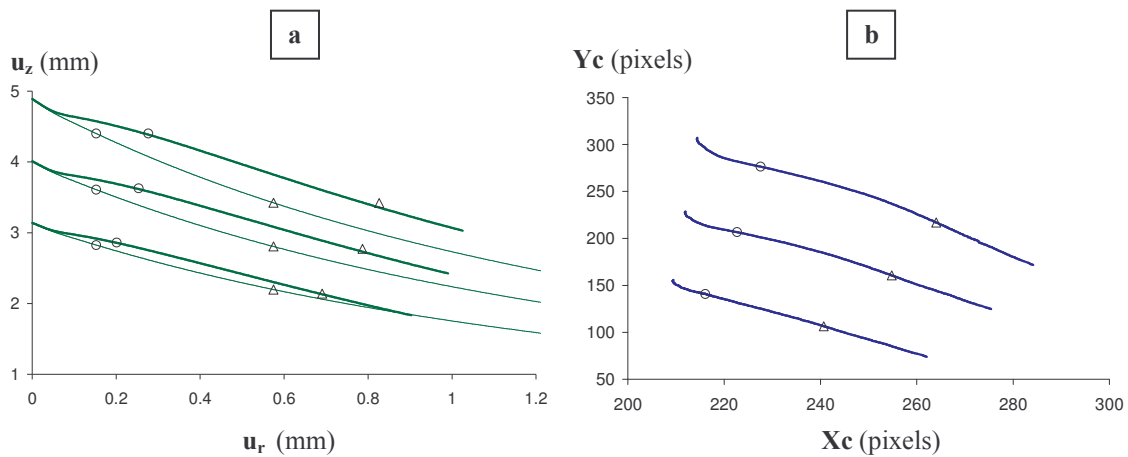
Le franchissement du maximum de force manifeste l'influence des conditions aux limites utilisées. La condition d'adhérence parfaite provoque une localisation anticipée, qui du point de vue de la réponse globale de la structure, accélère la chute de force. Celle-ci est plus rapide mais d'intensité équivalente à la simulation effectuée avec un glissement complet. L'interprétation aux grandes déformations est beaucoup plus délicate dans la mesure où la condition d'extensibilité finie, responsable du durcissement n'est pas prise en compte.

La déformée présente quant à elle des différences notables entre les 2 cas extrêmes. Elle est proposée **Figure V - 16a&b**. La condition de glissement parfait génère, sans surprise, un état de déformation homogène dans toute l'éprouvette (**Figure V - 16b**). L'adhérence totale conduit à un profil de déformation tonneau, beaucoup plus conforme aux observations expérimentales, comme le confirment le suivi de points matériels. Toutefois, une certaine sensibilité des résultats au maillage utilisé n'est pas exclue. Elle résulterait du changement de densité et de type d'éléments.



**Figure V - 16 :** déformées observées pour les deux conditions simulées en compression uniaxiale [a]- adhérence complète [b]- glissement parfait

Les trajectoires calculées pour trois points de la génératrice sont présentés **Figure V - 17** en regard des trajectoires de 3 marqueurs positionnés de manière équivalente. Expérimentalement, la position absolue des marqueurs sur le plot n'est pas parfaitement connue. On peut néanmoins effectuer une conversion grossière en considérant que les marqueurs sont apposés tous les millimètres. Le pixel représente donc environ 0.01mm. Quoi qu'il en soit, les trajectoires mesurées et calculées dans le cas de l'adhérence parfaite présentent une grande similitude.



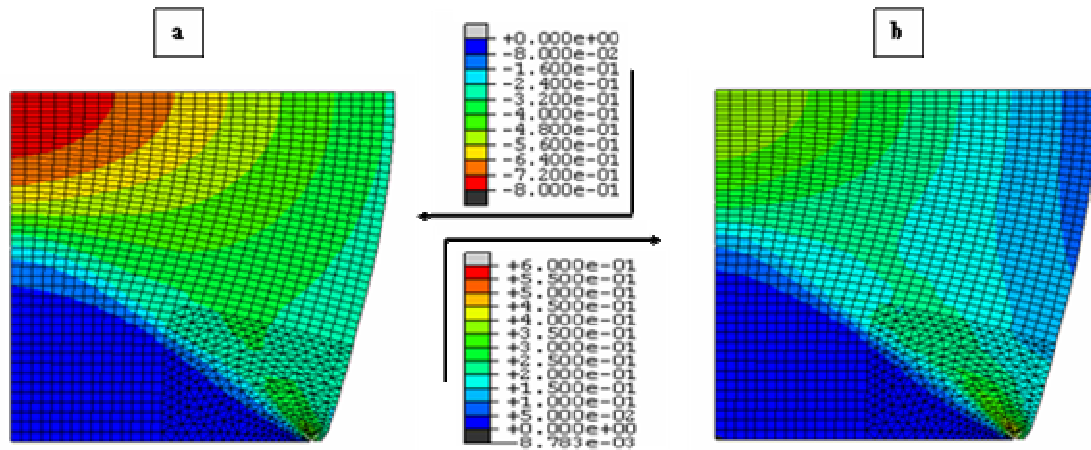
**Figure V - 17 :** trajectoires de points matériels.

[a]-profils simulés : (—) adhérence (---) glissement [b]- profils expérimentaux (100 pixels  $\approx$  1mm) (O) position à  $t=100s$  ( $\Delta$ ) position à  $t=300s$

Les cartographies des composantes axiale et radiale de déformation figurées à l'instant  $t=300s$  illustrent l'hétérogénéité du champ de déformation. On retrouve une zone de localisation au centre du



plot au niveau du plan médian de même qu'une direction privilégiée de glissement de la matière. Celle-ci est inclinée par rapport à l'axe longitudinal et confirme le développement de la déformation par cisaillement. Au dessus de cette bande de glissement, inclinée par rapport à la génératrice du plot, la matière s'étale sur la traverse. En dessous, la déformation est quasiment homogène et faible. En s'appuyant sur une évaluation de la déformation à partir du seul déplacement des plateaux de compression, les déformations vraie longitudinales et radiales retrouvées à  $t=300s$  valent :  $-0.356$  et  $0.178$ . Localement, les valeurs obtenues dans la partie centrale sont plus de deux fois supérieures.



**Figure V - 18** : cartographie des déformations relevées à  $t=300S$  pour un essai de compression simple simulé en considérant l'adhérence parfaite.

[a]- composante radiale  $\epsilon_{rr}$  [b]- composante longitudinale  $\epsilon_{zz}$

Finalement, les profils de contrainte nominale-déformation nominale simulés et mesurés expérimentalement pour les trois températures  $30^{\circ}C$ ,  $65^{\circ}C$  et  $100^{\circ}C$  sont confrontés **Figure V - 19**. La condition d'adhérence complète est utilisée lors des simulations dans la mesure où elle permet de retrouver qualitativement la déformation de type tonneau observée expérimentalement. La vitesse de traverse imposée coïncide avec une vitesse de déformation initiale de  $1.10^{-3} s^{-1}$ . Au vu des résultats de simulation obtenus au chapitre 3, les profils obtenus ne sont pas surprenants et reproduisent de manière convaincante les expériences jusqu'à 30% de déformation longitudinale. Le profil du maximum de force simulé est, consécutivement aux conditions aux limites utilisées, anticipé. Pour une déformation nominale supérieure à 30%, le durcissement mesuré n'est pas rendu par la simulation, justifiant l'importance de la prise en compte de l'extensibilité finie du matériau. Celle-ci est considérée dans le paragraphe qui suit.

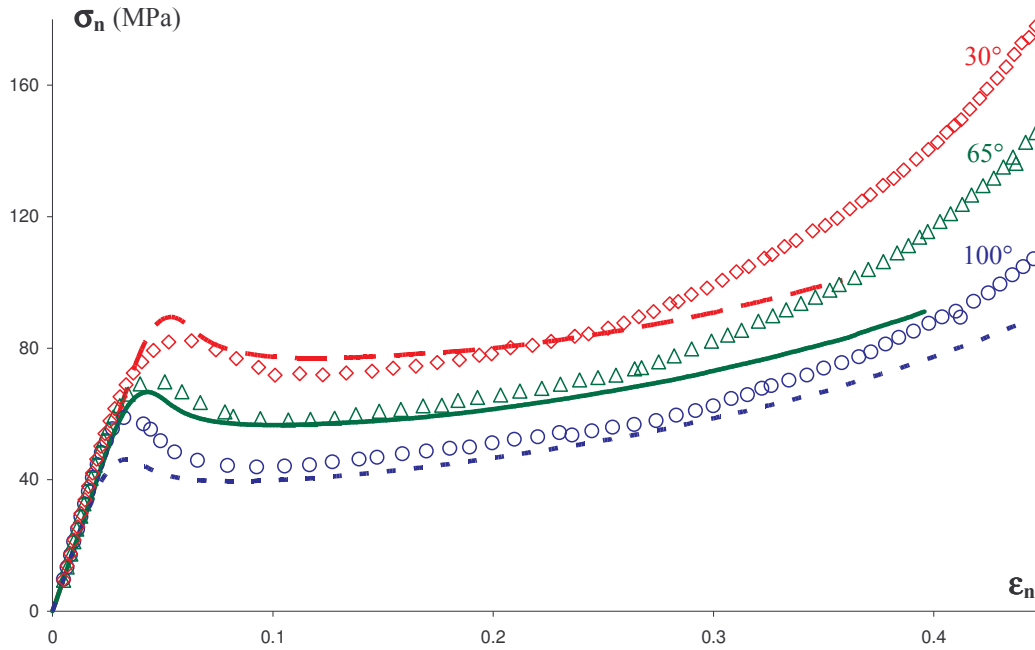


Figure V - 19 : Essais de compression uniaxiale du PC-BPA ( $\dot{\epsilon}_0 = 1.10^{-3} s^{-1}$ )  
Points : expériences ; lignes : simulations

▪ Premiers résultats utilisant le critère associé à l'extensibilité finie

Les résultats des simulations utilisant le critère associé à l'extensibilité finie du matériau sont présentés Figure V - 20. Ils utilisent comme paramètre celui déterminé chapitre V-I.1.2.

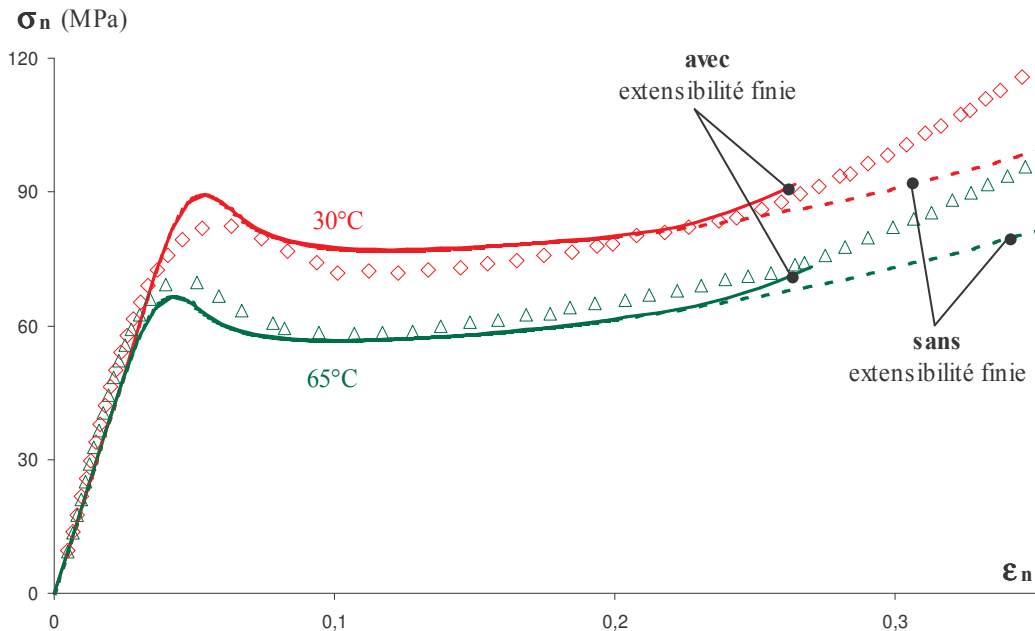


Figure V - 20 : profils contrainte nominale/déformation nominale du PC-BPA en compression : influence de l'extensibilité finie

Les profils obtenus sont confondus aux réponses simulées sans extensibilité jusqu'à un déplacement de traverse qui correspond à une déformation nominale de 0,25. Au delà, l'utilisation d'une extensibilité limitée prévoit une augmentation de la force. La courbure prise par le profil simulé est plus proche de la courbe expérimentale. Il fait état de l'hétérogénéité de la déformation au sein de la structure. En effet, il confirme que pour des déplacements de traverse de l'ordre de 25%, des zones du plot de compression sont déformés à des taux beaucoup plus élevés (de l'ordre de la limite fixée). On illustre ici un durcissement que nous qualifions de structural. Ce résultat montre l'inconvénient d'utiliser la mesure globale pour retranscrire le comportement intrinsèque du matériau en compression lorsque les conditions de réalisation de l'essai sont mal maîtrisées. La simulation n'a pas pu être réalisée au-delà de 30% de déformation nominale du fait d'un arrêt du calcul ABAQUS.

### **II.3. Conclusion sur l'essai de compression**

La simulation des essais de compression a été réalisée en intégrant dans le calcul de la réponse mécanique les conditions de contact avec les traverses du montage. Par souci de simplicité, les deux cas extrêmes que sont glissement et adhérence parfaits ont été simulés. Ils ont permis d'évaluer les perturbations occasionnées par les effets de structure lors d'un essai de compression. Entre autres, la simulation utilisant l'adhérence complète a permis de reproduire la déformation de type tonneau observée expérimentalement. Elle se justifie par la grande capacité pour le polycarbonate de localiser la déformation.

Les conditions de contact ont révélé une faible influence sur la réponse globale figurée en termes de force déplacement (c'est-à-dire contrainte et déformation nominales). Par contre, les cartographies des profils de déformation manifestent des hétérogénéités significatives. L'utilisation ou non de l'extensibilité finie démontre le rôle essentiel du durcissement dans le phénomène de stabilisation et/ou propagation de la déformation aux fortes déformations. Les premiers résultats proposés sont encourageants et rendent compte du durcissement structural observé dès 25% de déformation.

Même si la simulation d'adhérence parfaite ne correspond pas exactement à la réalité expérimentale, elle est dans le cas du polycarbonate plus appropriée que la condition de glissement parfait. Elle a permis en effet d'illustrer les perturbations occasionnées par tout écart au glissement parfait sur l'approximation du comportement intrinsèque. Le phénomène de localisation est anticipé. La déformation maximum lorsque moyennée à partir des mesures globales de déplacement des plateaux de compression est sous-évaluée. L'effet est inverse dans le cas du calcul de la valeur de la contrainte plateau. Cette dernière est sous-évaluée car le rayon moyen est inférieur au rayon au niveau du plan médian. Finalement, il est la cause d'un durcissement structural.

Concernant les essais utilisés pour caractériser le comportement du matériau au passage du maximum de contrainte, les simulations réalisées montrent que l'utilisation de l'essai de compression est discutable quand utilisé en analyse directe et appliqué à des matériaux qui intrinsèquement favorisent

la localisation de la déformation. Les mesures locales expérimentales montrent en effet que les conditions de frottement restent trop souvent mal maîtrisées (voir annexe3).

Dans le prochain chapitre nous nous intéresserons à la simulation de l'essai de torsion simple sur les éprouvettes diabolos.

### III. SIMULATION DE L'ESSAI DE TORSION

Contrairement aux tests de compression et traction étudiés précédemment, l'essai de torsion est moins usité, parce que plus compliqué à réaliser et exploiter [WU 1993] [VAN DER GIESSEN 1991]. Dans ce travail de thèse, il a nécessité la réalisation de profils d'éprouvette particuliers et d'un jeu de mors associé. Le profil utilisé (section variable) justifie à lui seul la nécessité d'intégrer la dimension spatiale. En effet, il a été réalisé en vue de provoquer la localisation de la concentration de contrainte dans une zone non influencée par les conditions d'amarrage de l'éprouvette.

Aussi, dans le présent chapitre et de manière analogue à la partie consacrée à l'étude du test de traction, des essais de torsion à différentes températures vont être simulés, en intégrant toutes les particularités expérimentales. Les résultats traités distingueront ici encore, analyse globale et locale.

#### III.1. Géométrie et hypothèses de simulation

La géométrie du modèle éléments finis extrait à partir de la géométrie complète de l'éprouvette testée est représentée Figure V - 21.

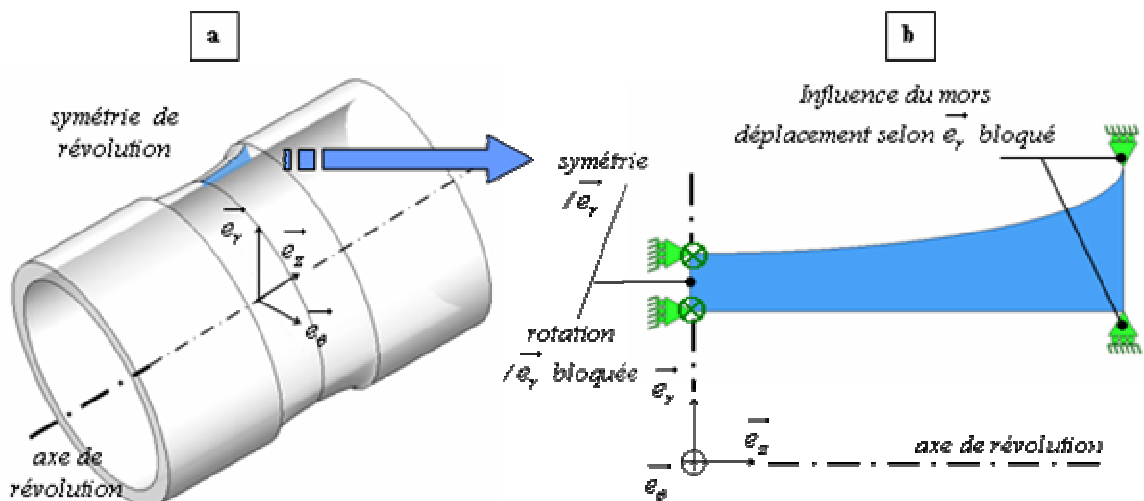


Figure V - 21 : simulation de l'essai de torsion simple  
 [a]- géométrie réelle et repère associé  
 [b]- simplifications géométriques et schématisation des conditions aux limites

La symétrie de révolution du problème autorise une simplification bidimensionnelle. Une demi section méridienne est maillée du fait de la symétrie par rapport au plan médian de la surface. Les

rotations selon  $e_\theta$  et les translations selon  $e_z$  de la surface médiane sont interdites pour assurer les conditions de symétrie. La prise du mors est modélisée en interdisant le déplacement radial (selon  $e_r$ ) de la surface d'affleurement des mors (d'épaisseur maximum). La torsion simple est réalisée à vitesse de rotation constante et à force longitudinale nulle. L'extrémité mobile est entraînée en rotation et libre de se déplacer selon  $e_z$ .

Le maillage utilisé est reproduit **Figure V - 22**. 500 tores à section quadrangulaire linéaires autorisant la torsion CGAX4 sont utilisés pour mailler le corps de l'éprouvette. 180 tores à section triangulaire CGAX3 complètent le maillage au niveau de l'extrémité en contact avec le mors.

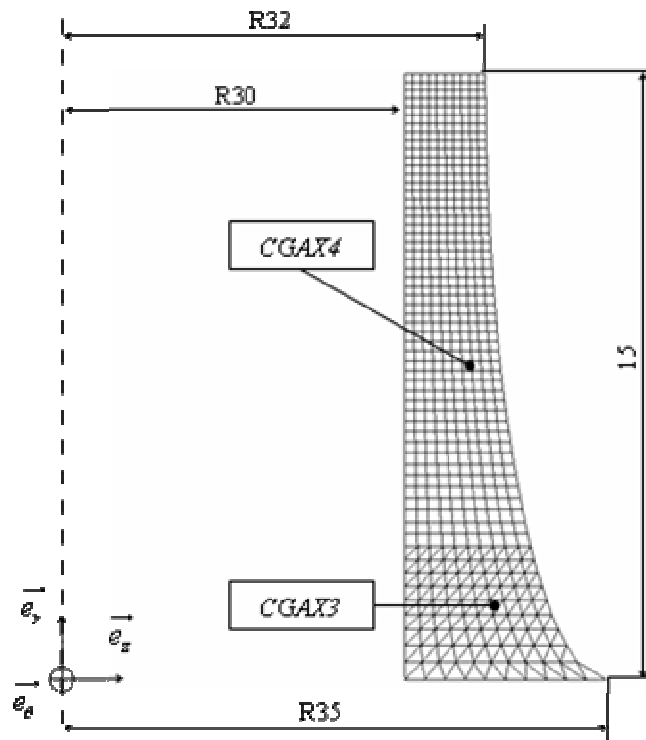


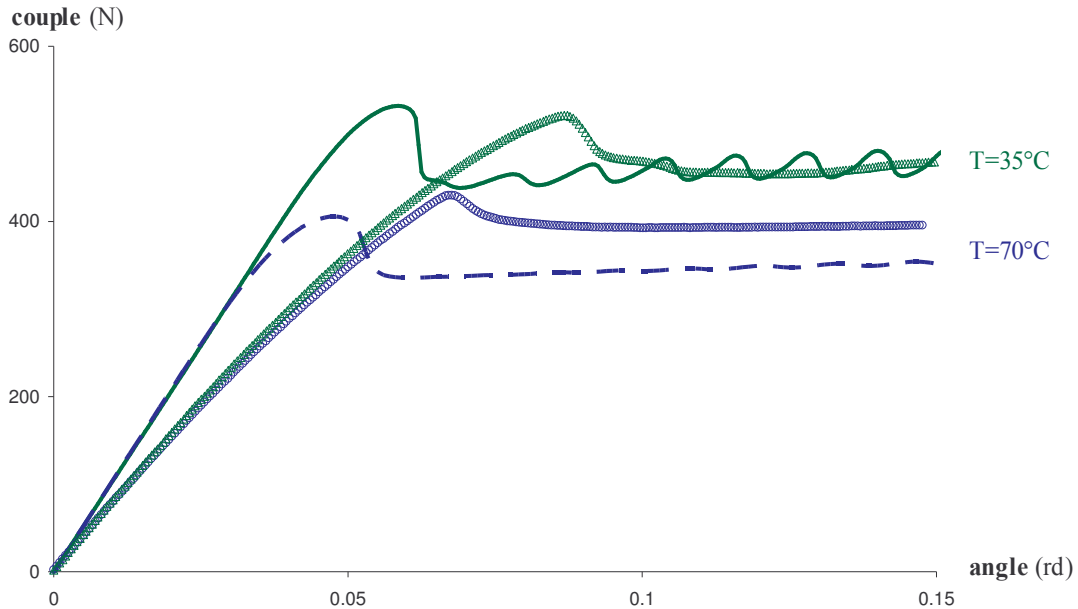
Figure V - 22 : maillage appliqué à l'essai de torsion simple

### III.2. Réponse mécanique

Les essais ont été conduits aux deux températures de 35°C et 70°C, à la vitesse de rotation de 0.0297 °.s<sup>-1</sup>. Au même titre qu'un test de traction, le développement d'une striction se manifeste dès le franchissement du maximum de contrainte. Nous distinguons du fait de ce phénomène de localisation macroscopique les réponses globale et locale.

### III.2.1. réponse globale

. La confrontation modèle-expérience de la réponse globale de la structure est reproduite au moyen des courbes couple-angle de torsion. Elle est proposée **Figure V - 23**.



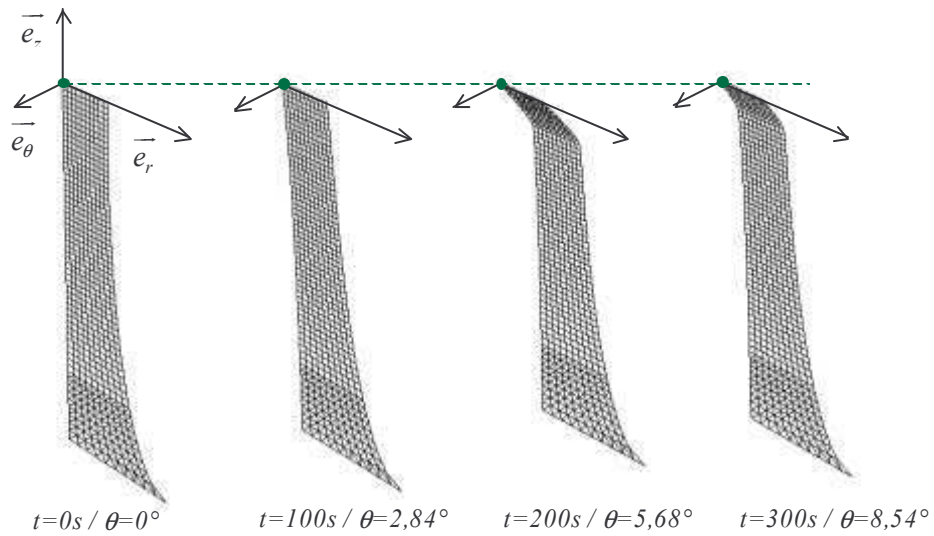
**Figure V - 23** : profil couple – angle de torsion du PC-BPA ( $\dot{\epsilon}_0 \approx 5.10^4 s^{-1}$ )

Les valeurs des couple maximum et amplitude de la chute relative au franchissement du maximum de contrainte sont correctement reproduites par le modèle. Par contre l'angle de torsion est sous évalué. L'angle simulé associé à l'amorçage de la striction est inférieur à la valeur mesurée expérimentalement. Les raisons de ce décalage ne sont pas clairement établies.

Expérimentalement, des calculs élastiques intégrant la géométrie du jeu de mors ont permis d'exclure l'influence de la rigidité du montage. Par contre, l'hypothèse d'un glissement à l'intérieur des mors entraînerait la surévaluation de la mesure de l'angle à l'origine de l'écart observé. Les tests de reproductibilité présentés en **annexe5** ne semblent pourtant pas confirmer cette hypothèse. On peut également évoquer la géométrie des éprouvettes testées. La complexité exigée ne nous a pas permis de mesurer précisément le profil elliptique et nous forcent à soulever cette éventualité.

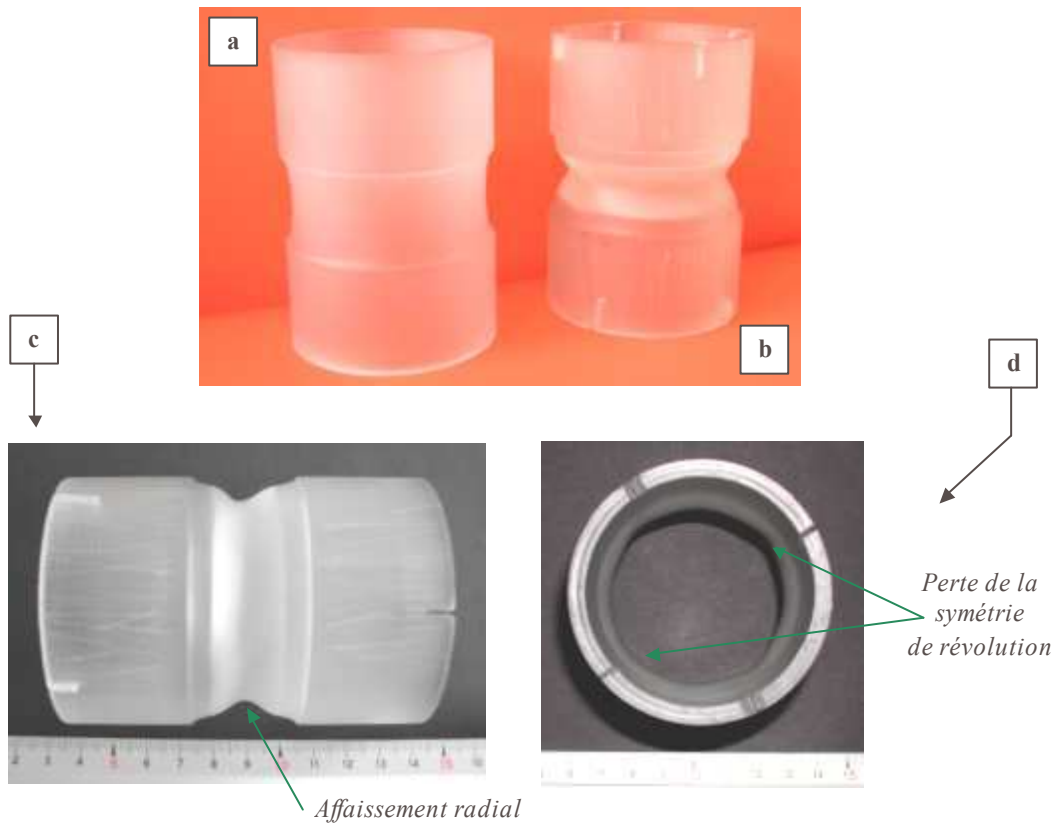
Enfin, les oscillations observées au delà du franchissement du maximum de force sont dues à une instabilité numérique qui n'a pu être résolue au cours de ce travail de recherche. Elle nous semble néanmoins être du second ordre.

La déformée simulée de l'éprouvette est représentée **Figure V - 24**. Elle est proposée en vue perspective. La chute du couple coïncide avec le développement d'une zone de striction. Elle est naturellement amorcée dans la partie centrale de l'éprouvette d'épaisseur minimale.



**Figure V - 24** : propagation de la striction simulée au cours de la torsion ( $T=70^{\circ}\text{C}$   $\omega_0=0,0287^{\circ}.\text{s}^{-1}$ ).  
Déformée du plan méridien à différents instants en vue perspective

Les clichés de la **Figure V - 25a&b** montrent les profils des éprouvettes de torsion au début et en fin d'essai.



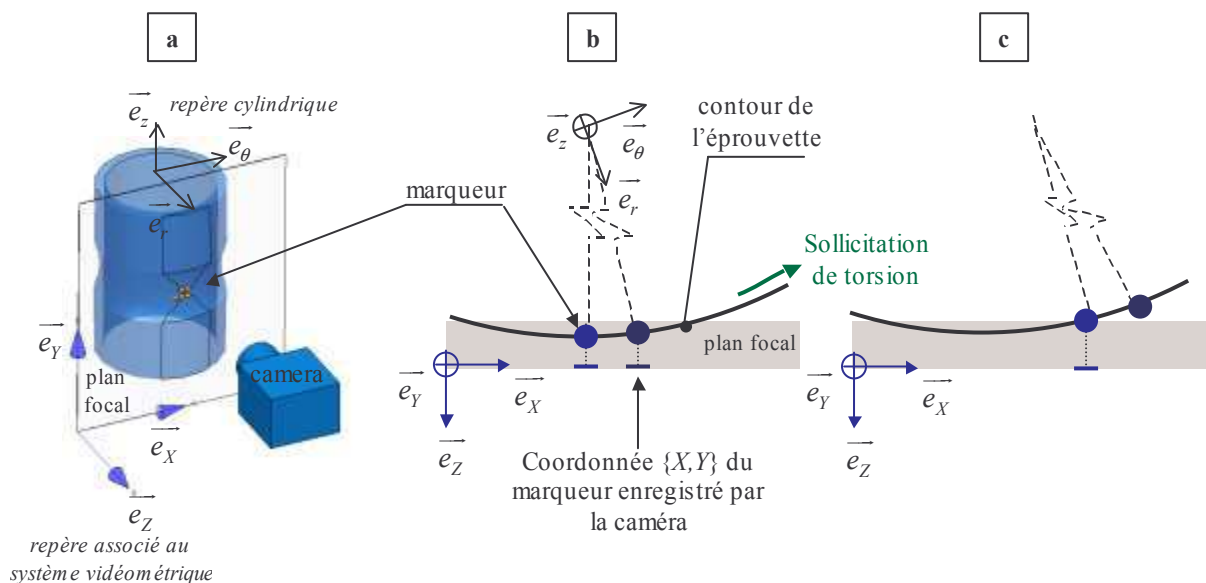
**Figure V - 25** : éprouvettes de torsion  
vue perspective : [a]- avant d'être testée [b]- à la fin de l'essai  
orientation privilégiée : [c]- selon la génératrice [d]- perpendiculairement à la génératrice

On retrouve le profil strictionné. On remarque cependant un affaissement radial de la structure : l'éprouvette a flambé. Le rapport choisi entre l'épaisseur et le rayon moyen laissait envisager cette issue (cf annexe5). L'éprouvette perd sa symétrie de révolution comme le montrent les **Figure V - 25c&d**.

Intuitivement, le champ de déformation impliqué est tridimensionnel. L'étude locale qui vise à décrire l'état de cette déformation est le propos du prochain chapitre. Aussi, elle nécessite des précautions dans l'évaluation des composantes de déformation locale. Les moyens et limitations du mode opératoire mis en œuvre seront présentés en premier lieu.

### III.2.2. étude locale

Expérimentalement, le système vidéométrique est utilisé pour déterminer la déformation au niveau du plan médian. La disposition des marqueurs est illustrée **Figure V - 26**. Elle permet le calcul des composantes de déformation dans le plan focal repéré  $\{e_x, e_y\}$ . Il ne permet pas de déterminer l'état tridimensionnel de la déformation. Un déplacement radial trop important entraîne les marqueurs en dehors du plan focal. Il peut provenir d'une composante radiale de déformation ou d'une torsion trop importante. La profondeur du champ n'est pas connue et rend impossible la détermination de l'erreur. Aussi, tant que le système d'acquisition enregistre les coordonnées des marqueurs, la variation de la composante perpendiculaire au plan focal sera négligée. Ainsi la composante  $XY$  mesurée est assimilée à la composante  $z\theta$  dans le repère cylindrique. Géométriquement on note que la mesure enregistrée ne rend pas compte de la véritable abscisse curviligne et de fait sous-estime légèrement la valeur réelle.



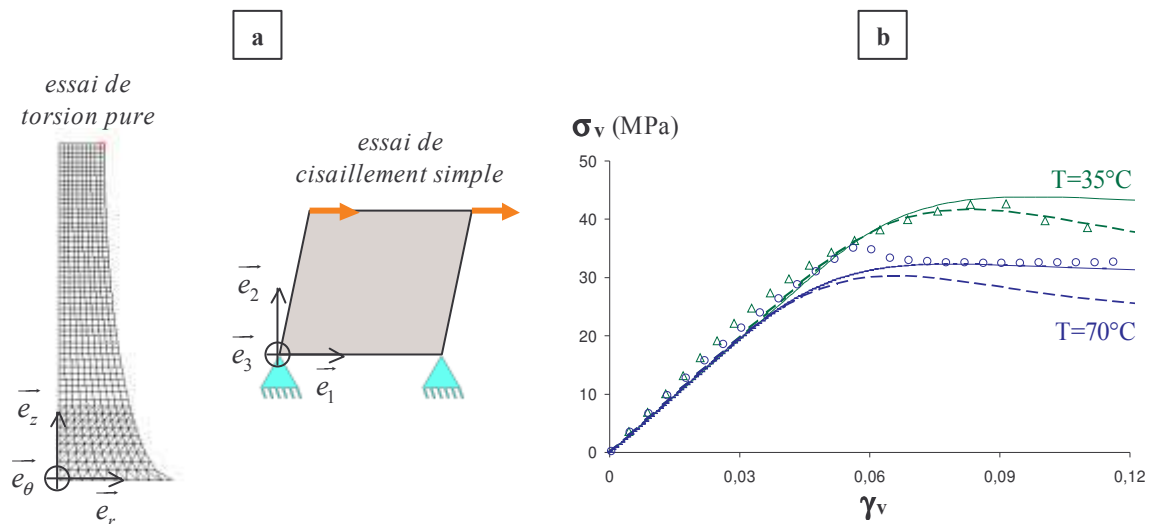
**Figure V - 26 :** mesure de la déformation locale au centre de l'éprouvette de torsion ; utilisation du système vidéométrique [a]- vue d'ensemble vues de dessus [b]- marqueur compris dans la zone de mesure [c]-configuration où l'acquisition est stoppée



Au cours du **chapitre III**, un essai de cisaillement simple a été présenté **Figure III - 13b**. Le suivi vidéométrique des marqueurs disposés dans la région de section minimale a servi à la mesure de la composante de déformation  $\varepsilon_{XY}$ . La vitesse de déformation enregistrée et précédant le maximum de contrainte a ensuite été utilisée pour piloter un essai de cisaillement. L'essai simulé alors revenait à cisailer un unique élément (**Figure V - 27a**).

Les résultats déjà obtenus sont ici repris<sup>i</sup>. Ils sont complétés par le diagramme contrainte vraie déformation vraie d'un élément situé sur le plan médian et au niveau du diamètre. Il est cerclé de rouge sur la **Figure V - 27a**. Les composantes de contrainte  $\sigma_{v,z\theta}$  et de déformation  $\varepsilon_{v,z\theta}$  sont assimilées aux composantes non nulles d'un essai plan de cisaillement pur.

Les courbes contrainte-déformation de ces deux essais simulés et expérimentaux sont tracés **Figure V - 27b**.

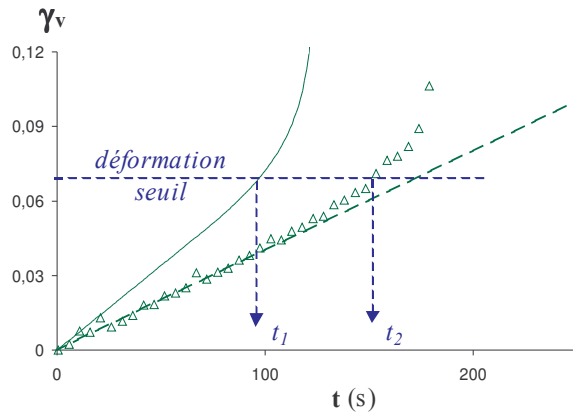


**Figure V - 27** : conditions de sollicitation avant le développement de la striction. Opposition entre les courbes locales de l'essai de torsion avec un essai de cisaillement simple homogène  
 [a]- essais simulés  
 [b]- courbes contrainte vraie – déformation vraie points : expérience  
 trait continu : profil  $\sigma_{v,z\theta}(\gamma_{v,z\theta})$  local en torsion pure trait pointillé : cisaillement pur  $\sigma_{v,12}(\gamma_{v,12})$

Localement les modules sont retranscrits de manière convaincante par la simulation. Ceci confirme l'hypothèse de cisaillement simple émise au cours du **chapitre III-III.2.2**.

Les divergences au sortir du maximum de contrainte ne sont pas interprétables dans la mesure où les deux conditions de simulations divergent totalement. La simulation du cisaillement homogène à déplacement constant imposé n'est plus valide. Cette divergence est illustrée sur le tracé temporel de la composante de déformation. Ces profils de déformation  $\varepsilon_{v,z\theta}$  en fonction du temps sont présentés **Figure V - 28** jusqu'à des temps d'essai où la localisation de la déformation est déjà amorcée.

<sup>i</sup> la déformation de cisaillement tracée est  $\gamma_v=2 \cdot \varepsilon_v$  où  $\varepsilon_v$  est la déformation vraie (Hencky)



**Figure V - 28** : évolution temporelle de la déformation vraie de cisaillement ( $T=35^{\circ}\text{C}$ )  
 ( $\Delta$ ) points expérimentaux (—) profil local lors de l'essai de torsion (- -) cisaillement simple

Dans le cas de l'essai de cisaillement simple, les conditions de simulation ne permettent pas de reproduire l'accélération nette observée expérimentalement et provoquée par la localisation et le développement de la striction. De son côté, le profil local extrait de la simulation de l'essai de torsion manifeste cette accélération notable. Le niveau de déformation simulé précédant la localisation est équivalent à la mesure expérimentale. Néanmoins, la vitesse de déformation obtenue est sensiblement supérieure à la mesure expérimentale. En effet, le niveau de déformation seuil simulé est obtenu pour un temps  $t_1$  inférieur au temps expérimental  $t_2$ . Deux raisons sont à l'origine de cet écart :

La mesure expérimentale de la déformation de cisaillement. Elle est effectuée à partir de marqueurs séparés d'environ 1mm. La valeur est donc moyennée et son évolution ralentie.

Les hypothèses simplificatrices permettant d'assimiler un essai de torsion pur avec un essai de cisaillement simple. Le cisaillement simple fait intervenir une seule composante de contrainte, alors que l'état de contrainte imposé par l'essai de torsion est faiblement triaxial. Dans le modèle tridimensionnel la contrainte d'activation utilisée est l'invariant  $J_2$ . A tout instant, elle est supérieure à la seule composante  $\sigma_{v_{z\theta}}$  qui est la composante d'activation utilisée lors de la simulation du cisaillement simple. Aussi, la déformation simulée lors de l'essai de torsion est précipitée dans le temps.

Les profils temporels expérimentaux complets comprenant le développement de la striction sont tracés **Figure V - 29**. L'évolution de la composante de cisaillement  $y$  est présentée aux deux températures testées. Les profils expérimentaux sont identiques à ceux commentés en traction (voir **Figure V - 1**) à la différence notable que le zone[II] est manquante. En effet, contrairement à l'éprouvette haltère utilisée en traction, la géométrie utilisée permet de commander la concentration de la contrainte. De fait, la mesure locale est réalisée à l'emplacement où la localisation est amorcée. Comme précisé précédemment, la mesure expérimentale utilise des taches disposées sur deux plans perpendiculaires espacés d'environ 1mm et considère la déformation homogène à l'intérieur de la zone de mesure, c'est-à-dire entre les deux plans.

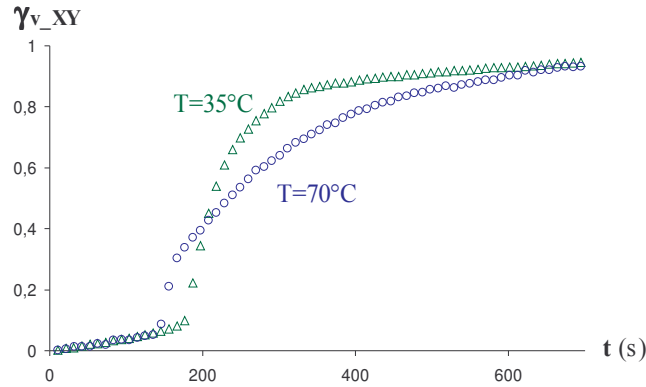


Figure V - 29 : influence de la température sur la composante de déformation vraie de cisaillement

La saturation des composantes de déformation à l'intérieur du profil strictionné est moins marquée qu'en traction. D'une part le mode de sollicitation de torsion/cisaillement favorise le désenchevêtrement du réseau ([TOMITA 1995], [TOMITA 1997]) et d'autre part, la géométrie utilisée implique que la striction ne se développe pas à force constante. De plus, l'influence de la température est plus prononcée. Au même titre que la contrainte, la température favorise l'évolution du réseau.

Les résultats de la simulation sont présentés Figure V - 30 pour la température de  $35^\circ\text{C}$ . En plus de la composante  $\gamma_{v\_z\theta}$  la composante longitudinale  $\epsilon_{v\_zz}$  est représentée. La torsion pure est réalisée à force axiale nulle ce qui introduit une composante de déformation non nulle.

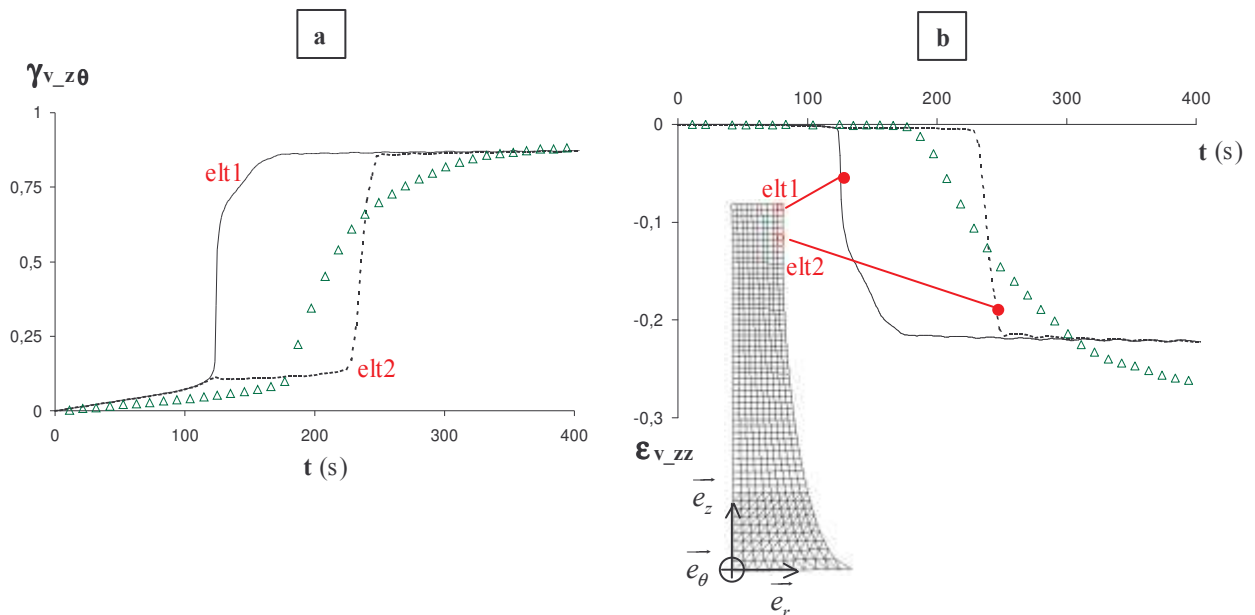


Figure V - 30 : évolution temporelle de la déformation vraie ( $T=35^\circ\text{C}$ )  
 Traits : simulation points : expérience  
 [a]- déformation de cisaillement [b]- déformation longitudinale

Les résultats simulés permettent une exploitation plus précise (de l'ordre de la maille). Aussi, les profils de déformation à proximité des points utilisés expérimentalement pour calculer la déformation

locale différent. Le profil tracé à partir de l'élément2 décalé d'environ 1mm par rapport au plan médian est retardé et l'on retrouve la zone[II] absente du tracé expérimental. Ce dernier moyenne la déformation retrouvée en ces deux éléments extrêmes.

L'analogie avec l'essai de cisaillement présenté préalablement avait permis de rendre compte de la correcte prédiction par le modèle de l'amorçage de la striction. Ici, les valeurs de déformation de cisaillement  $\gamma_{z\theta}$  à l'intérieur de la striction (zone[IV]) sont également reproduits de manière convaincante par le calcul (**Figure V - 30a**)

La composante axiale de déformation  $\varepsilon_{v_{zz}}$  est nulle tant que la striction n'est pas amorcée (**Figure V - 30b**). Le développement de la striction s'accompagne ensuite d'une contraction. La modélisation rend compte de cet effet axial. Il est à noter que la valeur expérimentale calculée n'est pas entachée d'une erreur due au changement de repère, contrairement aux composantes qui utilisent la projection de l'abscisse curviligne sur le plan focal (**Figure V - 26**)

### III.3. Conclusion sur l'essai de torsion

Ce dernier mode de sollicitation simulé a permis d'illustrer les capacités prédictives du modèle de mobilité moléculaire. L'influence de la température est correctement rendue et les simulations éléments finis permettent de prévoir les niveaux de force précédant l'amorçage de la striction. Son profil et les déformations locales mesurées au niveau du plan médian par vidéo-extensométrie sont de plus correctement retranscrits.

Le flambement de la structure n'a été ni mesuré ni simulé et nous pousse néanmoins à émettre des réserves sur les valeurs numériques mesurées expérimentalement.

## CONCLUSION

Le modèle de mobilité moléculaire a été généralisé dans un formalisme tridimensionnel et implémenté dans un code de calcul par la méthode des éléments finis. Dans ce chapitre les essais mécaniques ont été simulés en considérant le problème mécanique dans son intégralité : les conditions aux limites, conditions de chargement, et géométries des éprouvettes sont prises en considération. Les calculs ont permis de reproduire de manière convaincante les phénomènes de localisation et de triaxialisation de la contrainte que l'on rencontre au cours de ces essais mécaniques simples.

L'outil développé a de plus servi à la description du comportement global du polycarbonate sur une large gamme de sollicitations. Le PC-BPA étudié favorise les phénomènes de localisation. Aussi, il est un très bon matériau pour justifier l'importance de l'approche éléments finis au même titre qu'il est un frein à l'évaluation expérimentale directe de son comportement intrinsèque au-delà du maximum de contrainte.

Afin de décrire correctement le comportement aux grandes déformations, le modèle doit reproduire les adoucissement et durcissement intrinsèques. La combinaison de ces deux derniers est en effet reconnue pour régir le comportement aux grandes déformations. Leurs effets respectifs sont largement étudiés dans la littérature et se synthétisent comme suit : l'adoucissement favorise la localisation, diminuant l'importance du critère géométrique et le durcissement conditionne la redistribution de la déformation. Ainsi, ce dernier permet la saturation locale et la propagation de la déformation.

Dans le présent travail, l'alternative retenue pour simuler le développement de la striction lors des essais de traction et torsion, a été d'associer au modèle de mobilité moléculaire un critère conduisant à la saturation de la déformation. Cette alternative à la retranscription du durcissement a le mérite de reposer sur une grandeur mesurable : l'extensibilité du réseau. L'argument a donc une signification physique plus évidente que l'idée de durcissement intrinsèque inaccessible à l'expérience.

Les résultats de ce dernier chapitre soulèvent un problème récurrent. Il concerne la justification de l'établissement de la loi de comportement jusqu'aux grandes déformations d'un matériau sujet à localisation de manière directe au moyen des tests mécaniques simples. En effet, les simulations par éléments finis manifestent des hétérogénéités de déformation. Celles-ci sont significatives dès le franchissement du maximum de contrainte. Elles justifieraient de fait une étude inverse.

Enfin, la routine *umat* utilisée a montré sous certaines conditions des limitations d'ordre numérique. Sur ce plan, des améliorations sont en cours. Néanmoins, nos résultats offrent un avant goût probant des nombreuses possibilités d'utilisation de l'outil développé. Il permet la simulation d'un problème de structure à déformation finie.

---

## CONCLUSION GENERALE

---

Dans cette thèse, nous avons à charge de développer un outil qui permettrait de généraliser l'utilisation du modèle de mobilité moléculaire à la résolution des problèmes courants de calcul de structure, omniprésents dans les applications industrielles. Ce transfert de connaissance du monde des matériaux vers des applications mécaniques était motivé par les capacités démontrées du modèle physique de mobilité moléculaire développé au laboratoire GEMPPM à prédire le comportement mécanique sous des sollicitations variées. Seulement, la considération d'un problème de structure ne pouvait se faire en l'état actuel de la formulation scalaire et a imposé son développement tridimensionnel et son intégration dans un code de calcul par éléments finis. Concrètement, l'intégration a été effectuée dans le logiciel ABAQUS et a nécessité l'écriture d'une routine *umat*. Le recours à un matériau modèle, le polycarbonate BisphenolA LEXAN a été utilisé comme témoin de la réussite de ce projet. Ce dernier a été scindé en trois étapes.

La première a consisté à reproduire le comportement uniaxial du PC-BPA sous des conditions expérimentales diverses générant des champs de contrainte et déformation admis uniformes. Pour cette raison, les simulations n'ont pas été conduites au delà de 20% de déformation. Elle a conduit à la détermination des 18 paramètres matériau du modèle nécessaires pour décrire le comportement jusqu'aux moyennes déformations. Elle a confirmé les capacités prédictives du modèle de mobilité moléculaire. L'ensemble des essais simulés couvrent les domaines linéaire (spectrométrie mécanique à différentes fréquences) et non linéaire (fluage et essai à déformation imposée). En outre, les effets de température, pression et vitesse ont été reproduits. Enfin, les profils temporels des deux contributions à la déformation non élastique mesurées lors d'un essai de compression ont été bien rendus.

Dans une seconde étape, le formalisme tridimensionnel a été établi et l'intégration dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS a été réalisée. La description de l'état cinématique du milieu autorise alors la prise en considération de grands déplacements et de grandes déformations. La routine *umat* qui met en œuvre la loi de comportement a été validée au moyen de tests élémentaires.

Enfin, des essais qui donnent lieu à la localisation de la déformation ont été simulés au moyen de l'outil développé. Ce sont des essais à déplacements imposés qui provoquent localement des déformations qui ont nécessité le franchissement du maximum de contrainte du matériau. On y retrouve les essais de compression, traction et torsion. Les simulations considèrent maintenant l'ensemble des particularités relatives aux conditions expérimentales effectives. Ainsi, la dimension spatiale, les conditions aux limites et initiales sont prises en considération.

Les confrontations des réponses globales et locales ont été présentées. Les premières portent sur la comparaison des contraintes et déformations nominales telles qu'elles résultent de mesures globales

alors que les effets de structure ont été inclus dans la simulation. Les secondes ont servi à la description de profils locaux de déformations. Les essais ont été réalisés en utilisant un système de suivi vidéométrique de marqueurs déposés sur la surface des éprouvettes. Ils ont été simulés jusqu'aux grandes déformations. L'effet de durcissement a été traduit au moyen d'un critère d'extensibilité finie dont la valeur a été déduite de mesures de déformation dans la zone de striction des éprouvettes de traction. Les résultats de ces simulations sont satisfaisants.

En compression, ils ont permis une simulation qualitative de la déformation tonneau. Ils ont révélé l'importance des conditions de frottement au niveau des plateaux de compression. Les concentrations de contrainte qui en résultent précipitent l'observation du franchissement du maximum de force par rapport à des conditions de contraintes et déformations uniformes.

En traction, les profils force/déplacement, l'amorçage et la propagation de la striction de même que les valeurs de la déformation à l'intérieur comme à l'extérieur de la striction sont correctement modélisés.

En torsion enfin, la confrontation globale ne semble pas satisfaisante et l'origine de cet écart entre expérience et simulation reste encore à élucider. Néanmoins, l'amorçage de la striction est correctement reproduit. Qualitativement, les mesures locales correspondent aux profils expérimentaux, même si les variations radiales causées par le flambement de la structure ne sont ni évaluées expérimentalement ni modélisées par le calcul.

Il ressort bien de cette étude que la considération des effets de structure est d'autant plus indispensable pour ce type de matériau qu'ils sont intrinsèquement favorables à la localisation de la déformation. C'est particulièrement vrai pour le PC-BPA naturellement vieilli qui a été utilisé.

Finalement, ce travail a montré l'intérêt de faire reposer une loi de comportement des polymères amorphes sur des bases physiques. Une telle loi permet de dégager un jeu de paramètres matériau unique valable pour simuler la réponse à tout type de sollicitation sur une large plage de température et de vitesse de déformation. Les calculs de structures réalisés au moyen de cette loi ont donc un réel caractère prédictif.

Certains aspects du comportement mécanique des polymères amorphes qui n'ont pas été pris en compte ici pourraient être inclus sans difficulté. Ils concernent la dépendance du module non relaxé en fonction de la température [CHABERT 2002], la prise en compte de l'état microstructural initial en relation avec le vieillissement physique [PEREZ 1990], et l'étude du recouvrement de la déformation [OUALI 1993]. Ce dernier point constitue l'un des intérêts majeurs du modèle de mobilité moléculaire. En effet, à plus long terme, la capacité du modèle à quantifier les différentes contributions à la déformation non élastique, et le calcul par éléments finis devront permettre d'établir les cartographies de la seule composante permanente de déformation, à savoir viscoplastique. La

simulation du recouvrement permettra d'appréhender les problèmes de mise en œuvre par déformation à l'état solide.

L'introduction de ces améliorations nécessite bien entendu des investigations complémentaires sur la physique des phénomènes moléculaires opérés.

De même, la possibilité d'intégrer les effets de structure permet d'appréhender avec plus de justesse le comportement aux grandes déformations. Cumulées aux techniques de mesures locales de plus en plus précises, une analyse inverse devrait permettre d'améliorer la description du comportement au delà du maximum de contrainte. Les paramètres concernés par cette détermination inverse sont essentiellement ceux qui traduisent l'évolution de la microstructure et le critère relié à l'extensibilité finie. Ce dernier ne permet pas de rendre compte d'un éventuel désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires mais constitue une première approche intéressante et physiquement cohérente dans la plage de sollicitation testée dans ce travail de thèse.

D'ores et déjà, un prolongement supplémentaire et indispensable à envisager concerne le couplage thermomécanique. En effet, l'énergie mécanique dissipée lors de la déformation est à l'origine d'un échauffement local. Il a pu être négligé sous réserve que les vitesses de sollicitation restent petites (de l'ordre de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Elles autorisent une hypothèse de déformation isotherme alors qu'à grande vitesse de déformation, il s'agirait plutôt de conditions adiabatiques.

Enfin, et pour répondre à une demande très forte des utilisateurs de matières plastiques, la loi de comportement développée devra être intégrée dans un processus d'homogénéisation, pour rendre compte du comportement des polymères semi-cristallins et des composites à matrice polymère



---

# Annexes

---

## TABLE DES ANNEXES

---

a1	<b>Détermination expérimentale des énergies d'activation des relaxations dans le PC-BPA</b>	148
a2	<b>Mesures vidéométriques</b>	153
a3	<b>Localisation de la déformation durant un essai de compression</b>	156
a4	<b>Calcul de la matrice jacobienne de comportement</b>	164
a5	<b>Eprouvette et jeu de mors pour la machine MTS axial-torsion</b>	166

---

# a1.

## Détermination expérimentale des énergies d'activation des relaxations dans le PC-BPA

---

La détermination des paramètres d'activation des relaxations concernées dans la modélisation est déterminante dans le rendu de la dépendance en température de la réponse mécanique du polymère considéré. L'énergie d'activation de la relaxation secondaire est directement utilisée comme paramètre physique du modèle de mobilité moléculaire ( $U_\beta$ ). L'énergie associée à la relaxation principale  $\alpha$  permet quant à elle d'évaluer le paramètre de désordre/corrélation  $\chi$ , par la relation<sup>1</sup> :

$$U_\alpha = \frac{U_\beta}{\chi} \quad (\text{a1.1})$$

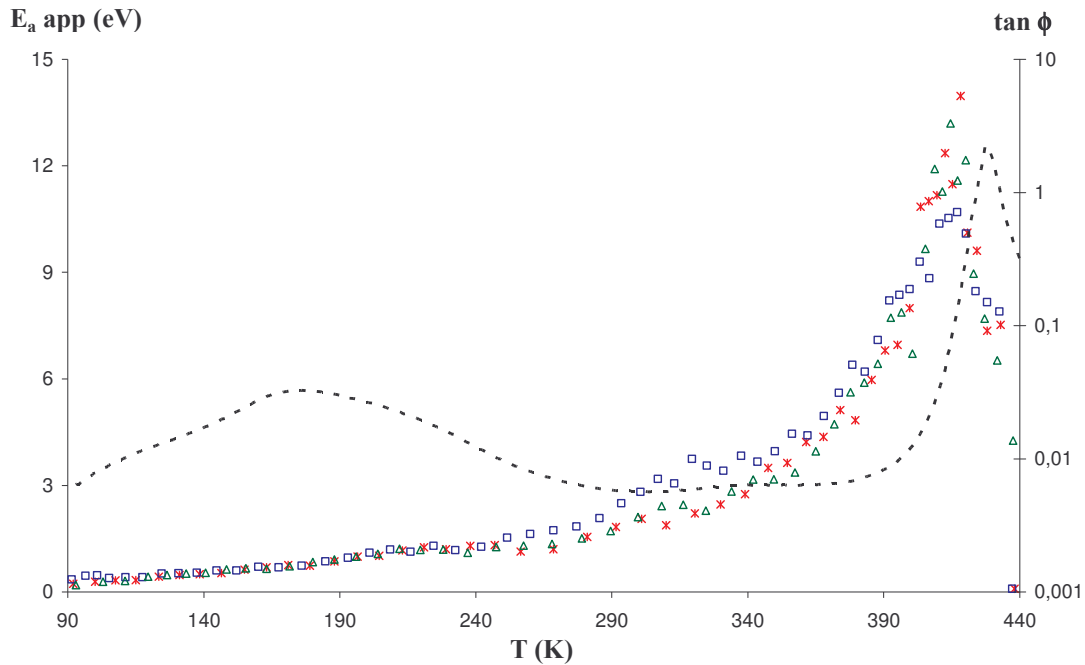
Dans son travail de thèse, Chabert [CHABERT 2002] propose l'utilisation de trois isochrones pour obtenir l'énergie d'activation de la relaxation secondaire. En relevant les températures des maxima des pics de relaxation à chacune des fréquences, et en posant  $2\pi f = 1$  en chacun de ces points expérimentaux extrêmes, elle remonte via la construction d'un diagramme ahrrenien à l'énergie d'activation apparente. Dans le cas du PC-BPA, cette procédure nous semble trop simplificatrice dans la mesure où la littérature fait état de la convolution de trois pics, soit trois mouvements moléculaires aux énergies bien distinctes (cf. **chapitre II-II.2.2**). Qui plus est, le pic est étalé, ce qui rend délicate l'évaluation précise de la température associée à son maxima.

Une procédure, reposant elle aussi sur une étude ahrrenienne, a été développée par Blachot [BLACHOT 2002]. Elle conduit à la construction du profil expérimental d'énergie d'activation apparente en fonction de la température. La **Figure a1 - 1** reproduit les résultats obtenus pour notre PC-

---

<sup>1</sup> L'utilisation du diagramme Cole-Cole est une alternative à la détermination du paramètre de désordre, comme précisé [PEREZ 1988] [CAVAILLE 1989].

BPA sur la plage de température [100-450K]. Trois profils expérimentaux issus de trois expériences différentes sont figurés de manière à illustrer la reproductibilité de la méthode. La courbe du facteur de perte est présentée sur l'axe secondaire de manière à associer aux mesures d'énergie les phénomènes relaxationnels mis en jeu.



**Figure a1 - 1 :** énergies d'activation apparentes  $E_a$  app et diagramme du module de perte  $\tan \phi$  du PC-BPA ( $\triangle, *, \square$ ) points expérimentaux (- -) facteur de perte

Pour chacun de ces points  $\{E_a \text{ app}, T\}$ , on peut calculer les valeurs  $\{\ln \tau, 1/T\}$  correspondantes et ainsi représenter le profil expérimental précédent au moyen d'un diagramme arrhénién. Ceci est fait **Figure a1 - 2**. En distinguant la plage de température contenant le processus  $\beta$ , la non linéarité de la courbe obtenue rend difficile l'utilisation d'une seule valeur d'énergie d'activation, pourtant nécessaire pour le modèle de mobilité moléculaire. Afin d'être plus précis et en rapport avec la littérature, trois plages [90-110K], [110-150K] et [150-200K] sont étudiées **Figure a1 - 3**. Leur étude séparée permet d'obtenir un ordre de grandeur des énergies associées à la mobilité des groupes méthyl, carbonate et méthyl de l'unité de répétition. Les coefficients directeurs et de régression linéaire des différents segments extrapolés sont reportés sur le graphique. Ils sont de plus repris dans le **Tableau a1 - 1**, convertis en unités couramment utilisées et comparés à des valeurs trouvées dans la littérature. Globalement, les énergies mesurées sont de l'ordre des données bibliographiques. On note néanmoins que l'énergie associée au mouvement du groupe phényle dépasse fortement les valeurs de la littérature.

De cette étude expérimentale découle la détermination des deux paramètres  $\chi$  et  $U_\beta$  du modèle de mobilité moléculaire.

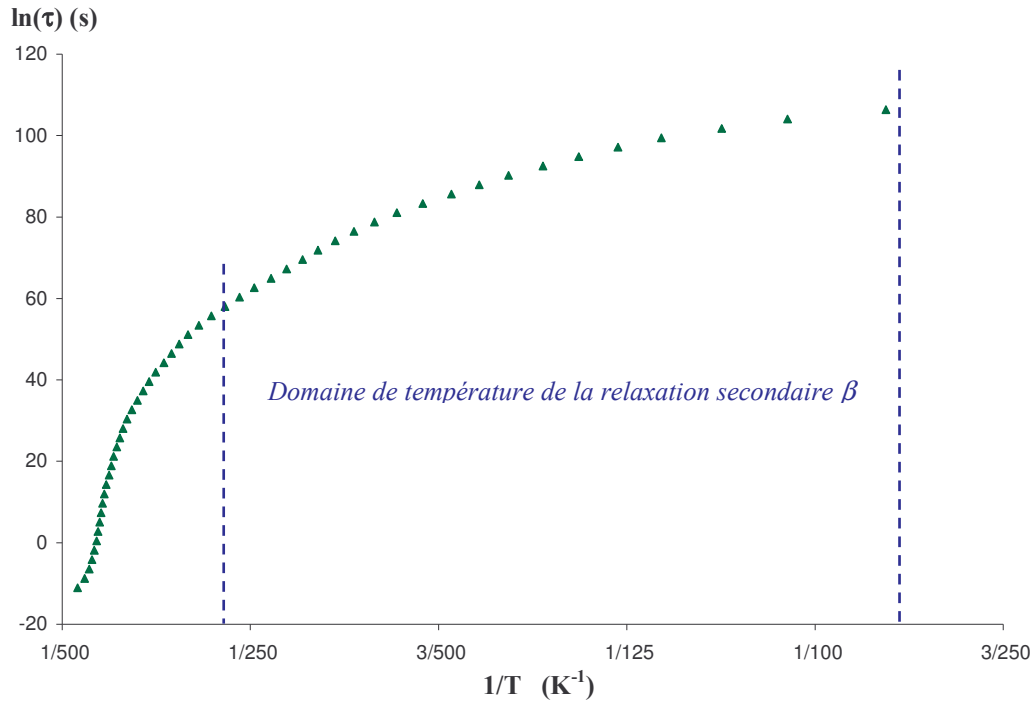


Figure a1 - 2 : diagramme d'Arrhénius du PC-BPA dans les domaines des relaxations  $\beta$  et  $\alpha$  déterminés à partir du protocole mis en place par Blachot [BLACHOT 2002]

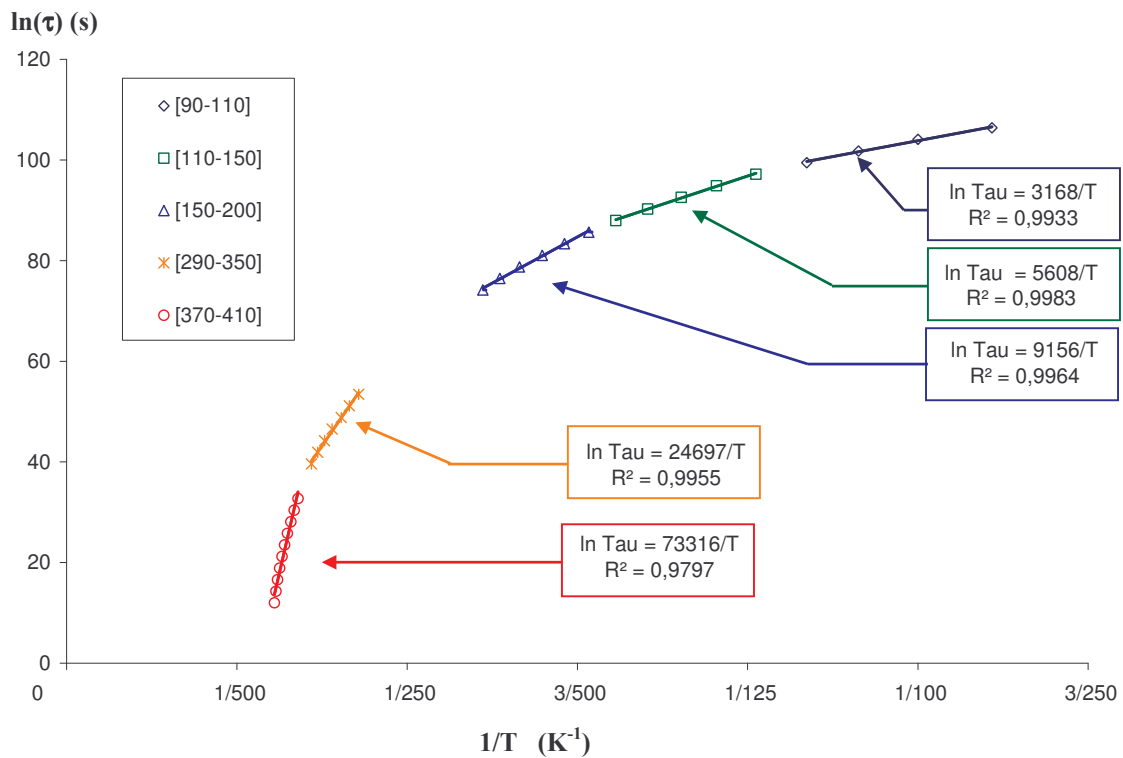


Figure a1 - 3 : Détermination graphique des énergies d'activation apparentes sur des intervalles restreints de température

**Tableau a1 - 1** : énergies d'activation apparentes mesurées et relevées dans la littérature

Température	Ea app (eV)	Ea app (kJ/mol) <sup>2</sup>	Ea tirées de la littérature (kJ/mol)	Origine du mouvement
100K – 150K	<b>0,27</b>	26	24 <sup>3</sup>	<i>METHYL</i>
150K – 200K	<b>0,48</b>	47	entre 26 et 45 <sup>ii</sup>	<i>CARBONATE</i>
200K – 250K	<b>0,79</b>	76	entre 35 et 45 <sup>ii</sup>	<i>PHENYL</i>
290K – 350K	<b>2,27</b>	218		
370K – 410K	<b>6,83</b>	658		

### Valeur des paramètres $U_\beta$ et $\chi$ retenue pour la simulation :

Le mouvement élémentaire utilisé dans le modèle de mobilité moléculaire décrit un mouvement manivelle de la chaîne carbonée principale. De fait, il est communément assimilé aux mécanismes associés à la relaxation secondaire  $\beta$ . Les mouvements plus locaux qui correspondent aux réarrangements des groupes pendants ne sont pas pris en compte. Ils correspondent aux relaxations secondaires  $\gamma$   $\delta$ ...

Dans le cas du polycarbonate, le large pic communément assimilé au processus de relaxation secondaire renferme trois contributions. Au vu des groupes identifiés à l'origine de ces mouvements ces derniers semblent concerner à la fois la chaîne principale (phényl) et les pendants (méthyl et carbonate). Même si la description conceptuelle du mouvement élémentaire décrite dans le modèle semble mieux correspondre aux mouvements impliqués dans la mobilité du groupement phényl, les relatives proximité et amplitude des trois pics semblent toutefois justifier leur prise en compte dans la modélisation.

Finalement, la caractérisation énergétique de la partie haute température du large pic de relaxation a été retenue. Une énergie d'activation de 0,8 eV est choisie. Elle est supérieure à la valeur auparavant retenue par Perez [PEREZ 1995] (48 kJ/mol,  $\approx$  0,5 eV). Cette précédente valeur est conforme à celle obtenue par Shelby et Al. [SHELBY 1998] (50kJ/mol). Cette valeur semble moyenner les énergies des différents mouvements retrouvés sur la plage 100 – 300K.

Un choix judicieux du paramètre d'étalement ( $B_\beta$ ) servira à reproduire la large distribution du pic, permettant ainsi de considérer l'ensemble des mouvements impliqués.

<sup>2</sup> Les constantes universelles utilisées sont :  $k=1,381.10^{-23}$  J/K ;  $1\text{eV}=1,619.10^{-19}$  J ;  $R= 8,314$  J/K/mol

<sup>3</sup> [RIESCH 1990] [AOKI 1976]. Dans ce second papier, les valeurs sont déterminées par une technique de courant de décharge thermostimulé (TSC).

La détermination graphique du paramètre de désordre  $\chi$  est pour sa part plus délicate. En effet, le profil d'énergie d'activation obtenu au pied du pic de la relaxation principale (partie basse température) ne permet pas d'extraire une valeur plateau précise (voir **Figure a1 - 1**). Aussi, la méthode proposée ici n'a pas aidé à la détermination du paramètre de corrélation. Le calage sur la représentation Cole-Cole a été utilisée et la valeur 0,3 finalement retenue est conforme à la valeur trouvée par [PEREZ 1995].

# a2.

## Mesures vidéométriques

---

### A. CADRE EXPERIMENTAL

L'utilisation du système de mesure vidéométrique VIDEOTRACTION<sup>®</sup> permet l'enregistrement à tout instant  $t$  des coordonnées des taches disposées sur la surface des éprouvettes. Le dispositif expérimental est décrit dans le **chapitre II-I.2.2.2**.

Un post traitement de ces trajectoires conduit à l'expression du champ de déformation dans le plan focal de la caméra. La procédure retenue utilise 3 marqueurs non colinéaires. La **procédure suppose que la surface délimitée par les 3 taches se déforme de manière homogène**. Celles-ci mesurent aux environ 1mm de diamètre et leur distance relative conditionne la précision de la mesure ; généralement elles sont espacées d'environ 2mm. Les possibilités de disposition de ces dernières, quoique fonction de la géométrie des éprouvettes étudiées, sont diverses : les agencements retenus dans le cadre de cette étude sont représentés **Figure a2 - 1**. Il est à noter que :

- Pour les essais de traction fluage (**Figure a2 - 1a**), les taches sont disposées au centre de la jauge sur la face en regard de la caméra.
- Concernant la compression (**Figure a2 - 1b**), les marqueurs sont disposés à proximité du centre de l'éprouvette (loin des traverses), sur le diamètre perpendiculaire à la visée de la caméra et sur la même moitié du plot de manière à considérer les effets de symétrie par rapport au plan médian. Les variations radiales permettent de remonter aux variations de diamètres. Son utilisation pour déterminer la déformation radiale est discutable.
- Enfin, pour les tubes de traction/torsion (**Figure a2 - 1c**) les marqueurs sont disposés de part et d'autre du plan médian et très rapprochés de manière à les considérer dans le même plan focal.



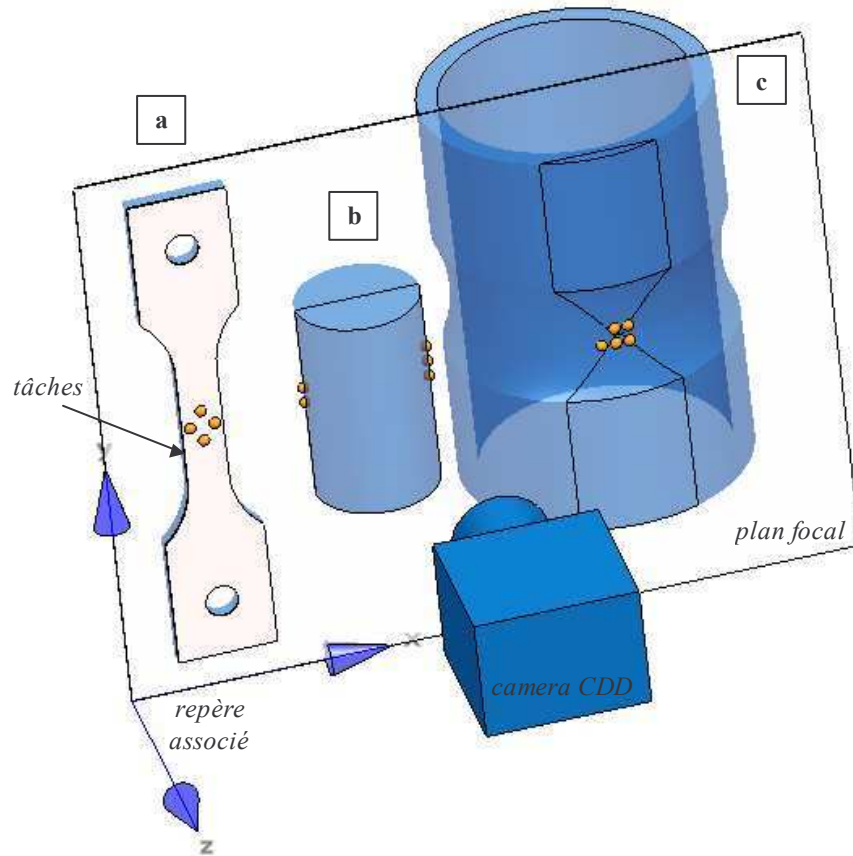


Figure a2 - 1: disposition des 5 marqueurs sur les différentes éprouvettes utilisées :  
[a]- traction / fluage [b]- compression [c]- torsion

## B. PROCEDURE DE CALCUL

De manière générale, si l'on considère deux points matériels entre 2 instants  $t_0$  et  $t$ , la transformation opérée est entièrement définie par le tenseur gradient de transformation  $\mathbf{F}$  :

$$\overline{dx} = \mathbf{F} \cdot \overline{dX} \quad (\text{a2.1})$$

où  $\overline{dx}$  et  $\overline{dX}$  correspondent aux vecteurs reliant ces deux points matériels aux instants  $t$  et  $t_0$ .

L'utilisation de trois points non colinéaires et l'expression des vecteurs matériels les reliant deux à deux permet de caractériser la transformation au moyen du système algébrique suivant.

$$\begin{cases} \overline{dX}_p^T \cdot \overline{dX}_p = \overline{dx}_p^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \overline{dx}_p \\ \overline{dX}_q^T \cdot \overline{dX}_q = \overline{dx}_q^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \overline{dx}_q \\ \overline{dX}_p^T \cdot \overline{dX}_q = \overline{dx}_p^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \overline{dx}_q \end{cases} \quad (\text{a2.2})$$

Les notations employées sont illustrées sur la Figure a2 - 2 suivante.

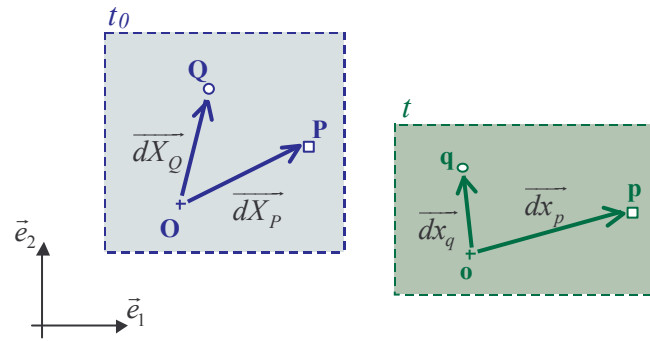


Figure a2 - 2 : notation utilisée pour retranscrire l'évolution de trois points matériels dans le plan  $\bar{e}_1, \bar{e}_2$

NB : les vecteurs transposés sont de type "ligne" :  $\bar{V}^T$  est de dimension  $(1, n)$

En posant :

$$\mathbf{A} = \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{F}^{-1} \quad (\text{a2.3})$$

La résolution du système (a2.2) aboutit à la détermination des composantes du tenseur symétrique  $\mathbf{A}$ . Ce dernier est l'inverse du tenseur de Cauchy Green Gauche  $\mathbf{B}$  [BASAR 2000] :

$$\mathbf{B} = \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T \quad (\text{a2.4})$$

En procédant à la décomposition du gradient de transformation  $\mathbf{F}$  ( $\mathbf{F} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R}$  avec  $\mathbf{R}$  le tenseur rotation et  $\mathbf{V}$  le tenseur de déformation pure gauche) (a2.4) se réécrit comme suit :

$$\mathbf{B} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{V}^T = \mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^T = \mathbf{V}^2 \quad (\text{a2.5})$$

En passant par une procédure de diagonalisation, permettant le calcul des valeurs propres  $\lambda_1^2$  et  $\lambda_2^2$  et vecteurs propres  $\bar{n}_1$  et  $\bar{n}_2$  de  $\mathbf{B}$ , on exprime finalement le tenseur des déformations vraies de Hencky  $\boldsymbol{\varepsilon}$  dans la base de mesure associée à la caméra :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \ln(\mathbf{V}) = \ln(\lambda_1) \cdot \bar{n}_1 \cdot \bar{n}_1^T + \ln(\lambda_2) \cdot \bar{n}_2 \cdot \bar{n}_2^T \quad (\text{a2.6})$$

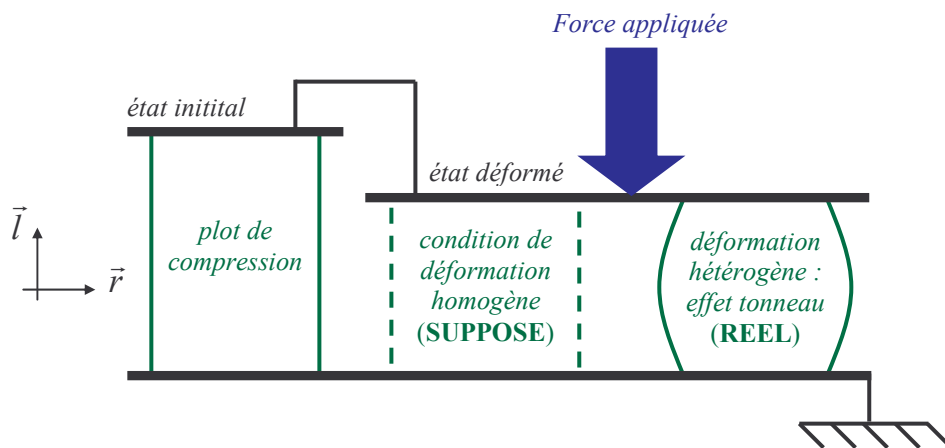
Présenté sous forme vectorielle, on détermine finalement les trois composantes de déformation dans le plan considéré :

$$\langle \boldsymbol{\varepsilon} \rangle = \langle \varepsilon_{11} \quad \varepsilon_{22} \quad \varepsilon_{12} \rangle = \left\langle \varepsilon_{11} \quad \varepsilon_{22} \quad \frac{\gamma_{12}}{2} \right\rangle \quad (\text{a2.7})$$

# a3.

## Localisation de la déformation durant un essai de compression

L'essai de compression uniaxiale est couramment utilisé dans la littérature pour caractériser le comportement intrinsèque des matériaux. La possibilité de garantir des conditions de lubrification mors-traverse conduisant à un état de déformation homogène est cependant controversée. La lubrification n'étant pas parfaite, le frottement sur les faces d'appui entraîne une hétérogénéité certaine. L'enjeu repose finalement sur l'évaluation de l'écart à cet état parfait de déformation en vue de le négliger. Ces conditions de déformation sont illustrées **Figure a3 - 1**.



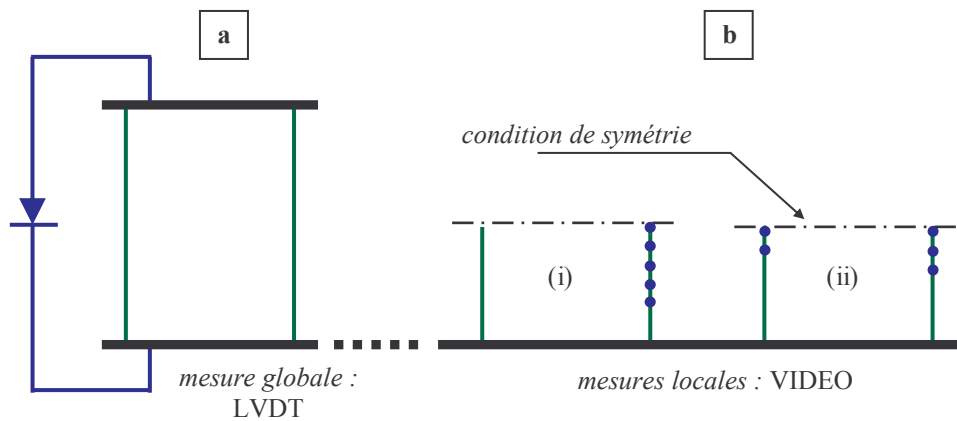
**Figure a3 - 1** : schématisation d'un essai de compression uniaxiale ; réalité expérimentale

Dans la mesure où les essais de compression menés durant de ce travail de thèse ont été réalisés sans lubrification des surfaces de contact mors-traverse, cet examen nous semblait s'imposer.

La vérification menée consiste à comparer les grandeurs physiques obtenues à partir de mesures globales (tirées des hypothèses de déformation homogène) avec des valeurs obtenues à partir de mesures locales effectuées au moyen du système vidéométrique. Les composantes de déformation et

contrainte longitudinales sont étudiées séparément, et découlent de modes opératoires différents, où les méthodes de mesures locales varient. La **Figure a3 - 2** illustre les différents moyens utilisés pour évaluer tout ou partie de la déformée du plot sollicité :

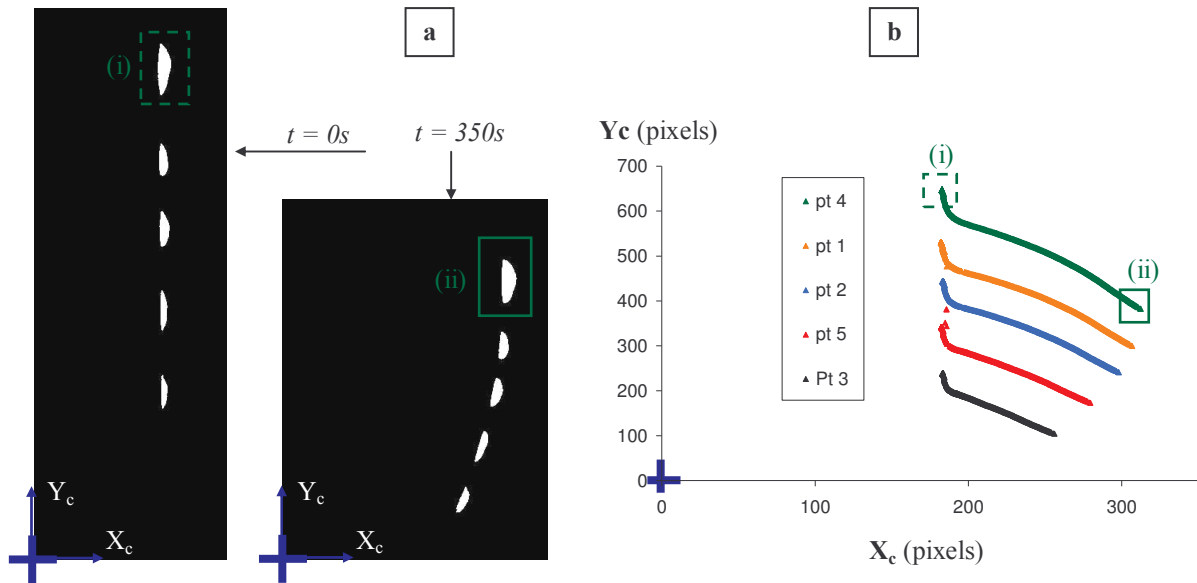
- Le capteur LVDT permet la mesure du déplacement des plateaux de compression (**Figure a3 - 2a**). Sous l'hypothèse de déformation homogène ces mesures permettent de remonter à une valeur moyenne de la déformation longitudinale vraie  $\varepsilon_{v,l}$ .
- Deux dispositions des cinq marqueurs (**Figure a3 - 2b**) nous informent sur les déplacements le long de la génératrice (i) et la valeur du rayon dans la zone centrale de l'éprouvette (ii).



**Figure a3 - 2** : mesures de la déformée d'un plot comprimé  
 [a]- mesure globale : distance entre les plateaux de compression  
 [b]- mesures locales : (i) profil le long de la génératrice (ii) variation du rayon

## C. PROFIL DE DEFORMATION LONGITUDINALE LE LONG DE L'ÉPROUVETTE

Les trajectoires des 5 marqueurs disposés le long de l'axe du plot sont illustrés **Figure a3 - 3a&b**. Elles conduisent, quand traitées par paires adjacentes, à la valeur des déformations longitudinales dans chacun des tronçons du plot délimités par deux taches consécutives.



**Figure a3 - 3:** illustration de la déformée d'un plot comprimé  
 [a]- image enregistrée par la caméra à deux instants différents  
 [b]- représentation des trajectoires suivies par les 5 taches

Seules les coordonnées selon l'axe  $Y_c$  colinéaire à la direction de sollicitation sont exploitées (voir **Figure a3 - 4a**).

Même si la position absolue des marqueurs n'est pas rigoureusement connue, les profils obtenus manifestent la dépendance de cette composante de déformation avec la position le long de l'axe de déformation. En reportant l'évolution de la force sur le même axe des temps (**Figure a3 - 4b**), on retombe sur un fait établi déjà rappelé dans la bibliographie. Aux valeurs de déformations qui précèdent le maximum de force, les profils se superposent et la déformation se développe de manière homogène (i). La zone (ii) est le siège de localisation de la déformation, manifestée par une accélération locale de la vitesse de déformation et une divergence des différents profils. A l'observation de la chronologie de mise en place (zone {4-1} puis {1-5}, {5-2}, et enfin {2-3}), on note qu'elle est initiée au voisinage du plan de symétrie et se propage ensuite vers les extrémités. Du fait du frottement, les profils ne sont évidemment pas uniquement décalés dans le temps, mais divergent également. Ils sont fonction du positionnement longitudinal absolu, c'est-à-dire de la distance à la traverse. Des profils semblables ont été présentés par Spathis [SPATHIS 2001] aidé d'une mesure vidéométrique, avec laquelle il évalue les variations de l'élongation le long de la génératrice.

La confrontation avec les mesures LVDT est présentée **Figure a3 - 4c&d**, avec respectivement les profils temporels de déformation, et la confrontation des vitesses de déformation mesurées au LVDT et entre les marqueurs 5 et 2.

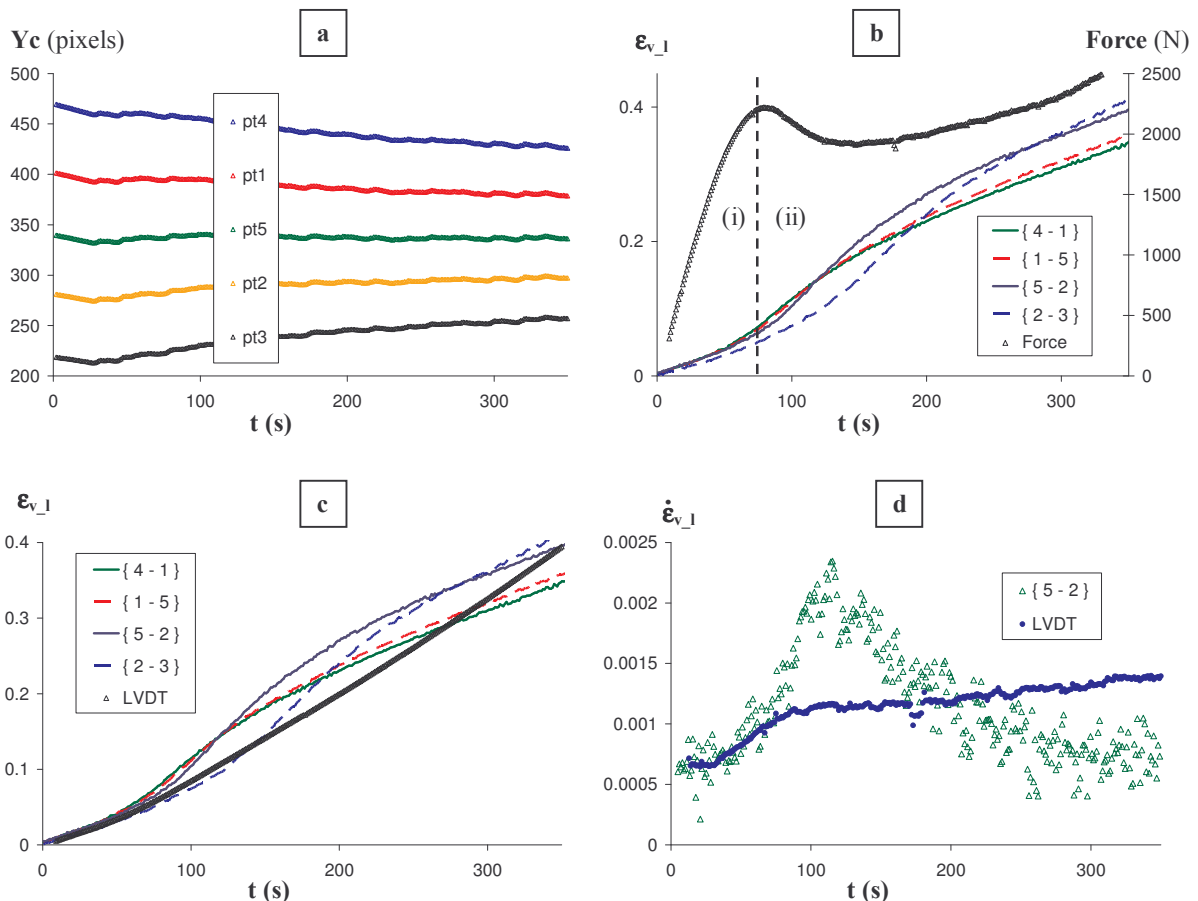
Ces vitesses sont déterminées par simple interpolation linéaire selon la relation (on ne se concentre ici que sur le côté qualitatif) :

$$\left. \frac{\partial \varepsilon_{v-l}(t)}{\partial t} \right|_{t_i} = \dot{\varepsilon}_{v-l}(t_i) = \frac{\varepsilon_{v-l}(t_{i+4}) - \varepsilon_{v-l}(t_{i-4})}{t_{i+4} - t_{i-4}} \quad (\text{a3.1})$$

La vitesse de traverse imposée correspond à une vitesse de déformation nominale de  $1.10^{-3}.s^{-1}$ . Les différences sont significatives. Elles sont reprises dans le **Tableau a3 - 1** sous la forme d'un écart calculé comme suit :

$$\text{écart}(\%) = 100. \frac{|\varepsilon_{v-l}^{LVDT} - \varepsilon_{v-l}^{vidéo}|}{\varepsilon_{v-l}^{LVDT}} \quad (\text{a3.2})$$

Ce dernier ne diverge pas constamment mais passe par un maximum qui est d'autant plus précoce que la zone de mesure est proche du plan de symétrie de l'éprouvette. Il en résulte que le profil de vitesse de déformation passe par une valeur maximale, supérieure au double de celle déterminée à partir des mesures LVDT.



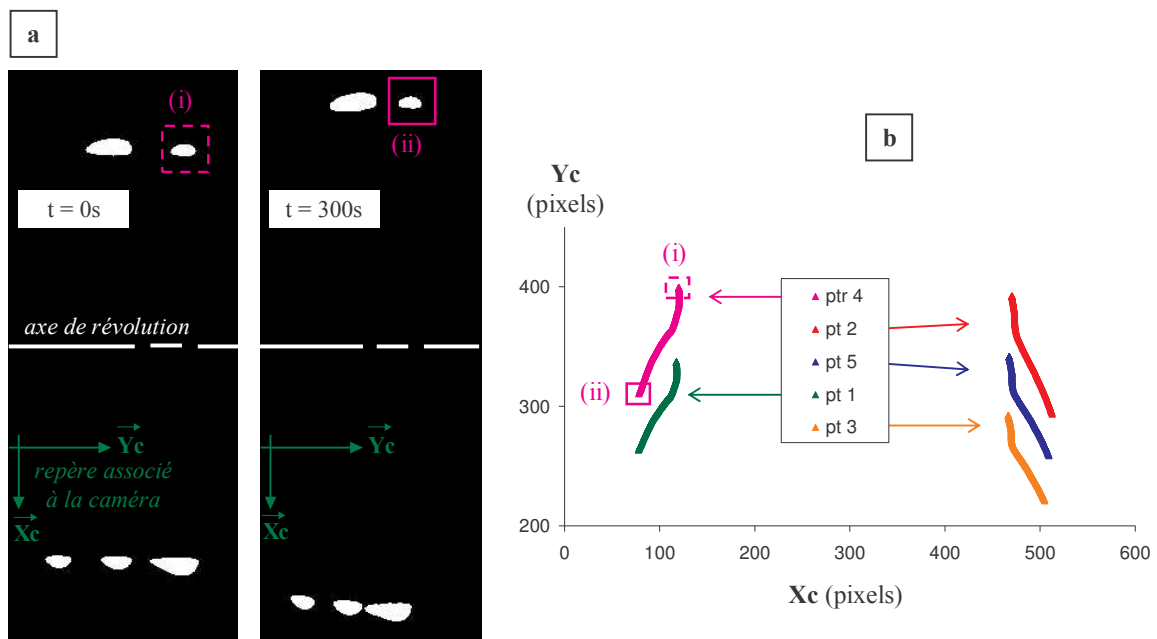
**Figure a3 - 4 :** illustration graphique des hétérogénéités de déformation longitudinale le long du profil  
 [a]- évolution temporelle de la position des marqueurs le long de l'axe de compression  
 [b]- évolution temporelle des déformations longitudinales retrouvées entre 2 marqueurs consécutifs ;  
 la force est figurée sur l'axe secondaire  
 [c]- confrontation des déformations locales (vidéo) et globale (LVDT)  
 [d]- confrontation de vitesses de déformation locales (vidéo) et globale (LVDT)

**Tableau a3 - 1** : hétérogénéités de déformation longitudinale le long du profil : écart à la déformation supposée (en bleu sont marqués les écarts maximum)

$\epsilon_{v\_1}$ (LVDT)	{ 4 - 1 }		{ 1 - 5 }		{ 5 - 2 }		{ 2 - 3 }	
	$\epsilon_{v\_1}$	écart %	$\epsilon_{v\_1}$	écart %	$\epsilon_{v\_1}$	écart %	$\epsilon_{v\_1}$	écart %
<b>0,05</b>	0,062	25	0,059	19	0,054	9	0,044	11
<b>0,10</b>	0,136	<b>36</b>	0,134	<b>34</b>	0,13	31	0,089	10
<b>0,15</b>	0,189	26	0,194	29	0,21	<b>40</b>	0,162	8
<b>0,20</b>	0,231	15	0,238	19	0,27	35	0,241	<b>21</b>
<b>0,25</b>	0,266	6	0,274	9	0,313	25	0,3	20
<b>0,30</b>	0,296	2	0,306	2	0,344	14	0,343	14
<b>0,30</b>	0,322	8	0,335	4	0,371	6	0,379	8
<b>0,30</b>	0,349	13	0,361	10	0,399	0	0,416	4

## D. CONTRAINTE LONGITUDINALE AU VOISINAGE DU PLAN DE SYMETRIE DE L'ÉPROUVETTE

5 marqueurs sont disposés à proximité du plan médian selon le diamètre perpendiculaire à la visée de la caméra. De fait, au cours de l'essai, les taches ne quittent pas le plan focal. Leur trajectoire est illustrée Figure a3 - 5a&b.



**Figure a3 - 5** : illustration de l'effet tonneau par suivi du diamètre au centre de l'éprouvette  
 [a]- image enregistrée par la caméra à deux instants différents  
 [b]- représentation des trajectoires suivies par les 5 taches

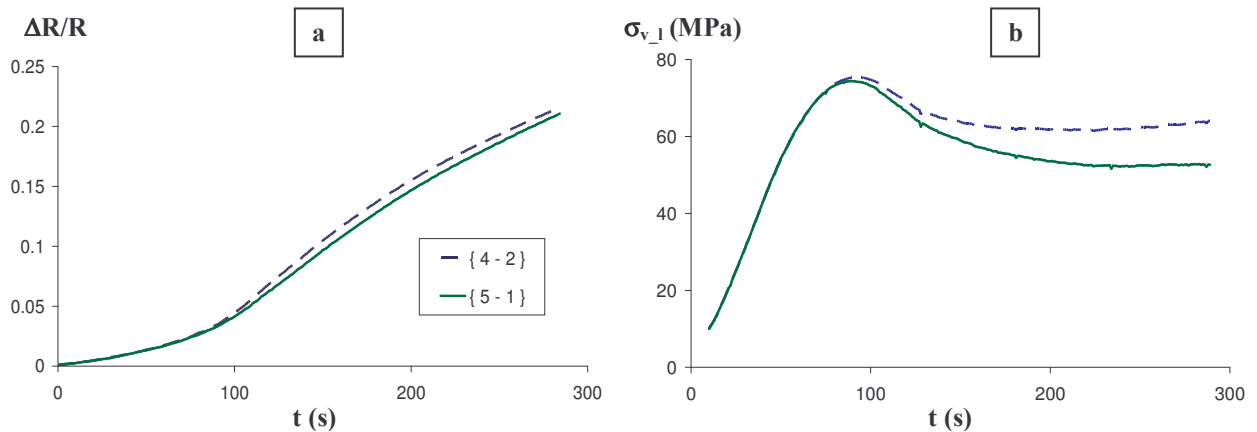
Au vu de la disposition des marqueurs, les projections des coordonnées selon l'axe  $X_c$  de la caméra des distances {4-2} et {1-5} permettent de remonter à l'évolution du diamètre dans la zone centrale. La similitude des profils  $\Delta R/R$  représentés permet de considérer négligeable le rayon de courbure dans la zone comprise entre les deux diamètres. De fait, le disque de matière délimité par les marqueurs 4-2-1-5 est considéré se déformer de manière homogène. L'influence de la position radiale est négligée. La mesure instantanée du diamètre permet le calcul de la surface réelle au temps  $t$ . Elle est donnée par :

$$S(t) = 2\pi R(t)^2 = 2\pi R_0^2 \cdot \exp(\varepsilon_{rr}(t))^2 \quad (\text{a3.3})$$

L'obtention de la contrainte longitudinale vraie locale est immédiate ( $\sigma_v(t) = F(t)/S(t)$ ) et confrontée avec la valeur globale calculée à partir des mesures LVDT. Dans ce second cas de figure, en supposant l'homogénéité de la déformation, le capteur de déplacement permet de remonter à la valeur de déformation axiale vraie. L'hypothèse de conservation du volume permet alors d'exprimer la valeur du diamètre à tout temps  $t$  nécessaire au calcul de la contrainte :

$$S(t) = \frac{S_0 \cdot l_0}{l(t)} \quad (\text{a3.4})$$

L'évolution temporelle de la contrainte mesurée à partir de ces deux techniques est présentée (**Figure a3 - 5b**). Les valeurs sont équivalentes jusqu'au maximum de contrainte. Au delà, la mesure locale au centre du plot est inférieure à la valeur déterminée globalement.



**Figure a3 - 6** : détermination de l'état de contrainte dans la zone centrale du plot de compression.

[a]- évolution temporelle de la variation de rayon

[b]- correction de l'état de contrainte (—) locale (- -) globale

De manière analogue à l'étude menée sur l'état de la déformation longitudinale, les variations sont présentées sous forme d'un écart calculé par :

$$\text{écart}(\%) = 100 \cdot \frac{|\sigma_{v-l}^{LVDT} - \sigma_{v-l}^{vidéo}|}{\sigma_{v-l}^{LVDT}} \quad (\text{a3.5})$$



La localisation consécutive au franchissement du maximum de contrainte provoque localement une augmentation subite du rayon qui entraîne une chute de contrainte plus prononcée. La mesure globale tend donc à surévaluer la valeur de la contrainte.

**Tableau a3 - 2 : écart à la contrainte supposée homogène**

temps (s)	$\sigma_{v_1}$ (MPa)		écart %
	mesure globale (LVDT)	Mesure locale (VIDEO {4-2-5-1})	
50	54	54.2	0.5
100	74.7	73.1	2
150	63.8	59	7.5
200	61.8	53.57	13.3
250	62.4	52.5	15.7
289	64.1	52.7	17.8

## E. CONSTRUCTION DES TRACES CONTRAINTE-DEFORMATION VRAIES LONGITUDINALES AU CENTRE DU PLOT

Finalement, en appliquant la procédure de détermination de la déformation longitudinale vraie (sectionA) et celui menant au calcul de la contrainte (sectionB), on remonte à la réponse mécanique figurée par la courbe contrainte vraie-déformation vraie. Deux types d'exploitations ont été réalisés. Les hypothèses utilisées étaient :

- La construction de la *courbe globale* est issue des mesures de force et de déplacement des plateaux de compression. Cette dernière est assimilée à l'allongement du plot entier. La réponse mécanique est homogène, se développe sans variation de volume et une seule composante de contrainte existe.
- Les constructions des *courbes locales* sont obtenues à partir de mesures vidéométriques. La disposition des taches permet le suivi du diamètre, et de la déformation longitudinale locale. A l'intérieur d'une galette délimitée par 3 points (2points servent à la mesure du rayon et deux autres à la déformation longitudinale) la courbure du plot est négligée. Aucune correction de triaxialité n'est prise en compte et une seule composante de contrainte homogène est déterminée. Les mesures sont effectuées à proximité du centre du plot afin d'éviter les perturbations causées par les bords.

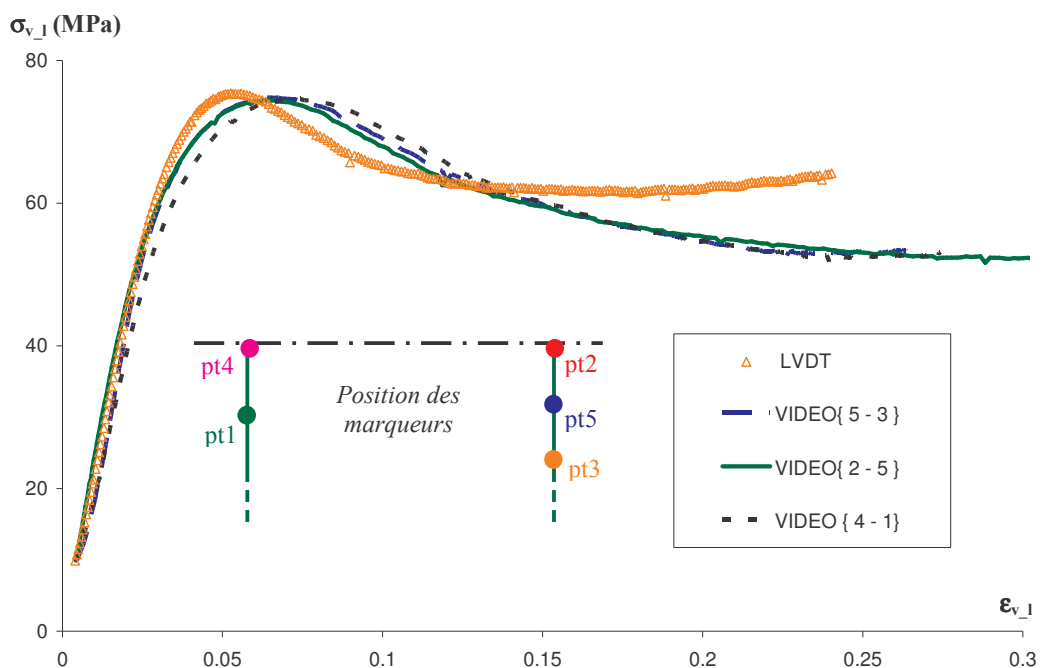
La **Figure a3 - 7** permet de comparer les réponses obtenues. Les 5 marqueurs autorisent des calculs de déformation longitudinale entre 3 couples adjacents, respectivement {4-1} {2-5} et {5-3}. Les trois profils locaux obtenus se superposent. Par contre, les déformations atteintes ne sont pas les

mêmes ; en effet, les mesures locales justifient des cinétiques plus ou moins retardées, fonction de la position absolue sur le plot. Les courbes locales rendent donc compte d'essais sensiblement différents. En comparant avec le profil obtenu à partir des mesures globales, on note que, localement, la valeur de la déformation au maximum de contrainte est plus grande, que les amplitude et étalement du maximum de contrainte sont amplifiés. De même l'observation du durcissement est retardée. Les essais n'ont pas été conduits suffisamment loin pour s'étendre sur la description du durcissement au centre du plot de compression. Qui plus est, l'uniformité dans la section ne peut être certifiée.

On note que ces mesures permettent de confirmer le caractère hétérogène de nos essais de compression pour lesquels la déformation se localise dès le passage du maximum de contrainte. Elles sont également pertinentes pour rendre compte du comportement intrinsèque du matériau. Elles sont en effet plus abouties que l'exploitation menée au moyen des seules données globales fournies par un LVDT placé entre les deux traverses du montage.

En soulignant les faibles écarts obtenus lors de l'utilisation de lubrifiant, il apparaît que l'utilisation de l'essai de compression comme moyen expérimental pour remonter via une analyse directe au comportement intrinsèque doit être utilisé avec précaution. En effet, à moins de disposer de moyens de mesure locaux et/ou de totalement maîtriser les conditions d'adhérence des contacts plateaux-éprouvette, il faut être conscient que les données auquel il conduit est entaché d'erreur, tout particulièrement pour les déformations qui ont nécessité localement le franchissement du maximum de contrainte.

Notons néanmoins qu'il restera quoi qu'il en soit l'incertitude de la dépendance radiale de la contrainte axiale  $\sigma_{v,1}(r)$ .



**Figure a3 - 7 :** comparaison des courbes contrainte-déformation obtenues au voisinage du plan de symétrie du plan de compression et via une mesure globale

# a4.

## Calcul de la matrice jacobienne de comportement

---

Comme précisé chapitre III, le programme *umat* nécessite le calcul de la matrice jacobienne de comportement pour résoudre les équations du problème mécanique à chaque pas de temps. Elle correspond à la matrice des modules tangents et son expression est donnée par la relation suivante (voir **chapitre IV-II.3.2** équation (IV-31)) :

$$\left. \frac{\partial \{\Delta \sigma\}}{\partial \{\Delta \varepsilon\}} \right|_t = (\underline{\underline{\mathbf{H}}}^{-1} + \Delta t \cdot {}^t \underline{\underline{\mathbf{A}}})^{-1} \quad (\text{a4.1})$$

où  $\underline{\underline{\mathbf{A}}}$  est un tenseur du quatrième ordre ( ${}^t \underline{\underline{\mathbf{A}}}$  son expression au temps  $t$ ). Il est donné par la formule :

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}} = \theta \cdot \left. \frac{\partial \{\dot{\varepsilon}_{nel}\}}{\partial \{\sigma\}} \right| \quad (\text{a4.2})$$

$\theta$  est un scalaire compris entre  $[0,1]$ . Il est utilisé pour l'approximation numérique du taux de déformation non élastique. L'expression de  ${}^t \underline{\underline{\mathbf{A}}}$  nécessite l'expression au temps  $t$  de la matrice des dérivées partielles suivante :

$$\left. \frac{\partial \{\dot{\varepsilon}_{nel}\}}{\partial \{\sigma\}} \right| = \frac{\partial \left( \dot{\gamma}_{nel} \frac{\{\sigma^*\}}{\bar{\sigma}} \right)}{\partial \{\sigma\}} \quad (\text{a4.3})$$

En posant :

$$\{S\} = \frac{\{\sigma^*\}}{\bar{\sigma}} \quad (\text{a4.4})$$

L'équation (a4.3) se reformule :

$$\left. \frac{\partial \{\dot{\varepsilon}_{nel}\}}{\partial \{\sigma\}} \right| = \{S\} \frac{\partial \dot{\gamma}_{nel}}{\partial \langle \sigma \rangle} + \dot{\gamma}_{nel} \cdot \left. \frac{\partial \{S\}}{\partial \{\sigma\}} \right| \quad (\text{a4.5})$$

En négligeant l'influence de la pression hydrostatique, et en utilisant l'expression de contrainte de cisaillement équivalente  $\sigma_c$  donnée équation (IV.15), (a4.5) devient :

$$\left| \frac{\partial \{\dot{\epsilon}_{nel}\}}{\partial \{\sigma\}} \right| = \frac{\partial \dot{\gamma}_{nel}}{\partial \sigma_c} \cdot \{S\} \frac{\partial \sigma_c}{\partial \langle \sigma \rangle} + \dot{\gamma}_{nel} \cdot \left| \frac{\partial \{S\}}{\partial \{\sigma\}} \right| \quad (a4.6)$$

En exprimant indépendamment chacune des dérivées partielles composant le terme de droite :

$$\frac{\partial \sigma_c}{\partial \{\sigma\}} = \{S\} \quad (a4.7)$$

$$\left| \frac{\partial \{S\}}{\partial \{\sigma\}} \right| = \frac{1}{\bar{\sigma}^2} \cdot \left( \bar{\sigma} \cdot \left| \frac{\partial \{*\sigma'\}}{\partial \{\sigma\}} \right| + \{*\sigma'\} \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \langle \sigma \rangle} \right) = \frac{1}{\bar{\sigma}^2} \cdot (\bar{\sigma} \underline{\underline{\mathbf{L}}} - \{*\sigma'\} \langle S \rangle) = \frac{1}{\bar{\sigma}} \cdot (\underline{\underline{\mathbf{L}}} - \{S\} \langle S \rangle) \quad (a4.8)$$

avec :

$$\underline{\underline{\mathbf{L}}} = \begin{pmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 & 0 & 0 & 0 \\ -1/3 & 2/3 & -1/3 & 0 & 0 & 0 \\ -1/3 & -1/3 & 2/3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (a4.9)$$

$$\frac{\partial \dot{\gamma}_{ne}}{\partial \sigma_c} = \frac{\partial}{\partial \sigma_c} \left( \sum_{k=1}^3 \left( \sum_{i=1}^{N_k} \frac{{}^t \gamma_{k\infty}^i - {}^t \gamma_k^i}{{}^t \tau_k} \right) \right) \quad (a4.10)$$

La matrice  $\underline{\underline{\mathbf{A}}}$  se formule finalement :

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}} = \theta \cdot \left( \frac{\partial \dot{\gamma}_{nel}}{\partial \sigma_c} \cdot \{S\} \langle S \rangle + \frac{\dot{\gamma}_{nel}}{\bar{\sigma}} \cdot (\underline{\underline{\mathbf{L}}} - \{S\} \langle S \rangle) \right) \quad (a4.11)$$

Injecté dans (a4.1), on aboutit à l'expression développée de la matrice des modules tangents :

$$\left| \frac{\partial \{\Delta \sigma\}}{\partial \{\Delta \epsilon\}} \right| = \left( \underline{\underline{\mathbf{H}}}^{-1} + \theta \cdot \Delta t \cdot \left( \frac{\partial \dot{\gamma}_{nel}}{\partial \sigma_c} \cdot \{S\} \langle S \rangle + \frac{\dot{\gamma}_{nel}}{\bar{\sigma}} \cdot (\underline{\underline{\mathbf{L}}} - \{S\} \langle S \rangle) \right) \right)^{-1} \quad (a4.12)$$

# a5.

## Eprouvette & Jeu de mors pour la machine MTS axial-torsion

---

### F. GEOMETRIE DES EPROUVETTES

Les éprouvettes sont usinées à partir de massifs tubulaires  $\Phi 600-700\text{mm}$ . Afin d'éviter la concentration de la contrainte au niveau du jeu de mors [MARCHAL 1996], un rétrécissement de l'épaisseur du tube est envisagé.

De plus, une faible épaisseur du tube  $e$  devant le rayon moyen  $R_m$  permet de se placer dans l'hypothèse des profils minces et de négliger la dépendance du champ de contrainte en fonction du rayon  $r$ . Sous ces conditions, un essai de torsion simple peut être assimilé à un essai de cisaillement pur.

Seulement, toujours en torsion, une trop faible épaisseur engendre le flambement de la structure, se traduisant par la perte de la symétrie de révolution. Un rapport  $e/R_m$  avoisinant  $1/5$  est généralement adopté [MC KENNA 1979], [KITAGAWA 1992]. Au vu du profil initial et de l'importance de réduire l'épaisseur de manière à prévoir la localisation de la déformation loin des serrages, cette condition ne pourra être respectée.

Le profil finalement adopté, de type diabolo est réalisé à partir d'une machine outil à commande numérique. Les géométrie et dimension figurées **chapitre II – 1.2.2.4** sont reprises ci-dessous :

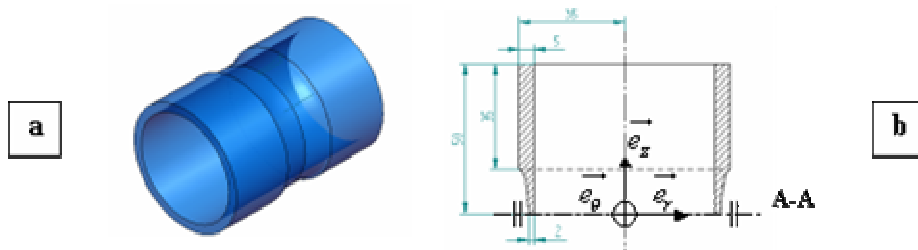
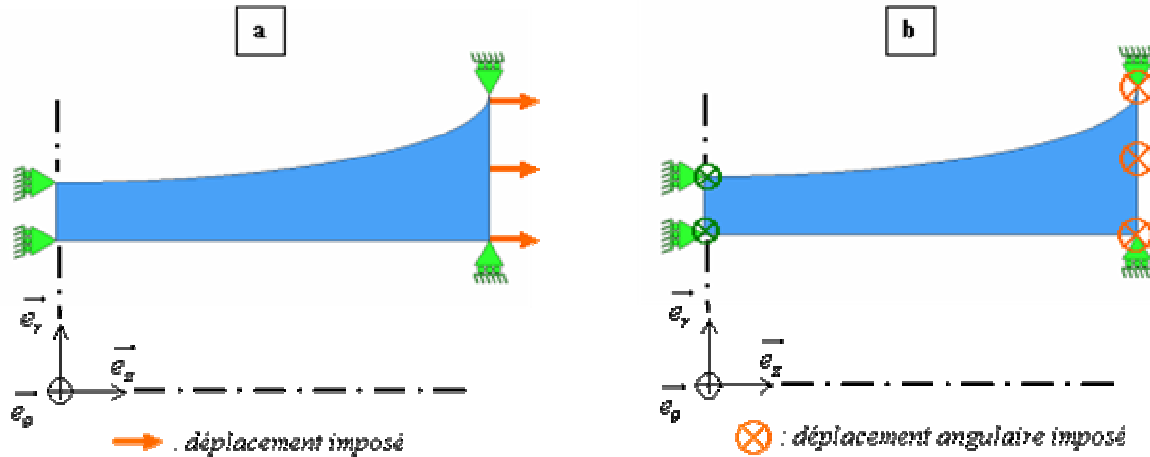


Figure a5 - 1 : éprouvette de traction torsion [a]- vue perspective isométrique [b]- dimension

Des simulations éléments finis ont été réalisées pour confirmer la zone de concentration de contrainte pour les petites déformations. Elles ont été conduites sur le logiciel ABAQUS, en utilisant une loi de comportement élastique ( $E=2000MPa$ ,  $\nu=0,4$ ). Des essais de torsion simple et de traction uniaxiale sont simulés. Les spécificités des essais simulés sont schématisées Figure a5 - 2. Le maillage est identique à celui utilisé chapitre V.



La Figure a5 - 3 propose des cartographies de la composante radiale de contrainte pour les deux essais simulés. Celle-ci est quasiment nulle et confirme l'hypothèse de profil mince recherchée.

La Figure a5 - 4 représente les cartographies de la composante de contrainte caractéristique de l'essai réalisé. La composante  $\sigma_{zz}$  illustre l'essai de traction uniaxial et la composante  $\sigma_{z\theta}$  celui de torsion simple.

Même si la réponse quantitative n'a pas de sens du fait de l'utilisation d'une loi de comportement élastique linéaire, qualitativement, ils justifient d'une zone homogène et de contrainte maximum dans la partie centrale (de part et d'autre du plan de symétrie A-A). La variation radiale calculée est inférieure à 10%.

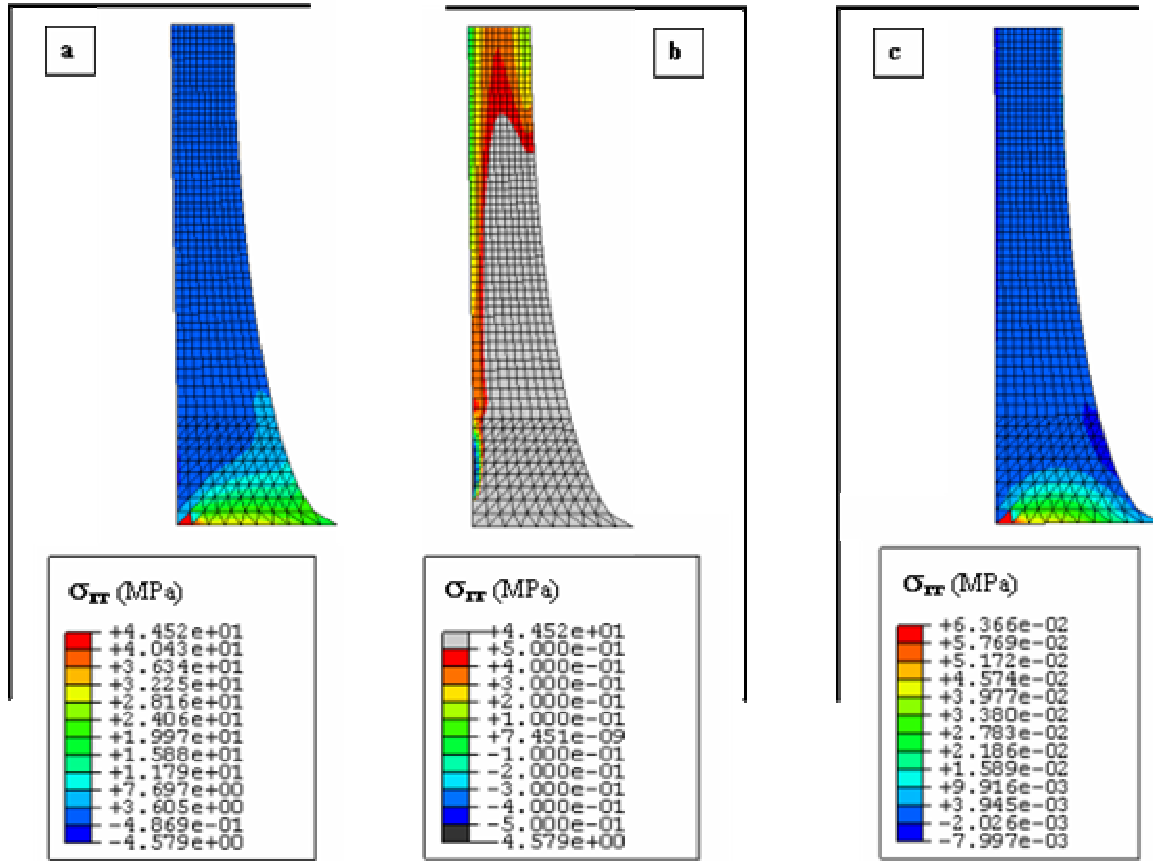


Figure a5 - 3 : cartographie de la contrainte radiale  
 essai de traction [a]- représentation autoscale [b]- zoom dans la partie centrale de l'éprouvette  
 [c]- essai de torsion simple

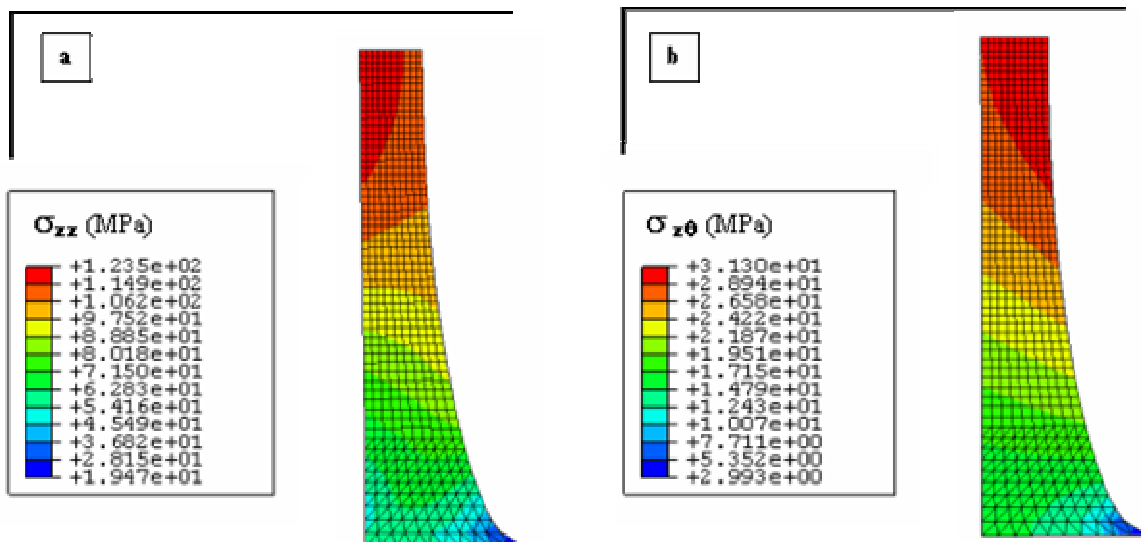


Figure a5 - 4 : homogénéité et concentration de la contrainte au centre de l'éprouvette  
 [a]- essai de traction uniaxiale [b]- essai de torsion simple

## G. CAHIER DES CHARGES

La conception d'un jeu de mors pour la machine MTS 809 axial/torsion a fortement été conditionnée par la forme finale des éprouvettes réalisées en polycarbonate. Le massif initial excluait la réalisation de deux géométries favorables à la solidarisation de l'éprouvette avec le mors mobile lors des sollicitations de torsion et de traction (la compression en soi ne nécessite aucune précaution de serrage). En effet, la faible épaisseur du tube brut ( $e=5\text{mm}$ ) nous a amenés à ne pas considérer :

- L'utilisation d'épaulements aux extrémités du tube pour favoriser l'entraînement en traction.
- La réalisation de méplats pour garantir la solidarisation en rotation lors de réalisation de course de torsion.

Le système réalisé doit donc permettre de sertir un profil de révolution. Cette tâche se complique du fait de la rigidité du matériau dans la plage expérimentale testée [MARCHAL 1996]. Le système conçu et les conditions de surface sont les deux paramètres discriminants.

## H. SOLUTION TECHNOLOGIQUE RETENUE

### a. Montage mécanique

Un système de serrage type mandrin a été conçu. Le jeu de mors réalisé est photographié **Figure a5 - 5**. Les illustrations et explications concernant la solution technologique retenue sont données **Figure a5 - 6**

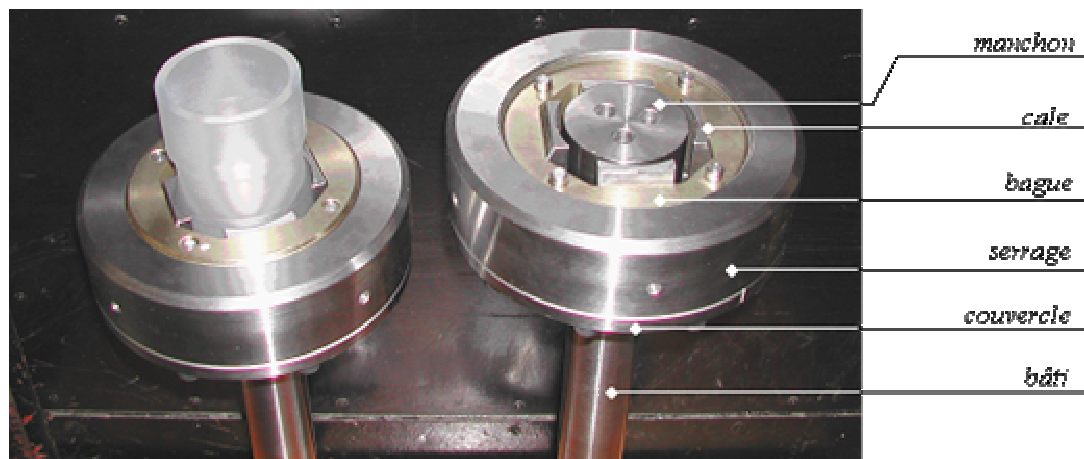


Figure a5 - 5 : jeu de mors réalisé et repérage des pièces mises en jeu dans le système mécanique



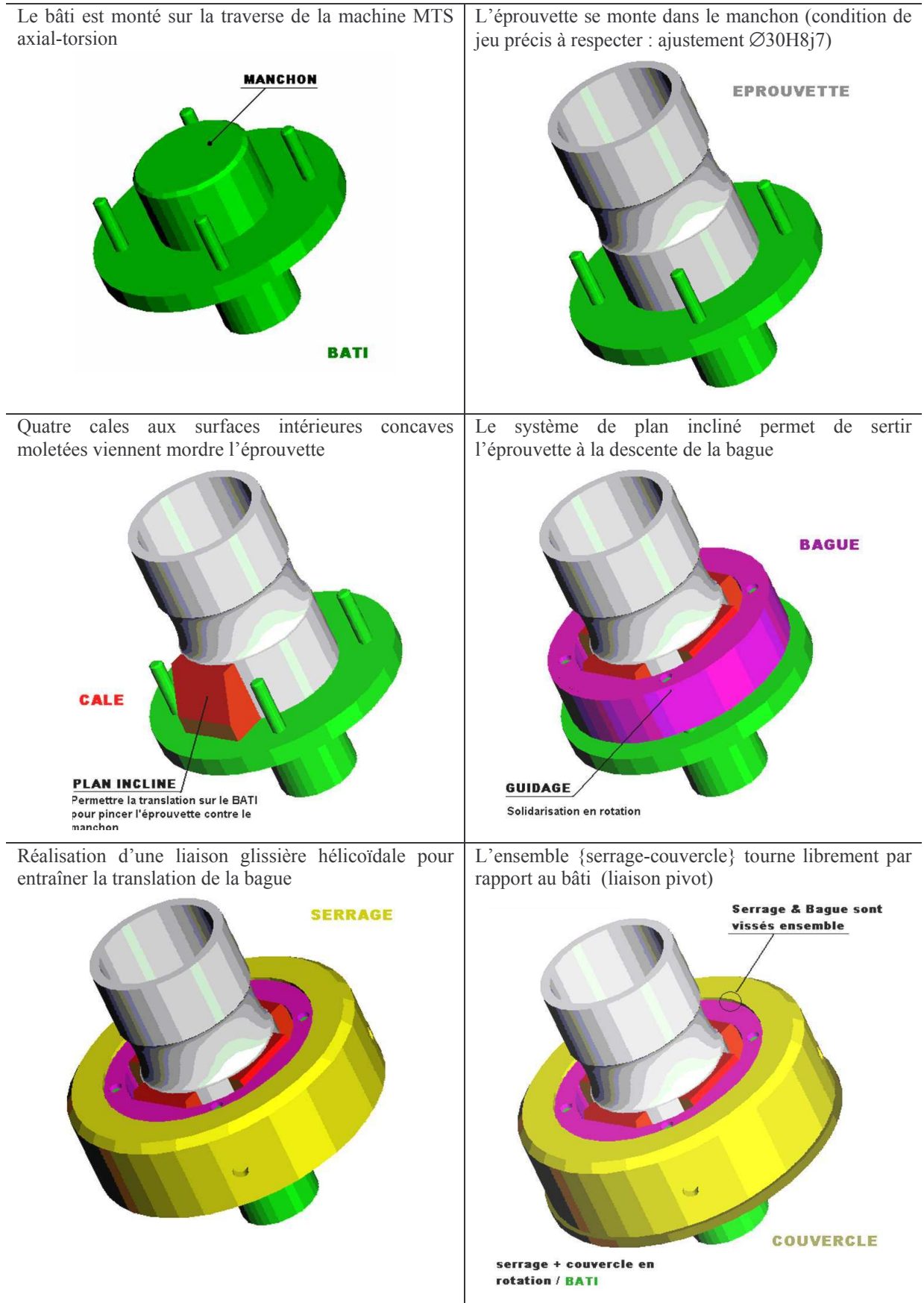
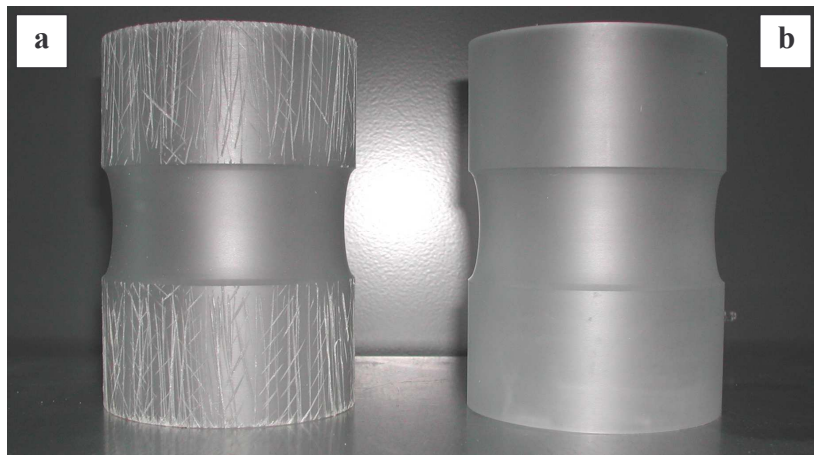


Figure a5 - 6 : illustration schématique du principe de serrage du jeu de mors réalisé pour la machine MTS axial torsion

## b. Etat de surface du serrage

En vue de limiter les risques de glissement à l'intérieur des mors, les états de surface des zones de contact entre les éprouvettes et les cales ont été dégradés de manière à augmenter l'adhérence :

- L'intérieur des cales a été moleté. La profondeur du moletage est de 1mm.
- Les éprouvettes ont été striées à l'aide d'une scie et/ou d'une lime. Les sillons réalisés sont préférentiellement orientés selon des droites perpendiculaires au sens de sollicitation. Ainsi, pour un essai de torsion, ils sont majoritairement parallèles à la génératrice du tube. Les états de surface des éprouvettes brutes et retravaillées sont représentés **Figure a5 - 7a&b**.



**Figure a5 - 7 :** modification de l'état de surface des éprouvettes pour favoriser l'adhérence mors-épreuve  
[a]- profil strié [b]- profil vierge

Concernant la mise en position des éprouvettes dans les manchons, un ajustement  $\text{Ø}30\text{H}8\text{j}7$  est exigé. Les jeux obtenus garantissent un montage juste serré.

## c. Application : répétitivité des essais

Afin de confirmer la viabilité du système conçu, plusieurs essais de torsion sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales (l'éprouvette est sollicitée à vitesse de rotation constante). La superposition des réponses couple/angle confirme en même temps la correcte saisie des éprouvettes tout au long de l'essai et la qualité de réalisation des éprouvettes diabolo. En effet, du fait des profils utilisés, le contrôle dimensionnel est compliqué et la reproductibilité obtenue nous semble se suffire à elle-même.

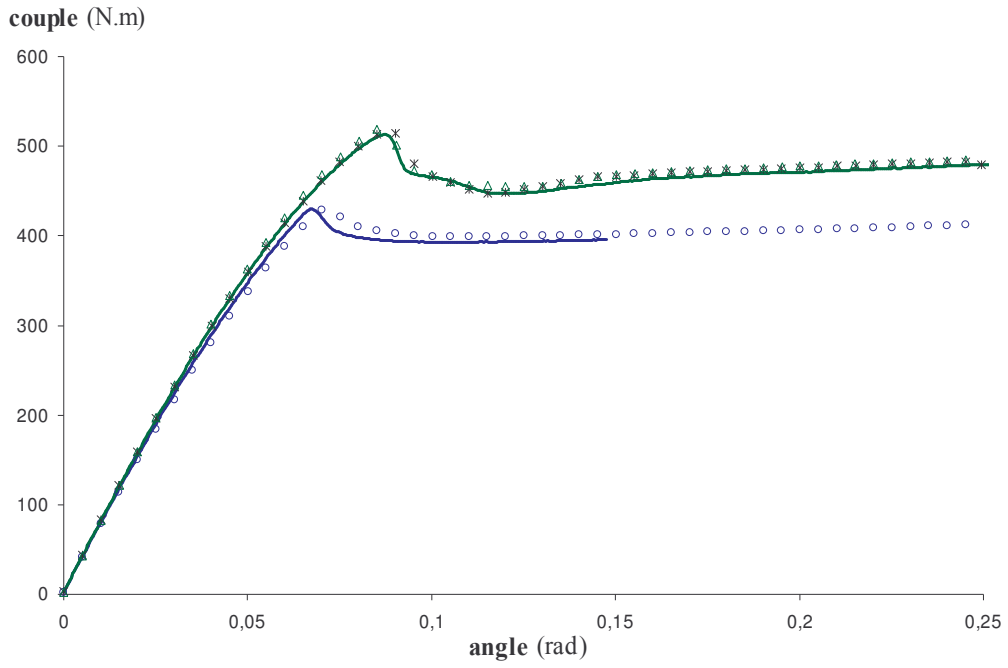


Figure a5 - 8 : reproductibilité des essais de torsion simple (vert :  $T=35^{\circ}\text{C}$  bleu :  $T=70^{\circ}\text{C}$ )

---

## REFERENCES **BIBLIOGRAPHIQUES**

---

ABAQUS 1 - **ABAQUS Theory Manual** - [www.abaqus.com](http://www.abaqus.com)

ABAQUS 2 - **ABAQUS/CAE User's manual** - [www.abaqus.com](http://www.abaqus.com)

ABAQUS 3 - **ABAQUS Keywords Reference Manual** - [www.abaqus.com](http://www.abaqus.com)

**ADAM G. and GIBBS J. H. (1965)**

On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids

*Journal of Chemical Physics*, vol.43(1), p.139 - 146

**ADOLF D. B., CHAMBERS R. S., et al. (2004)**

Extensive validation of a thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic model for glassy polymers

*Polymer*, vol.45, p.4599 - 4621

**ANAND L. (1979)**

On H. Hencky's approximate strain-energy function for moderate deformations

*Transactions of the ASME*, vol.46, p.78 - 82

**ANAND L. and GURTIN M. E. (2003)**

A theory of amorphous solids undergoing large deformations, with application to polymeric glasses

*International Journal of Solids and Structures*, vol.40, p.1465 - 1487

**AOKI Y. and BRITTAIN J. O. (1976)**

Thermally stimulated discharge current studies on low-temperature relaxations in polycarbonate

*Journal of Applied Polymer Science*, vol.20, p.2879-2892

**ARCAN M., HASHIN Z., et al. (1978)**

Method to produce uniform plane-stress states with applications to fiber reinforced materials

*Experimental Mechanics*, vol. 18(4), p.141 - 146

**ARGON A. S., ANDREWS R. D., et al. (1968)**

Plastic deformation bands in glassy poly(styrene)

*Journal of Applied Polymer Science*, vol.39(3), p.1899 - 1906

**ARRUDA E. M. and BOYCE M. C. (1993)**

A three dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials

*Journal of Mechanical Physics Solids*, vol.41(2), p.389 - 412

**ARRUDA E. M., BOYCE M. C., et al. (1995)**

Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers

*Mechanics of Materials*, vol.19, p.193 - 212

**BACON C. and POUYET J. (2000)**

Mécanique des solides déformables

Paris, Hermes Science Publications, 310p.

**BARDELLA L. (2001)**

A phenomenological constitutive law for the nonlinear viscoelastic behaviour of epoxy resins in the glassy state

*European Journal of Mechanics. A. Solids*, vol.20, p.907 - 924

**BASAR Y. and WEICHERT D. (2000)**

Nonlinear Continuum Mechanics of Solids

Berlin, Springer-Verlag, 193p.

**BAUWENS - CROWET C. and BAUWENS J. C. (1979)**

The relationship between the effect of thermal pre-treatment and the viscoelastic behavior of polycarbonate in the glassy state

*Journal of Material Science*, vol.14, p.1817-1826

**BAUWENS - CROWET C. and BAUWENS J. C. (1990)**

Rejuvenation and annealing effects on the loss curve of polycarbonate : 2. Cooling and ageing dependence

*Polymer*, vol.31, p.646-650

**BAUWENS J. C. (1967)**

Déformation plastique des hauts polymères vitreux soumis à un système de contraintes quelconque

*Journal of polymer Science, part A-2*, vol.5, p.1145 - 1156

**BAUWENS J. C. (1970)**

Yield condition and propagation of Lüders' lines in tension-compression on PVC

*Journal of Polymer Science*, vol.8, p.893 - 901

**BAUWENS J. C. (1973)**

The temperature dependance of Yield of polycarbonate in uniaxial compression and tensile tests

*Journal of Materials Science*, vol.13(7), p.1443 - 1448

**BILLON N. (2003)**

Effet de couplage thermomécanique dans la caractérisation du comportement des polymères solides

*Mécanique & Industries*, vol.4, p.357 - 364

**BISILLIAT M. L. (1997)**

Comportement mécanique d'un polycarbonate à grande vitesse de sollicitation. Etude expérimentale et simulation  
*Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris*

**BLACHOT J. F., CHAZEAU L., et al. (2002)**

Rheological behavior of cellulose/monohydrate of N-methylmorpholine N-oxide solutions. Part 2. Glass transition domain  
*Polymer, vol.43, p.881 - 889*

**BODNER S. R. and PARTOM Y. (1975)**

Constitutive equations for elastic-viscoplastic strain hardening materials  
*Journal of Applied Mechanics, vol.42, p.385 - 389*

**BOTTO P. A., DUCKETT R. A., et al. (1987)**

The yield and thermoelastic properties of oriented poly(methyl methacrylate)  
*Polymer, vol.28, p.257 - 262*

**BOWDEN P. and JUKES J. A. (1972)**

The plastic flow of isotropic polymers  
*Journal of Material Science, vol.7, p.52 - 63*

**BOWDEN P. and RAHA S. (1975)**

A molecular model for yield and flow in amorphous glassy polymers making use of a dislocation analogue  
*Philosophical Magazine, vol.21, p.149 - 166*

**BOWDEN P. B. and RAHA S. (1970)**

The formation of micro shear bands in polystyrene and polymethylmethacrylate  
*Philosophical Magazine, vol.22, p.463 - 482*

**BOYCE M. C. and ARRUDA E. M. (1990)**

An experimental and analytical investigation of the large strain compressive and tensile response of glassy polymers  
*Polymer Engineering and Science, vol.30(20), p.1288 - 1298*

**BOYCE M. C., ARRUDA E. M., et al. (1994)**

The large strain compression, tension, and simple shear of polycarbonate  
*Polymer Engineering and Science, vol.34(9), p.716 - 725*

**BOYCE M. C., PARKS D. M., et al. (1988)**

Large inelastic deformation of glassy polymers. Part I : Rate dependent constitutive model  
*Mechanics of Materials, vol.7, p.15 - 33*

**BRIDGMAN P. W. (1944)**

*Trans. Amer. Soc. Metals, vol.32, p.553*

**BUISSON G. and RAVI-CHANDAR K. (1990)**

On the constitutive behaviour of polycarbonate under large deformation  
*Polymer, vol.31, p.2071 - 2076*

**CARUTHERS J. M., ADOLF D. B., et al. (2004)**

A thermodynamically consistent viscoelastic approach for modeling glassy polymers  
*Polymer*, vol.45, p.4577 - 4597

**CAVILLE J. Y. (1987)**

Etude par spectrométrie mécanique de la mobilité moléculaire dans des alliages de polymères non cristallins de compatibilité différente  
*Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon*

**CAVILLE J. Y. and PEREZ J. (1989)**

Molecular theory for the rheology of glasses and polymers  
*Physical review B*, vol.39(4), p.2411 - 2422

**CHABERT E. (2002)**

Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : Approche expérimentale et modélisation  
*Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon*

**CHO K. S. and KIM S. y. (2000)**

A thermodynamic theory on the nonlinear viscoelasticity of glassy polymers, 1 : Constitutive equation  
*Macromolecular Theory and Simulations*, vol.9, p.328 - 335

**CROSS A. and HAWARD R. N. (1978)**

Orientation hardening in PVC  
*Polymer*, vol.19, p.677 - 682

**DAVIS J. H. (2001)**

Differential equations with Maple  
Boston, Birkhäuser, 409p.

**DEL RIO J., SERNA J., et al. (2001)**

Free-volume evolution in the system polycarbonate-polycaprolactone studied by positron annihilation spectroscopy  
*Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.287, p.100 - 103

**DROZDOV A. D. (2001)**

A model for the viscoelastic and viscoplastic responses of glassy polymers  
*International Journal of Solids and Structures*, vol.38, p.8285 - 8304

**DUCKETT R. A., RABINOWITZ S., et al. (1970)**

The strain-rate, temperature and pressure dependence of yield of isotropic poly(methylmethacrylate) and poly(ethylene terephthalate)  
*Journal of Material Science*, vol.5, p.909 - 915

**ETIENNE S., CAVAILLE J. Y., et al. (1982)**

Automatic system for analysis of micromechanical properties  
*Rev. Scienc. Instrum.*, vol.53, p.1261 - 1266

**EYRING H. (1936)**

Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates  
*Journal of Chemical Physics*, vol.4, p.283 - 291

**FESKO D. G. (2000)**

Post-yield behavior of thermoplastics and the application to finite element analysis  
*Polymer Engineering and Science*, vol.40, p.1190 - 1199

**FOTHERINGHAM D. G. and CHERRY B. W. (1978)**

The role of recovery forces in the deformation of linear polyethylene  
*Journal of Material Science*, vol.13, p.951 - 964

**FRANK G. F. (2001)**

A viscoelastic-viscoplastic constitutive model for glassy polymers  
*International Journal of Solids and Structures*, vol.38, p.5149 - 5164

**FUKUHARA M. and SAMPEI A. (1995)**

A low-temperature elastic moduli and internal dilatational and shear friction of polymethyl methacrylate,  
*Journal of Polymer Science : Part B : Physics*, vol.33(12), p.1847 - 1850

**GAUTHIER C., DAVID L., et al. (1997)**

Nonlinear mechanical response of amorphous polymers below and through glass transition temperature  
*Journal of Applied Polymer Science*, vol.65, p.2517 - 2528

**GLOAGUEN J. M. and LEFEBVRE J. M. (2001)**

Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites  
*Polymer*, vol.42, p.5841 - 5847

**GOVAERT L. E. and TERVOORT T. A. (2004)**

Strain hardening of polycarbonate in the glassy state : influence of temperature and molecular weight  
*Journal of Polymer Science : Part B : Physics*, vol.42, p.2041 - 2049

**GOVAERT L. E. and TIMMERMANS P. H. M. (2000)**

The influence of intrinsic strain softening on strain localization in polycarbonate : modeling and experimental validation  
*Journal of Engineering Materials and Technology*, vol.122, p.177 - 185

**G'SELL C. (1982)**

Plastic deformation and semi-crystalline materials  
Les Ulis : Les éditions de physique, 405p.

**G'SELL C., BONI S., et al. (1983)**

Application of the plane simple shear test for determination of the plastic behaviour of solid polymers at large strains  
*Journal of Materials Science*, vol.18, p.903 - 918



**G'SELL C., EL BARI H., et al. (1989)**

Effect of the plastic deformation on the microstructure and properties of amorphous polycarbonate  
*Materials Science and Engineering, vol.A110, p.223 - 229*

**G'SELL C., HIVER J. M., et al. (2002)**

Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking  
*International Journal of Solids and Structures, vol.39, p.3857 - 3872*

**G'SELL C., HIVER J. M., et al. (1992)**

Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point  
*Journal of Materials Science, vol.27, p.5031 - 5039*

**G'SELL C. and JONAS J. J. (1979)**

Determination of the plastic behaviour of solids polymers at constant true strain rate  
*Journal of Materials Science, vol.14, p.583 - 591*

**G'SELL C. and SOUHI A. (1997)**

Modélisation entropique du durcissement plastique des polymères vitreux.  
C. G'SELL and A. COUPARD. Nancy, APOLLOR et INPL

**HASAN O. A. and BOYCE M. C. (1995)**

A constitutive model for the nonlinear viscoelastic behaviour of glassy polymers  
*Polymer Engineering and Science, vol.35, p.331 - 344*

**HASAN O. A., BOYCE M. C., et al. (1993)**

An investigation of the yield and postyield behavior and corresponding structure of Poly(methyl methacrylate)  
*Journal of Polymer Science : Part B : Physics, vol.31, p.185 - 197*

**HAUDIN J. M., MONASSE B., et al. (1995)**

Numerical simulation of polymer forging  
*International Polymer Processing, vol.2, p.179 - 185*

**HAVRILIAK S. and NEGAMI S. (1967)**

Complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation process in some polymers  
*Polymer, vol.8, p.161 - 205*

**HAWARD R. N. (1993)**

Strain hardening of thermoplastics  
*Macromolecules, vol.26, p.5860 - 5869*

**HAWARD R. N. (1994)**

The derivation of a strain hardening modulus from true stress-strain curves for thermoplastics  
*Polymer, vol.35(18), p.3858 - 3859*

**HAWARD R. N. and THACKRAY G. (1968)**

The use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics

*Proc. Roy. Soc. A.*, vol.302, p.453 - 472

**HOPKINS I. L. (1958)**

Stress relaxation or creep of linear viscoelastic substances under varying temperature

*Journal of Polymer Science*, vol.28(118), p.631 - 633

**HU P., LIU X. Y., et al. (1997)**

A finite element analysis of the large plastic deformation behavior of amorphous glassy circular polymeric bars

*Acta Mechanica Solida Sinica*, vol.10(2), p.138 - 147

**HU P., WANG D., et al. (1999)**

Numerical simulation for the simple shear test in amorphous glassy polymers

*Acta Mechanica Solida Sinica*, vol.12(1), p.36 - 42

**JAMES H. M. and GUTH E. (1943)**

Theory of the elastic properties of rubber

*Journal of Chemical Physics*, vol.11, p.455 - 481

**KITAGAWA M., ONODA T., et al. (1992)**

Stress-Strain behaviour at finite strains for various strain paths in polyethylene

*Journal of Materials Science*, vol.27, p.13 - 23

**KLOMPEN E. T. J., ENGELS T. A. P., et al. (2004 submitted)**

Elasto-viscoplastic modelling of large strain deformation of glassy polymers : incorporation of ageing kinetics

*Journal of Rheology*,

**KLOMPEN E. T. J., ENGELS T. A. P., et al. (2005)**

Modeling the postyield response of glassy polymers : influence of thermomechanical history

*Macromolecules*, vol.38, p.6997 - 7008

**KNAUSS W. G. and EMRI I. (1981)**

Non-linear viscoelasticity based on free volume consideration

*Computation ans Structures*, vol.13, p.123 - 128

**KNAUSS W. G. and EMRI I. (1987)**

Volume change and the nonlinearly constitution of polymers

*Polymer Engineering and Science*, vol.27, p.86 - 100

**KNAUSS W. G. and ZHU W. (2002)**

Nonlinearly viscoelastic behavior of polycarbonate. I. Response under pure Shear

*Mechanics of Time-dependant Materials*, vol.6, p.231 - 269

**KNAUSS W. G. and ZHU W. (2002)**

Nonlinearly viscoelastic behavior of polycarbonate. II. The role of volumetric strain

*Mechanics of Time-dependent Materials*, vol.6, p.301 - 322

**KRAMER E. J. (1975)**

The growth of shear bands in poly(styrene)  
*Journal of Polymer Science, vol.13, p.509 - 525*

**LADOUCE L. (1995)**

Déformation non-élastique homogène et hétérogène du Poly(éthylène téréphtalate) amorphe et semi-cristallin  
*Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon*

**LARABA-ABBES F., IENNY P., et al. (2003)**

A new "tailor-made" methodology for the mechanical behaviour analysis of rubber-like materials : I. Kinematics measurements using a digital speckle extensometry  
*Polymer, vol.44, p.807 - 820*

**LEE H. E. (1969)**

Elastic plastic deformation at finite strain  
*ASME Journal of Applied Mechanics, vol.36, p.1 - 6*

**LEGRAND D. G. and ERHARDT P. F. (1969)**

Dynamic mechanical properties of polymers  
*Journal of Applied Polymer Science, vol.13, p.1707 - 1719*

**LI J. C. M. and GILMAN J. J. (1970)**

Disclination loops in polymers  
*Journal of Applied Physics, vol.41(11), p.4248 - 4256*

**LU H. and KNAUSS W. G. (1999)**

The role of dilatation in the nonlinearly viscoelastic behavior of PMMA under multiaxial stress states  
*Mechanics of Time-dependant Materials, vol.2, p.307 - 334*

**LU J. and RAVI-CHANDAR K. (1999)**

Inelastic deformation and localization in polycarbonate under tension  
*International Journal of Solids and Structures, vol.36, p.391 - 425*

**LUSTIG S. R., SHAY R. M., et al. (1996)**

Thermodynamic constitutive equation for materials with memory on a material time scale  
*Journal of Rheology, vol.40, p.69 - 106*

**MA Z. and RAVI-CHANDAR K. (2000)**

Confined compression : a stable homogeneous deformation for constitutive characterization  
*Experimental Mechanics, vol.40, p.38 - 45*

**MACKERLE J. (1997)**

Finite element analysis and simulation of polymers : a bibliography (1976 - 1996)  
*Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol.5, p.615 - 650*

**MACKERLE J. (2003)**

Finite element analysis and simulation of polymers - an addendum : a bibliography (1996-2002)

*Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol.11, p.195 - 231*

**MANGION M. B. M., CAVAILLE J. Y., et al. (1992)**

A molecular theory for the sub-Tg plastic mechanical response of amorphous polymers

*Philosophical Magazine A, vol.66(5), p.773 - 796*

**MARCHAL K. (1996)**

Influence du chemin de chargement sur le comportement du polyamide 11 autour de la transition vitreuse

*Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Poitiers*

**MATSUOKA and ISHIDA Y. (1966)**

Multiple transitions in polycarbonate

*Journal of Material Science, vol.14, p.247-259*

**MATSUSHIGE K., RADCLIFFE S. V., et al. (1976)**

The mechanical behavior of poly(methylmethacrylate) under pressure

*Journal of Polymer Science, vol.14, p.703 - 721*

**Mc CRUM N. G. and READ B. E. (1967)**

Unelastic and dielectric effects in polymeric solids

New York, John Wiley & Sons

**MC KENNA G. B. and ZAPAS L. J. (1979)**

Nonlinear viscoelastic behavior of Poly(methylmethacrylate) in torsion

*Journal of Rheology, vol.23(2), p.151 - 166*

**NEALE K. W. and TUGCU P. (1985)**

Analysis of necking and neck propagation in polymeric materials

*Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol.33, p.323 - 337*

**NOYE J. (1984)**

Computational techniques for differential equations

Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V. 679p.

**O'CONNELL P. A. and MC KENNA G. B. (2002)**

The non-linear viscoelastic response of polycarbonate in torsion : An investigation of time-temperature and time strain-superposition

*Mechanics of Time-Dependent Materials, vol.6, p.207 - 229*

**O'CONNELL P. A. and MC KENNA G. B. (1997)**

Large deformation response of polycarbonate : time-temperature, time-aging time and time-strain superposition

*Polymer Engineering and Science, vol.37(9), p.1485 - 1495*

**OLEINIK E. F. (1989)**

Plastic deformation and mobility in glassy polymers

*Prog. Coll. Pol. Sc., vol.80, p.140 - 150*

**OLEINIK E. F. (1995)**

Plastic deformation and performance of engineering polymer materials  
*Polymers for Advanced technologies, vol.6, p.1 - 9*

**OUALI N., MANGION M. B. M., et al. (1993)**

Experimental and theoretical analysis of both the small- and the large-stress mechanical response of poly(methyl methacrylate)  
*Philosophical Magazine A, vol.67(4), p.827 - 848*

**PARRISH M. and BROWN N. (1971)**

Yield in oriented PET, *vol.189 - p.209*

**PARSONS E., BOYCE M. C., et al. (2004)**

An experimental investigation of the large-strain tensile behavior of neat and rubber-toughened polycarbonate  
*Polymer, vol.45, p.2665 - 2684*

**PAUL S. O. and BROUTMAN L. J. (1976)**

Residual stresses in polymers and their effect on mechanical behavior  
*Polymer Engineering and Science, vol.16(12), p.785 - 791*

**PEREZ J. (1990)**

Quasi-punctual defects in vitreous solids and liquid-glass transition  
*Solid State Ionics, vol.39, p.69 - 79*

**PEREZ J. (1992)**

Physique et mécanique des polymères amorphes  
Paris, Lavoisier, 384p.

**PEREZ J., CAVAILLE J. Y., et al. (1988)**

Physical interpretation of the rheological behaviour of amorphous polymers through the glass transition  
*Rev. Phys.Appl., vol.23, p.125 - 135*

**PEREZ J. and LEFEBVRE J. M. (1995)**

Modélisation du comportement viscoélastique et plastique des polymères vitreux  
Nancy, INP Lorraine

**POPELAR C. F. and LIECHTI K. M. (2003)**

A distortion-modified free volume theory for the non-linear viscoelastic behavior  
*Mechanics of Time-dependent Materials, vol.7, p.89 - 141*

**QUINSON R. (1995)**

Caractérisation et modélisation de la déformation non élastique des polymères amorphes à l'état solide  
*Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon*

**QUINSON R., PEREZ J., et al. (1995)**

Components of non elastic deformation in amorphous glassy polymers  
*Journal of Materials Science, vol.31, p.4387 - 4394*

**QUINSON R., PEREZ J., et al. (1997)**

Yield criteria for amorphous glassy polymers  
*Journal of Materials Science*, vol.32, p.1371 - 1379

**RABINOWITZ S., WARD I. M., et al. (1970)**

The effect of hydrostatic pressure on the shear yield of polymers  
*Journal of Polymer Science*, vol.5, p.29 - 39

**RAHA S. and BOWDEN P. B. (1972)**

Birefringence of plastically deformed poly (methyl methacrylate)  
*Polymer*, vol.13, p.174 - 183

**RAULT J. (2002)**

Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins. Propriétés  
microscopiques et macroscopiques  
Toulouse, Cépaduès-Editions, 254p.

**RAVI-CHANDAR K. and DHUMNE A. (1993)**

A specimen for simple shear experiments  
*ASME Applied Mechanics Division-Publications-AMD*, vol.176, p.113 - 118

**RAVI-CHANDAR K. and MA Z. (2000)**

Inelastic deformation in polymers under multiaxial compression  
*Mechanics of time-dependent Materials*, vol.4, p.333 - 357

**REE T. and EYRING H. (1958)**

The relaxation theory of transport phenomena  
New York : Eirich

**RIETSCH F. and BOUETTE B. (1990)**

The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and  
temperatures  
*European Polymer Journal*, vol.26(10), p.1071 - 1075

**RITTEL D. (2000)**

An investigation of the heat generated during cyclic loading of two glassy polymers. Part I  
: Experimental  
*Mechanics of Materials*, vol.32, p.131 - 147

**ROBERTSON R. E. (1966)**

Theory for the plasticity of glassy polymers  
*Journal of Chemical Physics*, vol.44(10), p.3950 - 3956

**ROETLIG J. A. (1965)**

Yield stress behavior of PMMA  
*Polymer*, vol.6, p.311 - 317

**RUBIN M. B. (1996)**

On the treatment of elastic deformation in finite elastic-viscoplastic theory  
*International journal of plasticity*, vol.12(7), p.951 - 965

**SAAD-GOUDIER N. (2005)**

Etude expérimentale et analyse numérique de la rupture des polymères amorphes  
*Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon*

**SCHAPERY R. A. (1969)**

An engineering theory of nonlinear viscoelasticity with applications  
*International Journal of Solids and Structures, vol.2, p.407 - 425*

**SHELBY M. D. and WILKES G. L. (1998)**

Thermodynamic characterization of the oriented state of bisphenolA polycarbonate as it pertains to enhanced physical aging  
*Journal of Polymer Science : Part B : Physics, vol.36, p.2111 - 2128*

**SOHN S., ALIZADEH A., et al. (2000)**

On the multiple melting behavior of bisphenol-A polycarbonate  
*Polymer, vol.41, p.8879-8886*

**SOUAHI A. (1992)**

Etude de la plasticité des polymères amorphes au voisinage de la température de transition vitreuse - Application au PMMA  
*Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy*

**SPATHIS G. (1997)**

Theory for the plastic deformation of glassy polymers  
*Journal of Material Science, vol.32, p.1943 - 1950*

**SPATHIS G. and KONTOU E. (1999)**

An experimental and analytical study of the large strain response of glassy polymers with a noncontact laser extensometer  
*Journal of Applied Polymer Science, vol.71, p.2007 - 2015*

**SPATHIS G. and KONTOU E. (2001)**

Mechanism of plastic deformation for polycarbonate under compression by a laser extensometer technique  
*Journal of Applied Polymer Science, vol.79, p.2534 - 2542*

**SPATHIS G. and KONTOU E. (2001)**

Nonlinear viscoelastic and viscoplastic response of glassy polymers  
*Polymer Engineering and Science, vol.41(8), p.1337 - 1344*

**SPATHIS G. and MAGGANA C. (1997)**

A non-linear viscoelastic model for predicting the yield stress of amorphous polymers  
*Polymer, vol.38(10), p.2371 - 2373*

**STEENBRINK A. C. (1998)**

Studies on the growth of voids in amorphous glassy polymers  
*Journal of Materials Science, vol.33, p.3163 - 3175*

**STERNSTEIN S. S., ONGCHIN L., et al. (1968)**

Inhomogeneous deformation and yielding of glassy-like high polymers  
*Applied Polymer Symposium, vol.7, p.175 - 199*

**STRUIK L. E. (1978)**

Physical aging in Amorphous Polymers and other Materials  
Amsterdam, Elsevier, 229p.

**SUE H. J. and YEE A. F. (1988)**

Deformation behaviour of a polycarbonate plate with a circular hole : finite elements model and experimental observations  
*Polymer*, vol.29, p.1619 - 1624

**TERVOORT T. A. and GOVAERT L. E. (2000)**

Strain-hardening behavior of polycarbonate in the glassy state  
*Journal of Rheology*, vol.44(6), p.1263 - 1277

**TERVOORT T. A., KLOMPEN E. T. J., et al. (1996)**

A multi-mode approach to finite, three-dimensional, nonlinear viscoelastic behavior of polymer glasses  
*Journal of Rheology*, vol.40(5), p.779 - 797

**TERVOORT T. A., SMIT R. J. M., et al. (1998)**

A constitutive equation for the elasto-viscoplastic deformation of glassy polymers  
*Mechanics of Time-dependant Materials*, vol.1, p.269 - 291

**TOMITA Y. (2000)**

Constitutive Modelling of deformation behavior of glassy polymers and applications  
*International Journal of Mechanical Sciences*, vol.42, p.1455 - 1469

**TOMITA Y., ADACHI T., et al. (1997)**

Computational simulation of three-dimensional neck propagation in polymeric specimens under tension and hybrid identification of constitutive equation  
*International Journal of Mechanical Sciences*, vol.39(8), p.913 - 923

**TOMITA Y., ADACHI T., et al. (1997)**

Modelling and application of constitutive equation for glassy polymer based on nonaffine network theory  
*European Journal of Mechanics. A. Solids*, vol.16(5), p.745 - 755

**TOMITA Y. and TANAKA S. (1995)**

Prediction of deformation behavior of glassy polymers based on molecular chain network model  
*International Journal of Solids and Structures*, vol.32(23), p.3423 - 3434

**TRELOAR L. R. G. (1946)**

The elasticity of a network of long-chain molecules  
*Trans. Faraday Society*, vol.42, p.77 - 82

**TROMPETTE P. (1992)**

Mécanique des structures par la méthode des éléments finis  
Grenoble, Masson, 288p.



**TUGCU P. and NEALE K. W. (1988)**

Analysis of neck propagation in polymeric fibres including the effects of viscoplasticity  
*Journal of Engineering Materials and Technology*, vol.110, p.395 - 400

**VAN BREEMEN L. C. A. (2005)**

Implementation and validation of a 3D model describing glassy polymer behavior, 38  
Report, <http://www.mate.tue.nl/mate/pdfs/4857.pdf>

**VAN DER GIESSEN E. (1991)**

Some remarks on the analysis of large strain torsion-like problems  
*Acta Mechanica*, vol.89, p.233-239

**VAN DER GIESSEN E. (1997)**

Localized plastic deformations in glassy polymers  
*European Journal of Mechanics. A. Solids*, vol.16(Special Issue), p.87 - 106

**VAN MELICK H. G. H., GOVAERT L. E., et al. (2003)**

Localisation phenomena in glassy polymers : influence of thermal and mechanical history  
*Polymer*, vol.44, p.3579 - 3591

**VAN MELICK H. G. H., GOVAERT L. E., et al. (2003)**

On the origin of strain hardening in glassy polymers  
*Polymer*, vol.44, p.2493 - 2502

**WANG M. C. and GUTH E. (1952)**

Statistical theory of networks of non-gaussian flexible chains  
*Journal of Chemical Physics*, vol.20, p.1144

**WARD I. M. (1984)**

The role of molecular network and thermally activated processes in the deformation behavior of polymers  
*Polymer Engineering and Science*, vol.24, p.724 - 736

**WEBER G. G. and ANAND L. (1990)**

Finite deformation constitutive equations and a time integration procedure for isotropic, hyperelasti-viscoplastic solids  
*Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol.79, p.173 -202

**WHITE C. S., BRONKHORST C. A., et al. (1990)**

An improved isotropic-kinematic hardening model for moderate deformation metal plasticity  
*Mechanics of Materials*, vol.10, p.127 - 147

**WILLIAMS G. and WATTS D. C. (1970)**

Non symmetrical dielectric relaxation behavior from a simple empirical decay function  
*Trans. Faraday Soc.*, vol.66, p.80 - 85

**WILLIAMS M. L., LANDEL R. F., et al. (1955)**

The temperature dependance of relaxations mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids  
*Journal of American Chemical Society*, vol.77, p.3701 - 3707

**WINEMAN A. and MIN J. H. (1998)**

Biaxial yield for nonlinearly viscoelastic materials with a strain clock  
*Mechanics of Time-dependant Materials, vol.2, p.37 - 58*

**WU P. D. and VAN DER GIESSEN E. (1993)**

On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers  
*Journal of Mechanical Physics Solids, vol.41(3), p.427 - 456*

**WU P. D. and VAN DER GIESSEN E. (1993)**

On large-strain inelastic torsion of glassy polymers  
*International Journal of Mechanical Sciences, vol.35(11), p.935 - 951*

**WU P. D. and VAN DER GIESSEN E. (1995)**

On neck propagation in amorphous glassy polymers under plane strain tension  
*International Journal of Plasticity, vol.11(3), p.211 - 235*

**WU W. and TURNER P. L. (1973)**

Shear bands in polycarbonates  
*Journal of Polymer Science, vol.11, p.2199 - 2208*

**XIAO H. C. and MAI Y. W. (1999)**

Three-dimensional elastoplastic finite element modelling of deformation and fracture behaviour of rubber-modified polycarbonates at different triaxiality  
*Journal of Materials Science, vol.34, p.2139- 2149*

**YEE A. F. and SMITH S. A. (1981)**

Molecular structure effects on the dynamic mechanical spectra of polycarbonates  
*Macromolecules, vol.14, p.54 - 64*

**ZAIRI F., WOZNICA K., et al. (2005)**

Phenomenological nonlinear modelling of glassy polymers  
*Compte Rendu de Mécanique, vol.333, p.359 - 364*



NOM : **RINALDI**

DATE de SOUTENANCE : **7 juin 2006**

Prénoms : **Renaud / Georges**

TITRE :

**Loi physique de comportement des polymères amorphes et intégration dans un code éléments finis**

NATURE : **Doctorat**

Numéro d'ordre : **2006-ISAL-0026**

Ecole doctorale : **Matériaux de Lyon**

Spécialité : **Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux – Génie des matériaux**

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis CLASSE :

RESUME :

**Les polymères amorphes manifestent un comportement viscoélasto-viscoplastique non linéaire qui dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation. Ce comportement est décrit au moyen du modèle des défauts quasi ponctuels présentant un fort contenu physique. En effet, ce modèle distingue les parts élastique, viscoélastique et viscoplastique de la déformation telles qu'elles peuvent être mises en évidence expérimentalement. L'expression des lois cinétiques relatives au développement des déformations non élastiques repose sur des concepts de mobilité moléculaire. Le modèle rend compte de manière cohérente de la réponse du matériau, en petites et grandes déformations, à des sollicitations mécaniques sur une large plage de vitesse de déformation et de température. Conçue sur la base de ce modèle de mobilité moléculaire, une loi de comportement a été établie sous forme tensorielle et implémentée dans le code de calcul de structures ABAQUS au moyen d'une routine utilisateur *umat*.**

**Un jeu de paramètres matériaux a été déterminé pour le polycarbonate Bisphénol A Lexan. Des essais de traction, de compression et de torsion ont été réalisés et simulés au moyen de l'outil développé. La validation a porté, d'un point de vue global, sur la confrontation des réponses calculée et mesurée de la structure en termes de courbes force-déplacement. A un niveau local, elle a consisté à vérifier l'aptitude de la simulation à rendre compte d'hétérogénéités de déformation associées à des concentrations de contrainte et au développement d'une déformation en tonneau d'un plot de compression en présence de frottement au contact. La simulation a également montré l'aptitude du modèle éléments finis à décrire la propagation de la striction au cours d'un essai de traction.**

MOTS-CLES : **modèle physique / loi de comportement / polymère amorphe / éléments finis**

Laboratoire (s) de recherche : **Groupes d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM)**

Directeurs de thèse: **Roger Gaertner et Michel Brunet**

Président de jury : **Christian G'Sell**

Composition du jury : **N. Billon (rapporteur), N. Boudeau (rapporteur), R. Gaertner, M. Brunet, J.M. Maldjian, E. Sallé (invitée), L. Chazeau (invité)**