



# Modélisation de la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique par champ de phase

Rabia Laghmach

## ► To cite this version:

Rabia Laghmach. Modélisation de la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique par champ de phase. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0061 . tel-01127461

**HAL Id: tel-01127461**

**<https://theses.hal.science/tel-01127461>**

Submitted on 7 Mar 2015

**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.

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

N° attribué par la bibliothèque

|   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0 | 1 | 4 | I | S | A | L | 0 | 0 | 6 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

## THÈSE

Préparée au sein du LABORATOIRE MATEIS-INSA  
et à L'INSTITUT LUMIÈRE MATIÈRE

en vue de l'obtention du

**DIPLÔME DE DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL DES  
SCIENCES APPLIQUEES DE LYON**

Spécialité : **Physique de la matière condensée**

Présentée et soutenue publiquement le 20 Juin 2014  
par

**Rabia LAGHMACH**

---

### Modélisation de la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique par champ de phase

---

sous la direction de *Laurent Chazeau*  
et de *Thierry Biben*

Devant le jury composé de:

|                       |                                                               |            |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------|------------|
| <b>M M. Plapp</b>     | <i>Directeur de Recherche, Ecole Polytechnique, Palaiseau</i> | Rapporteur |
| <b>M J.-B. Le Cam</b> | <i>Professeur, LARMAUR, Université de Rennes 1</i>            | Rapporteur |
| <b>M C. Misbah</b>    | <i>Directeur de Recherche, LIPhy, Université Grenoble 1</i>   | Examineur  |
| <b>M R. Everaers</b>  | <i>Professeur, Ecole Normale Supérieure de Lyon</i>           | Examineur  |
| <b>M F. Gaboriaud</b> | <i>Ingénieur de Recherche, Centre technique Michelin</i>      | Examineur  |
| <b>M L. Chazeau</b>   | <i>Professeur, MATEIS, INSA Lyon</i>                          | Directeur  |
| <b>M T. Biben</b>     | <i>Professeur, ILM, Université Lyon 1</i>                     | Directeur  |



"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble."

*Paul Dirac*



# Remerciements

La racine du travail est parfois amère, mais la saveur de ses fruits est toujours exquise.

**Victor Hugo**

Délectons nous de ce plaisir de travail achevé.

Je tiens à remercier tout d'abord Joël Courbon et son successeur Jérôme Chevallier, directeur du laboratoire Mateis-INSA Lyon, et aussi San Miguel Alfonso et Marie-France Joubert directrice de l'Institut Lumière Matière ILM pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans d'excellentes conditions mais aussi pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mes travaux de recherche.

Je souhaite remercier très chaleureusement mes deux directeurs de thèse pour leurs compétences scientifiques, leur patience, leur soutien et surtout leur disponibilité durant ces années de thèse. En premier lieu Thierry Biben qui m'a fait bénéficier de son enthousiasme et de ses compétences scientifiques dans le domaine de la physique théorique. Il a su diriger ma thèse tout en me laissant une grande liberté pour réaliser ce travail. Merci pour les nombreuses discussions, ton esprit critique, tes conseils pertinents durant ces années passées sous ta direction. Encore merci de m'avoir transmis ton savoir tant en méthodes numériques qu'en programmation et d'avoir accepté de te pencher sur mes codes pour dénicher les failles de programmation. Je tiens à remercier également mon deuxième directeur Laurent Chazeau pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences en sciences des matériaux, pour sa rigueur scientifique et pour ses conseils et les nombreuses discussions qui ont été déterminantes pour valider chaque étape dans ce projet. Je lui suis reconnaissant de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner la physique durant ma thèse au département de 1<sup>er</sup> cycle à l'INSA de Lyon. Merci également pour la confiance que tu m'as accordée sur la réalisation de ce travail et de m'avoir transmis une partie de ton esprit critique et de ta volonté à travailler (ton esprit critique et ta vigueur m'ont inspiré et continueront à m'inspirer). Merci à vous, Thierry et Laurent pour tout le temps que vous m'avez consacré durant ces trois années, et en particulier durant la période de rédaction en relisant avec attention chaque partie mais aussi en apportant les corrections nécessaires pour améliorer la qualité de ce manuscrit. Merci pour tout ...!

Je remercie les membres du jury de s'être intéressé à ce travail et d'avoir bien voulu accepter de l'examiner. Je remercie tout particulièrement Mathis Plapp Directeur de Recherche au laboratoire de physique de la matière condensée de l'école polytechnique de Palaiseau et Jean-Benoît Le Cam professeur à l'université de Rennes 1, qui ont accepté en tant que rapporteurs de cette thèse de juger mon travail. Je remercie également Ralf Everaers Professeur à l'école normale supérieure de Lyon et Fabien Gaboriaud Ingénieur de Recherche au centre technique de Michelin Ladoux à Clermont-Ferrand, pour avoir parti-

---

cipé à mon jury de thèse en tant qu'examineurs. Merci Fabien pour m'avoir fait bénéficier de tes conseils scientifiques et pour tes nombreuses discussions qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens à remercier aussi Chaouqi Misbah Directeur de Recherche au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique à Grenoble qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie tous les membres du jury pour leur esprit critique, leurs remarques pertinentes sur les détails techniques des modèles présentés dans ce manuscrit et leurs conseils qui ouvrent ainsi des nouvelles perspectives.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire Matériaux Ingénierie et Science (Mateis) et l'Institut Lumière Matière ILM en partenariat avec l'industriel Michelin. Je tiens à remercier tous les chercheurs que j'ai côtoyés pendant plus de trois années de thèse pour leur collaboration, leurs encouragements et leur contribution à ce projet de recherche. Merci aussi au personnel du service technique des deux laboratoires : Dominique Farjot, Kervella Delphine, Macheboeuf Christelle et Sandrine Gonnet. Je les remercie pour leur gentillesse et leur assistance dans toutes les démarches administratives.

J'ai énormément apprécié ces trois années passées au sein de l'équipe modélisation de la matière condensée et des interfaces de l'ILM. C'était très enrichissant sur le plan humain et scientifique. Merci à Olivier Pierre-Louis Chargé de Recherche à l'ILM et chef de l'équipe modélisation de la matière condensée et des interfaces pour ta disponibilité au laboratoire et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir durant ces trois années passées dans l'équipe. Merci à Olivier d'avoir été un si bon chef d'équipe. Je remercie également Samy Merabia et Anne Tanguy pour leurs conseils et remarques pertinentes, leur soutien et leur gentillesse. Je tiens à remercier doublement Dôme Tanguy pour s'être intéressé à ce travail et avoir accepté de venir assister à la présentation de mes travaux de recherche. Je remercie aussi les responsables du service technique de l'ILM qui m'ont donnés les outils informatiques nécessaires pour effectuer mes simulations numériques, et particulièrement Ruben Mascart et Fabio Rampoldi pour leur aide rapide et efficace sur les ressources informatiques. Je voudrais remercier également tous les membres de l'équipe PVMH qui ont contribué à ce travail. Mille mercis à Nicolas Candau à Catherine Gauthier et à Jean Marc Chenal pour leurs collaborations, leur amitié, leurs encouragements, et tous les moments agréables passés ensemble durant ces trois années. Mes remerciements vont également à tous les chercheurs du Centre technologique de Ladoux avec qui j'ai pu collaborer pour ce travail. Ma gratitude et ma reconnaissance vont à la Manufacture Française de Pneumatiques Michelin et au cluster énergie de la région Rhône-Alpes pour avoir financé ce travail de recherche. Je remercie Fabien Gaboriaud pour m'avoir fait bénéficier de tes conseils et pour m'avoir accueilli dans une équipe dynamique et chaleureuse au Département de Matériaux Michelin à Clermont-Ferrand. Un grand merci à Etienne Munch, Daniel Berghézan pour le suivi attentif de ce travail, pour les nombreuses discussions intéressantes que nous avons pu avoir et qui ont fait avancer mes recherches. Merci de m'avoir transmis cette culture scientifique concernant les matériaux hétérogènes et en particulier la matière molle. J'ai bien aimé travailler avec vous pendant ces trois années et j'espère que ce travail sera un début d'une longue collaboration entre nous.

Je voudrais remercier également Vincent Wiedemann et Brice Gautier pour m'avoir accueilli dans leurs équipes d'enseignement et de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner la physique en tant que moniteur à leurs côtés dans le département du 1<sup>er</sup> cycle de l'INSA Lyon. Cette expérience a été très enrichissante au niveau professionnel mais aussi personnel, une expérience très utile par la suite de ma carrière d'enseignant-chercheur.

Un immense merci à tous mes amis, anciens et nouveaux thésards, avec qui j'ai passé

---

le plus de temps et qui m'ont soutenu durant ces trois années : Khalid El Farkh, Victor Buridon, Mohamed-Hadi Jomaa, Fouad Belhora, Abdoullatif Baraket (Merci à Mohamed à Fouad et à Abdoullatif de m'avoir supporté durant ces années de thèse, pour votre soutien quotidien et pour les moments mémorables que nous avons partagés), Nicolas Candau (Merci pour ta collaboration, pour les nombreuses discussions et le temps qu'on a passé ensemble lors de conférences, je n'oublierai jamais ta phrase magique qu'on a souvent répété une semaine avant le début de chaque conférence ou lors des séminaires de Michelin : on est toujours large!!), Tiana Deplancke, André De Almeida, Coraline Millot (merci pour ta gentillesse et ton aide pour l'organisation de ma soutenance), France Henry (Merci d'avoir accueilli ma famille et d'avoir organisé avec eux le pot de ma soutenance), Julien Lombard, Maxime Ignacio, Thomas LE Goff (pour leur soutien et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir autour d'un café au Bât. Lippmann), et à toutes les personnes que je ne peux citer dans ce manuscrit mais que je n'oublie pas. A mes amis de toujours Taktaqi Kamal, la famille Adahchour (Abderrahim et Mme Salwa), Yassine et Aissam El Harram . . .

Tendre pensée à Djawhar pour tous les moments agréables que nous avons passés ensemble (depuis le master). Je tiens à te remercier mille fois pour ton aide, tes conseils chaque fois que j'en avais besoin, pour ta présence et ton soutien moral durant ces années cruciales de mes études doctorales.

Enfin j'exprime ma gratitude et ma plus profonde reconnaissance envers mes parents, ma famille et mes proches pour leur soutien constant tout au long de mon parcours universitaire et tout particulièrement à ma maman Cherifa et à ma mamie Sadiâa. Grâce à leur soutien permanent j'ai pu mener à bien mes études jusqu'à devenir aujourd'hui Docteur. Je tiens à remercier également ma soeur Sophia pour son soutien et ses encouragements, mais aussi mes grands frères et sœurs (mes oncles et mes tantes!!!) Khadija, Nadia, Lahcen, Abdelatif, Said qui m'ont chouchouté autant d'années. Je les remercie tous de s'être déplacés pour ma soutenance et de m'avoir soulagé ce jour-là. Qu'ils trouvent en ces quelques mots ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance. Un remerciement spécial est adressé à mon oncle Larbi pour son soutien constant durant ces années de thèse, ses encouragements et ses conseils dans les moments les plus difficiles. Mes vifs remerciements vont aussi à Abdelkhalik pour sa présence continue malgré la distance et son intérêt indéniable à mes travaux de recherches. Merci d'avoir cru en mes ambitions et de m'avoir assuré les éléments nécessaires pour concrétiser mon challenge d'être chercheur, mais aussi pour ta confiance, tes encouragements et ton soutien affectif sans faille pendant tout mon parcours d'étude. Au final on a réussi . . . Cette thèse est aussi la vôtre.

*A ma Mère et Sophia*

*A la mémoire de*

*Feu Kacem EL Gueziri*

*Feu Mohammed Laghmach*



# Résumé

La cristallisation induite par déformation des élastomères est un processus cinétique qui conduit à la formation de nano-cristallites thermodynamiquement stables. La présence de ces nano-cristallites au sein de la phase amorphe modifie considérablement les propriétés mécaniques des élastomères cristallisables. Ces élastomères ont en effet la propriété intéressante d'être auto-renforçants. L'objectif de ce travail est de développer un modèle physique capable de décrire localement l'évolution de la microstructure sous l'effet d'un champ de contrainte élastique durant la cristallisation. Dans ce but, un modèle de champ de phase est élaboré et mis en oeuvre dans le cadre de la mécanique des milieux continus en couplant thermodynamique et mécanique avec une dynamique de transition de phase d'Allen-Cahn. La description thermodynamique de la cristallisation induite par déformation à petite échelle est basée sur la fonctionnelle d'énergie libre du système amorphe-cristal. Cette fonctionnelle est déterminée grâce à l'approche statistique moyennée de Flory sur un réseau de chaînes macromoléculaires complétée par les effets de tension de surface qui résultent de la présence d'interfaces stables à l'équilibre des phases en volume. Les conséquences du choix de cette formulation sont discutées, on étudie en particulier les effets de contraintes élastiques sur l'équilibre des phases en volumes ainsi que sur la cinétique de croissance des domaines cristallins au sein de l'amorphe. Trois modèles de champ de phase sont présentés, un modèle « élémentaire » qui ne prend en compte que le couplage entre les contraintes appliquées et la transition de phase, un modèle cinétique et un modèle énergétique qui prennent en compte le transport des contraintes topologiques telles que les enchevêtrements et/ou les noeuds de réticulation. Le modèle élémentaire prédit, dans le cas de la croissance, la formation de cristallites instables thermodynamiquement qui peuvent croître jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille infinie avec une cinétique qui augmente avec le taux de déformation. L'introduction de l'élasticité du réseau des contraintes topologiques induite par les enchevêtrements et/ou les noeuds de réticulation dans le modèle de champ de phase a permis de mettre en évidence l'existence d'un état stable de cristallites formées (modèle énergétique) mais aussi des instabilités de croissance (modèle cinétique). Sur la base de ces deux modèles, cinétique et énergétique, nous avons étudié systématiquement l'influence des contraintes topologiques sur la cinétique de croissance et nous montrons que cette cinétique est en effet contrôlée par l'accumulation de contraintes élastiques à l'interface. Avec le modèle cinétique nous avons mis en évidence l'existence d'instabilités de croissance induites par l'excès des contraintes topologiques sur le front de croissance. Cet excès fait apparaître des hétérogénéités dynamiques dans le système et conduit à la formation de structures en branches ramifiées. Il apparaît que l'accumulation des contraintes topologiques à l'interface est vue par le front de croissance comme des points de blocage relatif ralentissant seulement la cinétique, et les cristaux formés sont toujours instables thermodynamiquement. Contrairement à ce modèle, la prise en compte de l'élasticité du réseau des contraintes topologiques dans l'approche thermodynamique de cristallisation

prédit une augmentation de la tension de surface et par conséquent un arrêt du mécanisme de croissance en donnant lieu à la formation de cristallites stables. Enfin, nous avons adopté le modèle énergétique pour modéliser le couplage entre nucléation, croissance et déformation cyclique. Pour valider le modèle local proposé afin d'étudier la cristallisation induite par déformation, une comparaison entre les résultats des simulations par champ de phase et les données expérimentales issues de la caractérisation d'un caoutchouc naturel réticulé est effectuée et nous montrons qualitativement l'accord entre l'expérience et le modèle.

**Mots-clés** : Elastomères, caoutchouc naturel réticulé, cristallisation induite, déformation, croissance, nucléation, champ de phase, contraintes topologiques, instabilités de croissance, hétérogénéités dynamiques, morphologie.

# Abstract

Natural rubber NR and more generally elastomer presents unique physical properties that are very important for many engineering applications. Strain induced crystallization of elastomer presents a major interest because it improves considerably the mechanical properties. In fact, the presence of crystallites within the amorphous phase in a polymer network induces a strengthening of this material, giving NR a self-reinforcement character. In this thesis, we develop a mesoscopic model to describe the crystallization of elastomers under strain. In this context, we present a kinetic model using a new physical approach : a phase field model. This model combines the crystallization thermodynamics with the local stress field. The thermodynamic description of the phase transition is based on a Gibbs free energy functional  $\mathcal{F}$  which contains all energy contributions of the system : the bulk contributions (enthalpy and entropy) and surface tension. To understand the experimental observation of nanometer size crystallites, an explicit account of the topological constraints induced by both entanglements and/or crosslinks is necessary. We investigated two limiting mechanisms, a kinetic limitation of the growth, and an energetic limitation. Based on both the kinetic and the energetic approaches, we have systematically studied the influence of topological constraints on the growth process. We have shown that the growth process is affected by the accumulation of elastic stress at the interface. The kinetic model predicts the existence of instabilities during the growth. These instabilities induce a heterogeneous dynamical growth which leads to the formation of dendrite like structures. On the contrary, the energetic approach predicts an exponential increase of the surface tension during the growth that limits the size of the crystallites very efficiently. In the last part we investigated elastomer crystallization under cyclic deformation. To this end, we coupled the previous energetic model with the nucleation process. Finally the simulation data are compared with experimental measurements.

**Keywords :** Elastomers, natural rubber, crystallization, strain, growth, nucleation, phase field, topological constraints, growth instabilities, dynamical heterogeneities, morphology.



# Table des matières

|                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction générale</b>                                                                    | <b>1</b>  |
| <b>I Généralité sur les élastomères et méthodologie de champ de phase</b>                       | <b>5</b>  |
| I.1 Généralités sur la structure et l'élasticité des élastomères . . . . .                      | 6         |
| I.1.1 Comportement mécanique des élastomères . . . . .                                          | 7         |
| I.1.2 Origine de l'élasticité caoutchoutique . . . . .                                          | 9         |
| I.1.2.1 Concept thermodynamique de l'élasticité . . . . .                                       | 9         |
| I.1.2.2 Théorie d'élasticité caoutchoutique . . . . .                                           | 11        |
| I.2 Cristallisation induite des élastomères . . . . .                                           | 12        |
| I.2.1 Cristallisation induite par déformation . . . . .                                         | 14        |
| I.2.1.1 Evolution de la cristallinité et de la contrainte lors d'un cycle de traction . . . . . | 14        |
| I.2.1.2 Effet de la température . . . . .                                                       | 15        |
| I.2.1.3 Modèle thermodynamique de la cristallisation induite par déformation . . . . .          | 15        |
| I.2.2 Morphologies cristallines . . . . .                                                       | 17        |
| I.2.3 Approches classiques de la cristallisation des élastomères . . . . .                      | 19        |
| I.2.3.1 Théorie classique de la nucléation . . . . .                                            | 19        |
| I.2.3.2 Modèles cinétiques globaux de la cristallisation . . . . .                              | 22        |
| I.3 Modélisation de la cristallisation : Champ de phase . . . . .                               | 23        |
| I.3.1 Modèle de champ de phase pour la croissance cristalline . . . . .                         | 24        |
| I.3.1.1 Croissance dendritique . . . . .                                                        | 24        |
| I.3.1.2 Formation de sphérulites . . . . .                                                      | 26        |
| I.3.2 Formalisme de champ de phase . . . . .                                                    | 29        |
| I.3.2.1 Approche de Ginzburg-Landau : Fonctionnelle d'énergie libre                             | 30        |
| I.3.2.2 Equilibre des interfaces et tension de surface . . . . .                                | 32        |
| I.3.2.3 Equations dynamiques d'évolution des systèmes hors équilibre                            | 34        |
| I.3.2.4 Implémentation numérique . . . . .                                                      | 36        |
| I.4 Conclusion . . . . .                                                                        | 39        |
| <b>II Modèle élémentaire de la cristallisation sous contrainte</b>                              | <b>41</b> |
| II.1 Introduction . . . . .                                                                     | 41        |
| II.2 L'énergie libre de Gibbs en volume . . . . .                                               | 42        |
| II.2.1 Choix du modèle . . . . .                                                                | 42        |
| II.2.2 Conséquences sur l'équilibre des phases . . . . .                                        | 45        |
| II.2.3 Température de fusion et diagramme de phase sous déformation . . .                       | 46        |
| II.3 Effet des interfaces . . . . .                                                             | 47        |

|            |                                                                                                                                |            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| II.3.1     | Nucléation et stabilité thermodynamique des cristallites . . . . .                                                             | 48         |
| II.3.2     | Effet sur la température de fusion . . . . .                                                                                   | 50         |
| II.4       | Modèle local de croissance cristalline sous déformation . . . . .                                                              | 51         |
| II.4.1     | Energie de déformation . . . . .                                                                                               | 52         |
| II.4.2     | Equations cinétiques . . . . .                                                                                                 | 53         |
| II.5       | Simulation par champ de phase de la croissance sous contrainte . . . . .                                                       | 59         |
| II.5.1     | Effet de l'anisotropie . . . . .                                                                                               | 60         |
| II.5.2     | Effet de la déformation sur la cinétique . . . . .                                                                             | 65         |
| II.5.3     | Effet de la réticulation sur la cinétique . . . . .                                                                            | 66         |
| II.5.4     | Effet de la température . . . . .                                                                                              | 67         |
| II.6       | Conclusion . . . . .                                                                                                           | 68         |
| <b>III</b> | <b>Limitation de la croissance et effets des contraintes topologiques</b>                                                      | <b>69</b>  |
| III.1      | Introduction . . . . .                                                                                                         | 69         |
| III.2      | Contraintes topologiques et mécanisme de transport . . . . .                                                                   | 70         |
| III.3      | Modèle cinétique . . . . .                                                                                                     | 72         |
| III.3.1    | Mise en oeuvre des équations de relaxation des interfaces . . . . .                                                            | 72         |
| III.3.2    | Test numérique et validation du modèle du champ de phase . . . . .                                                             | 73         |
| III.3.3    | Croissance d'un germe cristallin isotrope isolé . . . . .                                                                      | 77         |
| III.3.3.1  | Cinétique de la croissance . . . . .                                                                                           | 79         |
| III.3.3.2  | Evolution de la microstructure . . . . .                                                                                       | 80         |
| III.3.4    | Croissance cristalline sous déformation . . . . .                                                                              | 82         |
| III.3.5    | Effet d'anisotropie de tension de surface . . . . .                                                                            | 86         |
| III.3.6    | Conclusion . . . . .                                                                                                           | 88         |
| III.4      | Modèle énergétique . . . . .                                                                                                   | 89         |
| III.4.1    | Contribution des contraintes topologiques à l'énergie libre . . . . .                                                          | 89         |
| III.4.2    | Equations d'évolution du système vers l'équilibre . . . . .                                                                    | 90         |
| III.4.3    | Simulation par champ de phase de la croissance cristalline sous contraintes<br>élastiques et topologiques . . . . .            | 91         |
| III.4.3.1  | Cinétique de la croissance . . . . .                                                                                           | 94         |
| III.4.3.2  | Effet de l'anisotropie de tension de surface . . . . .                                                                         | 97         |
| III.4.3.3  | Estimation de la température de fusion par le modèle éner-<br>gétique . . . . .                                                | 99         |
| III.5      | Thermodynamique de la cristallisation des élastomères sous contraintes :<br>effet de la tension de surface effective . . . . . | 100        |
| III.5.1    | Estimation de la tension de surface effective . . . . .                                                                        | 100        |
| III.5.2    | Stabilité thermodynamique des cristallites . . . . .                                                                           | 101        |
| III.5.3    | Température de fusion . . . . .                                                                                                | 104        |
| III.6      | Conclusion . . . . .                                                                                                           | 107        |
| <b>IV</b>  | <b>Applications : Réponse à une déformation cyclique</b>                                                                       | <b>109</b> |
| IV.1       | Etude de la croissance-fusion d'une cristallite isolée . . . . .                                                               | 110        |
| IV.1.1     | Définition du système modèle et des conditions de cristallisation . . . . .                                                    | 110        |
| IV.1.2     | Résultats des simulations . . . . .                                                                                            | 111        |
| IV.1.2.1   | Cycle de traction-rétraction à basse fréquence . . . . .                                                                       | 111        |
| IV.1.2.2   | Effet de la vitesse de sollicitation mécanique . . . . .                                                                       | 113        |
| IV.2       | Modèle cinétique de la nucléation-croissance . . . . .                                                                         | 115        |
| IV.3       | Résultats du modèle de champ de phase : Nucléation-croissance . . . . .                                                        | 118        |
| IV.3.1     | Cycle d'hystérèse . . . . .                                                                                                    | 119        |
| IV.3.2     | Effet de la vitesse de sollicitation . . . . .                                                                                 | 122        |
| IV.3.3     | Effet de la température . . . . .                                                                                              | 124        |

|                                                                                                      |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| IV.4 Conclusion . . . . .                                                                            | 126        |
| <b>Conclusion générale</b>                                                                           | <b>127</b> |
| <b>Annexes</b>                                                                                       | <b>131</b> |
| Annexe A : Minimisation de la fonctionnelle . . . . .                                                | 131        |
| Annexe B : Tension de surface . . . . .                                                              | 132        |
| Annexe C : Tenseur des contraintes et équilibre mécanique . . . . .                                  | 133        |
| Annexe D : Tenseur des pressions . . . . .                                                           | 135        |
| Annexe E : Formulation de la vitesse d'interface amorphe/cristal . . . . .                           | 136        |
| Annexe F : Méthode numérique et algorithme utilisé pour les équations du champ<br>de phase . . . . . | 139        |
| <b>Références bibliographiques</b>                                                                   | <b>149</b> |



# Introduction générale

Du fait de leurs propriétés élastiques remarquables, les élastomères sont couramment utilisés dans les applications industrielles ou domestiques. Ils peuvent être soit d'origine naturelle soit d'origine synthétique. Le caoutchouc naturel (NR) possède en outre la faculté de cristalliser sous l'effet d'un champ de température (cristallisation thermique), ou sous l'effet d'un champ de déformation (cristallisation induite par déformation). Cette capacité à cristalliser provient de la grande stéréorégularité des chaînes macromoléculaires qui le composent. Elle lui confère des propriétés physiques et mécaniques uniques, en particulier un caractère auto-renforçant, et une très grande résistance à la fatigue ou à la rupture. Cela explique ainsi qu'il est actuellement très utilisé dans l'industrie, notamment celle des pneumatiques. D'autres élastomères synthétiques présentent aussi cette aptitude à cristalliser sous sollicitation mécanique, à température ambiante, comme par exemple le polyisoprène synthétique IR, le polyisobutylène, ou le polybutadiène. Néanmoins, les propriétés du caoutchouc naturel, liées à sa cristallisation, sont jusqu'à présent inégalées par ces substituts synthétiques. La compréhension des mécanismes qui contrôlent la cristallisation sous déformation, et du lien entre la microstructure générée et la réponse mécanique est donc un enjeu scientifique et industriel majeur.

Depuis la découverte de cette cristallisation sous tension et de ses avantages pratiques, de nombreux travaux expérimentaux ainsi que théoriques ont été réalisés dans le but d'y répondre. Ainsi, le rôle conjoint de l'orientation moléculaire et de la cristallisation sur les propriétés physiques et mécaniques du caoutchouc naturel est maintenant bien établi et documenté. Les investigations expérimentales menées à ce jour ont aussi permis de mettre en évidence le caractère cinétique de la cristallisation et de déterminer les paramètres impliqués dans le processus de cristallisation, ceux concernant le matériau comme les enchevêtrements physiques ou les noeuds chimiques de réticulation, et ceux des essais comme la vitesse de sollicitation, et la température. En parallèle à ces investigations expérimentales, plusieurs modèles phénoménologiques et physiques, dont celui de Flory, ont été proposés. L'approche généralement utilisée est basée sur des considérations thermodynamiques à l'équilibre. Néanmoins, elle ne permet pas de décrire les caractéristiques structurales du matériau à l'échelle locale, et omet les aspects cinétiques. A ce jour, plusieurs questions restent donc sans réponse : quels sont les paramètres pertinents qui contrôlent la déformation critique de cristallisation ? Quelle est précisément la morphologie cristalline et comment-est elle générée ? Quelle est l'influence des contraintes topologiques créées par les enchevêtrements des chaînes et les noeuds de réticulation chimiques ? Quelle est la dynamique de cette cristallisation, c'est-à-dire celle des processus de nucléation, de croissance et de fusion ? Cette dernière question bute notamment sur le peu de données expérimentales concernant les premiers instants de la cristallisation. Si des travaux expérimentaux dans ce domaine sont en cours, il est évident qu'il faut dans le même temps construire un modèle

physique permettant de mieux en comprendre les résultats, et pourquoi pas aboutir à un modèle prédictif. C'est l'objectif du présent travail qui vise à développer un modèle cinétique capable de prédire la morphologie cristalline induite lors de la déformation, ainsi que de décrire le comportement mécanique et son lien avec le taux de cristallisation, tout en rendant compte des effets de température et de vitesse de sollicitation. L'idée de base consiste à construire étape par étape un modèle local afin de suivre à une échelle intermédiaire (nanométrique) la dynamique des interfaces amorphe-cristal. Les morphologies obtenues lors de la cristallisation résultent du couplage entre plusieurs phénomènes complexes cinétiques et énergétiques : diffusion thermique, accumulation de contraintes élastiques ainsi que les énergies de surface. Les méthodes de champ de phase sont bien adaptées à la modélisation de ce type de problème. La souplesse de ces approches permet de traiter des problèmes aussi variés que la croissance cristalline, l'instabilité de Grinfeld dans les solides sous contrainte, la cavitation, la digitation visqueuse, la dynamique des émulsions et des cellules sanguines, le glissement aux interfaces en microfluidique . . . Nous avons donc choisi de développer ce type d'approche pour la description de la cristallisation du caoutchouc naturel sous contrainte. Cela nécessite d'établir un modèle mathématique adapté au type de couplage rencontré dans notre matériau entre la transition de phase et les équations de transport qui pilotent le mouvement des interfaces (contraintes élastiques, contraintes topologiques, diffusion, . . .). Les équations différentielles couplées qui en résultent demandent alors leur résolution numérique. L'objectif est d'aboutir à des simulations du processus de cristallisation reproduisant le plus fidèlement possible les données expérimentales décrites dans la littérature.

Ce manuscrit de thèse est donc organisé en 4 chapitres :

- Le **premier chapitre** bibliographique présente un rapide état de l'art sur les élastomères, plus particulièrement le caoutchouc naturel et ses propriétés, en insistant sur la phénoménologie de la cristallisation de ce matériau sous déformation. Quelques modèles développés pour sa description sont également rappelés. Une partie est naturellement dédiée à la modélisation de champs de phase, son intérêt et ses aboutissements.
- Le **second chapitre** présente le modèle élémentaire de champ de phase que nous utiliserons tout au long de ce travail. Ce modèle de base se limite au couplage entre la transition de phase traitée avec une approche de Landau-Ginzburg et les contraintes élastiques appliquées, traitées dans le cadre de la théorie de l'élasticité non linéaire des élastomères. Une dynamique de Allen et Cahn est implémentée pour suivre l'évolution de la microstructure. Ce modèle est ensuite appliqué à l'étude de la cinétique de croissance de germes cristallins sous l'effet d'un champ de déformation extérieur.
- Dans le **troisième chapitre**, nous nous intéressons à la question essentielle de la limitation de la croissance cristalline. Pour cela, nous introduisons une description des effets des contraintes topologiques, dues aux enchevêtrements et/ou des noeuds de réticulation, sur le processus de cristallisation. Deux modèles, l'un cinétique, et l'autre énergétique, permettant de traiter ces effets sont présentés dans ce chapitre. Différentes simulations sont alors conduites pour tester le bien fondé de ces approches.
- Enfin, dans un **quatrième chapitre**, nous nous rapprochons un peu plus des conditions réelles de sollicitations en simulant des essais de sollicitations mécaniques cycliques. Ce type d'essai est en effet un bon moyen d'étudier la cinétique de cristallisation, notamment le processus de nucléation. Nous complétons ensuite le modèle

par une description du processus de nucléation, et en discutons des conséquences sur les simulations en conditions cycliques.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale visant à dresser un bilan de l'ensemble de notre travail. Les nombreuses perspectives qu'il permet d'ouvrir y sont également discutées.



# Généralité sur les élastomères et méthodologie de champ de phase

## Sommaire

|            |                                                                           |           |
|------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.1</b> | <b>Généralités sur la structure et l'élasticité des élastomères . . .</b> | <b>6</b>  |
| I.1.1      | Comportement mécanique des élastomères . . . . .                          | 7         |
| I.1.2      | Origine de l'élasticité caoutchoutique . . . . .                          | 9         |
| <b>I.2</b> | <b>Cristallisation induite des élastomères . . . . .</b>                  | <b>12</b> |
| I.2.1      | Cristallisation induite par déformation . . . . .                         | 14        |
| I.2.2      | Morphologies cristallines . . . . .                                       | 17        |
| I.2.3      | Approches classiques de la cristallisation des élastomères . . . . .      | 19        |
| <b>I.3</b> | <b>Modélisation de la cristallisation : Champ de phase . . . . .</b>      | <b>23</b> |
| I.3.1      | Modèle de champ de phase pour la croissance cristalline . . . . .         | 24        |
| I.3.2      | Formalisme de champ de phase . . . . .                                    | 29        |
| <b>I.4</b> | <b>Conclusion . . . . .</b>                                               | <b>39</b> |

Les élastomères cristallisables, comme le caoutchouc naturel qui fait l'objet de cette étude, se distinguent par leurs propriétés mécaniques remarquables. Il cristallise sous déformation ce qui leur donne la propriété d'être auto-renforçant. La compréhension de l'origine de ces propriétés nécessite une description de la microstructure de ces matériaux. Dans ce chapitre nous présentons dans un premier temps quelques généralités sur la structure des élastomères et leurs comportement mécanique. Nous présentons ensuite les faits expérimentaux qui mettent en évidence le phénomène de cristallisation sous contrainte, ainsi que les modèles les plus utilisés dans la littérature pour relier les caractéristiques structurales de ces matériaux aux propriétés mécaniques. Dans une seconde partie, nous présentons le formalisme général des méthodes de champ de phase qui vont nous servir par la suite pour construire à une échelle locale un modèle physique de la cristallisation sous sollicitation mécanique.

## I.1 Généralités sur la structure et l'élasticité des élastomères

Les polymères sont des matériaux hétérogènes amorphes. Ils sont constitués de longues chaînes macromoléculaires formées par la répétition d'un motif élémentaire appelé monomère. Ces chaînes peuvent être assemblées à partir d'un même monomère (homopolymère) ou à partir de monomères différents (copolymère). Dans l'état relaxé, ces chaînes se trouvent sous forme de pelotes statistiques repliées sur elles mêmes et enchevêtrées. Leur comportement mécanique dépend fortement de la température. La figure I.1 montre l'évolution typique du module élastique  $E$  (Module d'Young) lors d'une sollicitation mécanique en fonction de la température. On note l'existence de plusieurs régions avec des comportements différents : un domaine dit "vitreux", une zone de transition, un domaine caoutchoutique et une zone d'écoulement. Chaque polymère est caractérisé par sa propre

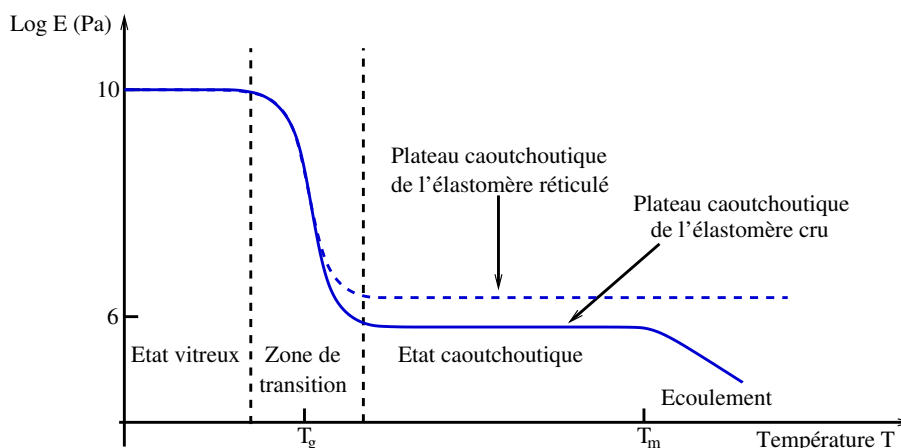


FIGURE I.1 – Evolution du module d'Young en fonction de la température

température de transition vitreuse  $T_g$ . En dessous de cette température, les interactions de type Van der Waals entre les chaînes sont prédominantes devant l'agitation thermique. Dans ce cas, le polymère se trouve dans un état vitreux et il se comporte quasiment comme un solide élastique avec un module d'Young élevé (quelques  $GPa$ ). Dans la zone de transition vitreuse, le module élastique  $E$  varie rapidement. Au dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$ , l'agitation thermique devient prépondérante devant les interactions entre les chaînes ce qui confère à ces dernières une liberté de mouvement les unes par rapport aux autres. Néanmoins, les enchevêtrements présents empêchent le matériau de s'écouler. Le matériau est alors dit dans l'état caoutchoutique avec un module d'Young de l'ordre de  $1MPa$ . Le plateau caoutchoutique s'étend sur un domaine de température d'autant plus large que les chaînes de polymère sont longues. Pour les hautes températures, la dynamique des chaînes rend les enchevêtrements inefficaces et le matériau s'écoule.

Un élastomère est un polymère constitué de chaînes longues dans lequel ont été créés des noeuds de réticulation chimiques permanents qui empêchent l'écoulement même à haute température. Ainsi un élastomère est composé d'un ensemble de chaînes connectées par des liens physiques (les enchevêtrements) et d'autres chimiques (les noeuds de réticulation). L'ensemble de ces noeuds crée dans le matériau une structure de réseau tridimensionnel ce qui lui confère des propriétés mécaniques remarquables : la capacité de supporter des grands taux de déformation, et une récupération quasi-parfaite de leur propriétés initiales dès suppression de la sollicitation mécanique. Il existe pour chaque matériau un taux de réticulation qui optimise ces propriétés physiques ou mécaniques. La figure I.2 résume la dépendance de ces propriétés par rapport à la densité de réticulation. Un des élastomères

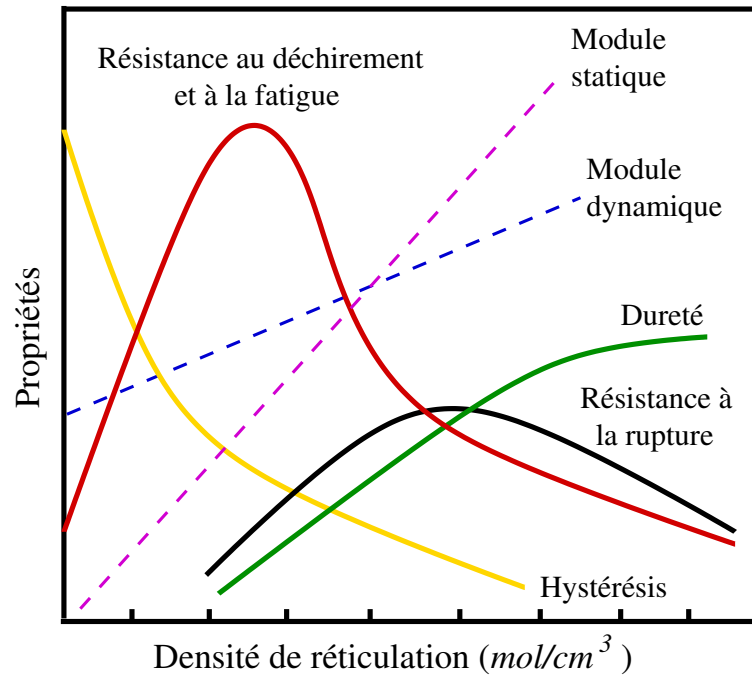


FIGURE I.2 – Représentation schématique des propriétés physiques et mécaniques en fonction de la densité de réticulation [1]

le plus courant est le caoutchouc naturel (Natural Rubber NR), il est constitué essentiellement de polyisoprène de formule chimique  $(C_5H_8)_n$ , sa température de transition vitreuse  $T_g$  est de l'ordre de  $-40^\circ C$ . Quant aux autres élastomères synthétiques, ils sont obtenus par un procédé de polymérisation de monomères (caoutchouc isoprène IR, polyéthylène PE, ...).

Certains élastomères présentent la particularité de cristalliser sous l'effet de la température (cristallisation thermique à froid) et/ou de la déformation (cristallisation induite par la déformation) ; c'est le cas du caoutchouc naturel réticulé NR [2, 3]. Du fait de sa stéréorégularité, cet élastomère dont la température de fusion est inférieure à l'ambiante, à la capacité de cristalliser à partir d'un certain taux de déformation à des températures supérieures à celle de fusion. Ce phénomène de cristallisation lui confère de remarquables propriétés mécaniques, en particulier une très bonne résistance à la déchirure, et aussi un caractère unique d'auto-renforcement dû à la présence de cristallites. D'autres élastomères synthétiques présentent aussi cette aptitude à cristalliser sous sollicitation mécanique, à température ambiante comme par exemple le polyisoprène synthétique, le polyisobutylène, ou le polybutadiène [4]. Néanmoins, les propriétés du NR, liées à sa cristallisation, sont jusqu'à présent inégalées par ces substituts synthétiques.

### I.1.1 Comportement mécanique des élastomères

Pour illustrer le comportement mécanique typique des élastomères cristallisables, nous présentons sur la figure I.3 la réponse à une déformation lors d'un essai de traction uniaxial du caoutchouc naturel réticulé au soufre. La figure I.3 montre la grande déformabilité de ce matériau et un comportement mécanique non-linéaire. D'après cette courbe on peut identifier trois régions en déformation présentant des comportements différents. Pour les très faibles taux de déformation, le comportement mécanique est linéaire et peut être modélisé par la loi de Hooke. La deuxième région correspond à des taux de déformations intermé-

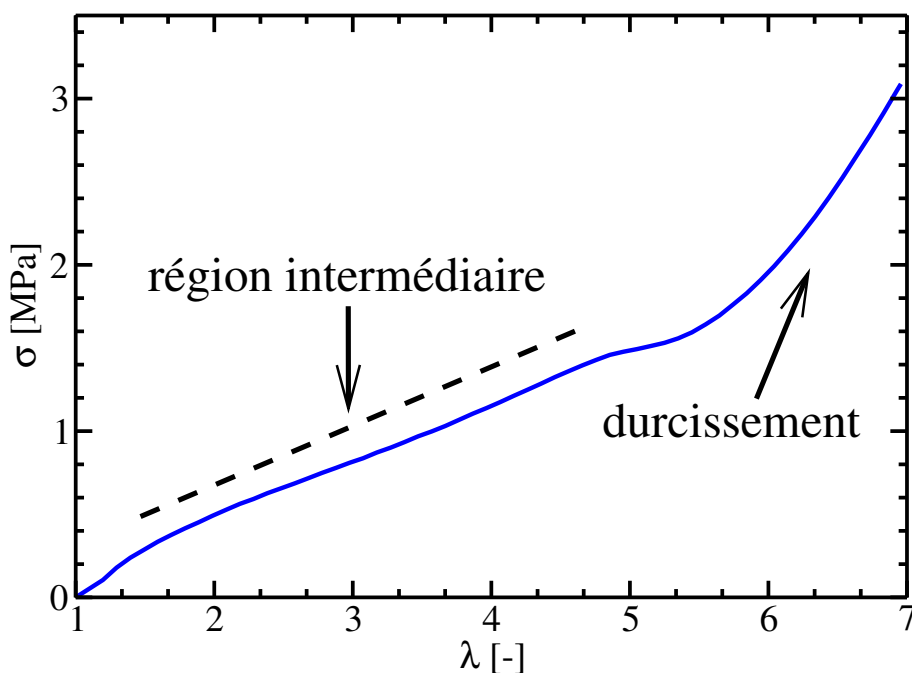


FIGURE I.3 – Réponse mécanique du NR sous traction quasi-statique

diaires. Cette région est liée à la relaxation des chaînes au cours de la déformation et/ou à une modification des contraintes topologiques du fait de l'anisotropie induite par la déformation. Pour les grandes déformations, la contrainte augmente rapidement ce qui conduit à un durcissement du matériau. Ce phénomène de durcissement est souvent interprété par l'atteinte de l'extension maximale des chaînes macromoléculaires suivant la direction de traction.

Pour modéliser le comportement mécanique des élastomères, deux approches ont été proposées depuis les années 40, l'une est purement phénoménologique (les modèles hyperélastiques) et l'autre s'appuie sur des considérations physiques. Les modèles d'hyperélasticité sont basés sur une formulation mathématique de la densité de l'énergie de déformation  $W$  prenant en compte les propriétés d'isotropie et d'incompressibilité du système. L'identification de cette fonction permet d'établir une loi de comportement du matériau. Bien que ces modèles puissent reproduire le comportement mécanique de certains matériaux, ils font appel à plusieurs paramètres phénoménologiques. Les principaux modèles hyperélastiques sont ceux de Mooney [5], Mooney-Rivlin [6], Gent-Thomas [7, 8] et Ogden [9]. Pour une revue bibliographique détaillée sur ce sujet, nous recommandons de se référer à la thèse d'habilitation (HDR) de A. Boukamel [10]. La formulation la plus simple est celle de Mooney-Rivlin [6] qui permet de relier la contrainte à la déformation à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma = \frac{dW}{d\lambda} = 2 \left( C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{I.1})$$

Où  $\sigma$  est la contrainte nominale,  $\lambda$  est le taux d'étirement,  $C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes élastiques indépendantes de la déformation. Cette expression (I.1) permet généralement de reproduire correctement les données expérimentales des élastomères en traction pour des taux de déformation avoisinant les 100%. Pour décrire le comportement macroscopique des élastomères en grande déformation, Kilian [12, 13] a proposé une étude qualitative de la microstructure afin d'établir un potentiel hyperélastique  $W$  du matériau avec une prise en compte des interactions entre les chaînes. Cette étude est basée sur une analogie entre le

comportement d'un réseau de chaînes sous déformation et un gaz réel, dont les chaînes sont assimilées à des quasi-particules et plongées dans un potentiel de déformation. L'expression de la contrainte nominale qui dérive de ce potentiel est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \nu k_b T \frac{1}{1/(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) - b} - a \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)^2 \quad (\text{I.2})$$

Où  $\nu$  est la densité de réticulation,  $a$  et  $b$  sont deux paramètres phénoménologiques qui sont reliés aux interactions entre les chaînes et à leurs extensibilités maximales. Cette formule (I.2) permet de prendre en compte le phénomène de durcissement observé dans certains élastomères (par exemple le caoutchouc naturel réticulé), mais elle n'est pas capable de reproduire les résultats expérimentaux dans toutes les régions de déformation.

Les modèles hyperélastiques ont l'avantage de s'affranchir des complexités microscopiques et sont donc très généraux. Cependant, pour prédire correctement la variation des paramètres mécaniques en fonction des propriétés intrinsèques du matériau une approche plus physique est nécessaire. La formulation utilisée dans l'approche physique s'appuie sur une description statistique moyennée des chaînes afin d'établir une loi de comportement du matériau : la variation d'entropie des chaînes en fonction de la déformation appliquée est ainsi estimée en calculant la variation du nombre de configuration d'un système au cours de la déformation [14–17]. Edwards [33] a amélioré cette approche en introduisant les contraintes topologiques (les enchevêtrements) qui réduisent les configurations possibles dans l'espace des phases. Dans le paragraphe suivant nous allons voir que les fluctuations des chaînes ou plus précisément leur entropie joue un rôle primordial dans la compréhension des propriétés physiques et élastiques des élastomères.

## I.1.2 Origine de l'élasticité caoutchoutique

Dans cette partie nous allons présenter une description physique des élastomères à l'échelle de chaînes macromoléculaires et l'origine de leur comportement mécanique [19].

### I.1.2.1 Concept thermodynamique de l'élasticité

L'approche physique la plus simple pour comprendre l'origine de l'élasticité des élastomères consiste à relier la force de rétraction des chaînes à la déformation macroscopique en s'appuyant sur une description thermodynamique du système au cours de la déformation (Treloar [20,21], Kuhn [22], James et Guth [23], Flory [24]). Cette description met en avant la diminution de l'entropie du système provoquée par la déformation du réseau de chaînes macromoléculaires. La caractérisation des états thermodynamiques d'un élastomère sous déformation peut être établi grâce à l'énergie libre  $F$  du système :

$$F = U - TS \quad (\text{I.3})$$

Si on considère que la déformation du système est régie par une transformation isotherme, la variation de l'énergie libre est alors due essentiellement au travail fourni par la force de rétraction des chaînes  $f$ . La différentielle exacte de l'énergie libre s'écrit alors :  $dF = dW = f dl - p dV$ , où  $dl$  est l'allongement du système,  $p$  la pression, et  $dV$  la variation de volume provoquée par la déformation. On peut en déduire que la force de rétraction s'écrit :

$$f = \left. \frac{\partial F}{\partial l} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial U}{\partial l} \right|_{T,V} - T \left. \frac{\partial S}{\partial l} \right|_{T,V} \quad (\text{I.4})$$

En utilisant le fait que la variation de l'énergie libre est une différentielle totale, la variation de l'entropie par unité de longueur devient :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial l} \right|_{T,V} = - \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{l,V} \quad (\text{I.5})$$

A l'aide de cette relation, on peut évaluer la variation de l'énergie interne durant la déformation. L'équation (I.4) devient :

$$f = \left. \frac{\partial U}{\partial l} \right|_{T,V} - T \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{l,V} \rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial l} \right|_{T,V} = f + T \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{l,V} \quad (\text{I.6})$$

L'expression (I.6) montre la dépendance en température du comportement mécanique. Ce couplage thermomécanique s'avère très important dans la compréhension du phénomène d'auto-échauffement observé dans certains élastomères sous sollicitation mécanique à haute fréquence. Nous pouvons remarquer aussi que la force de rétraction est composée de deux

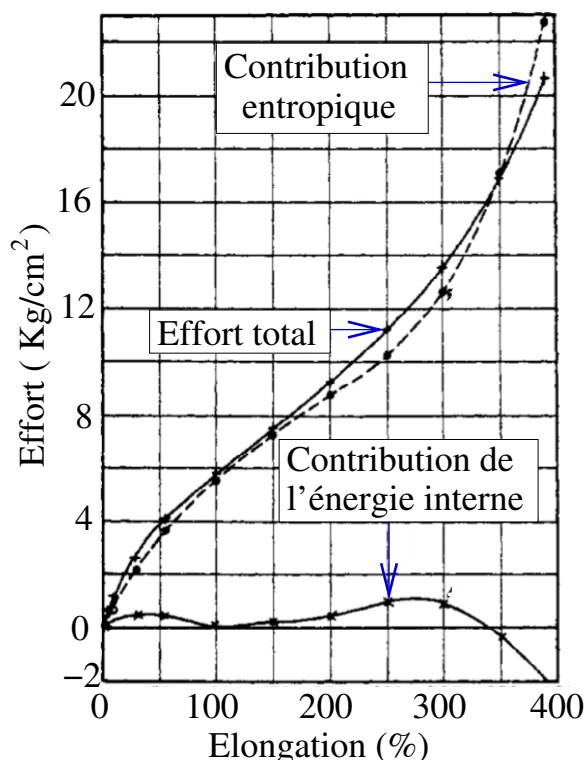


FIGURE I.4 – Contribution de l'entropie et l'énergie interne à l'effort total en fonction de l'élongation à une température de  $20^\circ\text{C}$ , [21, 25]

contributions : l'une est énergétique et l'autre est entropique. La première contribution énergétique est associée au déplacement de la matière par rapport à l'équilibre, tandis que la deuxième correspond à la variation de l'entropie configurationnelle d'un réseau de chaînes macromoléculaires lors de l'étirement du système. L'élasticité caoutchoutique résulte de la compétition entre ces deux contributions. L'amplitude de ces contributions est différente d'un matériau à l'autre. En effet, l'élasticité d'un solide cristallin sous déformation est contrôlée par l'énergie potentielle car une faible variation des distances interatomiques induite par la déformation conduit à une variation importante de l'énergie interne, et comme la structure cristalline est marquée par un ordre à longue portée la variation de l'entropie reste faible. Au contraire dans les élastomères, l'élasticité est dominée par l'entropie puisque les chaînes macromoléculaires sont à l'état désordonné et que leur nombre de configurations possibles est très dépendant de la déformation, et qu'enfin les distances interatomiques ne varient que très légèrement sous l'effet de la déformation : la variation d'énergie interne reste très faible devant la variation d'entropie. Enfin, ce modèle thermodynamique pré-

voit que pour un taux d'élongation fixé, la force de rétraction moyennée est une fonction croissante de la température (équation (I.4)).

Expérimentalement, Anthony et al. [25] ont pu évaluer la contribution de ces deux termes entropique et énergétique à l'effort total dans le cadre d'un essai de traction statique du caoutchouc naturel réticulé et à une température fixée. Leurs premiers résultats montrent que la contribution de l'énergie interne reste faible devant celle de l'entropie, ce qui est en bon accord avec la théorie de l'élasticité entropique. La figure I.4 résume ces constatations expérimentales.

### I.1.2.2 Théorie d'élasticité caoutchoutique

Plusieurs auteurs ont développé des formalismes statistiques s'appuyant sur la description structurale des élastomères afin de calculer la variation de l'entropie du système durant la déformation. Cela permet de remonter par la suite à la force de rétraction (ou la contrainte nominale) en fonction du taux d'élongation et de la température.

Le formalisme le plus simple est celui d'un réseau idéal composé de  $n$  chaînes gaussiennes [26] (proposé par Khun). Une chaîne gaussienne est définie de telle sorte que les segments qui constituent cette chaîne ne sont pas corrélés spatialement, chaque chaîne du réseau est composée de  $N$  segments de longueur  $l$ . Le modèle du réseau idéal est basé sur l'hypothèse d'une déformation affine à savoir que l'ensemble des chaînes se déforment avec le même taux de déformation macroscopique [23, 24, 26–28]. A l'état relaxé, les fluctuations thermiques conduisent les chaînes à adopter un ensemble de configurations afin de maximiser l'entropie du système [29, 31]. Ces chaînes peuvent être décrites statistiquement par le modèle de marche aléatoire [30, 32] avec une distribution gaussienne :

$$P(\vec{r}) = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta^2(r^2)) \quad \text{avec} \quad \beta^2 = \frac{3}{2Nl^2} \quad (\text{I.7})$$

Lorsqu'on déforme le matériau dans les trois directions spatiales avec des taux  $\lambda_x = L_x/L_x^0$ ,  $\lambda_y = L_y/L_y^0$  et  $\lambda_z = L_z/L_z^0$ , les chaînes du réseau s'allongent et adoptent des nouvelles conformations caractérisées par le vecteur bout-à-bout  $\vec{r}$ , où  $L_x^0$ ,  $L_y^0$ ,  $L_z^0$  et  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  sont les dimensions du matériau dans l'état non-déformé et dans l'état déformé respectivement. Comme les segments des chaînes gaussiennes sont indépendants, la longueur moyenne de la chaîne correspond à la longueur quadratique moyenne du vecteur  $\vec{r}$  c'est-à-dire  $\langle r^2 \rangle = Nl^2$ . L'entropie configurationnelle d'un réseau de chaînes réticulées s'écrit  $S = nk_b \ln(P(\vec{r}))$ . La variation de l'entropie du système durant le processus de déformation s'écrit alors, après quelques calculs :

$$\Delta S = S - S_0 = -\frac{nk_b}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas d'une déformation uniaxiale d'un matériau incompressible (conservation du volume durant la déformation i.e  $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$ ), l'entropie s'exprime en fonction du taux d'étirement principal  $\lambda_x = \lambda$  (avec  $x$  l'axe de traction et  $\lambda_y = \lambda_z = 1/\lambda$ ), l'expression (I.8) devient :

$$\Delta S = -\frac{nk_b}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (\text{I.9})$$

A l'équilibre thermodynamique, la force de rétraction est obtenue à l'aide d'une minimisation de l'énergie libre par rapport au taux d'étirement (voir l'équation (I.4)). Nous avons pu voir auparavant que l'élasticité des élastomères est essentiellement entropique au moins pour les taux de déformations allant jusqu'au 400%. En première approximation la contribution de l'énergie interne à la force de rétraction peut donc être négligée [21, 25]. On en

déduit alors que :

$$f \approx -T \left. \frac{\partial \Delta S}{\partial L} \right|_{T,V} = -\frac{T}{L_0} \left. \frac{\partial \Delta S}{\partial \lambda} \right|_{T,V} = \frac{n k_b T}{L_0} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{I.10})$$

A partir de l'expression (I.10), nous pouvons établir facilement une loi de comportement du matériau (contrainte vraie  $\sigma$  en fonction de la déformation  $\epsilon = 1 + \lambda$ ) :

$$\sigma = \frac{f}{L_y^0 L_z^0} = \frac{n}{V} k_b T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{\rho R T}{M_c} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \equiv E \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{I.11})$$

Où  $\rho$  est la densité de l'élastomère,  $M_c$  est la masse molaire entre deux points de réticulation, et  $\nu = n/V$  est la densité de chaînes actives dans le réseau. Nous pouvons remarquer que le coefficient élastique  $E$  (module d'Young) augmente linéairement avec la température et avec la densité de segments dans le réseau : lorsqu'on augmente la température, les chaînes résistent davantage à la déformation. Nous voyons aussi sur la formule de la contrainte (I.11) qu'un réseau de chaînes gaussiennes courtes est peu déformable ( $M_c$  petit  $\rightarrow E$  grand). Ce modèle est capable de reproduire le comportement à l'équilibre des élastomères observé expérimentalement pour les petites déformations. Néanmoins, la majorité des élastomères sont caractérisés par un durcissement à grande déformation : à un certain taux de déformation, on observe généralement une augmentation rapide de la contrainte, ce qui n'est pas le cas de ce modèle qui prédit seulement une augmentation linéaire avec la déformation.

Pour décrire le comportement macroscopique en grandes déformations, plusieurs modèles physiques ont été développés (Kuhn [22], James et Guth [23]). Ces modèles découlent aussi de la description structurale du réseau de chaînes mais intègrent en plus l'extensibilité limite des chaînes :  $\lambda_m = \sqrt{N}$  (on définit l'extensibilité limite d'une chaîne par le rapport entre la longueur de la chaîne complètement étirée  $Nl$  et la longueur quadratique moyenne du vecteur bout-à-bout sans étirement  $\sqrt{N}l$ ). Si on considère un réseau à trois chaînes parallèles aux axes principaux de déformation, avec l'hypothèse d'une déformation affine, la contrainte en fonction de l'extensibilité maximale des chaînes est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{3ch} = \frac{G \lambda_m \lambda}{3} \left( \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{\lambda}{\lambda_m} \right) - \frac{1}{\lambda^{3/2}} \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{1}{\lambda^{1/2} \lambda_m} \right) \right) \quad (\text{I.12})$$

Où  $\mathcal{L}^{-1}$  est la fonction de Langevin inverse  $\mathcal{L}^{-1}$  avec  $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$ . Ce modèle permet de mettre en évidence le phénomène de durcissement à grande déformation, la contrainte diverge lorsque les chaînes arrivent à leur extensibilité maximale. Ce modèle est souvent en bon accord avec les expériences pour les élastomères non-cristallisables. D'autres modèles ont été proposés afin d'ajuster au mieux le comportement mécanique de ces élastomères en introduisant les contraintes topologiques imposées par les noeuds de réticulations et les enchevêtrements physiques [33–35], à titre d'illustration nous citons le modèle fantôme. Ce dernier intègre les fluctuations des noeuds de réticulation dans la description structurale, ce qui conduit à une diminution de l'entropie par rapport au modèle gaussien et par conséquent une réduction du module d'Young [33, 36]. Aucun de ces modèles ne prend en compte le phénomène de cristallisation observé dans certains élastomères.

## I.2 Cristallisation induite des élastomères

Comme nous l'avons déjà mentionné, le caoutchouc naturel (NR) a la capacité de cristalliser soit d'une manière thermique [37–40] soit par l'application d'une déformation mécanique [41, 42, 44, 46, 47, 55]. La cristallisation thermique du caoutchouc naturel se

produit dans un domaine de température situé entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $15^{\circ}\text{C}$ , avec une température optimale pour la vitesse de cristallisation située autour de  $-25^{\circ}\text{C}$  [39, 45]. L'étirement du NR réticulé oriente les chaînes suivant l'axe de traction, ceci conduit à la formation de zones régulières avec un ordre à grande distance. En conséquence, la cristallisation peut être induite même à des températures supérieures à la température de fusion. A cause de la présence des irrégularités, des défauts dans la structure moléculaire et surtout des contraintes topologiques créées par les noeuds de réticulation et les enchevêtrements, les élastomères n'ont pas la capacité de cristalliser totalement. La déformation conduit ainsi à la formation de structure semi-cristalline (coexistence de deux phases : amorphe et cristalline). Le phénomène de cristallisation induite par déformation peut être expliqué par une approche thermodynamique à l'équilibre. Soit  $T_m$  la température de fusion du matériau à un taux de déformation donné :

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S} \quad (\text{I.13})$$

La variation de l'enthalpie de fusion  $\Delta H_m$  varie très peu avec la déformation [47], par contre l'étirement de chaînes conduit à une diminution considérable de l'entropie de la phase amorphe. En conséquence, la température de fusion augmente avec la déformation. Les études menées à ce jour sur la cristallisation du caoutchouc naturel induite par la

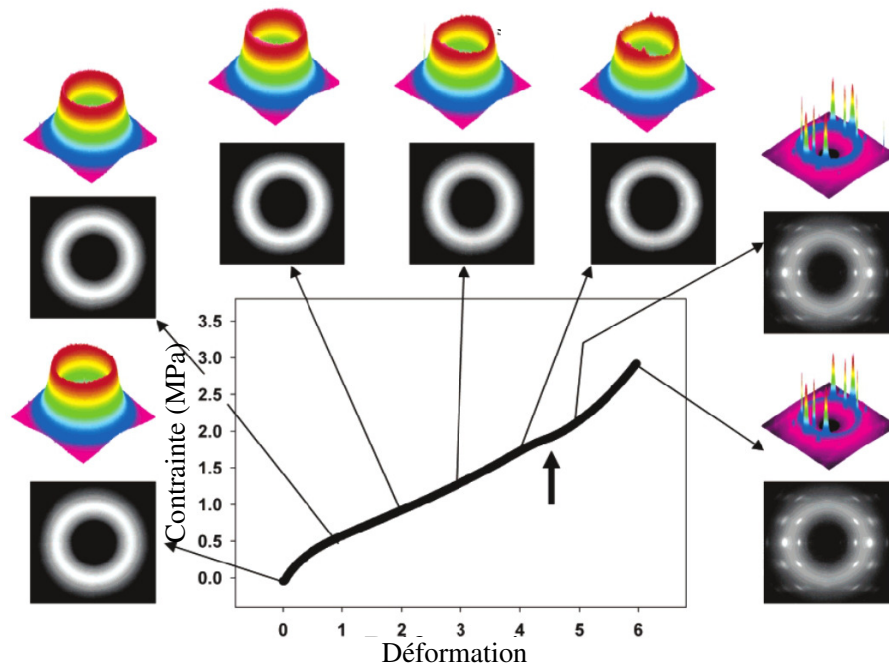


FIGURE I.5 – Réponse mécanique du NR à une sollicitation mécanique [48]

déformation ont permis de mettre en évidence la corrélation entre la cristallinité et les propriétés mécaniques. A l'aide de la technique de diffraction des rayons X in-situ aux petits et aux grands angles, plusieurs auteurs [44, 50–52, 55, 57] ont montré que la cristallisation du caoutchouc naturel réticulé au soufre se produit à partir d'un taux de déformation avoisinant 300% à l'ambiante (taux d'élongation  $\lambda = 4$ ). La cristallinité augmente ensuite avec la déformation conduisant à une rigidification de la structure (cf. Fig. I.5).

### I.2.1 Cristallisation induite par déformation

Du point de vue expérimental, plusieurs techniques ont été employées pour étudier la cristallisation sous traction du caoutchouc naturel, synthétique ou chargé, en particulier la diffraction de rayon X. La diffraction de rayon X permet de mesurer le degré de cristallinité au cours de la déformation (traction simple, essai cyclique : traction-rétraction), ainsi que le degré d'orientation et la taille des cristallites [44, 49–52, 55, 57].

#### I.2.1.1 Evolution de la cristallinité et de la contrainte lors d'un cycle de traction

Les pluparts des travaux menés sur la cristallisation du caoutchouc naturel sous sollicitation mécanique à l'ambiante ont permis de mettre en évidence l'existence d'un cycle d'hystérèse cristallinité-déformation qui suggère le caractère cinétique du processus de cristallisation [2, 4]. La figure I.6 illustre l'évolution de la contrainte et le degré de cristallinité

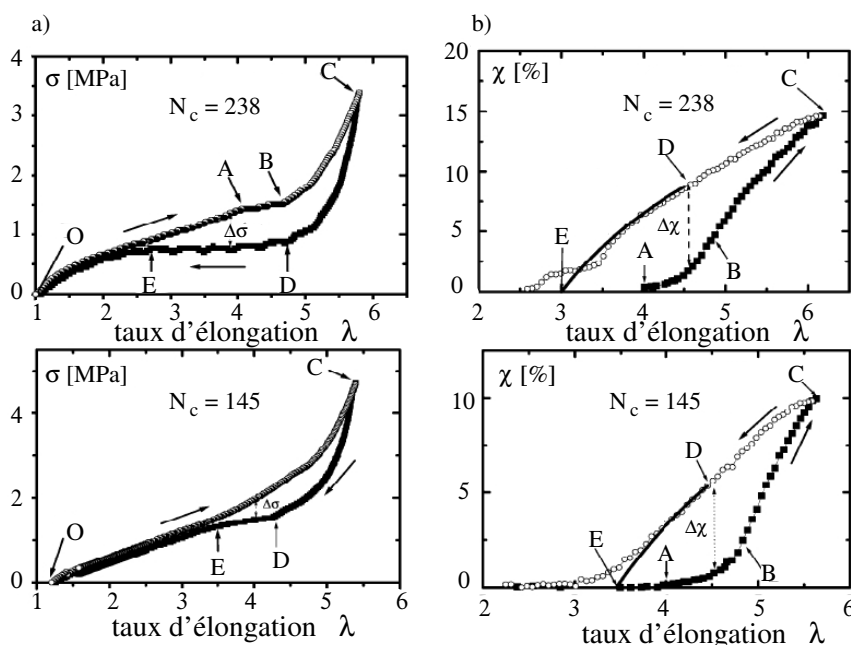


FIGURE I.6 – Evolution de a) la contrainte et b) du degré de cristallinité  $\chi$  du caoutchouc naturel réticulé (le nombre de monomères estimé entre deux noeuds de réticulation est 238 et 135) en fonction du taux d'élongation à  $T = 23^\circ\text{C}$  [51].  $N_c$  est le nombre de segments entre deux points de réticulation.

en fonction du taux d'élongation  $\lambda$ . Le matériau est sollicité d'une manière cyclique avec une faible vitesse de traction afin de rester dans des conditions quasi-statiques de déformation. La partie OABC de la figure I.6 correspond à un essai de traction quasi-statique et la partie CDEO à la rétraction. Nous pouvons constater sur les figures b) que la cristallisation est induite à partir d'un taux de déformation avoisinant 300% (taux d'élongation  $\lambda = 4$ ), puis la cristallinité augmente linéairement avec la déformation. Lors de la rétraction le taux de cristallinité diminue progressivement avec la déformation jusqu'à une disparition totale des cristallites à  $\lambda = 2,5$ . Ainsi la cristallinité est plus importante dans la phase de rétraction que dans celle de traction. Du point de vue de la réponse mécanique (Figures a)), on voit d'abord une augmentation de la contrainte en fonction du taux d'élongation (zone OA : notons que dans cette zone le comportement mécanique peut être modélisé

par le modèle gaussien puisque le matériau se trouve dans l'état amorphe), puis une chute suivie d'une légère stabilisation (zone AB), cette zone correspond à l'apparition des premières cristallites qui conduisent à la relaxation mécanique de la phase amorphe; enfin pour les taux d'élongation supérieurs à 5 (zone BC) la contrainte augmente très rapidement; dans cette zone le taux de cristallinité est élevé (en général, pour le caoutchouc naturel, le taux de cristallinité ne dépasse pas les 20%) ce qui confère au matériau le caractère d'autorenforcement. Durant la rétraction, la contrainte diminue progressivement avec le taux d'élongation. On observe aussi l'existence d'un plateau (zone DE) pour lequel la contrainte reste constante durant la fusion de cristallites, ceci est dû à la relaxation des chaînes amorphes. A la fusion de toutes les cristallites (zone EO), le comportement mécanique devient le même qu'en traction.

Nous pouvons remarquer aussi que la déformation de début de cristallisation est indépendante de la densité de réticulation, par contre la cristallinité et l'aire du cycle mécanique diminuent lorsqu'on augmente la densité des noeuds dans le matériau (cf. Fig I.6  $N_c = 145$  et  $N_c = 238$ ). Dans la littérature, plusieurs travaux sur les effets de la densité de réticulation sur la cristallisation induite par déformation confirment ces constatations [4, 51]. Ils ont pu mettre en évidence l'impact de ces noeuds sur la cinétique de cristallisation [2, 4, 40, 46, 47, 52]. La vitesse de cristallisation diminue pour les taux de réticulation élevés. En effet, localement les noeuds de réticulation et les enchevêtrements piègent les chaînes macromoléculaires et limitent leurs mobilités et par la suite leurs alignements sous l'effet de la déformation. Selon Trabelsi et Chenal, la cinétique de cristallisation est optimale pour une densité de réticulation effective de l'ordre de  $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  [52]. Tosaka [56] et Toki [55] ont proposés un schéma descriptif de la cristallisation induite qui intègre l'hétérogénéité du réseau de chaînes et s'appuie sur les observations en diffraction sous rayon X. Dans cette description, sous l'effet de la déformation les chaînes courtes s'orientent d'abord et sont les premières à cristalliser.

### I.2.1.2 Effet de la température

La température est un facteur important dans le processus de cristallisation. La figure I.7 présente l'évolution de la cristallinité à l'équilibre du caoutchouc naturel réticulé en fonction de la température et du taux d'étirement  $\lambda$ . La procédure suivie dans cette expérience consiste à préétirer le matériau et ensuite à le refroidir jusqu'à la température optimale de cristallisation  $-25^\circ\text{C}$  [39, 45]. L'augmentation de la température à un taux d'étirement fixé conduit à une diminution de la cristallinité [51, 57, 58], la fraction cristalline est alors mesurée en fonction de la température en chauffant le matériau à un taux d'étirement fixé. Il en résulte que la température de fusion des cristallites augmente avec la déformation [51]. Ainsi, l'application d'une déformation à une certaine température d'essai suivie par un refroidissement jusqu'à la température optimale permet d'accélérer la cinétique de cristallisation [2].

### I.2.1.3 Modèle thermodynamique de la cristallisation induite par déformation

En 1947, Flory [59] a développé une théorie de la cristallisation des élastomères sous étirement basée sur une description statistique moyennée de l'orientation des chaînes similaire à celle utilisée dans la théorie de l'élasticité caoutchoutique. Flory explique l'apparition de cristallites au sein de la phase amorphe par la réduction de l'entropie induite par la déformation (une réduction du nombre de configurations possibles) et par la relaxation des chaînes macromoléculaires. Dans ce modèle, il considère que le réseau de réticulation est homogène, et que les cristallites croissent suivant l'axe d'étirement. Dans ce contexte, la variation de l'énergie libre en volume qui caractérise la transformation d'une portion de

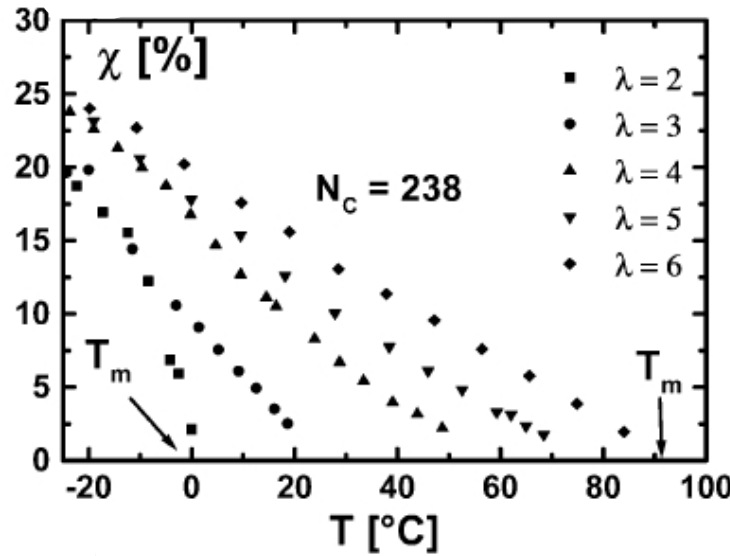


FIGURE I.7 – Degré de cristallinité en fonction de la température pour différents taux d'élongation du caoutchouc naturel réticulé à  $T = 23^\circ\text{C}$  [51].

la phase amorphe en cristallites durant la déformation d'un élastomère est donnée par l'expression suivante (à noter que l'état de référence dans ce modèle est un cristal idéal infini) :

$$F = \nu k_b T \left\{ n \frac{h_m}{k_b} \left( \frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T} \right) (1 - \chi) + \frac{3n}{2} \frac{\chi^2}{1 - \chi} - 2\lambda \sqrt{\frac{3n}{2\pi}} \frac{\chi}{1 - \chi} + \left( \frac{\lambda^2}{2} + \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{1 - \chi} - \frac{3}{2} \right\} \quad (\text{I.14})$$

Où  $T_m^0$  est la température de fusion d'un cristal idéal non déformé,  $\nu$  est la densité de réticulation,  $n$  est le nombre de segments entre deux noeuds de réticulation,  $\lambda$  correspond au taux d'élongation, et finalement  $\chi$  est le degré de cristallinité (ce degré correspond à la fraction cristalline moyennée dans tout le volume considéré). A l'aide de cette formulation thermodynamique du processus de cristallisation sous étirement, avec l'hypothèse que les cristallites atteignent toutes leur état d'équilibre, la minimisation de l'énergie libre permet d'obtenir l'expression du degré de cristallinité à l'équilibre en fonction de la température et du taux d'étirement. On peut également obtenir la température de fusion des cristallites et leurs effets sur la réponse mécanique du système à une déformation donnée. La cristallinité d'équilibre est donnée par la relation suivante :  $\partial F / \partial \chi = 0$ , et par conséquent, le degré de cristallinité à l'équilibre en fonction du taux d'étirement  $\lambda$  et de la température doit vérifier :

$$\chi = 1 - \sqrt{\frac{3/2 - \varphi(\lambda)}{3/2 - \theta(T)}} \text{ Avec } \begin{cases} \theta(T) = \frac{\Delta H_f}{k_b} (1/T_m^0 - 1/T) \\ \varphi(\lambda) = \sqrt{\frac{6}{n\pi}} \lambda - \left( \frac{\lambda^2}{2} + \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{n} \end{cases} \quad (\text{I.15})$$

On retrouve ainsi que la cristallinité à l'équilibre augmente avec le taux d'étirement pour une température donnée, et diminue avec la température pour un taux d'étirement fixé. Le cas extrême de la cristallinité à l'équilibre  $\chi = 0$  permet de relier la température de fusion

des cristallites en fonction du taux d'étirement ; cette relation s'écrit :

$$\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m} = \frac{k_b}{h_m} \left( \sqrt{\frac{6}{n\pi}} \lambda - \left( \frac{\lambda^2}{2} + \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{n} \right) = \frac{k_b}{h_m} \varphi(\lambda) \quad (\text{I.16})$$

L'expression (I.16) montre que la température de fusion des cristallites augmente avec la déformation. Pour  $\lambda = 1$ , nous pouvons vérifier que  $\varphi(\lambda) \neq 0$  et nous constatons donc qu'il y a un écart entre la température de fusion  $T_m(\lambda = 1)$  est la température de fusion  $T_m^0$  du cristal idéal à l'état non-déformé. Cette température étant postulée comme un paramètre fixe du modèle, l'écart entre ces deux températures devient plus grand pour les réseaux de chaînes longues. Pour corriger cet écart, Flory a postulé que la température de fusion des cristallites dépend de la structure du réseau sauf dans le cas des faibles taux d'élongations. Il a proposé de remplacer la fonction  $\varphi(\lambda)$  par une fonction qui tend vers 0 pour  $\lambda = 1$ . Pour les faibles taux d'élongations, la température de fusion peut ainsi être ajustée par la relation suivante :

$$\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m} \cong \frac{k_b}{h_m} \left( \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{\lambda}{\sqrt{n}} - \frac{1}{2} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n}} \right)^2 \right) \quad (\text{I.17})$$

Cette relation (I.17) traduit qu'une augmentation du nombre de segments entre deux noeuds de réticulation par un facteur  $a$  peut être compensée par l'augmentation de l'allongement de la chaîne par un facteur  $\sqrt{a}$ .

Le modèle de Flory est capable d'évaluer aussi l'impact des cristallites sur le comportement mécanique à l'équilibre du caoutchouc naturel. En effet, la force de rétraction par unité de surface ou la contrainte vraie est reliée directement à la cristallinité par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{\partial F}{\partial \lambda} = \nu k_b T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} - \sqrt{\frac{6n}{\pi}} \chi \right) \frac{1}{1 - \chi} \quad (\text{I.18})$$

Cette relation (I.18) montre que la contrainte à une température donnée diminue d'abord avec la cristallinité puis augmente pour les hauts taux de cristallinité, cela est en accord avec l'expérience. Néanmoins, le taux de cristallinité est lui-même dépendant de la déformation (relation (I.15)), et doit d'après ce même modèle décroître à taux de déformation élevé, ce qui n'est pas observé. Ainsi, le modèle de Flory ne décrit pas de manière complètement satisfaisante les résultats expérimentaux, tout particulièrement le phénomène de durcissement généralement attribué à la cristallisation (cf. Fig. I.5 une interprétation courante du phénomène de durcissement est que les cristallites jouent le rôle de charges et renforcent le matériau d'où l'augmentation de la contrainte au cours de la cristallisation).

## I.2.2 Morphologies cristallines

La structure formée durant la cristallisation de polymères est caractérisée par la co-existence de deux phases, une phase amorphe et l'autre cristalline. Le modèle de micelles à franges a été initialement développé par Hermann et Abitz afin de décrire les structures semi-cristallines des polymères [60, 61]. Ce modèle prévoit que certains segments de chaînes macromoléculaires à l'état fondu ou en solution peuvent s'orienter et se rassembler en formant ainsi des zones ordonnées (phase cristalline). Ces dernières peuvent croître par l'ajout de segments orientés qui peuvent appartenir à des chaînes macromoléculaires différentes. Cependant, dans ce modèle le mécanisme de croissance n'est pas affecté par la présence des noeuds de réticulation ni par les enchevêtrements.

Plusieurs études expérimentales sur les polymères cristallisés à partir du fondu (par exemple le polyéthylène) ont montré que les cristaux formés ont une structure lamellaire de taille nanométrique [62, 63]. Dans cette structure la phase cristalline est constituée

par un ensemble de segments alignés les uns par rapport aux autres, ces segments peuvent appartenir à la même chaîne macromoléculaire qui forme alors des repliements dans la phase amorphe. Lorsque les chaînes sont très orientées, la structure cristalline prend une forme fibrillaire [64]. Pour décrire les caractéristiques structurales de ce type de cristallisation des polymères à l'état fondu, et en particulier l'aspect de repliement, deux classes de modèles sont souvent utilisées. Tout d'abord, le modèle de repliement aléatoire de chaînes ("random switchboard" [65]), dans lequel chaque chaîne adopte une conformation repliée au sein d'une lamelle voire même participe à la formation d'autres lamelles. Le deuxième modèle ("adjacent reentry" [66]) prévoit un repliement périodique des chaînes à la surface des lamelles. Ces deux modèles prévoient que la croissance cristalline est assurée par diffusion des chaînes repliées vers les lamelles. Durant le processus de cristallisation à l'état fondu,

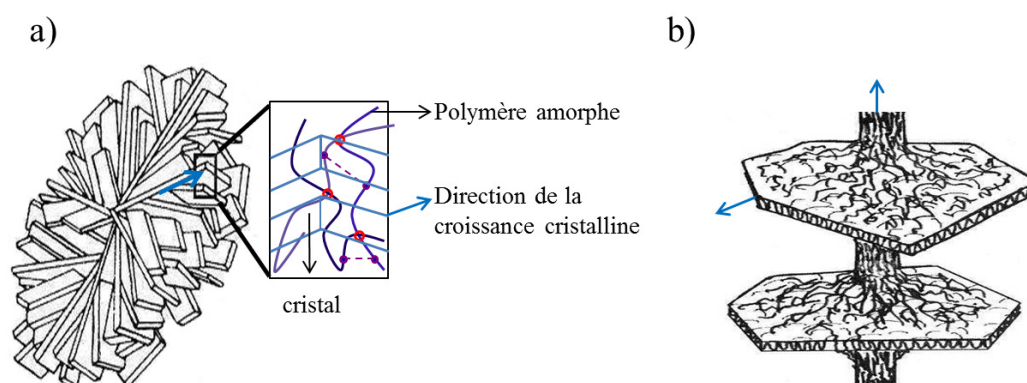


FIGURE I.8 – Représentation schématique de la structure a) Sphérulite et b) Shish-Kebab

les lamelles se rassemblent au cours de la croissance en donnant lieu à une structure de forme sphérulitique constituée d'arrangement de lamelles cristallines radiales d'épaisseur nanométrique séparées par des zones amorphes [67] (cf. Fig. I.8 a)), la croissance des lamelles ayant lieu dans la direction radiale. Notons que cette structure est observée dans le cas de la cristallisation à froid du caoutchouc naturel [45, 68].

Si la cristallisation est induite par déformation, la description de la morphologie cristalline devient rapidement très complexe car elle fait intervenir les aspects cinétiques comme la mobilité des chaînes. Ce type de cristallisation conduit à la formation d'une structure dite en "Shish-kebab". Bien que cette morphologie ait été initialement décrite pour la cristallisation des polymères sous écoulement [69] (le cas du polyisoprène), elle est souvent évoquée pour décrire l'évolution morphologique durant la cristallisation des élastomères induite par déformation [45]. Le scénario souvent évoqué pour expliquer les effets de la déformation sur l'évolution de la morphologie est que la déformation conduit à l'alignement d'un ensemble de chaînes dans la direction de traction, et conduit à la formation des fibrilles "Shish" qui s'ajoute sur les lamelles "Kebab" déjà formées à l'état fondu [45]. La structure "Shish-kebab" a une symétrie globalement cylindrique, et elle résulte de l'association des deux structures fibreuses et lamellaires à chaînes repliées (cf. Fig. I.8 b)). A ce jour, les études expérimentales menées sur la cristallisation induite par déformation du caoutchouc naturel ne permettent pas de confirmer l'existence de cette structure dite "Shish-kebab", et certains auteurs évoquent même l'existence d'une transition pilotée par la déformation d'une structure lamellaire à une autre plutôt fibrillaire [2, 71–73].

### I.2.3 Approches classiques de la cristallisation des élastomères

D'un point de vue physique, la cristallisation est un changement d'état qui conduit à l'apparition de la phase cristalline à partir d'un liquide ou un gaz (dans le cas d'un polymère à l'ambiante, l'état de départ est la phase amorphe). Cette transformation est induite par la condition thermomécanique dans laquelle se trouve le matériau. A l'échelle microscopique, la description des aspects cinétiques de la cristallisation est différente de celle à l'échelle macroscopique. La théorie classique de la nucléation est bien adaptée pour décrire les mécanismes physiques qui contrôlent la transformation de phase à l'échelle macromoléculaire, tandis qu'à l'échelle macroscopique des modèles globaux de cinétique de cristallisation sont plus adaptés.

#### I.2.3.1 Théorie classique de la nucléation

La nucléation est un processus associé à une transition de phase du premier ordre au cours de laquelle une phase métastable se transforme localement en une nouvelle phase thermodynamiquement stable. Nous pouvons distinguer trois types de nucléation [76] : nucléation primaire homogène [77], nucléation primaire hétérogène [78], et nucléation secondaire. Dans le cas d'une nucléation primaire homogène, la formation des germes cristallins est due aux seules fluctuations thermiques. Au contraire, pour la nucléation primaire hétérogène, les germes apparaissent depuis un agent de nucléation présent dans le matériau (par exemple des impuretés). Durant le développement des cristaux, ces derniers peuvent jouer eux-même le rôle d'agent de nucléation, ce qui donne lieu au processus de nucléation secondaire. Un tel mécanisme de nucléation peut se produire lors d'une fusion partielle d'un polymère semi-cristallin suivi par un refroidissement rapide [79] (à noter que la température de fusion de polymères semi-cristallins n'est pas bien définie). L'activation d'un mécanisme de nucléation primaire ou secondaire nécessite le franchissement d'une barrière énergétique, ce mécanisme se produit dans la zone métastable de la phase à nucléer. La théorie classique de nucléation développée par Volmer [80], Weber et Farkas [81], Becker et Döring [82] s'appuie sur une approche phénoménologique, et est capable de prédire certaines grandeurs thermodynamiques telle que la taille critique du noyau (nucleus), l'énergie d'activation et le taux de nucléation c'est-à-dire le nombre de nucleus formés par unité de temps et de volume [83].

Pour décrire les mécanismes de nucléation et de croissance des cristaux dans les polymères à l'état fondu ou sous l'effet d'un champ de forces extérieures comme les contraintes appliquées, nous allons nous appuyer seulement sur le processus de nucléation homogène. L'apparition de germes cristallins à partir de l'état fondu du polymère est favorable thermodynamiquement lorsque la phase amorphe devient métastable sous l'effet de la température ou par application de contraintes élastiques sur le système [84, 85]. La caractérisation de ce processus s'appuie sur la formulation de l'enthalpie libre  $\Delta G$  qui contient toutes les contributions énergétiques en volume et en surface associées à la formation du germe. Après la formation spontanée d'un germe cristallin suite à une fluctuation, sa croissance ou sa disparition dépend de la variation de l'enthalpie libre en fonction de la taille du germe. Considérons le cas de la cristallisation à froid du polymère  $T < T_m^0$  (en dessous de la température de fusion des cristallites  $T_m^0$ , la phase cristalline est plus stable que la phase amorphe), la variation de l'enthalpie libre associée à la formation d'un germe de rayon  $r$  s'écrit :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{I.19})$$

Où  $\Delta G_v$  est la variation de l'enthalpie libre volumique entre la phase amorphe et cristalline, et  $\gamma$  est la tension de surface du germe. La cristallisation du polymère est induite par la

surfusion  $\Delta T = T_m^0 - T$ , la variation de l'enthalpie libre volumique s'écrit alors :

$$\Delta G_v = \frac{\Delta T \Delta h_m}{T_m^0} \quad (\text{I.20})$$

Avec  $T_m^0$  la température de fusion d'un cristal parfait et  $\Delta h_m$  l'enthalpie de fusion. Dans l'expression (I.19) deux contributions sont en opposition, l'une correspond à la force motrice de la transition favorable à la formation des germes, car elle prend des valeurs négatives pour les températures inférieures à la température de fusion, et l'autre correspond à la variation d'énergie liée à la formation de l'interface amorphe-cristal qui est toujours défavorable à la croissance. L'enthalpie libre de formation possède un maximum qui correspond à l'état limite d'équilibre instable du germe, cet état est caractérisé par le rayon critique de nucléation  $r_c$  :

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_n} \quad (\text{I.21})$$

L'énergie minimale nécessaire pour former un germe de rayon  $r_c$  en équilibre instable et correspondant à la barrière d'énergie d'activation  $\Delta G^*$  s'écrit :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \quad (\text{I.22})$$

Bien que le raisonnement qualitatif de la formation de cristallites décrit ci-dessus soit

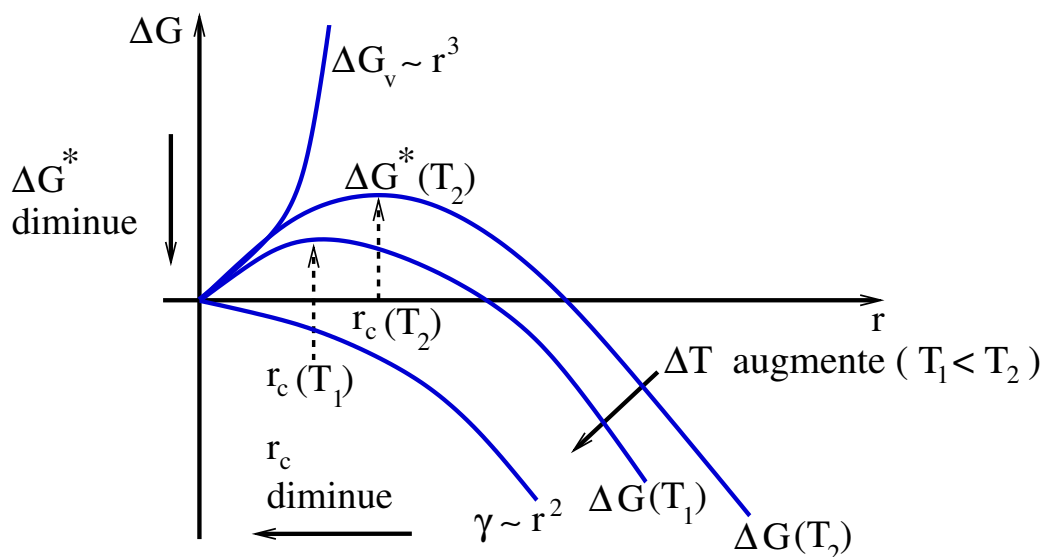


FIGURE I.9 – Variation de l'enthalpie libre liée à la formation d'un germe sphérique

adapté pour une géométrie sphérique, la description d'autres géométries plus adaptées à la germination dans les polymères peut être obtenue de manière similaire. Dans la théorie classique de nucléation, le taux d'apparition de germes en équilibre par unité de volume et de temps dépend de plusieurs paramètres tels que la fréquence de nucléation, la géométrie de nucleus, l'énergie d'activation .... Selon la théorie de Becker-Döring [82], le taux de nucléation par unité de volume  $I$  est donnée par la relation suivante :

$$I = \frac{dN}{dt} = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (\text{I.23})$$

Où  $K$  est un préfacteur cinétique de dimension  $m^{-3}s^{-1}$  et  $N$  le nombre de germes formés. D'après les expressions (I.20) et (I.22), nous constatons que le taux de nucléation augmente avec le terme de surfusion  $\Delta T$ .

### Modèle de croissance lamellaire et nucléation secondaire : Théorie de Lauritzen-Hoffman

La théorie de Lauritzen-Hoffman a été proposée afin d'étudier la cinétique de cristallisation à une échelle moléculaire des polymères qui cristallisent à l'état fondu à partir de chaînes repliées [86–88]. Cette théorie est largement utilisée pour décrire le processus de cristallisation en température de polymères flexibles tels que le polyéthylène (PE) [88], le polypropylène isotactique (iPP) [89], le caoutchouc naturel et synthétique [90]. Dans ce qui suit, nous présentons brièvement les principes fondamentaux de cette théorie. Dans cette théorie le processus de cristallisation de polymères à l'état fondu est constitué de trois étapes : la formation du germe primaire dans le fondu suivie par un processus de nucléation secondaire et enfin par la croissance. La formation de germes (monocouche de chaînes repliées de forme parallélépipédique) et le dépôt successif de chaînes sur les surfaces latérales du germe initial correspondent au mécanisme de nucléation secondaire et de croissance [79, 87, 88]. En effet, le processus de croissance est assuré par la diffusion des chaînes repliées jusqu'à la surface latérale de croissance ainsi que par le dépôt successif de couches cristallines. Hoffman a montré qu'il existe trois régimes de croissance de lamelles à chaînes repliées selon la valeur de la surfusion [87, 88]. Soit  $V_i$  la vitesse de dépôt des germes

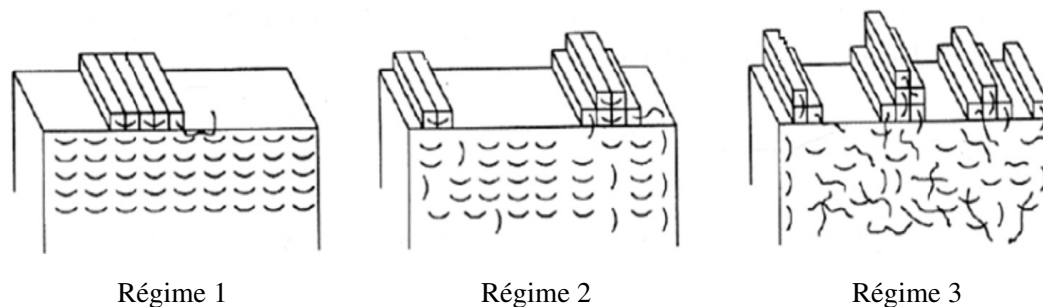


FIGURE I.10 – Régimes de croissance cristalline selon la théorie de Lauritzen-Hoffman

secondaires et  $V_g$  la vitesse de complétion d'une couche, la vitesse globale de croissance  $G$  dépend seulement de ces deux paramètres :

- Régime 1 : Pour les faibles valeurs de surfusion, l'activation du processus de nucléation devient très difficile. En conséquence, la vitesse de remplissage d'une couche  $V_g$  est plus grande que la vitesse de dépôt de germes secondaires  $V_i$ . En effet, chaque couche est complétée avant la formation d'un nouveau germe. Dans ce cas, la vitesse de croissance globale est proportionnelle à la vitesse de dépôt des germes  $G \propto V_i$ .
- Régime 2 : Les deux vitesses sont comparables, il y a donc une compétition entre la croissance latérale et la germination secondaire. Ce régime se manifeste pour les valeurs de surfusion intermédiaires, la vitesse de croissance globale s'écrit :  $G \propto (V_i V_g)^{1/2}$ .
- Régime 3 : Pour les fortes valeurs de surfusion, la vitesse de dépôt des germes devient dominante devant la vitesse de complétion des couches cristallines, la croissance des lamelles est gérée essentiellement par les dépôts de plusieurs germes sur le front cristallin. Dans ce cas, la vitesse de croissance globale s'écrit :  $G \propto V_i$ .

La figure I.10 représente les trois régimes de croissance de lamelle prédits par la théorie de Hoffmann et al. La vitesse de croissance globale des lamelles peut s'exprimer en fonction de deux contributions qui assurent la croissance : l'une pour caractériser la diffusion des

chaînes au sein du fondu et l'autre pour le dépôt des germes secondaires sur le front cristallin, cette vitesse  $G$  s'écrit :

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{A}{T - T_\infty}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (\text{I.24})$$

Avec  $G_0$  un préfacteur cinétique,  $A$  un coefficient lié à l'énergie d'activation du mouvement moléculaire dans l'état fondu,  $T$  la température de cristallisation,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $\Delta G^*$  la barrière d'énergie de nucléation et  $T_\infty$  la température à laquelle les chaînes macromoléculaires restent figées (cette température est estimée souvent par la relation suivante  $T_\infty = T_g - 30^\circ\text{C}$ ). D'après l'expression (I.24), la croissance est limitée par la réduction de la diffusion des chaînes au voisinage de la température de transition vitreuse  $T_g$ , et à hautes température par la diminution de dépôt des germes, avec par conséquent une faible vitesse de croissance dans ces deux cas.

### I.2.3.2 Modèles cinétiques globaux de la cristallisation

À l'échelle macroscopique, la cinétique de cristallisation des polymères, en particulier celle induite par la température, peut être décrite avec les modèles globaux. En effet, ces modèles cinétiques permettent de suivre l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps, de la température et d'autres paramètres caractéristiques du matériau (le taux de cristallinité est défini comme le rapport de la fraction volumique cristallisée à l'instant  $t$  sur celle obtenue à l'infini). La formulation mathématique de ces modèles telle que proposée la première fois par Kolmogoroff en 1937 [91] s'appuie sur une approche probabiliste. Par ailleurs, dans cette approche, plusieurs hypothèses sont nécessaires pour modéliser la cinétique du changement de phase [92] tels que : l'équirépartition des germes dans le volume, pas de changement de volume total du matériau durant la solidification, une géométrie des cristaux imposée au départ (sphères à 3 dimensions, disques à 2 D ou bâtonnets à 1 D), conservation de la géométrie des germes (qui se traduit par l'interdiction de collision entre les germes).

#### Modèle d'Avrami : transformation isotherme

Le modèle d'Avrami [93, 94] est un cas particulier du modèle de Kolmogoroff, qui s'applique dans le cas d'une cristallisation isotherme. Dans ce modèle la fréquence de nucléation est considérée constante, de même pour la vitesse de croissance cristalline  $G$ . Le taux de cristallinité  $\alpha(t)$  à une température  $T$  est donnée par l'équation d'Avrami :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K(T)t^n) \quad (\text{I.25})$$

Le coefficient  $K$  dépend de la température, de la géométrie et du nombre de germes par unité de volume. Pour des germes ayant une structure sphérique, ce coefficient prend la forme suivante  $K = 3\pi G^3 N/4$ , où  $N$  est le nombre de germes formés par unité de volume, et  $G$  est la vitesse de croissance radiale. L'exposant d'Avrami  $n$  dépend de la géométrie des cristallites et du type de nucléation primaire (homogène ou hétérogène). Cet exposant prend les valeurs suivantes pour un processus de nucléation hétérogène (ou homogène) : 3(4) pour la croissance à 3 dimensions, 2(3) pour 2 dimensions, et 1(2) pour une croissance à une dimension.

#### Modèle de Nakamura :

Afin d'intégrer l'histoire thermodynamique dans l'approche cinétique d'Avrami, Nakamura a proposé un formalisme différentiel qui permet d'évaluer la vitesse de cristallisation

en fonction de la température [95, 96]. Dans ce modèle, l'évolution du taux de cristallinité est régie par l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = nK_{Nak}(T) (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1-\frac{1}{n}} \quad (I.26)$$

Ce modèle comme le précédent, permet de modéliser l'évolution de structures cristallines ayant une géométrie simple, essentiellement sphérique. Néanmoins, ils ne permettent pas de décrire ni les interactions entre les cristallites, ni la morphologie cristalline formée lors de la cristallisation en température ou sous contrainte. Ces approches ne décrivent pas non plus l'arrêt de la croissance cristalline observée expérimentalement et que nous exposons dans la suite de cette thèse.

### I.3 Modélisation de la cristallisation : Champ de phase

Les modèles cinétiques proposés pour étudier le processus de cristallisation dans le domaine des polymères et en particulier les élastomères cristallisables ne permettent pas de prédire l'évolution de la microstructure et ses caractéristiques structurales. En effet, ces modèles s'appuient sur la théorie classique de nucléation dont la morphologie cristalline est une donnée d'entrée. Cependant, des instabilités de croissance peuvent se produire au cours du processus de cristallisation pouvant donner naissance à une microstructure complexe. On peut citer par exemple la structure en sphérulite obtenue lors du processus de solidification de polymères à l'état fondu [97]. En général, les morphologies obtenues lors de la cristallisation résultent du couplage entre plusieurs phénomènes complexes cinétiques et énergétiques : diffusion thermique, accumulation de contraintes élastiques ainsi que les énergies de surface. La description thermodynamique des transitions de phase est basée sur la théorie phénoménologique de Landau [98, 99]. Une variante de cette théorie [100, 101] constitue la base des méthodes de champ de phase [102–104]. Ces méthodes permettent de décrire localement les différentes phases à travers un champ continu appelé champ de phase qui peut représenter un paramètre d'ordre physique, comme la densité locale, ou bien purement mathématique. Les méthodes de champ de phase ont été développées essentiellement pour modéliser l'évolution de diverses morphologies structurales dues à des hétérogénéités (présence de plusieurs phases) [102, 105–107], ainsi que les caractéristiques spatio-temporelles de structures complexes telles que les dendrites (des structures similaires aux flocons de neige) [108–110], les lamelles ou les fibrilles [111, 112]. En effet, les modèles de champ de phase permettent de suivre localement la cinétique de formation des microstructures en couplant la thermodynamique, le transport thermique et la mécanique. Plusieurs auteurs ont même montré la possibilité de coupler le champ de phase avec des modèles mécaniques non-linéaires [113–116]. Les méthodes de champ de phase sont largement utilisées en science des matériaux pour étudier divers problèmes physiques liés à la formation des structures [117], comme dans le cas de la solidification [118–125]. On peut citer les travaux sur la croissance dendritique [108–110, 126–129], la croissance des cristaux liquides [130, 131], la décomposition spinodale [132, 133], l'évolution de la microstructure des matériaux polycristallins [134–136], l'étude des mécanismes de nucléation-croissance [137, 138], de recristallisation [139–141], la séparation de phases de liquides visqueux [142, 143], la structuration en couche minces [144–146], l'étude de l'effet des contraintes et la dynamique des dislocations [147–149], la fracture [150–152], ainsi que les matériaux ferroélectriques [153–156].

Les modèles de champ de phase sont des outils très efficaces pour décrire l'évolution de la microstructure, mais ils permettent aussi de prendre en compte les mécanismes de nucléation [137, 138, 157–159]. Ces derniers sont modélisés généralement à l'aide d'une force motrice stochastique qui traduit la présence de fluctuations locales du paramètre d'ordre.

Dans le cas où l'origine des fluctuations est thermique, la force motrice est de type Langevin [160, 161]. Le problème de la solidification a servi généralement de modèle pour étudier de nombreuses morphologies obtenues par auto-organisation durant le processus de croissance. De ce fait, nous allons nous appuyer dans cette partie sur les morphologies de solidification pour introduire la méthodologie du champ de phase. Nous en profiterons également pour identifier les mécanismes responsables de la formation de ces structures. Nous nous intéresserons en particulier aux structures dendritiques, qui sont à l'origine des méthodes de champ de phase, mais aussi aux structures sphérulitiques, car les sphérulites sont observées lors de la cristallisation en température dans certains élastomères, en particulier le caoutchouc naturel.

### I.3.1 Modèle de champ de phase pour la croissance cristalline

Prenons pour commencer l'exemple fondateur de la croissance dendritique.

#### I.3.1.1 Croissance dendritique

Une dendrite est définie comme un cristal ramifié avec des branches primaires (les bras de la dendrite) et d'autres secondaires issues du même noyau de départ (voir figure I.11). La formation des structures dendritiques est liée à la présence d'une instabilité physique

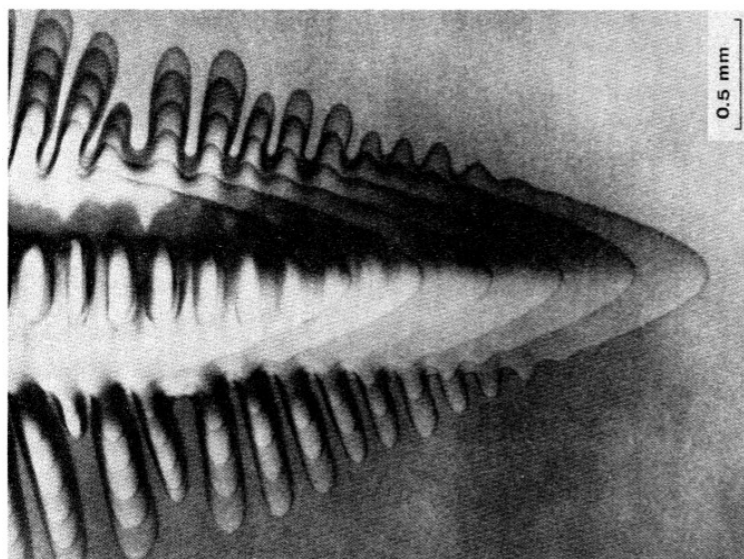


FIGURE I.11 – Dendrite de Succinonitrile 1981 [160, 161]

durant le processus de croissance [162]. Cette instabilité peut être induite par la diffusion de la chaleur latente produite aux interfaces ou par le transport des impuretés relarguées aux interfaces dans le cas des alliages métalliques. La vitesse de croissance est limitée par ces mécanismes de transport. L'anisotropie des propriétés interfaciales joue un rôle important dans le processus de croissance dendritique [108, 163]. En effet, l'anisotropie de l'interface favorise l'instabilité et les branches qui se forment alors ont des directions bien particulières (croissance directionnelle) [162, 164]. La dendrite résulte de la croissance d'un cristal solide dans un fluide sous-refroidi. L'image traditionnelle de la croissance dendritique est que le cristal primaire de symétrie supposée quasiment sphérique croît avec une vitesse qui dépend de la force de surfusion  $\Delta T$  et de la tension interfaciale entre le liquide et le cristal. À partir d'une certaine taille, une instabilité de l'interface se produit et se développe en donnant lieu

à la formation de branches dont le nombre dépend de la symétrie du cristal. Ces branches croissent dans chacune des directions imposées par l'anisotropie de tension de surface. La croissance des branches primaires est pilotée par les pointes cristallines qui émettent des branches secondaires. Dans le cas de la croissance directionnelle dans un alliage, la vitesse de croissance d'une dendrite atteint une constante qui est fonction de la surfusion et de l'anisotropie des propriétés interfaciales (de la tension de surface ou de la cinétique de l'interface) [164]. Plusieurs travaux analytiques et numériques ont été menés afin de



FIGURE I.12 – A gauche une photo d'un flocon de neige : une dendrite qui croît dans l'eau pur sous l'effet d'une force de surfusion  $\Delta T$  (Photo de Kenneth Libbrecht), à droite simulation de dendrite par champ de phase : Modèle de Kobayashi. Le résultat de simulation est reproduit de T. Biben [174]

calculer la vitesse de croissance et le rayon de courbure des pointes de dendrite [167–169]. L'idée de base de ces approches est de modéliser la pointe de la dendrite par un paraboloïde de révolution contrôlé par la diffusion thermique ou le transport des impuretés. Ivantsov a proposé une solution analytique au problème de la diffusion thermique dans le cas où la pointe est isotherme [167, 168]. Néanmoins, cette solution ne permet pas de relier la vitesse de la pointe  $V$  à son rayon de courbure  $r$ . Une autre approche a été proposée par Langer [169] pour contourner ce problème en introduisant un critère de stabilité marginale qui permet de relier la vitesse et le rayon à travers une constante de stabilité  $\sigma^*$ . Dans la littérature il existe d'autres modèles qui traitent de la formation des dendrites, comme le modèle de la croissance directionnelle de Kurz [170] et le modèle de la croissance équiaxe de Lipton [171], mais comme cette instabilité n'est pas le sujet de ce mémoire, nous ne détaillerons pas ces approches.

Sur le plan numérique, la méthode de suivi d'interfaces a été utilisée au départ dans le domaine de la métallurgie pour modéliser la microstructure et ses caractéristiques structurales. Il s'agissait non seulement d'étudier les mécanismes de formation de structures complexes comme les dendrites mais aussi d'autres structures issues du processus de solidification. La technique utilisée pour modéliser ces structures est conditionnée par l'échelle de l'interface à étudier. À l'échelle des branchements dendritiques (de l'ordre de  $10\ \mu m$ ) la structure dendritique peut être simulée par la méthode de champ de phase. Cette méthode permet de suivre l'évolution de l'interface solide-liquide durant le processus de croissance et de prédire ainsi l'existence d'une éventuelle instabilité de croissance. La microstructure dendritique est donc un résultat de la simulation par le champ de phase (cf. Fig. I.12) et il est ainsi possible de prédire la vitesse d'avancé du front durant la croissance. La figure I.13 présente une simulation de dendrite de Nickel par la méthode de champ de phase [165, 166]. Nous pouvons remarquer qu'il y a un bon accord entre les vitesses de croissance mesurées expérimentalement et celles simulées en fonction de la force de surfusion.

Un modèle de champ de phase qui va nous inspirer par la suite est le modèle de Kobayashi [108]. Le modèle de Kobayashi est capable de décrire les mécanismes physiques qui contrôlent la croissance dendritique lors de la solidification d'une substance pure. Dans ce cas, l'instabilité vient de la diffusion de la chaleur latente relarguée aux interfaces. Ce modèle d'évolution structurale en deux dimensions a l'avantage d'intégrer de manière très simple l'anisotropie de la tension interfaciale à l'énergie libre totale du système. Nous utiliserons la même stratégie par la suite. Notons que les simulations par les méthodes de champ de phase de morphologies de solidification ne sont pas limitées aux substances pures. Ces méthodes sont utilisées aussi dans le cas de solidification d'alliage multiphasiques et à plusieurs composants [175–177].

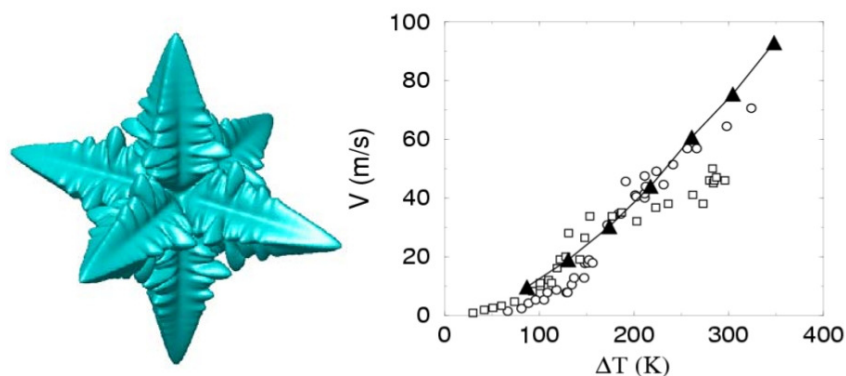


FIGURE I.13 – Simulation de la croissance d'une dendrite de Nickel par la méthode de champ de phase. À gauche la dendrite et à droite une comparaison des vitesses de croissance obtenues par simulations (symbols pleins) et expériences (symbols ouverts) [165, 166]

### I.3.1.2 Formation de sphérulites

Les sphérulites sont des structures ayant une symétrie globalement sphérique (elles adoptent une forme moyennement sphérique à grande échelle), et dont la taille est typiquement de l'ordre de quelques micromètres. Ces structures sont observées dans plusieurs domaines d'études : en métallurgie (solidification d'une substance pure de Se [178]), en physique des polymères (solidification d'un polymère semi-cristallin à l'état fondu [179]), dans les cristaux liquides [180, 181], et bien d'autres. La figure I.14 montre qu'après la formation individuelle des sphérulites, le système global liquide-solide évolue par croissance de ces sphérulites qui gardent en mémoire leurs formes sphériques de départ.

La formation de structures en sphérulites est contrôlée par un processus de croissance fortement hors équilibre [183]. En effet, la croissance se manifeste par l'auto-organisation de lamelles monocristallines autour d'un site de nucléation. Les constatations expérimentales sur les structures sphérulitiques [97, 184, 186] indiquent qu'il existe deux variétés principales, l'une résulte de la croissance multidirectionnelle depuis un site central de nucléation accompagnée par la formation de branches secondaires qui se ramifient de manière intermittente afin de remplir l'espace disponible, et la deuxième résulte de la croissance unidirectionnelle accompagnée par le dépôt de nouveaux sites de lamelles (ces deux mécanismes de formation sont schématisés dans la figure I.15). Plusieurs modèles phénoménologiques ont été proposés pour décrire le processus de formation des sphérulites et les conditions physiques favorables à leurs développements [179, 180, 187, 188]. Les descriptions qualitatives de ces modèles sont basées sur la présence d'hétérogénéités dans le système qui pénalisent la croissance. Dans les matériaux polymères, ces hétérogénéités peuvent être des impuretés

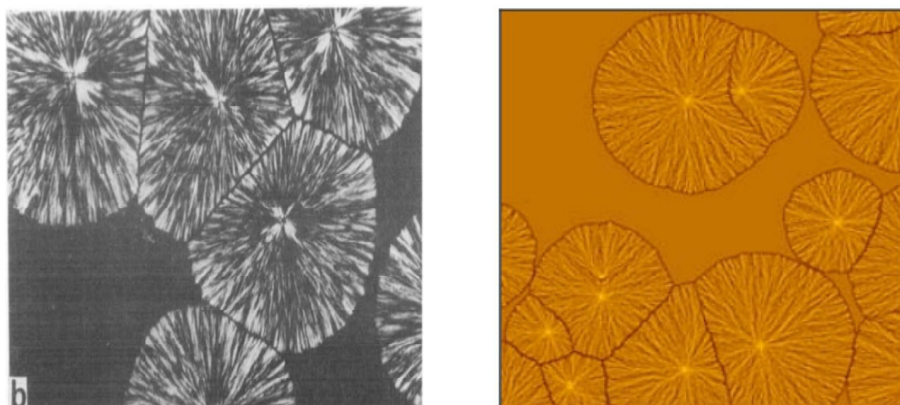


FIGURE I.14 – Croissance de sphérulites : à gauche les sphérulites sont observées par la technique de micrographie optique en lumière polarisée lors de la cristallisation en température du polypropylène isotactique iPP [97], l'image de droite est une simulation par champ de phase de la croissance des sphérulites [182]

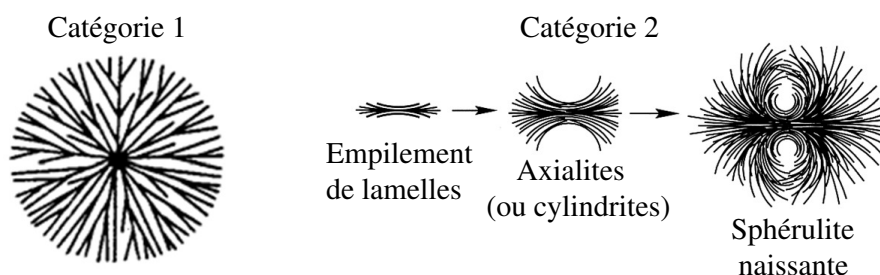


FIGURE I.15 – Représentation schématique de la formation des deux principales variétés de sphérulites. À gauche la catégorie 1 de sphérulite formée par croissance multidirectionnelle, et à droite la catégorie 2 de sphérulite formée par croissance unidirectionnelle à partir d'un germe monocristallin à chaîne repliée (croissance radiale des lamelles) [184, 185]

ou des défauts moléculaires; le rejet de ces composantes par le front de croissance peut expliquer la formation de branches [183]. Dans un liquide pur, Magill [179] a montré que ce critère de rejet des impuretés par le front cristallin ne peut pas expliquer le développement des sphérulites et suggère qu'à haute valeur de surfusion la viscosité est responsable de la formation de ces structures. Dans les polymères à l'état fondu, un processus de croissance accompagné de nucléation secondaire est souvent évoqué pour expliquer la formation de structures en sphérulites et pour évaluer la vitesse de croissance : les lamelles cristallines se forment par le dépôt de chaînes repliées dont la croissance se manifeste par une alternance de lamelles et par la diffusion des chaînes sur la surface latérale des lamelles formées [179, 183, 184, 186, 187, 189, 190]. Ces deux mécanismes donnent naissance à la structure en sphérulite dont la ramification des lamelles est aléatoire suivant les directions cristallographiques du système. Granasy et al. [182, 191] ont proposé un modèle unifié pour décrire les mécanismes de croissance des structures polycristallines en s'appuyant sur le principe du rejet orientationnel de défauts dû à la présence d'hétérogénéités locales (soit des impuretés ou soit la formation d'hétérogénéités induites par les propriétés intrinsèques du liquide en surfusion). Dans ce modèle le mécanisme de nucléation secondaire est présent, il prend de plus en compte la possibilité d'avoir des hétérogénéités spatiales qui peuvent

se manifester durant la séparation des phases. Compte tenu de tous ces éléments descriptifs du processus de croissance de ces structures lors de la solidification, Granasy a pu modéliser par les méthodes de champ de phase les deux catégories de sphérulites et bien d'autres structures polycristallines [182, 191]. Dans ce modèle, les simulations par champ de phase intègrent le processus de nucléation primaire de cristaux à partir de l'état fondu et le processus de solidification multi-grains (multigrain solidification) [134, 157, 191, 192]. Le modèle de solidification multi-grain a été utilisé pour décrire la cinétique de cristallisation dans les alliages [134, 193] et l'interaction entre les charges et les dendrites [194]. En effet, ce processus de solidification prend en compte les instabilités de diffusion des impuretés aux interfaces de type Mullins-Sekerka [162, 195, 196] et Keith-Padden [183, 186, 198], l'anisotropie d'interface cristalline, la cinétique d'attachement des molécules et le piégeage des défauts dans les cristaux suivant les directions cristallographiques [182, 199]. Les résultats des simulations par les méthodes de champ de phase obtenus par Granasy [182] sont présentés dans les figures I.16 et I.17 qui correspondent à la catégorie 1 et 2 de sphérulite respectivement. Le point de départ de ces simulations est le choix de la géométrie du

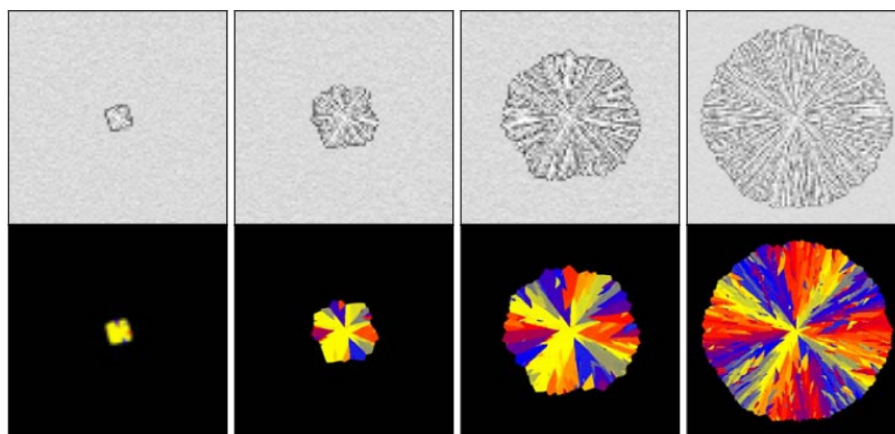


FIGURE I.16 – Simulation de la croissance d'une sphérulite de catégorie 1 par une méthode de champ de phase . La série d'images : en haut une carte de composition (une carte en couleur grise a été utilisée pour augmenter le contraste), et en bas une carte d'orientation (les régions liquides sont de couleur noire ). Cette figure est issue de la référence [182, 191] Copyright 2005 American Physical Society

germe cristallin : ici, c'est un germe circulaire de rayon  $R$  qui croît sous l'effet de la force de surfusion. Durant la croissance, la région d'interphase accumule les défauts rejetés par le cristal. En effet, à des fortes valeurs de surfusion, le système est totalement hors équilibre et l'interface liquide-cristal devient instable [197, 198] (Mullins-Sekerka [162, 195, 196]). Cette instabilité est induite par la cinétique du front cristallin qui passe d'un mouvement géré par la diffusion avec une loi cinétique  $R \sim t^{1/2}$  à un autre (interface ondulée) dont la loi est caractérisée par  $R \sim t$  [183, 198, 199]. Le changement du comportement de vitesse du front cristallin influence fortement la diffusion des impuretés aux interfaces car les zones liquides autour des branches agissent comme un puits pour les défauts (localement des zones de fortes densités de défauts se forment) [183, 198]. L'échelle de longueur des branches est contrôlée par la compétition entre la diffusion des impuretés et l'énergie interfaciale [196]. Les sphérulites de catégorie 1 sont formées par un processus de croissance multidirectionnelle [187, 191]. Le couplage d'un champ de phase avec le transport des défauts mis en place dans ce modèle prédit une transition de forme du noyau cristallin : d'une forme carrée au départ il transite vers une forme globalement circulaire dans des conditions isothermes.

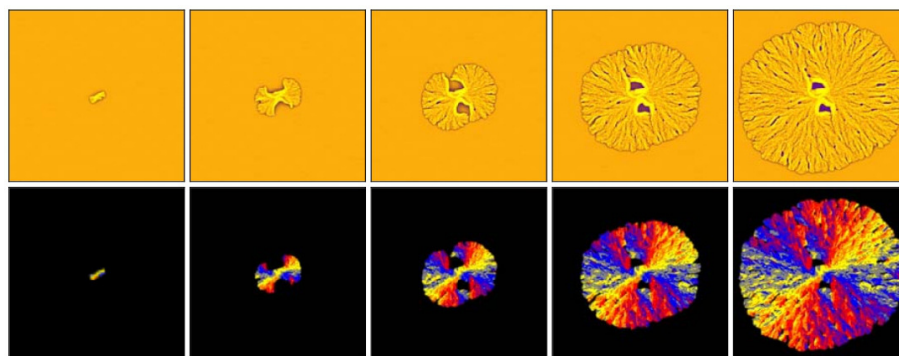


FIGURE I.17 – Evolution de la microstructure en sphérulite de catégorie 2 obtenue par une méthode de champ de phase (Solidification d'un alliage Ni-Cu à 1574K) La série d'images : en haut une carte de composition et en bas une carte d'orientation. Cette figure est issue de la référence [182, 191] Copyright 2005 American Physical Society

Cette transformation met en jeu des constantes de diffusion qui dépendent de la direction de l'espace. Dans ce cas la croissance du cristal est frustrée et la nucléation de germes secondaires sur le front de croissance principal [134] fait évoluer la microstructure vers une géométrie sphérique à grande échelle (cf. Fig. I.16). Les sphérulites de catégorie 2 sont obtenues lors de la solidification à une sursaturation fixée. Dans ce type de sphérulite, des fibrilles primaires se forment, suivies par une nucléation secondaire d'autres fibrilles sur le front de croissance pour former un noyau central. Les extrémités de ces fibrilles croissent ce qui donne lieu à la formation des branches secondaires ; la microstructure évolue par la suite vers une forme sphérique par courbure des branches [97, 184, 185] (cf. Fig. I.17). D'après les auteurs, cette progression de la croissance est universelle dans les matériaux polymères cristallisés à partir de l'état fondu. Les morphologies sphérulitiques obtenues durant la solidification des polymères sont fortement influencées par les paramètres de contrôles tels que la température et la pression. Les simulations par champ de phase utilisées dans la croissance polycristalline [134, 157, 191] ont confirmées les prédictions théoriques liées à la formation des structures en sphérulites en particulier le lien entre les hétérogénéités et les instabilités induites durant la croissance [183]. Ces modèles ne traitent cependant pas de la cristallisation sous contrainte.

### I.3.2 Formalisme de champ de phase

Les modèles de champ de phase sont développés essentiellement pour décrire l'évolution des systèmes hors équilibre caractérisés par une transition de phase à l'échelle mésoscopique [166, 200], et récemment les méthodes de champ de phase cristallin "Phase Field Crystal" [201–203] pour décrire les systèmes multicomposants présentant plusieurs phases thermodynamiques et de différentes compositions à l'échelle atomique. Plusieurs méthodes de modélisation peuvent être utilisées pour étudier l'évolution de ces systèmes comme la dynamique moléculaire, les modèles basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou les simulations de Monte-Carlo. La nature et l'échelle des interfaces jouent un rôle important dans ces techniques de modélisation. En effet, à l'échelle atomique les modèles de dynamique moléculaire, DFT et Monte-Carlo sont limités par le pas de temps et par la taille des boîtes de simulation, ce qui réduit le champ d'étude aux phénomènes physiques liés à la transition de phase sur des courtes durées (la nanoseconde) et à très petite échelle spatiale (le nanomètre). Le phénomène de transition de phase conduit à la formation d'hétérogénéités, les cristallites, dont la dynamique est liée aux déplacements des interfaces.

Cela conduit à un problème de frontière libre dont la solution n'est pas toujours évidente à évaluer car il faut déterminer explicitement la position des interfaces [174, 204, 205]. En général, on utilise deux approches pour traiter les problèmes de frontières libres : les interfaces abruptes [206, 210] ou diffuses [207, 208]. Dans le modèle des interfaces abruptes, les phases en équilibre sont considérées comme des zones distinctes et leurs interfaces sont singulières ; au contraire pour le modèle des interfaces diffuses l'interphase est une région d'épaisseur non-nulle à laquelle on peut associer un paramètre d'ordre continu : le champ de phase. Une description thermodynamique continue de l'interface introduite par Langer en 1986 [209, 210] a permis de contourner certains problèmes présents dans les modèles d'interfaces abruptes. Les modifications topologiques des interfaces comme la coalescence de domaines [118, 210], difficiles à prendre en compte avec les méthodes traditionnelles d'interfaces abruptes, sont automatiquement prises en compte dans la méthode des interfaces diffuses. Du point de vue de la physique, les interfaces sont en réalité diffuses avec des épaisseurs faibles, de l'ordre du nanomètre. Si l'on souhaite modéliser des nanocristallites il est donc naturel de faire appel à ces modèles. Du point de vue numérique, le modèle de champ de phase représente un atout majeur car il est capable de simuler l'évolution des microstructures à des échelles variables, depuis l'échelle locale, typiquement de l'ordre de quelques nanomètres, jusqu'à des échelles micrométriques ; mais surtout il permet de suivre la dynamique sur des temps longs (plusieurs secondes) en intégrant naturellement les processus de nucléation et de croissance, à l'aide d'une fonctionnelle de l'énergie libre de type Ginzburg-Landau [136, 137]. Cette fonctionnelle est l'ingrédient principal de la modélisation. Nous allons détailler par la suite sa construction, notamment la prise en compte des interfaces. Nous décrirons ensuite la gestion de la dynamique qui dérive de cette fonctionnelle "énergie libre" (ou plutôt Enthalpie libre dans la suite). Cette dynamique devra faire converger le système vers son équilibre thermodynamique, atteint asymptotiquement. Le modèle de champ de phase sera utilisé par la suite pour étudier la croissance cristalline au sein de la phase amorphe (une approche simple pour étudier la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique), un exemple illustratif de la transition de phase amorphe-cristal sera exposé dans la section suivante pour présenter le formalisme utilisé.

### I.3.2.1 Approche de Ginzburg-Landau : Fonctionnelle d'énergie libre

L'approche phénoménologique de Landau fournit un cadre d'étude universel des problèmes de transition de phase [98, 99]. Cette approche est basée sur une description statistique hors équilibre du système à travers une variable d'état désignée comme un paramètre d'ordre. Ce paramètre est défini d'une manière qui permet de distinguer les phases thermodynamiques présentes dans le système. Le choix du champ de paramètre d'ordre dépend de la nature du changement de phase et des propriétés caractéristiques globales du système, comme les symétries. Il peut être défini à partir de quantités physiques mesurables expérimentalement associées à la transition comme par exemple la concentration chimique, la densité électronique, la fraction cristalline, etc. Dans certaines situations physiques complexes comme dans le cas de la solidification de substances pures ou impures (changement d'état liquide-solide sous l'effet de la température), plusieurs paramètres peuvent être nécessaires pour une description complète du système [214, 215]. Pour contourner ce problème, on peut considérer un champ de paramètre d'ordre plus simple, mathématique, dont le rôle se limitera à identifier localement dans quelle phase on est. Cela peut être un paramètre scalaire, un vecteur ou un tenseur selon les degrés de liberté du système. Dans la suite, nous prendrons un paramètre d'ordre scalaire relié à la fraction cristalline dans le système. Pour prendre en compte l'existence des interfaces, il faut que le paramètre d'ordre soit local :  $\theta(\mathbf{r}) = \langle \theta \rangle_T$  où  $\langle \dots \rangle_T$  représente une moyenne thermodynamique sur un volume centré en  $\mathbf{r}$ . La moyenne est prise en pratique sur un volume qui est plus petit que les

longueurs de corrélation dans le système, l'énergie libre de Gibbs que nous devons utiliser doit par conséquent contenir des contributions non locales. Dans la théorie de Landau, l'énergie libre de Gibbs du système est développée en fonction du paramètre d'ordre et de ses dérivées spatiales, ce qui permet d'introduire les effets non locaux de manière simple (champ moyen). Près du point critique cette théorie est insuffisante et il faut avoir recours à une procédure de renormalisation pour extraire de la théorie de Landau des informations pertinentes. Partout ailleurs heureusement, le champ moyen permet de décrire les coexistences de phases de manière quantitative, pour peu que les interfaces soient traitées proprement [212]. Pour cela, il suffit d'utiliser une théorie de Ginzburg-Landau [100, 101] en "gradient carré" [212] pour pouvoir prendre en compte la présence d'interfaces stables à l'équilibre des phases et la tension de surface qui en résulte. Soit  $F[\theta]$  la fonctionnelle de l'énergie libre de Gibbs, le formalisme général développé par Landau-Ginzburg puis par Cahn-Hilliard [137, 213] consiste à écrire la fonctionnelle sous la forme :

$$F[\theta] = \int d\mathbf{r} \left\{ f_{bulk}(\theta(\mathbf{r}, t)) + \Gamma \frac{\epsilon^2}{2} \|\nabla \theta(\mathbf{r}, t)\|^2 \right\} \quad (\text{I.27})$$

Où  $f_{bulk}$  est la densité d'énergie libre de Gibbs locale,  $\Gamma$  est une échelle de la densité d'énergie,  $\epsilon$  est un paramètre positif qui contrôle l'épaisseur de la région interfaciale, et  $\theta(\mathbf{r}, t)$  est le champ de phase à l'instant  $t$ . Le champ de paramètre d'ordre  $\theta(\mathbf{r}, t)$  est une fonction continue en espace et en temps. Localement, le champ de phase prend une valeur dans chaque phase et il varie continûment entre l'ensemble de ces valeurs dans les régions d'interphases. Par souci de commodité, considérons un système composé de deux phases par exemple solide-liquide ou cristal-amorphe,  $\theta = 0$  représentera par exemple la phase amorphe et  $\theta = 1$  le cristal. En général, la densité d'énergie libre d'un système binaire est modélisée par une fonction  $f_{bulk}(\theta)$  concave dont les minima correspondent aux phases thermodynamiques homogènes. Plusieurs types de fonctionnelles de la densité d'énergie libre ont été proposées pour étudier différents systèmes dont le point commun est leurs formes en double puits "double well potential". La formulation la plus simple de cette fonction est celle du modèle connu sous le nom de "théorie en  $\phi^4$ " basée sur l'étude des symétries du système, et utilisée essentiellement pour caractériser la transition désordre-ordre. Le choix de la densité d'énergie libre que l'on va adopter par la suite pour caractériser le système amorphe-cristal est donc un modèle en  $\theta^4$  :

$$f_{bulk}(\theta) = \frac{\Gamma}{4} \theta^2 (1 - \theta)^2 + \dots \quad (\text{I.28})$$

La fonction  $f_{bulk}$  est caractérisée par sa forme en doubles puits dont les deux minima sont séparés par une zone concave, les minima correspondent aux valeurs du champ de phase  $\theta = 0, 1$  pour lesquelles  $f_{bulk} = 0$  (cf. Fig. I.18). Le passage d'une phase à l'autre nécessite le franchissement de la zone concave de la fonction  $f_{bulk}$ , ce qui prouve que la densité d'énergie libre homogène contribue implicitement à la tension interfaciale.

Cette fonction telle qu'elle est présentée ici permet de traiter des problèmes de coexistence de phases. La température n'intervient pas à ce niveau. Pour traiter des problèmes de croissance cristalline, comme par exemple la formation de structures dendritiques issues de la solidification d'une substance pure [108, 216], il faut compléter cette formulation par un terme qui décrit la dépendance en température. Une prescription simple est de prendre une fonction polynômiale du type  $\sim K(T - T_m)\theta$  avec  $K$  une constante liée à l'enthalpie de fusion,  $T_m$  la température de fusion du solide, et  $\theta$  le champ de phase. La température de fusion du solide  $T_m$  correspond à l'état de coexistence thermodynamique entre le liquide et le solide. Lorsque la température de contrôle  $T$  devient supérieure à la température de fusion  $T_m$ , le puits de la phase liquide devient plus bas que celui de la phase solide qui est donc instable thermodynamiquement. Par contre, lorsque  $T \leq T_m$  la phase solide devient

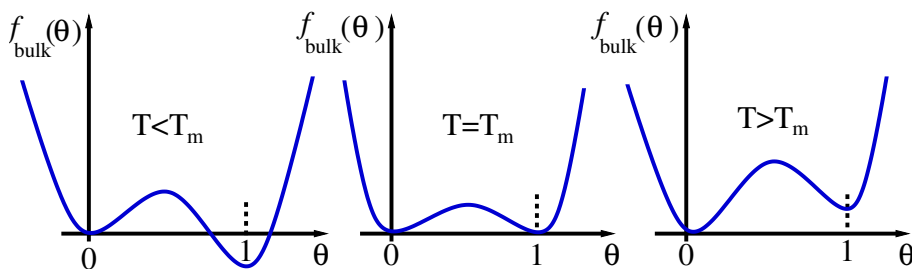
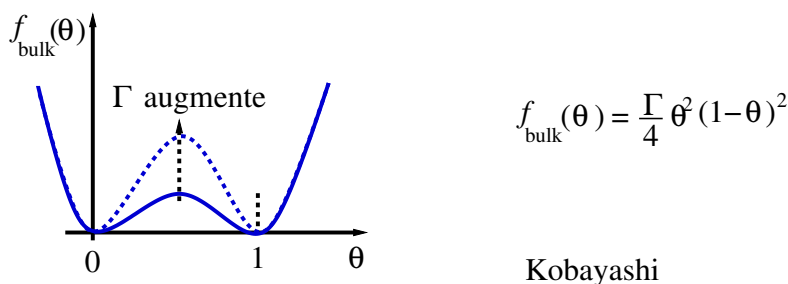


FIGURE I.18 – Densité d'énergie libre de Gibbs en fonction de la phase

plus stable que la phase liquide (cf. Fig. I.18). Pour des températures très élevées, la fonction  $f_{\text{bulk}}$  peut changer d'allure et perdre un de ses deux puits : cela revient à déstabiliser totalement l'une des phases thermodynamiques présentes dans le système. Une phase homogène est stable ou métastable si elle correspond à un minimum de  $f_{\text{bulk}}$ , ce qui implique que la dérivée première est nulle, mais aussi que la dérivée seconde est positive. La limite de stabilité d'une phase correspond à l'annulation de la dérivée seconde :  $\partial^2 f_{\text{bulk}} / \partial \theta^2 = 0$ . Dans ce cas, la phase est instable vis à vis de n'importe quelle perturbation, et le comportement s'apparente au passage d'une spinodale, avec une transition continue (sans barrière à franchir) vers la phase stable. Nous parlerons de ligne spinodale pour désigner cette limite de stabilité. Pour des températures en dessous de la ligne spinodale nous sommes dans le scénario classique du mécanisme de nucléation-croissance pour lequel une barrière existe entre les deux états et ce sont les fluctuations thermiques qui vont provoquer le saut par dessus la barrière et donc piloter la transition de phase. De ce fait, le choix du champ de paramètre d'ordre (ou champ de phase) et de la densité d'énergie libre représente une étape déterminante dans les modèles de champ de phase puisqu'il permet non seulement d'évaluer le diagramme de phase, mais aussi les mécanismes d'évolution du système vers l'équilibre. Nous allons maintenant discuter les propriétés thermodynamiques de la théorie en  $\theta^4$  présentée ci-dessus (I.28) et discuter le profil d'équilibre du champ de phase à travers l'interface et la tension de surface qui en découle.

### I.3.2.2 Equilibre des interfaces et tension de surface

La détermination de l'état d'équilibre et de l'épaisseur de l'interface représentent une étape essentielle dans les méthodes de champ de phase puisqu'il permet de relier les constantes phénoménologiques  $\epsilon$  et  $\Gamma$  à des grandeurs thermodynamiques mesurables tels que la tension de surface.

L'équilibre thermodynamique correspond à un état stationnaire qui minimise l'énergie libre totale de Gibbs du système. Pour des systèmes homogènes et infinis, l'état d'équilibre peut être obtenu sans tenir compte de la présence des interfaces car l'énergie interfaciale

devient négligeable devant celle de volume, et la condition d'équilibre macroscopique des phases porte seulement sur l'énergie libre de Gibbs en volume  $f_{bulk}(\theta, T, \dots)$ . En revanche, lorsque le système produit des cristallites nanométriques, la densité d'interfaces devient non négligeable, et il faut les prendre en compte dans l'équilibre des phases. Le champ de phase fait cela naturellement, et nous allons calculer la tension de surface qui correspond au modèle en  $\theta^4$ .

Considérons le cas d'une interface plane isotrope (dans ce cas  $\epsilon$  est une constante) séparant les deux phases en coexistence. L'équilibre thermodynamique implique que  $\theta(x)$  vérifie l'équation de minimisation suivante (voir l'Annexe A) :

$$\frac{\partial f_{bulk}(\theta(x))}{\partial \theta(x)} - \Gamma \epsilon^2 \frac{d^2 \theta}{dx^2} = 0 \quad (\text{I.29})$$

Où  $x$  est la direction orthogonale à l'interface. Loin de l'interface le système peut être traité comme un milieu infini et homogène, ceci conduit aux conditions aux limites suivantes :

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \theta(x) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \theta(x) = 1, \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{d\theta(x)}{dx} = 0 \quad (\text{I.30})$$

Avec la fonction  $f_{bulk}(\theta) = \frac{\Gamma}{4} \theta^2 (1 - \theta)^2$  que nous avons choisie, le profil  $\theta(x)$  du champ de phase pour une interface plane à l'équilibre s'écrit (le détail de calcul se trouve dans l'annexe B) :

$$\theta_e(x) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \tanh \left( \frac{x}{2\sqrt{2}\epsilon} \right) \right] \quad (\text{I.31})$$

Ce profil  $\theta_e$  montre que loin de l'interface le champ de phase prend l'une des valeurs 0 et 1 qui caractérisent les phases thermodynamiques présentes dans le système, et il varie continûment dans une région d'épaisseur  $\kappa = 2\sqrt{2}\epsilon$  (cf. Fig I.19). Ce dernier paramètre montre que plus le coefficient  $\epsilon$  devant le gradient est grand, plus l'interface sera large donc très diffuse. La notion d'interface diffuse introduite par le coefficient  $\epsilon$  peut être soit considérée comme une façon artificielle de suivre une interface en réalité abrupte, c'est la stratégie classique du champ de phase [217], très intéressante pour modéliser des systèmes macroscopique, soit refléter la nature physique réelle des interfaces à l'échelle nanométrique. C'est cette dernière option que nous allons suivre. Notons ici que le coefficient  $\epsilon$  joue également un rôle important au niveau de la stabilité numérique des simulations par les méthodes de champ de phase, puisqu'il contrôle le choix du pas de discrétisation spatiale. En effet, dans ces méthodes, l'échelle spatiale de l'étude est fixée par la nécessité de résoudre l'épaisseur de l'interface. En pratique, on choisit la résolution spatiale de sorte à avoir un profil d'interface décrit par au moins 10 points.

La présence des interfaces implique l'existence d'une tension de surface. Les deux contributions de la fonctionnelle d'énergie libre : le terme en gradient du champ de phase et la variation locale de l'énergie libre en volume au voisinage de la région interfaciale, participent à l'énergie nécessaire pour former une interface équilibrée. En effet, l'énergie interfaciale est définie comme l'excès de l'énergie totale du système  $F$  par rapport à l'énergie des phases loin de l'interface. A coexistence, cette énergie est la même pour les deux phases et vaut  $f_{bulk}(\theta = 0 \text{ ou } 1)$  par unité de volume. Soit  $F_0$  l'énergie totale à l'équilibre qui correspond à une intégration sur tout le volume du système de la densité d'énergie en volume  $f_{bulk}(\theta = 0 \text{ ou } 1)$ . Pour une interface plane à l'équilibre la soustraction des deux fonctionnelles  $F$  et  $F_0$  conduit à l'expression de la tension de surface suivante :

$$\gamma = F - F_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Gamma \epsilon^2 \left( \frac{d\theta_e(x)}{dx} \right)^2 \quad (\text{I.32})$$

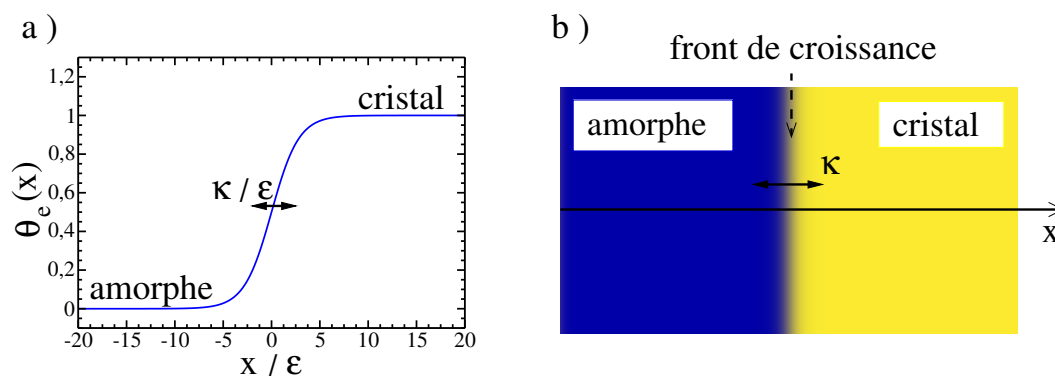


FIGURE I.19 – Profil des interfaces à l'équilibre

Dans l'Annexe B, nous discutons en détail la formulation de la tension de surface donnée par (I.32), ainsi que l'origine de cette expression qui est due à l'équipartition d'énergie entre les deux contributions énergétiques à la fonctionnelle  $F$ . En utilisant le profil d'interface plane à l'équilibre donné par (I.31) et après une intégration de ce profil, la tension de surface devient :

$$\gamma = \frac{\Gamma \epsilon \sqrt{2}}{12} \quad (\text{I.33})$$

La tension de surface dépend de deux paramètres phénoménologiques  $\epsilon$  et  $\Gamma$  que nous pouvons fixer indépendamment l'un de l'autre. L'expression (I.33) montre que plus le produit de ces deux paramètres est grand plus la tension de surface devient élevée. Cette tension  $\gamma$  implique l'existence d'une force qui pénalise le mouvement des interfaces et en conséquence la croissance de la région interfaciale.

En conclusion, la détermination du profil d'équilibre et de la tension de surface dépend fortement de la formulation utilisée pour la fonctionnelle de l'énergie libre de Gibbs (I.27). Dans la littérature, de nombreuses formulations utilisent des formes identiques ou très voisines à celle présentée dans cette section (I.31), voir par exemple [108, 216].

### I.3.2.3 Equations dynamiques d'évolution des systèmes hors équilibre

L'évolution temporelle du champ de paramètre d'ordre ainsi que d'autres champs de variables thermodynamiques, comme la température, représentent un aspect important dans le développement des modèles de champ de phase, afin de modéliser l'évolution des microstructures formées dans des milieux hors équilibre. Dans ces modèles, les aspects cinétiques du système sont déduits de la fonctionnelle d'énergie libre. En effet, cette fonctionnelle permet de déterminer localement les forces motrices qui provoquent les transitions de phase, et donc l'évolution du système d'un état hors équilibre vers son équilibre thermodynamique [104, 210]. Les équations cinétiques gouvernant l'évolution du champ de phase, se distinguent par la nature de ce dernier qui peut être soit conservé soit non-conservé [104, 210, 211]. Un champ est dit conservé lorsque l'intégrale de ce champ sur tout l'espace est une constante, par exemple la concentration chimique. Au contraire pour un champ non-conservé, l'intégrale sur tout l'espace n'est plus une constante mais elle évolue avec le temps. Dans cette partie, nous allons discuter les deux approches phénoménologiques décrivant les équations d'évolution de ces variables de champ conservées et non-conservées.

Pour un système thermodynamique décrit par un champ de paramètre d'ordre conservé (concentration, densité de particules) et qui se trouve à un état hors équilibre, par exemple

des impuretés dans un alliage qui diffusent durant la solidification. Ce champ doit vérifier l'équation de conservation qui s'écrit :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_\theta \quad (\text{I.34})$$

Où  $\mathbf{J}_\theta$  est le flux associé au champ  $\theta(\mathbf{r}, t)$ , qui représente localement un écart à l'équilibre du système. Le gradient de ce flux est une force motrice permettant au système d'évoluer d'un état hors équilibre vers un état d'équilibre global. Le flux  $\mathbf{J}_\theta$  est relié au potentiel chimique  $\mu_\theta(\mathbf{r})$  par la relation suivante :

$$\mathbf{J}_\theta = -M_\theta \nabla \mu_\theta(\mathbf{r}) \quad (\text{I.35})$$

Où  $M_\theta$  est un coefficient de relaxation positif qui dépend du champ  $\theta(\mathbf{r}, t)$  et d'autres variables thermodynamiques comme la température  $T(\mathbf{r}, t)$ . Le potentiel chimique  $\mu_\theta(\mathbf{r})$  n'est rien d'autre que la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie libre de Ginzburg-Landau  $F$  par rapport au champ  $\theta$ , dont on rappelle l'expression :

$$\mu_\theta(\mathbf{r}) = \frac{\delta F[\theta]}{\delta \theta} \quad (\text{I.36})$$

En combinant les expressions (I.36) et (I.35) avec l'équation de conservation (I.34), nous trouvons alors l'équation de Cahn-Hilliard qui décrit la dynamique de relaxation du champ  $\theta(\mathbf{r}, t)$  vers l'équilibre [172, 210, 213, 218], et s'écrit :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ M_\theta \nabla \frac{\delta F[\theta]}{\delta \theta} \right] \quad (\text{I.37})$$

Considérons le cas d'un coefficient de relaxation homogène et indépendant de la température  $M_\theta \equiv M$ , l'équation d'évolution du champ  $\theta(\mathbf{r}, t)$  devient :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M \Delta \frac{\delta F[\theta]}{\delta \theta} = M \Delta \left[ \frac{\partial f_{bulk}(\theta)}{\partial \theta} - \Gamma \epsilon^2 \Delta \theta \right] \quad (\text{I.38})$$

L'évolution d'un système vers l'équilibre doit respecter le deuxième principe de la thermodynamique qui prédit que chaque transformation de phase est accompagnée par une diminution de l'énergie libre totale du système [102] :

$$\frac{dF}{dt} = \int d\mathbf{r} \frac{\delta F}{\delta \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} = M \int d\mathbf{r} \left( \frac{\delta F}{\delta \theta} \nabla \cdot \nabla \frac{\delta F}{\delta \theta} \right) = -M \int d\mathbf{r} \left( \nabla \frac{\delta F}{\delta \theta} \right)^2 \leq 0 \quad (\text{I.39})$$

Cahn et Hilliard ont proposé cette équation afin d'étudier le phénomène de décomposition spinodale [132, 172, 213, 218]. Comme nous l'avons déjà mentionné, en dehors de la région spinodale, ce sont les fluctuations thermiques qui contrôlent les changements de phase car ce sont ces fluctuations qui vont produire le processus de nucléation. Pour prendre en compte les fluctuations du champ  $\theta$ , il faut rajouter un terme de bruit à l'équation d'évolution déterministe donnée par (I.38), et dont l'amplitude est déterminée à l'aide du théorème de fluctuation-dissipation [161, 219]. En présence d'un bruit gaussien l'équation d'évolution de Cahn-Hilliard devient :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M \Delta \frac{\delta F[\theta]}{\delta \theta} + \zeta(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I.40})$$

$$\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \zeta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_b T M \Delta \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (\text{I.41})$$

D'autres phénomènes physiques liés à la transition de phase se caractérisent par des variables de champ non-conservées, comme c'est le cas pour la croissance cristalline où la

quantité de solide augmente avec le temps (en solidification d'un matériau pur dans des conditions isotherme, le champ de paramètre d'ordre quantifie l'état solide). Soit  $\theta(\mathbf{r}, t)$  un champ non-conservé, l'évolution de ce champ est proportionnelle à la variation locale du potentiel thermodynamique  $\delta F/\delta\theta$  qui va assurer sa relaxation vers l'équilibre ; on obtient ainsi l'équation d'Allen-Cahn [173, 218, 220] :

$$\frac{\partial\theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L_\theta \frac{\delta F[\theta]}{\delta\theta} \quad (\text{I.42})$$

Où  $L_\theta$  est un coefficient cinétique positif qui contrôle la mobilité du champ de phase  $\theta(\mathbf{r}, t)$ , et définit ainsi le temps caractéristique de relaxation du champ vers l'équilibre. Pour simplifier l'équation d'évolution, nous considérons comme dans le cas d'un champ conservé que le coefficient de mobilité est indépendant du champ de phase  $\theta(\mathbf{r}, t)$  et de la température  $T(\mathbf{r}, t)$ . Après une dérivation fonctionnelle de l'énergie libre (cf. Annexe A), l'équation d'évolution du champ de phase devient :

$$\frac{\partial\theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = L \left[ \Gamma \epsilon^2 \Delta \theta - \frac{\partial f_{bulk}(\theta)}{\partial \theta} \right] \quad (\text{I.43})$$

L'équation d'évolution d'Allen-Cahn (I.42) vérifie également le principe de diminution de l'énergie libre totale du système durant le changement de phase [102] :

$$\frac{dF}{dt} = \int d\mathbf{r} \frac{\delta F}{\delta\theta} \frac{\partial\theta}{\partial t} = -L \int d\mathbf{r} \left( \frac{\delta F}{\delta\theta} \right)^2 \leq 0 \quad (\text{I.44})$$

L'expression (I.44) montre que l'énergie totale du système diminue avec le temps, cela confirme que l'équation d'Allen-Cahn décrit seulement une relaxation pure du champ de phase. Par conséquent pour décrire un processus thermodynamiquement activé comme la nucléation, il faut rajouter un terme de fluctuation à l'équation d'évolution pour que le système puisse passer au dessus de la barrière d'énergie :

$$\frac{\partial\theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F[\theta]}{\delta\theta} + \zeta(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I.45})$$

$$\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \zeta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_b T L \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (\text{I.46})$$

Les équations cinétiques résultant des méthodes de champ de phase sont en général non-linéaires, et elles permettent de fournir une compréhension qualitative de plusieurs phénomènes physiques complexes, on peut citer à titre d'exemple l'évolution des instabilités morphologiques qui provoquent la formation de structures complexes lors du processus de solidification : structures dendritiques [108, 127, 165, 219, 221], monotectique [222], eutectique [111, 112, 199, 223–225] et bien d'autres.

### I.3.2.4 Implémentation numérique

L'une des tâches les plus délicates des méthodes de champ de phase est de résoudre analytiquement ou numériquement les équations différentielles couplées qui en résultent. En effet, les équations d'évolutions déterministes sont linéaires par rapport aux forces motrices du système, par contre elles ne le sont pas vis-à-vis des champs. A ce jour, la modélisation quantitative de plusieurs phénomènes physiques multiéchelles (comme l'ébullition) restent encore difficilement accessibles par des simulations de champ de phase. Ceci demande en effet un effort énorme afin de mettre en oeuvre les schémas de simulation numérique nécessaires. L'efficacité des algorithmes numériques utilisés est donc un déficit majeur pour ces modèles. Les simulations numériques des systèmes complexes par champ de phase nécessitent un temps de calcul long, ce qui impose une contrainte sur les échelles de temps.

Afin d'éviter cela, plusieurs techniques numériques ont été développées telles que le calcul en parallèle où la grille de simulation est découpée en plusieurs parties individuelles, les schémas numériques peuvent être exécutés alors sur plusieurs processeurs différents qui traitent chacun une partie de la grille en communiquant les résultats de simulation idéalement instantanément entre eux [175, 226]. Cette méthode a été utilisée pour effectuer des simulations de champ de phase à deux ou à trois dimensions, par exemple lors de l'étude de l'évolution des structures dendritiques à 3D [194, 226, 227]. On trouve aussi la méthode du maillage adaptatif qui consiste à choisir un type de maillage capable de réduire le nombre de points utilisés dans les simulations de champ de phase en diminuant la résolution là où elle n'est pas nécessaire (loin des interfaces) [228, 229], ou encore la méthode spectrale qui s'appuie sur les transformées de Fourier pour établir des algorithmes efficaces [230, 231]. Cette méthode est souvent utilisée pour simuler l'évolution d'un champ conservé géré par l'équation de Cahn-Hilliard.

L'utilisation de ces méthodes numériques nécessite un procédé d'adimensionnement et de discrétisation des équations cinétiques issues des méthodes de champ de phase. Dans cette partie nous allons présenter les grandes lignes de la procédure d'adimensionnement et de discrétisation de ces équations (Cahn-Hilliard ou Allen-Cahn). Par souci de simplicité, nous ne traitons que le cas de deux dimensions. Le principe de la technique de discrétisation utilisée est basée sur la différence centrale de points sur une grille de simulation uniforme.

Nous rappelons l'expression du potentiel thermodynamique associé à un champ de phase mathématique  $\theta$  qui décrit les états d'équilibres du système, et dont l'interface est considérée comme isotrope ( $\epsilon$  est une constante) :

$$\frac{\delta F}{\delta \theta} = \frac{\partial f_{bulk}(\theta)}{\partial \theta} - \Gamma \epsilon^2 \Delta \theta \quad (\text{I.47})$$

L'expression (I.47) est indépendante de la nature du champ de phase, conservé ou non-conservé. En simulation numérique, le champ de phase  $\theta(x, y, t)$  est discrétisé sur un réseau rectangulaire de longueur  $L_x$ ,  $L_y$  dans chaque direction. Considérons que ce réseau est composé de  $N$  "volumes" élémentaires  $V_e$  et que l'espacement entre les points du réseau est caractérisé par  $\Delta x$  et  $\Delta y$  dans les deux directions de l'espace (en pratique, nous considérons que  $\Delta x = \Delta y = h$ ). La discrétisation en temps s'effectue par un schéma de différence centrale entre deux points avec un pas de  $\Delta t$ . Le potentiel discrétisé s'écrit :

$$\frac{\partial F}{\partial \theta_i} = V_e \left[ \frac{\partial f_{bulk}}{\partial \theta} \Big|_{\theta_i} - \Gamma \epsilon^2 \sum_j \Delta_{ij} \theta_j \right] \quad (\text{I.48})$$

où l'indice  $i$  représente un site du réseau. Les équations cinétiques discrétisées pour les deux types de champ de phase non-conservé et conservé sont traitées séparément dans la suite. La solution de ces équations est approchée par une méthode d'Euler explicite.

#### **Paramètre d'ordre non-conservé**

Soit  $\theta$  un champ non-conservatif ; l'équation d'évolution d'Allen-Cahn discrétisée spatialement (pour une résolution en 2 dimensions) est alors :

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = -\frac{L}{V_e} \frac{\partial F}{\partial \theta_i} + \zeta_i \quad (\text{I.49})$$

Le deuxième terme est un bruit aléatoire qui a été introduit par Cook [232] afin de prendre en compte la présence des fluctuations thermiques dans le système, l'amplitude de ce bruit doit satisfaire le théorème de fluctuation-dissipation :

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = 2k_b T \frac{L}{V_e} \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (\text{I.50})$$

La discrétisation temporelle de l'équation d'évolution :

$$\begin{aligned}\theta_i^{t+\Delta t} - \theta_i^t &= \int_t^{t+\Delta t} dt' \left\{ -\frac{L}{V_e} \frac{\partial F}{\partial \theta_i} + \zeta_i(t') \right\} \\ &= -\frac{L}{V_e} \frac{\partial F}{\partial \theta_i} \Delta t + \xi_i(t) \sqrt{\Delta t}\end{aligned}\quad (\text{I.51})$$

$\xi_i$  est donc un bruit Gaussien centré défini par :

$$\xi_i(t) = \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \int_t^{t+\Delta t} dt' \zeta_i(t') \quad (\text{I.52})$$

Soit  $f_{scale}$  l'unité de la densité de l'énergie libre de Gibbs, la fonctionnelle de l'énergie libre de Gibbs adimensionnée s'écrit donc :

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \theta_i} = \frac{1}{f_{scale} V_e} \frac{\partial F}{\partial \theta_i} \quad (\text{I.53})$$

L'équation d'évolution pour un paramètre d'ordre non-conservé (I.51) adimensionnée s'écrit alors :

$$\tilde{\theta}_i^{t+\Delta t} - \tilde{\theta}_i^t = -L f_{scale} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \theta_i} \Delta t + \tilde{\xi}_i(t) \sqrt{\Delta t} \quad (\text{I.54})$$

Le facteur  $\tau = L f_{scale}$  a la dimension d'un temps ; on définit ensuite  $\tilde{t} = t/\tau$  comme un temps adimensionné, ce qui nous permet d'écrire :

$$\tilde{\theta}_i^{\tilde{t}+\Delta \tilde{t}} - \tilde{\theta}_i^{\tilde{t}} = -\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \theta_i} \Delta \tilde{t} + \tilde{\xi}_i(\tilde{t}) \sqrt{\Delta \tilde{t}} \quad (\text{I.55})$$

### Paramètre d'ordre conservé

Soit  $\theta$  un champ conservé ; l'équation dynamique de Cahn-Hilliard discrétisée avec un coefficient de mobilité constant s'écrit :

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{M}{V_e} \sum_j \Delta_{ij} \frac{\partial F}{\partial \theta_j} + \zeta_i \quad (\text{I.56})$$

Où  $\zeta_i$  est un bruit Gaussien dont la fonction de corrélation spatiale et temporelle s'écrit :

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = 2 \frac{k_b T}{V_e} M \delta_{ij} \Delta \delta(t - t') \quad (\text{I.57})$$

Comme dans le cas d'un champ non-conservé, l'équation d'évolution discrétisée en espace et en temps s'écrit :

$$\theta_i^{t+\Delta t} - \theta_i^t = \frac{M}{V_e} \sum_j \Delta_{ij} \frac{\partial F}{\partial \theta_j} \Delta t + \xi_i(t) \sqrt{\Delta t} \quad (\text{I.58})$$

Nous introduisons alors les variables adimensionnées suivantes :

$$\tilde{\Delta} = h^2 \Delta; \quad \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \theta_i} = \frac{1}{f_{scale} V_e} \frac{\partial F}{\partial \theta_i}; \quad \tau = \frac{f_{scale} M}{h^2}; \quad \tilde{t} = \frac{t}{\tau} \quad (\text{I.59})$$

L'équation d'évolution pour un champ conservé adimensionné s'écrit finalement :

$$\tilde{\theta}_i^{\tilde{t}+\Delta \tilde{t}} - \tilde{\theta}_i^{\tilde{t}} = \sum_j \tilde{\Delta}_{ij} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \theta_j} \Delta \tilde{t} + \tilde{\xi}_i(\tilde{t}) \sqrt{\Delta \tilde{t}} \quad (\text{I.60})$$

## I.4 Conclusion

L'étude bibliographique sur la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique nous a permis d'identifier les paramètres pertinents mis en jeu dans les mécanismes qui contrôlent la cristallisation comme, la température, les noeuds de réticulation chimiques ou physiques, le taux d'élongation et la vitesse de sollicitation, ainsi que les aspects énergétiques des élastomères cristallisables par déformation. Dans un premier temps, nous avons présenté des généralités sur la structure des polymères ainsi que les élastomères, et leurs comportements thermomécanique à l'échelle macroscopique. Ensuite, nous avons rappelé à l'aide d'une description thermodynamique à l'équilibre, l'origine de l'élasticité entropique des élastomères. En s'appuyant sur cette description, nous avons présenté deux approches, physique et phénoménologique, les plus utilisées pour modéliser le comportement macroscopique des élastomères vis-à-vis d'une déformation. Ces approches sont basées sur une description statistique moyennée des chaînes macromoléculaires à l'équilibre thermodynamique. Les lois de comportement résultant de ces modèles statistiques permettent de reproduire certains résultats à faible déformation. Toutefois, malgré le développement constant de ces modèles, plusieurs phénomènes observés en grande déformation pour le caoutchouc naturel ainsi que pour d'autres élastomères synthétiques restent mal compris notamment la cristallisation induite par déformation. Ce processus influence sensiblement les propriétés structurales des élastomères en créant des hétérogénéités qui évoluent dans le temps à différentes échelles. La cristallisation du caoutchouc naturel est un processus cinétique qui conduit à la formation de structures cristallines complexes comme les structures en sphérulites dans le cas d'une cristallisation en température TIC, ou une structure "Shish-kebab" suggérée par plusieurs auteurs pour la cristallisation induite par déformation SIC. Concernant l'effet de cette cristallisation sur le comportement mécanique à l'échelle macroscopique du caoutchouc naturel, nous avons constaté que le début de ce processus est accompagné par un adoucissement de la contrainte liée à la relaxation des chaînes lors de la formation des premières cristallites. Par ailleurs, plus le taux d'allongement macroscopique augmente, plus le taux de cristallinité augmente, ce qui conduit à une augmentation rapide de la contrainte avant la rupture. A ce jour, les modèles proposés pour étudier les caractéristiques structurales du caoutchouc naturel sous traction ne sont pas capables de décrire d'une manière satisfaisante la relation entre la microstructure formée durant la cristallisation et la réponse mécanique macroscopique. D'une part, les modèles cinétiques globaux sont basés sur une approche purement probabiliste qui ne permet de fournir d'information ni sur les mécanismes mis en jeu durant la formation et le développement des cristallites au sein de l'amorphe, ni sur l'impact de ces dernières sur la réponse mécanique du système vis-à-vis d'une déformation. D'autre part, les modèles physiques qui décrivent la cristallisation par déformation sont basés sur des considérations statiques, ce qui n'est pas complètement approprié pour ce type de cristallisation où la vitesse de sollicitation mécanique joue un rôle déterminant dans le processus de formation des cristaux et dans la relaxation mécanique du système. Pour interpréter correctement les constatations expérimentales sur la cristallisation du caoutchouc naturel sous traction, il est ainsi nécessaire de construire un modèle physique capable de décrire localement les mécanismes qui contrôlent la formation des cristallites et leurs évolution dans un milieu hors équilibre. Dans cette optique, nous avons choisi de développer un modèle de champ de phase qui prend en compte les aspects thermomécaniques des élastomères ainsi que la cinétique de cristallisation. La littérature a en effet montré que cette technique est un outil de modélisation performant capable de décrire à une échelle intermédiaire les mécanismes de nucléation et de croissance, ainsi que les instabilités physiques engendrées durant la croissance cristalline. Ainsi dans les études faites sur la formation des sphérulites et des dendrites, la morphologie cristalline obtenue et les caractéristiques structurales sont un résultat du modèle et non une donnée d'entrée

comme les approches précédentes. L'approche de champ de phase doit donc nous permettre de suivre localement l'évolution des microstructures complexes en couplant thermodynamique et mécanique avec une dynamique de la transition de phase. Partant de ce constat, notre travail consistera à développer ce modèle de champ de phase en l'enrichissant à fur et à mesure par des particularités physiques des élastomères. Les résultats de ce modèle seront ensuite confrontés aux données expérimentales issues de la caractérisation d'un caoutchouc naturel réticulé.

# Chapitre II

## Modèle élémentaire de la cristallisation sous contrainte

### Sommaire

|                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>II.1 Introduction</b>                                                   | <b>41</b> |
| <b>II.2 L'énergie libre de Gibbs en volume</b>                             | <b>42</b> |
| II.2.1 Choix du modèle                                                     | 42        |
| II.2.2 Conséquences sur l'équilibre des phases                             | 45        |
| II.2.3 Température de fusion et diagramme de phase sous déformation        | 46        |
| <b>II.3 Effet des interfaces</b>                                           | <b>47</b> |
| II.3.1 Nucléation et stabilité thermodynamique des cristallites            | 48        |
| II.3.2 Effet sur la température de fusion                                  | 50        |
| <b>II.4 Modèle local de croissance cristalline sous déformation</b>        | <b>51</b> |
| II.4.1 Energie de déformation                                              | 52        |
| II.4.2 Equations cinétiques                                                | 53        |
| <b>II.5 Simulation par champ de phase de la croissance sous contrainte</b> | <b>59</b> |
| II.5.1 Effet de l'anisotropie                                              | 60        |
| II.5.2 Effet de la déformation sur la cinétique                            | 65        |
| II.5.3 Effet de la réticulation sur la cinétique                           | 66        |
| II.5.4 Effet de la température                                             | 67        |
| <b>II.6 Conclusion</b>                                                     | <b>68</b> |

### II.1 Introduction

La croissance de cristaux à partir de la phase amorphe met en jeu plusieurs mécanismes physiques qui contrôlent leur développement. Il y a d'une part la thermodynamique qui contrôle l'équilibre des phases, il faut que la phase cristalline soit favorable devant la phase amorphe, mais il y a également des aspects cinétiques. La cinétique de croissance peut conduire à des géométries complexes pour les cristallites en particulier si elle donne lieu à des instabilités. On peut citer à titre d'exemple la formation de dendrites dans les solides cristallins classiques ou bien la grande variété des cristaux de neige qui résulte de la cinétique de croissance des flocons dans le nuage qui leur a donné naissance. Mais pour les élastomères d'autres ingrédients viennent compliquer les choses, comme la présence d'enchevêtrements ou de noeuds de réticulation. En général, la forme des cristaux garde en mémoire les mécanismes physiques qui ont donné lieu à leur formation et ce sont ces mécanismes que nous allons chercher à modéliser.

Un outil particulièrement bien adapté à l'étude de la croissance cristalline est le champ de phase, cette modélisation permet en effet de suivre la cinétique de croissance des cristallites à une échelle locale. Cette approche est basée sur un modèle thermodynamique local de la transition de phase qui prend en compte la nature diffuse des interfaces à l'échelle nanométrique. La cinétique de croissance est basée sur les modèles d'Allen-Cahn et/ou de Cahn-Hilliard qui ont montré entre autre leur pertinence pour décrire les décompositions spinodales à ces échelles. Les modèles de champ de phase sont utilisés depuis plusieurs années maintenant pour décrire divers phénomènes cinétiques complexes et sont couramment utilisés pour prédire l'évolution de la morphologie cristalline et ses caractéristique structurale dans les matériaux cristallins atomiques. Notre objectif dans ce chapitre va être de construire un modèle de champ de phase pour la cristallisation des élastomères en présence d'un champ de contraintes appliquées. Nous allons tout d'abord définir un paramètre d'ordre  $\theta$  qui va nous permettre de distinguer la phase cristalline de la phase amorphe, puis discuter de l'équilibre des phases dans le cadre de la thermodynamique macroscopique, c'est à dire sans interface. Cette première discussion nous permettra d'établir la forme de l'énergie libre de Gibbs en fonction de  $\theta$  en l'absence d'interface. Puis nous discuterons des effets interfaciaux et analyserons le comportement du rayon critique de nucléation en fonction des paramètres du modèle. En supposant une taille finie pour les cristallites nous évaluerons les conséquences de la présence d'interfaces sur la température de fusion et sur le diagramme des états en général. Cette analyse nous sera très utile par la suite car elle nous permettra de nous situer dans le diagramme de phases et de comprendre certains effets comme la germination secondaire. Bien sûr, cette étude suppose une géométrie connue "a priori" et pour s'affranchir de cette contrainte il sera nécessaire de passer au modèle local, le modèle de champ de phase, dont nous testerons les résultats préliminaires en fin de chapitre.

## II.2 L'énergie libre de Gibbs en volume

### II.2.1 Choix du modèle

Pour décrire la cristallisation des élastomères sous l'effet d'une déformation nous allons utiliser le modèle de Flory présenté au chapitre I. Ce modèle permet en effet de décrire l'effet des déformations sur l'entropie des polymères, au moins dans le cadre des chaînes gaussiennes. On pourra dans la suite utiliser des modèles plus adaptés aux grandes déformations. Dans ce modèle, l'énergie libre (de Gibbs) d'un élastomère sous contrainte est composée de deux contributions : l'enthalpie, qui prend en compte la cristallisation à froid, et l'entropie qui dépend fortement de la déformation appliquée. En se basant sur des considérations thermodynamiques à l'équilibre, Flory a en effet montré que l'origine de l'élasticité des élastomères est entropique ce qui diffère des solides usuels pour lesquels l'élasticité provient de l'enthalpie. Pour les élastomères, la cristallisation est favorisée par l'application de contraintes sur le système, cela est dû à la diminution de l'entropie engendrée par la déformation : plus une chaîne est étirée, moins elle a de configurations possibles. Le modèle de Flory est cependant un modèle de champ moyen : il n'y a pas d'interaction entre cristallites et les interfaces ne sont pas prises en compte. Néanmoins, nous allons utiliser les ingrédients de base de ce modèle pour construire une formulation "bulk" (en volume) de l'énergie libre de Gibbs du système. Les effets interfaciaux et les interactions entre cristallites seront intégrés naturellement dans le modèle final du champ de phase.

Pour identifier la phase dans laquelle se trouve le système, nous allons définir un paramètre d'ordre scalaire  $\theta$  qui prend les valeurs  $\theta = 0$  dans la phase amorphe, et  $\theta = 1$  dans la phase cristalline. Quand nous discuterons des interfaces,  $\theta$  sera un paramètre local et variera continûment entre 0 et 1 dans la région de l'interface. Il nous faudra donc une

prescription pour l'énergie libre de Gibbs dans cet intervalle. Mais discutons d'abord des états d'équilibres  $\theta = 0$  et  $\theta = 1$ . Dans le modèle de Flory, la phase cristalline est prise comme état de référence ; nous prendrons donc pour densité d'énergie libre de Gibbs zéro dans la phase cristalline :

$$f_{bulk}(\theta = 1) = 0 \quad \text{Phase cristalline (état de référence)} \quad (\text{II.1})$$

$$f_{bulk}(\theta = 0) = \rho \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{k_b T}{2n} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda} - 2 \right) \right) \quad \text{Phase amorphe} \quad (\text{II.2})$$

Où  $\rho$  est la densité de segments (monomères) dans le matériau,  $n$  le nombre de segments entre deux points de réticulation,  $h_m$  l'enthalpie de fusion par monomère,  $T_m^0$  la température de fusion en l'absence de déformation appliquée, et  $\lambda$  est le taux d'étirement du matériau supposé uniforme et incompressible. Il est important de préciser que nous avons pris une formulation 2D pour l'énergie d'élongation car c'est la géométrie que nous allons utiliser en pratique dans nos résolutions numériques. La formulation 3D donnerait  $\lambda^2 + 2/\lambda - 3$  au lieu de  $\lambda^2 + 1/\lambda - 2$ . D'après l'expression (II.2), nous pouvons identifier la contribution enthalpique qui fait apparaître la température de fusion "à froid" d'un cristal supposé infini (sans déformation appliquée)  $T_m^0$ , et la contribution d'élasticité entropique qui dépend de  $\lambda$  et qui sera noté par la suite  $E_{def}$  :

$$\begin{cases} E_{def}(\theta = 1) = 0 & \text{Phase cristalline} \\ E_{def}(\theta = 0) = \frac{\rho k_b T}{2n} (\lambda^2 + \frac{1}{\lambda} - 2) & \text{Phase amorphe} \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

A l'issu de cette formulation on remarque qu'à un taux d'élongation  $\lambda$  fixé, l'énergie nécessaire pour déformer un réseau de chaînes courtes est plus élevée que celle d'un réseau de chaînes longues,  $n$  est donc un paramètre important de ce modèle.

En dehors des valeurs de coexistence  $\theta = 0$  et 1 qui minimisent localement  $f_{bulk}$ , la densité d'énergie libre de Gibbs en fonction de  $\theta$  doit adopter une forme en double puits. Cette fonction doit donc avoir une zone concave entre les deux minima et nous avons construit  $f_{bulk}(\theta)$  pour répondre à ce critère :

$$f_{bulk}(\theta) = \frac{\Gamma}{4} \theta^2 (1 - \theta)^2 + g(\theta) \left( \rho h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + E_{def}(\theta = 0) \right) \quad (\text{II.4})$$

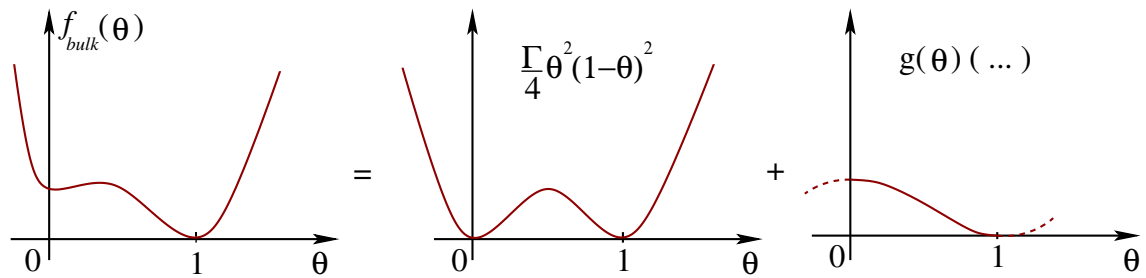


FIGURE II.1 – Energie libre pour un système homogène  $f_{bulk}$  (cas où la phase cristalline  $\theta = 1$  est la plus stable)

Le terme proportionnel à  $\Gamma$  est une fonction en forme de double puits avec deux minima en 0 et 1. Notons que ce premier terme n'a aucun effet sur l'énergie des phases amorphe et cristalline puisqu'il s'annule exactement pour  $\theta = 0$  et 1. La constante  $\Gamma$  est donc un paramètre libre dont nous discuterons la valeur plus tard. Le deuxième terme proportionnel à  $g(\theta)$  permet d'assurer la bonne valeur de l'énergie libre de Gibbs dans les phases

cristallines et amorphes :  $g(\theta)$  est une fonction d'interpolation entre 0 et 1. Le choix de cette fonction doit respecter certaines contraintes : la position des minima de la fonction  $f_{bulk}(\theta)$  doit être 0 et 1 indépendamment de la température ou de  $\lambda$ . La fonction  $g(\theta)$  doit donc vérifier la condition suivante ([237]) :

$$\left. \frac{dg}{d\theta} \right|_{\theta=0} = \left. \frac{dg}{d\theta} \right|_{\theta=1} = 0 \quad (\text{II.5})$$

et pour satisfaire les deux formules (II.1) et (II.2), la fonction  $g(\theta)$  doit valoir 1 pour la phase amorphe ( $\theta = 0$ ) et 0 pour la phase cristalline ( $\theta = 1$ ). L'une des fonctions qui satisfait ces conditions et que nous allons choisir en pratique dans la suite est un polynôme d'ordre 3 en  $\theta$  :

$$g(\theta) = 1 - \theta^2(3 - 2\theta) \quad (\text{II.6})$$

Avec ce choix, la fonction  $f_{bulk}$  prend bien la forme d'un double puits avec deux minima en  $\theta = 0$  et en 1 qui correspondent aux états d'équilibres du système. Une schématisation de cette fonction avec ses deux minima est présentée sur la figure II.1 où nous montrons la forme de chaque terme séparément.

Cette fonction dépend de plusieurs paramètres, dont certains sont liés au matériau, comme  $\rho$  la densité de monomères et  $n$  le nombre de monomères entre deux noeuds de réticulation, et d'autres sont a priori plus phénoménologiques, comme  $\Gamma$ . Nous avons cependant déjà énoncé que  $\Gamma$  est lui même relié à la tension de surface  $\gamma$  entre la phase cristalline et la phase amorphe. Les paramètres pertinents du modèle sont donc  $\rho$ ,  $n$ ,  $\gamma$ ,  $T_m^0$  et  $h_m$ . Les paramètres intrinsèques du matériau de référence (NR) utilisés dans les discussions du modèle d'énergie libre pour un système homogène ou pour les simulations de la croissance sous contrainte sont résumés dans le tableau suivant II.1. La plupart des paramètres sont extraits de l'article de Flory [59] sauf la température de fusion  $T_m^0$  qui est fixée à 303K car c'est la valeur qui se compare le mieux avec les expériences pour nos modèles. Cette valeur se compare assez bien avec les estimations actuelles qui sont de l'ordre de 308K [234]. Pour la tension de surface  $\gamma$ , les valeurs classiques que l'on trouve dans la littérature varient entre 0.0239 J.m<sup>-2</sup> et 0.0503 J.m<sup>-2</sup> [233], nous avons pris en pratique 0.02 J.m<sup>-2</sup>. Pour le nombre de monomères entre deux noeuds de réticulation nous avons testé au départ la valeur donnée par Flory  $n = 50$  puis nous avons opté pour  $n = 95$  valeur plus proche des expériences réalisées au MATEIS [44].

Nous allons maintenant discuter les effets d'une elongation (homogène, incompressible) sur l'équilibre de phase, ce qui nous permettra de nous familiariser avec ces paramètres.

TABLE II.1 – Paramètres choisis pour le matériau NR

| Paramètre                                            | Symbole  | Unité              | Valeur              |
|------------------------------------------------------|----------|--------------------|---------------------|
| Température de fusion                                | $T_m^0$  | K                  | 303                 |
| Densité des chaînes activées                         | $\nu$    | mol/m <sup>3</sup> | $2.94 \times 10^2$  |
| Nombre de monomère entre deux noeuds de réticulation | $n$      | (–)                | 50 et 95            |
| Densité de monomères                                 | $\rho$   | mol/m <sup>3</sup> | $1.47 \times 10^4$  |
| Tension de surface                                   | $\gamma$ | J/m <sup>2</sup>   | $2 \times 10^{-2}$  |
| Densité d'enthalpie de fusion                        | $h_m$    | J/m <sup>3</sup>   | $73.34 \times 10^6$ |

## II.2.2 Conséquences sur l'équilibre des phases

Dans ce paragraphe nous allons discuter les effets provoqués par l'application de contraintes sur le matériau. Pour cela, nous allons analyser la variation de l'énergie en volume du système  $f_{bulk}$  en fonction de la température et du taux d'étirement du matériau  $\lambda$ . Notre analyse va se porter sur un modèle de déformation homogène de la phase amorphe. Comme déjà mentionné, la formulation de la densité d'énergie libre s'appuie sur l'hypothèse que la déformation est affine c'est-à-dire que le taux d'allongement du matériau à l'échelle d'une chaîne macromoléculaire est le même qu'à l'échelle macroscopique.

Sur la figure II.2, nous avons représenté l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre  $\theta$  pour un système homogène amorphe-cristal pour différents taux d'étirement du matériau et pour trois valeurs différentes de la température  $T = 298K$ ,  $T = T_m^0 = 303K$  et  $T = 308K$ . La température  $T_m^0$  correspond à la température d'équilibre thermodynamique en l'absence de contrainte extérieure (à cette température nous avons coexistence des deux phases amorphe et cristalline). Nous prenons pour nombre de monomères entre deux noeuds de réticulation la valeur qui a été choisie par Flory  $n = 50$  [59]. Ce paramètre correspond au nombre de segments de Kuhn entre noeuds de réticulation estimé pour un élastomère réticulé chimiquement.

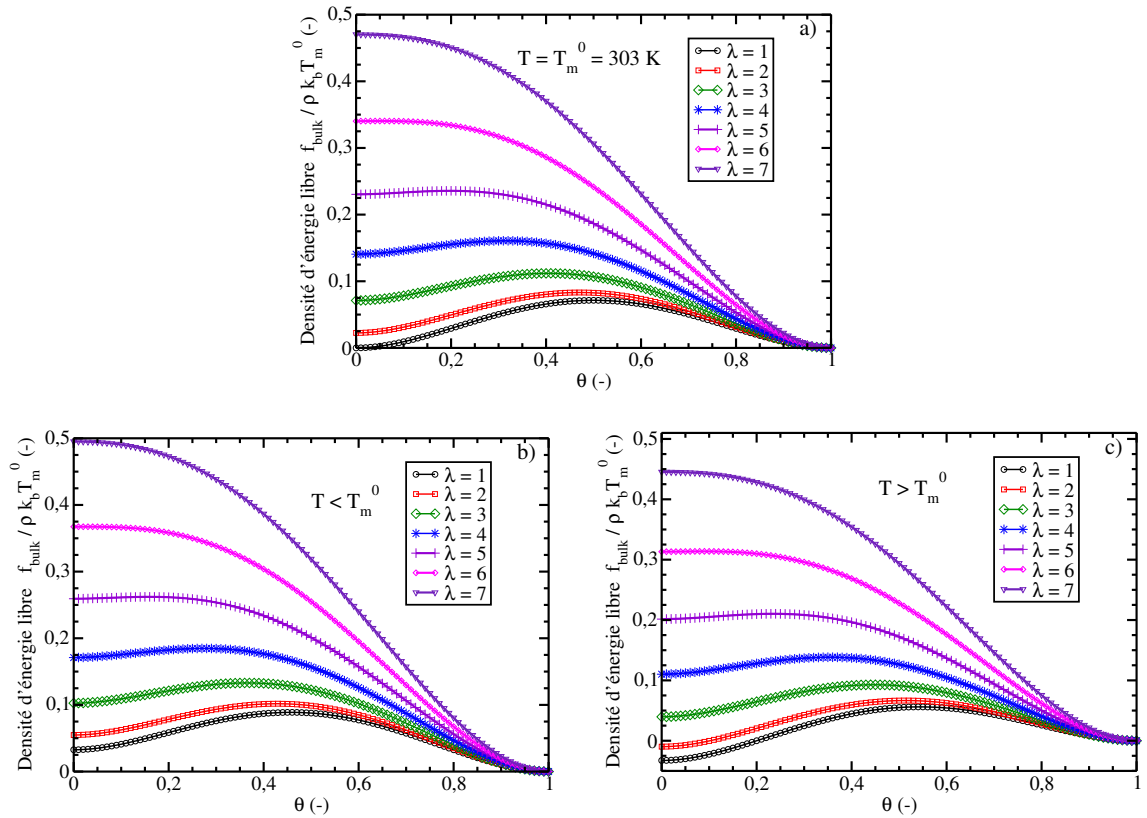


FIGURE II.2 – Energie libre pour un système homogène,  $\theta = 0$  correspond à la phase amorphe et  $\theta = 1$  au cristal.

Dans les trois cas, la densité d'énergie libre de Gibbs prend la forme d'un double puits dont les deux minima sont séparés par une zone concave. Cette zone correspond à la barrière d'énergie à franchir pour que le système transite de la phase amorphe  $\theta = 0$  vers la phase cristalline  $\theta = 1$ . La coexistence de phases correspond bien à la température  $T = T_m^0$  en

l'absence de déformation imposée ( $\lambda = 1$ ), comme on peut le voir sur la figure II.2a). De même, pour  $\lambda = 1$  la phase amorphe devient instable si  $T < T_m^0$  (II.2b) et est stable par rapport à la phase cristalline si  $T > T_m^0$  (II.2c). Nous avons donc bien cristallisation à température inférieure à  $T_m^0$  sans déformation imposée.

Plus intéressant, l'application d'une déformation modifie de manière sensible l'équilibre de phases et nous pouvons voir sur l'ensemble des graphes de la figure II.2 que la phase amorphe voit son énergie libre de Gibbs augmenter avec  $\lambda$ . La déformation va donc favoriser la phase cristalline comme souhaité. Pour une température  $T < T_m^0$ , la phase cristalline est toujours stable vis-à-vis à la phase amorphe, donc la contrainte ne fait qu'augmenter l'écart d'énergie entre les deux phases, ce qui aura des conséquences sur la cinétique : la croissance sera plus rapide. Dans le cas contraire  $T > T_m^0$ , nous pouvons voir sur la figure II.2c) que la situation est plus intéressante puisqu'il existe une déformation seuil au delà de laquelle la phase cristalline devient la plus stable (de l'ordre de  $\lambda = 3$ ). La déformation peut donc déplacer la transition de phase et induire la cristallisation pour des températures supérieures à  $T_m^0$ . Cette température joue donc un rôle important dans la cristallisation sous déformation.

Un autre effet de la déformation appliquée dans ce modèle est qu'elle peut même déstabiliser totalement la phase amorphe pour des taux d'élongation extrêmes ( $\lambda > 8$ ). La concavité de  $f_{bulk}(\theta = 0)$  peut ainsi être inversée et la barrière d'énergie libre disparaître. On a alors un comportement spinodal, c'est à dire une transition amorphe-cristal qui ne nécessite pas de nucléation. Nous allons évaluer, dans le paragraphe qui suit, la position de cette courbe spinodale car nous avons vu dans nos modélisations des cas de croissance avec formation de cristallites secondaires induite par un passage local de la spinodale.

### II.2.3 Température de fusion et diagramme de phase sous déformation

Comme nous venons de le voir, le fait d'appliquer une déformation modifie l'équilibre des phases et induit un déplacement de la température de fusion  $T_m$  qui devient ainsi une fonction de  $\lambda$ . Au voisinage du point de fusion  $T_m$ , nous pouvons exprimer la condition de coexistence des phases amorphe-cristalline par la relation suivante :

$$\Delta G_v = \Delta H_m^0 - T_m \Delta S_m^0 = 0 \quad \text{donc} \quad T_m = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta S_m^0} \quad (\text{II.7})$$

Où  $\Delta H_m^0$  et  $\Delta S_m^0$  représentent respectivement la variation de l'enthalpie et de l'entropie d'un polymère lors de la cristallisation. En utilisant l'expression de l'énergie libre de Gibbs :

$$\Delta G_v = f_{bulk}(\theta = 0) - f_{bulk}(\theta = 1) = \rho \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b}{2n} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right) \right) \quad (\text{II.8})$$

La température de fusion s'exprime en fonction du taux d'élongation selon l'expression suivante :

$$T_m(\lambda) = \frac{T_m^0}{1 - \frac{T_m^0 k_b}{2n h_m} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right)} \quad (\text{II.9})$$

Nous voyons que cette équation prédit une température de fusion à  $\lambda > 1$  donné toujours supérieure à la température  $T_m^0$  qui est la température de fusion du matériau non-étiré. La courbe représentative de  $T_m(\lambda)$  est présentée sur la figure II.3 ainsi que la courbe spinodale  $T_s(\lambda)$  définie à la fin du paragraphe précédent, et qui correspond à la limite de stabilité de la phase amorphe. La température spinodale qui correspond à la limite de stabilité de la fonction  $f_{bulk}$  est donnée par l'équation suivante :

$$\left. \frac{\partial^2 f_{bulk}}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=0, T=T_s} = 0 \quad (\text{II.10})$$

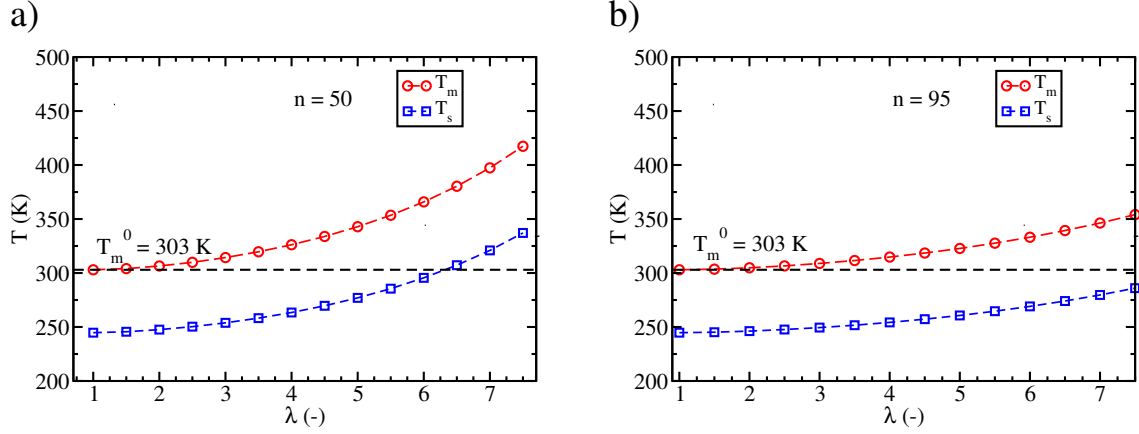


FIGURE II.3 – Température de fusion  $T_m$  et spinodale  $T_s$  en fonction du taux d'étirement  $\lambda$  et du nombre de segments dans une chaîne isolée  $n$

Après quelques calculs, la température spinodale en fonction du taux d'élongation s'écrit :

$$T_s(\lambda) = \frac{\rho h_m - \Gamma/12}{\frac{\rho h_m}{T_m^0} - \frac{k_b \rho}{2n} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right)} \quad (\text{II.11})$$

Comme la température spinodale à  $\lambda$  donné se trouve en dessous de la température de fusion (voir Figure II.3), il existe une région du diagramme de phase comprise entre ces deux courbes  $T_s(\lambda)$  et  $T_m(\lambda)$  pour laquelle la formation du cristal nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie. Quand la température du système à un taux d'élongation  $\lambda$  fixé est inférieure à la température spinodale, la phase amorphe est totalement instable car la dérivée seconde de la fonction  $f_{bulk}$  est négative  $\left( \frac{\partial^2 f_{bulk}}{\partial \theta^2} \Big|_{\theta=0} < 0 \right)$ . Dans cette région de température, il n'y a pas de barrière d'énergie de nucléation, ce qui conduit à une transformation spontanée de la phase amorphe en une phase cristalline sans avoir recours au mécanisme de nucléation-croissance.

Sur la figure II.3, nous pouvons constater que les températures  $T_s(\lambda)$  et  $T_m(\lambda)$  augmentent fortement avec le taux d'élongation appliqué. Une comparaison du diagramme obtenu pour  $n = 50$  et pour  $n = 95$  montre que l'effet de la déformation est d'autant plus grand que les chaînes sont courtes. Soit  $T_m - T_s$  l'épaisseur de la région dans laquelle la barrière d'énergie de nucléation n'est pas nulle. Cette région correspond à un état métastable du système homogène qui ultimement doit cristalliser intégralement d'après ce modèle thermodynamique. Ce n'est pas réalisé en pratique et nous reviendrons sur ce point plus tard. Pour des faibles taux d'extensions ( $\lambda \leq 3$  pour  $n = 95$  et  $\lambda \leq 2$  pour  $n = 50$ ) l'épaisseur de cette région métastable est pratiquement constante ; elle s'élargit un peu au delà.

## II.3 Effet des interfaces

La présence d'interfaces entre la phase amorphe et la phase cristalline va jouer un rôle de deux façons différentes. D'une part les interfaces interviennent dans le processus de nucléation puisque la tension de surface contrôle la valeur du rayon critique de nucléation, et d'autre part dans l'énergie de formation des germes puisque les cristaux qui sont observés expérimentalement sont de taille finie, parfois nanométriques.

La taille finie des cristaux, que l'on va maintenant appeler cristallites, nécessite la prise en compte de l'énergie de surface dans le bilan d'énergie libre de Gibbs. L'équilibre de

phase va donc être modifié. Nous allons donc rajouter l'énergie de surface de manière ad-hoc, c'est à dire en supposant une forme a priori pour les cristallites. Nous discuterons sur cette base de l'effet d'une déformation sur le rayon critique de nucléation puis de la modification du diagramme de phase induit par la taille finie des cristallites.

### II.3.1 Nucléation et stabilité thermodynamique des cristallites

Dans la théorie classique de nucléation, on sépare généralement le processus de formation de la phase cristalline en deux étapes : une étape de nucléation c'est à dire de formation du germe qui est généralement stochastique et fait appel aux fluctuations thermiques, et une étape de croissance, qui est généralement déterministe (sauf instabilités de croissance qui démarrent en général grâce au bruit thermique).

Pour étudier la nucléation, il faut connaître le rayon critique de nucléation (qui doit être plus petit que la cristallite) et l'énergie d'activation qui correspond à la barrière d'énergie libre à franchir (voir figure II.4). Cette énergie d'activation joue un rôle important dans le temps caractéristique de formation d'un germe ou nucleus ; et le taux de nucleation s'écrit généralement sous la forme  $I \propto \exp(-\Delta G^*/k_b T)$  où  $\Delta G^*$  est l'énergie d'activation, avec un préfacteur qui est généralement inconnu. Pour obtenir une expression de  $\Delta G^*(\lambda)$

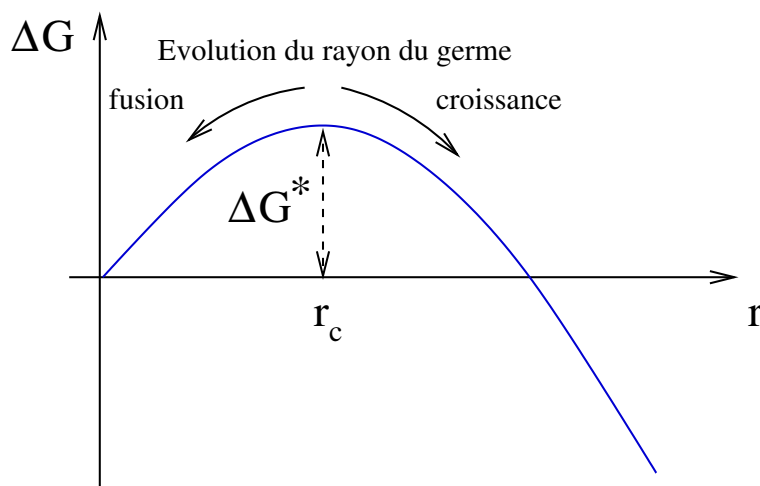


FIGURE II.4 – Représentation schématique de la barrière de nucléation, où  $\Delta G$  est l'enthalpie libre du germe.

et du rayon critique de nucléation  $r_c(\lambda)$ , nous allons étudier la condition de stabilité des cristallites, c'est-à-dire établir un critère sur la taille initiale pour que le germe puisse croître sous l'effet de la contrainte et/ou de la température. Pour cela, considérons un germe cristallin isolé en présence d'une contrainte élastique. Par souci de simplicité, la géométrie choisie pour le germe cristallin est un disque de rayon  $r$  (géométrie 2D). Il est considéré comme isotrope et séparé de la phase amorphe par la présence d'une interface de tension de surface  $\gamma$  (voir la figure II.5). D'après le modèle que nous avons introduit précédemment (II.4), la variation de l'énergie libre de Gibbs pour passer de la phase cristalline à la phase amorphe pour un réseau de chaînes polymériques sous contrainte est donné par l'équation (II.8). L'enthalpie libre de formation d'un germe cristallin de rayon  $r$  exprimée par unité de longueur s'écrit donc :

$$\Delta G = 2\pi r\gamma - \pi r^2 \Delta G_v \quad (\text{II.12})$$

La présence d'une interface amorphe-cristal pénalise la croissance des cristallites. En effet, un accroissement de la taille de la cristallite augmente son périmètre et donc l'énergie

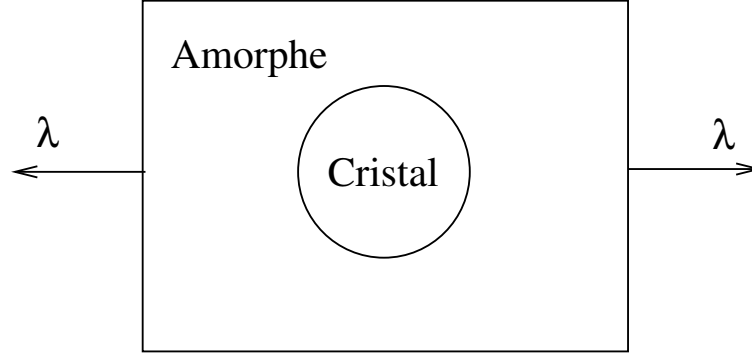
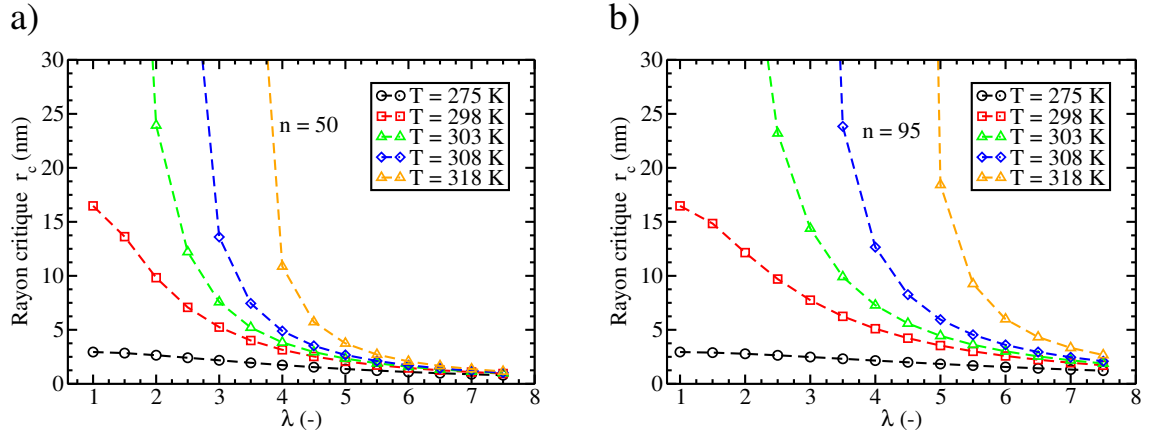


FIGURE II.5 – Représentation schématique du système amorphe-cristal sous étirement

stockée dans l'interface. Inversement, la variation d'enthalpie libre de volume est favorable à la croissance de la phase cristalline et on a donc une compétition entre les effets de surface et les effets de volume. Le rayon critique  $r_c$  à partir duquel le germe cristallin peut croître correspond au maximum de  $\Delta G$  (voir la figure II.4) :

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0 \quad (\text{II.13})$$

Au delà de  $r_c$ , l'énergie libre de Gibbs est une fonction décroissante de  $r$  et la cristallite à tout intérêt à croître pour minimiser  $\Delta G$ . Dans notre cas le rayon critique du germe vaut  $r_c = \gamma / \Delta G_v$  et l'énergie d'activation qui correspond à la barrière d'énergie de nucléation s'écrit  $\Delta G^* = \pi \gamma^2 / \Delta G_v$ . Explicitement, le rayon critique de nucléation et l'énergie d'acti-


 FIGURE II.6 – Rayon critique de nucléation en fonction de la température  $T$  et le taux d'élongation  $\lambda$ 

vation dépendent de la tension de surface, de la densité de chaînes, de la température, et du taux d'élongation :

$$r_c(\lambda) = \frac{\gamma}{\rho h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b \rho}{2n} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right)}$$

$$\Delta G^* = \frac{\pi \gamma^2}{\rho h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b \rho}{2n} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right)} \quad (\text{II.14})$$

La figure II.6 représente le rayon critique de nucléation pour un système sous traction statique en fonction de la température et du taux d'élongation. Nous pouvons remarquer que pour un système relaxé non étiré i.e  $\lambda = 1$ , plus la surfusion  $\Delta T = T_m^0 - T$  est importante, plus le rayon critique de nucléation est faible. Cela se comprend facilement car l'enthalpie libre de cristallisation est directement proportionnelle à la surfusion et est favorable à la croissance cristalline alors que la tension de surface reste quant à elle constante. Les petits germes peuvent donc croître plus facilement. Lorsque le taux d'élongation  $\lambda$  augmente à une température donnée, le rayon critique diminue. On peut conclure que l'élasticité entropique favorise également la formation de la phase cristalline et joue un rôle similaire à la surfusion de ce point de vue. En comparant les deux cas  $n = 50$  et  $n = 95$  (toujours sur la figure II.6) nous voyons que le rayon critique pour les matériaux composés d'un réseau homogène de chaînes courtes est plus petit que celui d'un réseau de chaînes longues (A titre d'exemple, à l'ambiante et pour une extension de l'ordre de  $\lambda = 3$ , le rayon critique vaut  $r_c = 7.57 \text{ nm}$  pour  $n = 50$  et  $r_c = 14.39 \text{ nm}$  pour  $n = 95$ ). La nucléation devrait donc être plus facile dans un réseau de chaînes courtes que dans un réseau de chaînes longues, la formation spontanée de germes de petite taille étant plus probables que la formation de germes de grande taille.

Dans tous les cas, ce modèle simple de nucléation-croissance prédit que la cristallite croît jusqu'à l'infini si son rayon initial est plus grand que  $r_c$ . Cette propriété n'est jamais observée, et même dans le cas d'une cristallisation à froid les cristallites peuvent atteindre des tailles micrométriques, dans les essais de traction, elles gardent en général une taille nanométrique. Notre modèle de champ de phase aura pour objectif de comprendre quels facteurs peuvent limiter la croissance. Mais avant de considérer ce modèle local, il est important de réaliser qu'une taille finie des cristallites peut modifier le diagramme de phase. Nous allons donc maintenant voir comment la température de fusion peut-être affectée par les effets de taille finie des cristallites.

### II.3.2 Effet sur la température de fusion

La relation (II.9) obtenue à l'aide du modèle thermodynamique de Flory est basée sur un raisonnement macroscopique : on compare les enthalpies libres de deux systèmes infinis, la phase amorphe homogène et la phase cristalline homogène. Nous ne prenons pas en compte les aspects microscopiques dans ce raisonnement, en particulier la présence d'interfaces qui peut induire une modification de la température de fusion. Pour les polymères en l'absence d'une sollicitation mécanique i.e  $\lambda = 1$ , une cristallisation en lamelles d'épaisseur finie  $l_s$  peut se produire, et Gibbs et Thomson ont établi une relation qui relie la température de fusion des polymères à l'épaisseur des lamelles et à la tension de surface :

$$T_m = T_m^0 \left\{ 1 - \frac{2\gamma}{l_s \Delta H_m^0} \right\} \quad (\text{II.15})$$

Cette relation prédit que la température de fusion  $T_m$  du polymère semi-cristallin réel est inférieure à celle d'un cristal idéal. Dans le cas où des cristallites de taille finie se forment, nous pouvons utiliser le même genre d'idée pour estimer la température de fusion de notre système à condition d'avoir une idée de la géométrie des cristaux formés et de l'enthalpie de fusion des cristallites à l'équilibre. A l'aide de notre modèle d'énergie libre homogène, nous pouvons calculer l'effet de la tension de surface pour des cristallites circulaires de rayon fini  $r_s$  sur la température de fusion. La condition de coexistences des phases en tenant compte de la présence des interfaces correspond à l'annulation de la variation d'enthalpie libre entre la cristallite et la phase amorphe, c'est à dire l'enthalpie libre du germe calculée précédemment :

$$\Delta G = 2\pi r \gamma - \pi r^2 \Delta G_v = 0 \quad (\text{II.16})$$

En injectant l'expression de  $\Delta G_v$  (II.8) dans (III.29), la température de fusion devient une fonction qui dépend explicitement de la tension de surface et de la taille des cristallites :

$$T_m(\lambda, r_s) = T_m^0 \left\{ \frac{1 - \frac{2\gamma}{r_s h_m \rho}}{1 - \frac{k_b T_m^0}{2n h_m} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right)} \right\} \quad (\text{II.17})$$

Nous voyons sur cette expression que la tension de surface réduit également la température de fusion du système par rapport à la température de fusion "macroscopique"  $T_m(\lambda)$  obtenue précédemment (II.9).

Cette expression de  $T_m(\lambda, r_s)$  peut être utilisée pour éliminer le taux de déformation  $\lambda$  de l'expression de l'énergie libre de Gibbs (II.17) :

$$f_{bulk}(\theta) = \frac{\Gamma}{4} \theta^2 (1 - \theta)^2 + g(\theta) \rho \left( h_m \frac{T_m(\lambda, r_s) - T}{T_m(\lambda, r_s)} + \frac{2\gamma}{r_s \rho} \frac{T}{T_m(\lambda, r_s)} \right) \quad (\text{II.18})$$

Nous avons alors une expression qui ne dépend plus que de la température et de la fonction  $T_m(\lambda, r_s)$ . L'intérêt de cette expression est de pouvoir étudier le diagramme de phase et de pouvoir prédire le sens de l'évolution du système même si nous n'avons pas de formulation analytique pour l'énergie de déformation : il suffit d'avoir une détermination expérimentale de la courbe  $T_m(\lambda, r_s)$ .

Nous pouvons remarquer que lorsqu'un système semi-cristallin réel se trouve dans un état de coexistence à une élongation fixée ( $T = T_m(\lambda, r_s)$ ), la phase cristalline reste la plus stable au sens de la thermodynamique macroscopique puisque  $f_{bulk}$  n'a alors qu'un seul minimum absolu en  $\theta = 1$ . C'est l'ajout de la tension de surface qui assure l'équilibre entre les deux états. Dans la limite  $r_s \rightarrow \infty$ , le point de fusion correspond bien à l'état de coexistence des phases macroscopique et la fonction  $f_{bulk}$  retrouve la forme d'un double puits.

## II.4 Modèle local de croissance cristalline sous déformation

Dans cette partie, nous allons étudier plus en détail la croissance cristalline en utilisant le modèle de champ de phase. Le modèle d'énergie libre que nous avons construit précédemment grâce à la description thermodynamique des élastomères sous contrainte est basé sur l'hypothèse que le système est homogène, donc monophasé, et que la déformation de la phase amorphe est elle-même homogène. Ce n'est plus le cas ici puisque la présence de la cristallite rend le système inhomogène, et qu'en toute rigueur la déformation locale vue par le système ne correspond pas exactement à celle qui est appliquée sur ses bords. Il faut donc formuler une théorie qui prenne en compte les hétérogénéités de phase (donc de  $\theta$ ) et de déformation. La fonctionnelle de l'énergie libre que nous devons écrire ne dépend plus d'une seule variable de champ mais de deux : le champ de phase  $\theta(\mathbf{r})$  et le champ de déformation caractérisé par le tenseur  $\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})$ . Ce dernier décrit la variation spatiale  $\delta \mathbf{r}$  de la position de la matière par l'intermédiaire du champ de déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ . Le champ de déformation résulte à la fois de la contrainte appliquée et de la présence des cristallites qui vont déformer la phase amorphe. Si l'on découpe le système en éléments de volume petits devant les longueurs caractéristiques de variation des champs  $\theta(\mathbf{r})$  et  $\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})$ , c'est à dire petit devant l'épaisseur des interfaces, on peut les considérer comme quasi-homogènes dans l'élément de volume considéré. Pour estimer l'énergie libre de Gibbs de ce système, une bonne approximation est d'utiliser  $f_{bulk}$  avec les valeurs locales de  $\theta$  et  $\underline{\underline{\epsilon}}$ . Cette approche purement locale est intéressante mais elle n'est pas suffisante pour donner des résultats cohérents : si un équilibre de phase existe, deux éléments de volume voisins peuvent choisir leur phase sans concertation ce qui conduit à des variations abruptes et aléatoires de  $\theta$  sans

corrélation spatiale. Pour régler ce problème il suffit de pousser le développement un peu plus loin et d'introduire le gradient du paramètre d'ordre qui va pénaliser les variations abruptes de  $\theta$ . Le résultat est que l'on obtient ainsi des interfaces diffuses possédant une énergie de surface. La théorie dite de "gradient carré" s'écrit :

$$F[\theta, \{\varepsilon_{ij}\}] = \int d\mathbf{r} \left\{ f_{bulk}(\theta(\mathbf{r}), \underline{\underline{\varepsilon}}(\mathbf{r})) + \Gamma \frac{\epsilon^2}{2} \|\nabla\theta(\mathbf{r})\|^2 \right\} \quad (\text{II.19})$$

Nous avons déjà discuté en détail le lien entre le terme en gradient carré et la tension de surface ainsi que l'épaisseur des interfaces dans le chapitre I et dans l'annexe B, nous rappelons juste ici qu'en l'absence d'élongation appliquée, la tension de surface  $\gamma$  de l'interface amorphe-cristal est donnée par :

$$\gamma = \frac{\epsilon\sqrt{2}\Gamma}{12} \quad (\text{II.20})$$

et que l'épaisseur  $\kappa$  de cette interface vaut :

$$\kappa = 2\epsilon\sqrt{2} \quad (\text{II.21})$$

Nous pouvons donc, en ajustant les deux paramètres phénoménologiques du modèle  $\epsilon$  et  $\Gamma$ , reproduire l'épaisseur des interfaces et la tension de surface mesurées expérimentalement. Il n'y a donc pas de paramètre libre dans cette formulation.

Dans l'expression (II.19),  $f_{bulk}$  est la densité d'énergie libre de Gibbs introduite précédemment dans l'équation (II.4), que nous reproduisons ici par soucis de clareté :

$$f_{bulk}(\theta) = \frac{\Gamma}{4} \theta^2 (1 - \theta)^2 + g(\theta) \left( \rho h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + E_{def}(\theta = 0) \right) \quad (\text{II.22})$$

Nous devons maintenant trouver une expression locale de  $E_{def}(\theta = 0)$ , l'énergie de déformation de la phase amorphe, pour une déformation locale  $\underline{\underline{\varepsilon}}(\mathbf{r})$  quelconque. C'est l'objet du paragraphe suivant où nous présentons la procédure suivie pour déterminer l'expression analytique de l'énergie de déformation des élastomères, que nous supposons incompressibles localement. Cette expression sera utilisée par la suite dans le modèle de champ de phase.

#### II.4.1 Énergie de déformation

Soit  $\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) \equiv \mathbf{x} - \mathbf{X}$  le champ de déplacement d'un point de l'espace repéré dans un état initial  $\mathbf{X}$  vers un état final  $\mathbf{x}$ . L'état de déformation est caractérisé par le tenseur de déformation  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  en fonction du champ de déplacement :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial X_i} + \frac{\partial u_i}{\partial X_j} + \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial X_i} \frac{\partial u_k}{\partial X_j} \right) \quad (\text{II.23})$$

Ce tenseur de déformation est un opérateur symétrique et non linéaire par construction. Dans le cas des petites déformations, ce qui est un cas courant dans les solides cristallins, la variation spatiale du champ de déplacement est faible et le terme quadratique en gradient de champ de déplacement est en général négligé en première approximation, cela n'est pas valable pour les grandes déformation, cas qui nous intéressent ici. L'expression de  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  peut s'obtenir à partir du tenseur "gradient"  $\underline{\underline{F}}$  plus simple à calculer :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} (\underline{\underline{F}}^+ \underline{\underline{F}} - \underline{\underline{I}}) \quad \text{avec} \quad F_{ij} = \frac{\partial x_i(X, t)}{\partial X_j} \quad (\text{II.24})$$

Pour identifier l'énergie de déformation qui correspond à la théorie de Flory, il suffit de calculer l'expression du tenseur  $\underline{\underline{F}}$  en fonction de  $\lambda$  pour l'élongation uniaxiale homogène et incompressible :

$$F_{ij} = \frac{\partial x_i(X, t)}{\partial X_j} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \end{pmatrix} \quad (\text{II.25})$$

Le système subit en effet une élongation d'un facteur  $\lambda$  dans la direction de traction (la direction  $\mathbf{e}_1$  ici), et une contraction d'un facteur  $\sqrt{\lambda}$  dans les deux autres directions pour assurer l'incompressibilité. On en déduit l'expression du tenseur des déformations :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \lambda^2 - 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\lambda} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.26})$$

La trace de ce tenseur vaut :

$$\text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}) = \frac{1}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (\text{II.27})$$

Ce qui correspond exactement à la dépendance en  $\lambda$  de l'énergie élastique de déformation trouvée par Flory pour la phase amorphe. On en déduit aisément l'expression de l'énergie de déformation en fonction de  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  :

$$E_{def}(\theta = 0) = \frac{k_b \rho T}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}) \quad (\text{II.28})$$

Sous cette forme, cette expression est très générale et elle est valable aussi bien en 3D qu'en 2D. En 2D on peut en effet vérifier que :

$$F_{ij} = \frac{\partial x_i(X, t)}{\partial X_j} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix} \rightarrow \underline{\underline{\varepsilon}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \lambda^2 - 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\lambda^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.29})$$

ce qui conduit à  $\text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}) = \frac{1}{2} (\lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2)$  que l'on peut comparer avec l'équation (II.3). La fonctionnelle est donc maintenant complète et nous pouvons passer aux équations cinétiques.

## II.4.2 Equations cinétiques

Dans cette partie, nous allons développer les équations cinétiques pour modéliser la structure et la dynamique des cristallites sous contrainte. Les variables de champ utilisées dans le modèle de champ de phase sont le paramètre d'ordre local  $\theta(\mathbf{r})$  et un champ de déformation caractérisé par  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  le déplacement local de la matière. La fonctionnelle de l'énergie libre que nous avons construite dépend de ces deux champs de variables et s'écrit :

$$F[\theta, \mathbf{u}] = \int d\mathbf{r} \left\{ \Gamma \left( \frac{\theta^2}{4} (1 - \theta)^2 + \frac{\epsilon^2}{2} \|\nabla \theta\|^2 \right) + \rho g(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{k_b T}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}(\mathbf{r})) \right) \right\} \quad (\text{II.30})$$

Pour étudier la cinétique de croissance sous contrainte, deux équations différentielles couplées sont nécessaires : l'une pour traiter la relaxation du champ de phase et l'autre pour traiter la relaxation du champ de déformation. Le paramètre d'ordre  $\theta$  choisi est un paramètre scalaire et non-conservatif puisqu'il représente la fraction de cristal, et peut augmenter avec le temps au cours de la cristallisation. L'approche cinétique non-conservative d'Allen-Cahn est donc tout à fait appropriée pour formuler des équations dynamiques

capables de décrire la relaxation du système vers l'équilibre sous l'effet d'un champ de déformation ou d'un changement de température :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial t} = -\alpha_\theta \frac{\delta F[\theta, \mathbf{u}]}{\delta \theta(\mathbf{r})} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r})}{\partial t} = -\alpha_{\mathbf{u}} \frac{\delta F[\theta, \mathbf{u}]}{\delta \mathbf{u}(\mathbf{r})} \quad (\text{II.31})$$

Où  $\alpha_\theta$  et  $\alpha_{\mathbf{u}}$  sont deux coefficients cinétiques qui fixent les temps de relaxation associés au champ de phase  $\tau_1 \propto 1/\alpha_\theta$  et au champ de déplacement  $\tau_2 \propto 1/\alpha_{\mathbf{u}}$ .

### Relaxation du champ de phase :

Tout d'abord, évaluons la dérivée fonctionnelle de l'énergie libre de Gibbs par rapport au champ de phase. Deux situations sont examinées pour établir l'équation gouvernant la cinétique de l'interface. Dans un premier cas, on étudie la cinétique d'une interface diffuse isotrope et dans un deuxième on s'intéressera au cas d'une interface diffuse anisotrope. L'anisotropie de tension de surface joue en effet un rôle important dans la géométrie des cristallites, elle est responsable de la formation des facettes que l'on observe dans les cristaux à l'équilibre.

#### – Interfaces isotropes :

Pour une interface isotrope, la tension de surface ne dépend pas de l'orientation et l'épaisseur des interfaces reliée à  $\epsilon$  n'en dépend pas non plus. En suivant la stratégie de minimisation présentée dans l'Annexe A nous pouvons facilement calculer la dérivée fonctionnelle de l'énergie libre de Gibbs par rapport à  $\theta(\mathbf{r})$ . L'équation d'évolution du champ de phase  $\theta(\mathbf{r})$  s'écrit :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial t} = \alpha_\theta \left\{ \Gamma \left( \epsilon^2 \Delta \theta + \frac{\theta}{4} (1 - \theta) (1 - 2\theta) \right) - \rho g'(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})) \right) \right\} \quad (\text{II.32})$$

#### – Interfaces anisotropes :

Pour introduire l'anisotropie de la tension de surface dans le modèle de champ de phase, nous allons suivre la méthodologie proposée par R. Kobayashi [108] qui introduit une modulation angulaire dans la largeur de l'interface  $\epsilon$ . Comme la tension de surface est proportionnelle à  $\epsilon$  (voir Annexe B pour la démonstration), cela engendre une dépendance de la tension de surface en fonction de l'orientation interfaciale. Mathématiquement, il suffit de changer la largeur de l'interface  $\epsilon$  par une fonction  $\epsilon(\mathbf{v})$  qui dépend de l'orientation interfaciale. Comme cette fonction ne dépend que de l'orientation de  $\mathbf{v}$  et pas de sa norme, Kobayashi définit cette fonction vectorielle  $\epsilon(\mathbf{v})$  par un ensemble de fonctions qui respectent la condition suivante :  $\epsilon(\iota \mathbf{v}) = \epsilon(\mathbf{v})$  avec  $\iota > 0$ , où  $\iota$  est un multiplicateur de Lagrange. Il en déduit une expression générale pour la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie libre de Gibbs :

$$\frac{\delta F[\theta, \mathbf{u}]}{\delta \theta(\mathbf{r})} = \Gamma \left\{ \nabla(\epsilon^2 \cdot \nabla \theta) - \nabla \cdot \left( \|\nabla \theta\|^2 \cdot \epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{v}} \right) + \frac{1}{4} \theta (1 - \theta) (1 - 2\theta) \right\} - \rho g'(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})) \right) \quad (\text{II.33})$$

En général, pour caractériser la dépendance angulaire de  $\epsilon$ , on se repère à l'aide du vecteur normal à l'interface  $\hat{n}$ . Ce vecteur peut être défini à partir du gradient du champ de phase  $\nabla \theta$ . En deux dimensions, ce vecteur ne dépend que d'un seul angle  $\phi$  qui peut être choisi comme l'angle entre  $\nabla \theta$  et l'axe  $x$  :

$$\hat{n} = \frac{\nabla \theta}{|\nabla \theta|} = \cos(\phi) \hat{e}_x + \sin(\phi) \hat{e}_y \quad (\text{II.34})$$

La dépendance angulaire du coefficient  $\epsilon$  est alors une simple fonction de  $\phi$  et l'équation (II.33) devient :

$$\frac{\delta F[\theta, \mathbf{u}]}{\delta \theta(\mathbf{r})} = \Gamma \left\{ \nabla(\epsilon^2(\phi) \cdot \nabla \theta) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon(\phi) \epsilon'(\phi) \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \epsilon(\phi) \epsilon'(\phi) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{1}{4} \theta (1 - \theta) (1 - 2\theta) \right\} - \rho g'(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})) \right) \quad (\text{II.35})$$

L'anisotropie peut être introduite par une dépendance angulaire de la forme  $\epsilon(\phi) = \epsilon(1 + \delta \cos(a(\phi - \phi_0)))$ . Le coefficient  $\delta$  représente l'amplitude de l'anisotropie,  $a$  contrôle le numéro du mode d'anisotropie ( $a = 6$  correspondra à une anisotropie hexagonale par exemple),  $\epsilon$  est l'épaisseur moyenne de l'interface, et  $\phi_0$  est un coefficient qui nous permet de changer la direction des axes. Dans le cas où le facteur  $\delta$  est nul, l'interface devient isotrope et on retrouve l'expression (II.32). Il faut noter que même si l'interface est isotrope a priori, l'anisotropie du champ de contrainte au voisinage de l'interface peut induire une anisotropie de croissance. Nous pouvons maintenant écrire l'équation de relaxation du champ de phase  $\theta(\mathbf{r})$  :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial t} = \alpha_\theta \left[ \Gamma \left\{ \nabla(\epsilon^2(\phi) \cdot \nabla \theta) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon(\phi) \epsilon'(\phi) \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \epsilon(\phi) \epsilon'(\phi) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{1}{4} \theta (1 - \theta) (1 - 2\theta) \right\} - \rho g'(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})) \right) \right] \quad (\text{II.36})$$

**Relaxation des contraintes :** On rappelle l'équation de relaxation du champ de déplacement  $\mathbf{u}$

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = -\alpha_{\mathbf{u}} \frac{\delta F[\theta, \mathbf{u}]}{\delta u_i(\mathbf{r})} \quad (\text{II.37})$$

Le calcul de la dérivée fonctionnelle de  $F$  par rapport à  $u_i(\mathbf{r})$  est présenté dans l'Annexe C, et nous ne reprendrons ici que le résultat qui est assez intuitif puisque  $\delta F / \delta u_i(\mathbf{r})$  n'est rien d'autre que la force locale (au signe près) qui agit sur un élément de volume et qui est donc reliée à la divergence du tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\Sigma}}$  :

$$\frac{\delta F[\theta, \mathbf{u}]}{\delta u_i(\mathbf{r})} = -\nabla_{X_j} \cdot \Sigma_{ij} \quad (\text{II.38})$$

L'expression de  $\Sigma_{ij}$  est un peu complexe et nous montrons dans l'Annexe C qu'un tenseur plus simple possède exactement la même divergence, indépendamment de la dimension d'espace ! Nous l'avons appelé  $\sigma$  :

$$\sigma_{ij} = g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \left( \delta_{ij} + \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \right) \quad (\text{II.39})$$

Nous allons discuter ici deux points importants qui vont rendre les équations finales un peu plus complexes, mais dont l'origine est très simple. D'une part nous avons supposé en première approximation que l'élastomère est incompressible, il faut donc minimiser la fonctionnelle  $F$  en incorporant la contrainte d'incompressibilité. Cela peut se faire simplement en ajoutant un paramètre de Lagrange qui pénalise les variations de volume. En pratique, on ajoute un champ de pression que l'on ajuste de sorte à satisfaire à chaque pas de temps la condition d'incompressibilité locale. Soit  $P$  ce champ de pression ; l'équation à résoudre pour le champ de déplacement  $\mathbf{u}$  s'écrit donc :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \alpha_{\mathbf{u}} \nabla_{X_j} \cdot \left( -P \delta_{ij} + g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \right) \quad (\text{II.40})$$

Dans cette expression nous avons absorbé dans la définition de  $P$  le terme en  $\delta_{ij}$  qui apparaissait dans l'expression de  $\sigma_{ij}$  ; c'est une procédure que nous utiliserons systématiquement dans la suite. Le deuxième point important est que les dérivées spatiales qui apparaissent dans cette équation sont des dérivées par rapport à  $\mathbf{X}$  la position *avant* déformation. Dans notre stratégie numérique nous allons discrétiser le système *après* déformation, c'est donc dans la variable  $\mathbf{x}$  qu'il nous faut exprimer les dérivées. Le changement de variable va introduire une matrice jacobienne qui va compliquer beaucoup l'équation de relaxation du champ de déplacement, mais qui ne va rien changer à la physique qu'elle contient. Nous devons donc discuter maintenant cette partie un peu technique, qui aura l'avantage de mettre en lumière la condition d'incompressibilité en grande déformation.

Le tenseur qui permet de passer des coordonnées avant déformation aux coordonnées après déformation est le "tenseur gradient"  $\underline{\underline{F}}$  dont les composantes sont les dérivées des positions après déformation par rapport aux positions avant déformation :

$$F_{ij} \equiv \frac{\partial x_i}{\partial X_j} \quad (\text{II.41})$$

Ce tenseur a un déterminant qui correspond au jacobien du changement de variables  $\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{x}$ , et la condition d'incompressibilité s'écrit par conséquent  $\det \underline{\underline{F}} = 1$ . Pour relier cette condition qui porte sur le gradient des positions, au gradient des déplacements, il suffit d'utiliser la définition du déplacement :  $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X}$ . On a donc  $\mathbf{x} = \mathbf{u} + \mathbf{X}$  et donc :

$$F_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial X_j} + \delta_{ij} \quad (\text{II.42})$$

La condition d'incompressibilité à deux dimensions dans la variable  $\mathbf{X}$  est donc :

$$1 = \det(F) = \left(1 + \frac{\partial u_x}{\partial X}\right) \left(1 + \frac{\partial u_y}{\partial Y}\right) - \frac{\partial u_x}{\partial Y} \frac{\partial u_y}{\partial X} \quad (\text{II.43})$$

Soit encore, en développant :

$$\text{Tr} \left( \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \right) = -\det \left( \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \right) \quad (\text{II.44})$$

Inversement le passage  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{X}$  met en jeu l'inverse de  $\underline{\underline{F}}$  qui possède également un déterminant unité pour une transformation incompressible et s'exprime :

$$F_{ij}^+ \equiv \frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \delta_{ij} - \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (\text{II.45})$$

et la condition d'incompressibilité dans la variable  $\mathbf{x}$  est donc :

$$\text{Tr} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = +\det \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (\text{II.46})$$

Pour exprimer les dérivées par rapport à  $\mathbf{X}$  en fonction des dérivées par rapport à  $\mathbf{x}$  nous avons besoin du tenseur  $\underline{\underline{F}}$  :

$$\frac{\partial}{\partial X_j} = \frac{\partial x_k}{\partial X_j} \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (\text{II.47})$$

Que l'on peut encore écrire sous forme matricielle :

$$\nabla_X = \underline{\underline{F}} \cdot \nabla_x \quad (\text{II.48})$$

Il nous faut cependant, exprimer les éléments de  $\underline{\underline{F}}$  en fonction des dérivées par rapport à  $\mathbf{x}$  qui sont celles que nous pouvons évaluer numériquement. Pour cela il suffit d'utiliser  $\underline{\underline{F}}^+$  qui fait directement apparaître les  $\partial u_i / \partial x_j$ , et de l'inverser. Comme le déterminant vaut 1, et que nous sommes en 2D, l'inversion est simple :

$$\underline{\underline{F}} = \begin{pmatrix} 1 - \partial_y u_y & \partial_x u_y \\ \partial_y u_x & 1 - \partial_x u_x \end{pmatrix} \quad (\text{II.49})$$

où nous avons utilisé  $\partial_x \equiv \partial / \partial x$  pour simplifier les notations. A partir de cette expression nous pouvons vérifier que :

$$\frac{\partial u_i}{\partial X_j} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \delta_{ij} \det \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} \right) \quad (\text{II.50})$$

Cette dernière formule nous permet de ré-exprimer l'équation d'évolution (II.40) pour la variable  $\mathbf{u}$  :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \alpha_{\mathbf{u}} F_{kj} \nabla_{x_k} \cdot \left( - \left[ P + g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \det \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} \right) \right] \delta_{ij} + g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (\text{II.51})$$

On peut encore une fois absorber tous les termes en  $\delta_{ij}$  dans un seul et même paramètre de Lagrange : En posant  $P_1 = P + g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \det \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} \right)$  on obtient finalement :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \alpha_{\mathbf{u}} F_{kj} \nabla_{x_k} \cdot \left( - P_1 \delta_{ij} + g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (\text{II.52})$$

Le paramètre de Lagrange  $P_1$  doit être ajusté de sorte à vérifier l'incompressibilité, ce que nous assurons en écrivant une équation de relaxation pour  $P_1$  :

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = -\alpha_p \left( \mathbf{div} \mathbf{u} - \det \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}} \right) \right) \quad (\text{II.53})$$

### Adimensionnement et récapitulation des équations d'évolution :

Avant de passer à la résolution numérique et aux résultats du modèle, il est important d'adimensionner correctement les équations pour identifier les temps caractéristiques du problème. Nous avons dit que  $\tau_1$  était proportionnel à  $1/\alpha_\theta$  et  $\tau_2$  à  $1/\alpha_{\mathbf{u}}$  sans préciser la relation exacte. C'est ce que nous allons préciser maintenant. Il nous faut pour cela analyser les dimensions des objets qui interviennent dans le modèle.

D'après les équations génériques du modèle (II.31), il nous faut connaître la dimension des dérivées fonctionnelles de  $F$ .  $F$  est une énergie et sa dérivée fonctionnelle par rapport à un champ est une énergie par unité de volume divisée par la dimension du champ ; cela provient de la définition de la dérivée fonctionnelle qui fait disparaître l'intégration volumique : on a après dérivation une fonction locale, donc par unité de volume.

Il est facile alors de voir que  $\alpha_\theta$  est l'inverse d'un temps et d'une énergie par unité de volume, car  $\theta$  est sans dimension, et  $\alpha_{\mathbf{u}}$  est une longueur au carré sur l'inverse d'un temps et d'une énergie par unité de volume. Il s'en suit qu'en prenant comme unité d'énergie volumique " $f_{scale}$ " que nous précisons plus loin, et comme unité de longueur  $\epsilon$ , liée à l'épaisseur des interfaces, on peut écrire :

$$\alpha_\theta \equiv \frac{1}{\tau_1 f_{scale}} \quad , \quad \alpha_{\mathbf{u}} \equiv \frac{\epsilon^2}{\tau_2 f_{scale}} \quad \text{et} \quad \alpha_p \equiv \frac{f_{scale}}{\tau_2} \quad (\text{II.54})$$

Où  $\tau_1$  est le temps de relaxation du champ de phase et  $\tau_2$  le temps de relaxation du champ de déformation. Nous pouvons maintenant adimensionner les équations d'évolution,

mais avant cela nous définissons les échelles du système, le tilde représentant le champ adimensionné :

$$t = \tau_1 \tilde{t}, \quad x = \epsilon \tilde{x}, \quad y = \epsilon \tilde{y}, \quad \tilde{\nabla} = \epsilon \nabla, \quad \tilde{\Delta} = \epsilon^2 \Delta, \quad \mathbf{u} = \epsilon \tilde{\mathbf{u}}, \quad P_1 = f_{scale} \tilde{P}_1 \quad (\text{II.55})$$

$$\Gamma = f_{scale} \tilde{\Gamma}, \quad \Delta T = T_m^0 - T, \quad f_\epsilon = 1 + \delta \cos(a(\phi - \phi_0)), \quad \tilde{P}_2 = \tilde{P}_1 \frac{T_m^0 n}{T} \quad (\text{II.56})$$

✓ Pour une interface anisotrope, l'équation d'évolution du champ de phase s'écrit :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial \tilde{t}} = \tilde{\Gamma} \left\{ \tilde{\nabla}(f_\epsilon^2(\phi) \cdot \tilde{\nabla} \theta) - \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \left( f_\epsilon(\phi) f'_\epsilon(\phi) \frac{\partial \theta}{\partial \tilde{y}} \right) + \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left( f_\epsilon(\phi) f'_\epsilon(\phi) \frac{\partial \theta}{\partial \tilde{x}} \right) + \frac{1}{4} \theta(1 - \theta)(1 - 2\theta) \right\} - g'(\theta) \left( \rho h_m \frac{\Delta T}{T_m^0 f_{scale}} + \frac{T}{n T_m^0} \text{Tr}(\varepsilon) \right) \quad (\text{II.57})$$

✓ Pour une interface isotrope, l'équation d'évolution du champ de phase s'écrit :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial \tilde{t}} = \tilde{\Gamma} \left( \tilde{\Delta} \theta + \frac{1}{4} \theta(1 - \theta)(1 - 2\theta) \right) - g'(\theta) \left( \rho h_m \frac{\Delta T}{T_m^0 f_{scale}} + \frac{T}{n T_m^0} \text{Tr}(\varepsilon) \right) \quad (\text{II.58})$$

✓ Relaxation des contraintes :

$$\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial \tilde{t}} = -\frac{\tau_1 T}{\tau_2 n T_m^0} F_{kj} \nabla_{\tilde{x}_k} \cdot \left( -\tilde{P}_2 \delta_{ij} + g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial \tilde{x}_j} \right) \quad (\text{II.59})$$

Notons que le tenseur  $\underline{\underline{F}}$  est déjà sans dimension par définition.

✓ Champ de pression :

$$\frac{\partial \tilde{P}_2}{\partial \tilde{t}} = -\frac{\tau_1 n T_m^0}{\tau_2 T} \left( \text{div} \tilde{\mathbf{u}} - \det \left( \frac{\partial \tilde{\mathbf{u}}}{\partial \tilde{\mathbf{x}}} \right) \right) \quad (\text{II.60})$$

Les paramètres principaux utilisés dans la suite sont résumés dans le tableau II.2 :

TABLE II.2 – Récapitulation des paramètres utilisés dans les simulations par champ de phase.

| Paramètre                                            | Symbole     | Unité                   | Valeur              |
|------------------------------------------------------|-------------|-------------------------|---------------------|
| Température de fusion                                | $T_m^0$     | $K$                     | 303                 |
| Densité des chaînes activées                         | $\nu$       | $\text{mol}/\text{m}^3$ | $2.94 \times 10^2$  |
| Nombre de monomère entre deux noeuds de réticulation | $n$         | (—)                     | 50 et 95            |
| Densité de monomères                                 | $\rho$      | $\text{mol}/\text{m}^3$ | $1.47 \times 10^4$  |
| Tension de surface                                   | $\gamma$    | $J/\text{m}^2$          | $2 \times 10^{-2}$  |
| Densité d'enthalpie de fusion                        | $h_m$       | $J/\text{m}^3$          | $73.34 \times 10^6$ |
| Largeur de l'interface                               | $\epsilon$  | $\text{nm}$             | 1                   |
| Epaisseur de l'interface                             | $\kappa$    | $\text{nm}$             | 2.83                |
| Unité de densité d'énergie libre                     | $f_{scale}$ | $J/\text{m}^3$          | $37.03 \times 10^6$ |
| Coefficient phénoménologique                         | $\Gamma$    | $J/\text{m}^3$          | $169.7 \times 10^6$ |

## II.5 Simulation par champ de phase de la croissance sous contrainte

Nous allons maintenant étudier la cinétique de croissance d'un germe cristallin sous contrainte. L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence des contraintes sur la croissance d'un germe cristallin. Nous allons donc considérer un matériau amorphe initialement étiré d'un taux  $\lambda$  et générer un germe circulaire de petite taille au centre du système de simulation. Le germe est nucléé après déformation du matériau. Nous allons suivre grâce au champ de phase sa croissance ou bien sa disparition. Nous évaluerons également l'effet de la température et du taux de réticulation (la longueur " $n$ " des chaînes actives) sur la croissance cristalline.

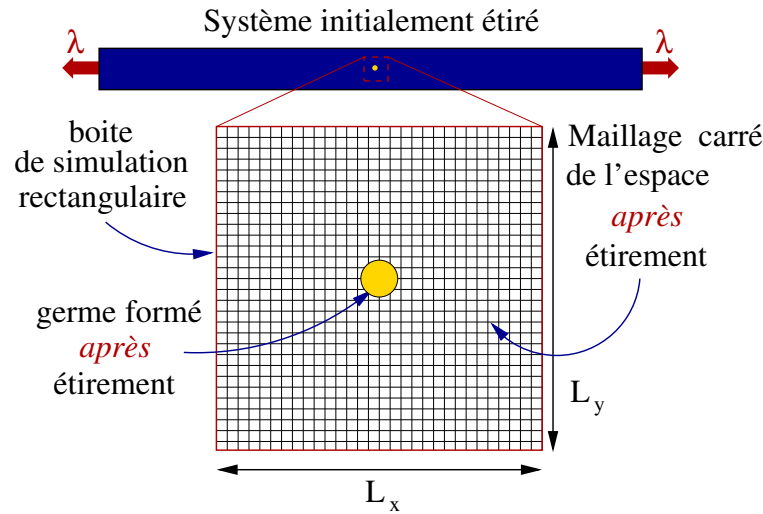


FIGURE II.7 – Représentation schématique de la boîte de simulation qui représente un sous-volume de l'élastomère sous étirement

Le système de simulation que nous considérons est représenté schématiquement sur la figure II.7 où nous définissons la géométrie modélisée : il s'agit d'une simulation à 2 dimensions, ce qui nous permet de suivre la dynamique du système sur des échelles plus grandes qu'à 3D. Le modèle présenté peut être adapté facilement en 3D. La boîte de simulation correspond à une portion carrée du système initialement étiré. A l'instant initial, un germe cristallin circulaire est créé au centre de la boîte de simulation. Le maillage utilisé est un maillage carré dont les vertex représentent la position des points après déformation, nous travaillons donc dans une représentation eulerienne dans la variable  $\mathbf{x}$ . Les opérateurs différentiels sont calculés par différence finie et nous avons choisi une version d'ordre 2 isotrope pour ces opérateurs de sorte à limiter les effets de grille. Nous verrons par la suite que sans contrainte ni anisotropie de la tension de surface, un germe circulaire reste circulaire (le bruit de grille est même tellement faible qu'il faudra ajouter du bruit pour voir les instabilités de croissance). La boîte est de dimension  $L_x L_y$  et les points de la grille sont espacés de  $\Delta x$  et  $\Delta y$  (avec  $\Delta x = \Delta y$ ) dans les deux directions  $x$  et  $y$  respectivement.

Initialement, nous générons une configuration  $\theta(x, y, t = 0)$  qui correspond à un germe cristallin localisé au centre de la boîte de simulation ; cette région cristalline est entourée par la phase amorphe. La forme du cristal est circulaire de rayon  $R_i$ . Le germe cristallin formé peut croître ou fondre en fonction de sa taille initiale et de la déformation appliquée ; si sa taille est inférieure au rayon critique de nucléation le germe va fondre. Pour générer

les cristallites, nous avons utilisé la formule suivante :

$$\theta(x, y, t = 0) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh \left( \frac{r(x, y) - R_i}{2\sqrt{2}\epsilon} \right) \right] \quad \text{et} \quad r(x, y) = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (\text{II.61})$$

Cette forme utilise la solution analytique  $\theta_e(x)$  pour le profil du champ de phase à travers l'interface à l'équilibre et en géométrie plane (voir Annexe B). Bien sûr nous avons ici un germe circulaire et une situation hors équilibre ; le profil d'interface est donc mal défini, mais ce choix permet une mise en équilibre des interfaces assez rapide, c'est à dire suffisamment rapide pour que le germe ne fonde pas avant qu'il ne l'ait atteint. Aux bords de la grille, le champ de phase est fixé à  $\theta = 0$ , et pour le champ de déplacement  $\mathbf{u}$  les conditions aux bords sont données par :

$$u(0, y, t) = -\frac{\lambda - 1}{\lambda} \frac{L_x}{2} \quad \text{et} \quad u(L_x, y, t) = \frac{\lambda - 1}{\lambda} \frac{L_x}{2} \quad (\text{II.62})$$

$$u(x, 0, t) = -(1 - \lambda) \frac{L_y}{2} \quad \text{et} \quad u(x, L_y, t) = (1 - \lambda) \frac{L_y}{2} \quad (\text{II.63})$$

### II.5.1 Effet de l'anisotropie

L'évolution temporelle d'un germe circulaire, de tension de surface isotrope, ainsi que les contraintes élastiques dues à la déformation appliquée aux bords de la grille sont représentées sur la figure II.9. Une fois le germe nucléé, la relaxation de sa forme se fait de sorte à minimiser la fonctionnelle énergie libre. Si le germe a un rayon inférieur au rayon critique de nucléation l'énergie interfaciale l'emporte et le germe disparaît pour assurer cette minimisation. Dans le cas contraire, l'énergie en volume l'emporte et le germe croît à l'infini pour faire disparaître les interfaces. Plus la tension de surface est élevée, plus la force motrice est importante et plus la cinétique doit être rapide. Réciproquement, on peut s'attendre à ce qu'une cinétique rapide traduise une force motrice importante. Nous pouvons constater sur la figure II.9 que lors d'un test de traction statique avec un taux d'élongation  $\lambda = 4$  et à une température  $T = T_m^0$ , le germe commence à croître dans la direction de traction. Au fur et à mesure de la croissance, le germe rejette les contraintes dans la phase amorphe suivant la direction de traction ce qui explique la relaxation de contrainte observée dans la phase amorphe à droite et à gauche de la cristallite. Comme le système est incompressible cette relaxation de contrainte dans la direction de traction va conduire à la formation de zones de haute contraintes localisées aux pôles du germe. Notons ici que l'élément du tenseur des contraintes que nous avons tracé est  $\sigma_{xx}$ . Une forte valeur de  $\sigma_{xx}$  aux pôles traduit une elongation forte du système dans la direction  $x$  à ces endroits, et donc une compression forte dans la direction  $y$  à cause de l'incompressibilité. Cette compression explique pourquoi la croissance est lente dans la direction  $y$ . Nous pouvons donc conclure ici que pour un germe dont la tension de surface est isotrope, la contrainte appliquée favorise la croissance dans la direction de traction qui de fait est plus rapide que dans la direction perpendiculaire. La traction induit donc une anisotropie dans la croissance même si la tension de surface (sans traction) est isotrope. Pour tester la compétition entre cette anisotropie induite par la contrainte et une éventuelle anisotropie de tension de surface nous avons choisi un cas simple où la tension de surface dans la direction  $y$  est plus grande que dans la direction  $x$  (voir figure II.8). Nous savons en effet que les cristallites observées expérimentalement ont une forme qui est plutôt allongée dans la direction perpendiculaire à la traction, ce qui est compatible avec ce choix d'anisotropie. En prenant donc une anisotropie de mode 2 (le numéro du mode d'anisotropie utilisé dans la fonction  $f_\epsilon$  vaut  $a = 2$ ), et une amplitude d'anisotropie modérée  $\delta = 0.2$ , nous pouvons voir sur la figure II.10 que l'évolution de la forme est totalement différente. D'une part la croissance

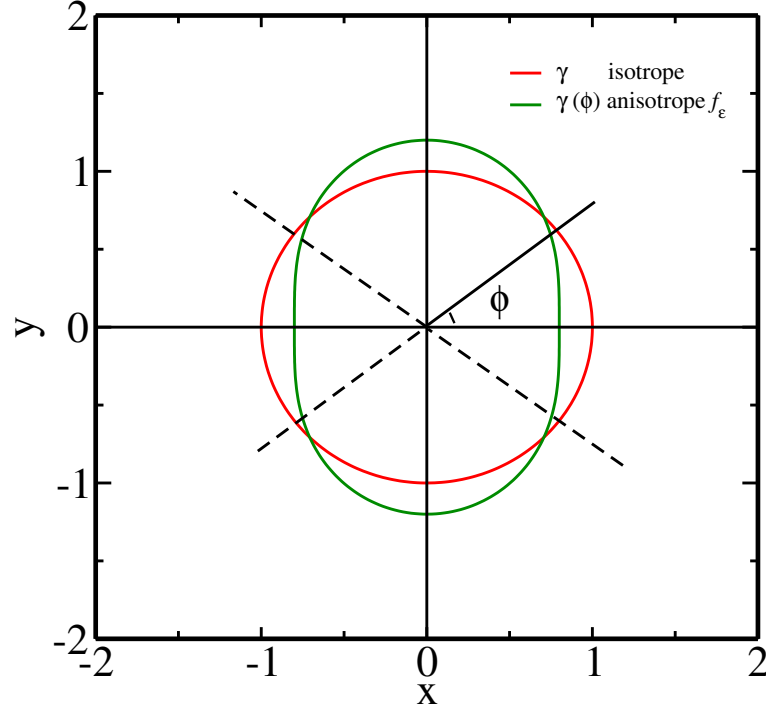


FIGURE II.8 – Différentes formulations utilisées pour la tension de surface : diagramme polaire de la tension de surface, cas isotrope en rouge et cas anisotrope en vert.

est plus lente que précédemment dans la direction  $x$ , mais cela peut se comprendre car la tension de surface dans la direction  $x$  est plus faible pour le germe anisotrope que pour le germe isotrope considéré précédemment (voir figure II.8). Inversement la croissance est plus rapide dans la direction  $y$  car la tension de surface est plus élevée dans cette direction, on observe même la formation de coins. La forme finale du cristal (c'est à dire juste avant que le germe ne touche les bords de la boîte de simulation) dépend essentiellement du taux d'étirement appliqué sur le système. Pour  $\lambda = 4$ , nous observons une croissance sous forme de bâtonnets pointus à  $t = 175 \tau_1$ . La différence de cinétique entre le cas isotrope et le cas anisotrope est plus facile à voir sur la figure II.11 qui représente l'évolution de la morphologie cristalline à des intervalles de temps égaux,  $25 \tau_1$ , pour le cas isotrope  $\delta = 0$  (Fig. a)) et le cas anisotrope (Fig. b)). Nous pouvons remarquer que les isocontours sont plus espacés pour le cas isotrope que pour le cas anisotrope dans la direction  $x$ , ce qui indique une vitesse de croissance plus grande pour le cas isotrope dans cette direction. Inversement les isocontours sont plus resserrés pour le cas isotrope dans la direction  $y$  ce qui indique une vitesse de croissance plus faible dans cette direction.

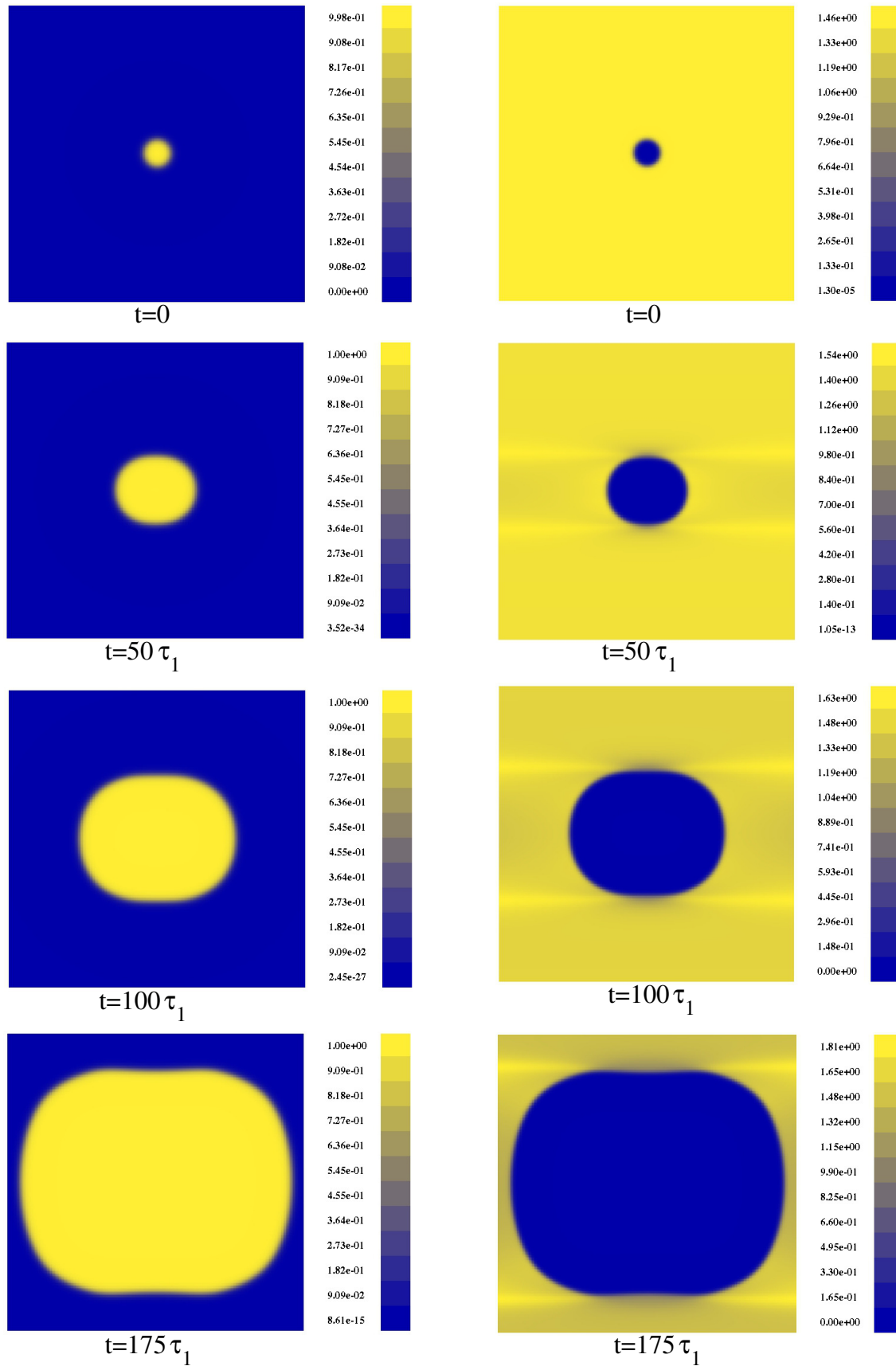


FIGURE II.9 – Evolution temporelle d'un germe cristallin de forme circulaire pendant la croissance sous l'effet d'une force de traction  $\lambda = 4$ , essai de traction selon la direction x, à une température de coexistence  $T = T_m^0 = 303K$ . Paramètre d'ordre (gauche), champ de contraintes suivant la direction x(droite) en MPa pour une tension de surface isotrope.

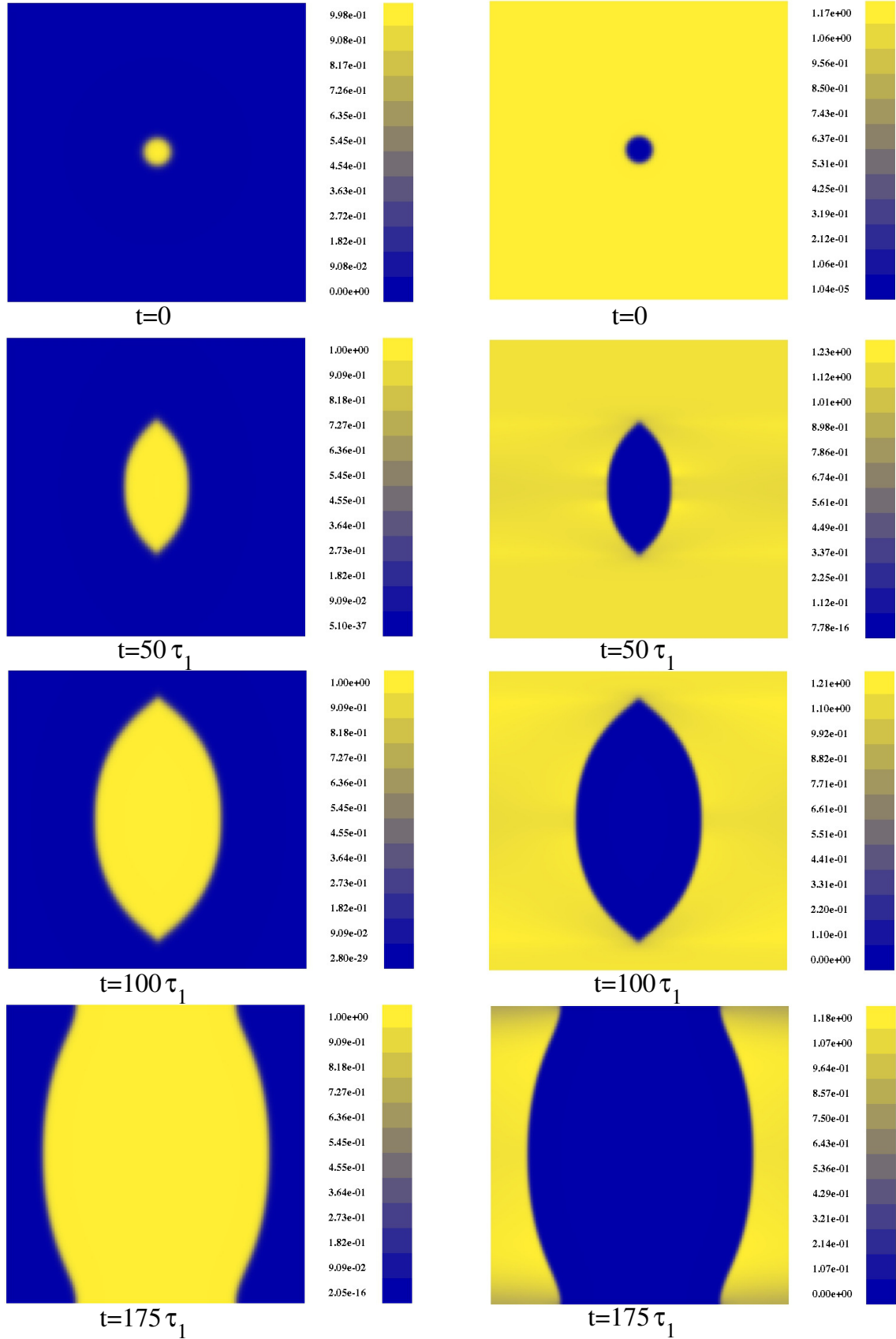


FIGURE II.10 – Evolution temporelle d'un germe cristallin de forme circulaire pendant la croissance sous l'effet d'une force de traction  $\lambda = 4$ , essai de traction selon la direction x, à une température de coexistence  $T = T_m^0 = 303K$ . Paramètre d'ordre (gauche), champ de contraintes suivant la direction x(droite) en MPa pour une tension de surface anisotrope,

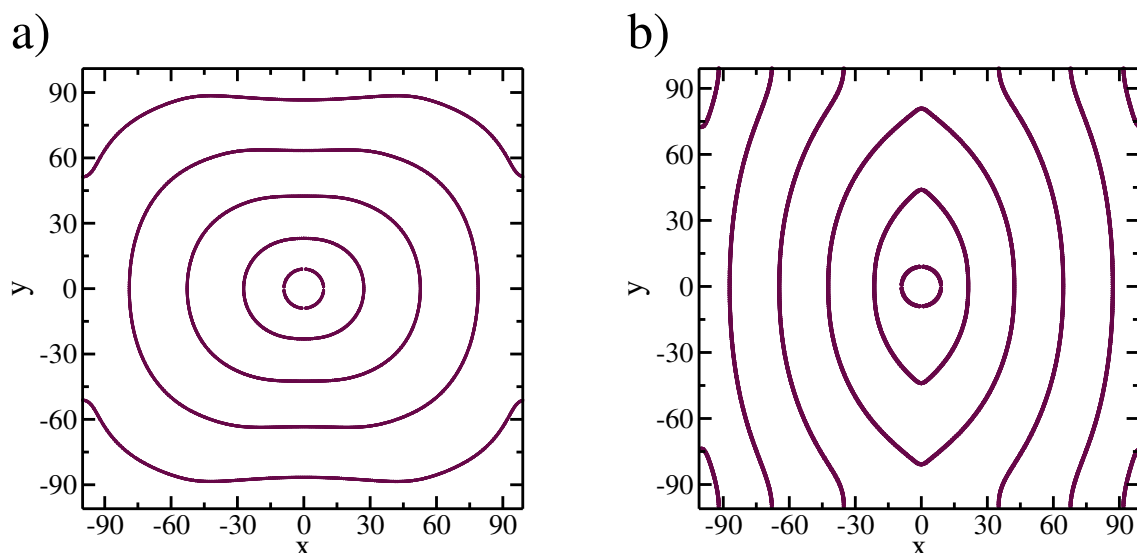


FIGURE II.11 – Evolution de la morphologie d'un seul germe cristallin isolé sous l'effet d'une force de traction  $\lambda = 4$  pour différents temps de simulation : chaque  $25 \tau_1$ . a) la tension de surface est isotrope, b) la tension de surface est anisotrope

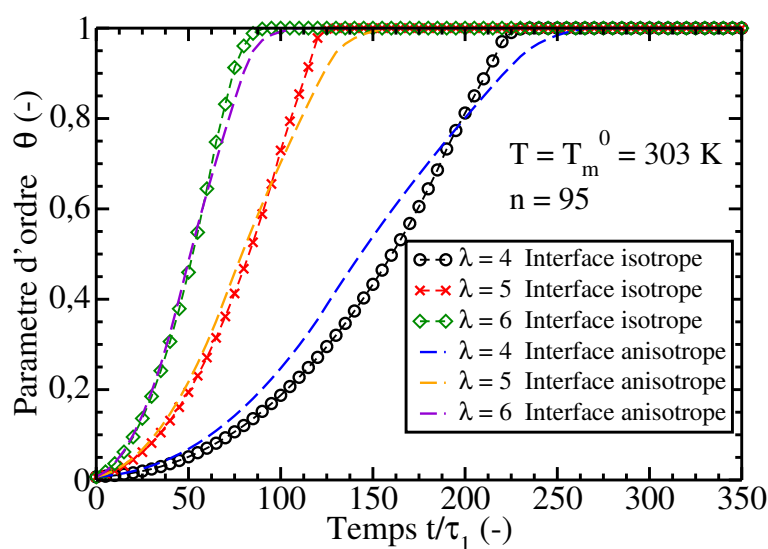


FIGURE II.12 – Evolution du champ de phase  $\theta(t)$ .

Concernant la cristallinité, nous avons tracé l'évolution du champ de phase  $\theta(t)$ , c'est à dire la moyenne de  $\theta(\mathbf{r})$  sur toute la boîte de simulation à l'instant  $t$  (Fig. II.12). Cela nous a permis d'étudier plus quantitativement la cinétique de croissance à différents taux d'élongation appliqués. Sur cette figure II.12 on compare la croissance du germe isotrope à la celle du germe anisotrope et globalement l'évolution de la cristallinité est peu sensible à l'anisotropie. Si on observe plus attentivement, on remarque trois régimes de croissance (pour un taux d'extension fixé à  $\lambda = 4$ ) : un premier intervalle  $[0, 65 \tau_1]$  où les effets de l'anisotropie de croissance sont faibles : la vitesse moyenne de croissance pour une interface isotrope n'est que légèrement supérieure à celle d'une interface anisotrope. Pour un temps  $t \in [65 \tau_1, 180 \tau_1]$  l'anisotropie accélère la cinétique de croissance ; par contre,

pour  $t \geq 180 \tau_1$  la cinétique de croissance pour le cristal anisotrope devient plus lente, mais il faut noter que le germe a déjà atteint le bord de la boîte dans la direction  $y$  et seule subsiste la croissance dans la direction  $x$ , plus lente. Pour des taux d'extension plus élevés,  $\lambda \geq 5$ , la cinétique de croissance devient quasiment la même dans les deux cas. On peut conclure de cette étude que si l'anisotropie joue beaucoup sur la forme des cristallites, elle ne modifie que peu la cinétique globale de cristallisation.

### II.5.2 Effet de la déformation sur la cinétique

Comme l'anisotropie influe peu sur la cinétique de cristallisation, nous allons nous focaliser maintenant sur le cas isotrope et comparer la cinétique de croissance pour différentes valeurs de  $\lambda$ . Pour cela nous nous sommes placés à  $T = T_m^0$  et nous avons mesuré la cristallinité au cours de la relaxation du champ de phase, ainsi que la réponse mécanique à cet essai de traction statique (la contrainte moyenne dans la direction de croissance). Les figures II.13 (a,b) et (c,d) représentent l'évolution du champ de phase  $\theta(t)$  et de la contrainte pour différents taux d'extension. Nous pouvons remarquer que pour des taux d'extensions  $\lambda \leq 3$ , le cristal fond avec des vitesses variées ( $\theta(t) \rightarrow 0$ ), de plus nous pouvons vérifier que

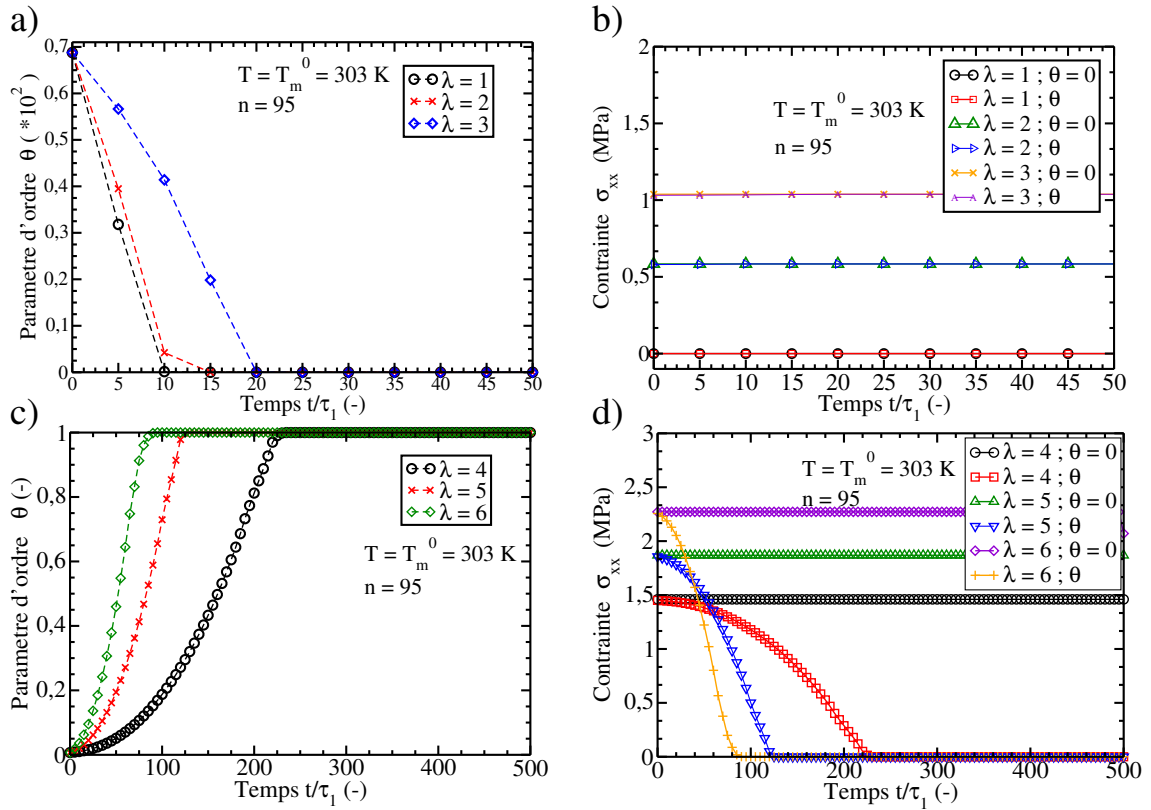


FIGURE II.13 – Evolution du champ de phase  $\theta(t)$  et de la contrainte  $\sigma_{xx}(t)$  dans la direction de traction  $\mathbf{e}_x$  à une température de coexistence  $T = T_m^0$  pour un réseau de chaînes macromoléculaires homogène avec  $n = 95$  (nombre de segments entre les noeuds de réticulation). Dans la Fig a) le champ de phase est multiplié par un facteur 100 par souci de commodité e.g  $\theta(0) \cong 0.007$

la réponse mécanique du système est instantanée puisque la contrainte s'ajuste immédiatement à la variation de  $\theta(t)$ . Si la valeur du taux d'extension augmente, la cinétique de fusion devient de plus en plus lente ce qui peut se comprendre car on se rapproche du taux

d'extension critique pour lequel le germe ne fond plus. La croissance d'un germe cristallin isolé est assurée à partir d'un taux d'extension  $\lambda = 4$ , et si on augmente la déformation appliquée sur le système, on accélère la cinétique de croissance (le temps caractéristique de croissance est évalué à  $238 \tau_1$  pour  $\lambda = 4$ , et vaut  $95 \tau_1$  pour  $\lambda = 6$ ). Nous pouvons constater aussi que lorsque le germe commence à croître, il finit par occuper tout l'espace disponible ( $\theta(t) \rightarrow 1$ ). Au fur et à mesure que le germe croît, il rejette les contraintes élastiques vers la phase amorphe, par conséquent cette phase stocke plus d'énergie élastique ce qui la rend de plus en plus instable. Il n'y a donc aucun mécanisme de stabilisation pour arrêter la croissance.

### II.5.3 Effet de la réticulation sur la cinétique

Nous avons discuté auparavant l'influence du taux de réticulation sur l'énergie de déformation : plus le matériau est réticulé,  $n$  petit, plus l'énergie de déformation stockée dans la phase amorphe est grande, avec pour conséquence une barrière de nucléation grande. La réticulation défavorise donc la nucléation. Nous allons maintenant discuter de l'influence de la taille  $n$  des chaînes actives sur la cinétique de croissance. La figure II.14 représente l'évolution du champ de phase à la température de coexistence pour deux type de réseaux macromoléculaires  $n = 50$  et  $n = 95$ . Soit  $\lambda_c$  le taux d'extension critique à partir duquel

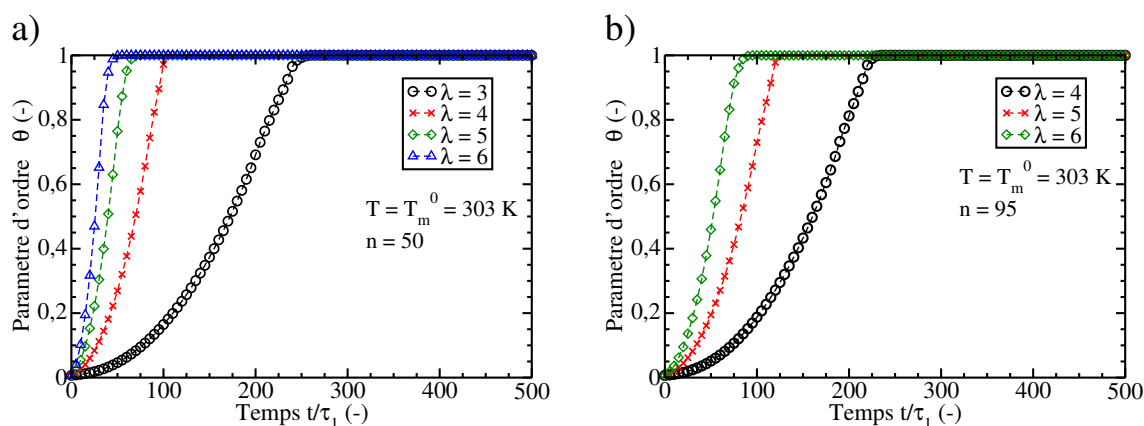


FIGURE II.14 – Evolution du champ de phase  $\theta(t)$ .

la cristallisation sous sollicitation mécanique se déclenche. Nous pouvons constater que ce taux est sensible au nombre de monomères dans une chaîne. En fait, pour un réseau de chaînes courtes  $n = 50$  la croissance démarre à un taux d'extension  $\lambda_c = 3$ , par contre pour un réseau de chaînes longues  $n = 95$  le taux d'extension critique vaut 4. La figure II.14 montre que dans les deux cas, la cinétique de croissance devient de plus en plus rapide si on augmente le taux d'extension du matériau. A un taux d'extension fixé  $\lambda = 4$ , le temps caractéristique de croissance pour un réseau de chaînes courtes est de l'ordre de  $105 \tau_1$ , pour un réseau de chaînes longues ce temps vaut  $238 \tau_1$  pour  $n = 95$ . On peut comprendre simplement cet effet en se souvenant que des chaînes courtes ont peu d'entropie et vont donc cristalliser facilement, alors que des chaînes longues auront plus de difficulté. Une augmentation de  $n$  conduit donc naturellement à une diminution de la cinétique dans notre modèle. Cet effet est conforme aux interprétations classiques, basées sur une vision plus moléculaire de l'élastomère : au cours de la déformation du matériau, les segments de chaînes s'orientent suivant la direction de traction, cela favorise la formation des cristallites et leur croissance par la suite. Dans le cas où les chaînes contiennent un nombre faible de segments, l'application de la déformation sur le matériau va entraîner un alignement rapide

de l'ensemble de ces segments précisément car ils sont peu nombreux et contiennent donc peu d'entropie, ce qui n'est pas le cas pour un réseau de chaînes longues.

En résumé, une diminution de la densité de réticulation a un rôle pénalisant vis-à-vis de la croissance : la cinétique de croissance est plus lente et on observe un retard à la formation des cristallites puisque les barrières de nucléation sont plus élevées (voir le paragraphe II.3.1).

## II.5.4 Effet de la température

La température joue un rôle fondamental dans le mécanisme de cristallisation du polymère. La densité d'énergie libre est conçue pour prendre en compte l'aptitude des élastomères à cristalliser en température ainsi que sous contrainte. L'objectif de cette partie est d'évaluer l'effet de la température d'essai sur la cinétique de croissance. La figure II.15 représente l'évolution du champ de phase pour trois valeurs différentes de la température. D'après cette figure, nous pouvons constater que le seuil de déformation nécessaire pour provoquer la cristallisation dépend effectivement de la température d'essai :  $\lambda_c$  croît avec la température. A coexistence  $T = T_m^0$ , la cristallisation peut avoir lieu à partir d'un taux

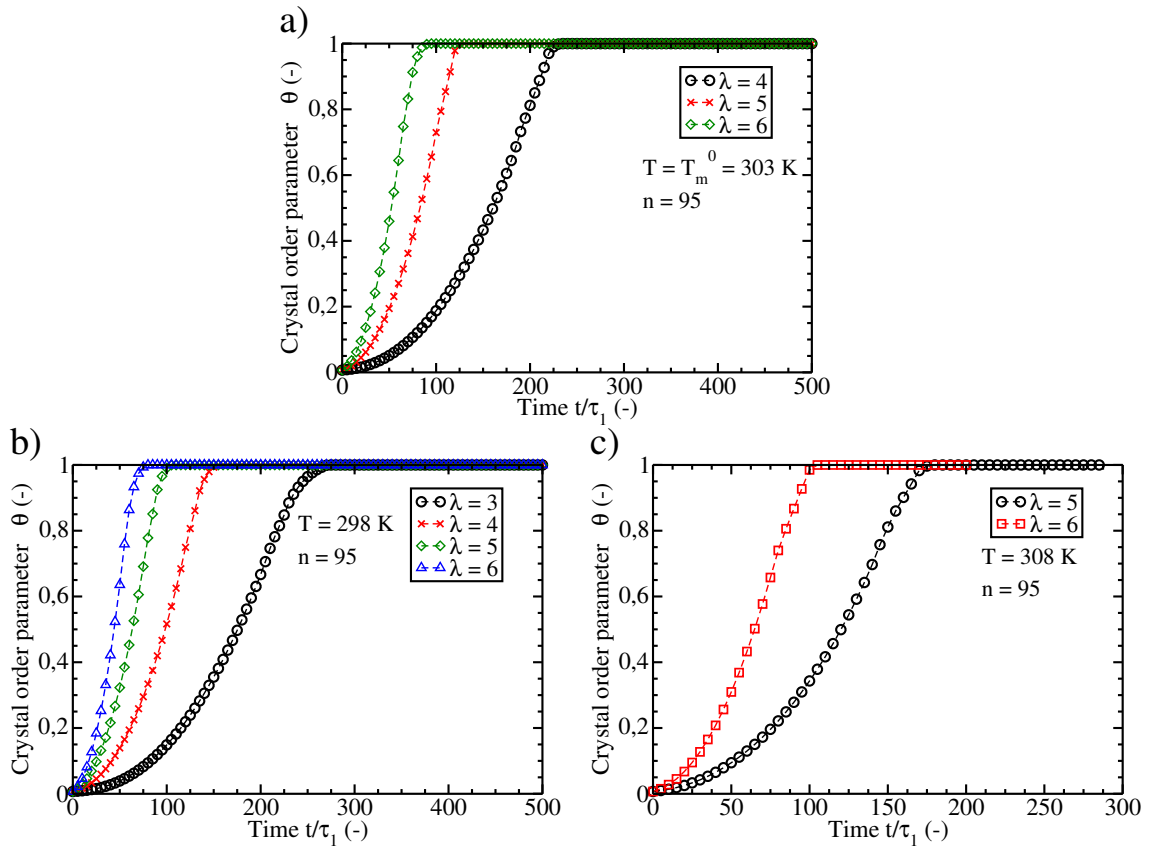


FIGURE II.15 – Evolution du champ de phase  $\theta(t)$  pour trois valeurs différentes de température 298K, 303K et 308K

d'extension  $\lambda_c = 4$  pour  $n = 95$ , et si on diminue la température le matériau cristallise à des taux plus faibles ( $\lambda_c = 3$  pour  $T = 298K$ ). Mais pour une température élevée il est nécessaire d'appliquer des taux de déformation très élevés ( $\lambda_c = 5$  pour  $T = 308K$ ) pour voir la cristallisation se faire. Il faut en effet que la contrainte appliquée augmente suffisamment la température de fusion pour que l'on se trouve dans un domaine du diagramme

de phase ou la phase cristalline est stable. La température contrôle également la cinétique de cristallisation. Plus la température est élevée, plus le champ de phase relaxe lentement vers la phase cristalline (à un taux d'extension fixé  $\lambda = 5$  on passe de  $110 \tau_1$  pour une température  $T = 298K$  à  $180 \tau_1$  pour  $T = 308K$ ).

## II.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un modèle élémentaire de croissance de cristallites sous sollicitation mécanique basé sur l'approche de champ de phase et couplé avec un modèle d'élasticité entropique non-linéaire. La formulation de l'énergie libre que nous avons choisie est inspirée de la théorie de l'élasticité caoutchoutique complétée par la prise en compte de la tension interfaciale. Nous avons vu que le sens de la transition de phase à une température donnée est fortement influencé par les contraintes appliquées sur le système. En analysant l'énergie libre de Gibbs du système, nous avons pu mettre en évidence une relation entre la déformation homogène de la phase amorphe et le rayon critique. Celle-ci nous a permis de prédire le taux de déformation critique à partir duquel le germe cristallin peut croître. Pour étudier la cinétique de croissance d'un germe cristallin, nous avons suivi la dynamique d'Allen-Cahn pour le champ de phase. La forme finale du cristal est un résultat de ce modèle. Des simulations numériques ont été réalisées pour étudier l'effet d'un champ de contraintes élastiques sur la dynamique d'une interface diffuse isotrope ou anisotrope. Après une intégration spatiale du paramètre d'ordre nous en déduisons l'évolution de la fraction cristalline dans notre boîte de simulation en fonction de la déformation et de la température, ainsi que la relaxation mécanique. Les résultats obtenus montrent que la déformation favorise la croissance. Cependant, dès que le germe a la possibilité de croître il finit par envahir toute la boîte de simulation, ce qui conduit à des taux de cristallisation irréalistes pour les matériaux que l'on désire étudier. Une limitation de la croissance est nécessaire pour rendre compte des observations expérimentales, ce qui nécessite la prise en compte d'autres mécanismes physiques comme l'effet des contraintes topologiques lors de la croissance. C'est l'objet du chapitre suivant.

# Chapitre III

## Limitation de la croissance et effets des contraintes topologiques

### Sommaire

|                                                                                                                                |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>III.1 Introduction</b>                                                                                                      | <b>69</b>  |
| <b>III.2 Contraintes topologiques et mécanisme de transport</b>                                                                | <b>70</b>  |
| <b>III.3 Modèle cinétique</b>                                                                                                  | <b>72</b>  |
| III.3.1 Mise en oeuvre des équations de relaxation des interfaces                                                              | 72         |
| III.3.2 Test numérique et validation du modèle du champ de phase                                                               | 73         |
| III.3.3 Croissance d'un germe cristallin isotrope isolé                                                                        | 77         |
| III.3.4 Croissance cristalline sous déformation                                                                                | 82         |
| III.3.5 Effet d'anisotropie de tension de surface                                                                              | 86         |
| III.3.6 Conclusion                                                                                                             | 88         |
| <b>III.4 Modèle énergétique</b>                                                                                                | <b>89</b>  |
| III.4.1 Contribution des contraintes topologiques à l'énergie libre                                                            | 89         |
| III.4.2 Equations d'évolution du système vers l'équilibre                                                                      | 90         |
| III.4.3 Simulation par champ de phase de la croissance cristalline sous contraintes élastiques et topologiques                 | 91         |
| <b>III.5 Thermodynamique de la cristallisation des élastomères sous contraintes : effet de la tension de surface effective</b> | <b>100</b> |
| III.5.1 Estimation de la tension de surface effective                                                                          | 100        |
| III.5.2 Stabilité thermodynamique des cristallites                                                                             | 101        |
| III.5.3 Température de fusion                                                                                                  | 104        |
| <b>III.6 Conclusion</b>                                                                                                        | <b>107</b> |

### III.1 Introduction

L'approche thermodynamique présentée dans le chapitre précédent nous a permis d'établir les bases d'un modèle de champ de phase que nous avons appelé le modèle élémentaire. Ce modèle élémentaire prédit une cristallisation sous déformation, mais ne prédit pas la saturation de la taille des cristallites qui est observée expérimentalement. Nous n'avons cependant pas pris en compte dans ce modèle élémentaire une des particularités des élastomères qui est l'existence de contraintes topologiques dues aux enchevêtrements ou encore aux noeuds de réticulation. L'objectif du présent chapitre est d'améliorer le modèle précédent en intégrant le transport des noeuds de réticulation et/ou des enchevêtrements au voisinage des interfaces diffuses ainsi que leur effet sur la croissance. On peut s'attendre en

effet à une forte accumulation de ces contraintes topologiques à la surface des cristallites car elles sont expulsées de la phase cristalline (qui n'a pas de défaut par définition) lors de la croissance. L'effet de ces contraintes topologiques (aussi désignées sous le nom de défauts topologiques dans la suite) et leurs impacts sur le processus de cristallisation sous déformation reste une question ouverte dans la littérature. Cependant, l'accumulation de ces contraintes topologiques devrait défavoriser la croissance cristalline, soit par un excès d'énergie élastique autour des cristallites, ce qui pénalise la formation d'interface, soit par un ralentissement de la cinétique (soit les deux). Dans cette étude nous allons considérer deux modèles, un modèle "énergétique" qui reprend la première idée et un modèle "cinétique" qui reprend la deuxième :

- Modèle cinétique : la cinétique de croissance est ralentie dans les régions de forte concentration en contraintes topologiques. Nous verrons que ce mécanisme peut conduire à des instabilités de croissance et donner naissance à des morphologies cristallines complexes, mais ne permet pas d'arrêter la croissance cristalline.
- Modèle énergétique : l'accumulation des contraintes topologiques à la périphérie du domaine cristallin induit une accumulation de contraintes élastiques. Nous verrons que ce mécanisme permet de former des nano-cristallites stables et que nous pouvons définir une tension de surface effective qui augmente exponentiellement avec la taille des cristallites.

Nous analyserons les effets de ces deux mécanismes sur la croissance et sur la stabilité des cristallites. Pour ce faire, les enchevêtrements et/ou les noeuds de réticulation seront modélisés par une densité locale, que nous appellerons "densité de défauts topologiques", sans préciser s'il s'agit des noeuds de réticulation ou des enchevêtrements. La vitesse de transport de ces défauts à l'interface entre l'amorphe et le cristal sera établie dans la partie III.2. Les équations dynamiques établies précédemment seront modifiées pour prendre en compte l'existence des défauts topologiques et leur couplage avec la cinétique de croissance en fonction du modèle choisi, partie III.3 pour le modèle "cinétique" et partie III.4 pour le modèle "énergétique". Enfin, un modèle thermodynamique sera proposé dans la partie III.5 pour étudier la stabilité des cristallites formées sous déformation dans le cadre du modèle énergétique. Nous montrerons en effet que l'on peut définir dans ce cas une tension de surface effective qui traduit l'excès d'énergie élastique dû aux contraintes topologiques.

## III.2 Contraintes topologiques et mécanisme de transport

Le modèle élémentaire introduit dans le chapitre II prend en compte les noeuds de réticulation à travers la variable globale  $n$ . Au cours d'une déformation, le modèle élémentaire suppose donc que ces noeuds sont transportés avec la phase amorphe de manière homogène. Lors de la cristallisation, le modèle élémentaire ne dit pas comment les noeuds se redistribuent dans la phase amorphe, il les ignore tout simplement. De fait, la formation d'une cristallite conduit à la disparition des noeuds de réticulation qui se trouvaient dans la phase amorphe à l'endroit où la cristallite s'est formée, de même pour les enchevêtrements. C'est un effet non-physique que nous allons corriger maintenant en prenant en compte explicitement le mécanisme de redistribution des contraintes topologiques (noeuds de réticulation et/ou enchevêtrements) au cours de la croissance. Nous allons supposer ici que le cristal qui se forme est parfait, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun défaut topologique présent à l'intérieur des domaines cristallins. Les défauts topologiques sont donc expulsés de la phase cristalline et se concentrent aux interfaces avec la phase amorphe, comme représenté sur la figure III.1. Le mouvement de ces défauts est contrôlé par la cinétique de l'interface amorphe-cristal. Pour évaluer la vitesse de rejet de ces défauts vers l'amorphe,

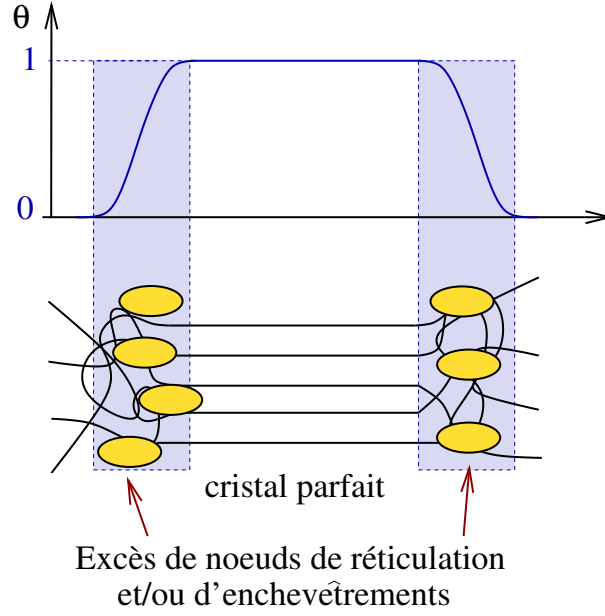


FIGURE III.1 – Représentation schématique du modèle de champ de phase tenant compte de l'hétérogénéité de la structure comme les noeuds de réticulation et/ou les enchevêtrements

il est nécessaire de calculer la vitesse  $\mathbf{V}$  de l'interface amorphe-cristal. Cette interface est décrite par le champ de phase  $\theta$  et nous allons l'utiliser pour identifier  $\mathbf{V}$ . Comme le temps de relaxation des interfaces est donné par  $\tau_1$ , et que la croissance se fait sur des échelles de temps beaucoup plus grandes (plusieurs centaines de fois  $\tau_1$ ), le profil de  $\theta$  à travers les interfaces garde en pratique une forme stationnaire tout au long de la croissance.

On peut le voir sur la figure III.2 où nous avons représenté l'évolution temporelle d'une interface plane amorphe-cristalline sous l'effet d'une contrainte à une température  $T = T_m = 303K$  et à un taux d'étirement  $\lambda = 4$ , issus d'une simulation par le modèle élémentaire de croissance présenté au chapitre II. Nous constatons que le profil de l'interface est simplement translaté au cours de la croissance, et il adopte une forme semblable à celui calculé analytiquement pour un système non-étiré  $\lambda = 1$ . Donc, nous pouvons supposer que le profil de l'interface est indépendant du taux d'élongation  $\lambda$ . La vitesse  $\mathbf{V}$  recherchée est donc a priori celle du référentiel dans lequel l'interface est stationnaire :

$$\frac{D\theta}{Dt} = \frac{\partial\theta}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla\theta = 0 \quad (\text{III.1})$$

Une solution de cette équation III.1 est :

$$\mathbf{V} = -\frac{\partial\theta}{\partial t} \frac{\nabla\theta}{\|\nabla\theta\|^2} \quad (\text{III.2})$$

L'expression (III.2) nous permet ainsi d'évaluer la vitesse de déplacement de l'interface amorphe-cristal qui sera aussi la vitesse d'expulsion des défauts topologiques vers l'extérieur du domaine cristallin. Nous allons maintenant préciser pour chacun des modèles étudiés les équations de transports que nous utilisons pour les défauts topologiques (dans l'annexe E, nous discutons en détail la formulation de la vitesse donnée par l'expression (III.2), ainsi que la loi de déplacement des défauts topologiques).

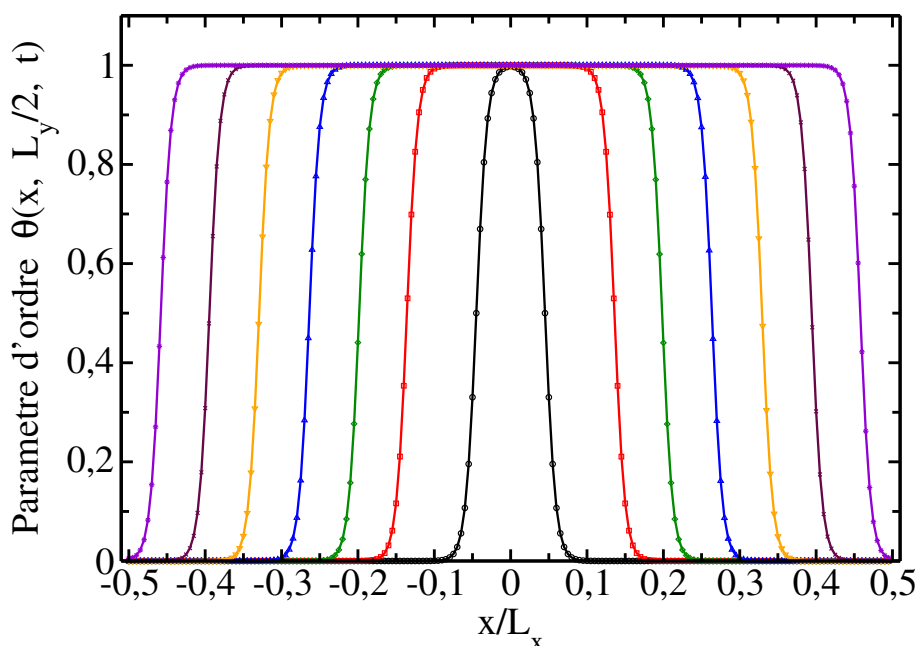


FIGURE III.2 – Evolution du champ de phase  $\theta(x, N_y/2, t)$  en fonction du temps pour une température  $T = T_m^0 = 303K$  et un taux d'élongation  $\lambda = 4$  (les configurations du champ de phase  $\theta$  sont espacées en temps par un intervalle de  $25 \tau_1$ ). Pratiquement, cette évolution représente la position de l'interface isotrope amorphe-cristal suivant l'axe de traction  $x$

### III.3 Modèle cinétique

Dans cette partie, nous supposons que la présence des défauts topologiques dans le système ne modifie pas la densité d'énergie  $f_{bulk}(\theta)$ , mais conduit à un ralentissement de la cinétique de croissance en modifiant le temps de relaxation du champ de phase. Pour mettre en pratique cette idée, nous avons supposé que ces défauts sont conservés dans le système durant la croissance et que le temps de relaxation du champ de phase est une variable de champ qui dépend explicitement de la densité locale  $\rho_{topo}(\mathbf{r})$  des contraintes topologiques. Cette densité vérifie l'équation de conservation locale donnée par :

$$\frac{\partial \rho_{topo}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (\text{III.3})$$

Avec  $\mathbf{J}$  le flux local associé au champ  $\rho_{topo}(\mathbf{r})$ . Ce flux est localisé dans la région interfaciale puisque le domaine cristallin formé rejette les défauts présents dans l'interface. Nous pouvons définir le flux  $\mathbf{J} = \rho_{topo} \mathbf{V}$ , où  $\mathbf{V}$  est la vitesse d'avancée du front de croissance donnée par l'équation (III.2).

Dans la section suivante III.3.1, nous allons présenter la formulation de champ de phase choisie pour le modèle cinétique, et nous discuterons en détail l'impact des contraintes topologiques sur la cinétique de croissance et aussi sur la morphologie des cristallites.

#### III.3.1 Mise en oeuvre des équations de relaxation des interfaces

Supposons donc que les défauts topologiques agissent seulement sur la cinétique de croissance sans modifier l'énergie en volume  $f_{bulk}$ . Pour modifier localement le temps de relaxation du champ de phase, il suffit de remplacer le temps  $\tau_1$  introduit dans le deuxième chapitre, par un temps  $\tau_\theta$  qui dépend de la concentration locale  $\rho_{topo}$  :

$$\tau_\theta(\mathbf{r}) = \tau_1 h(\rho_{topo}(\mathbf{r})) \quad (\text{III.4})$$

où  $h$  est une fonction qui décrit le ralentissement de la dynamique causé par l'excès de contrainte topologique  $\rho_{topo}(\mathbf{r})$ . Nous avons choisi deux types de fonctions  $h_1$  et  $h_2$  pour évaluer l'effet de l'accumulation des défauts topologiques aux interfaces sur la cinétique de croissance mais aussi sur la morphologie cristalline ; l'une est polynômiale  $h_1$  et l'autre est exponentielle  $h_2$  :

$$h_1(\rho_{topo}(\mathbf{r})) = 1 + (\rho_{topo}(\mathbf{r})/\rho_{topo}^\infty)^m \quad \text{et} \quad h_2(\rho_{topo}(\mathbf{r})) = \exp(\rho_{topo}(\mathbf{r})/\rho_{topo}^\infty) \quad (\text{III.5})$$

Où  $\rho_{topo}^\infty$  est la densité des défauts topologiques loin de la cristallite et  $m$  est un exposant. Ce modèle introduit des hétérogénéités dynamiques importantes dans le problème puisque la variation locale des temps de relaxation peut être extrêmement forte. Nous allons en évaluer plus loin les conséquences, mais rappelons d'abord les équations du modèle, qui sont identiques à celles du deuxième chapitre à l'exclusion du paramètre cinétique  $\alpha_\theta$  qui n'est plus une constante, mais qui dépend de  $\rho_{topo}$  à travers la définition de  $\tau_\theta$  :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial t} = -\alpha_\theta \frac{\delta F[\theta, \mathbf{u}]}{\delta \theta(\mathbf{r})} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r})}{\partial t} = -\alpha_{\mathbf{u}} \frac{\delta F[\theta, \mathbf{u}]}{\delta \mathbf{u}(\mathbf{r})} \quad (\text{III.6})$$

$$\begin{aligned} \text{Avec} \quad F[\theta, \mathbf{u}] &= \int d\mathbf{r} \left\{ \Gamma \left( \frac{\theta^2}{4} (1 - \theta)^2 + \frac{\epsilon^2}{2} \|\nabla \theta\|^2 \right) + \rho g(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{k_b T}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})) \right) \right\} \\ g(\theta) &= 1 - \theta^2(3 - 2\theta) \quad , \quad \alpha_\theta \equiv \frac{1}{\tau_\theta(\mathbf{r}) f_{scale}} \quad \text{et} \quad \alpha_{\mathbf{u}} \equiv \frac{\epsilon^2}{\tau_2 f_{scale}} \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

Où  $\theta(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  ont la même signification que dans le deuxième chapitre II (champ de phase et champ de déplacement).

### III.3.2 Test numérique et validation du modèle du champ de phase

Dans cette section nous allons discuter brièvement de la méthode numérique utilisée pour résoudre les équations du modèle, car cela va avoir des conséquences sur les résultats présentés dans la suite. En effet ce modèle de limitation cinétique a des parentés avec des modèles plus classiques de croissance limitée par la diffusion, or ces modèles sont connus pour donner naissance à des instabilités morphologiques. Pour étudier une instabilité morphologique il est nécessaire d'introduire des perturbations, qui en général sont provoquées par les fluctuations thermiques dans les systèmes physiques. Nous n'allons pas modéliser les fluctuations thermiques ici, car elles sont en principe déjà intégrées dans notre modèle thermodynamique local (au moins à petite échelle), mais nous allons introduire un bruit de très faible amplitude pour permettre aux éventuelles instabilités de se manifester. Nous ne pouvons cependant pas choisir arbitrairement l'amplitude du bruit aussi petite que l'on veut car la méthode de discrétisation produit elle-même un bruit de "grille" (bruit résiduel) qui est en général anisotrope, et conduit à des morphologies non physiques. Notre stratégie sera d'imposer un bruit isotrope suffisamment faible pour ne pas changer la nature du problème physique, mais aussi suffisamment fort pour masquer le bruit résiduel de grille.

Considérons les équations d'évolution, de la microstructure et de la densité de défauts topologiques, qui régissent la relaxation du système vers son état d'équilibre :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_1 f_{scale} h(\rho_{topo}(\mathbf{r}, t))} \left( \Gamma \epsilon^2 \Delta \theta - \frac{\partial f_{bulk}(\theta)}{\partial \theta} \right) \quad (\text{III.8})$$

$$\frac{\partial \rho_{topo}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \rho_{topo} \frac{\partial \theta}{\partial t} \frac{\nabla \theta}{\|\nabla \theta\|^2} \right) = 0 \quad (\text{III.9})$$

Pour des raisons de commodité, dans nos simulations numériques nous avons choisi d'implémenter un schéma numérique basé sur la méthode classique des différences finies, notamment la méthode des différences finies explicite à deux dimensions sur un réseau rectangulaire.

Afin de mieux approcher de la solution exacte de ces équations différentielles, il est nécessaire de s'assurer que tous les opérateurs différentiels restent isotropes après discrétisation. La discrétisation de l'opérateur Laplacien  $\Delta$  sur une grille carrée à l'ordre le plus bas (en se limitant seulement aux plus proches voisins) est une approximation d'ordre 2 (terme correctif d'ordre  $O(\Delta_x^2, \Delta_y^2)$ ) qui est intrinsèquement anisotrope et elle doit être évitée le plus possible. Dans nos simulations numériques, la discrétisation aux différences finies en espace de cet opérateur reste d'ordre 2, mais le terme correctif d'ordre  $O(\Delta_x^2, \Delta_y^2)$  est ajusté afin qu'il soit isotrope. Sur la figure III.3 nous avons rapporté un élément de maillage numérique uniforme autour d'un point repéré par  $(i, j)$ , ainsi que les facteurs utilisés dans la version discrétisée de l'opérateur Laplacien isotrope (ces éléments sont pondérés par un facteur de  $1/6\Delta_x\Delta_y$ ). Malgré tout, une anisotropie subsiste si le développement est poussé

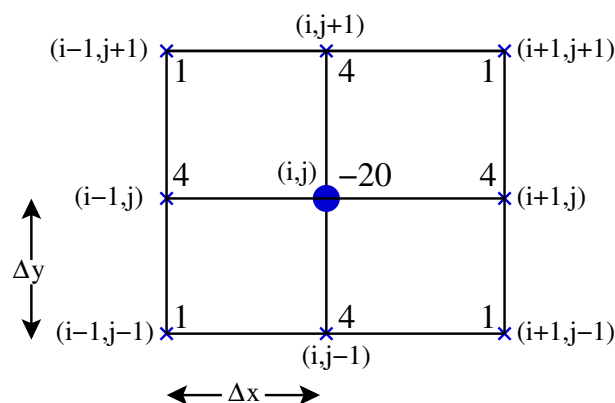


FIGURE III.3 – Représentation schématique d'une grille rectangulaire uniforme qui représente le procédé de discrétisation spatial de l'opérateur Laplacien isotrope  $\Delta$

à l'ordre suivant, et l'on parle alors d'anisotropie résiduelle. Cette anisotropie résiduelle conduit à un bruit numérique de faible amplitude qui peut perturber les résultats. Pour mettre en évidence l'effet du bruit numérique résiduel sur la morphologie cristalline, nous présentons sur la figure III.4 le résultat d'une simulation numérique de croissance d'un germe cristallin isotrope à une température  $T = 283K$ . Il s'agit ici de cristallisation en température et il n'y a donc pas de contrainte appliquée (i.e  $\lambda = 1$ ). Pour cette simulation, la configuration initiale  $\theta(x, y, t = 0)$  correspond à un germe circulaire de rayon  $R$  fixé ici à  $5nm$  :

$$\theta(x, y, t = 0) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh \left( \frac{r(x, y) - R}{2\sqrt{2}\epsilon} \right) \right] \quad \text{et} \quad r(x, y) = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (\text{III.10})$$

Dans ce test, nous avons utilisé la fonction  $h_2(\rho_{topo}(\mathbf{r})) = \exp(\rho_{topo}(\mathbf{r})/\rho_{topo}^\infty)$ , avec  $\rho_{topo}^\infty = 1$  pour relier la densité de défauts topologiques avec la cinétique de croissance. La figure III.4 représente l'évolution de la morphologie cristalline à des intervalles de temps égaux  $100 \tau_1$  (Fig a) ainsi que le champ de densité des contraintes topologiques présentes dans le système à l'instant  $t = 1200 \tau_1$  (Fig b). On remarque le développement d'une instabilité physique qui démarre sur le bruit numérique résiduel puisque les équations d'évolution utilisées dans ce modèle sont totalement déterministes. Nous constatons que le germe ayant une géométrie circulaire au départ évolue vers une structure en branches. La formation de cette structure

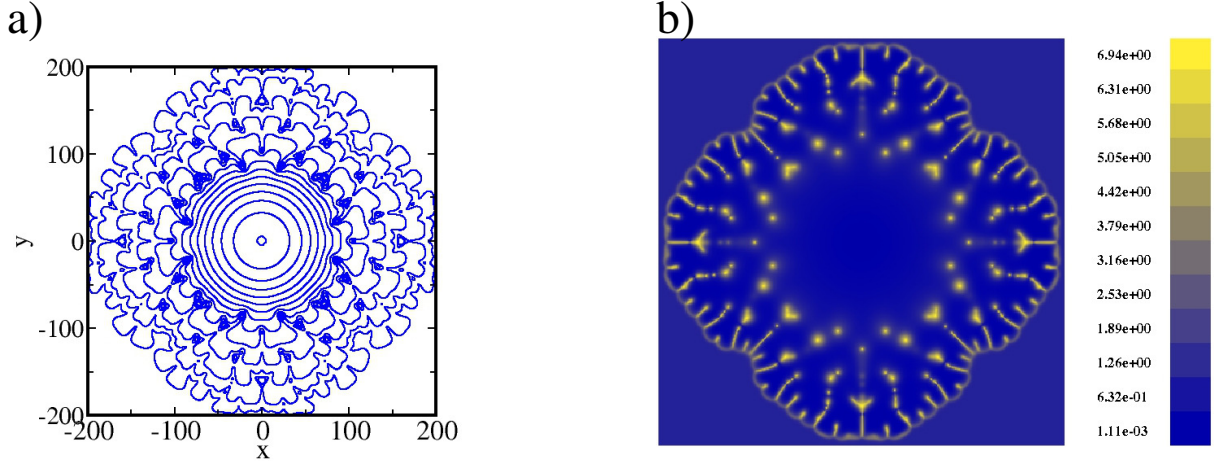


FIGURE III.4 – a) Evolution de la morphologie cristalline d'un germe isotrope (initialement le germe à une forme circulaire d'un rayon 5 nm) pour différents temps de simulation, avec un pas de 100  $\tau_1$ , b) Champ de la densité de défauts topologiques dans le système à l'instant  $t = 1200 \tau_1$

est la conséquence de l'expulsion des défauts topologiques et l'accumulation de ces derniers dans la région interfaciale durant la croissance. Cela conduit à la formation de points de blocage localisés (voir figure III.4 (b)) avec pour conséquence la formation de branches qui croissent dans les régions de faible concentration en densité de défauts topologiques. L'instabilité qui donne lieu à cette structure se manifeste à des temps de simulation longs car le bruit résiduel est de très faible amplitude dans notre schéma numérique. En effet, il faut attendre quasiment 500  $\tau_1$  pour que l'instabilité se développe.

Cette simulation nous a donc permis de repérer l'existence d'une instabilité physique due à l'excès de contraintes topologiques dans la région interfaciale révélé par l'anisotropie résiduelle de la grille de simulation. Cependant, la géométrie finale ne reflète pas la physique du système. Afin de masquer cette anisotropie résiduelle, nous avons ajouté à l'équation d'évolution de la microstructure un terme qui représente un bruit numérique isotrope d'amplitude plus grande que celle due aux opérateurs différentiels. L'équation d'évolution d'Allen-Cahn (III.8) se réécrit :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_1 f_{scale} h(\rho_{topo}(\mathbf{r}, t))} \left( \Gamma \epsilon^2 \Delta \theta - \frac{\partial f_{bulk}(\theta)}{\partial \theta} \right) + \zeta(\mathbf{r}, t) \quad (\text{III.11})$$

Où  $\zeta(\mathbf{r}, t)$  est le terme qui représente le bruit dans l'équation d'évolution de la microstructure (III.11), défini par :

$$\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \zeta(\mathbf{r}, t) \zeta(\mathbf{r}', t') \rangle = A^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (\text{III.12})$$

Avec  $A$  un préfacteur qui représente l'amplitude du bruit et dépend de sa nature. En effet, lorsqu'on veut étudier l'impact des fluctuations thermiques sur la réalisation d'une configuration donnée, le choix naturel s'oriente vers un bruit blanc gaussien avec une amplitude reliée à la température et au coefficient de mobilité de l'équation d'Allen-Cahn à l'aide du théorème de fluctuation-dissipation :  $A^2 = 2k_b T / \tau_1 f_{scale}$ . Dans ce cas, la probabilité de trouver une configuration  $\theta(\mathbf{r}, t)$  suit la loi de Boltzmann  $\propto \exp(-F[\theta]/k_b T)$ , où  $F[\theta]$  est la fonctionnelle d'énergie libre, considérée alors comme un Hamiltonien. L'utilisation de ce type de bruit peut générer une nucléation qui ne fait pas l'objet de cette étude. Cependant, à ce stade, nous souhaitons seulement masquer l'anisotropie résiduelle générée par

les opérateurs différentiels à l'aide d'un bruit correctif isotrope dont l'amplitude est plus grande que celle du bruit résiduel de la grille numérique. Nous introduisons donc une variable aléatoire dans l'équation d'évolution pour caractériser le bruit correctif isotrope  $\bar{\zeta}(t)$ . L'équation d'évolution du champ de phase  $\theta(\mathbf{r}, t)$  que nous utiliserons dans nos simulation s'écrit alors :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_1 f_{scale} h(\rho_{topo}(\mathbf{r}, t))} \left( \Gamma \epsilon^2 \Delta \theta - \frac{\partial f_{bulk}(\theta)}{\partial \theta} \right) + \bar{\zeta}(t) \quad (\text{III.13})$$

La version discrétisée en temps de cette dernière équation (III.13) s'écrit :

$$\theta(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \theta(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{\tau_1 f_{scale} h(\rho_{topo}(\mathbf{r}, t))} \left( \Gamma \epsilon^2 \Delta \theta - \frac{\partial f_{bulk}(\theta)}{\partial \theta} \right)^t \Delta t + \bar{\zeta}(t) \sqrt{\Delta t} \quad (\text{III.14})$$

Le bruit correctif  $\bar{\zeta}(t) = A \bar{\eta}(t)$  est généré par un générateur gaussien  $\bar{\eta}(t)$  qui varie continument entre les deux valeurs 0 et 1. L'amplitude de bruit  $A$  est ajustée de manière à rester faible pour ne pas perturber la relaxation du champ de phase mais assez grande pour éliminer l'anisotropie résiduelle de la grille de simulation. Nous avons fixé la valeur de cet amplitude  $A$  à  $447 \times 10^{-7}$ . A titre de comparaison, pour les fluctuations thermiques à une température  $T = 283K$ , l'amplitude de bruit thermique est évaluée à  $1127.32 \times 10^{-3}$ .

Examinons maintenant les résultats des simulations numériques de la croissance en température ( $\lambda = 1$ ), respectivement sans et avec le bruit correctif isotrope. La figure III.5 représente l'évolution de la microstructure à des intervalles de temps égaux  $100 \tau_1$  pour les deux cas a) sans le bruit correctif et b) avec le bruit correctif. Tout d'abord, concernant

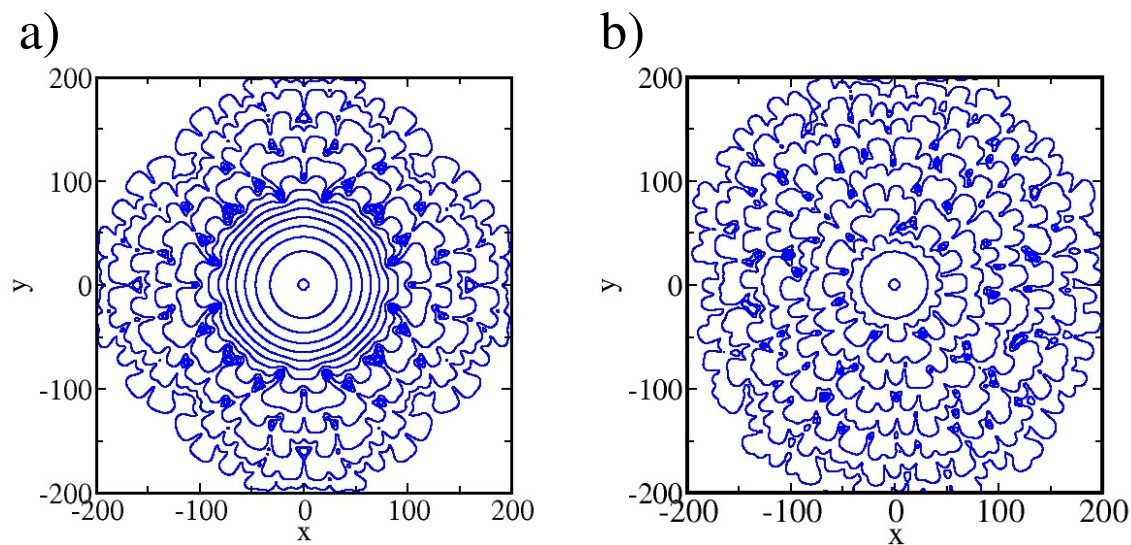


FIGURE III.5 – Evolution de la morphologie cristalline d'un germe isotrope (initialement le germe à une forme circulaire de rayon  $5 \text{ nm}$ ) pour différents temps de simulation : chaque  $100 \tau_1$ , pour les deux cas a) sans l'ajout d'un bruit b) avec l'ajout d'un bruit correctif isotrope

la forme de croissance, la structure en branches reste similaire lorsqu'on rajoute le bruit correctif. Cela est prévisible car l'instabilité physique due aux hétérogénéités dynamiques est toujours présente dans le système. On remarque aussi que l'instabilité se manifeste dès les premiers instants de croissance dans le cas du bruit correctif car l'amplitude de ce dernier

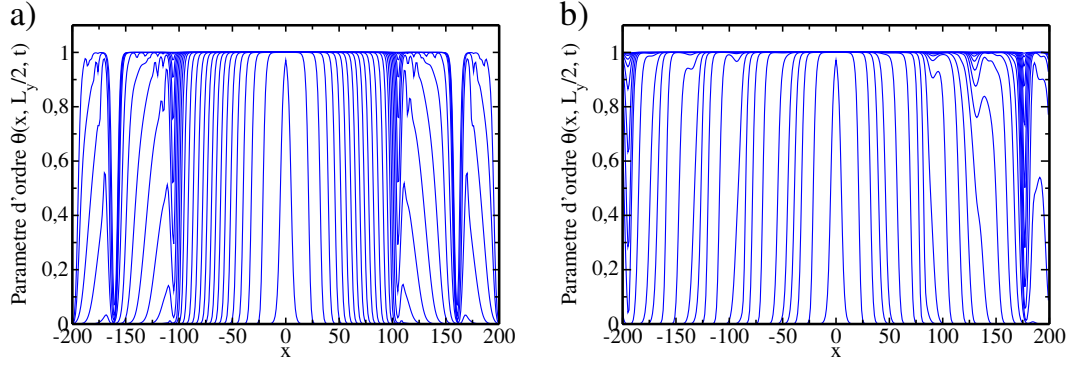


FIGURE III.6 – Profils du champ de phase en fonction de la distance au centre du germe cristallin selon la direction  $x$  à différents temps de simulation avec un intervalle de  $50 \tau_1$  pour les deux cas : a) bruit résiduel b) bruit correctif isotrope

est plus grande que le bruit résiduel de grille. La différence la plus notable est la symétrie de la forme dans le cas du bruit résiduel, ce dernier n'est en effet pas aléatoire et possède la symétrie de la grille. Pour analyser les microstructures obtenues par les simulations dans les deux cas, nous rapportons sur la figure III.6 l'évolution de l'interface durant la croissance selon la direction  $x$  pour différents temps de simulation (le profil du champ de phase  $\theta$  est obtenu sur une coupe de la boîte de simulation en  $y = 0$  selon la direction  $x$ ). Les profils de l'interface diffuse obtenus confirment que la structure en branches observée dans le cas du bruit résiduel est symétrique. Contrairement au cas du bruit correctif isotrope où la structure en branches n'est pas symétrique.

### III.3.3 Croissance d'un germe cristallin isotrope isolé

Nous allons maintenant discuter les résultats donnés par le modèle "cinétique". Nous allons en particulier voir s'il est capable de limiter la croissance de cristallites. Considérons tout d'abord la cristallisation en température qui correspond à  $\lambda = 1$  (pas de déformation appliquée). La température  $T$  est fixée à  $283 \text{ K}$ . Le nombre de monomères entre deux noeuds de réticulation est fixé à 95, les autres paramètres du modèle sont présentés dans le tableau II.1 (voir chapitre II). Nous prendrons pour commencer une forme exponentielle  $h = h_2 = \exp(\rho_{topo})$  pour le couplage entre le champ de phase et la densité des contraintes topologiques. Dans cette expression, la densité des contraintes topologiques à l'infini  $\rho_{topo}^\infty$  est absorbée dans une redéfinition de  $\rho_{topo}(\mathbf{r})$  ce qui revient à poser  $\rho_{topo}^\infty = 1$ . La morphologie cristalline résultant de la croissance d'un germe, initialement de forme circulaire avec des propriétés interfaciales isotropes est représentée sur la figure III.7. La structure obtenue est une structure globalement en branches. Nous pouvons remarquer que la densité de contraintes topologiques augmente au voisinage de l'interface amorphe-cristal, conformément au modèle souhaité, et prend des valeurs très faibles à l'intérieur du cristal. L'équation de transport (III.9) fait donc bien le travail d'expulser les contraintes topologiques des cristallites et de les rassembler dans la région interfaciale. Comme le temps de relaxation dépend de la densité locale des contraintes topologiques d'une manière exponentielle, la croissance devient de plus en plus lente dans les régions où leur concentration est forte. Une instabilité structurale se développe alors dès que la densité locale des contraintes topologiques devient trop importante. En effet, si une accumulation de contraintes topologiques se forme à un endroit de l'espace devant le front de croissance, le système a tout intérêt à contourner cette région pour permettre à la croissance de se poursuivre. Une modulation de la répartition des contraintes topologiques autour de la cristallite, comme celle

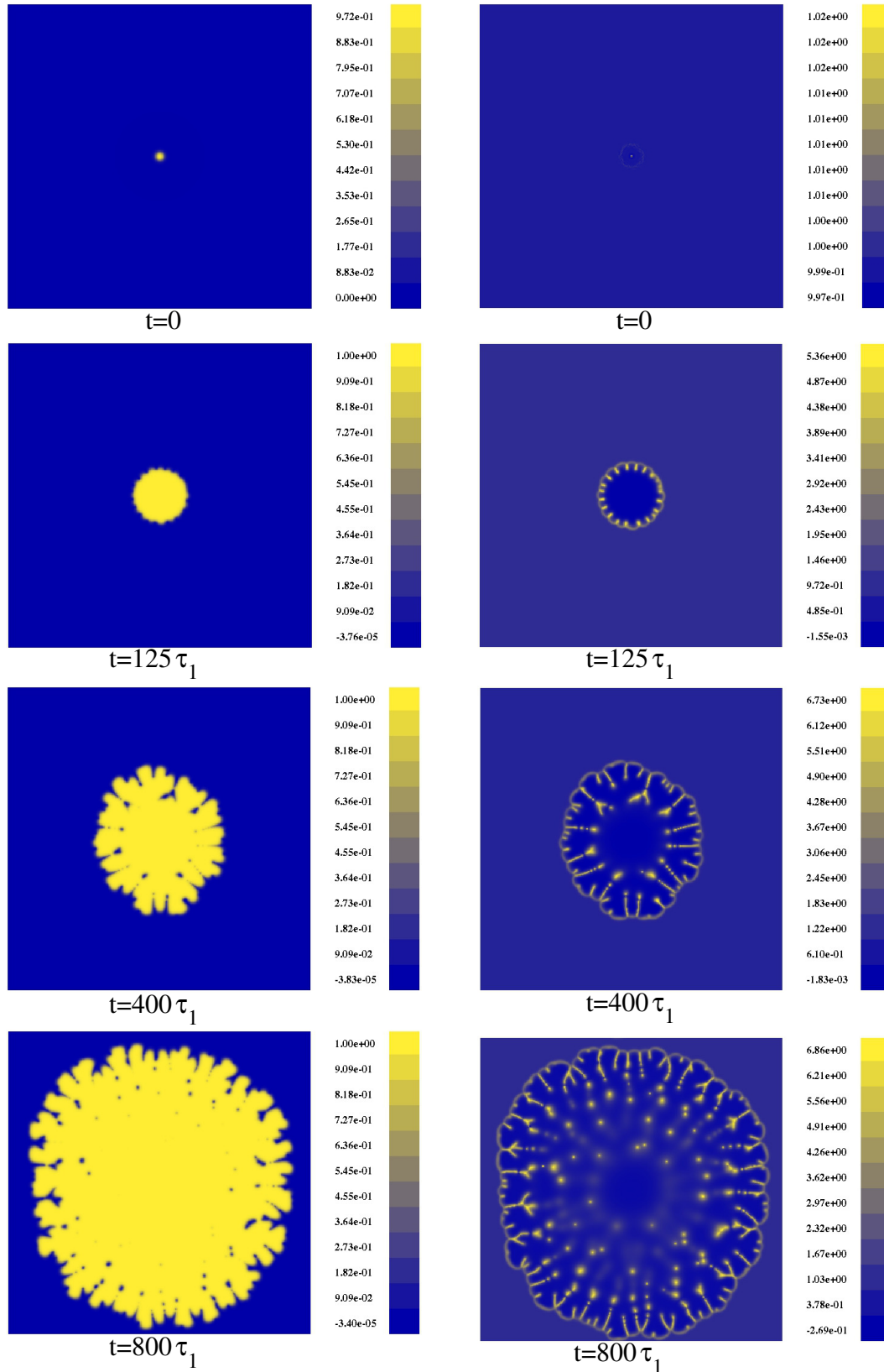


FIGURE III.7 – Evolution temporelle de la forme du germe durant la croissance, initialement de forme circulaire de rayon de 5 nm. Champ de phase  $\theta(\mathbf{r}, t)$  (série de figures à gauche), champ des défauts topologiques  $\rho_{topo}(\mathbf{r}, t)$  (série de figures à droite)

observée sur la figure III.7 à l'instant  $t = 125 \tau_1$  produit donc des points de blocage que la croissance cristalline va contourner. On observe alors la formation de doigts qui rejettent les impuretés sur les cotés et peuvent donc croître pendant un certain temps dans la direction radiale. Mais la pointe du doigt finit elle-même par accumuler des contraintes topologiques juste devant elle et doit se couper en deux pour contourner le nouveau point de blocage. Il y a donc formation de structures en branches ramifiées, comme on le voit sur la figure III.7.

### III.3.3.1 Cinétique de la croissance

Pour évaluer la cinétique de croissance en présence des défauts topologiques dans le système, nous avons reporté sur la figure III.8 l'évolution temporelle de la cristallinité (moyenne sur l'espace du champ de phase, calculée sur tous les points de la boîte de simulation), qui représente la fraction de surface occupée par le cristal dans notre boîte de simulation. Tout d'abord, nous constatons que le taux de cristallinité augmente avec le

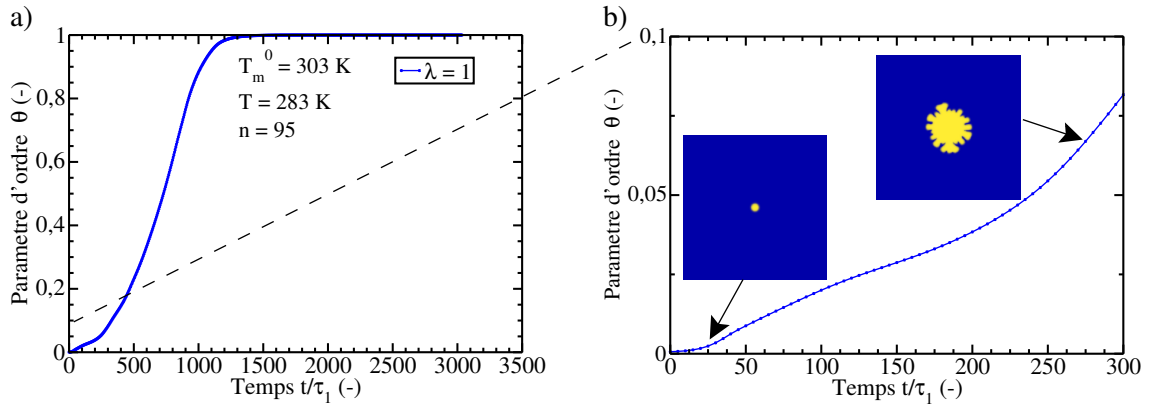


FIGURE III.8 – Evolution du champ de phase  $\theta(t)$

temps jusqu'au stade où le germe cristallin occupe tout l'espace disponible. Nous pouvons distinguer la présence de deux régimes de croissance avec des comportements cinétiques différents. Dès les premiers instants de la croissance ( $t \leq 25 \tau_1$ ), les interfaces relaxent puisque le profil initial de l'interface choisi pour générer les germes dans nos simulations ne correspond pas exactement au profil d'équilibre du champ de phase. Le deuxième régime ( $25 \tau_1 \leq t \leq 150 \tau_1$ ) se caractérise par deux comportements : une augmentation de la cristallinité, qui marque le début de la croissance, suivie par un ralentissement. Initialement rapide, la cinétique de croissance devient en effet lente à cause des contraintes topologiques qui s'accumulent devant le front de croissance. Nous pouvons voir sur la figure III.7 qu'une modulation de la forme apparaît dès  $t = 125 \tau_1$ . L'apparition de cette modulation ne donne cependant pas de signature visible sur la cinétique de croissance ; ce n'est qu'à partir de  $t = 150 \tau_1$  que l'on voit la courbe s'infléchir vers le haut (Figure III.8). Le régime suivant ( $150 \tau_1 \leq t \leq 800 \tau_1$ ) correspond à la formation de structures en branches ; la cinétique est alors rapide : une fois que le système a trouvé une façon de contourner les points de blocage il peut croître efficacement. Pour  $t \geq 800 \tau_1$  la cristallite atteint les bords de la grille de simulation (voir la dernière image de la figure III.7) et la cinétique ralenti de nouveau. Finalement, la croissance cristalline se poursuit jusqu'à ce que la phase cristalline remplisse toute la boîte. Ce n'est pas surprenant car nous n'avons modifié que la cinétique, et l'état final du système reste le même qu'au chapitre II. Néanmoins, les structures obtenues pendant la croissance sont intéressantes ; nous allons donc étudier

l'influence du choix de la fonction  $h$  sur la morphologie des cristallites et sur leur cinétique de croissance.

### III.3.3.2 Evolution de la microstructure

Le choix de la fonction  $h(\rho_{topo})$  qui permet de relier le temps de relaxation du champ de phase à la densité des défauts topologiques est un élément crucial de ce modèle. Nous

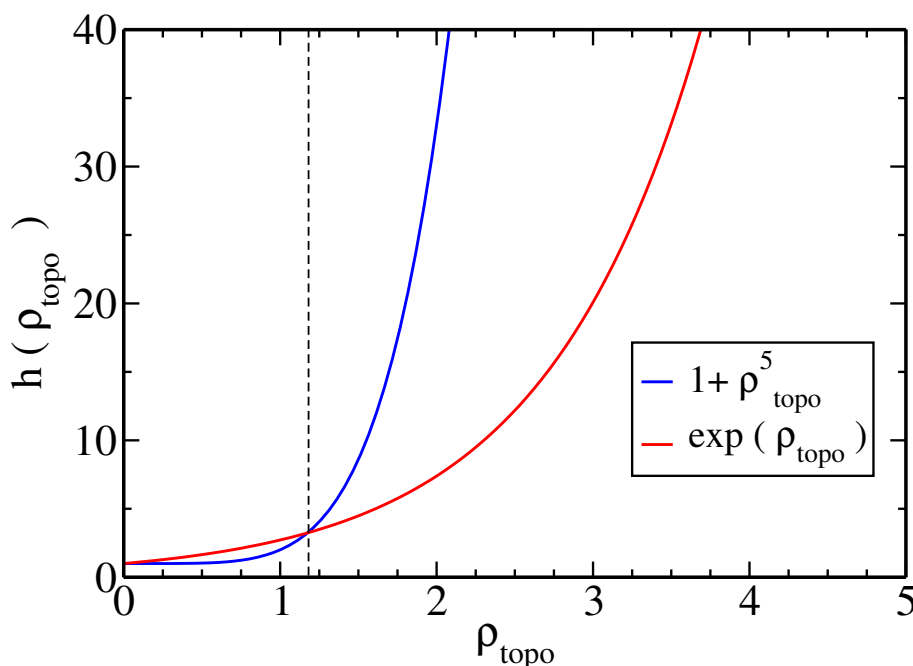


FIGURE III.9 – Evolution des fonctions  $h_1$  (courbe bleu) et  $h_2$  (courbe rouge) choisies dans cette étude

présenterons ici les résultats obtenus pour deux fonctions, l'une exponentielle  $h_2(\rho_{topo}) = \exp(\rho_{topo}(\mathbf{r}))$  et l'autre polynômiale  $h_1(\rho_{topo}) = 1 + (\rho_{topo}(\mathbf{r}))^5$ . La variation de ces deux fonctions est indiquée sur la figure III.9. L'objectif étant de stopper la croissance via la présence des contraintes topologiques dans le système, nous avons choisi des fonctions qui varient très rapidement avec  $\rho_{topo}$ . Comme ces fonctions sont croissantes, plus la densité des contraintes topologiques est grande plus le temps de relaxation des interfaces devient élevé. Nous voyons sur la figure III.9 que c'est la fonction polynômiale qui devrait ralentir le plus la croissance. Les structures qui se forment durant la croissance sont présentées sur la figure III.10, elles possèdent des branches comme observé précédemment, mais nous voyons que cette structure en branches est plus développée dans le cas d'une fonction polynômiale que dans le cas d'une fonction exponentielle. Cela vient d'une croissance effectivement plus lente pour la fonction polynômiale (figure III.10 b)). En effet, les contours tracés avec le même intervalle de temps sur les deux images sont plus beaucoup plus resserrés sur la figure de droite indiquant ainsi une croissance plus lente. Concernant la formation des branches, dans les deux cas, les branches primaires se développent sur le front de croissance à partir d'une modulation initiale qui est amplifiée. L'instabilité qui donne naissance aux branches se développe avec une cinétique à peu près équivalente dans les deux cas, nous voyons que les premières branches apparaissent dès le troisième contour (en partant du centre) sur les deux images. Concernant la formation des branches secondaires, nous pouvons voir sur la figure de droite (fonction polynômiale) que des points de blocage se forment à la pointe des branches primaires, ce qui conduit à une division de la branche primaire en deux branches

secondaires qui contournent le point de blocage. Ce processus se produit également pour la fonction exponentielle (figure de gauche), mais est un peu moins visible car les points de blocage dans ce cas sont moins nombreux et moins efficaces. Une conséquence de cette moindre efficacité est que les branches sont plus larges et peuvent même fusionner latéralement avec leurs voisines, ce qui donne une structure en branches beaucoup moins marquée que pour la fonction polynomiale.

Analysons maintenant la cinétique globale, en traçant la cristallinité (valeur moyenne

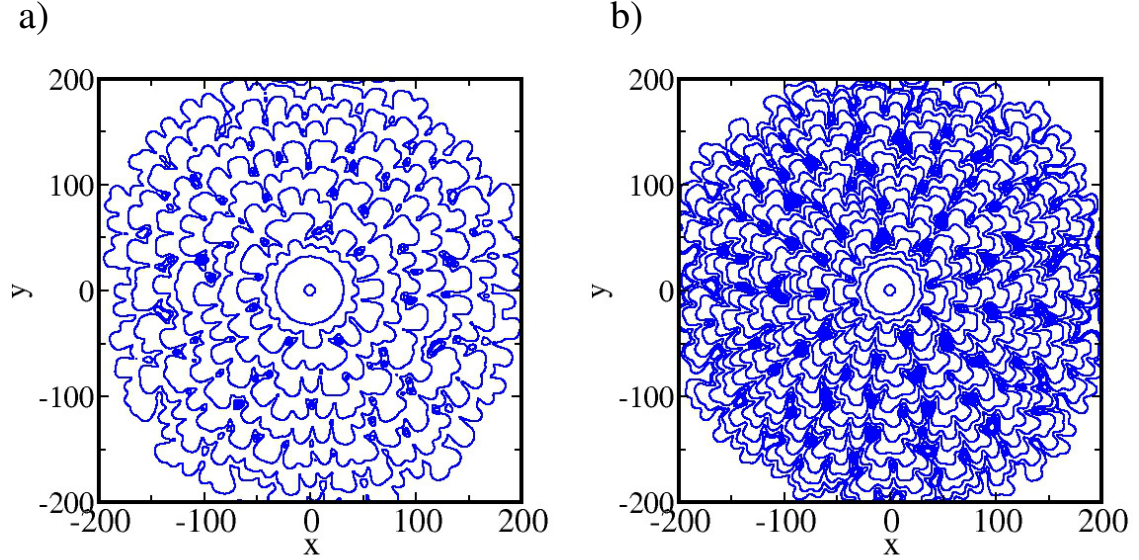


FIGURE III.10 – Evolution de la morphologie cristalline d'un germe isotrope pour différents temps de simulation : chaque 100  $\tau_1$ , pour deux formulations du temps de relaxation du champ de phase en fonction de la densité des défauts topologiques a)  $h(\rho_{topo}) = \exp(\rho_{topo}(\mathbf{r}))$  et b)  $h(\rho_{topo}) = 1 + (\rho_{topo}(\mathbf{r}))^5$

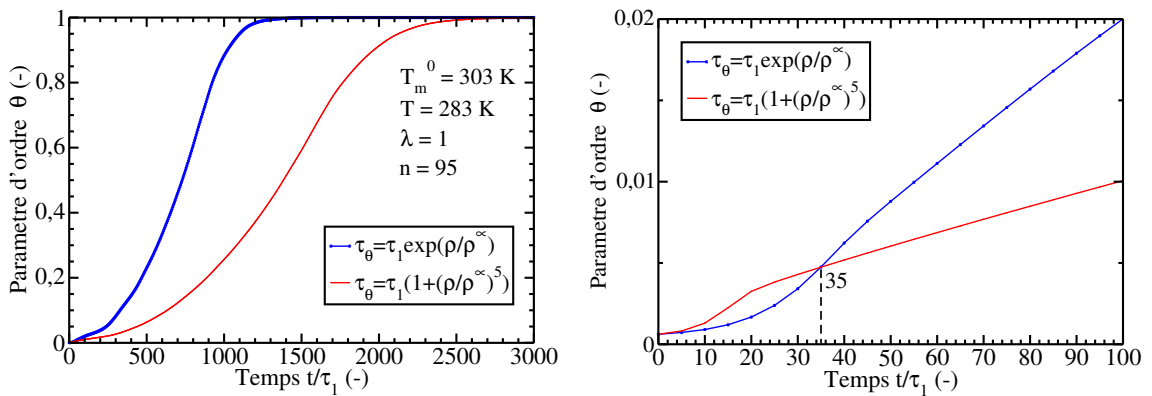


FIGURE III.11 – Evolution du champ de phase  $\theta(t)$

de  $\theta$ ) en fonction du temps (figure III.11). Dans les premiers instants de la croissance ( $0 \leq t \leq 5 \tau_1$ ) l'évolution est identique car on part de la même configuration dans les deux cas et dans cet intervalle de temps seuls les profils d'interface ont le temps de relaxer. La croissance démarre réellement à  $t \geq 5 \tau_1$  ; elle très différentes quand on compare les deux

cas et c'est la fonction polynomiale qui donne la croissance la plus rapide. Pour comprendre cela, il est intéressant de noter sur la figure III.9, à ces temps très courts, que la fonction polynomiale est en dessous de la fonction exponentielle pour les faibles valeurs de  $\rho_{topo}$ . Au début de la croissance les interfaces commencent juste à accumuler les contraintes topologiques, et la fonction polynomiale est donc celle qui donne le ralentissement le plus faible. Dès que les contraintes topologiques deviennent suffisamment élevées au voisinage de l'interface la situation s'inverse et on observe un ralentissement très fort pour le cas polynomial. Les deux courbes de cristallinité se croisent à  $t$  de l'ordre de  $35 \tau_1$  ce qui reste dans le domaine des temps très courts (ce croisement est invisible sur la figure de gauche qui donne la croissance aux temps longs).

Même si dans les détails on peut observer quelques différences quantitatives entre les deux formulations, la physique reste la même : une instabilité se développe avec la formation de branches primaires qui se dédoublent à leurs pointes. Nous allons donc choisir l'une des deux fonctions pour poursuivre l'étude, et c'est en pratique la fonction exponentielle que nous avons choisie pour rester en cohérence avec notre approche de champ de phase : l'épaisseur des structures formées (les branches) doit rester plus grande que l'épaisseur des interfaces ce qui n'est pas garanti par la fonction polynomiale, en particulier lorsque l'on applique une déformation.

### III.3.4 Croissance cristalline sous déformation

Afin d'étudier l'effet d'une sollicitation mécanique sur le mécanisme de croissance cristalline, nous avons effectué des simulations numériques correspondant à un essai de traction statique sur un système composé de deux phases amorphe et cristalline (le maintien de la déformation aux bords de la grille de simulation est selon la direction  $x$ ). Dans nos simulations, nous considérons que le germe est nucléé après l'application de la déformation. Pour toutes nos simulations, nous avons fixé le rayon de ce germe à  $9 \text{ nm}$  et la température de fusion des cristallites au repos à  $T_m^0$ . Dans ce paragraphe, nous utilisons la forme exponentielle pour la fonction  $h$ . L'évolution de la microstructure durant la croissance d'un

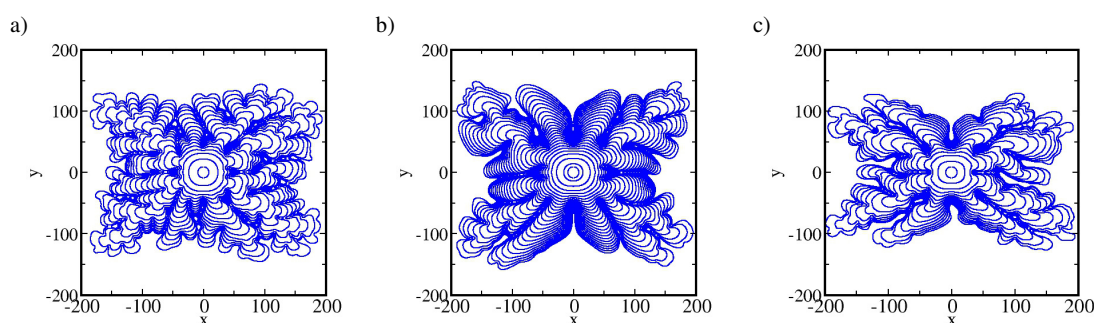


FIGURE III.12 – Evolution de la morphologie cristalline d'un germe isotrope en fonction du temps de simulation (chaque configuration est évaluée à  $50 \tau_1$ ), pour trois valeurs différentes de températures et du taux d'élongation, a)  $T = 298K$ ,  $\lambda = 4$  b)  $T = 303K$ ,  $\lambda = 4$  et c)  $T = 308K$ ,  $\lambda = 5$

germe cristallin est représentée sur la figure III.12 en fonction de la température et du taux d'élongation. Notons ici que dans ce calcul la tension de surface du champ de phase est isotrope et que l'anisotropie globale de la forme que l'on peut voir sur les images de la figure III.12 provient donc de la déformation appliquée. Comme dans le cas de la cristallisation en température, des structures en branches se forment durant la croissance sous contrainte, du

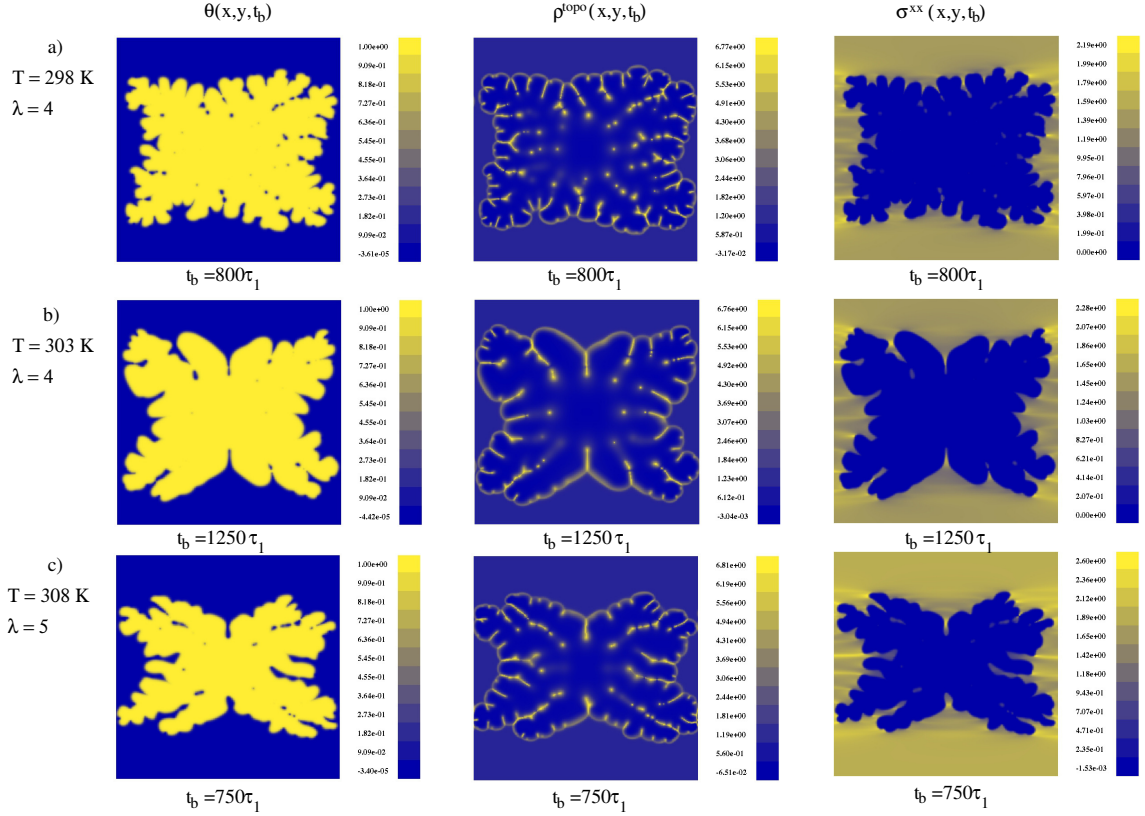


FIGURE III.13 – Configurations locales du champ de phase  $\theta(\mathbf{r}, t_b)$ , de la densité de défauts topologiques  $\rho(\mathbf{r}, t_b)$  et de la contrainte  $\sigma^{xx}(\mathbf{r}, t_b)$  selon la direction  $xx$ . Ces configurations correspondent à trois cas, a)  $T = 298\text{ K}$ ,  $\lambda = 4$  b)  $T = 303\text{ K}$ ,  $\lambda = 4$  et c)  $T = 308\text{ K}$ ,  $\lambda = 5$ . Le temps  $t_b$  correspondant est indiqué en bas de chaque configuration.

fait de l'accumulation des défauts topologiques à l'interface. Cependant, d'après les images de la figure III.12, la présence de la déformation tend à favoriser les branches qui sont orientées suivant les diagonales. Comme on le voit également sur cette figure, l'évolution de la structure en branches est sensible à la variation de la température et à la variation de l'élongation. Plus la température est basse, plus la phase cristalline est stable et va croître rapidement. De même, pour le taux d'élongation, plus  $\lambda$  est grand et plus la phase cristalline est favorisée, avec pour conséquence une cinétique plus rapide. Or nous avons vu dans la partie précédente qu'une cinétique rapide conduit à une structure possédant de nombreux branchements, avec des branches fines. C'est ce que nous pouvons observer sur la figure III.12 : en diminuant la température de  $303\text{ K}$  à  $298\text{ K}$  (image b) vers image a)) l'épaisseur des branches décroît et le nombre de branchements augmente significativement. De même lorsqu'on augmente  $\lambda$  de 4 à 5 (image b) à image c)) on observe le même type de comportement, même si pour l'image c) nous avons dû augmenter la température à  $308\text{ K}$  pour permettre au germe de croître. Pour confirmer que la vitesse de croissance est effectivement plus grande dans les cas a) et c) que dans le cas b) il suffit de voir que le nombre de contours avant l'apparition de l'instabilité est plus grand dans le cas b) que dans les deux autres cas : la cinétique est donc plus lente pour le cas b) (les contours des trois cas a) b) et c) ont été choisis isochrones). Nous pouvons aisément comprendre pourquoi une augmentation d'élongation a plus d'effet qu'une diminution de la température. Cela provient de la non-linéarité de l'élasticité pour des déformations aussi élevées, alors que la température joue linéairement dans ce modèle.

Concernant les aspects mécanique, nous avons tracé sur la figure III.13 la configuration finale de la cristallite, c'est à dire avant qu'elle ne touche les bords, la configuration des contraintes topologiques et la composante  $\sigma_{xx}$  du tenseur des contraintes ( $x$  est la direction de traction) pour les trois cas a) b) et c). Nous pouvons remarquer qu'à l'intérieur du cristal la contrainte est nulle mais qu'elle augmente à l'interface et dans la phase amorphe : durant la croissance le germe relaxe en effet la contrainte dans la phase amorphe et l'énergie de déformation est par conséquent totalement stockée dans cette phase. Au dessus et en dessous de la cristallite, les contraintes élastiques restent modérées alors que dans la direction de traction elles atteignent des valeurs relativement grandes. De manière intéressante, les maxima de contrainte se trouvent entre la cristallite et les bords de la boîte, et ils sont localisés suivant des lignes qui sont liées à la structure en branches. C'est un point qu'il faudrait étudier plus en détails : cela suggère en effet que la structure est capable de localiser les contraintes.

Concernant l'évolution temporelle des contraintes, nous avons tracé sur la figure III.14 l'évolution du champ de phase et de la contrainte selon la direction  $x$  à température ambiante et pour différents taux d'élongation. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, le germe cristallin commence à croître pour un taux d'élongation  $\lambda = 4$  à  $T = 303K$  pour  $n = 95$ . Par rapport au modèle de champ de phase présenté dans le deuxième chapitre, la cinétique de croissance est lente si on la compare avec celle présentée sur la figure II.13. Le temps de croissance était en effet inférieur à  $225 \tau_1$  dans le cas le plus lent  $\lambda = 4$  pour le modèle élémentaire, alors que pour le modèle cinétique il dépasse  $1500 \tau_1$  d'après la figure III.14 a). La cinétique est de plus influencée par la présence de l'instabilité structurale due aux hétérogénéités dynamiques (variation spatiale des temps de relaxation dans le système). Comme pour le modèle élémentaire, nous pouvons aussi remarquer sur la figure III.14 b) que la contrainte globale diminue durant la croissance.

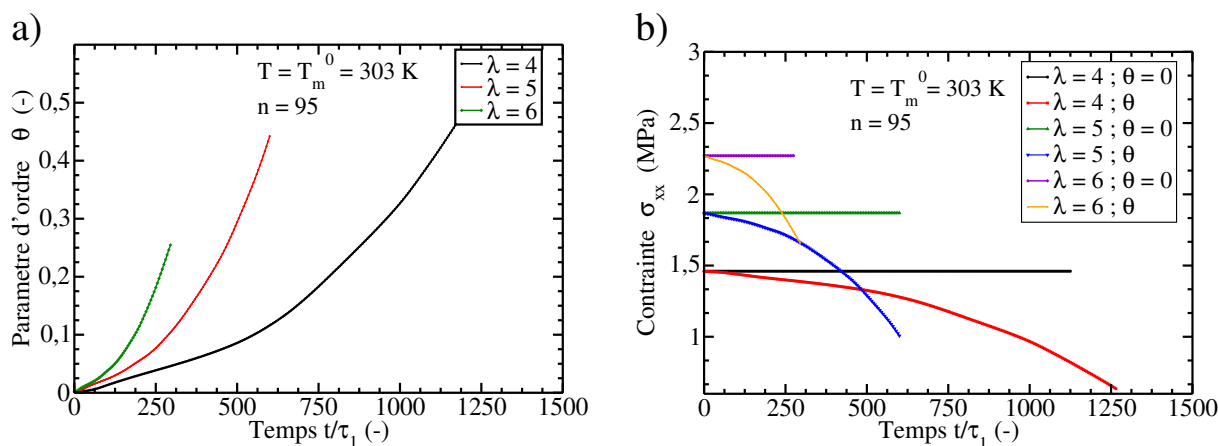


FIGURE III.14 – Evolution du champ de phase  $\theta(t)$  et de la contrainte  $\sigma_{xx}$  dans la direction de traction  $x$  à une température de coexistence  $T = T_m^0 = 303K$  pour un réseau de chaînes macromoléculaires homogène avec  $n = 95$

Afin de mieux caractériser la cinétique de croissance, notamment l'existence d'une vitesse de croissance aux temps longs, nous avons introduit dans cette étude un rayon moyen effectif du cristal en utilisant la formule suivante :

$$R = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad (\text{III.15})$$

Où  $S$  est l'aire totale du germe cristallin dans une boîte de simulation à deux dimensions :  $S = \int d\mathbf{r} \theta(\mathbf{r}, t)$ . L'évolution temporelle du rayon effectif pour différentes températures est

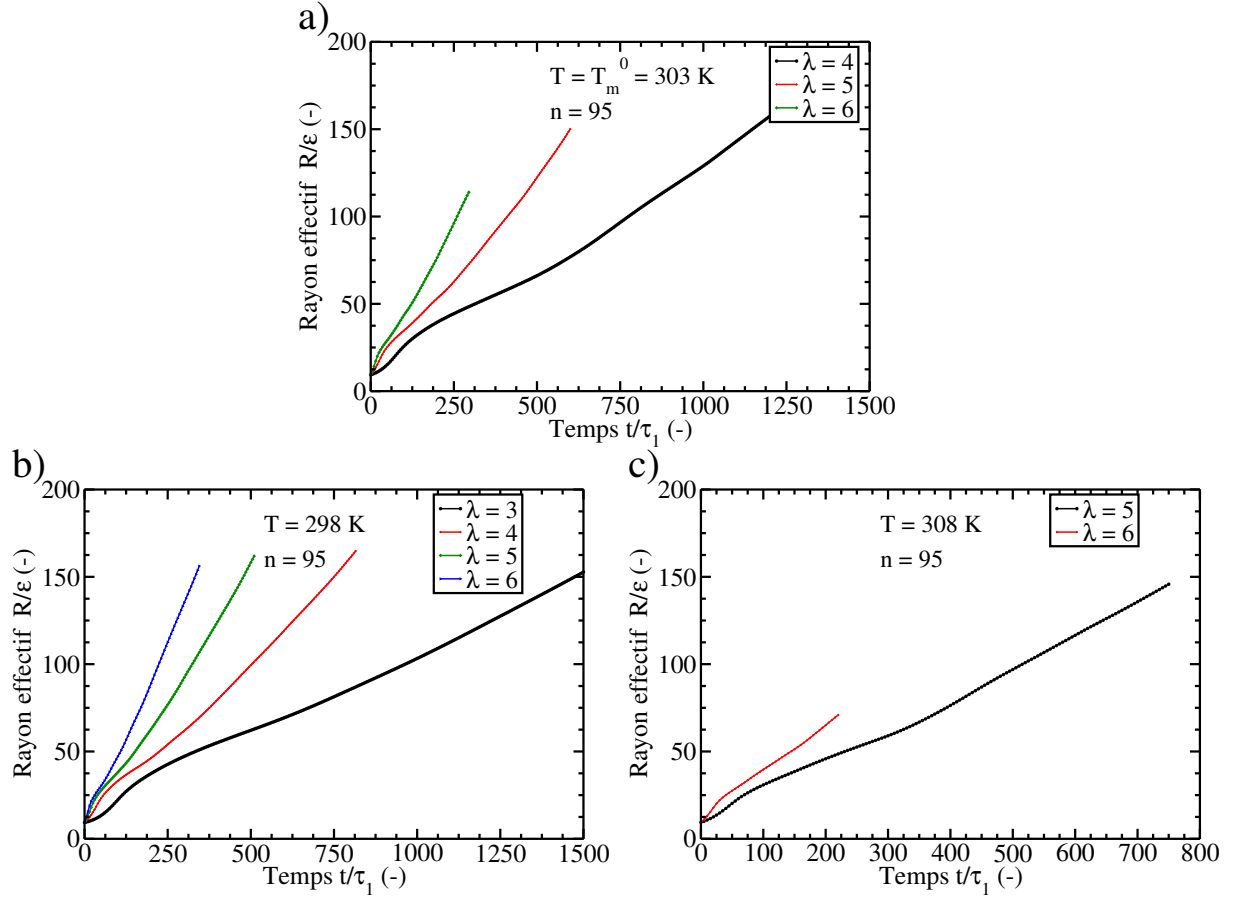


FIGURE III.15 – Evolution temporelle du rayon effectif pour trois valeurs de température 298K, 303K et 308K

représentée sur la figure III.15. Les simulations en champ de phase ont été effectuées pour trois valeurs de températures 298K, 303K et 308K. Nous avons constaté, en comparant les résultats du modèle élémentaire de croissance et du modèle énergétique (sans et avec les contraintes topologiques), que le seuil de déformation nécessaire pour provoquer la cristallisation  $\lambda_c$  est le même pour les trois températures discutées ici. Néanmoins, la cinétique de croissance n'est plus la même puisqu'elle est dépendante de la présence des contraintes topologiques dans le système. Sur la figure III.17, nous remarquons le changement de comportement du germe durant la croissance. En outre, la fonction  $R(t)$  montre une succession de régimes à peu près linéaires, ce qui nous permet donc de considérer que la vitesse de croissance est bien définie ici. Lorsque le germe commence à croître, la vitesse de croissance est très rapide puis elle diminue lorsque les contraintes topologiques s'accumulent (comme nous l'avons déjà discuté). Dès que l'instabilité de forme se manifeste, la vitesse réaugmente et se stabilise à une valeur constante. Cela montre que la formation des branches est un processus de croissance efficace, et que le rejet des contraintes topologiques ne peut arrêter la croissance du germe. Même en prenant des boîtes de simulation plus grandes, l'existence d'une vitesse limite montre que la croissance se poursuivra jusqu'à atteindre les bords. Il n'y a donc pas de cristallite stable avec ce modèle.

### III.3.5 Effet d'anisotropie de tension de surface

Dans les parties précédentes nous avons supposé que la tension de surface du champ de phase était isotrope, et nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'application d'un champ de déformation peut conduire à une anisotropie de forme due à l'élasticité. Cette anisotropie induite par le champ élastique ne doit cependant pas être confondue avec l'anisotropie de tension de surface qui existe dans les cristaux réels. Même en l'absence de déformation appliquée un cristal réel présente des facettes. Nous allons donc maintenant prendre en compte ces effets d'anisotropie intrinsèques à la structure cristalline. Pour cela, nous avons vu au chapitre II qu'il suffit de moduler l'épaisseur de l'interface  $\epsilon$  avec  $\phi$  l'angle entre le vecteur normal à l'interface et la direction de référence l'axe ( $x$ ). Comme la tension de surface est directement proportionnelle à l'épaisseur de l'interface :  $\gamma(\phi) = \epsilon(\phi)\sqrt{2}\Gamma/12$ ; une modulation angulaire de  $\epsilon$  donne une modulation angulaire de  $\gamma$  semblable. La formulation choisie pour  $\epsilon(\phi)$  s'écrit :

$$f_{\epsilon_2}(\phi) = \frac{\epsilon(\phi)}{\epsilon} = \left( 1 + \delta \cos(a(\phi - \phi_0)) + \frac{1}{2}\delta \sin^2(a(\phi - \phi_0)) \right) \quad (\text{III.16})$$

En prenant un mode  $a = 2$ , une amplitude  $\delta = 0.33$  et  $\phi_0 = \pi/2$ , cette formulation permet

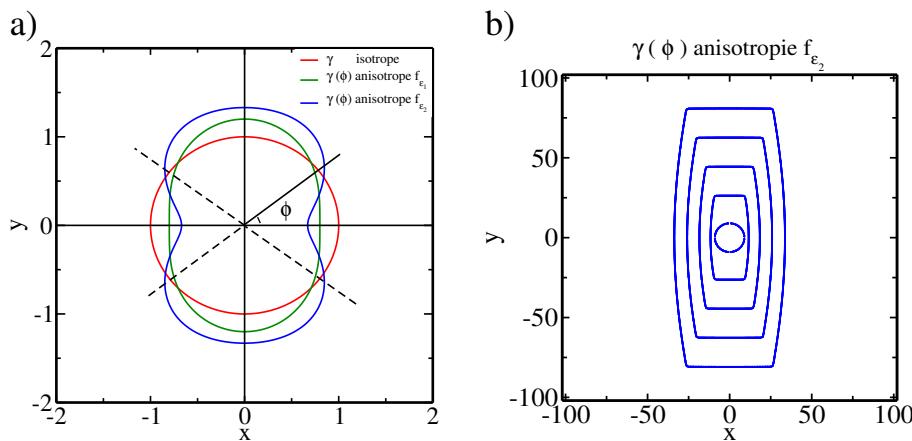


FIGURE III.16 – a) Formes d'équilibres de la cristallite en l'absence de contrainte élastique i.e  $\lambda = 1$  selon la formulation  $f_{\epsilon}$  utilisée pour engendrer l'anisotropie de la tension de surface b) évolution de la morphologie cristalline d'un germe anisotrope (initialement le germe à une forme circulaire d'un rayon de 9 nm) à une température  $T = 293K$  pour différents temps de simulation avec un pas de  $25\tau_1$ .

de former des facettes dans les directions  $x$  et  $y$ . Les formes du germe cristallin à l'état initial en fonction de leurs propriétés de tension de surface sont représentées sur la figure III.16 a). Avec la formulation  $f_{\epsilon_2}$  que nous allons utiliser pour générer une modulation angulaire de la surface du cristal dans nos simulations par champ de phase, la tension de surface est anisotrope et elle est plus grande dans la direction  $y$  que dans la direction  $x$  (voir figure III.16 a)). La forme d'équilibre attendue pour ce type d'anisotropie de tension de surface est en forme de plaquette, avec une épaisseur dans la direction  $y$  plus grande que dans la direction  $x$  (d'après la construction de Wulff [238]). L'évolution de la forme du germe cristallin anisotrope à une température  $T = 293K$  en l'absence de contraintes topologiques et sans déformation appliquée  $\lambda = 1$  est représentée sur la figure III.16 b). Nous pouvons remarquer que la vitesse de croissance est plus grande dans la direction  $y$  que dans la direction  $x$ . Le résultat de cette simulation confirme que la forme d'équilibre de l'interface correspond effectivement à une plaquette (voir figure III.16 b)).

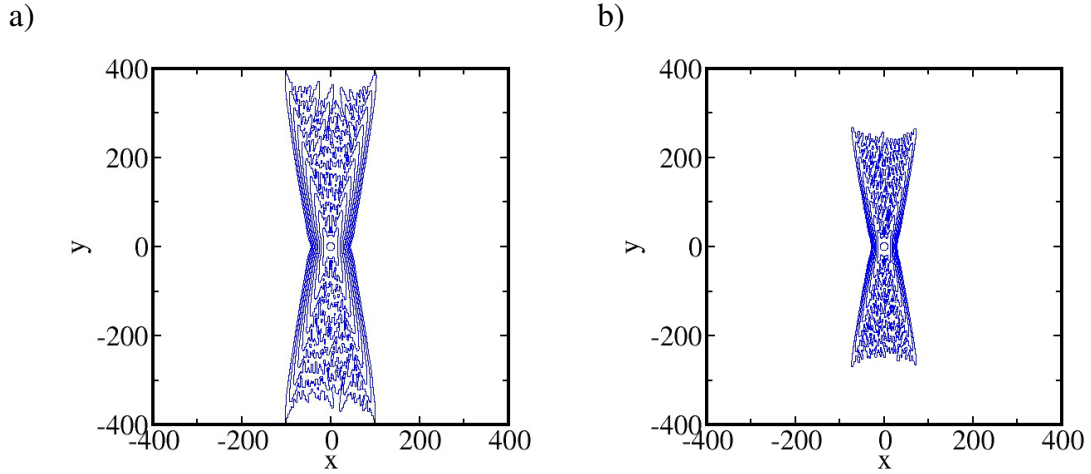


FIGURE III.17 – Evolution de la morphologie d'un germe cristallin isolé au sein de la phase amorphe de forme initialement circulaire à une température  $T = 293K$  pour différents temps de simulation de pas de  $75 \tau_1$ . Comparaison entre les morphologies obtenues pour deux formulations différentes de la fonction  $h(\rho)$ , a)  $h(\rho_{topo}) = \exp(\rho_{topo}(\mathbf{r}))$  et b)  $h(\rho_{topo}) = 1 + (\rho_{topo}(\mathbf{r}))^5$

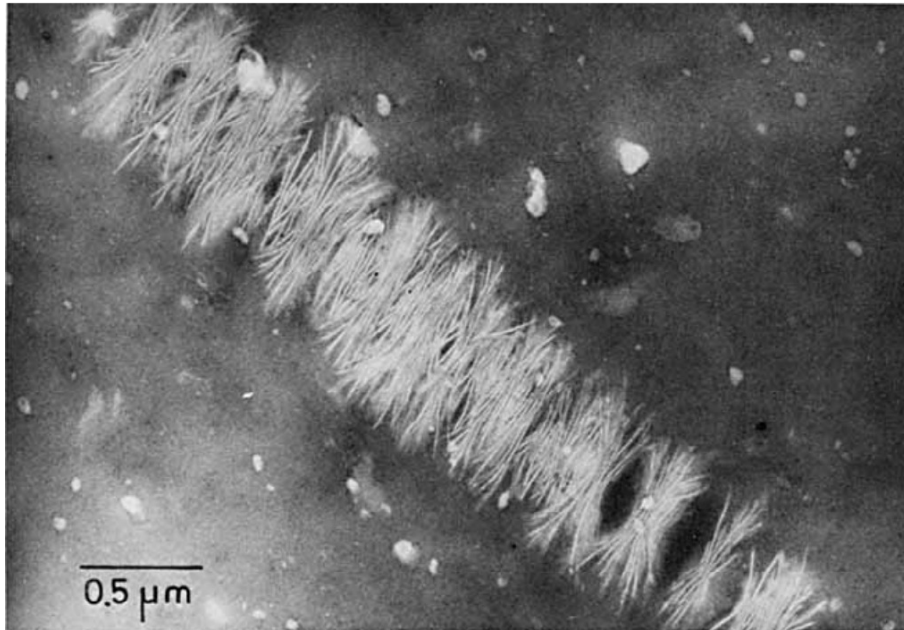


FIGURE III.18 – Morphologie obtenue lors de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel (cis-polyisoprène) à un taux de déformation de 100% [233]. Le caoutchouc naturel est déformé à l'ambiante puis refroidi jusqu'à une température de  $-26^\circ C$  pendant 2hr.

Nous allons maintenant discuter l'effet de l'anisotropie de tension de surface sur la morphologie résultant de l'évolution de la croissance d'un germe anisotrope. Pour comparer la vitesse de croissance et les structures cristallines, nous avons repris la même stratégie que pour le cas isotrope : nous avons comparé les structures obtenues avec les deux fonctions exponentielle  $h_2$  et polynomiale  $h_1$  pour le ralentissement dû aux contraintes

topologiques. Les figures III.17 représentent l'évolution de la microstructure à une température  $T = 293K$  sans sollicitation mécanique (i.e  $\lambda = 1$ ). Nous constatons que la forme finale du cristal est la même pour les deux fonctions, l'impact du choix de la fonction  $h$  est donc beaucoup plus faible ici que dans le cas isotrope. Cependant, comme pour le cas isotrope, la cinétique de croissance est différente : globalement la croissance est plus lente pour le cas polynômial que pour le cas exponentiel, même si aux temps courts c'est l'inverse qui se produit comme cela a déjà été discuté au paragraphe III.3.3.2. Concernant la morphologie, la structure observée est loin de la structure que l'on peut attendre d'après l'anisotropie de tension de surface : elle présente en effet des branchements qui forment une structure en fagots. Les branches principales partent des coins de la cristallite pour former une structure en X, et la croissance se fait principalement dans la direction  $y$  entre les deux branches du X, ce que l'on peut comprendre car la tension de surface est plus grande dans cette direction. On peut être tenté de rapprocher cette structure en fagots de structures similaires observées par Edwards [233] et rappelé dans la figure III.18. Edward interprète ce résultat en partant du mécanisme de nucléation de cristallite ayant une forme lamellaire type- $\alpha$  qui se rassemblent durant le stade de croissance pour former ainsi une structure en branches. Dans notre cas, on observe aussi une structure en X (voir figure III.17) mais cette structure résulte directement d'une instabilité de croissance.

### III.3.6 Conclusion

L'idée de relier le transport des défauts topologiques par l'interface avec la cinétique de croissance est un point crucial dans ce modèle. Le ralentissement induit par l'accumulation des contraintes topologiques aux interfaces fait en effet apparaître des hétérogénéités dynamiques qui sont capable d'engendrer des structures complexes. Ces structures résultent en fait d'une instabilité physique qui ressemble à celle des dendrites dans le sens qu'il y a une compétition entre un effet stabilisant, la tension de surface, et un effet déstabilisant dû au transport des contraintes topologiques. Ceci dit, une analyse plus poussée serait nécessaire pour vraiment comprendre cette instabilité car la dynamique de transport des contraintes topologiques n'est pas diffusive. On observe de plus un mécanisme de formation des branchements qui est très différent de celui des dendrites classiques : les branches primaires se divisent à leur pointe en deux branches secondaires. L'objectif de ce modèle cinétique était de stopper la croissance des cristallites à l'aide des contraintes topologiques qui représentent physiquement les enchevêtrement et/ou les noeuds de réticulation. Nous avons montré via l'évolution de la microstructure que les contraintes topologiques jouent le rôle des points de blocage durant la croissance, mais ne suffisent pas pour arrêter la croissance. En effet, dans tous les cas étudiés le germe finit par envahir tout l'espace disponible. Cet effet est dû à l'existence de l'instabilité morphologique qui permet au germe de contourner les points de blocage, ce qui conduit à une croissance beaucoup plus rapide que ce que l'on souhaitait. Un autre problème lié à ce modèle est que le couplage que l'on impose est purement cinétique, il ne change pas l'équilibre thermodynamique des phases. Ultimement le système atteindra de toute façon son état d'équilibre thermodynamique qui correspond à une phase cristalline homogène, même si la cinétique peut être très lente dans les régions où les contraintes topologiques sont denses. Autrement dit, les points de blocages dont nous avons parlé ne sont pas des points de blocage "absolus" car les temps de relaxation restent finis à ces endroits (même si ils peuvent être très grands). Il est donc nécessaire d'enrichir le modèle en considérant maintenant la possibilité d'un couplage entre les contraintes topologiques et l'énergie libre du système pour modifier localement l'équilibre des phases et arrêter réellement la croissance. C'est l'objectif du modèle "énergétique" que nous présentons dans la partie suivante.

### III.4 Modèle énergétique

Nous avons vu dans la partie précédente que le modèle cinétique ne permet pas d'arrêter la croissance cristalline, même s'il donne naissance à des morphologies intéressantes. L'origine du problème vient du couplage que nous avons choisi, qui suppose que l'accumulation de contraintes topologiques aux interfaces ne fait que ralentir la croissance. En réalité on peut s'attendre également à une modification de l'énergie élastique due à l'excès de contraintes topologiques. C'est cet effet que nous allons modéliser maintenant en repartant du modèle élémentaire présenté au chapitre II.

#### III.4.1 Contribution des contraintes topologiques à l'énergie libre

De même que précédemment, nous allons supposer que les contraintes topologiques sont repoussées dans la phase amorphe lors de la croissance : comme la phase cristalline est supposée parfaite, les contraintes topologiques présentes dans le système sont déplacées par les interfaces avec une vitesse  $\mathbf{V}$ . Comme on peut s'y attendre, le déplacement de ces défauts par l'interface conduit localement à une déformation supplémentaire à celle appliquée au système. Cette déformation est décrite par l'écart à l'équilibre de la position des défauts topologiques dans le système. Nous définissons alors un champ de déformation associé aux contraintes topologiques  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{topo}$  afin d'évaluer leurs contributions élastiques à l'énergie libre totale du système  $F$ . Pour calculer ce champ de déformation nous allons introduire le champ de déplacement associé aux contraintes topologiques  $u^{topo}$ . Lorsque l'interface se déplace,  $u^{topo}$  subit deux modifications, d'une part il est transporté par l'interface à une vitesse  $\mathbf{V}$  et d'autre part sa valeur est changée d'une quantité  $\mathbf{V}dt$  qui prend en compte le déplacement pendant un instant  $dt$  (voir le schéma de la figure III.19).

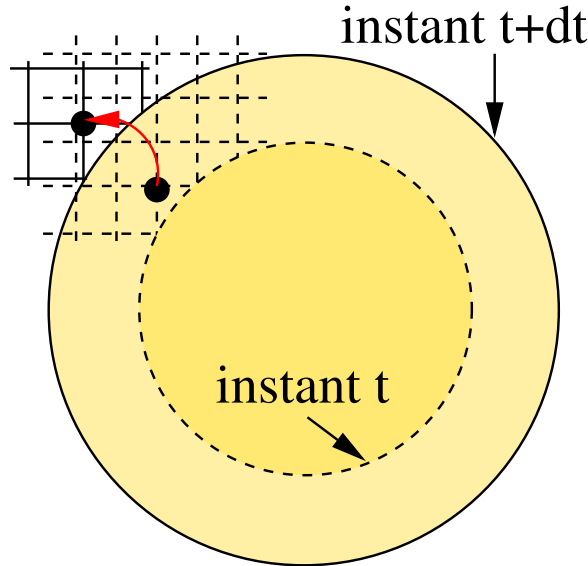


FIGURE III.19 – Représentation schématique des deux champs de déformation : l'un correspond au champ de déformation élastique et l'autre au champ de déformation associé aux contraintes topologiques

Le champ de déplacement des défauts topologiques  $u^{topo}$  a donc pour équation d'évolution :

$$\frac{\partial \mathbf{u}^{topo}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{u}^{topo} = \mathbf{V} \quad (\text{III.17})$$

Comme ces déplacements se font à l'échelle des cristallites, en pratique à l'échelle nanométrique, nous allons utiliser en première approximation le cadre de l'élasticité linéaire pour évaluer l'effet de ces déformations sur la croissance. Nous verrons que cet effet est en fait très fort, même à ce niveau d'approximation. Dans le cadre des petites déformations le tenseur de déformation topologique s'écrit :

$$\varepsilon_{ij}^{topo} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i^{topo}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^{topo}}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III.18})$$

Par hypothèse, la phase cristalline ne contient pas de contrainte topologique, par conséquent cette énergie élastique est totalement stockée dans la phase amorphe, dans la région interfaciale. Supposons maintenant que les constantes élastiques sont linéaires et isotropes, la contribution des défauts topologiques à l'énergie élastique peut être évaluée par la loi de Hooke :

$$f_{topo}(\theta) = g(\theta) \left( \frac{\lambda^*}{2} (\text{Tr} \varepsilon^{topo})^2 + \mu^* \text{Tr} (\varepsilon^{topo})^2 \right) \quad (\text{III.19})$$

Avec  $\lambda^*$  et  $\mu^*$  les deux coefficients de Lamé. Nous pouvons exprimer ces deux coefficients en fonction d'un module de Young  $E^*$  et d'un coefficient de Poissons  $\nu^*$  par :

$$\lambda^* = \frac{E^* \nu^*}{(1 + \nu^*)(1 - 2\nu^*)} \quad \text{et} \quad \mu^* = \frac{E^*}{2(1 + \nu^*)} \quad (\text{III.20})$$

Les deux coefficients de Lamé donnés par l'expression III.20 vérifient la loi de Hooke en 3D qui décrit le comportement mécanique d'un milieu homogène isotrope. En 2D, ces deux coefficients s'expriment ainsi :

$$\lambda^* = \frac{E^* \nu^*}{1 - \nu^{*2}} \quad \text{et} \quad \mu^* = \frac{E^*}{2(1 + \nu^*)} \quad (\text{III.21})$$

### III.4.2 Equations d'évolution du système vers l'équilibre

Dans notre approche, la fonctionnelle d'énergie libre de Gibbs dépend implicitement d'un troisième champ correspondant au champ de déplacement des défauts topologiques dans le système  $\mathbf{u}^{topo}$ . Cette fonctionnelle se réécrit :

$$F[\theta, \mathbf{u}, \mathbf{u}^{topo}] = \int d\mathbf{r} \left\{ \Gamma \left( \frac{\theta^2}{4} (1 - \theta)^2 + \frac{\epsilon^2}{2} \|\nabla \theta\|^2 \right) + \rho g(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{k_b T}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}(\mathbf{r})) \right) - g(\theta) \left( \frac{\lambda^*}{2} (\text{Tr} \underline{\underline{\varepsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 + \mu^* \text{Tr} (\underline{\underline{\varepsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 \right) \right\} \quad (\text{III.22})$$

Avec cette formulation (III.22), une nouvelle contribution à la tension de surface s'ajoute à celle du modèle élémentaire : elle provient de l'élasticité stockée à l'interface par les contraintes topologiques. Les équations cinétiques de relaxation du système vers l'équilibre sous l'effet d'une sollicitation mécanique ou sous l'effet de la température sont quasiment les mêmes que celles présentées dans le deuxième chapitre. Pour réécrire ces équations, nous avons utilisé l'approche cinétique non-conservative d'Allen-Cahn. Comme les deux champs de déformation sont indépendants l'un de l'autre, l'équation de relaxation mécanique reste inchangée. Cependant, la contribution de l'énergie libre dépend explicitement du champ de phase ; nous allons considérer deux cas :

– **Interfaces isotropes :**

En minimisant, encore une fois, la fonctionnelle de l'énergie libre de Gibbs  $F$  à partir de l'équation (III.22), avec  $\epsilon$  une constante, nous obtenons l'équation d'évolution du champ de phase  $\theta(\mathbf{r})$  :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1 f_{scale}} \left\{ \Gamma \left( \epsilon^2 \Delta \theta + \frac{\theta}{4} (1 - \theta)(1 - 2\theta) \right) - \rho g'(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})) \right) + g'(\theta) \left( \frac{\lambda^*}{2} (\text{Tr} \underline{\underline{\epsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 + \mu^* \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 \right) \right\} \quad (\text{III.23})$$

#### – Interfaces anisotropes :

Pour introduire l'anisotropie de la tension de surface, nous avons choisi de suivre la même procédure que celle utilisée dans le deuxième chapitre. Après une minimisation de la fonctionnelle en tenant compte de l'anisotropie à travers l'épaisseur de l'interface  $\epsilon(\phi)$ , nous aboutissons à l'équation d'évolution du champ de phase  $\theta(\mathbf{r})$  suivante :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial t} = \frac{1}{\tau_1 f_{scale}} \left\{ \Gamma \left[ \nabla(\epsilon^2(\phi) \cdot \nabla \theta) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon(\phi) \epsilon'(\phi) \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \epsilon(\phi) \epsilon'(\phi) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \frac{1}{4} \theta (1 - \theta)(1 - 2\theta) \right] - \rho g'(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})) \right) + g'(\theta) \left( \frac{\lambda^*}{2} (\text{Tr} \underline{\underline{\epsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 + \mu^* \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 \right) \right\} \quad (\text{III.24})$$

### III.4.3 Simulation par champ de phase de la croissance cristalline sous contraintes élastiques et topologiques

Nous allons pouvoir maintenant évaluer la robustesse du modèle du champ de phase que nous avons développé dans la section précédente. Dans les deux cas d'interfaces, isotropes et anisotropes, les équations cinétiques régissant leurs relaxations sous l'effet de la température et sous l'effet des contraintes élastiques et topologiques (III.23) et (III.24) sont résolues numériquement par différence finie implicite (Annexe F). Le système de simulation que nous allons utiliser dans cette étude, les conditions aux limites et les conditions initiales pour le champ de phase  $\theta$  et le champ de déformation  $\mathbf{u}$  sont les mêmes que dans les précédentes simulations en deux dimensions. Ces conditions sont données dans la section II.5. Le champ de déplacement des contraintes topologiques  $\mathbf{u}_{topo}$  est choisi initialement nul. Les deux coefficients de Lamé sont choisis pour prendre en compte l'excès local d'énergie élastique due à l'enrichissement en contraintes topologiques. Comme cet enrichissement local près des interfaces peut être assez fort (200% voire même 300% dans le modèle cinétique précédent), nous avons choisi les coefficients de Lamé du même ordre de grandeur que ceux du caoutchouc naturel lui-même, pour le taux de réticulation considéré. Ces coefficients dépendent en toute rigueur des paramètres du matériau, et même potentiellement de la température. Comme notre objectif n'est pas de décrire précisément un matériau particulier, mais plutôt d'évaluer les conséquences de cette contribution élastique sur la croissance nous ne prendrons pas en compte ces dépendances, et nous nous contenterons d'un ordre de grandeur. Bien sûr le modèle peut être amélioré pour une étude plus quantitative. Nous avons donc pris pour valeurs  $\lambda^* = 0.15275 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$  et  $\mu^* = 0.611 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$ . Les autres paramètres du modèle sont ceux qui ont été choisis dans le chapitre II, et qui sont récapitulés dans le tableau II.2. Nous effectuons nos simulations sur une boîte rectangulaire de dimension  $L_x = L_y = 200$ , et le pas de temps adimensionné par  $\tau_1$  a été fixé à 0.1.

Nous présentons maintenant, les résultats d'un cas test afin d'évaluer les ingrédients physiques de notre modèle. Ce cas correspond à la croissance d'un germe cristallin initialement circulaire dans la phase amorphe préalablement étirée avec un taux d'élongation

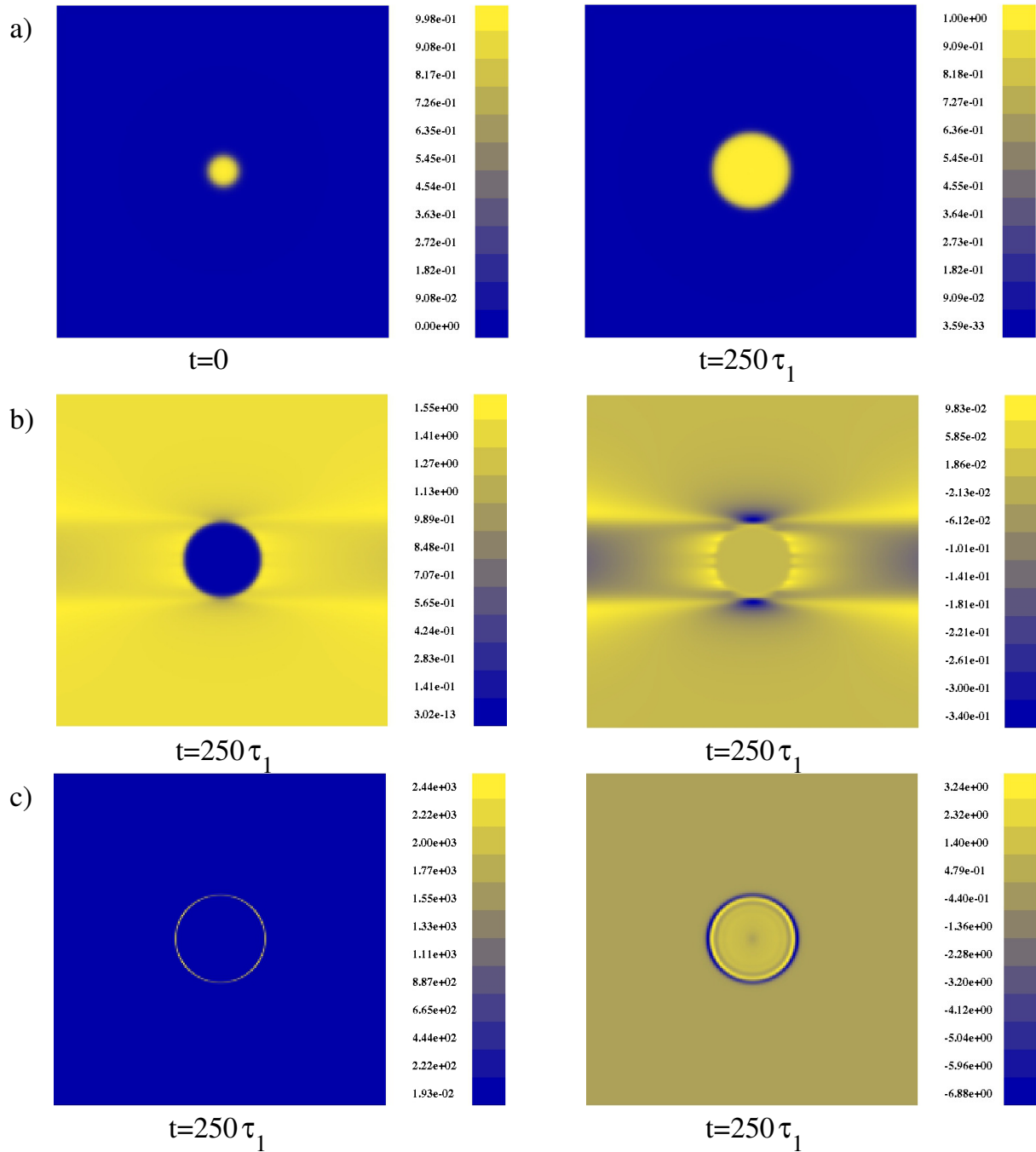


FIGURE III.20 – Evolution de la structure du germe durant la croissance à une température de coexistence  $T = 303K$  et à un taux d'élongation  $\lambda = 4$  : a) champ de phase à deux instants  $t = 0$  et  $t = 250\tau_1$ , b) à gauche, champ de contraintes élastiques  $\sigma_{xx}$  et à droite l'excès des contraintes élastiques  $\Delta\sigma_{xx}$ , c) à gauche, la densité de défauts topologiques et à droite les contraintes topologiques  $\sigma_{xx}^{topo}$

$\lambda = 4$  à la température  $T = T_m^0$  ; la tension de surface est ici choisie isotrope. L'évolution du germe du début de la croissance jusqu'à un stade avancé de la saturation  $t = 250 \tau_1$  est représentée sur la figure III.20. Nous observons que le germe conserve sa forme circulaire durant la croissance sous étirement jusqu'à ce qu'il atteigne une forme stationnaire. Contrairement à ce qui était observé avec le modèle élémentaire qui ne prend pas en compte

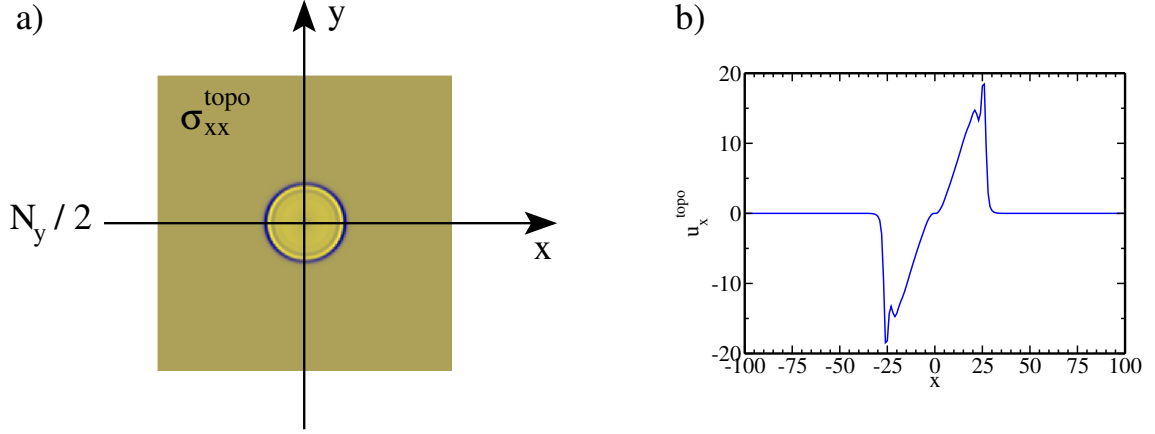


FIGURE III.21 – a) champ de contraintes topologiques  $\sigma_{xx}^{topo}$  selon la direction  $x$ , b) champ de déplacement  $u_{topo}^x(x, N_y/2, t)$  associé aux contraintes topologiques selon la direction  $x$  (ce champ est représenté suivant l'axe de traction  $x$ ). Notons que ces résultats sont issus d'une simulation par champ de phase de la croissance d'un germe cristallin isotrope à la température de coexistence  $T = 303K$  et à un taux d'élongation  $\lambda = 4$ . Les deux champs sont représentés à un temps de simulation fixé à  $175\tau_1$ .

les contraintes topologiques (on observait une croissance rapide dans la direction de traction, voir figure II.9), nous constatons que le germe croît de manière isotrope. Qui plus est, le modèle élémentaire ne prévoyait pas de saturation de la croissance alors que le nouveau modèle le fait. On remarque aussi la formation de zones de hautes contraintes élastiques localisées dans la direction de traction dues au phénomène de transfert local d'énergie élastique de la phase cristalline vers la phase amorphe. Pour étudier l'effet des contraintes topologiques sur le mécanisme de croissance, nous avons estimé la densité de ces derniers en se basant sur le champ de déplacement  $\mathbf{u}_{topo}$ . Supposons que les contraintes topologiques sont conservées, la variation d'un élément de volume contenant  $n_d$  contraintes topologiques peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\delta V}{V} = \mathbf{div} \mathbf{u}_{topo}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.25})$$

Le volume qu'elles occupent après une déformation finie est de l'ordre de  $\exp(\mathbf{div} \mathbf{u}_{topo}(\mathbf{r}))$ . La densité qui résulte de cette dilatation (ou contraction) varie comme  $n_d$  divisé par le volume final et peut donc s'écrire  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \exp(-\mathbf{div} \mathbf{u}_{topo}(\mathbf{r}))$ . Ce n'est qu'une estimation car il faudrait en tout rigueur intégrer sur le chemin réellement suivi par les contraintes topologiques, mais cela permet de visualiser les régions riches en contraintes topologiques. Cette densité n'est pas utilisée dans les calculs, elle sert juste à la visualisation.

Nous remarquons qu'elles se localisent dans la région interfaciale durant la croissance (cf. Fig.III.20 c) à gauche). Leur accumulation ralentit à fur et à mesure de la croissance, et lorsque la densité devient élevée le germe cesse de croître. Nous pouvons visualiser aussi l'effet de ces contraintes topologiques sur le mécanisme de croissance à partir de l'élément  $\sigma_{xx}^{topo}$  du tenseur des contraintes topologiques. Sur la figure III.20 c) à droite, nous observons que les contraintes topologiques sont stockées seulement dans les interfaces dont la région intérieure est en traction ; en effet le germe rejette les défauts vers la phase amorphe durant la croissance, et la phase amorphe résiste par une force de compression sur l'interface. Nous pouvons comprendre aisément l'origine de cette force de compression en analysant le profil du champ de déplacement  $\mathbf{u}^{topo}$  associé au contraintes topologiques. Ce champ  $u_x^{topo}$  est représenté sur la figure III.21, qui montre que les contraintes topologiques sont repoussées

vers l'extérieur de l'interface mais sur une distance limitée. A l'intérieur de la cristallite le champ de déformation correspond à une dilatation car les contraintes topologiques sont repoussées par la croissance, mais à l'extérieur le champ de déformation doit tendre vers zéro et on a au contraire une compression sur la ceinture externe de la cristallite.

### III.4.3.1 Cinétique de la croissance

Nous allons maintenant discuter les résultats du modèle énergétique en se focalisant sur la cinétique de croissance d'un germe isolé. Nous considérons tout d'abord une tension de surface isotrope.

Afin de suivre la cinétique de croissance sous contrainte, nous avons utilisé la même stratégie que dans le chapitre II : le système est soumis à une élongation homogène et on simule la croissance d'un germe nucléé après déformation (voir figure II.7). Pour suivre l'évolution de la cristallisation, nous mesurons la cristallinité qui est en fait la moyenne du champ de phase  $\theta$  sur la boîte de simulation. Cette cristallinité sera désignée par "paramètre d'ordre  $\theta$ " sur les figures. La figure III.22 montre en premier lieu que le germe croît jusqu'à une taille de saturation, et que la contrainte élastique  $\sigma_{xx}$  relaxe avec la même cinétique. Nous avons montré auparavant que la croissance d'un germe de rayon de  $R = 9nm$  ne se déclenche qu'à un certain taux d'élongation critique qui dépend de la température d'essai. A coexistence  $T = T_m^0$ , le germe croît à partir d'un taux d'élongation  $\lambda_c = 4$ . Concernant l'influence du taux d'élongation, nous voyons sur la figure III.22 que l'élongation accélère la cinétique, ce qui n'est pas surprenant d'après ce que l'on a vu dans le chapitre II : l'élongation favorise la phase cristalline. A titre de comparaison, le temps caractéristique de croissance à la température de coexistence est évalué à  $70 \tau_1$  pour un taux d'élongation  $\lambda_c$ . Si l'on augmente la déformation, la cinétique devient plus rapide, le temps de croissance tombe à  $20 \tau_1$  pour un taux d'élongation de 6. Nous remarquons que la taille de saturation des cristallites n'est par contre pas très sensible à l'élongation appliquée, sauf au voisinage du seuil  $\lambda_c$ . Concernant l'influence de la température, on observe le même type de phénomène : une augmentation de température ralentit la croissance. Pour un taux d'élongation fixé à  $\lambda = 5$ , les temps caractéristiques de croissance sont évalués respectivement à  $25 \tau_1$  et à  $66 \tau_1$  pour les deux températures d'essais  $T = 298K$  et  $303K$ . De même, la température influe peu sur la taille de saturation des cristallites.

Les résultats de la figure III.22 ont été obtenus pour un germe initial circulaire de rayon  $R = 9nm$ . Nous avons fait ce choix car ce rayon de germe est supérieur au rayon critique de nucléation pour toutes les valeurs de  $\lambda$  et de température que nous avons présenté ici. Ce rayon est a priori choisi par le processus de nucléation lui même et il est intéressant de voir comment le rayon du germe influe sur les résultats. Pour cela nous avons également testé des germes plus petits, de rayon  $R = 5nm$ . Pour l'ensemble des valeurs de  $\lambda$  et  $T$  que nous avons choisies ce rayon ne sera pas nécessairement plus grand que le rayon critique de nucléation comme discuté dans le chapitre II, mais en prenant  $\lambda = 5$  et  $T = T_m = 303K$  la croissance est assurée pour les deux germes ( $R = 9nm$  et  $R = 5nm$ ). La figure III.23 représente l'évolution temporelle du rayon effectif de cristallite pour les deux conditions initiales  $R = 5nm$  et  $R = 9nm$ . Dans les deux cas la cinétique est la même, le temps nécessaire pour qu'un germe puisse atteindre sa taille de saturation est de  $35 \tau_1$ , mais la taille finale est différente et est décalée de  $4nm$ . De manière intéressante, la différence de taille finale correspond à la différence de taille initiale, ce qui montre que seule la distance parcourue par l'interface joue : le rejet des contraintes topologiques se fait de la même façon dans les deux cas.

Pour compléter cette étude menée sur l'effet des contraintes topologiques sur la cinétique de croissance, nous allons présenter les résultats d'une simulation à une température  $T = T_m = 303K$  avec différents taux d'élongations (voir figure III.24). Dans cette simula-

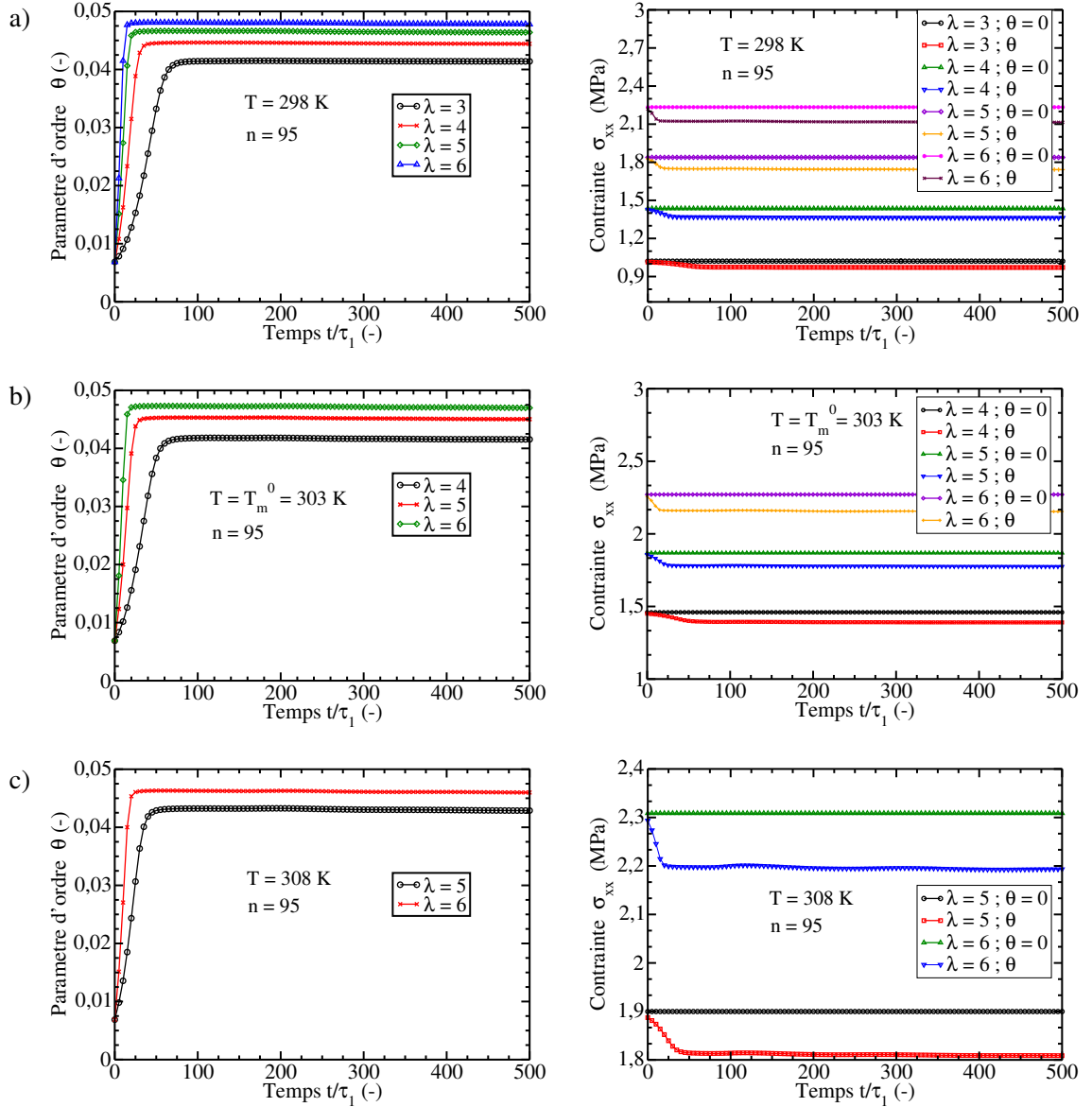


FIGURE III.22 – Evolution du champ de phase  $\theta(t)$  et de la contrainte  $\sigma_{xx}(t)$  dans la direction de traction  $e_x$  pour un réseau de chaînes macromoléculaires homogène avec  $n = 95$  et pour trois valeurs différentes de température  $298K$ ,  $303K$  et  $308K$

tion, nous avons choisi de générer initialement un germe de rayon fixé à  $R = 5nm$  auquel nous appliquons initialement un taux d'élongation  $\lambda = 5$  pour permettre la croissance comme discuté précédemment. La simulation consiste alors à appliquer sur le système une déformation alternée correspondant à deux taux d'élongation  $\lambda = 5$  et  $\lambda = 4$ . La déformation est appliquée d'une manière instantanée et nous laissons le système relaxer vers l'état d'équilibre sur un intervalle de temps de  $500 \tau_1$  à chaque modification du taux d'élongation. A l'instant  $t = 2000 \tau_1$  nous appliquons enfin sur le système un taux d'élongation  $\lambda = 3$  et de même nous laissons relaxer la forme du germe.

La figure III.24 montre que la croissance est réversible si on passe d'un taux d'élongation à un autre. La cinétique de relaxation de la forme est très rapide lors de ce processus, de l'ordre de  $10\tau_1$  au plus. On a donc un équilibrage de la forme quasi-instantané au cours de ce processus.

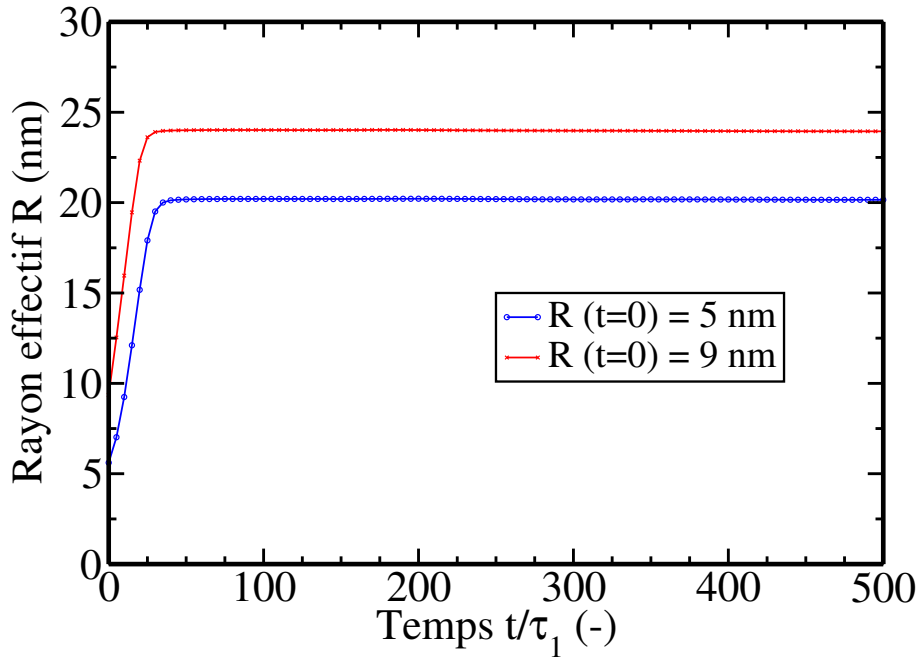


FIGURE III.23 – Evolution temporelle du rayon effectif de la cristallite dans le cas de la croissance d'un germe cristallin circulaire avec une tension de surface isotrope à la température  $T = 303K$  et un taux d'élongation  $\lambda = 5$ . Le rayon du germe est initialement fixé à a)  $5nm$ , et à b)  $9nm$

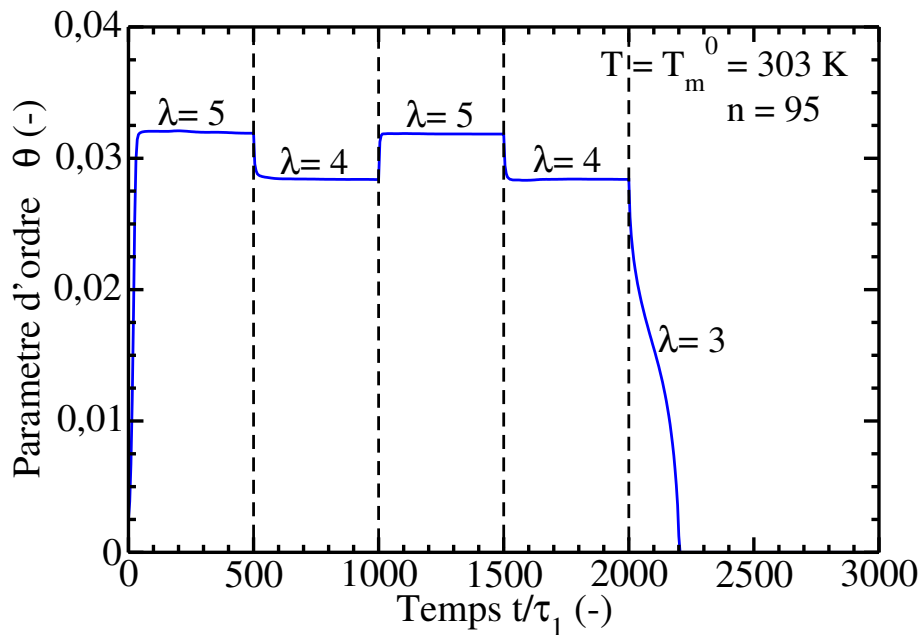


FIGURE III.24 – Evolution du champ de phase  $\theta(t)$  à la température de coexistence  $303K$  pour différents taux d'élongation  $\lambda$

Lorsque le taux d'élongation est abaissé à  $\lambda = 3$ , nous remarquons que l'évolution de la cristallinité suit une courbe particulière ; on peut identifier deux régimes : un régime de décroissance ralentie suivi d'un régime de fusion accélérée. Pour rejoindre son nouvel état

d'équilibre la cristallite commence en effet par décroître rapidement, comme dans le cas précédent, mais en arrivant à des tailles voisines du rayon critique de nucléation la cinétique devient lente à cause de la barrière d'énergie libre que le germe doit franchir. Ce régime s'étend sur un intervalle de temps allant de  $2000 \tau_1$  à  $2100 \tau_1$ . Lorsqu'il parvient à franchir la barrière d'énergie libre, aux environs de  $2100 \tau_1$ , la décroissance accélère de nouveau et le germe finit par fondre très rapidement. Cette dynamique met en avant le rôle joué par le rayon critique de nucléation sur la cinétique de fusion. Notons ici que l'effet est amplifié par le choix  $\lambda = 3$  que nous avons fait. Cette valeur de  $\lambda$  est en fait très proche de la valeur critique de fusion  $\lambda_m$  et le passage de la barrière est donc très lent. Nous discuterons les valeurs de  $\lambda_m$  plus en détail dans le paragraphe III.4.3.3 sur la température de fusion.

Bien sûr, si on souhaite comparer ces résultats avec les expériences on a besoin de connaître la valeur de  $\tau_1$ . Cette valeur est difficile à estimer parce que nous ne simulons ici que le processus de croissance ; dans les expériences le temps d'apparition des cristallites contient en plus le temps de nucléation qui est en général plus grand que le temps de croissance. Néanmoins il est possible de donner une borne supérieure de  $\tau_1$  en comparant nos résultats avec les temps donnés dans la littérature. A l'ambiante, le caoutchouc naturel cristallise sous déformation dans un intervalle de temps allant de  $50 \text{ ms}$  à  $200 \text{ ms}$ , dans notre modèle l'unité de temps  $\tau_1$  doit donc être au plus de l'ordre de  $1 \text{ ms}$ . Bien que cette méthode d'identification soit imprécise nous choisirons cette valeur dans le chapitre suivant pour étudier le cas des déformations cycliques.

### III.4.3.2 Effet de l'anisotropie de tension de surface

Dans le cas des interfaces isotropes nous avons vu que le modèle énergétique ne prédit pas d'instabilité de croissance et que les cristallites gardent une forme quasi-circulaire. Mais en réalité les cristallites possèdent une anisotropie de tension de surface et nous allons évaluer en quoi cette anisotropie peut modifier les résultats. Nous allons utiliser ici la même anisotropie que celle de la partie III.3.5 (équation (III.16)) que nous reproduisons ici :

$$f_{\epsilon_2}(\phi) = \frac{\epsilon(\phi)}{\epsilon} = \left( 1 + \delta \cos(a(\phi - \phi_0)) + \frac{1}{2} \delta \sin^2(a(\phi - \phi_0)) \right) \quad (\text{III.26})$$

Ce choix favorise davantage la croissance selon la direction perpendiculaire à l'axe de traction  $y$ . Le mode d'anisotropie est fixé à 2 et l'amplitude à 0.33 comme précédemment. Les résultats des simulations sont comparés avec ceux obtenus pour les interfaces isotropes. L'évolution de la structure cristalline durant la croissance sous l'effet d'une force de traction  $\lambda = 4$  à la température de coexistence  $T = T_m^0 = 303K$ , pour le cas isotropes (Fig a)) et le cas anisotropes (Fig b)) est représentée sur la figure III.25. La première constatation est que la cristallite atteint une forme stationnaire dans le cas anisotrope comme dans le cas isotrope ; cependant la forme est très différente. Dans le cas isotrope, la cristallite conserve sa forme quasi-circulaire durant la croissance, par contre dans le cas anisotrope la forme finale est une plaquette allongée dans la direction  $y$ , perpendiculaire à l'axe de traction.

Nous allons maintenant discuter l'effet de l'anisotropie de tension de surface sur la cinétique de croissance. La figure III.26 présente l'évolution du champ de phase  $\theta(t)$  en fonction du temps à une température  $T = T_m^0 = 303K$  pour différentes valeurs du taux d'élongation  $\lambda$ . Cette figure compare les deux cas isotropes et anisotropes et nous pouvons noter tout d'abord une similitude de comportement lorsque  $\lambda < 6$ . De manière intéressante, la vitesse de croissance est pratiquement la même pour toutes les valeurs de  $\lambda$ , il y a juste un décalage des courbes dans le cas  $\lambda = 4$  mais les pentes restent voisines. Le cas  $\lambda = 6$  est intéressant car il montre qu'une instabilité peut se manifester qui conduit à la formation de pointes dans les coins de la plaquette. La croissance devient alors très rapide et notre programme ne permet pas de suivre la croissance aux instants ultérieurs. On peut

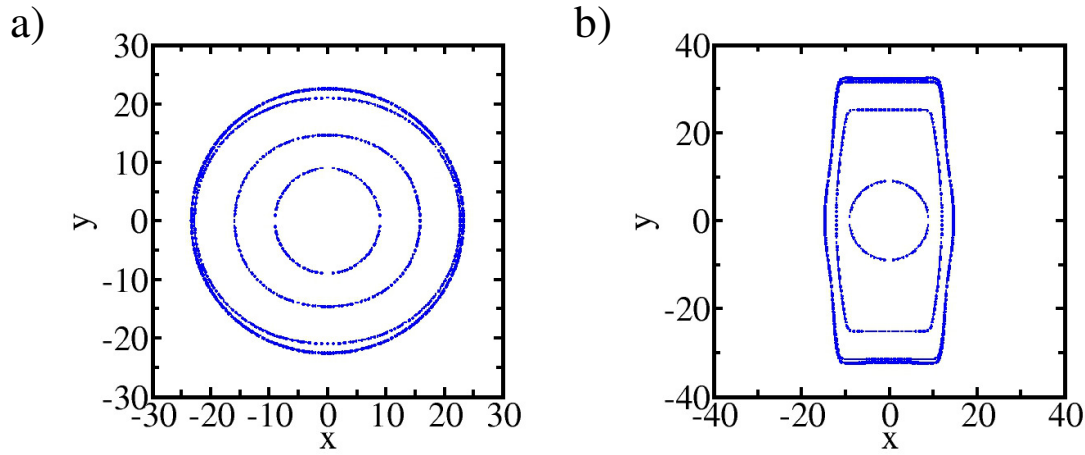


FIGURE III.25 – Evolution de la morphologie d'un seul germe cristallin au sein de la phase amorphe sous l'effet d'une force de traction  $\lambda = 4$  pour différents temps de simulation séparés de  $25 \tau_1$ . a) la tension de surface est isotrope, b) la tension de surface est anisotrope. A noter que la boîte de simulation est de dimension  $200 * 200$ , les résultats présentés ici correspondent à un zoom sur la microstructure obtenue dans les deux cas

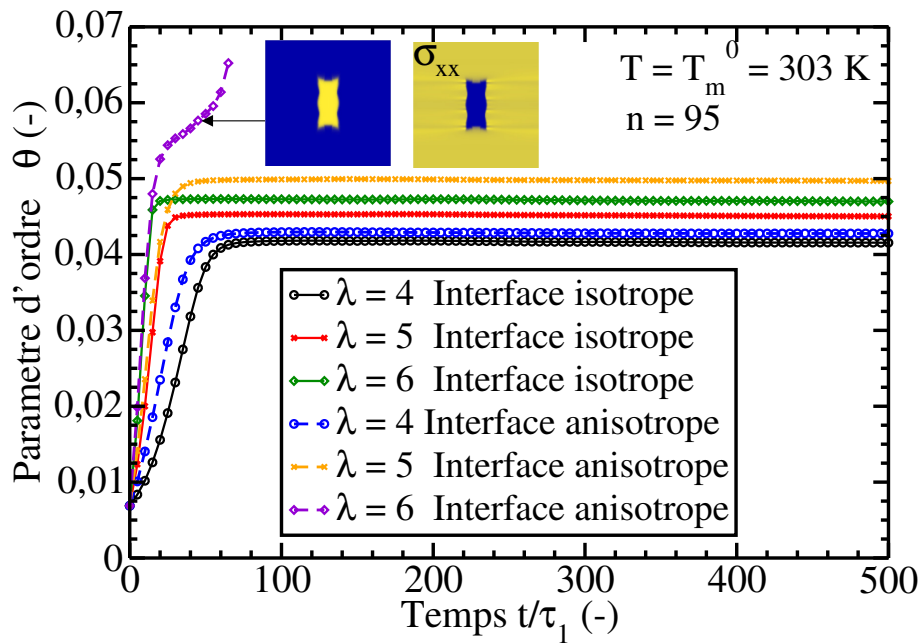


FIGURE III.26 – Evolution temporelle du champ de phase à la température de coexistence et pour différents taux d'élongation  $\lambda$ . Les résultats correspondent aux deux types d'interfaces diffuses isotrope et anisotrope

cependant s'attendre à avoir des contraintes très fortes au niveau des pointes à même de faire transiter le système vers un état spinodal (instable).

Pour conclure cette étude, lorsque  $\lambda$  reste inférieur à 6, les cinétiques de croissance sont très semblables dans le cas isotrope et le cas anisotrope, ce qui justifie notre travail sur le cas isotrope. Par contre la forme des cristallites est très différente.

### III.4.3.3 Estimation de la température de fusion par le modèle énergétique

L'une des informations que l'on peut tirer de ce modèle local est l'évolution de la température de fusion en fonction du taux d'élongation. Dans cette partie nous allons discuter essentiellement l'évolution de cette température pour un matériau de densité moyenne  $\nu = \rho/n = 1.547 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  et une tension de surface isotrope. Pour cela, nous avons défini une procédure qui consiste à faire croître un germe de taille  $5 \text{ nm}$  dans une phase amorphe étirée avec un taux d'élongation  $\lambda = 6$ . Lorsque la cristallite atteint sa taille d'équilibre à ce taux d'élongation, nous procédons à un essai de rétraction chaque  $500 \tau_1$  par pallier de 0.5 jusqu'à la disparition de cette cristallite. Nous avons vu précédemment que ce temps permet à la cristallite de se stabiliser car le temps caractéristique de croissance ne dépassent pas les  $100 \tau_1$ , et les temps de retractions sont très courts. Nous pouvons donc considérer que la cristallite atteint sa taille d'équilibre chaque fois que l'on change le taux d'élongation. Cette procédure nous permet d'estimer à une température donnée le seuil de déformation  $\lambda_m$  pour lequel la cristallite fond, et inversement la température de fusion  $T_m$  à  $\lambda$  donné.

La figure présente l'évolution temporelle du rayon effectif de la cristallite en fonction du taux d'élongation pour trois valeurs différentes de la température. Le rayon effectif est évalué à partir de la surface occupée par la cristallite dans une boîte de simulation en 2D, et mesuré par  $\int d\mathbf{r} \theta(\mathbf{r}, t)$ . Comme nous avons constaté dans les simulations par champ de phase le germe cristallin conserve sa forme circulaire durant la croissance, et donc le rayon effectif d'une cristallite stable peut être évalué par l'expression suivante :  $\sqrt{\int d\mathbf{r} \theta(\mathbf{r}, t)/\pi}$ . La figure III.27 montre que la cristallite est bien stable chaque fois qu'on

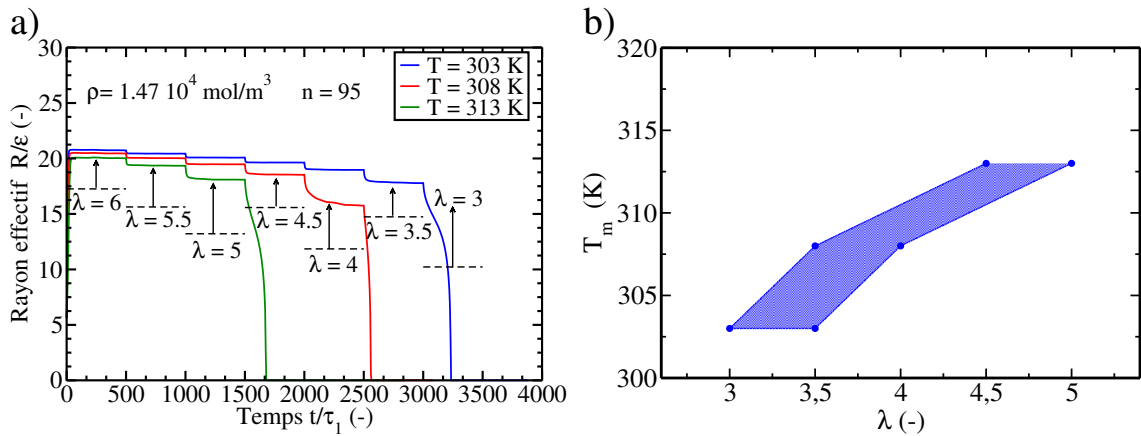


FIGURE III.27 – a) Evolution temporelle du rayon effectif du germe circulaire avec une tension de surface isotrope en fonction de la température et du taux d'élongation, b) Température de fusion en fonction du taux d'élongation

change le taux d'élongation. En effet, en diminuant le taux d'élongation la cristallite fond jusqu'à ce qu'elle atteigne sa nouvelle taille d'équilibre. On remarque aussi qu'à un certain taux d'élongation la cristallite disparaît totalement. Toutefois, ce taux d'élongation noté ici  $\lambda_m$  est différent du taux associé au début de la cristallisation  $\lambda_c$ . A coexistence  $T = 303 \text{ K}$ , nous avons évalué  $\lambda_c$  à 4 et  $\lambda_m$  à 3. Enfin, à ce taux d'élongation  $\lambda_m$ , la cinétique de fusion est quasiment inchangée en fonction de la température.

La variation de la température de fusion en fonction du taux d'élongation est donnée par la figure III.27 b). Celle-ci montre que la température de fusion des cristallites augmente avec le taux d'élongation. Pour  $\lambda = 3$  la température de fusion est estimée à  $303 \text{ K}$  qui coïncide avec la température de fusion en volume de la phase cristalline (cristal infini)

à  $\lambda = 1$  que l'on a choisie. On peut déduire de cette courbe qu'à un taux d'élongation fixé la température de fusion d'une cristallite finie est plus petite que celle d'un cristal infini. Ce résultat est cohérent avec la formulation de la température de fusion établie par Gibbs-Thomson qui fait intervenir la tension de surface et la taille des cristallites.

### III.5 Thermodynamique de la cristallisation des élastomères sous contraintes : effet de la tension de surface effective

L'étude de la cinétique de croissance par le modèle de champ de phase montre que les contraintes topologiques agissent essentiellement dans la région interfaciale, ce qui conduit soit à un ralentissement de la cinétique avec des structures en branches (modèle cinétique), soit à un arrêt du processus de croissance via l'accumulation des contraintes topologiques dans les interfaces (modèle énergétique). Dans ce dernier cas, nous allons montrer que la contribution des contraintes topologiques (enchevêtrements et/ou noeuds de réticulation) à l'énergie élastique est équivalente à une tension de surface effective. En utilisant l'approche macroscopique de la cristallisation des élastomères que nous avons développée au chapitre II, nous allons analyser l'effet de la tension de surface effective sur l'équilibre de phase et sur la barrière de nucléation. Pour cela, nous allons rajouter la tension de surface effective à la force motrice de nucléation  $\Delta G_v$  (différence d'énergie libre entre l'amorphe et le cristal en volume) et nous en discuterons ensuite les conséquences sur le diagramme de phase.

#### III.5.1 Estimation de la tension de surface effective

La tension de surface effective peut être déterminée à l'aide des simulations de croissance par champ de phase. En effet, elle est la somme de deux contributions mesurables dans notre modèle, l'une est reliée au gradient du champ de phase et l'autre à l'énergie libre locale dans les interfaces (équation (III.22)). La procédure que nous avons suivie pour étudier la variation de la tension de surface en fonction de la taille des cristallites est de mesurer simultanément le rayon effectif de la cristallite et ces deux contributions au cours de la fusion. A coexistence  $T = 303K$ , nous appliquons sur le système une force de traction de  $\lambda = 6$  que nous diminuons brutalement, pour chaque période de  $500 \tau_1$ , jusqu'à la disparition totale de la cristallite. Dans nos simulations numériques, l'état initial du champ de phase correspond à un germe circulaire de rayon  $5 \text{ nm}$  centré dans une boîte de simulation en 2D, de taille  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ . L'évolution de la tension de surface effective en fonction du rayon des cristallites est représentée sur la figure III.28 pour différentes valeurs de  $E^*$  et  $n$ . Cette figure montre d'une part que la contribution des contraintes topologiques à la tension de surface devient importante pour les grandes cristallites et d'autre part une quasi-indépendance de cette tension avec le nombre de segments entre deux noeuds de réticulation à  $E^*$  constant. La variation de  $E^*$  à  $n$  constant conduit au contraire à une très forte variation de la tension de surface effective, puisque la valeur de l'énergie élastique additionnelle induite par les contraintes topologiques est proportionnelle à  $E^*$ .

On rappelle qu'en l'absence de contraintes topologiques dans le système, la tension de surface n'est qu'une constante liée aux deux paramètres phénoménologiques  $\epsilon$  et  $\Gamma$  et vaut ici  $\gamma_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$  (cf. Annexe B). Nous pouvons aussi constater que la contribution des contraintes topologiques à la tension de surface est négligeable pour les cristallites d'un rayon inférieur à  $10 \text{ nm}$ . En effet, comme il y a déjà des contraintes topologiques présentes dans la phase amorphe, l'enrichissement que l'on observe initialement à un effet très faible. Par contre, comme le germe cristallin accumule des contraintes topologiques dans les interfaces lors de la croissance, et qu'elles ne peuvent pas diffuser dans la phase amorphe, l'augmentation d'énergie libre stockée dans les interfaces devient considérable

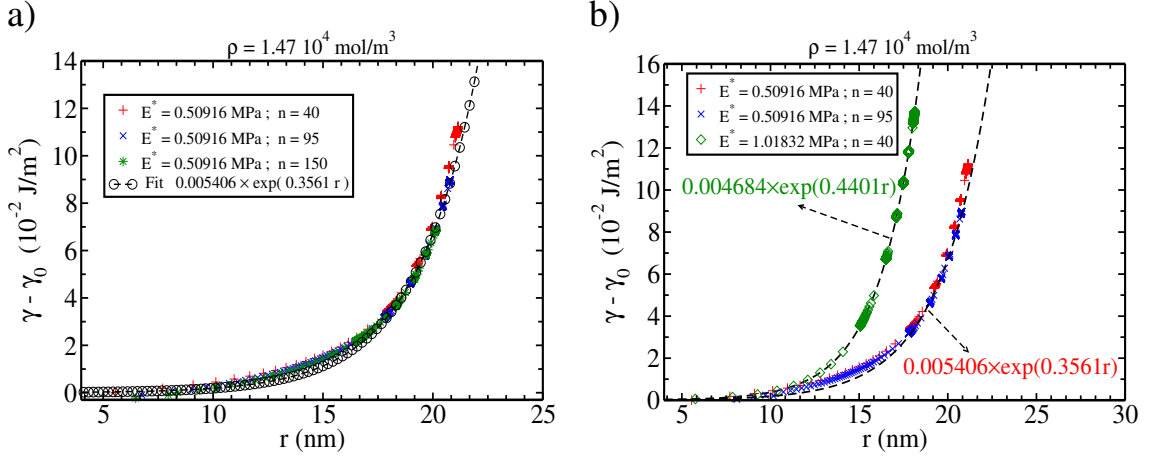


FIGURE III.28 – Evolution de la tension de surface effective  $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0$  en fonction du rayon de la cristallite pour différents matériaux (chaque matériau est identifié par une densité moyenne de réticulation  $\rho/n$ )

pour les plus grandes cristallites. Cette variation forte de l'énergie de surface est un aspect remarquable du modèle énergétique, et elle permet de comprendre pourquoi la cristallite atteint une forme stable. Pour quantifier cet effet, nous avons ajusté le comportement de la tension de surface effective  $\gamma_{eff}$  en fonction du rayon  $r$  par une fonction exponentielle :

$$\gamma_{eff}(r) = \gamma_0 + A \exp(B r) \quad (\text{III.27})$$

avec pour  $\rho = 1.47 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$  et  $n = 95$  :  $A = 0.5406 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$  et  $B = 0.3561 \text{ nm}^{-1}$ . Nous voyons sur la figure III.28 que l'ajustement est excellent. Les valeurs de  $A$  et de  $B$  peuvent être ajustées indépendamment pour chaque matériau (voir tableau récapitulatif III.2).

### III.5.2 Stabilité thermodynamique des cristallites

Nous proposons à présent une approche thermodynamique à une échelle macroscopique pour décrire la cristallisation du caoutchouc naturel sous déformation. Pour cela nous allons reprendre la théorie classique de nucléation discutée dans le chapitre II (en particulier le paragraphe II.3.1), et nous allons introduire la tension effective, dont la valeur dépend fortement du rayon du germe, et en discuter les conséquences. Le développement théorique de cette approche thermodynamique repose sur l'hypothèse que les contraintes topologiques ne contribuent pas à l'énergie en volume du système mais sont intégralement prises en compte dans la tension de surface effective des cristallites. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II (section II.3.1), la force motrice de la cristallisation du système en traction à 2D s'écrit :

$$\Delta G_v = f_{bulk}(\theta = 0) - f_{bulk}(\theta = 1) = \rho \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b}{2n} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right) \right) \quad (\text{III.28})$$

En introduisant l'énergie de surface, l'énergie libre de formation d'un germe cristallin circulaire de rayon  $r$  exprimée par unité de longueur devient :

$$\Delta G = 2\pi r \gamma_{eff}(r) - \pi r^2 \Delta G_v \quad (\text{III.29})$$

Les conditions de stabilité des cristallites formées sous l'effet de la déformation peuvent

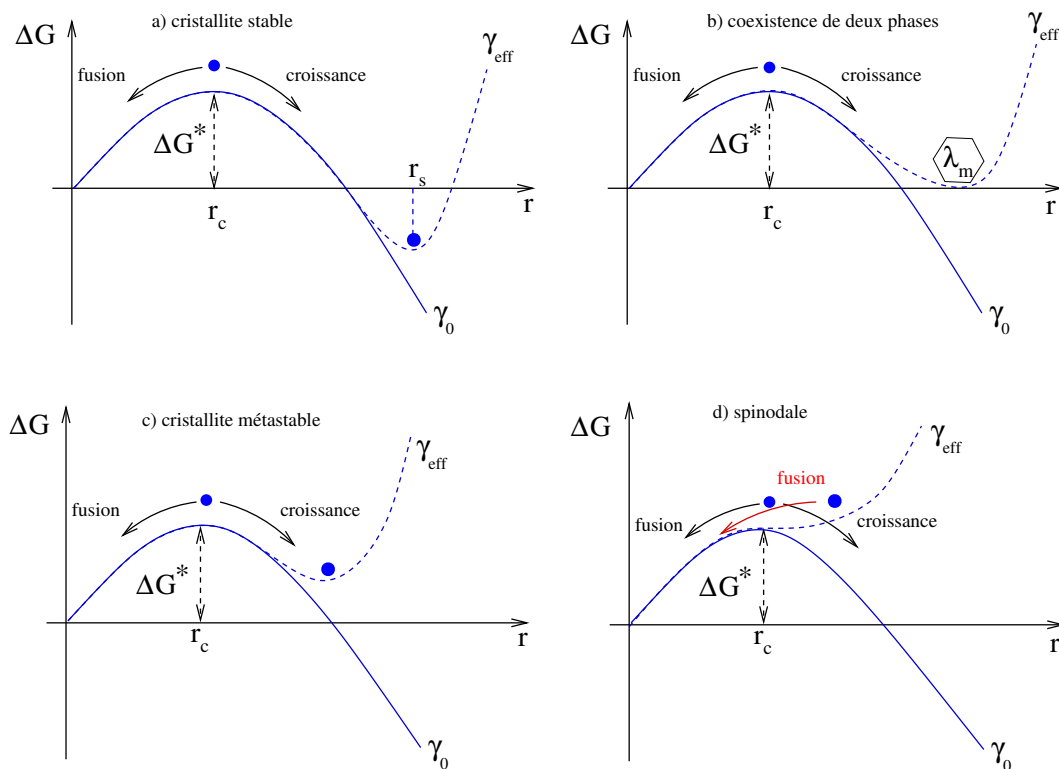


FIGURE III.29 – Représentation schématique de la barrière de nucléation, où  $\Delta G$  est l'enthalpie libre du système

être déduites en analysant la variation de l'énergie libre de formation des germes cristallins, à un taux d'élongation donné et en fonction de la taille de ces germes. Lorsqu'on ne prend pas en compte l'effet des enchevêtrements et/ou des noeuds de réticulation, la tension de surface est une constante et les germes nucléés au sein de la phase amorphe peuvent croître dès que leur rayon dépasse le rayon critique défini auparavant par l'expression  $r_c = \gamma_0/\Delta G_v$  (voir II.14). Dès que le germe franchi la barrière de nucléation, il continu alors à croître jusqu'à l'infini.

Toutefois, avec la formulation que nous avons adoptée pour la tension de surface effective  $\gamma_{eff}$ , la fonction de l'enthalpie libre du germe peut avoir un minimum pour une valeur du rayon  $r_s$  non nulle. Nous pouvons alors envisager quatre situations pour le processus de croissance selon les conditions de température et de déformation appliquées sur le système. La figure III.29 représente les quatre scénarios possibles. Dans tous les cas, l'enthalpie libre de formation possède un maximum caractérisant l'état d'équilibre instable qui correspond à la barrière de nucléation. Au delà de cet état, le germe peut croître jusqu'à ce qu'il trouve un état d'équilibre plus stable qui correspond a un minimum local de l'enthalpie libre de formation (voir figure III.29 a)) :

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right|_{r=r_s} = 0 \quad (\text{III.30})$$

La limite d'existence de ce minimum correspond à un état spinodal dans lequel les cristallites fondent spontanément  $\partial^2 \Delta G / \partial r^2 = 0$  (figure III.29 d)). Lorsque ce minimum existe, s'il n'est que local, les cristallites sont dans un état métastable en  $r_s$  (figure III.29 c)). L'état de coexistence des deux phases qui marque le début de la fusion des cristallites est donnée par :  $\Delta G = 0$  (figure III.29 b)). Lorsque  $\Delta G < 0$ , c'est-à-dire que lorsque le minimum devient global, la cristallite de rayon  $r_s$  est stable (figure III.29 a)).

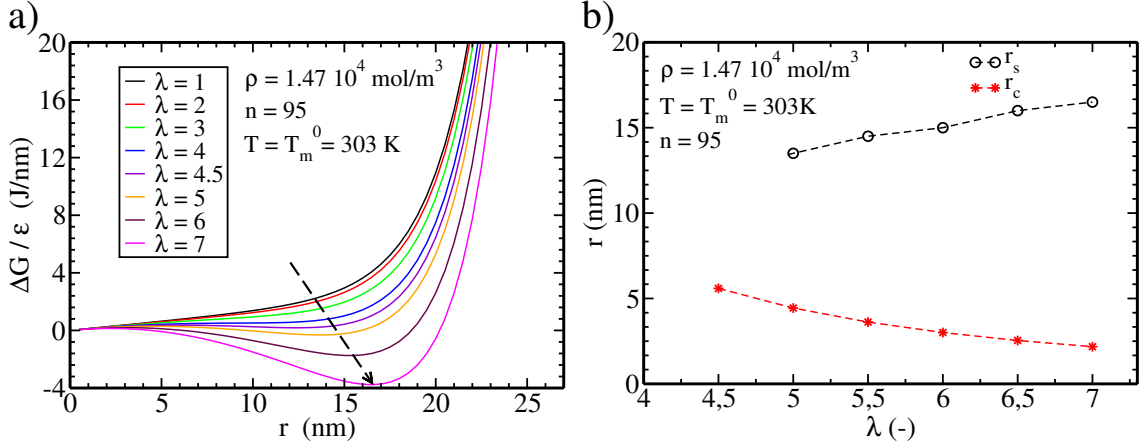


FIGURE III.30 – a) Variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon de la cristallite pour différents taux d'élongation à  $T = 303K$ , b) rayon critique  $r_c$  et rayon de saturation  $r_s$  de la cristallite en fonction du taux d'élongation à  $T = 303K$ . Le réseau des chaînes macromoléculaires est homogène, les chaînes sont constituées de  $n = 95$  segments.

Voyons maintenant comment ce scénario s'applique à notre modèle. Nous avons représenté sur la figure III.30 la variation de l'enthalpie libre pour un système sous traction statique pour différents taux d'élongations à une température  $T = 303K$ . On remarque que la déformation stabilise les cristallites puisque le minimum se déplace vers le bas lorsque  $\lambda$  augmente. A un taux d'élongation fixé, par exemple  $\lambda = 6$ , un germe de rayon  $6 \text{ nm}$  croît sous l'effet de la déformation jusqu'à atteindre sa forme d'équilibre dont le rayon est évalué ici à  $15 \text{ nm}$ . Sur la figure III.30 b), on remarque que le rayon critique diminue avec le taux d'élongation tandis que le rayon de saturation des cristallites augmente lentement et devient quasiment une constante pour les taux d'élongations les plus élevés. Nous avons alors calculé la valeur de  $r_c$  et  $r_s$  pour différents valeurs de  $n$  et  $E^*$ . Le tableau III.1 représente un récapitulatif de tous les résultats obtenus pour trois matériaux différents. Nous pouvons d'abord constater l'effet du paramètre  $n$  (nombre de segments de chaîne entre deux noeuds de réticulation) à même valeur de  $E^*$  : le rayon critique de nucléation augmente avec  $n$  ; le calcul montre également que la barrière de nucléation diminue. Ces résultats indiquent que la probabilité de former des germes cristallins de grande taille serait plus favorable pour les réseaux de chaînes longues que pour ceux de chaînes courtes ( $n = 40$ ). Toujours avec la même valeur de  $E^*$ , on observe une diminution de  $r_s$  quand  $n$  augmente. Ainsi, si la croissance des cristallites conduisait - via l'accumulation des défauts topologiques à l'interface - à un surplus d'énergie élastique indépendant de la valeur de  $n$ , alors cela impliquerait que les cristallites stables formées à un  $\lambda$  donné seraient plus petites dans le cas d'un réseau de chaînes longues (à  $T = 303K$  et pour un taux d'élongation  $\lambda = 6$ , la taille de la cristallite formée passe de  $18 \text{ nm}$  pour  $n = 40$  à  $13 \text{ nm}$  pour  $n = 150$ ). Cependant, des résultats expérimentaux du laboratoire MATEIS ont au contraire montré que la taille des cristallites augmente lorsque la densité de réticulation du caoutchouc diminue (c'est à dire lorsque  $n$  augmente). La seule manière d'en rendre compte dans nos simulations est de considérer que la valeur de  $E^*$  diminue quand  $n$  augmente. En effet, une plus faible concentration de chaînes actives conduit nécessairement à moins de contraintes topologiques ; et l'on voit bien, d'après nos simulations, que  $E^*$  et  $n$  ont un effet opposé sur la taille saturante des cristallites : il suffit de comparer les résultats obtenus pour ( $n = 95$ ,  $E^* = 0.50916 \text{ MPa}$ ) et ceux obtenus pour ( $n = 40$ ,  $E^* = 1.01832 \text{ MPa}$ ). Pour réellement simuler l'effet du paramètre  $n$  sur la taille des cristallites, il faudrait donc au préalable établir un lien entre

n et  $E^*$ , ce qui dépasse ici le cadre de notre travail.

 TABLE III.1 – Rayon critique et saturation à  $T = 303K$ 

| $E^* (MPa)$ | $n (-)$ | $\nu = \rho/n (mol/m^3)$ | $\lambda (-)$ | $r_c (nm)$ | $r_s (nm)$ |
|-------------|---------|--------------------------|---------------|------------|------------|
| 0.50916     | 40      | $3.675 \times 10^2$      | 3.5           | 4.17       | 13.5       |
|             |         |                          | 4.0           | 3.06       | 15.0       |
|             |         |                          | 4.5           | 2.35       | 16.0       |
|             |         |                          | 5.0           | 1.87       | 16.5       |
|             |         |                          | 5.5           | 1.52       | 17.5       |
|             |         |                          | 6.0           | 1.26       | 18.0       |
|             |         |                          | 6.5           | 1.07       | 18.5       |
|             |         |                          | 7.0           | 0.91       | 19.0       |
| 0.50916     | 95      | $1.547 \times 10^2$      | 3.5           | 9.90       | —          |
|             |         |                          | 4.0           | 7.27       | —          |
|             |         |                          | 4.5           | 5.59       | —          |
|             |         |                          | 5.0           | 4.44       | 13.5       |
|             |         |                          | 5.5           | 3.62       | 14.5       |
|             |         |                          | 6.0           | 3.01       | 15.0       |
|             |         |                          | 6.5           | 2.54       | 16.0       |
|             |         |                          | 7.0           | 2.18       | 16.5       |
| 0.50916     | 150     | $0.98 \times 10^2$       | 3.5           | 15.64      | —          |
|             |         |                          | 4.0           | 11.49      | —          |
|             |         |                          | 4.5           | 8.83       | —          |
|             |         |                          | 5.0           | 7.01       | —          |
|             |         |                          | 5.5           | 5.71       | 12.0       |
|             |         |                          | 6.0           | 4.75       | 13.0       |
|             |         |                          | 6.5           | 4.01       | 14.0       |
|             |         |                          | 7.0           | 3.43       | 14.5       |
| 1.01832     | 40      | $3.675 \times 10^2$      | 3.5           | 4.17       | 11.5       |
|             |         |                          | 4.0           | 3.06       | 12.0       |
|             |         |                          | 4.5           | 2.35       | 13.0       |
|             |         |                          | 5.0           | 1.87       | 13.5       |
|             |         |                          | 5.5           | 1.52       | 14.0       |
|             |         |                          | 6.0           | 1.26       | 14.5       |
|             |         |                          | 6.5           | 1.07       | 15.0       |
|             |         |                          | 7.0           | 0.91       | 15.5       |

### III.5.3 Température de fusion

Intéressons nous maintenant à l'effet de la tension de surface effective sur la température de fusion. Pour cela nous allons reprendre la même stratégie que dans le paragraphe II.3.1 du chapitre II et comparer le cas d'une tension de surface constante  $\gamma_0$  sans contraintes topologiques et le cas où ces dernières sont prises en compte via  $\gamma_{eff}$ . Rappelons tout d'abord l'effet de la tension de surface  $\gamma_0$  sur l'évolution de la température de fusion en fonction de la densité du réseau des chaînes actives  $\nu = \rho/n$ . Supposons que les cristallites formées soient stabilisées par un mécanisme non pris en compte ici (c'est un modèle très souvent utilisé dans la littérature pour estimer des ordres de grandeurs [79, 233, 234]) ; pour une cristallite de taille finie avec une géométrie circulaire de rayon  $r_s$ , la température de

fusion est donnée par la condition  $\Delta G = 0$  :

$$T_m(\lambda, r_s) = T_m^0 \left\{ \frac{1 - \frac{2\gamma_0}{r_s h_m \rho}}{1 - \frac{k_b T_m^0}{2n h_m} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right)} \right\} \quad (\text{III.31})$$

Cette expression (III.31) montre que la déformation via le taux d'élongation  $\lambda$  et la tension de surface  $\gamma_0$  influencent la température de fusion. L'évolution de la température de fusion

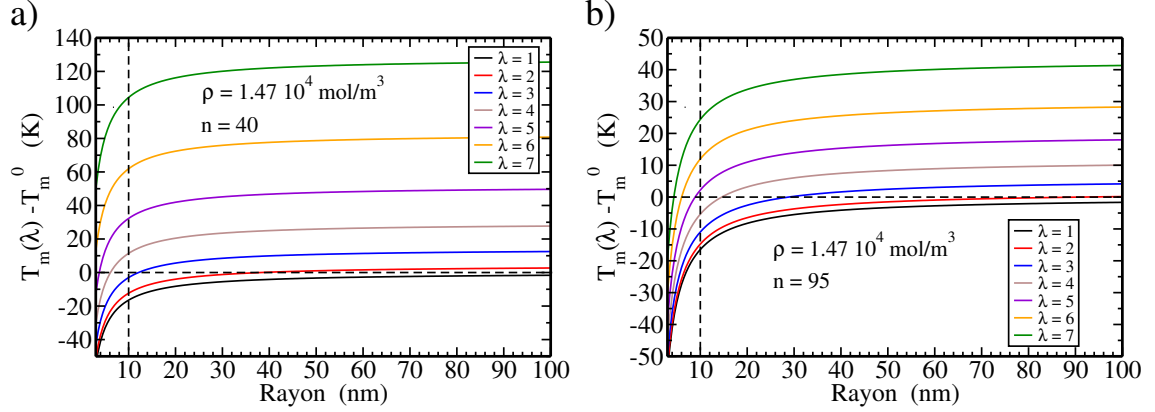


FIGURE III.31 – Température de fusion  $T_m$  en fonction de la taille de saturation des cristallites et du nombre de segments dans une chaîne active  $n$  pour différents taux d'élongation  $\lambda$

en fonction du taux d'élongation et de la taille d'une cristallite pour deux matériaux différents est représentée sur la figure III.31. Dans ces calculs, la température de fusion d'un cristal infini au repos  $T_m^0$  est fixée à  $303K$ . Les autres paramètres sont reportés dans le tableau récapitulatif du chapitre II. On observe que la température de fusion d'une cristallite de taille finie augmente avec la déformation, ce qui est une conséquence de la diminution de l'entropie du système. Quelque soit le taux d'élongation, la température de fusion d'une cristallite n'évalue quasiment plus lorsque sa taille dépasse les  $100\text{ nm}$ . A cette taille, on peut donc estimer la température de fusion d'un cristal infini. En outre, si l'on compare, à même taille de cristallite et même taux de déformation, deux matériaux d'une densité moyenne  $\nu$  respectivement  $1.547 \times 10^2\text{ mol/m}^3$  ( $n = 95$ ) et  $3.675 \times 10^3\text{ mol/m}^3$  ( $n = 40$ ) on observe que la température de fusion est plus grande lorsque les cristallites de taille donnée sont formées à partir d'un réseau des chaîne plus courtes.

Prenons maintenant en compte l'accumulation des contraintes topologiques dans les interfaces en remplaçant  $\gamma_0$  par  $\gamma_{eff}$ . Dans ce modèle, nous avons vu que  $r_s$  n'a pas à être choisi arbitrairement, mais est un résultat du modèle. Nous devons donc calculer  $r_s$  de manière auto-cohérente de manière à obtenir la température de fusion en fonction de  $\lambda$ . Avec  $\gamma_{eff}(r) = \gamma_0 + A * \exp(B r)$  deux conditions sont nécessaires pour déterminer la température de fusion, l'une correspond à l'annulation de l'enthalpie libre de formation du germe et l'autre à la condition de saturation de la taille de la cristallite. Nous obtenons alors le système d'équations suivant :

$$\Delta G = 2\pi r \gamma_{eff}(r_s) - \pi r^2 \Delta G_v(T_m, \lambda) = 0 \quad (\text{III.32})$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right|_{r \rightarrow r_s} = 2\pi \gamma_{eff}(r_s) + 2\pi \left. \frac{d\gamma_{eff}}{dr} \right|_{r \rightarrow r_s} - 2\pi r_s \Delta G_v(T_m, \lambda) = 0 \quad (\text{III.33})$$

En combinant ces deux équations, nous obtenons une relation simple qui relie le rayon de saturation d'une cristallite formée au sein de la phase amorphe pré-étirée d'un facteur  $\lambda$  à

la température de fusion  $T_m$  avec les deux paramètres phénoménologiques de la tension de surface effective  $A$  et  $B$  :

$$r_s = \frac{1}{B} \ln \left( \frac{\Delta G_v(T_m, \lambda)}{2AB} \right) \quad (\text{III.34})$$

En introduisant les deux expressions du rayon de saturation (III.34) et de la tension de surface  $\gamma_{eff}$  dans l'équation (III.32), nous obtenons :

$$x(\ln(x) - 1) = \frac{\gamma_0}{A} \quad \text{avec} \quad x = \frac{\Delta G_v(T_m, \lambda)}{2AB} \quad (\text{III.35})$$

En résolvant cette équation (III.35), nous obtenons à la fois l'évolution de la température de fusion en fonction de la déformation, et la taille des cristallites au point de fusion. D'après, cette équation, le rayon de saturation de la cristallite au point de fusion est indépendant de la déformation. Celui-ci  $r_s(T_m)$ , ainsi que les paramètres phénoménologiques de la tension

TABLE III.2 – Paramètres de la tension de surface effective  $\gamma_{eff}$  et du rayon de saturation à la température de fusion pour différents matériaux

| Paramètres | $E^* (\times 10^6)$ | $n$ | $\nu (\times 10^2)$ | $A (\times 10^{-4})$ | $B$       | $x$      | $r_s$ |
|------------|---------------------|-----|---------------------|----------------------|-----------|----------|-------|
| Unité      | $Pa$                | –   | $mol/m^3$           | $J/m^2$              | $nm^{-1}$ | –        | $nm$  |
| Valeur     | 0.50916             | 40  | 3.675               | 0.6024               | 0.3547    | 93.7644  | 12.80 |
|            | 0.50916             | 95  | 1.547               | 0.5406               | 0.3561    | 102.0393 | 12.98 |
|            | 0.50916             | 150 | 0.98                | 0.9189               | 0.3279    | 67.6970  | 12.85 |
|            | 1.01832             | 40  | 3.675               | 0.4684               | 0.4401    | 114.2154 | 10.76 |

de surface effective pour chaque matériau de densité de réticulation moyenne  $\nu$  considéré, sont reportés dans le tableau III.2. Pour tous ces calculs nous avons fixé, la tension de surface en l'absence des contraintes topologiques  $\gamma_0$  à  $2 \times 10^{-2} J/m^2$  et la densité des chaînes actives  $\rho$  à  $1.47 \times 10^4 J/m^3$ . Nous pouvons voir qu'à même valeur de  $E^*$  le rayon des cristallites à la fusion est pratiquement indépendant du taux de réticulation, il est de l'ordre de  $12.9 nm$ . Ce rayon diminue lorsque l'on augmente la valeur de  $E^*$  à  $n$  constant, puisque cela augmente  $\gamma_{eff}$ .

En partant de l'équation (III.35) et l'expression de  $\Delta G_v(T_m, \lambda)$  III.28, la température de fusion devient une fonction qui dépend non seulement de la déformation macroscopique appliquée sur le système, mais aussi de l'accumulation des contraintes topologiques via les deux paramètres  $A$  et  $B$  :

$$T_m(\lambda) = T_m^0 \left\{ \frac{1 - \frac{2xAB}{h_m \rho}}{1 - \frac{k_b T_m^0}{2n h_m} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right)} \right\} \quad (\text{III.36})$$

Quand  $A \rightarrow 0$ , nous retrouvons l'expression de la température de fusion pour un cristal de taille infinie établie auparavant (II.9) (cf. chapitre II). Dans cette limite, les contraintes topologiques ne jouent en effet plus aucun rôle ( $\gamma_{eff} \rightarrow \gamma_0$ ) et la taille d'équilibre des cristallites tend bien vers l'infini.

La figure III.32 (a) représente la variation de la température de fusion pour un cristal de taille infinie (déduite de l'équation (III.36) lorsque  $A \rightarrow 0$  pour différentes valeurs de  $n$ ). Cette température augmente avec la densité des chaînes actives dans le système. Ce résultat ait prévisible : en effet, l'énergie élastique stockée dans la phase amorphe augmente

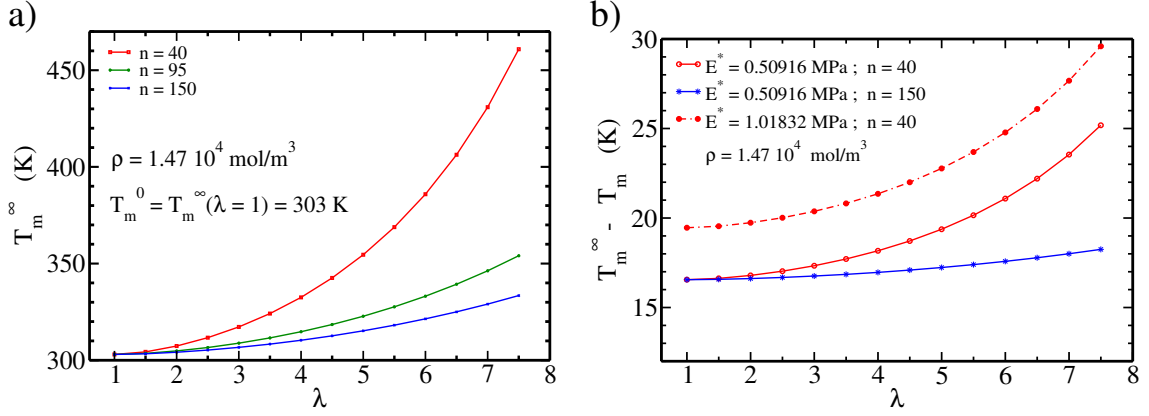


FIGURE III.32 – a) Variation de la température de fusion pour une cristallite idéale en fonction du taux d'élongation pour différents matériaux, b) Variation de l'écart entre la température de fusion d'une cristallite réelle et idéale en fonction du taux d'élongation pour différents matériaux

avec la densité de réticulation. La figure III.32 (b) montre l'évolution avec la déformation de l'écart entre la température de fusion pour des cristallites de tailles finies et celle du cristal infini (cf. équation (III.36)). Les paramètres  $A$  et  $B$  utilisés sont ceux extraits de nos simulations par champ de phase. A même valeur de  $E^*$ , on trouve que  $T_m^0 - T_m$  croît d'autant plus vite avec  $\lambda$  que  $n$  est petit.  $r_s$  étant indépendant de  $\lambda$  au point de fusion et la fonction décrivant la tension de surface effective étant quasiment indépendante de  $n$  (cf. section III.5.1), cela vient du fait que l'énergie de déformation croît plus rapidement avec  $\lambda$  lorsque  $n$  est petit. Par ailleurs, à même valeur de  $n$ , l'augmentation de  $E^*$  conduit naturellement à une diminution de la température de fusion à  $\lambda$  donné puisque la tension de surface effective est plus grande.

### III.6 Conclusion

Tout au long de ce chapitre nous nous sommes intéressés au mécanisme d'expulsion des contraintes topologiques au cours de la croissance des domaines cristallins et à son impact sur l'évolution morphologique de ces derniers. Sur la base de modèles de champ de phase simples, nous avons étudié deux mécanismes de couplage entre des contraintes topologiques induites par les enchevêtrements et/ou les noeuds de réticulation et la cinétique de croissance des cristallites. Pour tenir compte de l'énergie élastique correspondant à ces contraintes topologiques dans la formulation thermodynamique de notre système amorphe-cristallin sous déformation, nous avons postulé que les cristallites formées au sein de la phase amorphe ne contiennent pas de contraintes topologiques. De ce fait, elles les rejettent simplement durant la croissance. Les deux modèles proposés dans ce chapitre, cinétique et énergétique, sont basés sur le concept du transport de ces contraintes dans le système durant la croissance.

Le modèle cinétique suppose que l'accumulation des contraintes topologiques aux interfaces ne fait que ralentir la croissance. Nous avons testé deux fonctions pour modéliser ce ralentissement dans la région de fortes concentrations en défauts topologiques, une polynômiale et une exponentielle. Des simulations numériques ont été réalisées afin de tester les prédictions du modèle sur la cinétique de croissance sous l'effet de la déformation. Du fait que les défauts topologiques sont expulsés de la phase cristalline, un ralentissement de la cinétique est observé aux premiers stades de la croissance, qui devient ensuite de plus

en plus lente. On observe alors l'apparition de branches qui se ramifient. Cette instabilité de forme permet alors à la croissance de s'accélérer car la formation des branches permet de rejeter les contraintes topologiques sur les cotés. Il apparaît donc des hétérogénéités dynamiques dans le système. Les structures ainsi formées sont similaires à des sphérulites microscopiques, effectivement observées expérimentalement en cristallisation à froid (sans déformation appliquée sur le système). De plus, sous l'effet de la déformation, ces structures en branches sont orientées.

Nous avons aussi testé l'effet de l'anisotropie de la tension de surface sur le processus de cristallisation. Comme dans le cas isotrope, l'accumulation de contraintes topologiques à l'interface donne lieu à une instabilité de forme et à un ralentissement de la cinétique de croissance. La formulation que nous avons choisie pour relier la tension de surface avec l'orientation de l'interface permet la formation de facettes dès les premiers instants de la simulation et ainsi de se rapprocher davantage de la forme des cristallites réelles. Sans déformation appliquée, la simulation de l'évolution de la structure de la cristallite montre qu'elle croît lorsqu'on abaisse la température, et donne naissance à une structure en fagot dans la direction perpendiculaire à la direction dans laquelle la tension de surface est la plus basse. Toutefois, comme dans le cas isotrope, la croissance n'est jamais stoppée et la phase cristalline peut occuper tout l'espace disponible aux temps longs. Ainsi, si le modèle cinétique décrit bien l'effet des contraintes topologiques sur la cinétique de croissance et sur l'évolution morphologique, il ne permet pas d'obtenir des cristaux stables vérifiant les conditions d'équilibre thermodynamique.

Le second modèle, dit énergétique, consiste à rajouter une contribution énergétique supplémentaire à la fonctionnelle d'énergie libre afin de rendre compte de l'influence de l'élasticité du réseau des contraintes topologiques. Le rejet des contraintes topologiques lors de la croissance met en effet ce réseau sous tension et une ceinture élastique se forme autour des cristallites. Les simulations montrent que cette approche permet d'arrêter la croissance. La cristallite qui en résulte correspond à un état thermodynamiquement stable. Sa taille dépend directement de la déformation appliquée, et le processus de croissance est réversible au cours d'une expérience de traction-rétraction. Ce modèle prédit aussi une accélération de la croissance si l'on augmente la déformation. Globalement, les résultats obtenus avec ce modèle (les déformations critiques de croissance et de fusion) s'accordent bien avec les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature. Nous avons montré également que le modèle énergétique peut se ramener à la définition d'une tension de surface effective qui augmente exponentiellement avec la taille de la cristallite. Ce résultat est intéressant car il permet de comprendre la saturation de la croissance et de prédire la taille des cristallites en fonction de la déformation appliquée.

En conclusion, l'approche énergétique reste la plus appropriée pour modéliser l'effet des enchevêtrements et/ou des noeuds de réticulation sur le processus de croissance. C'est cette approche que nous allons privilégier dans le chapitre suivant, dédié à la description du processus de cristallisation sous condition cyclique.

# Chapitre IV

## Applications : Réponse à une déformation cyclique

### Sommaire

|                                                                                    |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>IV.1 Etude de la croissance-fusion d'une cristallite isolée . . . . .</b>       | <b>110</b> |
| IV.1.1 Définition du système modèle et des conditions de cristallisation . . . . . | 110        |
| IV.1.2 Résultats des simulations . . . . .                                         | 111        |
| <b>IV.2 Modèle cinétique de la nucléation-croissance . . . . .</b>                 | <b>115</b> |
| <b>IV.3 Résultats du modèle de champ de phase : Nucléation-croissance</b>          | <b>118</b> |
| IV.3.1 Cycle d'hystérèse . . . . .                                                 | 119        |
| IV.3.2 Effet de la vitesse de sollicitation . . . . .                              | 122        |
| IV.3.3 Effet de la température . . . . .                                           | 124        |
| <b>IV.4 Conclusion . . . . .</b>                                                   | <b>126</b> |

Ce dernier chapitre est consacré aux applications du modèle de champ de phase à l'étude de la cristallisation dans des conditions cycliques. Dans un premier temps, nous étudions la cinétique de croissance-fusion d'une cristallite isolée. Cette étude est réalisée à partir du modèle énergétique décrit dans le chapitre précédent. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons au comportement de plusieurs germes cristallins lors d'une déformation cyclique. A cet effet, nous avons amélioré le modèle énergétique en couplant la croissance, la nucléation et la déformation cyclique. Ce modèle a pour vocation de compléter notre étude de la cristallisation induite par déformation. Au final, nous appliquons ce modèle sur un système standard (NR de densité  $\nu = 1.547 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ ). Nous évaluons en particulier les effets de la vitesse de sollicitation et de la température sur la cristallinité.

## IV.1 Etude de la croissance-fusion d'une cristallite isolée

L'étude de la cinétique de croissance sous déformation statique a montré l'aptitude du modèle de champ de phase développé au chapitre III, à reproduire certaines constatations expérimentales. On peut mentionner l'accélération de la cinétique de croissance lorsque la déformation augmente, l'existence d'une forme d'équilibre stable pour le modèle énergétique et la réversibilité morphologique lorsque les cristallites sont soumises à des sauts de traction-rétraction. De plus, le modèle nous a permis d'estimer les temps caractéristiques de la croissance en fonction de la déformation appliquée sur le système. Nous allons maintenant nous intéresser au comportement des cristallites vis-à-vis d'une sollicitation mécanique cyclique. Dans un premier temps, nous allons évaluer l'effet de la vitesse de sollicitation sur la cinétique de croissance-fusion d'une cristallite isolée.

### IV.1.1 Définition du système modèle et des conditions de cristallisation

En utilisant le modèle de champ de phase dans le cadre de l'approche énergétique, nous souhaitons simuler le comportement d'un germe cristallin formé et relaxé après étirement puis soumis à une sollicitation cyclique. Dans cette étude, les paramètres sont choisis pour représenter un caoutchouc naturel réticulé et non-chargé qui nous servira de système modèle. La densité de réticulation est fixée à  $1.47 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$  et le nombre de segments entre deux noeuds de réticulation à 95. En ce qui concerne les autres paramètres du modèle, la tension de surface, la température de fusion d'une cristallite idéale et les paramètres phénoménologiques  $\epsilon$  et  $\Gamma$ , les valeurs sont celles du tableau II.2.

Nous avons vu précédemment que le choix du rayon  $R$  du germe est important dans le processus de nucléation : pour avoir croissance, il faut que  $R > r_c$ . D'après nos calculs, avec les paramètres que nous avons utilisés, le rayon critique d'un germe à un taux d'élongation  $\lambda = 4$  et à une température  $T = 294 \text{ K}$  vaut  $r_c = 4.6 \text{ nm}$ . Nous allons donc simuler un système avec un germe de  $5 \text{ nm}$  et étudier un cyclage entre  $\lambda = 3$  et  $\lambda = 5$ . Ce choix nous impose des contraintes sur les températures possibles. En effet, la phase amorphe doit être dans un état métastable pour que le processus de nucléation croissance puisse avoir lieu.

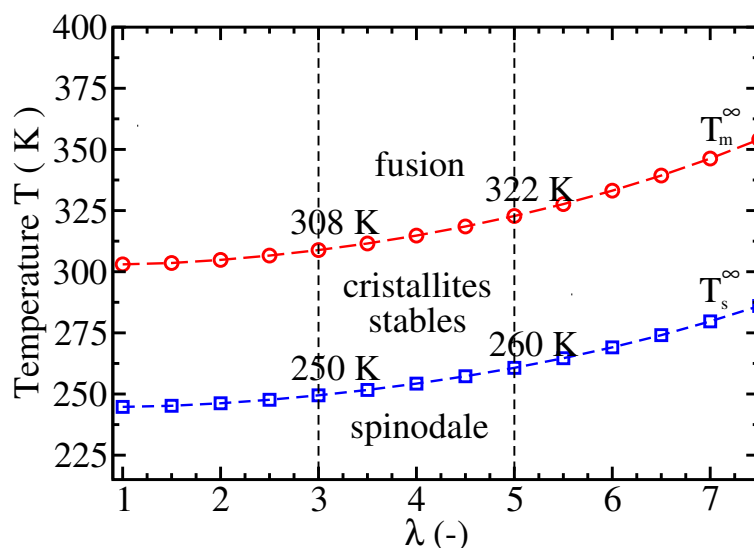


FIGURE IV.1 – Température de fusion  $T_m$  et spinodale  $T_s$  en fonction du taux d'étirement  $\lambda$ , pour un réseau de chaînes macromoléculaires homogène, dont le nombre de segments entre deux noeuds de réticulation est fixé à 95.

D'après le diagramme de phase construit au chapitre II, la phase amorphe peut se trouver, suivant la valeur de la température et de la déformation appliquée, soit dans un état stable, soit dans un état métastable, soit dans un état totalement instable. Ces états sont associées respectivement à la fusion du cristal, au mécanisme de nucléation croissance, et à la décomposition spinodale. Le diagramme représenté sur la figure IV.1 résume les conditions imposées sur l'amplitude de la déformation à une température donnée pour que la phase amorphe reste dans son état métastable. Ainsi, pour éviter la formation de cristallites secondaires, il faudra se restreindre à un domaine de déformation compris entre la courbe de fusion et celle de la spinodale durant la sollicitation mécanique du système.

En ce qui concerne les simulations numériques, la procédure utilisée est analogue à celle déjà présentée dans le chapitre II : la phase amorphe est initialement étirée et on place un germe au centre du système de simulation. Comme précédemment, la grille de simulation correspond aux positions après déformation. Nous laissons tout d'abord relaxer le germe jusqu'à ce qu'il atteigne sa taille d'équilibre après un temps que l'on désignera par  $t_a$ , ensuite nous sollicitons dynamiquement le système amorphe-cristal à des vitesses différentes.

#### IV.1.2 Résultats des simulations

Dans tous nos calculs, le système amorphe-cristal est pré-déformé à un taux d'élongation  $\lambda_a = 4$  et laissé à relaxer pendant  $50 \tau_1$ . Ce temps  $\tau_1$  a été estimé à  $1 \text{ ms}$  dans le chapitre III. On rappelle qu'après relaxation le système est sollicité dynamiquement autour de  $\lambda = 4$  avec une amplitude de  $\Delta\lambda = 1$ . Grâce à l'approche énergétique utilisée dans notre modèle de champ de phase, la forme de la cristallite est conservée durant la relaxation des interfaces. Comme nous n'avons pas introduit d'anisotropie de tension de surface, la forme finale du cristal restera donc circulaire. Nous pouvons donc analyser l'effet de la déformation cyclique sur la cinétique de croissance en évaluant la surface occupée par le cristal ( $S_c = \int d\mathbf{r} \theta(\mathbf{r}, t) = 2\pi R^2$ ) ou son rayon effectif en fonction du temps. Nous discuterons dans un premier temps de l'évolution de la cristallinité lors d'un cycle de traction lente,  $2\text{Hz}$ , à une température de  $300\text{K}$ . Puis dans un deuxième temps, nous étudierons l'influence de la vitesse de sollicitation sur la cinétique de cristallisation et sur l'allure du cycle d'hystérèse cristallinité-déformation.

##### IV.1.2.1 Cycle de traction-rétraction à basse fréquence

L'évolution de la taille d'un germe cristallin en fonction du temps lors d'un cycle de traction à une vitesse de  $2 \text{ s}^{-1}$  est représentée sur la figure IV.2. La figure IV.3 présente cette même évolution en fonction de  $\lambda$ . Nous observons que, lors de la première phase de sollicitation (i.e. lors de la relaxation), le germe ayant initialement un rayon de  $5 \text{ nm}$  croît sous l'effet de la déformation, jusqu'à ce qu'il atteigne sa forme d'équilibre circulaire avec un rayon effectif de  $20.6 \text{ nm}$ . L'arrêt de la croissance est une conséquence de l'excès des contraintes topologiques dans la région interfaciale. Nous avons évalué le temps caractéristique de cette étape de croissance à  $20 \text{ ms}$ . Dès que l'on commence à solliciter dynamiquement le système amorphe-cristallite, à partir de  $t = t_a = 50 \text{ ms}$ , la cristallite évolue et cherche constamment une nouvelle forme d'équilibre pour répondre à la déformation cyclique appliquée sur le système. Les interfaces se trouvent dans un état hors équilibre à cause de la variation instantanée de l'énergie élastique en volume stockée dans la phase amorphe. Le rayon effectif de la cristallite atteint une valeur de  $21.3 \text{ nm}$  au maximum du cycle de traction  $\lambda = 5$ , et une valeur de  $19.62 \text{ nm}$  au minimum du cycle  $\lambda = 3$ .

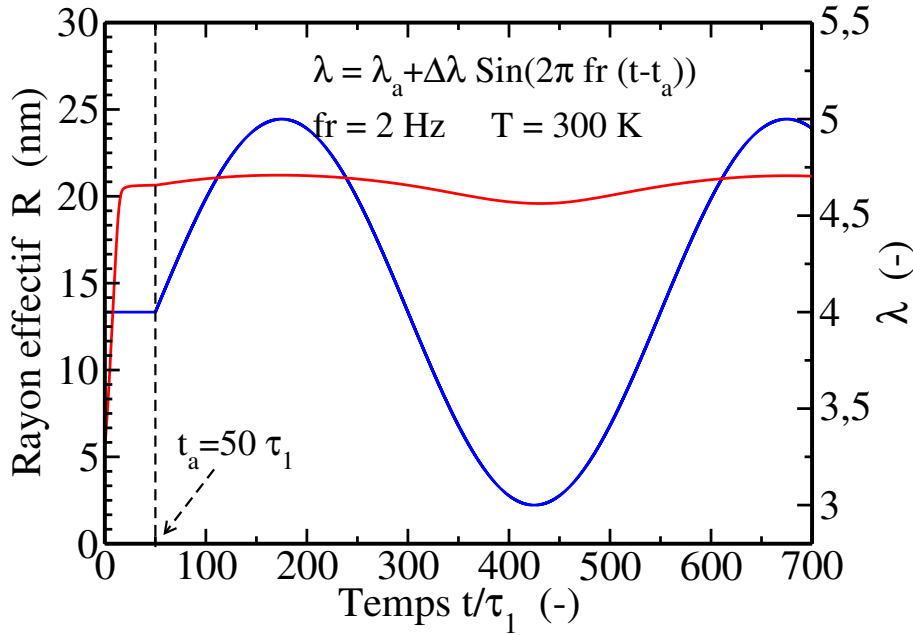


FIGURE IV.2 – Evolution temporelle du rayon effectif d'une cristallite, isolée et entourée par la phase amorphe, en fonction du taux d'élongation  $\lambda$ , pour une vitesse de déformation de  $2 \text{ s}^{-1}$  à la température de  $300 \text{ K}$ .

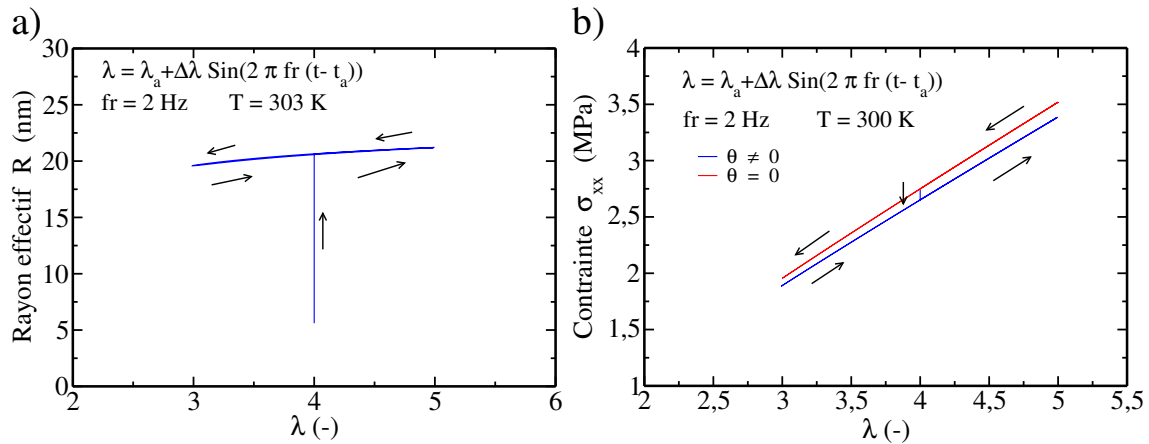


FIGURE IV.3 – Evolution respectivement, a) du rayon effectif du cristal formé et b) de la relaxation de la contrainte dans la direction de traction  $x$ , au cours d'un cycle de traction-rétraction avec une vitesse de  $2 \text{ s}^{-1}$  à la température de  $300 \text{ K}$ . Le germe cristallin de départ est formé après une pré-déformation du système à  $\lambda = 4$  et laissé relaxer durant  $50 \tau_1$ .

La relaxation des interfaces vers leurs états d'équilibres nécessite un temps caractéristique qui dépend de la déformation appliquée sur le système et aussi de la densité de défauts topologiques. Dans notre cas, un cycle de traction lent, la cristallite atteint sa nouvelle forme d'équilibre dans un intervalle de temps extrêmement faible par rapport à la période de la sollicitation mécanique  $T = 0.5 \text{ s}$ . En effet, les deux figures indiquent que la taille de la cristallite varie comme, et en phase avec le taux d'élongation. On notera que cela signifie que lors de la rétraction, la cristallite arrive à éliminer le surplus de l'excès des contraintes

topologiques accumulées sur sa surface durant la phase de traction.

Analysons maintenant le comportement mécanique du système vis-à-vis à la déformation cyclique. La figure IV.3 présente l'évolution de la contrainte élastique suivant l'axe de traction  $x$  en fonction du taux d'élongation du système amorphe-cristallite. Lors de la phase initiale de relaxation, la contrainte relaxe du fait de la croissance de la cristallite à sa taille d'équilibre; comme déjà mentionné, cela vient du choix de notre description qui, s'inspirant de Flory, suppose que la cristallite ne participe pas aux contraintes élastiques une fois formée. En outre, nous constatons que l'évolution de contrainte, comme celle du rayon de la cristallite, est en phase avec l'évolution de la déformation, ce qui est attendu puisque le temps de relaxation mécanique a été choisi bien plus court que celui de la relaxation du champ de phase.

#### IV.1.2.2 Effet de la vitesse de sollicitation mécanique

La vitesse de sollicitation est un paramètre déterminant de la cristallisation induite par déformation. Il est évident, en raisonnant sur le seul taux de cristallinité, que la vitesse de sollicitation contrôle la cinétique de cristallisation. Cependant, il est moins trivial de prédire l'effet de cette vitesse sur les mécanismes physiques élémentaires qui pilotent cette cinétique. Pour progresser sur cette question, nous avons effectué des simulations par champ de phase d'un système amorphe pré-déformé à un taux de  $\lambda_a = 4$  et sollicité cycliquement avec une amplitude fixée à  $\Delta\lambda = (\lambda_{max} - \lambda_{min})/2 = 1$  pour des vitesses de sollicitations (fréquences) différentes. Expérimentalement, il est connu que la température du matériau n'est pas toujours facile à contrôler car sa sollicitation à grandes vitesses peut conduire à des effets d'auto-échauffement. Une compréhension voire même une quantification de ces effets nécessitent de prendre en compte les chaleurs latentes produites lors de la cristallisation, la diffusion thermique dans tout le système, les effets d'échauffement dus aux frottements entre les chaînes, etc. Cela dépasse le cadre du travail que nous nous sommes fixé dans cette thèse. Nous ne chercherons donc pas à étudier localement l'évolution temporelle de la température sous l'effet de la déformation, et nous nous placerons dans l'approximation d'une température homogène dans le système, que nous fixerons pour chaque fréquence de sollicitation à la valeur ad hoc. Nous utiliserons pour cela la température d'un caoutchouc naturel non chargé évaluée expérimentalement par Nicolas Candau [44] lors d'essais de tractions cycliques à des fréquences et des taux de déformation similaires à ceux que nous simulons. Les résultats des simulations sont représentés sur les figures IV.4 et IV.5 qui correspondent respectivement à l'évolution temporelle du rayon effectif de la cristallite et au cycle rayon effectif-déformation en fonction de la vitesse de sollicitation.

La figure IV.4 montre d'abord que le temps nécessaire pour que la cristallite atteigne sa forme d'équilibre augmente avec la température (voir l'intervalle de temps allant de 0 à  $50 \tau_1$  qui correspond à la relaxation du système pré-déformé vers l'équilibre). La cristallite formée atteint une taille de saturation quasiment identique  $\approx 20 \text{ nm}$  pour les différentes températures d'essais. Observons maintenant le comportement sous sollicitation cyclique. Pour des fréquences inférieures ou égales à  $30 \text{ Hz}$ , la cristallite oscille entre deux rayons bien définis, et le cycle de traction-rétraction est réversible. A partir d'une certaine fréquence de sollicitation  $40 \text{ Hz}$  nous constatons que la taille de la cristallite présente deux comportements distincts en fonction du nombre de cycles de traction. En effet, sur les premiers cycles, 14 à une fréquence de  $50 \text{ Hz}$ , la surface occupée par le cristal est stable; puis au-delà, elle diminue progressivement jusqu'à la disparition de la cristallite aux temps longs. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la fusion n'est pas instantanée. Cela est manifeste lorsqu'on observe les courbes du rayon effectif tracé en fonction de  $\lambda$  sur la figure IV.4. On y voit clairement une hystérèse d'autant plus importante que la fréquence

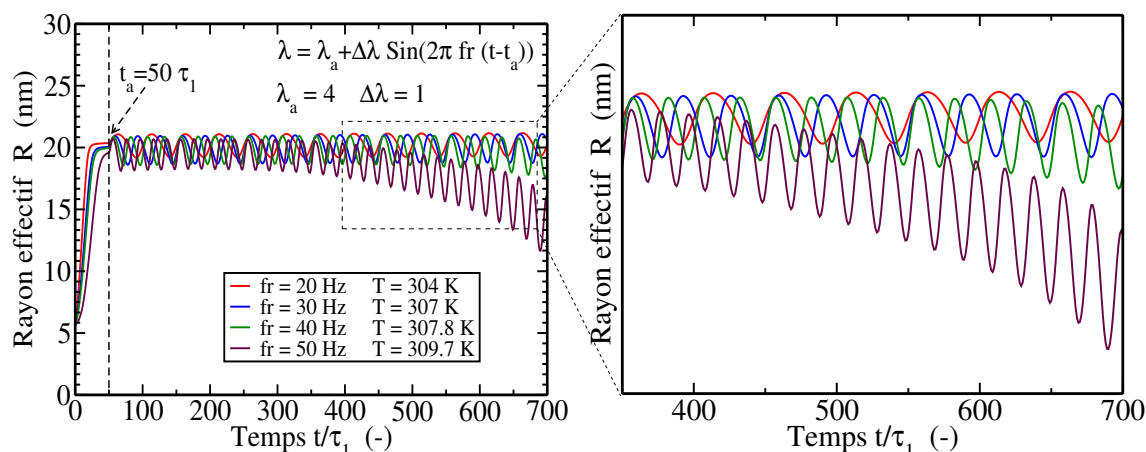


FIGURE IV.4 – Evolution temporelle du rayon effectif d'une cristallite isolée en fonction de la vitesse de sollicitation mécanique.

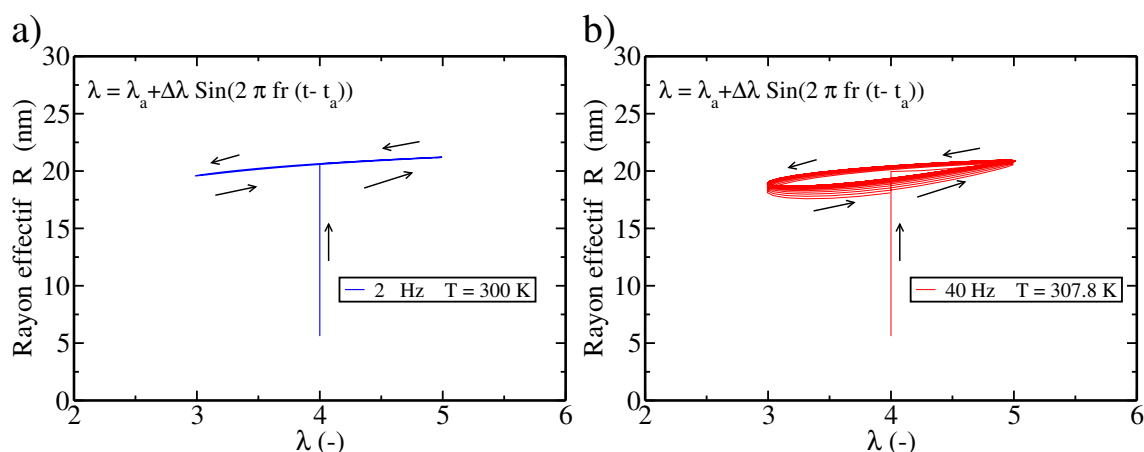


FIGURE IV.5 – Evolution du rayon effectif d'une cristallite au cours d'un cycle de traction-rétraction pour deux vitesses de sollicitation mécanique 2 Hz Fig. a) et 40 Hz Fig. b). Le germe cristallin de départ est formé après une prédéformation du système à  $\lambda = 4$  et laissé à relaxer durant  $50 \tau_1$ .

est élevée. En toute rigueur on peut s'attendre à ce que la cinétique de fusion soit rapide par rapport à la cinétique de cristallisation car le passage d'une phase désordonnée vers une phase ordonnée est plus difficile que le contraire. Dans notre modèle cet effet n'est a priori pas introduit directement puisque nous avons pris une cinétique à un seul temps  $\tau_1$ . Néanmoins, une différence peut exister entre la fusion et la croissance liée au mécanisme de transport des défauts topologiques par les interfaces diffuses : pour croître, le solide doit expulser les contraintes topologiques, alors que pour fondre il n'est pas obligé de les ramener au sein de la cristallite. Le temps nécessaire pour que la cristallite atteigne sa forme d'équilibre à  $\lambda = 4$  est de  $45 \text{ ms}$ , ce qui est bien supérieur à la période de sollicitation  $T = 20 \text{ ms}$  ( $50 \text{ Hz}$ ). Ainsi, pour les vitesses élevées, la période de sollicitation dynamique devient comparable au temps caractéristique de la croissance mais supérieure au temps de fusion. Comme la fusion est rapide, la cristallite fond partiellement à chaque cycle, de plus en plus, jusqu'à ce que sa taille passe en dessous du rayon critique, auquel cas elle fond complètement.

## IV.2 Modèle cinétique de la nucléation-croissance

Le développement d'un modèle cinétique pour décrire la cristallisation, en particulier celle induite par déformation, est une tâche très complexe qui fait intervenir deux phénomènes la nucléation et la croissance avec deux échelles de temps différentes. Jusqu'à présent nous ne nous sommes intéressés qu'à la croissance. Nous allons maintenant considérer la nucléation et discuter comment ce processus peut-être pris en compte dans notre description thermodynamique de la cristallisation. L'approche thermodynamique locale que nous avons utilisée est une approche moyennée ; nous avons donc fait disparaître les fluctuations thermiques en faisant cette moyenne locale. Or la nucléation vient de ces fluctuations thermiques. Il y a donc plusieurs façons possibles de les prendre en compte.

- Nous pouvons modéliser le phénomène de nucléation-croissance avec les méthodes du champ de phase, en intégrant explicitement les fluctuations thermiques dans le système à l'échelle de la cristallite (nanométrique). C'est la procédure standard proposée par Cook [232] : pour faire apparaître ces fluctuations thermiques et activer le processus de nucléation, on rajoute un terme de bruit aléatoire de type Langevin aux équations déterministes qui décrivent l'évolution de la microstructure. En utilisant cette procédure nous pouvons alors décrire localement l'évolution de la microstructure avec le même modèle énergétique via un champ de phase stochastique. L'amplitude du bruit aléatoire associée aux fluctuations thermiques dépend des paramètres du modèle, mais aussi de la discrétisation en temps et en espace que nous avons choisie. On la détermine à l'aide du théorème de fluctuation-dissipation (voir chapitre I). Cependant, à une échelle nanométrique, l'amplitude du bruit de Langevin est extrêmement forte devant les variations du champ de phase  $\theta(\mathbf{r}, t)$ . Du point de vue numérique, cela nous oblige à utiliser des pas de temps très faibles afin de résoudre correctement la dynamique du système (de l'ordre de la picoseconde). Comme la nucléation se fait généralement sur des temps beaucoup plus longs que la picoseconde, la méthode n'est pas utilisable en pratique. Pour optimiser le temps de simulation, nous devons utiliser des pas de temps plus grands qui assurent une implémentation numérique stable. Idéalement il faudrait donc trouver une méthode qui permette de reproduire correctement l'amplitude des fluctuations thermiques et qui assure la rapidité des simulations et la précision de calculs. Comme nous ne connaissons pas une telle méthode, nous allons procéder autrement.
- Pour contourner cette difficulté nous allons utiliser une description explicite de la nucléation qui consiste à engendrer durant l'évolution de la microstructure des configurations  $\theta(\mathbf{r}, t_i)$  qui correspondent à des germes cristallins nucléés à des instants  $t_i \in [0, t]$ . L'évolution de la microstructure, résultant du processus de nucléation-croissance, est ainsi obtenue par une moyenne sur l'ensemble des cristallites présentes à l'instant  $t$  considéré.

Nous allons donc discuter en détail, dans le paragraphe suivant, la procédure plus complète suivie pour une modélisation du processus de nucléation-croissance de cristallites dans un système amorphe étiré à un taux  $\lambda(t)$  (en sollicitation dynamique).

### Mise en oeuvre du processus de nucléation dans le modèle du champ de phase

Nous allons maintenant présenter les procédés cinétiques utilisés afin d'inclure la nucléation dans notre description thermodynamique locale de la cristallisation. Le but de ces procédés cinétiques est d'engendrer des cristallites à une fréquence donnée dans un système amorphe étiré. Ce procédé de nucléation est ensuite couplé avec le modèle énergétique qui décrit la croissance des cristallites.

La première approche que nous avons testé visait à modéliser des cristallites en interaction. En nous appuyant sur la statistique de Boltzmann qui permet d'établir un critère de sélection des configurations, nous pouvons utiliser une méthode de Monte Carlo pour générer des germes cristallins durant l'évolution du système. La méthode se fait en deux étapes : tout d'abord on engendre des germes test à intervalle de temps régulier  $t_n$ , et on vérifie selon l'énergie du système s'ils respectent cette statistique. L'algorithme utilisé repose sur les points suivants :

- A chaque instant  $t_n$  on tire aléatoirement une nouvelle position test et une taille pour le germe cristallin que l'on souhaite créer.
- Pour insérer le germe  $g_i$  dans le système de simulation, supposé nucléé à l'instant  $t_i = i \times t_n$ , on calcule la probabilité d'accepter ce nouveau germe dans le système ; cette probabilité est proportionnelle à  $\exp(-(E_2 - E_1)/k_b T)$ , où  $E_1$  et  $E_2$  correspondent à l'énergie libre associée respectivement à la configuration  $\theta(\mathbf{r}, t_i)$  sans le germe, et avec le germe.
- En cas d'occupation des sites par un germe préexistant, le nouveau germe est systématiquement rejeté.

Ces étapes sont effectuées systématiquement à chaque fois qu'un germe  $g_i$  apparaît dans le système à l'instant  $i \times t_n$  et ne posent pas de problème numériquement. Par contre, la déformation cyclique impose de transporter les germes sur des grandes distances. Dans le chapitre précédent nous n'avions qu'un seul germe dans la boîte de simulation, ce qui nous permettait de nous placer dans le référentiel du germe, et donc d'éviter le transport. Nous avons maintenant un grand nombre de germes en interaction à manipuler et le transport des germes au cours de la déformation est une étape difficile. La méthode la plus directe dans notre formulation eulerienne est de calculer la vitesse des germes et de transporter les germes grâce à un terme d'advection. L'équation du champ de phase devient alors :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial t} + \mathbf{V}_{germes}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \theta = \frac{1}{\tau_1 f_{scale}} \left\{ \Gamma \left( \epsilon^2 \Delta \theta + \frac{\theta}{4} (1 - \theta) (1 - 2\theta) \right) - \rho g'(\theta) \left( h_m \frac{T_m^0 - T}{T_m^0} + \frac{T k_b}{n} \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}(\mathbf{r})) \right) + g'(\theta) \left( \frac{\bar{\lambda}}{2} (\text{Tr} \underline{\underline{\epsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 + \mu \text{Tr}(\underline{\underline{\epsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 \right) \right\} \quad (\text{IV.1})$$

Pour estimer la vitesse des germes, nous allons supposer que la déformation est essentiellement affine, c'est à dire que les cristallites se déplacent essentiellement à cause de la déformation globale appliquée sur le système. Dans ce cas, le champ des vitesses dans tout le système est connu et vaut :

$$\mathbf{V}_{affine} : \begin{cases} V_x &= \frac{dx}{dt} = \frac{d\lambda}{dt} \frac{x}{\lambda} \\ V_y &= \frac{dy}{dt} = -\frac{d\lambda}{dt} \frac{y}{\lambda} \end{cases} \quad (\text{IV.2})$$

Pour obtenir la vitesse de chaque cristallite  $i$ , nous utilisons un traceur qui extrait la composante du champ de phase  $\theta_i$  qui correspond à la cristallite  $i$ . Il suffit alors de moyennner la vitesse affine sur toute la cristallite grâce à  $\theta_i$  :

$$\mathbf{V}_{germes}^i : \begin{cases} V_x^i &= \int d\mathbf{r} \theta_i(\mathbf{r}, t) \frac{d\lambda}{dt} \frac{x}{\lambda} / \int d\mathbf{r} \theta_i(\mathbf{r}, t) \\ V_y^i &= -\int d\mathbf{r} \theta_i(\mathbf{r}, t) \frac{d\lambda}{dt} \frac{y}{\lambda} / \int d\mathbf{r} \theta_i(\mathbf{r}, t) \end{cases} \quad (\text{IV.3})$$

Le champ local de vitesse pour les germes est :

$$\mathbf{V}_{germes}(\mathbf{r}, t) : \begin{cases} V_x(\mathbf{r}, t) &= \sum_i \theta_i(\mathbf{r}, t) V_x^i \\ V_y(\mathbf{r}, t) &= \sum_i \theta_i(\mathbf{r}, t) V_y^i \end{cases} \quad (\text{IV.4})$$

Comme mentionné auparavant (voir chapitre III.4.1), les contraintes topologiques présentes dans le système sont déplacées par les interfaces qui séparent les cristallites de la phase amorphe durant la croissance. Le déplacement des germes cristallins avec la déformation nécessite de transporter également les contraintes topologiques qui entourent ces germes. Malheureusement la forte localisation des contraintes topologiques rend les algorithmes de transport que nous avons testé instables. Une solution possible serait de passer à une description lagrangienne, ce qui devrait assurer automatiquement le déplacement des germes cristallins avec la déformation locale. Ceci dit, le problème reste difficile car il faudrait changer constamment le maillage utilisé dans le système de simulation pour résoudre les équations issues du modèle de champ de phase, ce qui revient à réécrire entièrement le programme. Nous avons choisi en pratique une autre stratégie, que nous allons détailler maintenant.

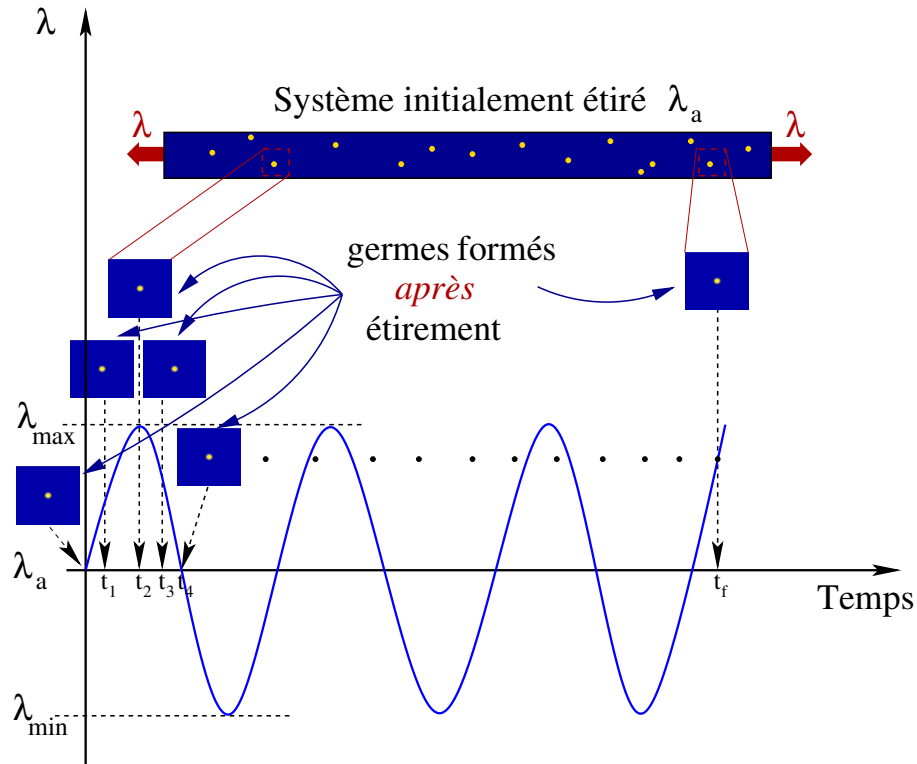


FIGURE IV.6 – Représentation schématique du processus de nucléation durant la sollicitation mécanique du système amorphe

Pour contourner ce problème de transport, nous allons supposer que les cristallites formées dans le système sont indépendantes et n'interagissent pas élastiquement entre elles. Cela revient donc à une étude de croissance sur un ensemble de germes cristallins indépendants nucléés dans la phase amorphe après déformation à des instants différents. Cela nous permet de nous placer pour chaque cristallite dans son référentiel propre, et de moyenner sur un ensemble de cristallites indépendantes, mais nucléées à des taux d'étirement différents. La stratégie globale est représentée sur la figure IV.6. Pour prendre en compte le fait que le nombre de cristallites ne peut pas être infini dans un système fini nous allons introduire une probabilité d'acceptation pour les germes qui va interdire à la cristallinité de dépasser un certain taux  $A$ , au moment de la nucléation. Cela revient, dans une certaine mesure, à rajouter des effets de volume exclu en champ moyen. Si  $S_0$  représente la surface totale de cristallites possible dans le système, après nucléation de  $i$  cristallites, la cristallite

$i + 1$  a un volume accessible qui ne peut dépasser  $S_0 - \sum_{j=1}^{i+1} S_j(t)$  où  $S_j(t)$  est la surface occupée par la cristallite  $j$ . Nous définirons donc une probabilité d'acceptation :

$$p_{i+1} = 1 - \sum_{j=1}^{i+1} \frac{S_j(t)}{S_0} \quad (\text{IV.5})$$

Notons que  $S_0$  est un paramètre arbitraire qui va contrôler le nombre moyen de cristallites que nous allons simuler. Il ne doit pas jouer sur les valeurs moyennes dans l'absolu, mais il va jouer sur la statistique que nous aurons. En outre, on prendra par la suite  $A$  égal à 1 pour tracer les figures, pour d'autres valeur de  $A$  il suffira simplement de multiplier par  $A$  les valeurs de la cristallinité obtenues avec 1.

L'algorithme que nous allons utiliser par la suite est donc basé sur les points suivants :

- On décompose la phase amorphe en  $N$  sous-systèmes de taille identique (les boîtes qui vont contenir les germes).
- A chaque instant  $t_i = i \times t_n$ , nous générons un germe  $g_i$  circulaire d'un rayon fixé à  $R_i = R$  au centre de l'un des sous-systèmes  $i$  et nous l'acceptons avec la probabilité  $p_i$ . Au moment où il est nucléé, le taux d'élongation est  $\lambda(t_i)$ . Les sous-systèmes  $i$  sont ensuite sollicités dynamiquement entre  $\lambda_{min}$  et  $\lambda_{max}$  avec la même fonction  $\lambda(t)$ .
- La cinétique de croissance de l'ensemble des germes cristallins le long du cycle dynamique est évaluée grâce au modèle énergétique. Chaque cristallite contribue à la cristallinité moyenne (fraction surfacique de la phase cristalline) par  $\chi_i(t) = \int d\mathbf{r} \theta_i(\mathbf{r}, t)$ . Avec

$$\theta_i(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < (i-1)t_n \\ \theta(\mathbf{r}, t - (i-1)t_n) & \text{si } t \geq (i-1)t_n \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

Ainsi, l'évolution temporelle de la cristallinité  $\chi(t)$  est donnée par :

$$\chi(t) = \frac{1}{S_0} \sum_{i=1}^N \chi_i(t) = \frac{1}{S_0} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \theta_i(\mathbf{r}, t) \quad (\text{IV.7})$$

La valeur maximale de  $\chi(t)$  est donc ici égale à 1. On notera également que plus  $S_0$  sera grand, plus la contribution de chaque cristallite à la cristallinité totale sera petite.

### IV.3 Résultats du modèle de champ de phase : Nucléation-croissance

Dans ce paragraphe, nous allons discuter les résultats des simulations obtenus en couplant le modèle énergétique avec le processus de nucléation présenté ci-dessus. Pour cela, nous allons procéder à l'implémentation de cette méthode avec le jeu de paramètres correspondant à un caoutchouc naturel standard : une densité de  $1.47 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$  et un nombre de monomère entre deux noeuds de réticulation fixé à 95. Concernant la contribution des contraintes topologiques à la fonctionnelle de l'énergie libre, comme au chapitre II, les valeurs des deux coefficients de Lamé sont fixées respectivement à  $\lambda^* = 0.15275 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$  et  $\mu^* = 0.611 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$ .

Les cinétiques de nucléation et croissance que nous souhaitons étudier se caractérisent par deux temps a priori différents. Nous avons peu d'information sur les temps de nucléation dans notre système, ces temps dépendent a priori de multiples paramètres dont le taux de déformation et bien sûr la température. Cependant, les expériences suggèrent que la nucléation se produit sur un temps plus long que le temps caractéristique de croissance des

cristallites sous déformation. Le temps  $t_n$  que nous avons introduit précédemment n'est pas le temps de nucléation, c'est l'intervalle de temps entre deux créations de cristallites. Ce paramètre dépend donc a priori de la taille du système que l'on considère : si on double la taille du système, on doit donc doubler le nombre de cristallites produits par unité de temps, et donc la fréquence de nucléation.  $t_n$  est par conséquent un paramètre phénoménologique du modèle. Nous avons choisi deux valeurs pour  $t_n$  que nous désignerons (abusivement) sous le nom de "fréquence de nucléation" : une valeur qui est commensurable avec la fréquence de sollicitation mécanique, fixée à  $5 \tau_1$  et une valeur qui ne l'est pas, fixée à  $5.035 \tau_1$ . Notons de plus que le temps de relaxation de l'interface  $\tau_1$  a été identifié auparavant à  $1 \text{ ms}$  (voir chapitre III) et c'est cette valeur que nous utiliserons ici. La surface de référence  $S_0$  discutée précédemment est fixée ici à  $S_0 = 150 \times 150 \text{ nm}^2$ . Durant le stade de croissance, nous suivons la cinétique du germe grâce au modèle énergétique depuis sa formation jusqu'à sa disparition. Le germe peut disparaître immédiatement si son rayon est inférieur au rayon critique de nucléation au moment où il apparaît, ou bien il peut croître et fondre sur un cycle, ou bien survivre plusieurs cycles. Cela dépend en fait du cycle appliqué et de la phase du cycle pendant laquelle le germe est nucléé.

Nous effectuons les simulations de croissance en deux dimensions sur des boîtes rectangulaires identiques de taille  $L_x = L_y = 200 \text{ nm}$ . Nous allons donc utiliser la même stratégie de simulation que celle présentée dans le chapitre II et III pour étudier cette fois la croissance de l'ensemble des cristallites. Les conditions initiales, le champ de phase  $\theta_i$  et le champ de déplacement des contraintes topologiques sont les mêmes pour l'ensemble des boîtes de simulations (sous-systèmes amorphe contenant les germes  $g_i$ ). La forme des germes est circulaire, et nous fixerons leur rayon à  $5 \text{ nm}$  sur l'ensemble des configurations de  $\theta(\mathbf{r}, t_i)$ . Le champ de déplacement des contraintes topologiques est nul à l'instant où le germe  $g_i$  est créée. Concernant le champ de déformation, les cristallites apparaissent à des temps différents qui correspondent à des taux d'élongation différents. Le champ de déformation initial pour chaque germe est donc  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t_i)$  qui correspond à la déformation appliquée à l'instant  $t_i$  de nucléation du germe. Rappelons que les détails numériques sur la façon dont ces conditions sont appliquées sont donnés dans la section II.5.

Dans toutes les simulations que nous allons présenter par la suite, le système amorphe est sollicité dynamiquement autour de  $\lambda = 4$  avec une amplitude de  $\Delta\lambda = (\lambda_{\max} - \lambda_{\min})/2 = 2$ . Nous allons commencer par présenter l'évolution temporelle de l'ensemble de cristallites formées au sein de la phase amorphe durant le cycle mécanique à une température donnée et à une vitesse de sollicitation lente  $1 \text{ Hz}$ . Ensuite nous évaluerons les effets de la température et de la vitesse de sollicitation sur le cycle d'hystérèse cristallinité-déformation.

### IV.3.1 Cycle d'hystérèse

Observons tout d'abord le rôle joué par la fréquence de nucléation sur la statistique établie sur l'ensemble de cristallites. Comme annoncé précédemment, nous considérons deux situations pour la fréquence de nucléation (intervalle de temps entre deux nucléation successive  $t_n$ ) : soit une fréquence de nucléation commensurable avec la fréquence de sollicitation ( $t_n = 5 \text{ ms}$ , soit une fréquence de nucléation incommensurable avec la fréquence de sollicitation ( $t_n = 5.035 \text{ ms}$ ). L'évolution temporelle du rayon effectif  $R$  de chacune des cristallites formées lors d'un cycle de traction mécanique à une vitesse constante fixée à  $1 \text{ s}^{-1}$  et à une température de  $303 \text{ K}$  est représentée sur la figure IV.7. On y observe les différents stades de nucléation et croissance des cristallites sur plusieurs cycles de traction mécanique. Concernant la croissance, la figure montre que seuls les germes nucléés à des taux d'élongation  $\lambda(t_i) \geq 4.8$  croîtront à la température de coexistence des phases en volume  $T = T_m^0 = 303 \text{ K}$ . Ce résultat est prévisible puisque le rayon critique de nucléation  $r_c$  ( $T = T_m^0, \lambda = 4.8$ )  $\simeq 5 \text{ nm}$ . Les germes nucléés à un taux d'élongation  $\lambda \in [2, 4.8]$

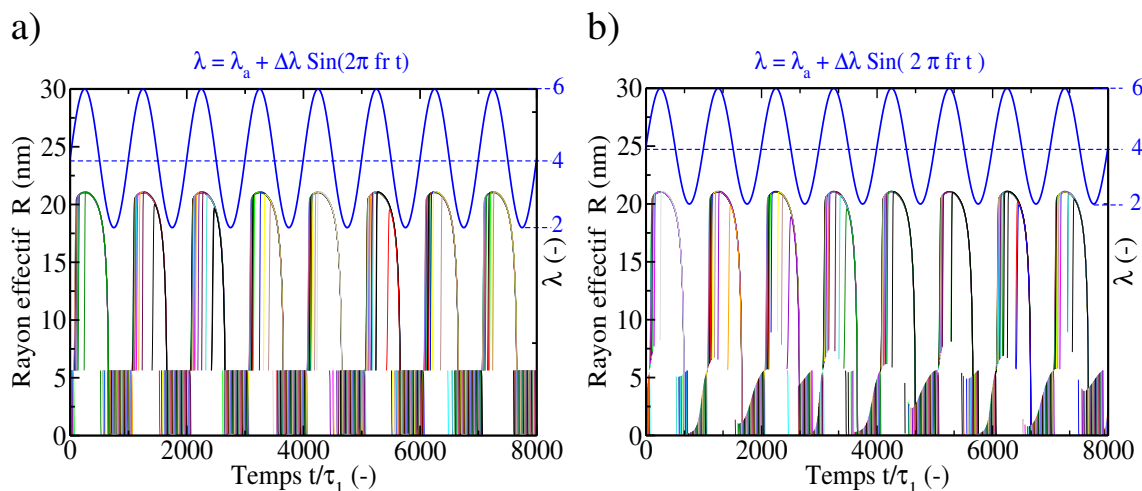


FIGURE IV.7 – Evolution temporelle du rayon effectif de l'ensemble des cristallites formées à une vitesse de sollicitation mécanique de  $1\text{ s}^{-1}$  et à la température de  $303\text{K}$ . Les germes cristallins sont nucléés avec un rayon de  $5\text{ nm}$  à différents taux d'élongation  $\lambda(t_i = i t_n)$ . L'espacement entre deux nucléations successive  $t_n$  est fixé à a)  $5\tau_1$ , et à b)  $5.035\tau_1$ .

fondent donc systématiquement. Par contre lorsque  $\lambda \in [4.8, 6]$  les germes croissent jusqu'à atteindre leur taille maximale et cela est indépendant de la phase dans laquelle ils sont nucléés (phase de traction ou phase de rétraction). Durant la phase de rétraction, le rayon des cristallites diminue lentement avec la déformation jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur du rayon critique de nucléation qui correspond à la limite de stabilité de la cristallite à un taux d'élongation donné, puis il décroît extrêmement rapidement (les cristallites fondent).

Concernant l'influence de la fréquence de nucléation, nous constatons que le nombre de cristallites formées est légèrement plus grand dans le cas incommensurable. Cet effet est facile à comprendre car l'incommensurabilité permet de nucléer des germes pour tous les taux d'élongation possibles, alors que le cas commensurable ne permet de nucléer des germes que pour un ensemble discret de taux d'élongation. L'échantillonnage est par conséquent moins bon pour le cas commensurable et de fait nous aurons une meilleure statistique avec le cas incommensurable. Nous avons mentionné précédemment qu'il y a un autre paramètre phénoménologique  $S_0$  qui contrôle le nombre moyen de cristallites : plus la surface totale du système est grande, plus la probabilité d'accepter une nouvelle cristallite est grande (équation (IV.5)). La statistique sera donc d'autant meilleure que  $S_0$  est grand.

A noter que la figure IV.7 b) peut être trompeuse et laisser croire que les cristallites ont un rayon initial plus petit que  $5\text{ nm}$  ; en fait il n'en est rien : les germes ont bien  $5\text{ nm}$  de rayon initialement pour les deux cas, commensurable et incommensurable. Comme la fréquence de sauvegarde utilisée dans le programme est commensurable avec la sollicitation mécanique, on rate de ce fait le premier point  $R = 5\text{ nm}$  dans le cas incommensurable. Sur la figure IV.7 b), on ne voit donc l'état du germe qu'après un certain temps d'existence : soit il a commencé à fondre, soit il a commencé à croître.

Nous allons nous intéresser maintenant au comportement collectif des cristallites durant un cycle de traction mécanique afin de corréliser les résultats du modèle cinétique de nucléation-croissance avec le taux d'élongation. La figure IV.8 représente l'évolution du taux déduit de l'équation (IV.7) en fonction du taux d'élongation lors d'un cycle de traction à une vitesse de  $1\text{ s}^{-1}$  et à une température de  $303\text{K}$ . Nous pouvons constater sur les deux figures IV.8 a) et b) que plus  $t_n$  est grand (cas où la fréquence de nucléation et le cycle mécanique sont commensurables :  $t_n = 5.035\tau_1$ ), plus la statistique sur la détermination de ce taux

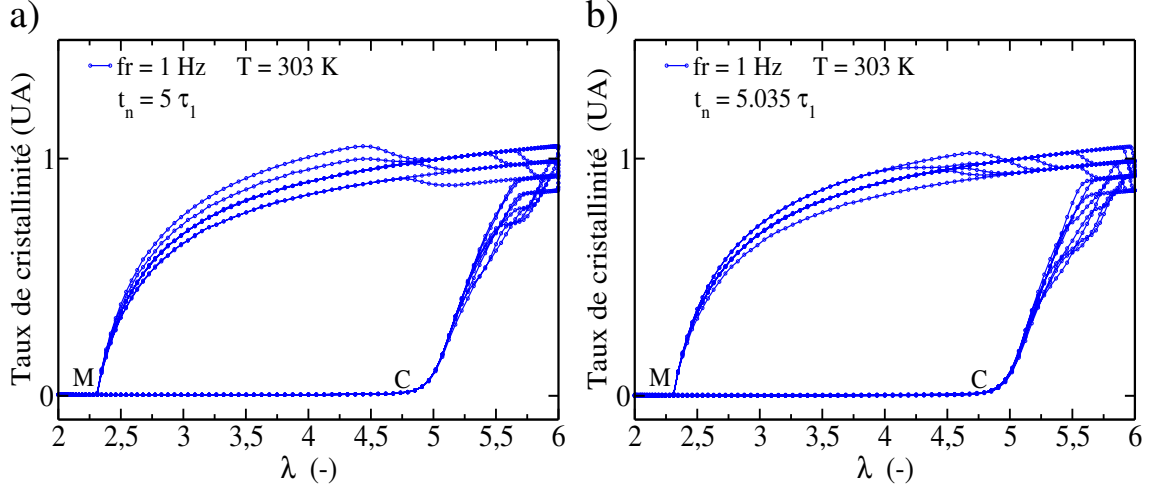


FIGURE IV.8 – Evolution de la cristallinité durant un cycle de traction mécanique de vitesse  $1s^{-1}$  à la température de coexistence  $T = T_m^0 = 303K$ . L'espace entre deux nucléations successive  $t_n$  est fixé à a)  $5 \tau_1$ , et à b)  $5.035 \tau_1$ .

est bonne. En effet, les différentes courbes que l'on peut observer dépendent du nombre de cristallites présentes dans le système (ce dernier étant, on le rappelle, d'autant plus grand que la valeur de  $S_0$  est élevée). Lorsque qu'une cristallite est formée, on voit la cristallinité augmenter un peu, et la courbe correspondant à " $n$ " cristallites rejoindre la courbe à " $n+1$ ". Cela montre que l'on est bien dans un régime de cyclage lent : les cristallites ont le temps de relaxer au cours du cycle et à nombre de cristallites données on parcourt toujours la même courbe. Les résultats présentés ici correspondent à une quinzaine de cristallites en moyenne. Nous pouvons voir sur la figure IV.8 b) que les résultats sont un peu moins bruités que dans le cas a), mais il faudrait prendre des valeurs de  $S_0$  beaucoup plus grandes pour voir vraiment l'effet de l'incommensurabilité. Comme il y a peu de différences entre les deux cas, nous discuterons les résultats sur la base du cas incommensurable  $t_n = 5.035 \tau_1$ . En outre, nous discuterons sur la base d'un cycle correspondant une moyenne des cycles présentés sur la figure IV.8.

Nous constatons d'abord que la cristallisation est induite à partir d'un taux d'élongation de l'ordre de  $\lambda_c = 4.8$ , puis la cristallinité augmente avec le taux d'élongation. En effet, les germes cristallins nucléés à des taux d'élongation  $\lambda_i < \lambda_c$  ne peuvent pas croître vu que leur rayon est inférieur au rayon critique de nucléation (à la température de  $303K$ ) puis la cristallinité augmente linéairement avec le taux d'élongation jusqu'à atteindre la valeur de 1 imposée par l'équation (IV.7). Durant la phase de rétraction, tout en restant plus élevé que durant la phase de traction, le taux de cristallinité diminue progressivement avec l'élongation jusqu'à la disparition totale des cristallites à  $\lambda_m = 2.3$ .

Qualitativement, et même quantitativement en ce qui concerne les valeurs de  $\lambda$ , l'allure de la courbe de la cristallinité IV.8 en fonction du taux d'élongation montre un bon accord avec celles expérimentalement obtenues pour un caoutchouc naturel sollicité dynamiquement à une faible vitesse de sollicitation (voir le chapitre I). Ces courbes expérimentales montrent en effet un cycle d'hystérèse cristallinité-élongation, un taux d'élongation de cristallisation  $\lambda_c$  compris entre 4 et 4.5, et un taux d'élongation de fusion  $\lambda_m$  entre 2.5 et 3 pour une température de  $303K$  et une vitesse de sollicitation mécanique fixée à  $1s^{-1}$ .

### IV.3.2 Effet de la vitesse de sollicitation

Nous avons vu précédemment, dans le cas de la croissance d'une cristallite isolée, lors d'un cycle de traction (voir figure IV.5), que la vitesse de sollicitation impacte l'aire du cycle de cristallinité et plus généralement la courbe de cristallinité en fonction de l'élongation. Nous allons maintenant étudier l'effet de la vitesse de sollicitation à une température fixée, dans le cadre de notre modèle de nucléation croissance. Des simulations ont été effectuées sur plusieurs cycles de traction pour des fréquences de sollicitation de 2, 5 et 10 Hz. Les résultats des simulations (cycles stabilisés) sont représentés sur la figure IV.9 sur laquelle nous avons également rappelé ceux obtenus à 1 Hz et discutés précédemment.

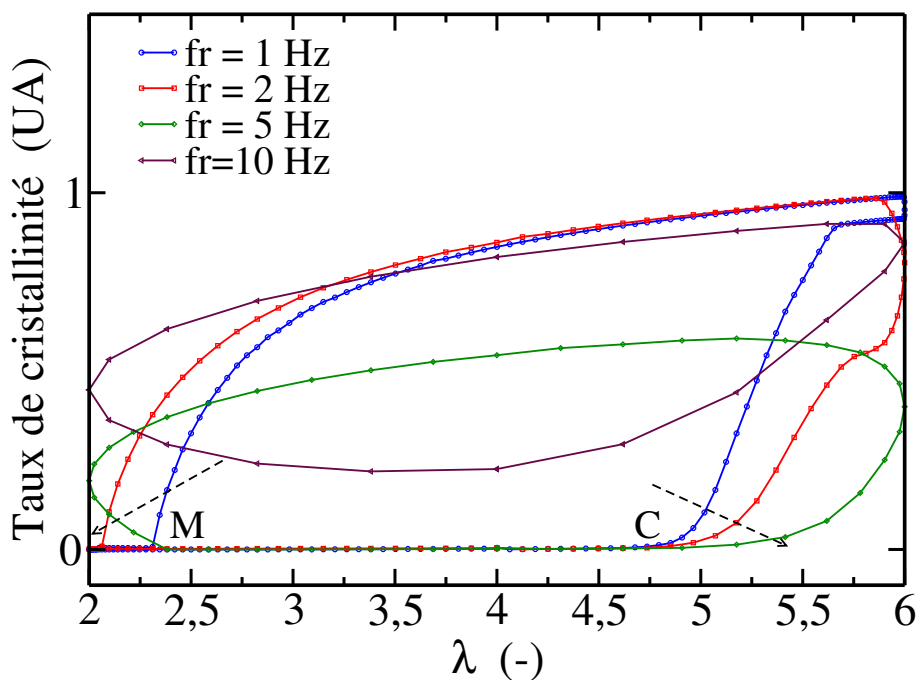


FIGURE IV.9 – Evolution de la cristallinité durant un cycle de traction mécanique à la température de coexistence  $T = T_m^0 = 303K$  (courbe stabilisée). L'espace entre deux nucléations successive  $t_n$  est fixé à  $5.035 \tau_1$ .

Sur cette figure, on constate l'augmentation du taux d'élongation de cristallisation  $\lambda_c$  et une diminution de celui de fusion  $\lambda_m$  lorsque la fréquence passe de 1 à 2 Hz. En outre l'aire du cycle augmente légèrement. Les cinétiques de fusions et de cristallisation ont donc des temps caractéristiques proches du temps de sollicitation.

A partir de 5 Hz la forme du cycle d'hystérèse change. Il est encore différent à 10 Hz. Dans ces deux cas, les cristallites ne fondent plus totalement durant la phase de rétraction. La cristallinité garde en effet une valeur non nulle pour  $\lambda = \lambda_{min}$ ; bien que  $\lambda_m < \lambda_{min}$ , les cristallites n'ont alors plus le temps de fondre complètement avant que l'élongation ne réaugmente. La fusion se poursuit pendant tout (10Hz) ou partie (5Hz) de la nouvelle phase de traction. A 5 Hz les cristallites finissent par fondre totalement lorsque  $\lambda$  atteint la valeur de 2.3. Pour 10 Hz la cristallinité globale ne descend jamais à une valeur nulle; elle atteint son minimum dans un domaine de taux d'élongation allant de  $\lambda = 2.75$  à 4, domaine dans lequel elle varie peu.

Il est intéressant de noter que la cristallinité  $\chi_{max}$  au maximum du taux d'élongation  $\lambda_{max}$  est une fonction non-monotone de la vitesse : elle diminue pour les faibles vitesses puis elle augmente à partir de 5 Hz. Nous l'avons reporté sur la figure IV.10 b). Pour com-

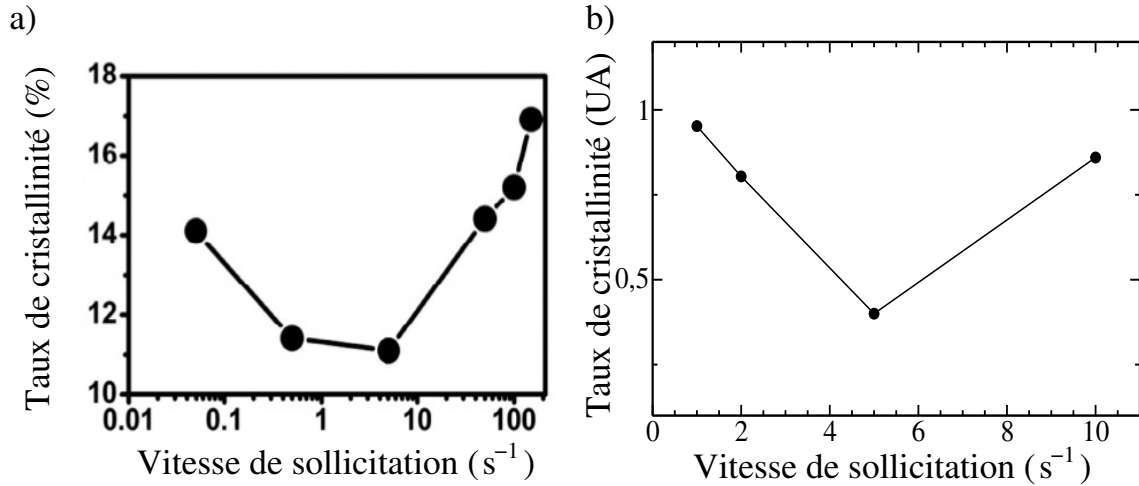


FIGURE IV.10 – La cristallinité au maximum du taux d'élongation en fonction de la vitesse de sollicitation mécanique. Comparaison qualitative des résultats de notre modèle avec les mesures expérimentales. A gauche (cf. Fig a)) comportement de la cristallinité au maximum du taux d'élongation  $\lambda_{max} = 4.5$  et à une température de  $298K$  en fonction de la vitesse de sollicitation, pour un échantillon de caoutchouc naturel peu réticulé d'une densité moyenne  $\nu$  de  $0.71 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  [235]. A droite (cf. Fig b)) résultat de simulation par champ de phase : la cristallinité est évaluée à  $\lambda_{max} = 6$  et à  $T = 303K$ . Notons que les résultats de cette simulation correspondent à une densité du réseau des chaînes actives  $\nu$  différente ( $1.547 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ ).

prendre cet effet il est important de noter que  $t_n$  reste le même pour tous les cas considérés. Lorsque la fréquence du cycle est doublée, le nombre de germes testés est divisé par deux. Une augmentation de la fréquence de cyclage a donc pour premier effet de diminuer le nombre de germes potentiels. Cet effet permet de comprendre la diminution de cristallinité mesurée à  $\lambda_{max}$  observée entre 1 et 5 Hz, nous avons en effet vérifié que le nombre de cristallites présentes à  $\lambda_{max}$  est 16 pour 1 Hz, 13 pour 2 Hz et 7 pour 5 Hz. Par contre, pour 10 Hz le nombre de cristallites remonte à 14, ce qui est très voisin du cas 2 Hz. Pour comprendre cette remontée de la cristallinité, il faut remarquer que les cristallites ne fondent plus intégralement au cours du cycle à 10 Hz. Les germes cristallins sont peu nombreux au cours du cycle, mais lorsqu'ils parviennent à croître ils ne fondent plus. Au cours du temps, le nombre de cristallites augmente donc régulièrement à chaque cycle et le temps d'équilibrage devient long. Lorsque le cycle est équilibré, ce qui est le cas pour le cycle que nous avons considéré, la cristallinité est donc plus grande, du même ordre que celle que l'on obtient à basse fréquence. Le changement de comportement observé à 10 Hz est donc du au fait qu'au cours du cyclage le rayon des cristallites reste au dessus du rayon critique  $r_c$ .

Il est tentant de comparer ces résultats au moins qualitativement avec les mesures expérimentales menées par Zhao B. et al [235] (voir figure IV.10 a)). Les expériences concernent un caoutchouc naturel réticulé avec une densité de  $0.71 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  (il est moins réticulé que le notre donc il doit cristalliser sous déformation à des taux d'élongation plus bas), et il est sollicité dynamiquement entre  $\lambda_{min} = 1$  et  $\lambda_{max} = 4.5$  à différentes vitesses. Il existe dans cette expérience un minimum de cristallinité pour des valeurs très semblables à celles de notre étude, mais la comparaison avec notre modèle s'arrête là ; en effet, les conditions expérimentales sont très différentes : nos essais sont cycliques alors que dans l'expérience ils ne le sont pas. Ainsi, s'il est facile d'interpréter la diminution de cristalli-

nit  d'abord observé lorsque la vitesse de sollicitation augmente (puisqu'elle est liée à un temps de sollicitation qui devient de l'ordre de celui du processus de nucléation-croissance), la r auginentation de la cristallinité ne peut être interprété ici par un retard à la fusion, mais fait intervenir des effets visco elastiques complexes. Nous reviendrons sur ce point en conclusion du manuscrit.

### IV.3.3 Effet de la température

Nous l'avons déjà montré, la température est un paramètre qui contrôle la cristallisation induite par déformation qu'ils s'agissent des aspects énergétiques ou cinétiques. Nous nous intéresserons tout d'abord au cas d'une faible vitesse de sollicitation, et nous évaluerons ici les effets de la température sur le cycle d'hystérèse cristallinité-déformation.

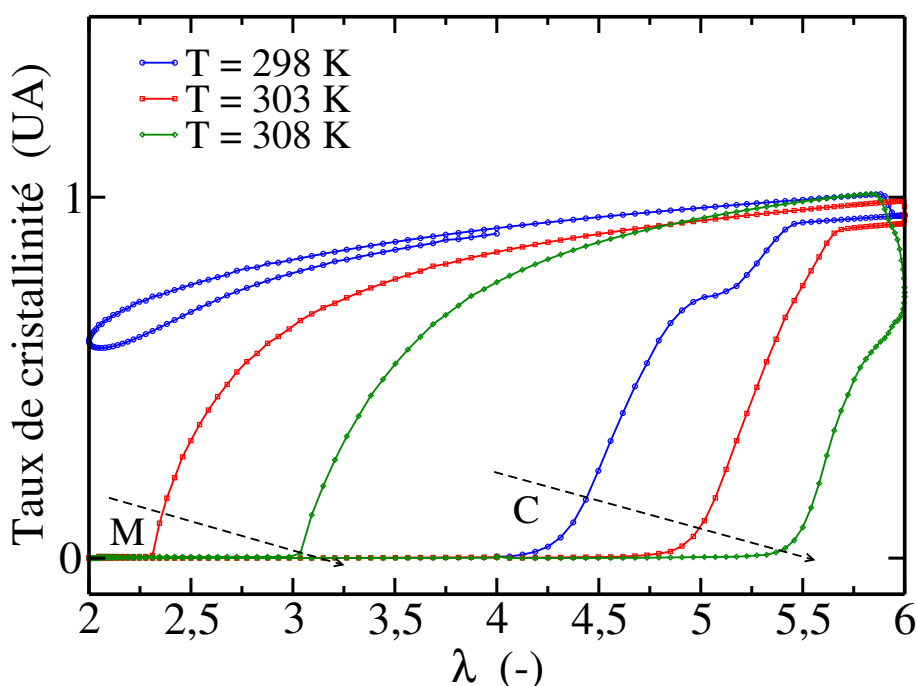


FIGURE IV.11 – Evolution de la cristallinité durant un cycle de traction mécanique du NR à une vitesse de sollicitation de  $1s^{-1}$  pour trois différentes températures  $T = 298K$ ,  $303K$  et  $308K$  (premier cycle). L'espace entre deux nucléations successives  $t_n$  est fixé à  $5.035 \tau_1$

Ensuite, comme dans le paragraphe IV.1.2.2 nous nous rapprocherons des conditions expérimentales étudiées au laboratoire et simulerons le processus de cristallisation sous sollicitation cyclique à différentes fréquences et aux températures estimées expérimentalement pour chacune de ces fréquences (MATEIS-INSA, collaboration dans le cadre de la thèse de Nicolas Candau [236]).

La figure IV.11 présente le taux de cristallinité en fonction de  $\lambda$  lors du premier cycle de sollicitation stabilisé à  $1 Hz$ , à trois températures différentes (le taux d'élongation  $\lambda$  est compris entre  $\lambda_{min} = 2$  et  $\lambda_{max} = 6$ ). L'augmentation de la température conduit à une augmentation du taux d'élongation de cristallisation  $\lambda_c$  : plus la température est élevée, plus le rayon critique de nucléation  $r_c$  devient grand. On observe aussi une augmentation de  $\lambda_m$  ; cela est également en accord avec nos discussions précédentes. A titre d'illustration,

le taux d'élongation à la cristallisation  $\lambda_c$  (de fusion  $\lambda_m$ ) vaut 4.8 (2.3) pour  $T = 303K$  et 5.5 (3) pour  $T = 308K$ .

En outre, de 303K et 308K, à  $\lambda_{max}$ , on observe une diminution de la cristallinité, correspondant à ce taux d'élongation à un nombre de cristallites qui diminue de 16 pour  $T = 303K$  à 12 pour 308K : du fait de la cinétique de nucléation moins rapide à  $T = 308K$ , on obtient à  $\lambda_{max}$  une cristallinité plus faible ; néanmoins, n'ayant pas encore atteint le taux maximal autorisé qui est ici de 1, le taux de cristallinité augmente durant la phase de rétraction jusqu'à atteindre la valeur maximale atteinte pour le cycle à 303K. On ne discutera pas la cristallisation irrégulière lors de la phase de traction à  $T = 298K$ , qui s'explique par un problème de statistique. Par contre, on observe que la courbe obtenue à  $T = 298K$  montre une allure particulière lors de la seconde phase de traction. Durant la phase de rétraction, le taux de cristallinité diminue peu mais régulièrement avec la déformation jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur non-nulle à  $\lambda_{min}$ . Cela indique que les cristallites ne fondent que partiellement durant la rétraction, c'est à dire que leur rayon reste au dessus du rayon critique  $r_c$  à  $\lambda_{min}$ . Ce sont donc ces mêmes cristallites qui vont réaugmenter de taille pendant la phase de traction suivante, conduisant ainsi à une aire d'hystérésis très faible.

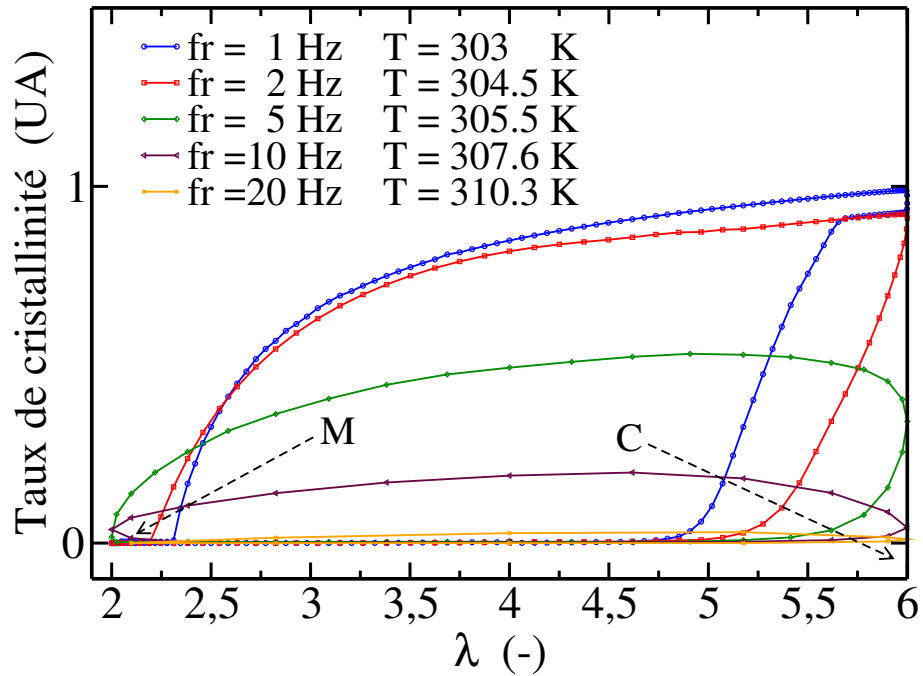


FIGURE IV.12 – Evolution de la cristallinité durant un cycle de traction mécanique pour différents vitesses de sollicitation (cycle stabilisé). La température du système est modifiée pour chaque vitesse afin de tenir compte de l'effet d'auto-échauffement. L'espacement entre deux nucléations successives  $t_n$  est fixé à  $5.035\tau_1$ .

Intéressons nous maintenant aux effets d'auto-échauffements observés expérimentalement lors du cyclage mécanique du caoutchouc naturel à hautes fréquences. La figure IV.12 montre l'évolution de la cristallinité en fonction du taux d'élongation pour des fréquences de sollicitation de 1, 2, 5, 10 et 20 Hz (cycles stabilisés). Comme dans nos simulations précédentes,  $\lambda_c$  augmente lorsque la fréquence augmente de 1 à 2 Hz mais aussi pour les fréquences au delà de 2 Hz ; tandis que  $\lambda_m$  décroît continument lorsque la fréquence de sollicitation augmente. On constate également que le taux de cristallinité, et en particulier l'aire du cycle d'hystérèse, diminue. Le cas à 10 Hz est intéressant car il montre que la cristallinité est bien plus faible qu'aux fréquences inférieures, quelque soit le taux d'élon-

gation : l'augmentation de la température, en augmentant la valeur du rayon critique des cristallites, accélère aussi la cinétique de fusion. La fusion peut donc être totale lors de la rétraction, même à 10 Hz. A 20 Hz la cinétique de nucléation devient trop lente par rapport à la vitesse de sollicitation, et aucune cristallite n'a le temps d'être nucléée.

Cette étude sur les effets d'auto-échauffement montre donc qu'ils peuvent avoir un impact considérable sur l'évolution de la cristallinité lors d'un cycle de sollicitation à grandes vitesses.

## IV.4 Conclusion

Nous avons dédié ce chapitre à l'étude de la cristallisation sous conditions cycliques par champ de phase. Nous nous sommes attachés dans un premier temps à quantifier l'effet de la sollicitation cyclique sur la cinétique de croissance. Le modèle énergétique développé au troisième chapitre a alors été utilisé pour simuler le comportement d'une cristallite isolée durant un cycle de traction. Des simulations ont été effectuées à différentes fréquences en se focalisant sur le cas d'une interface diffuse isotrope. Elles nous ont permis de mettre en évidence une différence de cinétique de croissance et de fusion. Le principal résultat de cette étude de croissance est la diminution de la taille des cristallites aux temps longs pour les hautes fréquences de sollicitations (sur plusieurs cycles mécaniques). Ceci a été expliqué par le fait qu'à haute fréquence de sollicitation le temps nécessaire pour atteindre le maximum de déformation devient comparable au temps caractéristique de croissance et qu'en outre la cinétique de fusion est plus rapide que celle de la croissance.

Dans une seconde partie, nous avons voulu compléter le modèle en y intégrant une description de la nucléation. Ce travail n'est pour l'instant que préliminaire ; il a consisté à simplifier le problème en ne décrivant pas le couplage entre les cristallites et en utilisant un critère pour la nucléation dépendant uniquement d'un taux de cristallinité maximum arbitrairement choisi. Si cette approche se limite pour l'instant aux aspects cinétiques (et non quantitatifs) elle permet néanmoins d'obtenir des cycles de cristallisation d'allure comparable à ceux expérimentalement observés, de rendre compte des effets de fréquences, ou de mettre en évidence l'impact potentiellement important de l'auto-échauffement sur la cristallisation durant des essais cycliques.

# Conclusion générale

Jusqu'à présent, les études menées sur la cristallisation induite par déformation, qu'elles soient théoriques ou expérimentales, ne permettent pas de comprendre complètement les mécanismes physiques qui contrôlent ce phénomène, notamment sa cinétique. Notre objectif a donc été de développer un modèle de champ de phase apte à décrire la cinétique de cristallisation et à prédire les morphologies cristallines obtenues, en fonction des conditions de température et de déformation imposées au système.

Dans un premier temps, nous avons simplifié le problème posé en nous focalisant sur la cinétique de croissance d'un germe pré-existant, c'est-à-dire en mettant de côté la description de la nucléation. Le modèle mis en oeuvre couple les équations de la thermodynamique de la cristallisation et les équations de la mécanique, associées à une dynamique de transition de phase d'Allen-Cahn. Le comportement de la phase amorphe est élastique non linéaire et comme dans le modèle de Flory, l'on suppose que la croissance cristalline permet de relaxer une partie des contraintes. Avec la formulation proposée, dès lors que le germe introduit dans la phase amorphe a un rayon supérieur à son rayon critique, on retrouve qu'une augmentation de la déformation accélère la cinétique de cristallisation ; en outre, à un niveau de déformation donné, une augmentation de la réticulation accélère aussi cette cinétique. Nous avons également étudié l'effet d'une description anisotrope de l'énergie de surface. Une telle description permet, d'une certaine manière, de rendre compte de l'anisotropie intrinsèque à la cristallisation de chaînes étirées, telle qu'elle intervient dans un caoutchouc naturel sous étirement. Elle conduit en effet à une forte anisotropie de forme de la cristallite sous déformation.

Cependant, dans les cas isotrope comme anisotrope, le modèle prédit aussi une croissance qui ne s'arrête qu'à la disparition de la phase amorphe, puisque rien ne vient contrebalancer la diminution d'énergie du système qui en résulte. Cela est en contradiction avec les données expérimentales qui suggèrent au contraire qu'il existe un frein à la croissance des cristallites – cristallites dont les dimensions dans un caoutchouc naturel réticulé ne dépassent jamais quelques dizaines de nanomètres. Il est raisonnable de penser que cela provient de contraintes topologiques existant au sein de l'élastomère, celles créées par les noeuds de réticulation et les noeuds d'enchevêtrements piégés entre ces noeuds chimiques. Ces contraintes sont nécessairement expulsées de la phase cristallisée pour permettre l'organisation des chaînes polymères, et se retrouvent donc en concentration importante dans et aux voisinages de l'interface, réduisant ainsi les possibilités de cristallisation des chaînes encore amorphes.

Nous avons donc introduit ce concept de défauts topologiques dans notre modèle. Deux voies ont été explorées pour traduire la gêne à la croissance cristalline qu'ils imposent. La

première voie consiste à considérer que l'accumulation des contraintes topologiques limite localement la cinétique de relaxation du champ de phase. Sans déformation appliquée, la simulation montre alors, lors de la croissance, la présence d'instabilités dynamiques et la formation de structures en branches similaires à des sphérolites microscopiques qui sont effectivement observées expérimentalement en cristallisation à froid. Sous l'effet de la déformation, ces structures en branches s'orientent et deviennent donc également anisotrope. Cette anisotropie est exacerbée si l'on utilise une description anisotrope de l'énergie de surface. Dans ce cas, la simulation de la croissance d'une cristallite sans étirement conduit alors à une morphologie en fagot remarquablement similaire à certaines observations expérimentales d'un caoutchouc naturel étiré à froid. Ces résultats sont donc très intéressants mais prédisent cependant une croissance de la cristallite qui n'est jamais stoppée.

Nous avons donc développé une seconde approche consistant à rajouter une contribution énergétique supplémentaire à la fonctionnelle d'énergie libre pour rendre compte de l'influence de l'élasticité du réseau des contraintes topologiques. L'expulsion de ces contraintes lors de la croissance crée en effet une sorte de ceinture élastique autour des cristallites. Cette fois, la croissance de la cristallite sous déformation est bien stoppée. La taille stabilisée des cristallites dépend directement de la déformation appliquée, en outre le processus de croissance est réversible au cours d'une expérience de traction-rétraction. Le modèle prédit aussi une accélération de la croissance avec l'augmentation de la déformation. Globalement, les résultats obtenus (par exemple les déformations critiques de croissance et de fusion) s'accordent bien avec les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature. Nous avons également montré que le modèle énergétique peut se ramener à la définition d'une tension de surface effective qui augmente exponentiellement avec la taille de la cristallite. Cette approche est intéressante car elle permet de comprendre rapidement la saturation de la croissance et de prédire la taille des cristallites en fonction de la déformation appliquée.

L'approche énergétique étant la plus appropriée pour modéliser l'effet des contraintes topologiques sur le processus de croissance, c'est celle que nous avons ensuite utilisée quand il s'est agi de simuler des essais sous déformation cyclique. Les résultats des simulations avec ce type de sollicitation mettent en évidence une cinétique de fusion différente d'une cinétique de croissance, conduisant de fait, pour certaines fréquences, à une disparition de la cristallite. Ils ont également démontré la nécessité d'une description du processus de nucléation dans le modèle. Pour réduire la difficulté que cela impose, nous avons choisi de ne considérer aucun couplage entre les cristallites et d'utiliser un critère simplifié pour leur nucléation. Si cette approche se limite pour l'instant aux aspects cinétiques (et non quantitatifs) elle permet néanmoins d'obtenir des cycles de cristallisation d'allure comparable à ceux expérimentalement observés. Elle permet aussi de rendre compte des effets de fréquences tels qu'ils sont rapportés dans la littérature, et de mettre en évidence l'impact potentiellement important de l'auto-échauffement sur la cristallisation durant des essais cycliques.

Nos travaux ouvrent donc de nombreuses perspectives, dont celle d'améliorer la description de la nucléation des cristallites. Comme cela est longuement discuté dans le chapitre IV, ce travail nécessite néanmoins une réécriture du modèle en description Lagrangienne pour modéliser correctement le déplacement des cristallites. Un tel travail est tout à fait envisageable mais nécessitera cependant un effort important. Il est en tout cas indispensable si l'on veut explorer correctement les effets de la cristallisation sur le comportement mécanique (ce qui explique que nous ayons volontairement négligé cet aspect ici). Il permettra en particulier de prendre en compte l'interaction entre les cristallites et leur effet

sur le renforcement. Une étude complémentaire des instabilités de forme qui peuvent se manifester pour les grandes valeurs de  $\lambda$  bénéficierait également d'un passage à une résolution 3D, cela permettrait de comparer les structures qui se forment à celles réellement observées. En outre, si l'un des résultats marquant de cette thèse est la modélisation –à notre avis convaincante – d'une limitation par les contraintes topologiques de la croissance des cristallites, des améliorations sur ce point sont possibles. Il faudrait notamment relier l'énergie élastique additionnelle à la densité de chaînes actives, c'est-à-dire trouver une formulation pertinente de la dépendance du paramètre  $E^*$  avec le paramètre  $n$ . A plus long terme, il serait également intéressant d'introduire une dynamique différente de celle de l'interface pour le champ des contraintes topologiques. Cela permettrait ainsi de mieux comprendre certains effets très fortement viscoélastiques comme le durcissement du matériau observés expérimentalement lorsque la cristallisation du caoutchouc naturel sous déformation devient importante. Enfin, nous avons montré dans le dernier chapitre que l'auto-échauffement pouvait jouer un rôle déterminant sur l'aptitude du matériau à cristalliser sous déformation cyclique. L'introduction d'un couplage supplémentaire de transport thermique avec la dynamique de transition de phase est donc une perspective très intéressante et permettrait de mieux comprendre ces effets d'auto-échauffement.



# Annexes

## Annexe A : Minimisation de la fonctionnelle

Considérons la fonctionnelle que l'on peut écrire de manière générique sous la forme :

$$F[\theta] = \int d\mathbf{r} \left\{ f_{bulk}(\theta(\mathbf{r})) + \Gamma \frac{\epsilon^2}{2} \|\nabla\theta(\mathbf{r})\|^2 \right\} \quad (\text{IV.8})$$

La minimisation de cette fonctionnelle s'effectue en faisant une variation infinitésimale du profil  $\theta(\mathbf{r}) : \theta(\mathbf{r}) \rightarrow \theta(\mathbf{r}) + \delta\theta(\mathbf{r})$ . Cette variation induit une variation de  $F$  :

$$F[\theta + \delta\theta] = \int d\mathbf{r} \left\{ f_{bulk}(\theta(\mathbf{r}) + \delta\theta(\mathbf{r})) + \Gamma \frac{\epsilon^2}{2} \|\nabla\theta(\mathbf{r}) + \nabla\delta\theta(\mathbf{r})\|^2 \right\} \quad (\text{IV.9})$$

Au premier ordre en  $\delta\theta$ ,  $f_{bulk}(\theta(\mathbf{r}) + \delta\theta(\mathbf{r}))$  devient  $f_{bulk}(\theta(\mathbf{r})) + f'_{bulk}(\theta(\mathbf{r}))\delta\theta(\mathbf{r})$  ou le prime dénote une dérivation par rapport à  $\theta$ . On peut de même développer le gradient carré et on obtient au premier ordre en  $\delta\theta$  :

$$\|\nabla\theta(\mathbf{r}) + \nabla\delta\theta(\mathbf{r})\|^2 = \|\nabla\theta(\mathbf{r})\|^2 + 2\nabla\theta(\mathbf{r}) \cdot \nabla\delta\theta(\mathbf{r}) \quad (\text{IV.10})$$

Il s'en suit que l'on peut écrire la variation de  $F$  sous la forme :

$$\delta F \equiv F[\theta + \delta\theta] - F[\theta] = \int d\mathbf{r} \left\{ f'_{bulk}(\theta(\mathbf{r}))\delta\theta(\mathbf{r}) + \Gamma \epsilon^2 \nabla\theta(\mathbf{r}) \cdot \nabla\delta\theta(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{IV.11})$$

La dérivée fonctionnelle correspond au terme proportionnel à  $\delta\theta(\mathbf{r})$  dans l'intégrale. Ici il y a un terme en gradient de  $\delta\theta(\mathbf{r})$  que nous allons intégrer par partie pour faire disparaître le gradient. On peut utiliser en effet la relation différentielle :

$$\nabla \cdot (\delta\theta \nabla\theta) = \nabla(\delta\theta) \cdot \nabla\theta + \delta\theta \Delta\theta \quad (\text{IV.12})$$

pour écrire :

$$\delta F = \int d\mathbf{r} \left\{ f'_{bulk}(\theta(\mathbf{r}))\delta\theta(\mathbf{r}) - \Gamma \epsilon^2 \delta\theta(\mathbf{r}) \Delta\theta(\mathbf{r}) \right\} + \int d\mathbf{r} \nabla \cdot (\delta\theta \nabla\theta) \quad (\text{IV.13})$$

Le dernier terme est un terme de flux à travers les limites du système, que l'on peut annuler en prenant  $\delta\theta$  nul sur les bords. On obtient donc :

$$\delta F = \int d\mathbf{r} \left\{ f'_{bulk}(\theta(\mathbf{r})) - \Gamma \epsilon^2 \Delta\theta(\mathbf{r}) \right\} \delta\theta(\mathbf{r}) \quad (\text{IV.14})$$

La dérivée fonctionnelle de  $F$  est donc :

$$\frac{\delta F}{\delta\theta(\mathbf{r})} = f'_{bulk}(\theta(\mathbf{r})) - \Gamma \epsilon^2 \Delta\theta(\mathbf{r}) \quad (\text{IV.15})$$

La condition de minimisation s'écrit :

$$f'_{bulk}(\theta(\mathbf{r})) - \Gamma \epsilon^2 \Delta\theta(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{IV.16})$$

## Annexe B : Tension de surface

Un point crucial des méthodes de champ de phase résulte dans la calibration de l'énergie de surface et son lien avec les paramètres phénoménologiques  $\epsilon$  et  $\Gamma$  que nous avons introduit la fonctionnelle (II.19). C'est ce lien que nous allons étudier maintenant et pour cela nous allons considérer une interface amorphe-cristal d'épaisseur  $\kappa$ , et dont les phases en volume sont purement homogènes loin de cette région interfaciale. Au voisinage des interfaces, le champ de phase varie continûment entre 0 et 1 et le profil d'équilibre de cet interface correspond à un minimum de la fonctionnelle d'énergie libre de Gibbs. Pour une interface plane entre deux phases en coexistence, la tension de surface est définie comme l'excès d'énergie libre de Gibbs par rapport à la valeur qu'on aurait sans interface, c'est à dire pour une phase homogène. A coexistence la valeur de l'énergie libre de Gibbs est la même pour les deux phases et on peut donc soustraire la valeur "bulk" de l'une des deux phases ( $\theta_0 = 0$  ou 1). Si l'on désigne par  $x$  la direction perpendiculaire à l'interface :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left( f_{bulk}(\theta(x)) + \frac{\Gamma\epsilon^2}{2} (\nabla\theta(x))^2 - f_{bulk}(\theta_0) \right) \quad (IV.17)$$

L'équation (IV.17), identifie clairement les deux contributions à la tension de surface : la première contribution correspond à la contribution "bulk" locale à laquelle on soustrait la valeur  $f_{bulk}(\theta_0)$  à l'infini, cette fonction tend donc vers zéro dans chacune des phases loin de l'interface, et la deuxième contribution est le terme en gradient carré, qui lui aussi s'annule loin de l'interface.

Calculons à présent cette énergie interfaciale pour une interface plane. Le profil de l'interface amorphe-cristal à l'équilibre  $\theta_e(x)$  est obtenu en minimisant  $F[\theta]$ , ce qui d'après l'annexe A s'exprime :

$$\frac{\delta F[\theta]}{\delta\theta(x)} = 0 \text{ pour } \theta(x) = \theta_e(x) \rightarrow \frac{\partial f_{bulk}}{\partial\theta_e} - \Gamma\epsilon^2 \Delta_x \theta_e = 0 \quad (IV.18)$$

Après multiplication de l'équation (IV.18) par  $\nabla_x \theta_e$ , nous obtenons :

$$\frac{d}{dx} \left\{ f_{bulk}(\theta_e) - \frac{\Gamma\epsilon^2}{2} (\nabla_x \theta)^2 \right\} = 0 \quad (IV.19)$$

L'équation de minimisation possède donc une intégrale première qui s'écrit, en prenant en compte les limites en  $+$  et  $-$  l'infini :

$$f_{bulk}(\theta_e) - \frac{\Gamma\epsilon^2}{2} (\nabla_x \theta)^2 = f_{bulk}(\theta_0) \quad (IV.20)$$

Nous pouvons donc utiliser cette relation pour remplacer  $f_{bulk}(\theta_e) - f_{bulk}(\theta_0)$  par  $\frac{\Gamma\epsilon^2}{2} (\nabla_x \theta)^2$  dans l'expression (IV.17) de la tension de surface :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Gamma\epsilon^2 (\nabla_x \theta)^2 \quad (IV.21)$$

L'intégrand fait apparaître un carré que nous pouvons séparer en deux :  $\Gamma\epsilon^2 (\nabla_x \theta)^2 = \sqrt{\Gamma\epsilon} \nabla_x \theta \times \sqrt{\Gamma\epsilon} \nabla_x \theta$

En remplaçant le premier facteur  $\sqrt{\Gamma\epsilon} \nabla_x \theta$  par  $\sqrt{2(f_{bulk}(\theta) - f_{bulk}(\theta_0))}$ , toujours d'après l'intégrale première, nous obtenons une expression équivalente de la tension de surface :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \epsilon \sqrt{2\Gamma} \sqrt{f_{bulk}(\theta) - f_{bulk}(\theta_0)} \frac{d\theta}{dx} \quad (IV.22)$$

et finalement en passant à la variable  $\theta$  :

$$\gamma = \epsilon \sqrt{2\Gamma} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta \sqrt{f_{bulk}(\theta) - f_{bulk}(\theta_0)} \quad (IV.23)$$

L'avantage de cette expression est qu'elle permet le calcul de la tension de surface sans avoir besoin du profil d'équilibre  $\theta_e$  que nous avons fait disparaître grâce au changement de variable. Elle montre également clairement la dépendance de la tension de surface dans le paramètre  $\epsilon$  qui est un préfacteur, et est donc un paramètre sensible.

Nous pouvons aller plus loin et calculer la tension de surface ainsi que le profil d'équilibre  $\theta_e(x)$  pour notre modèle à l'équilibre thermodynamique  $T = T_m$  et en l'absence de force extérieure (i.e force élastique  $\lambda = 1$ ). Dans ce cas l'énergie libre de Gibbs du système se réduit à l'expression suivante :

$$f_{bulk}(\theta) = \frac{\Gamma}{4} \theta^2 (1 - \theta)^2 \quad (IV.24)$$

Dans notre cas  $\theta_{min} = 0$  qui correspond à la phase amorphe et  $\theta_{max} = 1$  pour la phase cristalline. Après intégration, la tension de surface d'une interface plane vaut :

$$\gamma = \frac{\epsilon \sqrt{2\Gamma}}{12} \quad (IV.25)$$

L'équation (IV.18) peut être également intégrée analytiquement, le profil de champ de phase à l'équilibre est caractérisé par la fonction suivante :

$$\theta_e(x) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh\left(\frac{x}{\kappa}\right) \right] \quad (IV.26)$$

où on a défini l'épaisseur de l'interface  $\kappa = 2\epsilon\sqrt{2}$ . Le paramètre  $\epsilon$  contrôle donc l'épaisseur de l'interface.

## Annexe C : Tenseur des contraintes et équilibre mécanique

Pour minimiser l'énergie libre de Gibbs par rapport au champ de déplacement  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  il nous faut calculer la dérivée fonctionnelle de  $F$  par rapport à  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ . Pour cela nous allons considérer une variation de déplacement  $\delta\mathbf{u}$  et calculer la variation  $\delta F$  qui correspond. Par définition de la dérivation fonctionnelle :

$$\delta F \equiv \int d\mathbf{r} \frac{\delta F}{\delta(\partial(u_i)/\partial X_j)} \delta \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \equiv \int d\mathbf{r} \Sigma_{ij} \delta \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \quad (IV.27)$$

Où nous avons utilisé la convention d'Einstein de sommation sur les indices répétés. Le tenseur  $\underline{\underline{\Sigma}}$  est le tenseur des contraintes que l'on peut ainsi relier à  $F$  :

$$\Sigma_{ij} = \frac{\delta F}{\delta(\partial(u_i)/\partial X_j)} \quad (IV.28)$$

Le tenseur ainsi défini contient toutes les contraintes présentes dans le système, et nous allons le découper en deux, le tenseur des pressions statiques, qui proviennent du champ de phase  $\theta$  pour lesquelles nous donnerons une expression dans l'annexe suivante, et le tenseur des contraintes élastiques qui viennent directement du champ de déformation. C'est ce tenseur que nous désignerons par  $\underline{\underline{\Sigma}}$ , et pour l'obtenir il suffit de dériver à  $\theta$  fixé.

**Condition d'équilibre mécanique :**

Comme la variation de  $\partial u_i / \partial X_j$  provient du  $\delta \mathbf{u}$  appliqué :

$$\delta \frac{\partial u_i}{\partial X_j} = \frac{\partial \delta u_i}{\partial X_j} \quad (\text{IV.29})$$

et donc :

$$\delta F = \int d\mathbf{r} \quad \Sigma_{ij} \frac{\partial \delta u_i}{\partial X_j} \quad (\text{IV.30})$$

en effectuant une intégration par partie, nous obtenons que :

$$\delta F = \int -\frac{\partial \Sigma_{ij}}{\partial X_j} \delta u_i \, d\mathbf{r} \quad (\text{IV.31})$$

et nous reconnaissons donc la dérivée fonctionnelle de  $F$  par rapport à  $\mathbf{u}$  :

$$\frac{\delta F}{\delta \mathbf{u}} = -\nabla_{X_j} \cdot \Sigma_{ij} \quad (\text{IV.32})$$

La condition de minimisation est donc  $\nabla_{X_j} \cdot \Sigma_{ij} = 0$  ce qui correspond à la relation classique d'équilibre mécanique.

### Tenseur des contraintes élastiques :

Pour identifier l'expression du tenseur  $\underline{\Sigma}$  il suffit en principe de calculer  $\delta F / \delta(\partial(u_i) / \partial X_j)$  c'est à dire :

$$\Sigma_{ij} = g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \frac{\partial \text{Tr}(\underline{\varepsilon})}{\partial(\partial(u_i) / \partial X_j)} \quad (\text{IV.33})$$

car seul le terme en  $\text{Tr}(\underline{\varepsilon})$  fait apparaître explicitement  $\mathbf{u}$  dans l'énergie libre de Gibbs. En utilisant la définition de  $\underline{\varepsilon}$  (II.23) :

$$\text{Tr}(\underline{\varepsilon}) = \sum_i \frac{\partial u_i}{\partial X_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \right)^2 \quad (\text{IV.34})$$

on obtient une expression pour le tenseur " $\underline{\Sigma}$ " que nous appellerons  $\underline{\sigma}$  :

$$\sigma_{ij} = g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \left( \delta_{ij} + \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \right) \quad (\text{IV.35})$$

Ce tenseur est intéressant car il est simple à calculer et sa divergence correspond au signe près à la dérivée fonctionnelle qui intervient dans les équations cinétiques :

$$\frac{\delta F}{\delta \mathbf{u}} = -\nabla_{X_j} \cdot \sigma_{ij} \quad (\text{IV.36})$$

C'est ce tenseur que nous utiliserons en pratique dans les calculs. Il faut néanmoins noter qu'il n'a pas la propriété d'être symétrique comme doit l'être un tenseur de contraintes. Il est en fait possible de trouver une expression symétrique pour notre problème à deux dimensions en rajoutant à ce tenseur une contribution de divergence nulle, que l'on peut obtenir de manière équivalente en utilisant la relation d'incompressibilité aux grandes déformations (ici en 2D) :

$$\text{Tr}(\partial u_i / \partial X_j) = -\det(\partial u_i / \partial X_j) \quad (\text{IV.37})$$

pour réécrire  $\text{Tr}(\underline{\varepsilon})$  sous une forme équivalente :

$$\text{Tr}(\underline{\varepsilon}) = -\det(\partial u_i / \partial X_j) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial u_i}{\partial X_j} \right)^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial X} - \frac{\partial u_y}{\partial Y} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial Y} + \frac{\partial u_y}{\partial X} \right)^2 \quad (\text{IV.38})$$

la dérivation par rapport à  $\partial u_i / \partial X_j$  conduit au tenseur :

$$\underline{\underline{\Sigma}} = g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial X} - \frac{\partial u_y}{\partial Y} & \frac{\partial u_x}{\partial Y} + \frac{\partial u_y}{\partial X} \\ \frac{\partial u_x}{\partial Y} + \frac{\partial u_y}{\partial X} & \frac{\partial u_x}{\partial X} - \frac{\partial u_y}{\partial Y} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.39})$$

Qui est symétrique, et possède la même divergence que le tenseur  $\underline{\underline{\sigma}}$ . Ce sera notre tenseur élastique dans la suite. On peut vérifier que pour un système incompressible à 2D on obtient un tenseur proportionnel à  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  dans la limite des faibles déformations, comme on s'y attend. Il est important de noter que ce tenseur est défini à un tenseur diagonal près (une pression) qui assure l'incompressibilité de la phase amorphe.

## Annexe D : Tenseur des pressions

Même si nous ne l'utilisons pas dans cette étude, nous mentionnons ici que le modèle utilisé pour le champ de phase est associé à un tenseur de pression  $\underline{\underline{P}}$ . Ce tenseur vient compléter le tenseur des contraintes élastiques pour lequel nous avons fait une variation de déformation à  $\theta$  fixé. Ici nous ferons une variation (un déplacement) de  $\theta$  à déformation fixée. Ces déplacements sont purement virtuels puisqu'ils ne correspondent pas à des déplacements physiques, c'est un moyen mathématique de calculer les deux contributions au tenseur des contraintes, celui dû au champ  $\theta$  et celui dû au champ  $\mathbf{u}$ . Ce tenseur de pression peut s'obtenir en effectuant un déplacement élémentaire du champ  $\theta$  d'une quantité  $\delta \mathbf{r}$  à quantité de matière fixée. Cela revient à faire un déplacement conservatif du champ  $\theta$  et la variation locale  $\delta \theta(\mathbf{r})$  qui correspond doit satisfaire donc l'équation de transport :

$$\delta \theta(\mathbf{r}) + \nabla \cdot (\theta(\mathbf{r}) \delta \mathbf{r}) = 0 \rightarrow \delta \theta(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot (\theta(\mathbf{r}) \delta \mathbf{r}) \quad (\text{IV.40})$$

La variation d'énergie libre de Gibbs correspondante s'écrit :

$$\delta F = \int d\mathbf{r} \frac{\delta F}{\delta \theta(\mathbf{r})} \delta \theta(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r} \frac{\delta F}{\delta \theta(\mathbf{r})} \nabla \cdot (\theta(\mathbf{r}) \delta \mathbf{r}) \quad (\text{IV.41})$$

En effectuant une intégration par partie on obtient :

$$\delta F = \int d\mathbf{r} \nabla \cdot \left\{ \frac{\delta F}{\delta \theta(\mathbf{r})} \right\} \theta(\mathbf{r}) \delta \mathbf{r} \quad (\text{IV.42})$$

et donc la force locale exercée par le champ de phase s'écrit :

$$\mathbf{f} \equiv -\frac{\delta F}{\delta \mathbf{r}} = \theta(\mathbf{r}) \nabla \cdot \left\{ \frac{\delta F}{\delta \theta(\mathbf{r})} \right\} \equiv -\nabla \cdot \underline{\underline{P}} \quad (\text{IV.43})$$

Pour notre fonctionnelle :

$$F[\theta] = \int d\mathbf{r} \left\{ f_{bulk}(\theta) + \Gamma \frac{\epsilon^2}{2} \|\nabla \theta\|^2 \right\} \quad (\text{IV.44})$$

et le tenseur de pression associé peut donc s'écrire sous la forme :

$$P_{ij} = \left( \theta \frac{df_{bulk}}{d\theta} - f_{bulk} - \Gamma \epsilon^2 \theta \Delta \theta - \frac{\Gamma \epsilon^2}{2} \right) \delta_{ij} + \Gamma \epsilon^2 \nabla_i \theta \nabla_j \theta \quad (\text{IV.45})$$

## Annexe E : Formulation de la vitesse d'interface amorphe/cristal

Nous donnons ici la méthode que nous avons utilisée en pratique pour coupler les contraintes topologiques avec la cinétique de transition de phase (cristallisation induite par déformation SIC). L'idée de base des deux modèles présentés au chapitre III est de représenter les noeuds de réticulation et/ou les enchevêtrements par un champ des contraintes topologiques, et de définir ainsi un critère de transport afin de les redistribuer durant la croissance des domaines cristallins. En partant de l'hypothèse simpliste du cristal parfait et en supposant que les défauts topologiques présents dans le système sont conservés durant le processus de croissance, nous pouvons établir une équation de transports des contraintes topologiques si on connaît leur vitesse locale. Le choix le plus naturel revient à considérer que les défauts topologiques sont expulsés du cristal vers la phase amorphe avec la même vitesse de déplacement que l'interface : les défauts sont poussés par l'interface. Pour identifier la vitesse  $V$  de déplacement des interfaces nous pouvons utiliser le fait que le profil de l'interface reste stationnaire au cours de la croissance des cristallites (voir discussion du chapitre III, figure III.2). Localement, dans le référentiel propre de l'interface le champ de phase  $\theta$  satisfait l'équation suivante :

$$\frac{D\theta}{Dt} = \frac{\partial\theta}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla\theta = 0 \quad (\text{IV.46})$$

Malheureusement, cette équation (IV.46) admet une infinité de solutions ; l'identification du vecteur vitesse  $\mathbf{V}$  nécessite de fixer une jauge ce qui rend le problème plus complexe. On peut par exemple éliminer la composante tangentielle de la vitesse qui ne produit pas de déplacement pour l'interface. Une solution pour le champ des vitesses qui satisfait cette contrainte est :

$$\mathbf{V} = -\frac{\partial\theta}{\partial t} \frac{\nabla\theta}{\|\nabla\theta\|^2} \quad (\text{IV.47})$$

Malheureusement, pour le profil stationnaire en tangente hyperbolique que nous avons obtenu pour l'interface plane  $\theta(x) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh\left(\frac{x}{2\sqrt{2}\epsilon}\right) \right]$ , cette formule conduit à un champ de vitesse constant dans tout l'espace. Utiliser ce champ pour transporter les défauts topologiques ne ferait que les translater globalement et ne permettrait pas d'obtenir une accumulation des contraintes topologiques dans la région interfaciale. Pour le modèle que nous souhaitons développer afin de limiter la taille de cristallites formées au sein de la matière amorphe nous devons donc choisir une formulation pour la vitesse d'expulsion des défauts topologiques qui les concentre au voisinage de l'interface, sans les transporter à grande distance. La vitesse des défauts topologiques doit par conséquent être nulle hors des cristallites. Une solution simple est de tronquer le champ de vitesse donné par l'expression (IV.47) afin d'obtenir une distribution centrée au voisinage de l'interface comme indiqué dans la figure IV.13. Celle-ci est donnée par l'expression suivante :

$$\mathbf{V} = -\frac{\partial\theta}{\partial t} \frac{\nabla\theta}{\|\nabla\theta\|^2 + \alpha_{cut}} \quad (\text{IV.48})$$

Avec  $\alpha_{cut}$  est un paramètre phénoménologique qui contrôle la largeur de la distribution du champ de vitesse. Pour des raisons techniques, liées à la convergence des programmes, nous utilisons en pratique une méthode hybride basée d'un côté sur le calcul direct du gradient du champ de phase par différence finie, et de l'autre par une estimation du gradient à partir de la forme du profil de l'interface supposé en tangente hyperbolique. La méthode que nous avons retenue revient à estimer la norme du gradient au carré comme le produit des deux normes obtenues par chaque méthode, et à inclure le paramètre  $\alpha_{cut}$  à l'intérieur des normes : soit  $\mathbf{N}$  le vecteur normal à l'interface défini par :  $\mathbf{N} = \frac{\nabla\theta}{|\nabla\theta|}$ . La variation du

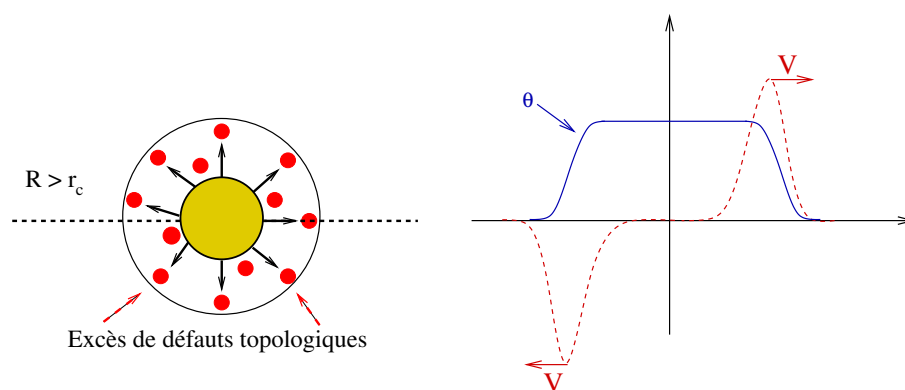


FIGURE IV.13 – Représentation schématique du modèle de champ de phase tenant compte de l'hétérogénéité de la structure comme les noeuds de réticulation et/ou les enchevêtrements

champ de phase selon la direction normale s'écrit en supposant que le profil est en tangente hyperbolique :

$$|\nabla\theta| = \frac{\partial\theta}{\partial N} \approx \frac{\theta(1-\theta)}{\sqrt{2}} + \alpha_{cut} \quad (\text{IV.49})$$

De même en rajoutant  $\alpha_{cut}$  dans le calcul direct de  $\nabla\theta$  et en combinant ces deux expressions, la vitesse d'expulsions des défauts topologiques s'écrit alors :

$$\mathbf{V} = -\frac{\partial\theta}{\partial t} \frac{\nabla\theta}{\left(\frac{\theta(1-\theta)}{\sqrt{2}} + \alpha_{cut}\right) \sqrt{\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2 + \alpha_{cut}}} \quad (\text{IV.50})$$

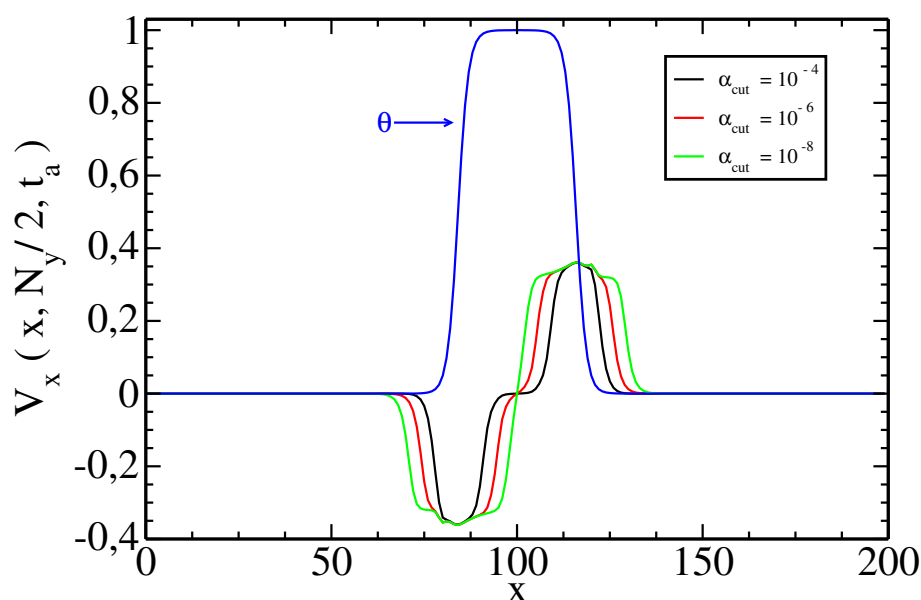


FIGURE IV.14 – Profil du champ de phase en fonction de la distance au centre du germe cristallin selon la direction  $x$  à un instant  $t$  accompagné par les profils du champ de vitesse en fonction de  $\alpha_{cut}$

La figure IV.14 représente le profil de l'interface à un instant  $t$  (courbe en bleu) et les profils

du champ de vitesse d'avancé du front de croissance pour différentes valeurs de  $\alpha_{cut}$ . Cette figure illustre bien l'effet du paramètre  $\alpha_{cut}$  sur la portée du transport des contraintes topologiques. En effet, lorsqu'on diminue la valeur de  $\alpha_{cut}$ , la distribution de la vitesse devient plus large et s'étale sur une région qui contient en plus de l'interface une partie de la phase cristalline. Une calibration de ce paramètre est un point crucial afin de mettre en évidence le rôle joué par les contraintes topologiques dans la limitation de la taille des cristallites. Dans nos simulations numériques, le paramètre  $\alpha_{cut}$  est fixé à  $10^{-4}$  ce qui nous permet d'obtenir une distribution du champ de vitesse quasiment-gaussienne dont la largeur ne dépasse pas trop la région interfaciale. Il est important de noter que les résultats de deux modèles cinétique et énergétique présentés dans le chapitre III sont sensibles au choix de ce paramètre. En effet, le profil du champ de vitesse d'expulsion des défauts topologiques influence l'épaisseur de la couche d'accumulation de ces défauts (région centrée au voisinage de l'interface) et en conséquence modifie la cinétique de croissance mais aussi les morphologiques. En toute rigueur, il faut s'attendre à une limitation de la taille très rapide (pour le modèle cinétique) et à l'obtention de morphologies ramifiées avec une épaisseur large lorsqu'on augmente  $\alpha_{cut}$ .

**Remarque :** La présence des défauts topologiques dans le système amorphe/cristal conduit à une modification de la forme et du profil de l'interface à l'équilibre thermodynamique. En toute rigueur, nous pouvons nous attendre à ce que l'expulsion de ces défauts par le front de croissance (l'interface amorphe/cristal) conduise à un ralentissement de la cinétique de l'interface avec une modification de la forme, voire même un arrêt total de la croissance dans les régions de fortes concentration de ces défauts. Cependant ces modifications ont lieu dans la phase amorphe uniquement et c'est le paramètre  $\alpha_{cut}$  qui est important dans cette région là, ce qui limite en pratique l'effet de cette modification de forme sur l'estimation de la vitesse.

## Annexe F : Méthode numérique et algorithme utilisé pour les équations du champ de phase

Ce paragraphe est consacré à l'implémentation numérique des équations d'évolutions. La résolution numérique de ces équations nécessite l'établissement d'un schéma numérique stable permettant la convergence rapide vers la solution du problème. Plusieurs formulations sont possibles pour discrétiser par différences finies ces équations mais un certain nombre de ces formulations donnent lieu à des instabilités numériques dues au bruit résiduel de la grille. Il faut donc faire très attention à la méthode utilisée. Dans cette annexe, nous traitons les équations d'évolution pour le cas des interfaces isotropes. Le traitement numérique des équations d'évolutions pour des interfaces anisotropes, vues dans ce manuscrit, s'effectue avec les mêmes démarches décrites ci-dessous.

- **Rappel des équations issues des trois modèles :**

Avant de décrire la méthode numérique utilisée pour résoudre les équations cinétiques du modèle de champ de phase, nous rappelons tout d'abord les équations de base des différents modèles.

- ★ **Modèle élémentaire :**

Les équations du modèle élémentaire de la cristallisation sous contraintes développées au chapitre II sont les équations (II.57), (II.58), (II.59) et (II.60) rappelées ci-dessous :

– Pour une interface isotrope, l'équation d'évolution du champ de phase s'écrit :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial \tilde{t}} = \tilde{\Gamma} \left( \tilde{\Delta} \theta + \frac{1}{4} \theta (1 - \theta) (1 - 2\theta) \right) - g'(\theta) \left( \rho h_m \frac{\Delta T}{T_m^0 f_{scale}} + \frac{T}{n T_m^0} \text{Tr}(\varepsilon) \right) \quad (\text{IV.51})$$

– Relaxation des contraintes :

$$\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial \tilde{t}} = - \frac{\tau_1 T}{\tau_2 n T_m^0} F_{kj} \nabla_{\tilde{x}_k} \cdot \left( -\tilde{P}_2 \delta_{ij} + g(\theta) \frac{\rho k_b T}{n} \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial \tilde{x}_j} \right) \quad (\text{IV.52})$$

– Champ de pression :

$$\frac{\partial \tilde{P}_2}{\partial \tilde{t}} = - \frac{\tau_1 n T_m^0}{\tau_2 T} \left( \text{div} \tilde{\mathbf{u}} - \det \left( \frac{\partial \tilde{\mathbf{u}}}{\partial \tilde{\mathbf{x}}} \right) \right) \quad (\text{IV.53})$$

Avec  $\underline{\underline{F}}$  le tenseur gradient de déplacement qui s'écrit en 2D :

$$\underline{\underline{F}} = \begin{pmatrix} 1 - \partial_y u_y & \partial_x u_y \\ \partial_y u_x & 1 - \partial_x u_x \end{pmatrix} \quad (\text{IV.54})$$

- ★ **Modèle cinétique :**

Pour le modèle cinétique présenté dans le chapitre III, les contraintes topologiques sont localisées à l'aide d'une équation de transport supplémentaire et leur couplage avec le champ de phase est effectué à l'aide du temps de relaxation  $\tau_1 \rightarrow \tau_1 h(\rho_{topo}(\mathbf{r}))$ . Les équations régissant la relaxation des contraintes élastiques et de la pression sont les mêmes qu'auparavant (équations (IV.52) et (IV.53)). En ce qui concerne le champ de phase nous avons rajouté un terme de bruit numérique à l'équation déterministe de  $\theta$  afin de masquer

les effets liés à la méthode de discrétisation en espace utilisée. Rappelons les équations (III.2), (III.3) et (III.13) de ce modèle discuté au chapitre III :

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{r}, t)}{\partial \tilde{t}} = -\frac{1}{h(\rho_{topo}(\mathbf{r}, t))} \left\{ \tilde{\Gamma} \left( \tilde{\Delta} \theta + \frac{1}{4} \theta (1 - \theta) (1 - 2\theta) \right) - g'(\theta) \left( \rho h_m \frac{\Delta T}{T_m^0 f_{scale}} + \frac{T}{n T_m^0} \text{Tr}(\varepsilon) \right) \right\} + \bar{\zeta}(t) \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \quad (\text{IV.55})$$

$$\mathbf{V} = -\frac{\partial \theta}{\partial t} \frac{\nabla \theta}{\|\nabla \theta\|^2} \quad (\text{IV.56})$$

$$\frac{\partial \rho_{topo}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{topo} \mathbf{V}) = 0 \quad (\text{IV.57})$$

#### ★ Modèle énergétique :

En ce qui concerne le modèle énergétique présenté dans la deuxième partie du chapitre III, les équations d'évolution sont similaires à celles présentées au début de ce paragraphe. Dans ce modèle aussi, les équations pour les contraintes élastiques et pour la pression sont les mêmes qu'auparavant (mêmes équations (IV.52) et (IV.53)). Une équation supplémentaire (IV.58) se rajoute au système pour caractériser le transport des contraintes topologiques via l'interface cristal/amorphe.

$$\frac{\partial \mathbf{u}^{topo}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{u}^{topo} = \mathbf{V} \quad (\text{IV.58})$$

$$\varepsilon_{ij}^{topo} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i^{topo}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^{topo}}{\partial x_i} \right) \quad (\text{IV.59})$$

Encore une fois, l'équation d'évolution du champ de phase pour une interface isotrope dans le cadre du modèle énergétique s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta(\mathbf{r})}{\partial \tilde{t}} = & \tilde{\Gamma} \left( \tilde{\Delta} \theta + \frac{1}{4} \theta (1 - \theta) (1 - 2\theta) \right) - g'(\theta) \left( \rho h_m \frac{\Delta T}{T_m^0 f_{scale}} + \frac{T}{n T_m^0} \text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}(\mathbf{r})) \right) \\ & + g'(\theta) \left( \frac{\lambda^*}{2 f_{scale}} (\text{Tr} \underline{\underline{\varepsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 + \frac{\mu^*}{f_{scale}} \text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}^{topo}(\mathbf{r}))^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.60})$$

#### • Méthode numérique : discrétisation et implémentation numérique

Les équations cinétiques issues des trois modèles : élémentaire, cinétique et énergétique sont discrétisées par un schéma de différences finies d'ordre 2 en espace et 1 en temps. Les variables du champ adimensionnées ( $\theta, \tilde{u}, \tilde{P}_2$ ) sont localisées sur un maillage carré. On utilise une représentation eulérienne pour le champ de phase et les contraintes élastiques. Les vertex du maillage utilisé ici représentent donc la position des points après déformation ( $i, j$ ). Ces points sont espacés de  $\Delta x$  et de  $\Delta y$  dans les deux directions  $x$  et  $y$ . Par souci de simplicité nous n'allons considérer que le cas d'un maillage dont les points sont espacés de  $\Delta x$  dans les deux directions de l'espace ( $\Delta x = \Delta y$ ). L'espacement du réseau doit être suffisamment fin pour résoudre le profil interfacial du champ de phase  $\theta$ . Ainsi, la région interfaciale est décrite par 10 points. Le choix de la valeur de  $\Delta x$  impose également une contrainte sur le pas de discrétisation temporelle  $\Delta t$  pour assurer la stabilité numérique du schéma de résolution : nous devons choisir des pas de temps petits pour les maillages très fins. Nous discrétisons les variables continues sur le réseau de points et nous calculons pour chaque pas de temps la solution des équations d'évolution de ces variables pour l'ensemble de ces points. A titre d'illustration, le champ de phase  $\theta(x, y, t)$  devient  $\theta_{i,j}^n$ , avec  $x = i\Delta x$ ,

$y = j\Delta x$ ,  $t = n\Delta t$ ; où les deux indices  $(i, j) \in [1, 2, 3, \dots, N_x] \times [1, 2, 3, \dots, N_y]$ . La taille de la grille est fixée à  $L_x \times L_y$ , avec  $L_x = N_x\Delta x$  et  $L_y = N_y\Delta x$ . Dans nos simulations, la grille est supposée carrée. Le nombre des points dans les deux directions est donc le même  $N_x = N_y = N$ . Un schéma illustrant le maillage utilisé est représenté sur la figure IV.15.

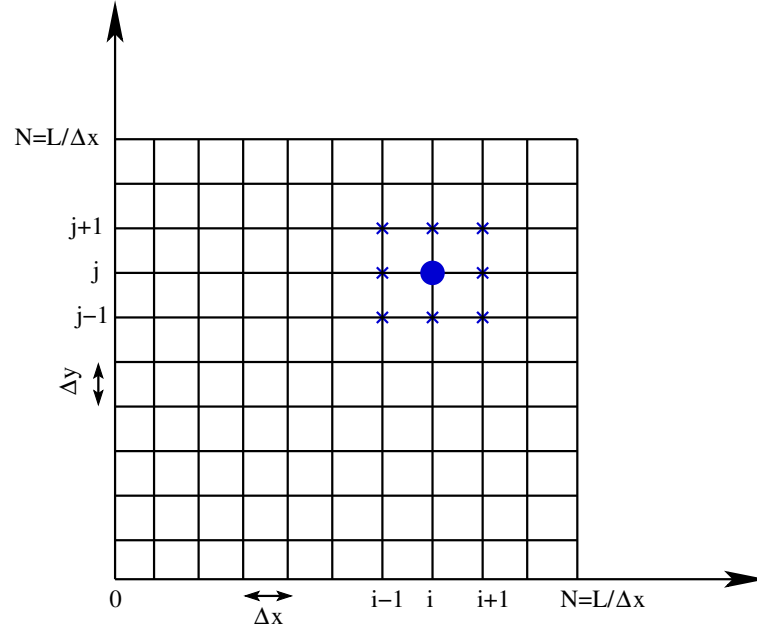


FIGURE IV.15 – Représentation schématique de la grille carrée uniforme que nous utilisons

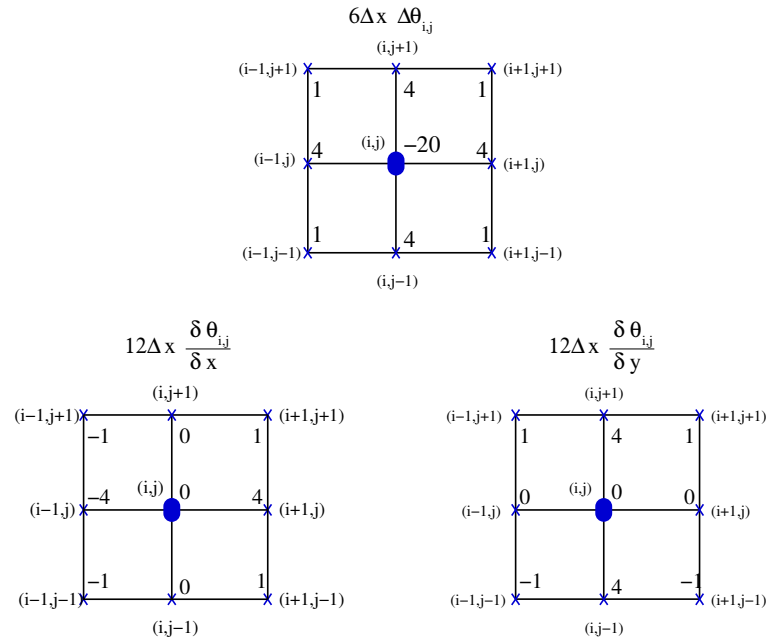


FIGURE IV.16 – Discretisation spatiale des opérateurs différentiels utilisés

#### ★ Opérateurs différentiels :

Il est nécessaire d'utiliser un schéma de discrétisation qui garantit l'isotropie des opérateurs différentiels afin de s'affranchir des effets liés à l'anisotropie résiduelle du maillage.

Nous avons utilisé un schéma de différences finies explicite d'ordre 2 pour discrétiser les opérateurs différentiels du système d'équations couplées présentées ci-dessus. Ce schéma est mis en place afin de garantir l'isotropie de ces opérateurs à l'ordre 2. Les dérivées spatiales d'ordre 1 et 2 du champ de phase  $\theta$  sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \theta_{i,j}}{\partial x} = \frac{1}{12\Delta x} (4(\theta_{i+1,j} - \theta_{i-1,j}) + \theta_{i+1,j+1} - \theta_{i-1,j+1} + \theta_{i+1,j-1} - \theta_{i-1,j-1}) \\ \frac{\partial \theta_{i,j}}{\partial y} = \frac{1}{12\Delta x} (4(\theta_{i,j+1} - \theta_{i,j-1}) + \theta_{i+1,j+1} - \theta_{i+1,j-1} + \theta_{i-1,j+1} - \theta_{i-1,j-1}) \\ \frac{\partial^2 \theta_{i,j}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta_{i,j}}{\partial y^2} = \frac{1}{6\Delta x} \{4(\theta_{i+1,j} - \theta_{i-1,j} + \theta_{i,j+1} + \theta_{i,j-1}) \\ + \theta_{i+1,j+1} + \theta_{i-1,j+1} + \theta_{i-1,j-1} + \theta_{i+1,j-1} - 20\theta_{i,j}\} \end{array} \right.$$

Nous utilisons également ces opérateurs à 9 points pour avoir des gradients isotropes et Laplacien d'ordre 2 pour toutes les autres variables du système  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_x^{topo}$ ,  $u_y^{topo}$ ,  $\rho_{topo}$  et  $P_2$  (cf. Fig. IV.16).

★ **Implémentation numérique du système des équations du champ de phase :**

Pour la discrétisation temporelle des équations d'évolution de la microstructure, nous utilisons un schéma de différences finies d'ordre 1. Après discrétisation spatiale et temporelle de ce système d'équations différentielles, nous obtenons les expressions suivantes :

– L'équation d'évolution du champ de phase discrétisée en temps et en espace s'écrit :

$$\frac{\theta_{i,j}^{n+1} - \theta_{i,j}^n}{\Delta \tilde{t}} = \tilde{\Gamma} \left( \tilde{\Delta} \theta_{i,j}^n + \frac{1}{4} \theta_{i,j}^n (1 - \theta_{i,j}^n) (1 - 2\theta_{i,j}^n) \right) - \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \rho h_m \frac{\Delta T}{T_m^0 f_{scale}} + \frac{T}{n T_m^0} (\text{Tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}))_{i,j}^n \right) \quad (\text{IV.61})$$

– Relaxation des contraintes :

Après quelques calculs nous retrouvons les deux composantes du champ de déplacement  $\mathbf{u}$  :

$$\begin{aligned} \frac{(\tilde{u}_x)_{i,j}^{n+1} - (\tilde{u}_x)_{i,j}^n}{\Delta \tilde{t}} &= \frac{\tau_1 T}{\tau_2 n T_m^0} \left\{ - \left( \frac{\partial P_2}{\partial x} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \right) \right. \\ &- \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial x^2} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial P_2}{\partial x} \right)_{i,j}^n \right) \\ &+ \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial y \partial x} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial P_2}{\partial y} \right)_{i,j}^n \right) \\ &+ \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial x \partial y} \right)_{i,j}^n \right) \\ &- \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial y^2} \right)_{i,j}^n \right) \\ &\left. + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial x^2} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial y^2} \right)_{i,j}^n \right) \right\} \quad (\text{IV.62}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{(\tilde{u}_y)_{i,j}^{n+1} - (\tilde{u}_y)_{i,j}^n}{\Delta \tilde{t}} = & \frac{\tau_1 T}{\tau_2 n T_m^0} \left\{ - \left( \frac{\partial P_2}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n \right) \right. \\
& - \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_y}{\partial x^2} \right)_{i,j}^n \right) \\
& + \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_y}{\partial y \partial x} \right)_{i,j}^n \right) \\
& + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_y}{\partial x \partial y} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial P_2}{\partial x} \right)_{i,j}^n \right) \\
& - \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{k_b T}{n} \left( \frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_y}{\partial y^2} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial P_2}{\partial y} \right)_{i,j}^n \right) \\
& \left. + \frac{k_b T}{n} (g(\theta))_{i,j}^n \left( \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_y}{\partial x^2} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_y}{\partial y^2} \right)_{i,j}^n \right) \right\} \quad (\text{IV.63})
\end{aligned}$$

– Champ de pression :

$$\begin{aligned}
\frac{(\tilde{P}_2)_{i,j}^{n+1} - (\tilde{P}_2)_{i,j}^n}{\Delta \tilde{t}} = & - \frac{\tau_1 n T_m^0}{\tau_2 T} \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \right. \\
& \left. - \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n \right) \quad (\text{IV.64})
\end{aligned}$$

En représentation eulérienne, les éléments du tenseur de déformation  $\underline{\varepsilon}$  s'écrivent :

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_{xx})_{i,j}^n = & \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \\
& + \frac{1}{2} \left( \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \right)^2 + \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \right) \quad (\text{IV.65})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_{yy})_{i,j}^n = & \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \\
& + \frac{1}{2} \left( \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \right)^2 + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \right) \quad (\text{IV.66})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\varepsilon_{xy})_{i,j}^n = (\varepsilon_{yx})_{i,j}^n = & \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n \right. \right. \\
& \left. + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \right) + \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n - \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial x} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial y} \right)_{i,j}^n + \left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial y} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial x} \right)_{i,j}^n \right) \right\} \quad (\text{IV.67})
\end{aligned}$$

Dans nos simulations, nous considérons qu'il n'y a pas de déplacement dans les domaines cristallins une fois qu'ils se sont formés et que la pression à l'intérieur reste également figée. Pour tenir compte de ces hypothèses nous avons multiplié le terme de droite des équations (IV.52) et (IV.53) par  $g(\theta)$  au pas de temps  $n$  ; rappelons en effet que  $g(\theta)$  est une fonction qui vaut 0 dans la phase cristalline et 1 dans la phase amorphe : on a donc bien  $\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial t} = 0$  et  $\frac{\partial \tilde{P}_2}{\partial t} = 0$  à l'intérieur des cristallites.

★ **Conditions initiales et aux limites :**

La condition initiale du champ de phase correspond à un germe circulaire centré autour du vertex  $(i_0, j_0)$ . Le profil radial de l'interface est défini à partir du profil d'équilibre sans application de déformation sur le système, profil que nous avons obtenu dans l'annexe B. La configuration de  $\theta_{i,j}^0$  s'écrit de la manière suivante :

$$\theta_{i,j}^0 = \frac{1}{2} \left( 1 + \tanh \left( \frac{R - \sqrt{(i - i_0)^2 + (j - j_0)^2}}{2\sqrt{2}} \right) \right) \quad (\text{IV.68})$$

Avec  $R$  le rayon du germe cristallin et  $(i_0, j_0)$  la position du centre du germe dans la grille de simulation. Les conditions aux limites sur les bords de la grille sont périodiques pour le champ  $\theta_{i,j}^n$ .

Le système est étiré dans la direction  $x$  par un facteur  $\lambda$ . Cette déformation est appliquée aux bords de la grille ce qui impose des conditions aux limites pour le champ de déplacement  $\mathbf{u}$ . En utilisant la condition d'incompressibilité, nous obtenons :

$$\begin{aligned} (\tilde{u}_x)_{0,j}^0 &= -\frac{\lambda - 1}{\lambda} \frac{N}{2} & \text{et} & & (\tilde{u}_x)_{N-1,j}^0 &= \frac{\lambda - 1}{\lambda} \frac{N}{2} \\ (\tilde{u}_y)_{i,0}^0 &= -(1 - \lambda) \frac{N}{2} & \text{et} & & (\tilde{u}_y)_{i,N-1}^0 &= (1 - \lambda) \frac{N}{2} \end{aligned}$$

Les autres conditions initiales utilisées dans nos simulations sont données par les relations suivantes :

$$(\tilde{u}_x)_{i,j}^0 = \left( 2 \frac{i+1}{N+1} - 1 \right) \frac{\lambda - 1}{\lambda} \frac{N+1}{2} \quad \text{et} \quad (\tilde{u}_y)_{i,j}^0 = \left( 2 \frac{j+1}{N+1} - 1 \right) (1 - \lambda) \frac{N+1}{2}$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial t} \right)_{i,j}^0 = \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial t} \right)_{i,j}^0 = 0 \quad \text{et} \quad (\tilde{P}_2)_{i,j}^0 = 0$$

$$(\tilde{u}_x^{topo})_{i,j}^0 = (\tilde{u}_y^{topo})_{i,j}^0 = 0$$

$$(\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^0 = 1 \quad \text{et} \quad (\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^1 = 1$$

• **Algorithme de résolution des équations cinétiques des trois modèles :**

La résolution des équations cinétiques après discrétisation spatiale et temporelle s'effectue à l'aide d'un algorithme itératif décrit ci-dessous pour chacun des modèles.

**Algorithm 1** Modèle élémentaire de croissance**ENTRÉES:**  $i_0, j_0, R, N, \lambda, N_{Time}$ **SORTIES:**  $\theta^n, (\underline{F})^n, (\underline{\varepsilon})^n, (\underline{\sigma})^n, (\tilde{P}_2)^n, (\tilde{\rho})^n$  $t = 0$ , configuration initiale**pour**  $i = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire****pour**  $j = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire**Calculer les valeurs du champ de phase  $\theta_{i,j}^0$ , et les autres paramètres  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^0, (\tilde{u}_x)_{i,j}^0, (\tilde{u}_y)_{i,j}^0$ , attribuées à chaque site  $(i, j)$  à l'instant  $t = 0$ .

Avec

$$\theta_{i,j}^0 = \frac{1}{2} \left( 1 + \tanh \left( \frac{R - \sqrt{(i - i_0)^2 + (j - j_0)^2}}{2\sqrt{2}} \right) \right)$$

Poser

$$u_{x0} = \frac{(\lambda - 1)(N + 1)}{2\lambda} \quad \text{et} \quad u_{y0} = \frac{(1 - \lambda)(N + 1)}{2}$$

Calculer le champ  $u$  tel que :

$$(\tilde{u}_x)_{i,j}^0 = u_{x0} \left( 2 \frac{i + 1}{N + 1} - 1 \right) \quad \text{et} \quad (\tilde{u}_y)_{i,j}^0 = u_{y0} \left( 2 \frac{j + 1}{N + 1} - 1 \right)$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial t} \right)_{i,j}^0 = \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial t} \right)_{i,j}^0 = 0 \quad \text{et} \quad (\tilde{P}_2)_{i,j}^0 = 0$$

**fin pour****fin pour**

Boucle principale

**tantque**  $t \leq N_{Time}$  **faire****pour**  $i = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire****pour**  $j = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire**Calculer  $(\underline{\varepsilon})_{i,j}^n \rightarrow (\underline{\sigma})_{i,j}^n$  à partir des expressions (IV.65), (IV.67) et (IV.67).Calculer  $(\underline{F})_{i,j}^n$ .Diagonalisation de  $(\underline{F})_{i,j}^n \rightarrow \lambda_{i,j}^n$ .Calculer la nouvelle configuration du champ de phase  $\theta_{i,j}^{n+1}$  (expression IV.61).Calculer le champ de déplacement au pas de temps  $n + 1$  :  $(\tilde{u}_x)_{i,j}^{n+1}, (\tilde{u}_y)_{i,j}^{n+1}$  à l'aide de deux expressions (IV.62) et (IV.63).Poser  $(\tilde{u}_x)_{i,j}^n \leftarrow (g(\theta))_{i,j}^n \times (\tilde{u}_x)_{i,j}^n$ .Poser  $(\tilde{u}_y)_{i,j}^n \leftarrow (g(\theta))_{i,j}^n \times (\tilde{u}_y)_{i,j}^n$ .Calculer le champ de pression au pas de temps  $n + 1$  :  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^{n+1}$  à l'aide de l'expression (IV.64).Poser  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^n \leftarrow (g(\theta))_{i,j}^n \times (\tilde{P}_2)_{i,j}^n$ .**fin pour****fin pour**Somme sur tous les sites  $(i, j)$  les variables  $\theta_{i,j}^n, (\underline{F})_{i,j}^n, (\underline{\varepsilon})_{i,j}^n, (\underline{\sigma})_{i,j}^n$  et  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^n$ .**fin tantque**

**Algorithm 2** Modèle "cinétique"**ENTRÉES :**  $i_0, j_0, R, N, \lambda, N_{Time}$ **SORTIES :**  $\theta^n, (\underline{F})^n, (\underline{\varepsilon})^n, (\underline{\sigma})^n, (\tilde{P}_2)^n$  $t = 0$ **pour**  $i = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire****pour**  $j = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire**Calculer les valeurs du champ de phase  $\theta_{i,j}^0$ , et les autres paramètres  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^0, (\tilde{u}_x)_{i,j}^0, (\tilde{u}_y)_{i,j}^0$ , attribuées à chaque site  $(i, j)$  à l'instant  $t = 0$ .

Avec

$$\theta_{i,j}^0 = \frac{1}{2} \left( 1 + \tanh \left( \frac{R - \sqrt{(i - i_0)^2 + (j - j_0)^2}}{2\sqrt{2}} \right) \right)$$

Poser

$$u_{x0} = \frac{(\lambda - 1)(N + 1)}{2\lambda} \quad \text{et} \quad u_{y0} = \frac{(1 - \lambda)(N + 1)}{2}$$

Calculer le champ  $u$  telque :

$$(\tilde{u}_x)_{i,j}^0 = u_{x0} \left( 2 \frac{i + 1}{N + 1} - 1 \right) \quad \text{et} \quad (\tilde{u}_y)_{i,j}^0 = u_{y0} \left( 2 \frac{j + 1}{N + 1} - 1 \right)$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial t} \right)_{i,j}^0 = \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial t} \right)_{i,j}^0 = 0 \quad \text{et} \quad (\tilde{P}_2)_{i,j}^0 = 0$$

Initialisation de la densité de défauts topologiques dans le système :

$$(\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^0 = 1 \quad \text{et} \quad (\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^1 = 1$$

**fin pour****fin pour****tantque**  $t \leq N_{Time}$  **faire****pour**  $i = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire****pour**  $j = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire**Calculer  $(\underline{\varepsilon})_{i,j}^n \rightarrow (\underline{\sigma})_{i,j}^n$  à partir des expressions (IV.65), (IV.67) et (IV.67).Calculer  $(\underline{F})_{i,j}^n$ .Diagonalisation de  $(\underline{F})_{i,j}^n \rightarrow \lambda_{i,j}^n$ . $(\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^n \leftarrow (\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^{n+1}$ Calculer  $(h(\tilde{\rho}_{topo}))_{i,j}^n$ .Calculer la nouvelle configuration du champ de phase  $\theta_{i,j}^{n+1}$  (expression (IV.55)).Calculer le champ de déplacement au pas de temps  $n + 1$  :  $(\tilde{u}_x)_{i,j}^{n+1}, (\tilde{u}_y)_{i,j}^{n+1}$  à l'aide de deux expressions (IV.62) et (IV.63).Poser  $(\tilde{u}_x)_{i,j}^n \leftarrow (g(\theta))_{i,j}^n \times (\tilde{u}_x)_{i,j}^n$ .Poser  $(\tilde{u}_y)_{i,j}^n \leftarrow (g(\theta))_{i,j}^n \times (\tilde{u}_y)_{i,j}^n$ .Calculer le champ de pression au pas de temps  $n + 1$  :  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^{n+1}$  à l'aide de l'expression (IV.64).Poser  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^n \leftarrow (g(\theta))_{i,j}^n \times (\tilde{P}_2)_{i,j}^n$ .Calculer la densité de défauts topologiques au pas de temps  $n + 1$  :  $(\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^{n+1}$  tel que :

$$(\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^{n+1} = (\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^n + \Delta t \left( \nabla \left( (\tilde{\rho}_{topo})_{i,j}^n \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\nabla \theta}{\|\nabla \theta\|^2} \right)_{i,j}^n \right) \right)_{i,j}^n$$

**fin pour**146 **fin pour**Somme sur tous les sites  $(i, j)$  les variables  $\theta_{i,j}^n, (\underline{F})_{i,j}^n, (\underline{\varepsilon})_{i,j}^n, (\underline{\sigma})_{i,j}^n$  et  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^n$ .**fin tantque**

**Algorithm 3** Modèle "énergétique"**ENTRÉES:**  $i_0, j_0, R, N, \lambda, N_{Time}$ **SORTIES:**  $\theta^n, (\underline{F})^n, (\underline{\varepsilon})^n, (\underline{\sigma})^n, (\underline{\varepsilon}^{topo})^n, (\underline{\sigma}^{topo})^n, (\tilde{P}_2)^n$  $t = 0$ **pour**  $i = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire****pour**  $j = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire**Calculer les valeurs du champ de phase  $\theta_{i,j}^0$ , et les autres paramètres  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^0, (\tilde{u}_x)_{i,j}^0, (\tilde{u}_y)_{i,j}^0$ , attribuées à chaque site  $(i, j)$  à l'instant  $t = 0$ .

Avec

$$\theta_{i,j}^0 = \frac{1}{2} \left( 1 + \tanh \left( \frac{R - \sqrt{(i - i_0)^2 + (j - j_0)^2}}{2\sqrt{2}} \right) \right)$$

Poser

$$u_{x0} = \frac{(\lambda - 1)(N + 1)}{2\lambda} \quad \text{et} \quad u_{y0} = \frac{(1 - \lambda)(N + 1)}{2}$$

Calculer le champ  $u$  telque :

$$(\tilde{u}_x)_{i,j}^0 = u_{x0} \left( 2 \frac{i + 1}{N + 1} - 1 \right) \quad \text{et} \quad (\tilde{u}_y)_{i,j}^0 = u_{y0} \left( 2 \frac{j + 1}{N + 1} - 1 \right)$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{u}_x}{\partial t} \right)_{i,j}^0 = \left( \frac{\partial \tilde{u}_y}{\partial t} \right)_{i,j}^0 = 0 \quad \text{et} \quad (\tilde{P}_2)_{i,j}^0 = 0$$

Initialisation du champ de déplacement des défauts topologiques  $(\mathbf{u}^{topo})_{i,j}^0$  :

$$(u_x^{topo})_{i,j}^0 = (u_y^{topo})_{i,j}^0 = 0$$

**fin pour****fin pour****tantque**  $t \leq N_{Time}$  **faire****pour**  $i = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire****pour**  $j = 0$  **jusqu'à**  $N - 1$  **faire**Calculer  $(\underline{\varepsilon})_{i,j}^n \rightarrow (\underline{\sigma})_{i,j}^n$  à partir des expressions (IV.65), (IV.67) et (IV.67).Calculer  $(\underline{F})_{i,j}^n$ .Diagonalisation de  $(\underline{F})_{i,j}^n \rightarrow \lambda_{i,j}^n$ .Calculer  $(\underline{\varepsilon}^{topo})_{i,j}^n \rightarrow (\underline{\sigma}^{topo})_{i,j}^n$  à partir de l'expression (IV.59)Calculer la nouvelle configuration du champ de phase  $\theta_{i,j}^{n+1}$  (expression (IV.60)).Calculer le champ de déplacement au pas de temps  $n + 1$  :  $(\tilde{u}_x)_{i,j}^{n+1}, (\tilde{u}_y)_{i,j}^{n+1}$  à l'aide de deux expressions (IV.62) et (IV.63).Poser  $(\tilde{u}_x)_{i,j}^n \leftarrow (g(\theta))_{i,j}^n \times (\tilde{u}_x)_{i,j}^n$ .Poser  $(\tilde{u}_y)_{i,j}^n \leftarrow (g(\theta))_{i,j}^n \times (\tilde{u}_y)_{i,j}^n$ .Calculer le champ de pression au pas de temps  $n + 1$  :  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^{n+1}$  à l'aide de l'expression (IV.64).Poser  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^n \leftarrow (g(\theta))_{i,j}^n \times (\tilde{P}_2)_{i,j}^n$ .Calculer le champ de déplacement des défauts topologiques au pas de temps  $n + 1$  :  $(\mathbf{u}^{topo})_{i,j}^{n+1}$  tel que :

$$(\mathbf{u}^{topo})_{i,j}^{n+1} = (\mathbf{u}^{topo})_{i,j}^n - \Delta t \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_{i,j}^n \left( \frac{\nabla \theta}{\|\nabla \theta\|^2} \right)_{i,j}^n \cdot (\nabla \mathbf{u}^{topo})_{i,j}^n$$

**fin pour****fin pour**Somme sur tous les sites  $(i, j)$  les variables  $\theta_{i,j}^n, (\underline{F})_{i,j}^n, (\underline{\varepsilon})_{i,j}^n, (\underline{\sigma})_{i,j}^n, (\underline{\varepsilon}^{topo})_{i,j}^n, (\underline{\sigma}^{topo})_{i,j}^n$  et  $(\tilde{P}_2)_{i,j}^n$ .**fin tantque**



# Bibliographie

- [1] Katzanavas F., Elastomères Méthodes d'obtention et propriétés A 7 705, Traité plastiques et composites, Vol AM4 (1983)
- [2] Trabelsi S., Etude statique et dynamique de la cristallisation des élastomères sous tension , PhD thesis LPS (2002)
- [3] Russell E.W., The crystallization of vulcanized naturel rubber at low temperature, Trans. Faraday Soc., Vol 47, 539-552 (1951)
- [4] Marchal J., Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes, PhD thesis LPS (2006)
- [5] Mooney M.J., A theory of large elastic deformation, Journal of Applied Physics, Vol 11, 582-592 (1940)
- [6] Rivlin R.S, Large elastic deformation of isotropic materials, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond, Vol A241, 379-397 (1948)
- [7] Gent A.N. and Thomas A.G., Forms for the stored strain energy function for vulcanised rubber, Journal of Polymer Science, Vol 28, 625-637 (1958)
- [8] Gent A.N., A new constitutive relation for rubber, Rubber Chemistry technology, Vol 69, 59-61 (1996)
- [9] Ogden R.W., Large deformation isotropic elasticity, on the correlation of theory and experiment for incompressible rubber-like solids, Proc. Roy. Soc. Lond., Vol A326, 565-584 (1972)
- [10] Boukamel A., Modélisations mécaniques et numériques des matériaux et structures en élastomères, HDR thesis (2006)
- [11] Mark J.E., The constants  $2C_1$  and  $2C_2$  in phenomenological elasticity theory and their deppendence on experimental variables, Rubber Chemistry and Technology, Vol 48 (3), 495-512 (1975)
- [12] Kilian H.-G, Equation of state of real networks, Polymer, Vol 22(2), 209-217 (1981)
- [13] Kilian H.-G, A molecular interpretation of the parameters of the Van-der Waals equation for real networks, Polymer Bulletin 3, 151-158 (1980)
- [14] Treloar L.R.G., The elasticity of a network of long chain molecules, Trans. Faraday Soc., Vol 39, 36-41 (1943)
- [15] Deam R.T. and Edwards S.F., The theory of rubber elasticity, Phil. Trans. Roy. Lond., Vol 280, 317-353 (1976)
- [16] Flory J.P and Rehner Jr., Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity, Journal of Chemical Physics, Vol 11, 512-517 (1943)

- [17] Flory J.P, Network Structure and the elastic properties of vulcanized rubber, Chemical Reviews, Vol 35 (1), 51-74 (1944)
- [18] Edwards S.F., The effect of entanglements in rubber elasticity, Polymer, Vol 25, 483-492 (1976)
- [19] Meyer K.H. and Ferri C., Sur l'élasticité du caoutchouc, Helvetica Chimica Acta, Vol 18(1), 570-589 (1935)
- [20] Treloar L.R.G., Rubber elasticity, Contemporary Physics, Vol 12(1), 33-56 (1971)
- [21] Treloar L.R.G., The Physics of Rubber Elasticity, 3rd ed Oxford (2005)
- [22] Kuhn W. and Grün F., Beziehungen zwischen elastischen konstanten und dehnungs-doppelbrechung hochelastischer stoffe, Kolloid-Zeitschrift, vol 101(3), 248-271 (1942)
- [23] James H.M. and Guth E., Theory of the elastic properties of rubber, Journal of Chemical Physics, Vol 11, 455-481 (1943)
- [24] Flory J.P., Molecular theory of rubber elasticity, Polymer Journal, Vol 17, 1-12 (1985)
- [25] Anthony R.L, Caston R.H and Guth E., Equations of state for natural and synthetic rubber-like materials I. Unaccelerated natural soft rubber, Journal of Physics Chemistry A, Vol 46, 826-840 (1942)
- [26] Kuhn W., Dependence of the average transversal on the longitudinal dimensions of statistical coils formed by chain molecules, Journal of Polymer Science, Vol 1 (5), 380-388 (1946)
- [27] Edwards S.F., The statistical mechanics of polymerized material, Proceedings of the Physical Society, Vol 92 (1), 9-16 (1967)
- [28] Rubinstein M. and Panyukov S., Elasticity of polymer networks, Macromolecules, Vol 35, 6670-6686 (2002)
- [29] Kausch H., Heymans N., Plummer C.J., Decroly P. Matériaux Polymères, ed. Press. Polytech. Univ. (1996)
- [30] Wall F.T. and Flory P.J., Statistical thermodynamics of rubber elasticity, The Journal of Chemical Physics, Vol. 19, 1435-1440 (1951)
- [31] Xing X., Goldbart P.M and Radzihovsky, Thermal fluctuations and rubber elasticity, Physical Review Letters, Vol 98(7), 075502 :1-4 (2007)
- [32] Doi M., Introduction to Polymer Pysics, ed. Oxford (1996)
- [33] Edwards S.F. and Vilgis Th., The effect of entanglements in rubber elasticity, Polymer, Vol 27 (4), 483-492 (1986)
- [34] Flory P.J., Theory of elasticity of polymer networks. I/II The effect of local constraints on junctions, Journal of Chemical Physics, Vol 66 (12), 5720-5729 (1977) and 5363-5369 (1978)
- [35] Kaliske M. and Heinrich G., An extended tube-model for rubber elasticity : Statistical-Mechanical theory and finite element implementation, Rubber Chemistry and Technology, Vol 72 (4), 602-632 (1999)
- [36] Flory P.J., Statistical thermodynamics of random networks, Proc. Roy. Soc. Lond. A, Vol 351, 351-380 (1976)
- [37] Bekkedahl N., Crystallization of natural rubber, Rubber chemistry and Technology, Vol 40 (3), 25-47 (1967)
- [38] Gent A.N., Crystallization in natural rubber. IV. Temperature dependence, Journal of Polymer Science, Vol 18 (89), 321-334 (1955)
- [39] Wood L.A. and Bekkedahl N., Crystallization of unvulcanized rubber at different temperatures, Journal of Applied Physics, Vol 17, 362-375 (1946)

- [40] Chenal J.M., Chazeau L., Bomal Y., Gauthier C., New insights into the cold crystallization of filled natural rubber, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, Vol. 45, 955-962 (2007)
- [41] Andrews E.H., Crystalline Morphology in Thin Films of Natural Rubber : Crystallization under Strain, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol 38, 45-57 (1965)
- [42] Toki S. and Hsiao B.S., Nature of Strain-Induced Structures in Natural and Synthetic Rubbers under Stretching, *Macromolecules*, Vol 36 (16), 5915-5917 (2003)
- [43] Tosaka M., Kohjiya S., Ikeda Y., Toki S. and Hsiao B.S., Molecular orientation and stress relaxation during strain-induced crystallization of vulcanized natural rubber, *Polymer Journal*, Vol 42, 474-481 (2010)
- [44] Candau N., Chazeau L., Chenal J-M., Gauthier C., Ferreira J., Munch E. and Rochas C., Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber, *Polymer*, Vol 53 (13), 2540-2543 (2012)
- [45] Magill J.H., Crystallization and morphology of rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol 68 (3), 507-539 (1995)
- [46] Gent A.N., Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates, *Trans. Faraday Soc.*, Vol 50, 521-533 (1954)
- [47] Yamamoto M. and White J.L., Theory of deformation and strain-induced crystallization of an elastomeric network polymer, *Journal of Polymer Science A2*, Vol 9 (8), 1399-1415 (1971)
- [48] Toki S., Sics I., Hsiao B-S., Tosaka M., Poompradub S., Ikeda Y. and Kohjiya S., Probing the nature of strain-induced crystallization in polyisoprene rubber by combined thermomechanical and in situ X-ray diffraction techniques, *Macromolecules*, Vol 38 (16), 7064-7073 (2005)
- [49] Huneau B., Strain-induced crystallization of natural rubber : a review of X-ray diffraction investigations, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol 84 (3), 425-452 (2011)
- [50] Toki S., Fujimaki T. and Okuyama M., Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique, *Polymer*, Vol 41 (14), 5423-5429 (2000)
- [51] Trabelsi S., Albouy P.-A and Rault .J, Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber, *Macromolecules*, Vol 36, 7624-7639 (2003)
- [52] Chenal J.M, Gauthier C., Chazeau L., Guy L. and Bernal Y., Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber, *Polymer*, Vol 35 (23), 6893-6901 (2007)
- [53] Miyamoto Y., Yamao H. and Sekimoto K., Crystallization and melting of Polyisoprene Rubber under uniaxial deformation, *Macromolecules*, Vol 36 (17), 6462-6471 (2003)
- [54] Chenal J.M., Chazeau L., Guy L., Bernal Y. and Gauthier C., Molecular weight between physical entanglements in natural rubber : A critical parameter during strain-induced crystallization, *Polymer*, Vol 48 (4), 1042-1046 (2007)
- [55] Tosaka M., Murakami S., Poompradub S., Kohjiya S., Toki S. Sics I. and Hsiao B.S., Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation, *Macomolecules*, Vol 37 (9), 3299-3309 (2004)
- [56] Tosaka M., A route for thermodynamic description of strain-induced crystallization in sulfur-cured natural rubber, *Macomolecules*, Vol 42 , 6166-6174 (2009)
- [57] Miyamoto Y., Yamao H. and Sekimoto K., Crystallization and melting of Polyisoprene rubber under uniaxial deformation, *Macomolecules*, Vol 36 (17), 6462-6471 (2003)

- [58] Albouy P.-A., Marchal J. and Rault J., Chain orientation in natural rubber, Part I : The inverse yielding effect, *Macromolecules*, Vol 36 (17), 6462-6471 (2003)
- [59] Flory P.J., Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching, *The Journal of Chemical Physics* Vol 15 (6), 397-408 (1947)
- [60] Krevelen -V.D.W and Nijenhuis K.T., *Properties of Polymers : Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, ed. Elsevier B.V. (2009)
- [61] Hermann K., Gerngross O. and Abitz W., *Z. physik Chem B* (10), 371 (1930)
- [62] Kavesh S. and Schultz J.M., Lamellar and interlamellar structure in melt-crystallized polyethylene. I. Degree of crystallinity, atomic positions, particle size, and lattice disorder of the first and second kinds, *Journal of Polymer Science*, Vol 8 (2), 243-276 (1970)
- [63] Bassett D.C., Frank F.C. and Keller A., Lamellar and their organization in melt-crystallized polymers, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, Vol 348 (1686), 29-43 (1994)
- [64] Hoffman J.D., On the formation of polymer fibrils by flow-induced crystallization, *Polymer*, Vol 20, 1071-1077 (1979)
- [65] Flory P.J., On the morphology of the crystalline state in polymers, *Journal of American Chemical Society*, Vol 84 (15), 2857-2867 (1962)
- [66] Franck F.C. and Tosi M., On the theory of polymer crystallization, *Proc. Roy. Soc. A*, Vol 263 (1314), 323-339 (1961)
- [67] Eppe R., Fischer E.W. and Stuart H.A., Morphologische strukturen in polyäthylene, polyamiden und anderen kristallisierenden hochpolymeren , *Journal of Polymer Science*, Vol 34 (127), 721-740 (1959)
- [68] Smith W.H. and Saylor C.P., Optical and dimensional changes which accompany the freezing and melting of hevea rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol 12 (1), 18-30 (1939)
- [69] Somani R.H., Yang L., Zhu L. and Hsiao B.S., Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts, *Polymer*, Vol 46 (20), 8587-8623 (2005)
- [70] Shimizu T., Tosaka M., Tsuji M. and Kohjiya S., TEM Observation of natural rubber thin films crystallized under molecular orientation, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol 73 (5), 926-936 (2000)
- [71] Andrews E.H., Crystalline morphology in thin films of natural rubber II. Crystallization under strain, *Proc. Roy. Soc. Lond A*, Vol 277 (1371), 562-570 (1964)
- [72] Yeh G.S.Y., Morphology of strain-induced crystallization of polymers. Part I, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol 50 (4), 863-873 (1977)
- [73] Phillips P.J. and Vatansever N., Regime transitions in fractions of cis-polyisoprene, *Macromolecules*, Vol 20 (9), 2138-2146 (1987)
- [74] Li J., Wang G., Tao Y., Liu Q. and Li Y., Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of elastomeric polypropylene, *Polymer Testing*, Vol 21 (5), 583-589 (2002)
- [75] Mitchell J.C. and Meier D.J., Rapid stress-induced crystallization in natural rubber, *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, Vol 6 (10), 1689-1703 (1968)
- [76] Puel F. Mangin D. and Veesler S., *Cristallisation : Aspects Theoriques*, ed. *Techniques Ingénieur. Génie des procédés*, Vol JB2 (J2710), 1-13 (2005)
- [77] Ross G.S. and Frolen L.J., Homogeneous nucleation in polyethylene : molecular weight dependence, *Journal of Research of the National Bureau of Standards -A Physics and Chemistry*, Vol 79 A (6), 701-711 (1975)

- [78] Turnbull D., Kinetics of Heterogeneous Nucleation, *Journal of Chemical Physics*, Vol 18 , 198-202 (1950)
- [79] Hoffman J.D. and Weeks J.J., Melting process and the equilibrium melting temperature of Polychlorotrifluoroethylene, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A Physics and Chemistry*, Vol 66A (1), 13-28 (1962)
- [80] Volmer M. and Weber A., Keimbildung in übersättigten Gebilden (Nucleation of supersaturated structures), *Z. Physik. Chem.*, Vol 119, 277-301 (1926)
- [81] Farkas L., Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen (Velocity of nucleation in supersaturated vapors), *Z. Physik. Chem.*, Vol 125, 236-242 (1927)
- [82] Becker R. and Döring W., Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Gebilden (Kinetic theory for nucleation of supersaturated structures), *Annalen der Physik (Leipzig)*, Vol 24, 719-752 (1935)
- [83] Clouet E., Modeling of nucleation processes, *ASM Handbook*, Vol 22, 203-219 (2009)
- [84] Gaylord R.J. and Lohse D.J., Morphological changes during oriented polymer crystallization, *Polymer Engineering and Science*, Vol 16 (3), 163-167 (1976)
- [85] Yeh G.S.Y. and Hong K.Z., Strain-induced crystallization, Part III : Theory, *Polymer Engineering and Science*, Vol 19 (6), 395-400 (1979)
- [86] Lauritzen J.I.Jr. and Hoffman J.D., Formation of Polymer Crystals with Folded Chains from Dilute Solution, *Journal of Chemical Physics*, Vol 31 (6), 1680-1681 (1959)
- [87] Hoffman J.D., Regime III crystallization in melt-crystallized polymers : The variable cluster model of chain folding, *Polymer*, Vol 24 (1), 3-26 (1983)
- [88] Hoffman J.D. and Miller R.L, Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment, *Polymer*, Vol 38, 13, 3151-3212 (1997)
- [89] Kolb R., Wutz C., Stribeck N., Krosigk G. and Riekel C., Investigation of secondary crystallization of polymers by means of microbeam X-Ray scattering, *Polymer*, Vol 42 (12), 5257-5266 (2001)
- [90] Alcazar D., Ruan J., Thierry A., Kawaguchi A. and Lotz B., Polysynthetic twinning in Poly(vinylcyclohexane) single crystals and 'Fractional' secondary nucleation in polymer crystal growth, *Macromolecules*, Vol 39 (3), 1008-1019 (2006)
- [91] Kolmogorov A.N, Selected Works of A.N. Kolmogorov Volume II Probability theory and mathematical statistics, ed. Nauka Moscow (1986) Kluwer Academic (1992)
- [92] Koscher E. and Fulchiron R., Influence of shear on polypropylene crystallization : morphology development and kinetics, *Polymer*, Vol 43 (25), 6931-6942 (2002)
- [93] Avrami M., Kinetics of phase change I General theory, *Journal of Chemical Physics*, Vol 7 (12), 1103-1112 (1939)
- [94] Avrami M., Kinetics of phase change II Transformation-Time relations for random distribution of nuclei, *Journal of Chemical Physics*, Vol 8 (2), 212-224 (1940)
- [95] Nakamura K., Watanabe K., Katayama K. and Amano T., Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers I Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 16 (5), 1077-1091 (1972)
- [96] Nakamura K., Watanabe K., Katayama K. and Amano T., Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers II Consideration of the isokinetic condition, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 17 (4), 1031-1041 (1973)

- [97] Norton D.R. and Keller A., The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene, *Polymer*, Vol 26(5), 704-716 (1985)
- [98] Landau L., The theory of phase transitions, *Nature*, Vol 138 (3498), 840-841 (1936)
- [99] Landau L., On the theory of phase transitions, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, Vol 1 (7), 19-32 (1937) reprinted *Ukr. J. Phys.*, Vol 53(Spe.), 25-35 (2008)
- [100] Landau L.D. and Ginzburg V.L., *Teorii sverkhrovodimosti*, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, Vol 20, 1064 (1950), Eng. Trans. On the theory of superconductivity, in : *Collected papers of L.D. Landau*, ed. D. ter Haar, Pergamon Oxford, 546-568 (1965)
- [101] Van P., The Ginzburg-Landau equation as a consequence of the Second Law, *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, Vol 17, 165-169 (2005)
- [102] Penrose O. and Fife P.C., Thermodynamically consistent models of phase-field type for the kinetics of phase transitions, *Physica D : Nonlinear Phenomena*, Vol 43(1), 44-62 (1990)
- [103] Penrose O. and Fife P.C., On the relation between the standard phase-field model and a "thermodynamically consistent" phase-field model, *Physica D : Nonlinear Phenomena*, Vol 69 (1-2) 107-113 (1993)
- [104] Hohenberg P. C. and Halperin B.I., Theory of dynamic critical phenomena, *Review of Modern Physics*, Vol 49(3), 435-479 (1977)
- [105] Chen L.Q., Phase-Field models for microstructure evolution, *Annual Review of Materials Research*, Vol 32(1), 113-140 (2002)
- [106] Moelans N., Blanpain B. and Wollants P., An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution, *Calphad*, Vol 32(2), 268-294 (2008)
- [107] Thornton K. Agren J. and Voorhies P.W., Modelling the evolution of phase boundaries in solids at the meso- and nano-scales, *Acta Materialia*, Vol 51(19), 5675-5710 (2003)
- [108] Kobayashi R., Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth, *Physica D : Nonlinear Phenomena*, Vol 63(3-4), 410-423 (1993)
- [109] Karma A. and Rappel W.J., Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions, *Physical Review E*, Vol 57(4), 4323-4349 (1998)
- [110] Asta M., Beckermann C., Karma A., Kurz W., Napolitano R., Plapp M., Purdy G., Rappaz M. and Trivedi R., Solidification microstructures and solid-state parallels : Recent developments, future directions, *Acta Materialia*, Vol 57(4), 941-971 (2009)
- [111] Karma A. and Sarkissian A., Morphological instabilities of lamellar eutectics, *Metalurgical and Materials Transactions A*, Vol 27(3), 635-656 (1996)
- [112] Apel M., Boettger B., Diepers H.-J. and Steinbach I., 2D and 3D phase-field simulations of lamella and fibrous eutectic growth, *Journal of Crystal Growth*, Vol 237-239 (Part 1), 154-158 (2002)
- [113] Guo X.H., Shi S.-Q and Ma X.Q., Elastoplastic phase field model for microstructure evolution, *Applied Physics Letters*, Vol 87 (22), 221910 1-3 (2005)
- [114] Guo X.H., Shi S.-Q, Zhang Q.M and Ma X.Q., An elastoplastic phase-field model for the evolution of hydride precipitation in zirconium. Part I : Smooth specimen, *Journal of Nuclear Materials*, Vol 378 (1), 110-119 (2008)
- [115] Uehara T., Tsujino T. and Ohno N., Elasto-plastic simulation of stress evolution during grain growth using a phase field model, *Journal of Crystal Growth*, Vol 300(2), 530-537 (2007)

- [116] Zhou N., Shen C., Mills M.J. and Wang Y., Contributions from elastic inhomogeneity and from plasticity to  $\gamma'$  rafting in single-crystal Ni-Al, *Acta Materialia*, Vol 56(20), 6156-6173 (2008)
- [117] Steinbach I., Phase-field models in materials science, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, Vol 17(7), 073001-073032 (2009)
- [118] Joseph B.C., Herbert L., Diffuse interface model of diffusion-limited crystal growth, *Physical Review B*, Vol 31(9), 6119-6122, (1985)
- [119] Bi Z. and Sekerka R.F., Phase-field model of solidification of a binary alloy, *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, Vol 261 (1-2), 95-106 (1998)
- [120] Charach Ch., and Fife P.C., Phase field models of solidification in binary alloys capillarity and solute trapping effects, *Journal of crystal Growth*, Vol 198-199 (Part-P2), 1267-1274 (1999)
- [121] Ode M., Suzuki T., Kim S.G. and Kim W.T., Phase-field model for solidification of Fe-C alloys, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol 1, 43-49 (2000)
- [122] Dejmek M., Folch R., Parisi A., and Plapp M., Three-dimensional phase-field simulations of directional solidification, *arXiv :cond-mat/0401250* (2004)
- [123] Takaki T., Fukuoka T. and Tomita Y., Phase-field simulation during directional solidification of a binary alloy using adaptive finite element method, *Journal of Crystal Growth*, Vol 283 (1-2), 263-278 (2005)
- [124] Karma A. and Rappel W.J., Phase-field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics, *Physical Review E*, Vol 53 (4), R3017-R3020 (1996)
- [125] Echebarria B., Folch R., Karma A. and Plapp M., Quantitative phase-field model of alloy solidification, *Physical Review E*, Vol 70 (6), 0616604-0616626 (2004)
- [126] Suzuki T., Ode M., Kim S.G. & Kim W.T., Phase-field modeling for facet dendrite growth of silicon, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol 4(6), 533-557 (2003)
- [127] Plapp M. and Karma A., Multiscale finite-difference-diffusion-monte-carlo method for simulating dendritic solidification, *Journal of Computational Physics*, Vol 165 (2), 592-619 (2000)
- [128] Nestler B., Danilov D. and Galenko P., Crystal growth of pure substances : Phase-field simulations in comparison with analytical and experimental results, *Journal of Computational Physics*, Vol 207 (1), 221-239 (2005)
- [129] Karma A. and Rappel W.-J., Numerical simulation of three-dimensional dendritic growth, *arXiv :patt-sol/9607005* (1996)
- [130] Gonzalez-Cinca R., Ramirez-Piscina L., Casademunt J., Hernandez-Machado A., Kramer L., Katona T.T., Borzsonyi T. and Buka A., Phase-field simulations and experiments of faceted growth in liquid crystals, *Physica D : Nonlinear Phenomena*, Vol 99 (2-3), 359-368 (1996)
- [131] Löwen H., Phase-field-crystal model for liquid crystals, *arXiv :cond-mat.soft/1006.5302v1* (2010)
- [132] Langer J.S., Bar-on M. and Miller H.D., New computational method in the theory of spinodal decomposition, *Physical Review A*, Vol 11(4), 1417-1429 (1975)
- [133] Seol D.J., Hu S.Y., Li Y.L., Shen J., Oh K.H. and Chen L.Q., Three-dimensional phase-field modeling of spinodal decomposition in constrained films, *Metals and Materials International*, Vol 9(1), 61-66 (2003)

- [134] Granasy L., Pusztai T., Börzsönyi T., Warren J.A. and Douglas J.F., A general mechanism of polycrystalline growth, *Nature Materials*, Vol 3(9), 645-650 (2004)
- [135] Wendler F., Mennerich C. and Nestler B., A phase-field model for polycrystalline thin film growth, *Journal of Crystal Growth*, Vol 327(1), 189-201 (2011)
- [136] Granasy L., Pusztai T. and Börzsönyi T., Phase field theory of nucleation and polycrystalline pattern formation, *arXiv :cond-mat/0703676* , 525-572 (2006)
- [137] Cahn J.W. and Hilliard J.E., Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid, Vol 31(3), 688-699 (1959)
- [138] Grabasy L., Pusztai T., Saylor D. and Warren J., Phase field theory of heterogeneous crystal nucleation, Vol 98(3), 35703 :1-4 (2007)
- [139] Takaki T., Hisakuni Y., Hirouchi T., Yamanaka A. and Tomita Y., Multi-phase-field simulations for dynamic recrystallization, *Computational Materials Science*, Vol 45(4), 881-888 (2009)
- [140] Marx V., Reher F.R. and Gottstein G., Simulation of primary recrystallization using a modified three-dimensional cellular automaton, *Acta Materialia*, Vol 47(4), 1219-1230 (1999)
- [141] Hallberg H., Approaches to modeling of recrystallization, *Metals*, Vol 1, 16-42 (2011)
- [142] Folch R., Casademunt J., Hernandez-Machado A., and Ramirez-Piscina L., Phase-field model for Hele-shaw flows with arbitrary viscosity contrast I. theoretical approach., and II. numerical study, *Physical Review E*, Vol 60(2), 1724-1733 and 1734-1740 (1999)
- [143] Tegze G., Pusztai T. and Granasy L., Phase field simulation of liquid phase separation with fluid flow, *Materials Science and Engineering : A*, Vol 413-414, 418-422 (2005)
- [144] Liu Z.R., Gao H., Chen L.Q. and Cho K., Patterned nanostructure in AgCo/Pt/MgO(001) thin films, *Physical Review B*, Vol 68(3), 035429 :1-7 (2003)
- [145] Eggleston J.J., McFadden G. and Voorhees P., A phase-field model for highly anisotropic interfacial energy, *Physical Review D*, Vol 150, 91-103 (2001)
- [146] Wise S.M., Lowengrub J.S., Kim J.S. and Johnson W.C., Efficient phase-field simulation of quantum dot formation in a strained heteroepitaxial film, *Superlattices and Microstructures*, Vol 36(1-3), 293-304 (2004)
- [147] Wang Y., Jin Y., Cuitino A. and Khachaturyan A., Phase field microelasticity theory and modeling of multiple dislocation dynamics, *Applied Physics Letters*, Vol 78 (16), 2324-2326 (2001)
- [148] Koslowski M., Cuitino A. and Ortiz M., A phase-field theory of dislocation dynamics strain hardening and hysteresis in ductile single crystals, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol 50, 2597-2635 (2002)
- [149] Rodney D., Le Bouar Y. and Finel A., Phase field methods and dislocations, *Acta Materialia*, Vol 51(1), 17-30 (2003)
- [150] Karma A., Kessler D.A. and Levine H., Phase-field model of mode III Dynamic fracture, *Physical Review Letters*, Vol 87(4), 045501 :1-4 (2001)
- [151] Karma A. and Lobkovsky A. E., Unsteady crack motion and branching in a phase-field model of brittle fracture, *Physical Review Letters*, Vol 92(24), 245510 :1-4 (2004)
- [152] Marconi V.I. and Jagla E.A., Diffuse interface approach to brittle fracture, *Physical Review E*, Vol 71(3), 036110 :1-9 (2005)
- [153] Wang J., Shi S.Q., Chen L.Q., Li Y. and Zhang T.Y., Phase field simulations of ferroelectric/ferroelastic polarization switching, *Acta Materialia*, Vol 52, 749-764 (2004)

- [154] Schrade D., Müller R. and Gross D., Phase field simulations in ferroelectric materials, Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics, Vol 6(1), 455-456 (2006)
- [155] Schrade D., Müller R., Xu B.X. and Gross D., Domain evolution in ferroelectric materials : A continuum phase field model and finite element implementation, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, Vol 196(41-44), 4365-4374 (2007)
- [156] Su Y. and Landis C.M., Continuum thermodynamics of ferroelectric domain evolution : Theory, finite element implementation, and application to domain wall pinning, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol 55, 280-305 (2007)
- [157] Granasy L., Börzsonyi T. and Pusztai T., Nucleation and bulk crystallization in binary phase field theory, Physical Review Letters, Vol 88(20), 206105-206109 (2002)
- [158] Simmons J.P., Shen C. and Wang Y., Phase Field Modeling of simultaneous nucleation and growth by explicitly incorporating nucleation events, Scripta Materialia, Vol 43 (10), 935-942 (2000)
- [159] Shen C., Simmons J.P. and Wang Y., Effect of elastic interaction on nucleation : II. Implementation of strain energy of nucleus formation in the phase field method, Acta Materialia, Vol 55(4), 1457-1466 (2007)
- [160] Pavlik S.G. and Sekerka R.F., Forces due to fluctuations in the anisotropic phase-field model of solidification, Physica A : Statistical Mechanics and its Applications, Vol 268(3-4), 283-290 (1999)
- [161] Pavlik S.G. and Sekerka R.F., Fluctuations in the phase-field model of solidification, Physica A : Statistical Mechanics and its Applications, Vol 277(3-4), 415-431 (2000)
- [162] Langer J.S., Instabilities and pattern formation in crystal growth, Reviews of Modern Physics, Vol 52(1), 1-28 (1980)
- [163] McFadden G.B., Wheeler A.A., Braun R.J., Coriell S.R. and Sekerka R.F., Phase-field models for anisotropic interfaces, Physical Review E, Vol 48(3), 2016-2024 (1993)
- [164] Plapp M., Three-dimensional phase-field simulations of directional solidification, Journal of Crystal Growth, Vol 303(1), 49-57 (2007)
- [165] Bragard J., Karma A., Lee Y.H. and Plapp M., Linking Phase-Field and atomistic simulations to model dendritic solidification in highly undercooled melts, Interface Science, Vol 10(2-3), 121-136 (2002)
- [166] Plapp M., Phase field simulations of crystal growth, AIP Proceedings, Vol 1270, 247-254 (2010)
- [167] Ivantsov G.P., Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol 58 :567 (1947)
- [168] Temkin D., Ivantsov parabolic solution for two combined moving interfaces, Acta Materialia, Vol 53(9), 2733-2738 (2005)
- [169] Langer J.S. and Muller K.H., Stability effects in dendritic crystal growth, Journal of Crystal Growth, Vol 42, 11-14 (1977)
- [170] Kurz W., Giovanola B. and Trivedi R., Theory of microstructural development during rapid solidification, Acta metallurgica, Vol 34(5), 823-830 (1986)
- [171] Liptopn J., Glicksman M.E. and Kurz W., Equiaxed dendrite growth in alloys at small supercooling, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 18(2), 341-345 (1987)
- [172] Cahn J.W., On spinodal decomposition, Acta Metallurgica, Vol 9 (9), 795-801 (1961)
- [173] Allen S.M. and Cahn J.W., A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening, Acta Metallurgica, Vol 27(6), 1085-1095 (1979)

- [174] Biben T., Phase-field models for free-boundary problems, *European Journal of Physics*, Vol 26(5), S47-S55 (2005)
- [175] Nestler B., Harald G. and Björn S., Multicomponent alloy solidification : Phase-field modeling and simulations, *Physical Review E*, Vol 71(4), 041609 :1-6 (2005)
- [176] Sakai K., Phase field model for phase transformations of multi-phase and multi-component alloys, *Journal of Crystal Growth*, Vol 237-239(Part1), 144-148 (2002)
- [177] Nestler B. and Choudhury A., Phase-field modeling of multi-component systems, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol 15(3), 93-105 (2011)
- [178] Ryschenkow G. and Faivre G., Bulk crystallization of liquid selenium Primary nucleation, growth kinetics and modes of crystallization, *Journal of Crystal Growth*, Vol 87(2-3), 221-235 (1988)
- [179] Magill J.H., Review Spherulites : A personal perspective, *Journal of Materials Science*, Vol 36(13), 3143-3164 (2001)
- [180] Hutter J.L. and Bechhoefer J., Banded spherulitic growth in a liquid crystal, *Journal of Crystal Growth*, Vol 217, 332-343 (2000)
- [181] Dierking I., Universal growth laws in liquid crystals far from equilibrium, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, Vol 72(3), 307-310 (2001)
- [182] Granasy L., Pusztai T., Tegze G., Warren J.A. and Douglas J.F., On the growth and from of spherulites, *arxiv : cond-mat/0412630* (2005)
- [183] Keith H.D. and Padden F.J., A phenomenological theory of spherulitic crystallization, *Journal of Applied Physics*, Vol 34(8), 2409-2421 (1963)
- [184] Khoury F., The spherulitic crystallization of isotactic polypropylene from solution : On the evolution of monoclinic spherulites from dendritic chain-folded crystal precursors, *Journal of Research of National Bureau of Standards A*, Vol 70A(1), 29-61 (1966)
- [185] Benard A. and Advani S.G., Modeling concepts for the spherulitic growth in polymers and composites. In : G.O. SHONAIKE et G.A. ADVANI (ed.) *Advanced Polymeric Materials : Structure Property Relationships*. Boca Raton : CRC Press, 139-180, (2003)
- [186] Padden F.J. and Keith H.D., Crystalline morphology of synthetic polypeptides, *Journal of Applied Physics*, Vol 36, 2987-2995 (1965)
- [187] Magill J.H., Crystallization of Poly(TetramethylpSilphenylene)Siloxane Polymers, *Journal of Applied Physics*, Vol 35(11), 3249-3259 (1964)
- [188] Muthukumar M., Commentary on theories of polymer crystallization, *The European Physical Journal E*, Vol 3(2), 199-202 (1964)
- [189] Keith H.D., Padden F.J. and Vadimisky R.G., Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt, *Journal of Polymer Science Part A-2*, Vol 4(2), 267-281 (1966)
- [190] Lotz B. and Wittmann J.C., The molecular origin of lamellar branching in the  $\alpha$ (monoclinic) from of isotactic polypropylene, *Journal of Polymer Science Part B*, Vol 24(7), 1541-1558 (1986)
- [191] Granasy L., Pusztai T., Tegze G., Warren J.A. and Gouglass J.F., Growth and form of spherulites, *Physical Review E*, Vol 72(1), 011605 :1-15 (2005)
- [192] Kobayashi R., Warren J.A. and Carter W.C., Vector-valued phase field model for crystallization and grain boundary formation, *Physica D : Nonlinear Phenomena*, Vol 119(3-4), 415-423 (1998)

- [193] Boettinger W.J., Warren J.A., Beckermann C., and Karma A., Phase-field simulation of solidification, *Annual Review of Materials Research*, Vol 32(1), 163-194 (2002)
- [194] Granasy L., Börzsönyi T. and Pusztai T., Crystal nucleation and growth in binary phase-field theory, *Journal of Crystal Growth*, Vol 237-239(Part-P3), 1813-1817 (2002)
- [195] Mullins W.W. and Sekerka R., Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow, *Journal of Applied Physics*, Vol 34(2), 323-329 (1963)
- [196] Mullins W.W. and Sekerka R., Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy, *Journal of Applied Physics*, Vol 35(2), 444-451 (1964)
- [197] Goldenfeld N., Athreya B.P. and Dantzig J.A., Renormalization group approach to multiscale simulation of polycrystalline materials using the phase field crystal model, *Physical Review E*, Vol 72(2), 020601(R) :1-4 (2005)
- [198] Goldenfeld N., Theory of spherulitic crystallization, *Journal of Crystal Growth*, Vol 84(4), 601-608 (1987)
- [199] Elder K.R., Drolet F., Kosterlitz J.M. and Grant M., Stochastic eutectic growth, *Physical Review Letters*, Vol 72(5), 677-680 (1994)
- [200] Provatas N. and Elder K., phase-field methods in materials science and engineering, Edition WILEY-VCH (2010)
- [201] H. Emmerich, Löwen H., Wittkowski R., Gruhn T., Toth G.I., Tegze G. and Granasy L., Phase-field-crystal models for condensed matter dynamics on atomic length and diffusive time scales : an overview, arxiv : cond-mat.soft/1207.0257v1, *Advances in Physics*, Vol 61(6), 665-743 (2012)
- [202] Elder K., Provatas N., Berry J., Stefanovic P. and Grant M., Phase-field crystal modeling and classical density functional theory of freezing, *Physical Review B*, Vol 75(6), 64107 :1-14 (2007)
- [203] Mellenthin J., Karma A. and Plapp M., Phase-field crystal study of grain-boundary premelting, *Physical Review B*, Vol 78(18), 184110 :1-22 (2008)
- [204] Fix G.J., Phase field methods for free boundary problems, (1982)
- [205] Gainalp G., An analysis of a phase field model of a free boundary, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, Vol 92(3), 205-245(1982)
- [206] Elder K., Grant M., Provatas N. and Kosterlitz J., Sharp interface limits of phase-field models, *Physical Review E*, Vol 64(2), 021604 :1-18 (2001)
- [207] Collins J.B. and Levine H., Diffuse interface model of diffusion-limited crystal growth, *Physical Review B*, Vol 31(9), 6119-6122 (1985)
- [208] Emmerich H., *The Diffuse Interface Approach in Materials Science*, Edition SPRINGER (2003)
- [209] Langer J.S., Models of pattern formation in first-order phase transitions. In *directions in condensed matter physics*, Edition G. Grinstein and G. Mazenko, World Scientific Singapore, 165-186 (1986)
- [210] Gonzalez-Cinca R., Folch R., Benitez R., Ramirez-Piscina L., Casademunt J. and Hernandez-Machado. A. , Phase-field models in interfacial pattern formation out of equilibrium, arXiv :cond-mat/0305058v1, *Advances in Condensed Matter and Statistical Mechanics* 203-236 (2004)
- [211] Halperin B., Hohenberg P. and Ma S.K., Renormalization-group methods for critical dynamics : I. Recursion relations and effects of energy conservation, *Physical Review B*, Vol 10(1), 139-153 (1974)

- [212] Rowlinson J.S. and Widom B., *Molecular Theory of Capillarity*, Edition Oxford :Oxford University Press, (1989)
- [213] Cahn J.W. and Hilliard J.E., Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy, *The Journal of Chemical Physics*, Vol 28(2), 258-267 (1958)
- [214] Singer-Loginova I. and Singer H.M., The phase field technique for modeling multi-phase materials, *Reports on Progress in Physics*, Vol 71(10), 106501 :1-32 (2008)
- [215] Ofori-Opoku N. and Provatas N., A quantitative multi-phase field model of polycrystalline alloy solidification, *Acta Materialia*, Vol 58, 2155-2164 (2010)
- [216] Kobayashi R., A numerical approach to three-dimensional dendritic solidification, *Experimental Mathematics*, Vol 3(1), 59-81 (1994)
- [217] Plapp M., *Modèles de champ de phase pour l'évolution de structures complexes*, Habilitation thesis HdR, Laboratoire de Physique de la matière condensée, Université Paris Sud (2011)
- [218] *The Selected Works of John W.Cahn*, Edited by W.Craig Carter and William C.Johnson, Edition John Wiley & Sons, 559 p. (2013)
- [219] Karma A. and Rappel W.J., Phase-field model of dendritic sidebranching with thermal noise, *Physical Review E*, Vol 60(4), 3614-3625 (1999)
- [220] Cahn J.W and Allen S.M., A microscopic theory for domain wall motion and its experimental verification in Fe-Al alloy domain growth kinetics, *Journal de Physique Colloques*, Vol 38(C7), C7 :51-54 (1977)
- [221] Warren J.A. and Boettinger W.J., Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field method, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol 43(2), 689-703 (1995)
- [222] Nestler B., Wheeler A.A., Ratke L. and Stöcker C., Phase-field model for solidification of a monotectic alloy with convection, *Physica D : Nonlinear Phenomena*, Vol 141(1-2), 133-154 (2000)
- [223] Plapp M. and Karma A., Eutectic colony formation : A phase-field study, *Physical Review E*, Vol 66(6), 061608 :1-17 (2002)
- [224] A. Karma, Phase-field model of eutectic growth, *Physical Review E*, Vol 49(3), 2245-2250 (1994)
- [225] Drolet F., Elder K.R., Grant M. and Kosterlitz J.M., *Physical Review E*, Vol 61(6), 6705-6720 (2000)
- [226] George W.L. and Warren J.A., A Parallel 3D Dendritic growth simulator using the phase-field method, *Journal of Computational Physics*, Vol 177(2), 264-283 (2002)
- [227] Nestler B., A 3D parallel simulator for crystal growth and solidification in complex alloy systems, *Journal of Crystal Growth*, Vol 275(1-2), 264-283 (2005)
- [228] Braun R.J., Murray B.T. and Soto Jr. J., Adaptive finite-difference computations of dendritic growth using a phase-field model, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, Vol 5(4) 365-380 (1997)
- [229] Lan C.W., Shih C.J., Phase field simulation of non-isothermal free dendritic growth of a binary alloy in a forced flow, *Journal of Crystal Growth*, Vol 264(1-3), 472-482 (2004)
- [230] Chen L.Q. and Shen J., Applications of semi-implicit Fourier-spectral method to phase field equations, *Computer Physics Communications*, Vol 108, 147-158 (1998)
- [231] Popov D.I., Regel L.L. and Wilcox W.R., Fourier collocation and Fourier Galerkin methods applied to the phase-field model of two-dimensional phase-transition problems, *Journal of Physics D : Applied Physics*, Vol 31(19), 2603-2611 (1998)

- 
- [232] Cook H.E., Brownian motion in spinodal decomposition, *Acta Metallurgica*, Vol 18(3), 297-306 (1970)
  - [233] Edwards B.C., The nature of multiple melting transitions in cis-Polyisoprene, *Journal of Polymer Science*, Vol 13, 1387-1405 (1975)
  - [234] Dalal E., Taylor K. and Phillips P., The equilibrium melting temperature of cis-polyisoprene, *Polymer*, Vol 24, 1623-1630 (1983)
  - [235] Zhao B., Tian N., Liu Y., Yan T., Zhou W., Li L., Zhou Y., Weng G. and Huang G., Strain-Induced crystallization of natural rubber with high strain rates, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, Vol 50, 1630-1637 (2012)
  - [236] Candau N., Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques, PhD thesis MATEIS-INSA LYON (2014)
  - [237] Kassner K., Misbah C., Muller J. Kappey J. and Kohlert, Phase-field modeling of stress-induced instabilities, *Physical Review E*, Vol 63, 036117 :1-27 (2001)
  - [238] Villain J. and Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, Ed. Eyrolles et CEA (1995)



## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : LAGHMACH

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : 20 Juin 2014

Prénoms : Rabia

TITRE : Modélisation de la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique par champ de phase

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2014-ISAL-0061

Ecole doctorale : Matériaux ED 34

Spécialité : Physique de la matière condensée.

**RESUME** : La cristallisation induite par déformation des élastomères est un processus cinétique qui conduit à la formation de nano-cristallites thermodynamiquement stables. La présence de ces nano-cristallites au sein de la phase amorphe modifie considérablement les propriétés mécaniques des élastomères cristallisables. Ces élastomères ont en effet la propriété intéressante d'être auto-renforçants. L'objectif de ce travail est de développer un modèle physique capable de décrire localement l'évolution de la microstructure sous l'effet d'un champ de contrainte élastique durant la cristallisation. Dans ce but, un modèle de champ de phase est élaboré et mis en œuvre dans le cadre de la mécanique des milieux continus en couplant thermodynamique et mécanique avec une dynamique de transition de phase d'Allen-Cahn. La description thermodynamique de la cristallisation induite par déformation à petite échelle est basée sur la fonctionnelle d'énergie libre du système amorphe-cristal. Cette fonctionnelle est déterminée grâce à l'approche statistique moyennée de Flory sur un réseau de chaînes macromoléculaires complétée par les effets de tension de surface qui résultent de la présence d'interfaces stables à l'équilibre des phases en volume. Les conséquences du choix de cette formulation sont discutées, on étudie en particulier les effets de contraintes élastiques sur l'équilibre des phases en volumes ainsi que sur la cinétique de croissance des domaines cristallins au sein de l'amorphe. Trois modèles de champ de phase sont présentés, un modèle « élémentaire » qui ne prend en compte que le couplage entre les contraintes appliquées et la transition de phase, un modèle cinétique et un modèle énergétique qui prennent en compte le transport des contraintes topologiques telles que les enchevêtrements et/ou les nœuds de réticulation. Le modèle élémentaire prédit, dans le cas de la croissance, la formation de cristallites instables thermodynamiquement qui peuvent croître jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille infinie avec une cinétique qui augmente avec le taux de déformation. L'introduction de l'élasticité du réseau des contraintes topologiques induite par les enchevêtrements et/ou les nœuds de réticulation dans le modèle de champ de phase a permis de mettre en évidence l'existence d'un état stable de cristallites formées (modèle énergétique) mais aussi des instabilités de croissance (modèle cinétique). Sur la base de ces deux modèles, cinétique et énergétique, nous avons étudié systématiquement l'influence des contraintes topologiques sur la cinétique de croissance et nous montrons que cette cinétique est en effet contrôlée par l'accumulation de contraintes élastiques à l'interface. Avec le modèle cinétique nous avons mis en évidence l'existence d'instabilités de croissance induites par l'excès des contraintes topologiques sur le front de croissance. Cet excès fait apparaître des hétérogénéités dynamiques dans le système et conduit à la formation de structures en branches ramifiées. Il apparaît que l'accumulation des contraintes topologiques à l'interface est vue par le front de croissance comme des points de blocage relatif ralentissant seulement la cinétique, et les cristaux formés sont toujours instables thermodynamiquement. Contrairement à ce modèle, la prise en compte de l'élasticité du réseau des contraintes topologiques dans l'approche thermodynamique de cristallisation prédit une augmentation de la tension de surface et par conséquent un arrêt du mécanisme de croissance en donnant lieu à la formation de cristallites stables. Enfin, nous avons adopté le modèle énergétique pour modéliser le couplage entre nucléation, croissance et déformation cyclique. Pour valider le modèle local proposé afin d'étudier la cristallisation induite par déformation, une comparaison entre les résultats des simulations par champ de phase et les données expérimentales issues de la caractérisation d'un caoutchouc naturel réticulé est effectuée et nous montrons qualitativement l'accord entre l'expérience et le modèle.

**MOTS-CLES** : Elastomères, caoutchouc naturel réticulé, cristallisation induite, déformation, croissance, nucléation, champ de phase, contraintes topologiques, instabilités de croissance, hétérogénéités dynamiques, morphologie.

Laboratoire (s) de recherche :

- MATEIS, INSA Lyon; Matériaux : Ingénierie et Science, équipe : Polymères, verres et matériaux hétérogènes.
- ILM, CNRS Lyon1; Institut Lumière Matière, équipe : Modélisation de la matière condensée et des interfaces.

Directeur de thèse: Laurent Chazeau et Thierry Biben

Président de jury : Chaouqi Misbah

Composition du jury : Mathis Plapp, Jean-Benoît Le Cam, Chaouqi Misbah, Ralf Everaers, Fabien Gaboriaud, Thierry Biben, Laurent Chazeau

