



HAL
open science

Modélisation en cyclage-fluage du comportement mécanique d'un liner thermoplastique collapsé utilisé dans les réservoirs de stockage d'hydrogène gazeux

Guy Tantchou Yakam

► **To cite this version:**

Guy Tantchou Yakam. Modélisation en cyclage-fluage du comportement mécanique d'un liner thermoplastique collapsé utilisé dans les réservoirs de stockage d'hydrogène gazeux. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2017. Français. NNT : 2017ESMA0018 . tel-01685232

HAL Id: tel-01685232

<https://theses.hal.science/tel-01685232v1>

Submitted on 16 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET
D'AEROTECHNIQUE

(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Présentée par :

Guy U.L. TANTCHOU YAKAM

**Modélisation en cyclage-fluage du comportement mécanique d'un liner
thermoplastique collapsé utilisé dans des réservoirs de stockage d'hydrogène
gazeux.**

Directeur(s) de thèse : Sylvie CASTAGNET

Co-encadrants : Eric LAINE, Séverine A.E. BOYER

Soutenu le 07 Juillet 2017 devant la Commission d'Examen constituée de :

JURY

Rapporteurs :

Alain THIONNET, Professeur d'universités, Centre des Matériaux Mines Paristech / Université de Bourgogne

Florence DINZART, Maître de conférences (HDR), LEM3 / Université de Lorraine

Membres du Jury

Lucien LAIARINANDRASANA, Professeur, Centre des Matériaux Mines Paristech

Jean-Claude GRANDIDIER, Professeur d'universités, Institut Pprime / ISAE-ENSMA

Mathilde WEBER, Ingénieur (Docteur), Air Liquide

Fabien NONY, Ingénieur (Docteur), CEA Le Ripault

、
~

REMERCIEMENTS

Avec la rédaction de ce manuscrit, s'achève trois années de dépassionnement cognitif, un exercice mental tortueux mais réalisable lorsqu'on est bien entouré. J'ai eu cette chance d'avoir auprès de moi de solides soutiens sans lesquels ce document n'aurait certainement pas émergé dans sa forme actuelle. Ce sont ces soutiens que je veux remercier ici. Il me sera difficile de remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à mener cette thèse à son terme (**Vanessa, Elodie, Donna** + 50 autres), néanmoins je n'oublierais jamais le rôle clé qu'ils ou elles ont joué.

Mes premiers remerciements vont à ma directrice de thèse **Sylvie Castagnet** (Chercheur Senior à l'Institut Pprime) et à mon manager fonctionnel **Mathilde Weber** (Responsable du pôle matériaux composites et risques liés au gaz au centre de recherche parisien d'Air Liquide) pour avoir cru à mes capacités et m'avoir associé à la résolution d'un problème scientifique aux enjeux industriels considérables. J'ai presque envie de dire que j'étais un thésard privilégié. Grâce à leur sensibilité, leur pragmatisme et leur pédagogie, elles ont toujours su comment m'interpeller sans affecter ma motivation lorsque j'allais *dans la mauvaise direction* ou *au mauvais rythme*. Je veux leur dire sincèrement que je suis ravi d'avoir travaillé avec elles.

Dans la communauté des mécaniciens des polymères, **Lucien Laiarinandrasana** est un éminent personnage dont la présence dans un comité d'évaluation d'un travail constitue un vrai atout. Alors je lui adresse un merci pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse. Dans ce jury, ma gratitude s'exprime également envers **Alain Thionnet** et **Florence Dinart**, les deux rapporteurs de mon travail. Avec sa grande expérience des composites qui lui confère un regard très large sur le thème que j'étudiais, Alain m'a permis de clarifier l'introduction dans la problématique de ma thèse. Les suggestions de Florence spécialiste du multi-échelle, m'ont permis d'ajuster mes résultats. Enfin je remercie **Jean-Claude Grandidier** expert en couplages multiphysique et **Fabien Nonny** expert en conception des réservoirs composites, pour leurs propositions et la pertinence de leurs analyses sur les limitations de mes hypothèses scientifiques.

Grâce à des échanges réguliers durant la thèse avec plusieurs collaborateurs, j'ai pu mettre en perspective et trouver avec plus de facilité des solutions à ce que je recherchais souvent pendant des semaines. Ces collaborateurs sont d'une part mes encadrants à Pprime : *Mr simulation* **Éric Lainé** et *Mme diffusion* **Séverine Boyer**, d'autre part il s'agit de mes très sympathiques collègues d'Air Liquide **Pierre Blanc-Vannet** et **Philippe Pappin**. Avec le staff technique de Pprime formé par **Guillaume Benoît**, **Mickaël Gueguen**, **David Mellier** et **Médéric Morisset**, qu'ils soient assurés du sentiment de gratitude que je porte à leur égard. Par la même occasion, j'adresse mes remerciements à l'ensemble des chercheurs et ingénieurs de l'axe 1 de Pprime, ainsi que du groupe sciences des matériaux du centre de recherche d'Air Liquide.

Je fais un clin d'œil à tous les doctorants et membres de l'**ATEM** pour le climat de travail stimulant qu'ils ont su entretenir au sein du laboratoire. Au milieu de vous, je ne me suis vraiment pas ennuyé ! Je remercie en particulier ceux de mon bureau...y compris pour tous les sales coups ! Je vais commencer par **Julien Simon** pour son humour suffisamment cru pour électriser un amphithéâtre, **Julius Domfang** notre zalaka pour ses envolées lyriques sur l'art de la séduction, **Anani Djato** notre introverti-extraverti pour son arbitrage pendant les déjeuners, **Tomoki Shinko** notre nippon pour sa douceur et son ouverture presque sans limite aux mœurs des autres cultures, **Amélie Perrier** pour la sérénité contagieuse qu'elle a toujours su incarner pendant les mauvais jours, **Emeline Arnaud**, **Vincent Renon**, **Aurélien Lambourg**, **Ousseynou K. Diallo**, **Loïc Dimithe**, **Stéphane Gourdin**, **Giovanni Battista**, **Mohamed I. Houria**.

Pour terminer, je remercie le personnel administratif de l'axe 1 de l'institut Prime (**Yves, Brigitte, Karine, Francine, Audrey...**) pour leur gentillesse et leur bienveillance permanente à l'égard de mes sollicitations.

Je dédie cette thèse à :

*mon père Michel, pour l'**humilité d'apprendre** ...*

*ma mère Albertine, pour le **courage d'entreprendre** ...*

*ma fratrie (Adou, Bijou et Francky), pour le **plaisir de détendre** ...*

RESUME

Les réservoirs composites de type IV utilisés pour le stockage de l'hydrogène gazeux rencontrent du succès dans les applications mobiles de la pile à combustible. Au cours de leur utilisation, ces supports de stockage sont soumis à des cycles successifs de remplissage/maintien/vidange en hydrogène. Sous des conditions spécifiques de vidange, l'apparition d'un décollement entre l'enveloppe en polyamide 6 qui assure l'étanchéité (liner) et la paroi composite, peut être observée. Ce décollement, encore appelé collapse, peut poser des problèmes de limitation à un débit de vidange lent ou à un seuil minimal de pression résiduelle du gaz sur le liner.

Air Liquide a cherché à élucider expérimentalement l'influence des cycles de pression en hydrogène sur le comportement mécanique des liners en situation de collapse. Mais compte tenu des coûts très élevés des essais, l'utilisation d'un outil numérique prédictif s'avérait nécessaire. L'enjeu principal dans le développement d'un tel outil était la modélisation du comportement d'un liner collapsé sous des chargements de cyclage – fluage.

L'objectif de cette thèse est de proposer une loi de comportement capable de prédire l'évolution cyclique de la déformée d'un liner en situation collapsée.

Le liner est exposé à plusieurs variations de son environnement : présence d'un résidu d'humidité dans le liner après épreuve hydraulique, variations de températures générées par la compression/détente de l'hydrogène, diffusion de l'hydrogène dans le liner. Un travail préliminaire a donc consisté à évaluer l'influence de ces différents facteurs environnementaux sur la réponse mécanique du polyamide 6. Cette première étape a permis de définir un cadre de sollicitation à l'échelle du laboratoire, mais qui préserve les principales caractéristiques du collapse. Les essais de caractérisation sur éprouvette ont montré que le liner pouvait être modélisé par une loi viscoélastique multiaxiale formulée dans le cadre thermodynamique des processus irréversibles en petites déformations, faiblement couplée avec la thermique. Des modifications mineures ont été introduites pour permettre à cette loi de capter les effets du comportement en fatigue-fluage d'un liner en situation collapsé. Ces modifications ont malheureusement pénalisé l'identification manuelle et par conséquent, ont conduit à développer une stratégie d'identification spécifique. La qualité de l'identification a été évaluée dans le cadre isotherme en regardant les effets de la vitesse de la sollicitation, du niveau de contrainte et de la température. Puis, le modèle a été validé en présence de transitoires thermiques, d'abord sur éprouvette, ensuite dans un réservoir en présence d'un collapse.

ABSTRACT

Hyperbaric hydrogen storage vessels of type IV are encountering success for portable applications of fuel cell. During their use, these cylindric containers undergo repeated fill in/fill out cycles of H₂-gaz. Under specific fillout conditions, an emerging detachment between the sealing inner layer (liner) and the composite wall, can be observed. This layer debonding also called collapse may limit the pressure release rate of H₂-vessels or increase the residual gas pressure prescribed to avoid collapse.

Experimental studies have been conducted by Air Liquide at vessel scale to identify some parameters responsible for the collapse onset. But the high cost of these studies and the complexity of the operating conditions makes the use of numerical tools necessary. That led to a numerical modeling approach. The main goal in the numerical approach is to model the cyclic mechanical response of a collapsed liner under fatigue – creep loadings.

In this thesis, the purpose was to develop a mechanical constitutive law able to predict the cyclic deformation of a collapsed liner subjected to hydrogen pressure cycles.

The liner was subjected to several environment variations due to: (i) the presence of residual water into the liner after initial hydraulic vessel tests, (ii) the temperature changes caused by the hydrogen compression/expansion, and (iii) the hydrogen diffusion/saturation. So, a preliminary work consisted in investigating the influence of each environmental factor on the polyamide 6 mechanical response. This first step allowed to outline a loading frame at laboratory scale that preserved main characteristics of the collapse phenomenon. Characterization tests on tensile specimens revealed that the liner could be modelled by a non linear viscoelastic law written within the thermodynamic framework of the irreversible processes in small deformations, and coupled with the temperature. Minor changes were introduced to extend the model capacity to capture liner behavior effects during fatigue – creep. These changes had negative impact on the manual method of model calibration, and consequently required to develop a specific identification strategy. The identification performance was assessed in different isothermal frames through stress rate, stress level and temperature effects. Then, the calibrated model was validated by taking temperature gradients into account, firstly on a tensile specimen, secondly within a H₂-vessel.

TABLE DES MATIERES

Resumé.....	6
Abstract.....	8
Table des matières.....	10
Introduction générale.....	16
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	24
1 RETOUR D'EXPERIENCE SUR LE COLLAPSE DU LINER	24
2 MICROSTRUCTURE DES POLYAMIDES.....	25
2.1 <i>Elaboration</i>	26
2.2 <i>Cristallisation</i>	26
3 QUELQUES MECANISMES DE DEFORMATION DANS UN SEMI-CRISTALLIN	29
3.1 <i>A l'échelle d'une macromolécule</i>	29
3.2 <i>A l'échelle des cristaux</i>	30
3.2.1 Phase amorphe	30
3.2.2 Phase cristalline	31
4 INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT.....	33
4.1 <i>Effet de la température</i>	33
4.2 <i>Effet de l'humidité</i>	35
4.2.1 Sorption de l'eau et interaction chimique	35
4.2.2 Conséquences mécaniques de la présence d'eau.....	38
4.3 <i>Effet de l'hydrogène</i>	41
5 MODELISATION DU COMPORTEMENT CYCLIQUE	43
5.1 <i>Phénoménologie propre au chargement cyclique</i>	43
5.2 <i>Modélisation</i>	44
5.2.1 Approches viscoplastiques.....	44
5.2.2 Approches viscoélastiques	47
5.2.2.1 Différentes familles de formalismes.....	48
5.2.2.2 Recherche d'un modèle viscoélastique par variables internes	48
6 CONCLUSIONS.....	52
Liste des figures.....	54
Liste des tableaux.....	56
Chapitre 2 : Passage du réservoir à l'éprouvette	62
1 RECHERCHE D'UN FACTEUR ENVIRONNEMENTAL DE 1 ^{ER} ORDRE	62
1.1 <i>Choix des essais</i>	63
1.1.1 Influence de l'humidité	63
1.1.2 Influence de l'hydrogène	65
1.1.3 Influence de la température	66
1.2 <i>Comparaison des différents effets environnementaux</i>	67
2 FORME D'ONDE DU CHARGEMENT.....	69
3 RECHERCHE D'UNE GAMME DES CONTRAINTES MECANIQUES	70
3.1 <i>Reproduction du collapse en laboratoire</i>	70
3.1.1 Protocole expérimental	71

3.1.2	Résultats.....	74
3.2	<i>Première caractérisation expérimentale du comportement des matériaux</i>	74
3.2.1	Comportement du liner.....	74
3.2.2	Comportement du composite.....	76
3.2.3	Comportement de l'interface.....	77
3.3	<i>Simulation de l'essai de collapse</i>	78
3.3.1	Mise en données.....	79
3.3.2	Résultats.....	81
3.4	<i>Valeurs des contraintes</i>	84
4	CONCLUSIONS.....	84
Liste des figures.....		86
Liste des tableaux.....		88
Chapitre 3 : Base de données expérimentale.....		94
1	EPROUVETTE DE L'ETUDE.....	94
1.1	<i>Géométrie</i>	95
1.2	<i>Procédure d'usinage</i>	95
1.3	<i>Influence du procédé d'extrusion-soufflage</i>	97
1.4	<i>Relaxation des contraintes résiduelles</i>	99
1.5	<i>Conditionnement</i>	100
2	ESSAIS.....	101
2.1	<i>Essais mécaniques isothermes</i>	101
2.1.1	Comportement en traction monotone.....	102
2.1.2	Comportement en traction cyclique.....	103
2.1.3	Comportement en fluage et en recouvrance.....	105
2.1.4	Analyse mécanique dynamique.....	108
2.2	<i>Essais thermomécaniques</i>	110
2.2.1	Essai sur haltère.....	111
2.2.2	Essai sur réservoir composite de 2.4L.....	112
2.2.2.1	Essai sur le réservoir SN04.....	113
2.2.2.2	Essai sur réservoir SN07.....	114
3	CONCLUSIONS.....	115
Liste des figures.....		118
Liste des tableaux.....		120
Chapitre 4 : Modélisation thermo-viscoelastique non-lineaire.....		126
1	VARIABLES D'ETAT.....	126
2	CADRE ISOTHERME.....	127
2.1	<i>Le potentiel thermodynamique</i>	127
2.2	<i>Lois d'évolution</i>	128
2.3	<i>Lois d'état</i>	129
3	NON-LINEARITE DE L'ETAT RELAXE.....	130
4	SPECTRE DE RELAXATION.....	132
5	COUPLAGE THERMO-VISCOELASTIQUE.....	133
5.1	<i>Potentiel thermodynamique</i>	134
5.2	<i>Variation locale d'entropie</i>	134
5.3	<i>Lois d'évolution</i>	135

5.4	<i>Equation de la chaleur</i>	135
5.5	<i>Lois d'état</i>	136
6	CONCLUSIONS.....	137
Liste des figures		140
Chapitre 5 : Identification des parametres du modele		146
1	PARAMETRES A DETERMINER.....	146
2	PROCEDURE D'IDENTIFICATION	147
2.1	<i>Comportement élastique</i>	147
2.2	<i>Comportement viscoélastique</i>	149
2.3	<i>Comportement non-linéaire</i>	151
3	APPROCHE NUMERIQUE COMPLEMENTAIRE	151
3.1	<i>Enjeu d'une approche numérique</i>	152
3.2	<i>Construction d'un programme de recalage éléments-finis</i>	152
3.2.1	Protocole expérimental utilisé.....	154
3.2.2	Choix d'un algorithme de minimisation	155
3.2.2.1	Méthodes directes.....	155
3.2.2.2	Méthodes de descente	157
3.2.2.3	Minimisation sous contrainte	158
3.3	<i>Test de convergence avec la loi de comportement</i>	159
3.4	<i>Résultats</i>	160
4	CONCLUSIONS.....	163
Liste des figures		164
Liste des tableaux		166
Chapitre 6 : Validations thermomécaniques		172
1	MISE EN DONNEES	172
1.1	<i>Eprouvette haltère</i>	173
1.2	<i>Réservoir</i>	175
2	RESULTATS.....	178
2.1	<i>Eprouvette haltère</i>	178
2.2	<i>Réservoir</i>	182
3	CONCLUSIONS.....	191
Liste des figures		194
Conclusions générales & perspectives		198
Annexes		204
Annexe 1 : Moyens expérimentaux		204
1	FOUR	204
2	CARACTERISATION DES PROPRIETES VISCOELASTIQUES	204
3	CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE	206
4	ESSAIS MECANIQUES.....	207
4.1	<i>Instron 8802 – Essais thermomécaniques</i>	207
4.2	<i>Instron 4505 – Essais isothermes</i>	208
4.3	<i>Instron 1195 – Essais au voisinage de T_g</i>	210
Annexe 2 : Tomographies du réservoir collapsé SN04 avant l'avant l'application d'un chargement cyclique		212

Annexe 3 : Evolution des paramètres au cours des itérations du test de convergence du programme de recalage éléments-finis	214
Annexe 4 : Essais de validations isothermes	216
Annexe 5 : Estimation du coefficient de convection	220
Annexe 6 : Evolution du cisaillement à l'interface liner-composite.....	222
Annexe 7 : Evolution de la pression à l'interface liner-composite	224
Annexe 8 : Evolution du glissement entre le liner et le composite à l'interface liner-composite.....	226
Références.....	230

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans le cadre des programmes visant à développer des applications plus écologiques, plusieurs industriels ont affiché leur intérêt pour la pile à combustible, parmi lesquels Air Liquide, fournisseur d'hydrogène et acteur présent sur l'ensemble de la chaîne d'exploitation (production, distribution et pile à combustible). Ce dernier a développé de nombreux projets, partenariats et consortiums dans le but de maîtriser le déploiement de la filière hydrogène-énergie. Ce déploiement repose en particulier sur l'utilisation de réservoirs permettant de stocker et transporter l'hydrogène de manière fiable.

Le stockage sous forme gazeuse à haute pression apparaît aujourd'hui comme étant la solution la plus mature pour embarquer une quantité importante d'hydrogène dans les applications mobiles (**Figure 0-1**). On distingue habituellement quatre types de réservoirs hyperbar :

- Type I : réservoirs entièrement métalliques (lourds)
- Type II : réservoirs métalliques avec un frettage sur leur partie cylindrique de fibres de verres, carbone ou kevlar avec une matrice thermdurcissable (lourds)
- Type III : réservoirs coque composite avec liner métallique
- Type IV : réservoirs coque composite avec liner polymère

Type de stockage	Pression (bar)	Température (°C)	Capacité matériau (Kg/m ³)	Capacité M _{H2} /M _{système} (%)	Sécurité
Gazeux (haute pression)	350 700	Température ambiante	45	6	Pression
Liquide (Cryogénique)	1	-253	70	6	Evaporation
Solide (Hydrures métalliques)	1-10	Température ambiante	100	2	

Tableau 0- 1 Caractéristiques des différents modes de stockage d'hydrogène

Le stockage et la distribution d'hydrogène avec des bouteilles ou assemblages de bouteilles cylindriques en acier (Type I et II), gonflées à 20 ou 25 MPa sont une pratique standard, depuis plusieurs décennies [Afnor/CN E29]. L'inconvénient de ce mode de stockage est l'encombrement – seulement 14 kg/m³ à 20 MPa à température ambiante – et surtout le poids qui résulte de l'utilisation des matériaux métalliques sensibles à la fragilisation par hydrogène. La situation a radicalement changé avec les réservoirs dits de type III ou IV. En effet, dans ces derniers, des structures de renforcement en composite constituées de fibres (verre, aramide, carbone) et d'une résine (thermodurcissable ou thermoplastique) permettent de travailler à des pressions beaucoup plus élevées tout en réduisant la masse. Et pour pouvoir atteindre les objectifs fixés en termes de masse, de performances gravimétrique/volumétrique, et de coût, le choix des réservoirs composites de type IV à liner thermoplastique est l'option envisagée (**Figure 0- 2**).



Figure 0- 1 Applications mobiles utilisatrices de la pile à combustible

Ces réservoirs sont constitués d'une enveloppe interne d'étanchéité appelée liner, renforcée totalement ou partiellement par un composite associant des fibres de renforcement avec une matrice en matière plastique. Leurs liners sont des thermoplastiques (polyéthylène, polyuréthane, polyamide).



Figure 0- 2 Réservoir composite de type IV

Des réservoirs type IV sont actuellement utilisés avec succès dans différents applications telles que la mobilité hydrogène et le transport de gaz. Air Liquide a réalisé une étude expérimentale sur la perméabilité à l'hydrogène de plusieurs systèmes polymériques. Ce travail a révélé les bonnes performances du polyamide-6 (désigné par PA6) pour l'étanchéité des réservoirs composites. Malheureusement, dans certaines conditions d'usage spécifiques (notamment en hydrogène et à haute pression), un phénomène de déformation du liner, appelé collapse du liner, a pu être observé à l'issue de la vidange du gaz stocké dans la bouteille (**Figure 0- 3**). Or une défaillance du liner conduirait à une fuite d'hydrogène (enjeu sécurité) et au retrait d'exploitation de la bouteille avec les pertes financières que cela peut générer.

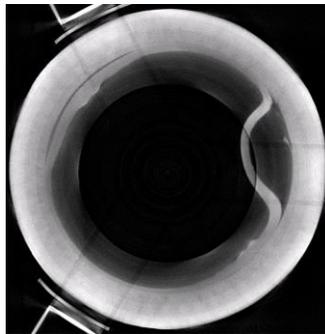


Figure 0- 3 Tomographie transversale d'un réservoir IV : collapse du liner

L'impact de cette déformation sur la résistance mécanique du liner après des cycles en pression étant difficilement mesurable sur le plan expérimental, la question posée est de comprendre les conséquences de cette déformation sur la tenue mécanique du liner et donc sur l'étanchéité et la durée de vie d'un réservoir composite.

Compte tenu des coûts très élevés des essais de caractérisation du collapse et d'évaluation des performances d'un liner en situation collapsée, l'utilisation d'un outil numérique prédictif s'est avérée nécessaire. L'enjeu principal dans le développement d'un tel outil a été de proposer un modèle de comportement cyclique du liner thermoplastique capable de décrire deux familles d'effets.

D'une part, il s'agit de gérer l'aspect multiphysique du problème. En effet, le liner est exposé à :

- des variations de température induites par la compression / détente du gaz au cours des phases de remplissage / vidange. L'amplitude de ces variations implique le franchissement de la transition vitreuse, ce qui ajoute à la complexité du problème.
- un gaz diffusant, susceptible de modifier la réponse mécanique
- des variations du taux d'humidité dans le liner, liées à une phase initiale d'épreuve hydraulique sous très haute pression d'eau puis à un séchage ultérieur.

D'autre part, le modèle doit, conjointement au chargement cyclique, capter des phases de fluage longues, résultant d'un maintien sous chargement mécanique constant lorsque le réservoir n'est pas vide. Etant donné les franchissements répétés de la T_g , le flambement ne sera pas considéré dans la modélisation.

Les différentes étapes du projet sont récapitulées dans les chapitres de ce manuscrit.

Le chapitre 1 débute par un bref éclairage sur les conditions empiriques d'apparition du collapse d'un liner. Un rappel sur les mécanismes physique de la déformation dans le polyamide est ensuite effectué. Ce qui permet de mieux comprendre l'étape suivante qui est consacré à l'état de l'art sur l'influence de l'environnement sur la tenue mécanique des polyamides et certains semi-cristallins. Cette étape est indispensable pour segmenter l'influence de l'environnement et isoler un facteur d'influence de premier ordre entre la température, l'humidité ou l'hydrogène. Le chapitre s'achève par une recherche bibliographique sur les modèles de comportement existants capables de traduire les différents effets de la réponse mécanique cyclique des semi-cristallins en présence ou non de déformations inélastiques.

Le problème ne peut pas être étudié à l'échelle du réservoir car cela est extrêmement coûteux. Fort de ce constat, dans le deuxième chapitre on cherche à passer d'un cadre d'étude sur réservoir à un cadre d'étude en laboratoire. Plus concrètement il s'agit de proposer des conditions de chargement sur des éprouvettes en identifiant les caractéristiques principales du collapse. Ce travail passe par plusieurs étapes. D'abord, il faut pouvoir démontrer l'existence d'un facteur d'influence prépondérant sur le comportement du liner. Ensuite, une forme d'onde représentative d'un chargement type sur réservoir doit être trouvée. La dernière étape est consacrée à la méthodologie d'identification inverse de la gamme des contraintes de travail à l'échelle de l'éprouvette.

Le chapitre 3 présente la méthodologie de préparation de l'éprouvette de laboratoire et récapitule l'ensemble des résultats expérimentaux nécessaire à l'exploration d'un point de vue macroscopique, à l'identification et à la validation du comportement du PA6. Cette partie contient également la description d'un essai sur réservoir. Cet essai est utilisé pour valider la loi de comportement dans un cadre multiaxial.

Le quatrième chapitre explicite la loi de comportement retenue dans le chapitre 1. On décrit la loi dans son cadre thermodynamique et on présente les rôles joués aussi bien par la non-linéarité que par la forme du spectre de relaxation. Dans cette présentation, des modifications sont introduites pour élargir la portée de la loi et l'adapter au problème étudié. Les nouveautés introduites pénalisent l'identification manuelle des paramètres et conduisent à approfondir la réflexion sur la stratégie d'identification.

Le chapitre 5 est consacré à l'identification des paramètres du modèle de comportement exposé au quatrième chapitre. On y présente la stratégie globale, l'identification classique et l'approche numérique complémentaire éléments (protocoles expérimentaux envisagés, algorithmes et structure du programme d'identification développé). A la fin du chapitre, on justifie le choix d'un protocole expérimental pour valider la loi.

Dans le dernier chapitre, la capacité de la loi à gérer simultanément la présence de gradients thermique et mécanique est évaluée dans le cadre d'un essai de traction cyclique thermomécanique. Dans la deuxième partie du chapitre, on cherche à valider sur un réservoir l'aptitude de la loi de comportement à prendre en compte la multiaxialité. A la fin du chapitre, l'histoire de la réponse mécanique du liner est examinée et des recommandations sont fournies à l'industriel pour les futurs développements dans les réservoirs composites.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

Chapitre 1 : Etude bibliographique	24
1 RETOUR D'EXPERIENCE SUR LE COLLAPSE DU LINER	24
2 MICROSTRUCTURE DES POLYAMIDES.....	25
2.1 <i>Elaboration</i>	26
2.2 <i>Cristallisation</i>	26
3 QUELQUES MECANISMES DE DEFORMATION DANS UN SEMI-CRISTALLIN	29
3.1 <i>A l'échelle d'une macromolécule</i>	29
3.2 <i>A l'échelle des cristaux</i>	30
3.2.1 Phase amorphe	30
3.2.2 Phase cristalline	31
4 INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT.....	33
4.1 <i>Effet de la température</i>	33
4.2 <i>Effet de l'humidité</i>	35
4.2.1 Sorption de l'eau et interaction chimique	35
4.2.2 Conséquences mécaniques de la présence d'eau.....	38
4.3 <i>Effet de l'hydrogène</i>	41
5 MODELISATION DU COMPORTEMENT CYCLIQUE	43
5.1 <i>Phénoménologie propre au chargement cyclique</i>	43
5.2 <i>Modélisation</i>	44
5.2.1 Approches viscoplastiques.....	44
5.2.2 Approches viscoélastiques	47
5.2.2.1 Différentes familles de formalismes.....	48
5.2.2.2 Recherche d'un modèle viscoélastique par variables internes	48
6 CONCLUSIONS.....	52
Liste des figures	54
Liste des tableaux.....	56

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Au stade actuel de la recherche scientifique, la modélisation du comportement cyclique d'un liner en situation collapsé et soumis à des cycles de pression d'hydrogène n'a pas encore été étudiée en détails. Ce qui est en cause, c'est d'une part le coût très élevé des essais de caractérisation de l'évolution du collapse à l'échelle du réservoir, et d'autre part la multiplicité des paramètres du phénomène. Afin de sélectionner les bonnes orientations dans la modélisation de ce phénomène, un état de l'art s'impose.

Le chapitre commence par l'analyse des retours d'expériences sur les collapses, afin d'identifier un cadre d'étude pertinent à l'échelle du réservoir. Ensuite, la microstructure du liner est brièvement présentée pour une meilleure compréhension de différents mécanismes de déformation. On verra que ces mécanismes peuvent se produire en présence de plusieurs facteurs environnementaux dont l'influence sera explicitée à la lumière des résultats disponibles dans la littérature. A la fin du chapitre, la question de la modélisation du comportement cyclique est abordée à travers la phénoménologie et les approches possibles.

1 Retour d'expérience sur le collapse du liner

Un certain nombre d'essais sur réservoir ont donc été effectués dans l'objectif de maîtriser les conditions d'apparition du collapse. Différentes tailles de réservoirs ont été testées couvrant la gamme 2.4L à la centaine de litre avec une pression de service de 700 bar.

Les tests consistent à remplir les réservoirs à la pression de service (ou une autre pression intermédiaire) (consigne $T_{\max \text{ gaz}} = 65^{\circ}\text{C}$ ou 85°C selon la conception), maintenir à la pression de service le temps suffisant pour les matériaux soient saturés en hydrogène, puis une vidange est réalisée à débit contrôlé jusqu'à la pression atmosphérique ou une pression intermédiaire. Les tests réalisés sur des réservoirs 2.4L (consigne $T_{\max \text{ gaz}}=65^{\circ}\text{C}$), montrent que le collapse se produit à la fin de la 1^{ère} vidange et que sa sévérité dépend conjointement de la pression maximale, et du débit de vidange. Puisqu'une pression résiduelle d'hydrogène semble nécessaire dans la bouteille pour éviter le collapse, la pression minimale à la fin de la vidange apparaît aussi comme un paramètre important.. Pour estimer la température minimale vue par le gaz, des essais de vidange réalisés avec différents débits ($2.5\text{Nm}^3/\text{h}$, $5\text{Nm}^3/\text{h}$, $7.5\text{Nm}^3/\text{h}$) sur une bouteille 2.4L de 525-700 bar jusqu'à la pression atmosphérique sont instrumentés avec des thermocouples, positionnés à 3 endroits différents (fond, milieu, surface) des réservoirs.

Débit de vidange		Fond (°C)	Milieu (°C)
Nm ³ /h	Bar/s		
2.5	0.4	-19.5	-9.4
5	0.8	-25.7	-18.1
7.5	1.2	-31.8	-24

Tableau 1- 1 Températures minimales relevées en hydrogène de 525 bar à la pression atmosphérique mesurés lors d'essais de vidange sur une bouteille 2.4L

Dans ces essais, on constate souvent un retard de la température sur la pression en fin de vidange sans que l'on ne puisse clairement désigner le coupable : inertie du gaz en mouvement, transfert de chaleur important sur la paroi du liner ou bien temps de latence des capteurs ? Ce constat permet de rester vigilant sur chacune de ces hypothèses, en particulier sur l'hypothèse d'un transfert thermique suffisamment important en paroi pour modifier le comportement mécanique du liner.

Puisque les réservoirs subissent une épreuve hydraulique et un séchage avant leur mise en service, des tests ont également été réalisés sur des réservoirs séchés sans pouvoir conclure sur l'impact réel de la présence d'humidité.

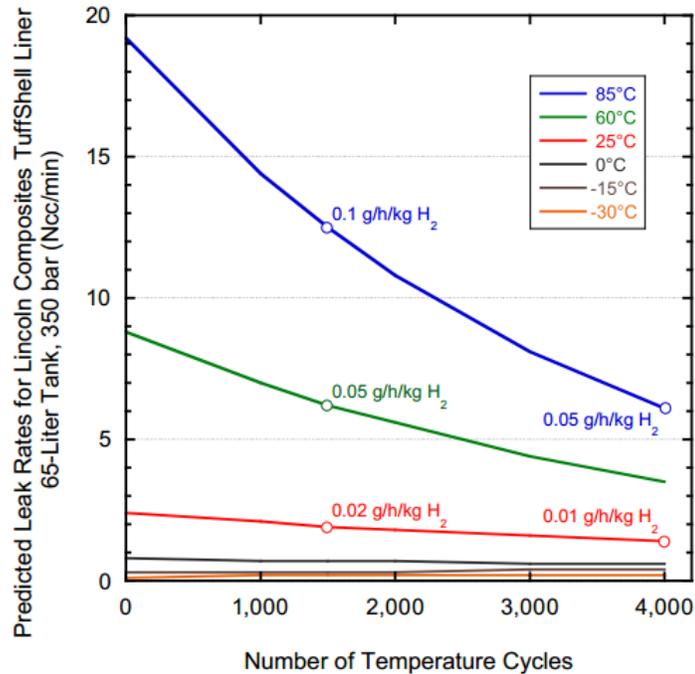


Figure 1- 1 Prédiction du taux de perméabilité du PEHD sur 4000 cycles en fonction de la température et du nombre de cycles (Smith 2008).

D'après les observations ci-dessus, cinq facteurs donc semblent avoir une influence sur l'apparition du collapse et sur l'évolution de cycles en cycles des propriétés physiques et mécaniques du liner : l'humidité, la diffusion de l'hydrogène, la température, la pression et le débit de vidange dans le réservoir. On peut répartir ces facteurs dans deux catégories : la sollicitation mécanique et l'environnement. Les facteurs de la sollicitation mécanique sont : la pression et le débit de vidange. Les facteurs environnementaux quant à eux sont : la chaleur, l'hydrogène et l'humidité. Dans la suite, on va essayer de comprendre comment le matériau du liner (le PA6) réagit à l'influence de ces facteurs.

2 Microstructure des polyamides

L'influence de l'environnement sur les propriétés physiques et mécanique du polyamide se résume à une interaction d'espèces physiques avec des conséquences macroscopiques mesurables. Un des objectifs principaux de ce chapitre est de comprendre ces interactions à l'aide des résultats disponibles dans la littérature scientifique. Mais avant, on se propose dans les lignes qui vont suivre, de présenter l'origine et les éléments constitutifs de la microstructure du PA6. A certains endroits, on choisit de se référer à un autre membre de la famille des polyamides que le PA6, ceci afin de mieux étoffer la présentation.

2.1 Elaboration

La formulation chimique générale des polyamides s'écrit $\text{NH}-(\text{X})_i-\text{NH}-\text{CO}-(\text{X})_j-\text{CO}$, où le groupe amide $-\text{NH}-\text{CO}-$ assure la liaison entre les unités de répétition [Zimmerman and al, 1987]. Si $\text{X} = \text{CH}_2$, les polyamides sont dits aliphatiques. Les différents PA aliphatiques usuels sont indiqués dans le **Tableau 1- 2**.

Nom	Symbole	Formule
Poly (caprolactame)	PA 6	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$
Poly(undécanamide)	PA 11	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-$
Poly(lauroamide)	PA 12	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-$
Poly(hexaméthylène adipamide)	PA 6,6	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$
Poly(hexaméthylène sébaçamide)	PA 6,10	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$
Poly(dodécanedioate hexaméthylène diamine)	PA 6,12	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-$

Tableau 1- 2 Polyamide aliphatiques usuels

Les polyamides sont fabriqués par polymérisation en chaîne ou par polymérisation par étape dans une solution aqueuse. Dans le premier cas, la croissance du polymère résulte d'une addition successive de la molécule du monomère sur un site actif de la macromolécule. On peut citer comme exemple, la polymérisation des lactames aboutissant au PA6. Dans la polymérisation par étape, les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères et oligomères plus longs, et ensuite des polymères à chaîne longue. Il peut aussi arriver qu'à la fin de chaque étape, une condensation ou élimination de petites molécules s'effectue (polycondensation) ou non (polyaddition). Les PA66, PA6-10, PA6-12 sont fabriqués par polymérisation par étapes.

2.2 Cristallisation

A l'état fondu après synthèse, les polyamides sont formés de macromolécules enchevêtrées. En refroidissant, les macromolécules des polyamides s'organisent dans l'espace pour équilibrer leur attraction mutuelle. Comme leur configuration chimique est très régulière, elles recherchent la conformation la plus stable énergiquement en se repliant dans des feuillettes planaires appelées lamelles cristallines. Les lamelles sont reliées les uns aux autres par des forces électrostatiques. Ces forces créent des ponts d'hydrogène entre les lamelles, plus précisément entre les groupements polaires électronégatifs $\text{C}-\text{O}^{\delta-}$ et électropositifs $\text{N}-\text{H}^{\delta+}$ responsables de l'alignement des chaînes dans chaque lamelle cristalline.

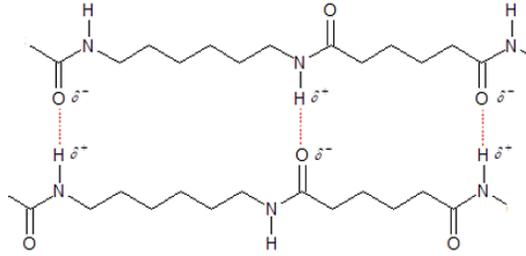


Figure 1- 2 Formation de liaisons hydrogène dans le PA 6,6 responsables d'un alignement des chaînes

En refroidissant encore plus lentement, il est possible d'augmenter suffisamment le nombre et de l'intensité des liaisons hydrogène établies entre les groupements C = O et N-H, pour permettre à un réseau cristallin de lamelles de voir le jour. Cependant, à cause de l'enchevêtrement des chaînes, de quelques défauts présents le long de la chaîne et de la lenteur du processus, il n'existe pas de réseau cristallin occupant 100% de l'espace disponible. Le taux de cristallinité peut varier de 40 à 60% dans les polyamides [Mark, 1998]. Le réseau cristallin peut être vu comme la répétition dans l'espace d'une unité inter-lamellaire qui s'appelle maille élémentaire et dont la densité est d'environ 1.24g/cm³ (Figure 1- 3). Les lamelles cristallines du polyamide sont repliées dans le plan a-c et la cohésion dans la direction b est assurée entre autres par des liaisons hydrogène.

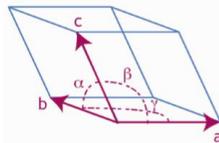


Figure 1- 3 Maille élémentaire et paramètres de maille

La maille élémentaire est caractérisée par trois vecteurs **a**, **b**, **c** et par trois angles $\alpha = 48.5^\circ$, $\beta = 77^\circ$, $\gamma = 63.5^\circ$ (entre **b** et **c**, **a** et **c**, **a** et **b** respectivement). La Figure 1- 4 donne un aperçu de la structure chimique du réseau cristallin.

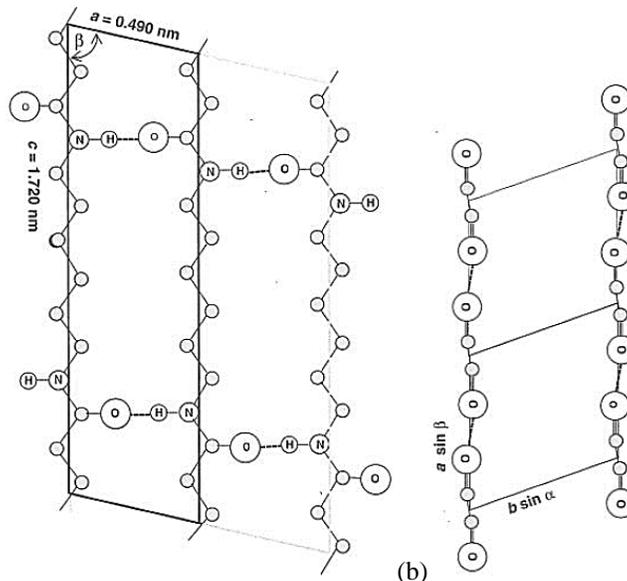


Figure 1- 4 Maille cristalline du polyamide 66 : (a) Projection suivant la direction b montrant la face a-c, (b) Projection suivant la direction c montrant la face a-b (Kohan, 1995)

Dans les matériaux cristallins, les lamelles cristallines croissent autour des sites de nucléation et suivant toutes les directions pour former des sphères ou des polyèdres de plusieurs microns, appelées sphérolites. La taille des sphérolites dépend entre autres de la concentration en sites de nucléation, de la présence d'impuretés, des vitesses de refroidissement. Les sphérolites sont observables dans les matériaux semi-cristallins, par microscopie optique grâce à la biréfringence de la phase cristalline (**Figure 1- 5a**). En mesurant le signe de la biréfringence des sphérolites [**Haudin and G'Sell, 1995**], on constate que les lamelles sont typiquement rangées parallèlement aux rayons des sphérolites, avec l'axe des chaînes orienté dans la direction tangentielle. Les sphérolites du polyamide ont une biréfringence positive, car l'indice de réfraction est relativement important perpendiculairement aux axes des chaînes (en raison de la présence des ponts d'hydrogène).

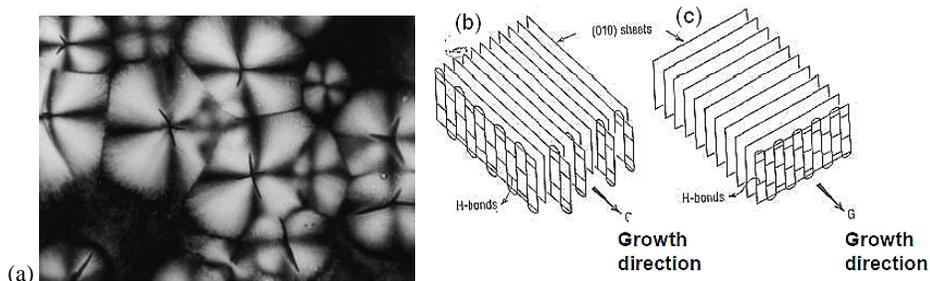


Figure 1- 5 (a) Observation au microscope optique des sphérolites d'un film photo-irradié de PA66 (Thanki, 2001), (b) et (c) Mise en évidence du phénomène d'anisotropie optique des lamelles appelé phénomène de biréfringence (Haudin and G'Sell, 1995)

A la fin de la cristallisation, il reste entre 65 à 70% du réseau des chaînes, qui n'a pas trouvé de place dans l'organisation cristalline : c'est la phase amorphe. Cette phase est enchevêtrée. Les longueurs des chaînes sont très grandes devant l'épaisseur des lamelles et une chaîne peut appartenir à la fois à la phase cristalline et à la phase amorphe. La phase amorphe joue un rôle important dans la cohésion physique intra-sphérolites (**Figure 1- 6**) et inter-sphérolites.

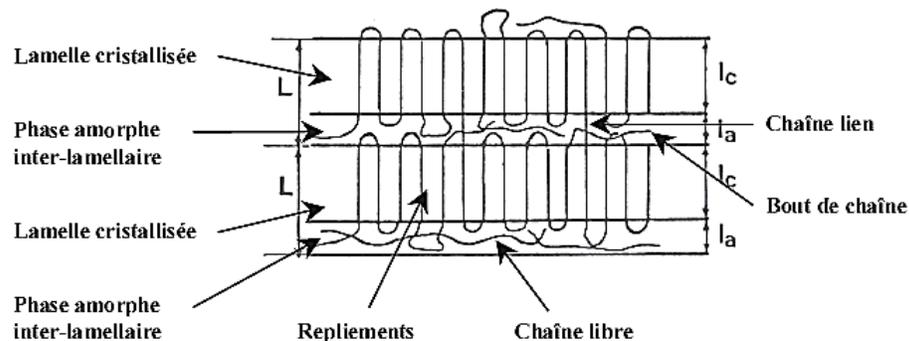


Figure 1- 6 Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines (Haudin and G'Sell, 1995)

Sous l'effet de sollicitations mécaniques ou de traitements thermiques ultérieurs, les chaînes des polyamides peuvent se regrouper localement et se lier entre elles par des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogène. Ce qui leur permettra de s'organiser pour donner lieu à une post-cristallisation (**Figure 1- 7**) susceptible de modifier leurs propriétés physiques. Cette nouvelle cristallisation montre que les polyamides sont des systèmes constitués de plusieurs niveaux d'organisation intermoléculaires.

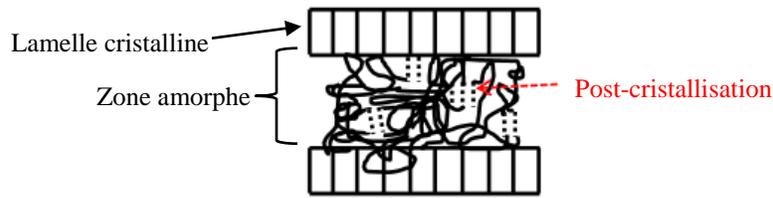


Figure 1- 7 Post-cristallisation dans la phase amorphe

3 Quelques mécanismes de déformation dans un semi-cristallin

Les chaînes polymères dont les squelettes sont constitués de liaisons covalentes réagissent à toute sollicitation mécanique, soit en facilitant la mobilité moléculaire des portions de chaîne (conformations locales), soit en modifiant la disposition relative des groupes constituant le squelette des chaînes (conformation globale). Dans une conformation locale, le mouvement de base le plus fréquent est la rotation d'un groupement moléculaire autour d'une liaison simple de la chaîne considérée. Le lieu géométrique des positions possibles pour les différents substituants impliqués dans cette rotation s'appelle le cône de valence.

Afin de mieux comprendre ce qui se passe dans le volume élémentaire représentatif d'un liner qui se déforme, il est indispensable d'élucider les principaux mécanismes qui peuvent siéger à l'échelle de la chaîne et à l'échelle du cristal.

3.1 A l'échelle d'une macromolécule

L'énergie mécanique ou thermique fournie au polymère peut apporter aux groupements moléculaires en orbite autour d'une liaison covalente primaire, l'énergie d'activation nécessaire pour franchir les barrières de potentiels situées sur le cône de valence. De façon générale, l'extension du squelette d'une chaîne pendant une conformation implique plusieurs modes de déformation qui sont par ordre de souplesse décroissante : la torsion ou rotation des liaisons, l'ouverture des angles de valence et l'allongement des liaisons primaires. Ces conduisent modes le plus souvent aux changements de conformation locale suivants : une conformation étendue dite trans pour les chaînes planaires, une conformation gauche⁻, et une conformation gauche⁺. La présence de la chaleur augmente l'agitation thermique des atomes et par conséquent augmente la probabilité de saut des puits de potentiel des cônes de valence. Enfin, chaque fois que les changements de conformation locale deviennent coopératifs, des transitions ont lieu. La transition la plus importante encore appelée transition vitreuse, se produit lorsque la température ou la vitesse de sollicitation permettent aux changements conformationnels de devenir coopératifs le long de toute la chaîne. Elle concerne la phase amorphe du polymère semi-cristallin. La température de transition vitreuse T_g marque l'apparition d'un évènement cinétique séparant l'état vitreux de l'état caoutchoutchique. Il est possible de la mesurer par calorimétrie différentielle (DSC, Annexe 1-3) ou par analyse mécanique dynamique (DMA, Annexe 1-2).

T_g mesurée par DSC (°C)	T_g mesurée par DMA (°C)
42.1	55.8

Tableau 1- 3 Valeurs des températures de transition vitreuse du PA6 par DMA et par DSC (Hafsaoui, 2013)

3.2 A l'échelle des cristaux

Dans la suite, on présente de façon brève et générale les micromécanismes de déformation autour de T_g , dans les phases amorphe et cristalline.

3.2.1 Phase amorphe

Dans la phase amorphe, le rapprochement des groupements moléculaires des différentes chaînes enchevêtrées détermine l'énergie totale des liaisons secondaires (interaction Van der Waals, ponts d'hydrogène) impliquées dans la cohésion intermoléculaire et dans l'existence de possibilité de conformations locales. Cette énergie très dépendante de la température apporte une certaine consistance à la phase amorphe flexible. Pour les températures voisines de T_g , la résistance est surtout déterminée par la cohésion des zones situées entre les lamelles cristallines des sphérolites. Une analyse de la représentation physique très simplifiée de la déformation de la phase amorphe confinée entre les lamelles cristallines, propose de distinguer trois modes : le cisaillement inter-lamellaire, la séparation inter-lamellaire, la rotation de blocs dans le cas des lamelles cristallines torsadées. La **Figure 1- 8** ci-dessous, reprise des travaux de [Bowden and Young, 1974b], [Haudin and G'Sell, 1995], illustre ces trois modes.

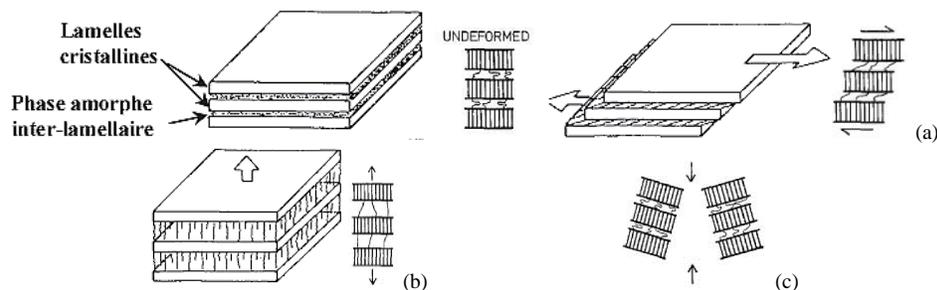


Figure 1- 8 Mécanismes de déformation de la phase amorphe inter-lamellaire (G'Sell, 1995), (Bowden and Young, 1995) : (a) Glissement inter-lamellaire (b) Séparation inter-lamellaire (c) Rotation de bloc

De manière très schématique, le cisaillement inter-lamellaire (**Figure 1- 8a**) est un cisaillement simple réversible des chaînes de la région amorphe devenue plus souple. La séparation inter-lamellaire (**Figure 1- 8b**) est causée par la contraction transversale (perpendiculaire à la contrainte maximale) de la phase amorphe inter-sphérolitique qui peut cisailer les sphérolites. Enfin, la rotation de blocs de lamelles (**Figure 1- 8c**), implique la présence de blocs libres qui peuvent se tordre sous l'action de la contrainte.

Ces déformations peuvent s'accompagner de création de microcavités de l'ordre de la distance inter-lamellaire [Kuksenko and Tamuzs, 1981], [Pawlak and Galeski, 2005]. L'étude de la formation de microcavités a fait l'objet d'un faible nombre de travaux. Grâce aux tests mécaniques couplés à des mesures volumétriques et à des analyses par diffraction/diffusion des rayons X, [Castagnet and al, 2000] révèle à l'échelle submicronique, la formation des cavités dans la phase amorphe du PVDF, préférentiellement entre les lamelles cristallines. [Pawlak and Galeski, 2005] conditionnent l'apparition d'une de ces cavités à la souplesse de la phase amorphe et lient sa stabilité à la faiblesse de la tension de leurs surfaces γ_s car la pression p négative qui tend à la refermer est :

$$p = -\frac{\gamma_s}{r}$$

avec r le rayon de la cavité. Les cavités dans le polyamide sont particulièrement instables et se referment plus rapidement en laissant quelques traces d'endommagement.

3.2.2 Phase cristalline

Les déformations de la phase cristalline sont des glissements cristallins irréversibles, avec comme zones de faibles déformations, le cœur des sphérolites. En combinant les mesures par SAXS pour obtenir la direction de la normale aux lamelles n et les mesures par WAXS pour obtenir l'orientation des chaînes c , [Young and al, 1973] ont mis en évidence l'inclinaison de n par rapport à c au cours de la déformation du polyéthylène haute densité (PEHD) orienté. Les auteurs ont attribué le phénomène au glissement cristallin homogène (*fine slip*) (Figure 1- 9a). Toutefois dans certains cas, l'inclinaison entre la normale aux lamelles n et l'axe des chaînes c n'évolue pas avec la déformation. [Bowden and Young, 1974] ont interprété ce phénomène par la notion de glissement hétérogène (*coarse slip*) (Figure 1- 9b).

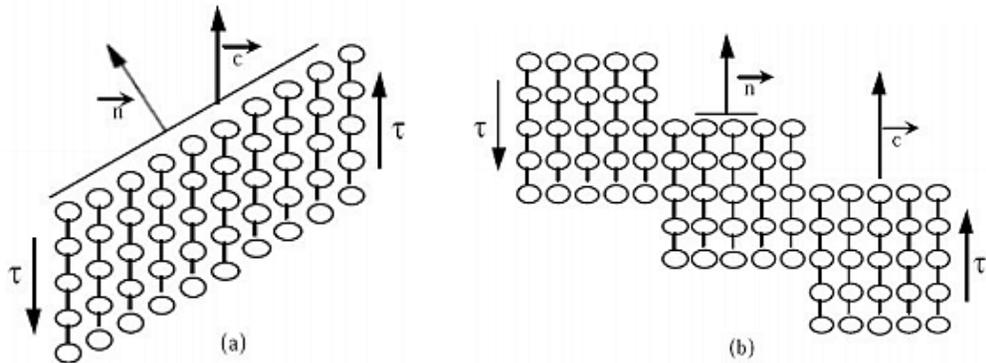


Figure 1- 9 Schéma de deux mécanismes de cisaillement de la phase cristalline (Bowden and Young, 1974b) : (a) Glissement homogène (b) Glissement hétérogène

Complétant les travaux de [Bowden and Young, 1974b] sur le scénario de la déformation d'une sphérolite (Figure 1- 10), [Weynant, 1981] étudie la déformation des sphérolites du poly (1-butène) (PB-1) et conclut que la fragmentation des lamelles s'amorce au niveau du cœur du sphérolite pour s'étendre aux zones équatoriales, puis aux zones diagonales sous l'action des molécules liantes, voire des enchevêtrements de molécules liantes.

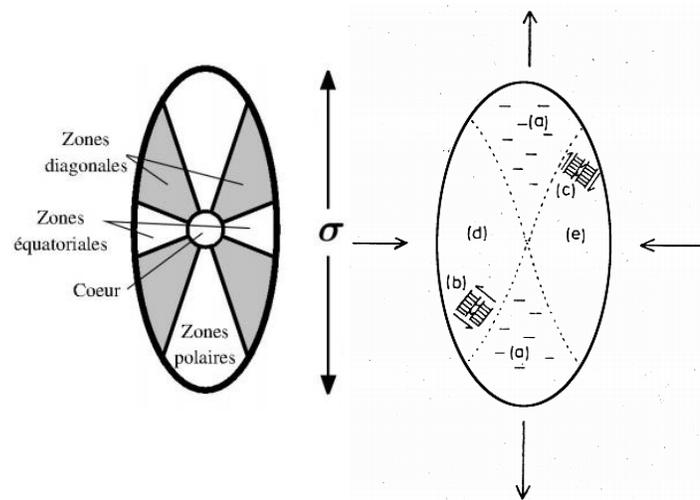


Figure 1- 10 Cisaillement des lamelles d'un sphérolite du polyéthylène HD à 45° de (Bowden and Young, 1974) : (a) Fragmentation (b) Glissement cristallin suivant l'axe des chaînes (c) Glissement inter-lamellaire (d) Maillage ou transformation de phase (e) Glissement c

Les observations topographiques de [Detrez, 2011] au microscope à force atomique donne des indications claires sur la manière dont s'endommagent les sphérolites du PA6 (**Figure 1- 11**). On voit bien que la croissance de microfissures entre les lamelles cristallines s'effectue depuis les cœurs des sphérolites.

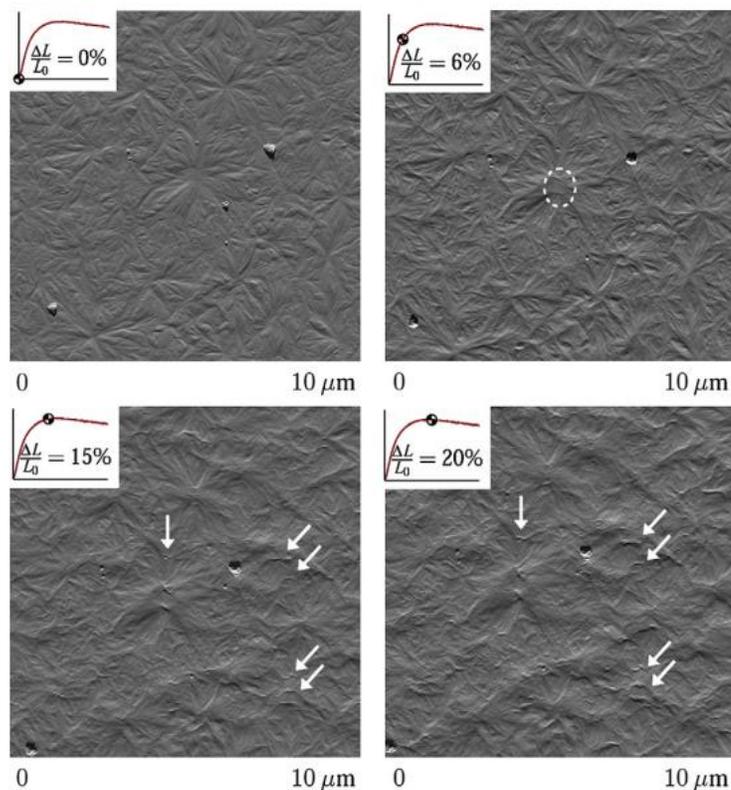


Figure 1- 11 Images du PA6 à l'échelle des sphérolites et à différents stades de la déformation (6%, 15%, 20%), obtenues au microscope par force atomique (Detrez, 2011)

Les cisaillements cristallins (**cf. Figure 1- 8b**), suivis des glissements inter-lamellaire (**cf. Figure 1- 8c**) dans les zones diagonales, rendent les sphérolites encore plus biréfringents, à tel point que le phénomène peut être observé à la lumière polarisée sous forme de bandes blanches, appelées bandes de cisaillement (**Figure 1- 12**).

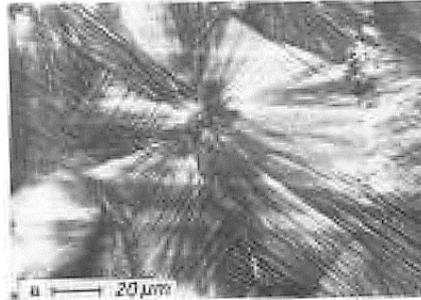


Figure 1- 12 Bandes de cisaillement fines observées par (Friedrich, 1982)

Dans certaines conditions (proximité avec la surface, faible mobilité et courtes longueurs des molécules liantes, densité moléculaire supérieure à la limite d'enchevêtrement, contrainte positives) un autre type de déformation se manifeste au profit des bandes de cisaillement : des craquelures ou fissures traversées par des fibrilles de matière de quelques dizaines de nanomètres.

4 Influence de l'environnement

Dans le cas du polyamide, l'humidité parfois présente dans le liner, l'hydrogène, et la température du gaz sont trois facteurs pouvant influencer la tenue mécanique du liner. En effet dans un réservoir en service, les situations suivantes peuvent se produire :

- les molécules H₂ peuvent diffuser sous une pression comprise entre 0 et 700 bar ;
- même si les réservoirs sont séchés après épreuve hydraulique, une eau résiduelle peut subsister dans le matériau (PA6) très hydrophile ;
- la température moyenne du gaz peut monter jusqu'à 85°C pendant certains remplissages et redescendre à -40°C au cours de certaines vidanges.

Les lignes suivantes ont pour objectif d'éclairer l'impact des facteurs environnementaux (hydrogène, humidité, température) sur les mécanismes décrits précédemment (Cf. 1-3).

4.1 Effet de la température

La sensibilité à la température du comportement mécanique des polymères résulte d'une modification de fréquence et de nature des mouvements moléculaires.

Dans le cas de sauts moléculaires isolés (segments courts de la chaîne principale, rotation de groupes latéraux), que l'on rencontre par exemple dans les relaxations sous-vitreuses ou pour des mouvements très localisés induits par la mobilité de défauts dans les cristaux, la fréquence d'activation des changements conformationnels suit une loi d'Arrhenius. Cette loi décrit de façon explicite l'équivalence entre la température et le temps pour activer un nombre donné de cas sauts moléculaires, à énergie d'activation fixée. Dans le cas des polyamides dans le domaine sous-vitreux,

les mouvements relatifs des macromolécules sont bloqués et les propriétés résultent principalement du déplacement local des groupes latéraux amides impliqués dans le potentiel des forces de Van Der Waals.

Pour un polymère amorphe au voisinage de la transition vitreuse, cette équivalence directe entre les mécanismes élémentaires et la phénoménologie macroscopique cesse, en raison notamment de la corrélation des mécanismes élémentaires sur des portées spatiales plus importantes. Le principe d'équivalence temps-température reste néanmoins très utilisé, et robuste dans un très grand nombre de cas, mais la loi qui le porte (loi de William-Landel-Ferry [**Ferry, 1970**], dite WLF) devient empirique.

Dans les semi-cristallins a fortiori, l'équivalence basée sur les mécanismes élémentaires n'est plus adaptée non plus car la phase amorphe est perturbée par la présence des cristaux. La loi de WLF reste utilisée mais elle s'avère plus fréquemment mise en défaut. C'est le cas également d'autres systèmes polymères multiphasiques comme des copolymères non statistiques.

Lorsqu'elle fonctionne, une loi d'équivalence temps-température permet de décrire l'influence de la température sur un certain nombre de propriétés mécaniques liées à la viscosité, en particulier le module. Cette loi peut être obtenue par exemple via des essais de DMA (Dynamic Mechanical Analysis).

Par ailleurs, les fluctuations de densité de la matière, a fortiori dans un semi-cristallin bi-phasique, font que la mobilité locale, pour un type de saut moléculaire donné, fluctue elle-même. Ceci conduit à une distribution de temps de relaxation, à laquelle s'ajoute la diversité des sauts moléculaires sur une large gamme de vitesses ou de températures. Cet étalement peut atteindre plus d'une dizaine de décades dans le cas des polymères usuels.

Le couplage entre la température et le comportement mécanique est intrinsèquement fort dans les polymères. D'une part, l'effet de la température sur le comportement mécanique vient juste d'être évoqué. En retour, le comportement visqueux étant dissipatif, il contribue à l'équation de la chaleur et donc à la valeur de la température. Lorsque l'on travaille par exemple à fréquence élevée, en particulier dans les domaines de température proches des transitions viscoélastiques, ce couplage conduit à des effets d'auto-échauffement forts. De ce fait, le passage répété de la T_g peut constituer un facteur favorable à l'auto-échauffement. Mais si au contraire, les fréquences de sollicitation sont faibles, les déformations sont très petites et les températures sont très éloignées des transitions, le couplage fort peut être négligé et les modèles peuvent être basés sur un couplage faible (dépendance de la mécanique à la thermique uniquement).

Un autre effet de la température peut également être rencontré dans notre cas. Compte tenu de la durée d'exposition des liners des réservoirs aux températures inférieures à T_g (de quelques heures à plusieurs jours), des évolutions isothermes peuvent se produire dans sa microstructure afin de la rapprocher de l'état d'équilibre thermodynamique. C'est un phénomène de vieillissement physique ou relaxation structurale. Entre la transition vitreuse de la phase amorphe et T_g , certains endroits de la phase amorphe sont dans l'état caoutchoutchique et ne sont plus susceptibles d'évoluer, tandis que d'autres endroits sont encore à l'état vitreux ou juste entrain de passer leur propre transition vitreuse. Cela permet d'attribuer à la phase amorphe non pas une transition vitreuse, mais une distribution de transitions vitreuses. Entre la plus petite température à laquelle débutent ces transitions, et la température la plus élevée correspondant à la phase amorphe en interaction avec la phase cristalline, une exposition isotherme de longue durée allonge les temps caractéristiques des processus en jeu dans la déformation des semi-cristallins ([**Struik, 1987a**], [**Struik, 1987b**]). Il a été principalement étudié en fluage sous faible contrainte, où il se traduit par un ralentissement du

fluage au cours du temps. La **Figure 1- 13** montre bien qu'à trois températures inférieures à la T_g du PVC, le fluage des échantillons vieillis pendant 3h (courbes rouges) est plus lent que celui des échantillons fraîchement trempés (courbes noires).

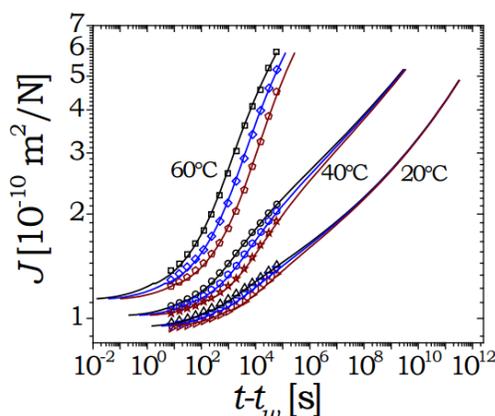


Figure 1- 13 Fluage long-terme en torsion et sous faible contrainte d'un PVC fraîchement trempé depuis 90°C et vieilli à différentes températures inférieures à la température de transition vitreuse (0.33h de temps de vieillissement pour les courbes noires, 1h pour les bleues, 3h pour les rouges) (Struik, 1978)

Lors du chargement cyclique, les effets de l'autoéchauffement et du vieillissement sont marginaux. L'action de la température sera définie par le principe d'équivalence temps-température et le couplage thermomécanique faible.

4.2 Effet de l'humidité

Au cours de leur cristallisation, on a vu que les polyamide créent un ensemble d'interactions secondaires (ponts d'hydrogène, forces de Van der Waals). La forte polarité générée par l'existence de ces interactions augmente la sensibilité des groupe amides aux molécules d'eau, induisant une possible évolution des liaisons hydrogène déjà formées. L'effet de l'humidité peut être purement physique, c'est-à-dire, liée en particulier à des effets de plastification et de gonflement, éventuellement à des changements de phase d'eau (vaporisation, solidification) lors des chocs thermiques de grande amplitude. Elle peut également être chimique, c'est-à-dire liée à la dégradation hydrolytique du liner.

Dans cette partie, on se focalise sur l'action de l'eau en distinguant deux aspects : premièrement la sorption et l'interaction chimique pour parvenir à l'équilibre physique du système polyamide-eau, et deuxièmement les conséquences mécaniques.

4.2.1 Sorption de l'eau et interaction chimique

La sorption de l'eau est jugée d'après la valeur de la concentration à l'équilibre d'eau dans un matériau placé en atmosphère saturée ou immergée. Les taux d'absorption de trois polyamides différents à 100% d'humidité relative, sont récapitulés dans le **Tableau 1- 4**.

Propriétés	Physiques (NF T51-063)		
	Densité à 23°C	Absorption d'eau à 100 % HR	
		20°C	100°C
PA 6	1,12-1,14	3,5-4,5	9-10
PA 6,6	1,13-1,15	3,5	8-9
PA 6,10	1,09	1,7	4

Tableau 1- 4 Proportion (en masse) de l'eau absorbée par les polyamides

Pour expliquer ces différences, il faut comprendre les effets de la structure chimique sur le taux d'absorption. [Monson and al, 2008] établit un lien entre la structure chimique et le taux d'absorption (Tableau 1- 5). L'hydrophilie du polyamide semble positivement proportionnelle au rapport du nombre de répétitions du groupement amide (le plus hydrophile) par le nombre de répétitions du groupement CH₂ (qui est hydrophobe).

Matière	Formule chimique du motif de répétition	Rapports CH ₂ / CONH	Taux d'absorption
PA 66	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \right]_n$	5	8,8%
PA 6	$\left[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	5	8,8%
PA 46	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \right]_n$	4	12,5%

Tableau 1- 5 Concentration d'eau à l'équilibre en fonction de la composition chimique du motif de répétition (Monson and al, 2008)

La sollicitation thermomécanique (la pression et la température) influence aussi l'absorption de l'eau. A travers des essais de gravimétrie (Figure 1- 14), [Valentin and al, 1987] étudie l'influence de la pression en eau sur la concentration d'eau à l'équilibre dans le PA66.

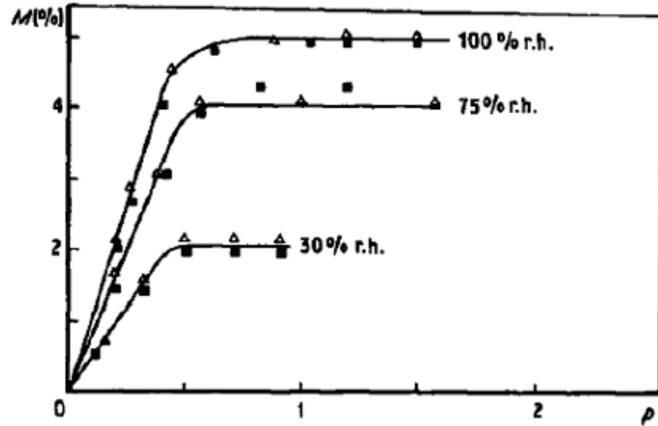


Figure 1- 14 Courbes de sorption du PA 66 (Valentin and al, 1987). Légende : ● à 40°C
▲ à 70°C

[Ledieu 2010] établit les isothermes de sorption du PA 66 (Figure 1- 15) et observe que, la concentration d'eau à l'équilibre est proportionnelle à la pression partielle de vapeur d'eau entre 0% et 100% d'humidité relative. Cela confirme que le PA66 obéit à la loi de Henry.

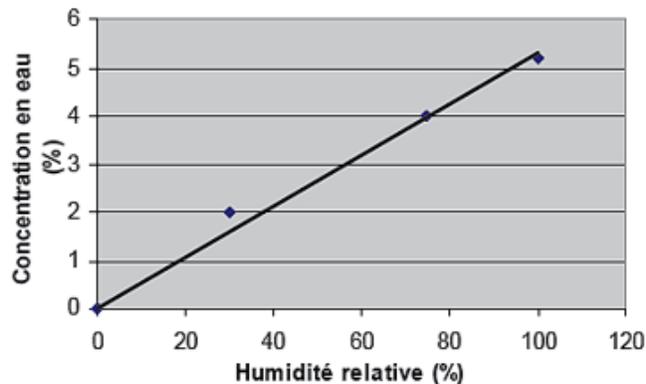


Figure 1- 15 Concentration d'eau à l'équilibre en fonction de l'humidité relative à 70°C (Ledieu, 2010)

En ce qui concerne l'influence de la température, [Valentin and al, 1987] observe que la température n'influence pas de façon significative la concentration d'eau absorbée à l'équilibre (Tableau 1- 6).

Température (°C)	Concentration d'eau dans le polymère (%)
40	5,2
75	5,2

Tableau 1- 6 Concentration d'eau à l'équilibre en fonction de La température pour le PA 66 et son composite en immersion (Valentin and al, 1987)

Une explication de cette faible influence, valable pour la loi d'Henry, extensible aux autres modes de sorption, au moins dans une première approximation, a été proposée par [Merdas and al, 2002].

Une autre conséquence de l'absorption d'eau se manifeste lorsque les molécules d'eau qui pénètrent le réseau macromoléculaire créent de nouvelles liaisons chimiques et en font disparaître d'autres de manière irréversible. Cette évolution irréversible de la structure chimique du polyamide sous l'action de l'eau s'appelle l'hydrolyse. Son ampleur dépend entre autres de la quantité d'eau présente, de la durée d'exposition, et de la température. Les travaux rapportés dans la littérature sont relatifs à l'hydrolyse du PA66 et PA11. [Serge and al, 1997] analyse l'hydrolyse du polyamide 11 par chromatographie, viscosimétrie et gravimétrie. D'après les résultats chromatographiques qu'il obtient, le processus de dégradation s'effectue par coupures statistiques de chaînes pour un taux d'avancement de la réaction assez faible, indiquant que le processus est homogène dans tout le volume d'échantillon. Après dégradation totale de la phase amorphe, des espèces quasi-monomoléculaires apparaissent. Les résultats gravimétriques obtenus dans des conditions peu sévères d'exposition montrent paradoxalement un rendement en monomère élevé, indiquant que la vitesse d'hydrolyse est supérieure à celle déterminée par les mesures viscosimétriques ou par chromatographie. Il explique cette apparente contradiction par l'existence d'un processus de dépolymérisation. Les auteurs stipulent qu'un tel mécanisme a l'avantage de prendre en compte en même temps des caractéristiques relatives à un processus de coupures de chaînes statistiques et un haut rendement en monomère. [Jacques and al, 2002], à partir des travaux de [Bellenger and al, 1995], développe un modèle de prédiction de durée de vie. A partir de la réaction équilibrée de l'hydrolyse conduisant à l'échelle macromoléculaire aux coupures statistiques de chaîne, il introduit la cinétique chimique pour étudier l'évolution du nombre de ces coupures avec le temps.

Les conséquences de l'hydrolyse sur les propriétés mécaniques du PA66 sont présentées dans le volet suivant.

4.2.2 Conséquences mécaniques de la présence d'eau

L'eau libre qui s'accumule dans les vides, c'est-à-dire dans les sites les plus favorables à l'amorçage de fissures, joue un rôle important lorsqu'un changement de phase (solidification ou vaporisation) se produit. L'eau dissoute se lie chimiquement au polyamide et joue un rôle mécanique parce qu'elle entraîne un gonflement [Gazit, 1978]. En présence de cycles successifs de sorption/désorption, le gonflement peut induire des contraintes résiduelles entre les zones plus ou moins gonflées et entraîner des modifications irréversibles dans la structure du matériau.

Dans certaines situations, les molécules d'eau absorbées détruisent des liaisons secondaires en affaiblissant les interactions type Van der Waals, existantes entre les fonctions amides du polyamide (**Figure 1- 16**). Les frictions entre chaînes sont également affaiblies et la mobilité des chaînes du polymère est ainsi augmentée, avec comme conséquence la baisse de la température de transition vitreuse. Ce phénomène s'appelle la plastification. Une relation entre le module et la température de transition vitreuse est proposée par [Kambour and al, 1989].

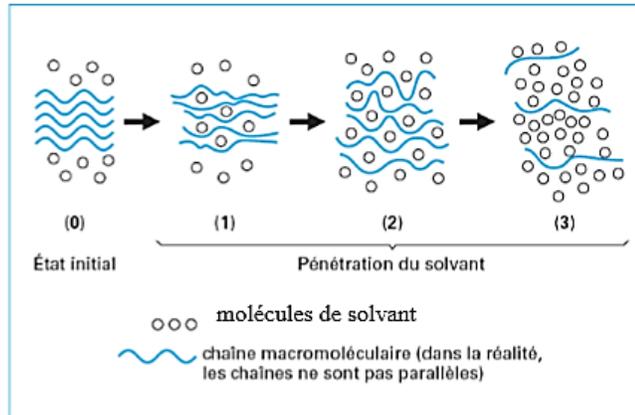


Figure 1- 16 Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère (Fayolle, 2005)

La plastification implique des interactions chimiques entre les molécules d'eau et le matériau. [Puffr and Sebenda, 1967] ont donné une représentation générale de la configuration spatiale de l'eau dans les polyamides. L'absorption des molécules d'eau se fait uniquement dans la phase amorphe du polymère, et on distingue trois états, selon la quantité d'eau absorbée :

1. Les premières molécules d'eau absorbées forment deux liaisons hydrogène avec les deux carbonyles (C=O) (**Figure 1- 17a**). Cette eau est fortement liée.
2. Lorsque la quantité d'eau absorbée augmente, le gonflement du polymère entraîne un éloignement des groupements CONH liés par les liaisons hydrogène. Ceci rend possible l'hydratation de nouveaux centres. Une autre molécule d'eau va alors se fixer entre le CO et le NH de deux groupements voisins, en réalisant une liaison CO-HOH-HN (**Figure 1- 17b**) [Razumovskii and al, 1985a]. Cette eau est faiblement liée.
3. Lorsque toutes les liaisons hydrogènes ont été remplacées par les molécules d'eau, le gonflement de la matrice et la relaxation des chaînes permettent une absorption complémentaire [Zimm and Lundberg, 1956]. On assiste alors à la création d'agrégats de molécules d'eau.

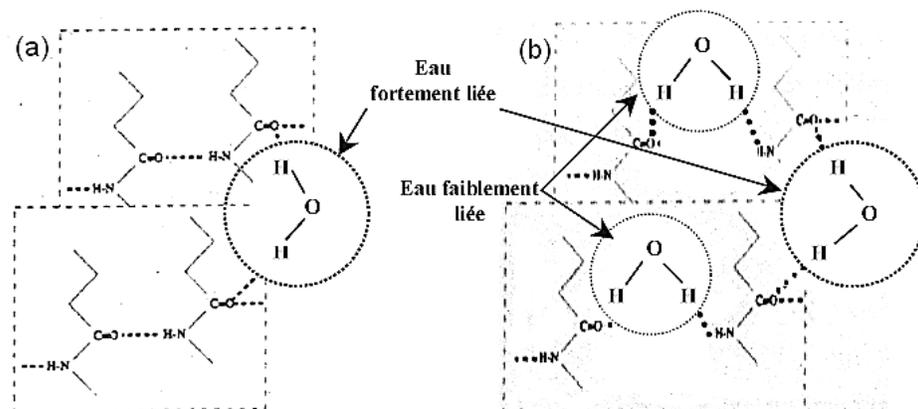


Figure 1- 17 Mécanisme de sorption d'eau (Puffr et Sebenda 1967)

Après avoir exposé des échantillons de PA66 à différents taux d'humidité relative, [Lim and al, 1999] montrent que T_g est une fonction décroissante du pourcentage d'humidité relative.

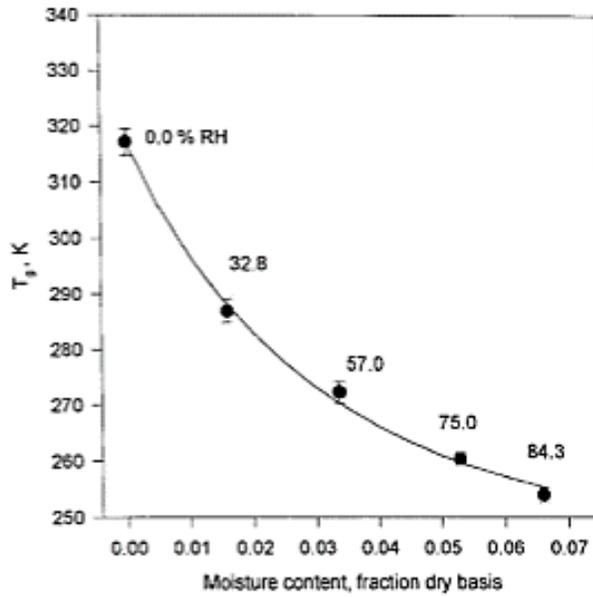


Figure 1- 18 Evolution de la T_g du PA66 en fonction du pourcentage d'humidité relative à 25°C (Lim and al, 1999)

En ce qui concerne les coupures de chaînes dues aux actes d'hydrolyse, elles induisent des évolutions dans les propriétés mécaniques du PA66 (**Figure 1- 19**) [Pirès, 2000]. Ce dernier note une plastification importante dans les premières heures d'absorption de l'eau. Il s'en suit une diminution des propriétés d'allongement et de contrainte à rupture.

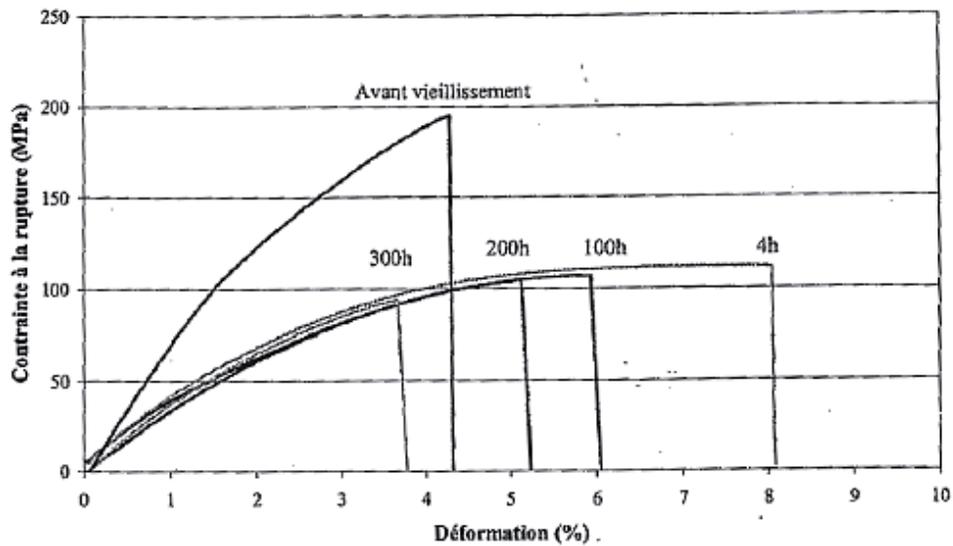


Figure 1- 19 PA66 renforcé de fibres de verre, vieilli dans l'eau à 135°C (Pirès, 2000)

Toutes ces conséquences montrent que l'influence de l'absorption d'eau est non négligeable dans les polyamides. Or les réservoirs sont partiellement séchés après épreuve hydraulique afin de purifier l'hydrogène à stocker. Cette influence peut-elle alors être négligée dans la modélisation ? A condition qu'elle soit de 2nd ordre par rapport à la température ou l'hydrogène, compte tenu de l'hydrophilie du PA6.

4.3 Effet de l'hydrogène

Les études sur l'interaction entre les molécules d'hydrogène et les chaînes polymériques font état de deux principaux effets possibles : la présence des molécules d' H_2 au milieu des macromolécules (saturation du matériau en gaz) et l'endommagement qui se produit sous décompression explosive (cavitation). L'essentiel de la littérature concernant ces deux phénomènes ne concerne pas l' H_2 .

La cavitation est phénomène fréquent dans les élastomères exposés à un gaz sous pression. [Yamabe and Nishimura, 2009] l'ont par exemple montré dans le cas d'un EPDM (**Figure 1-20**).

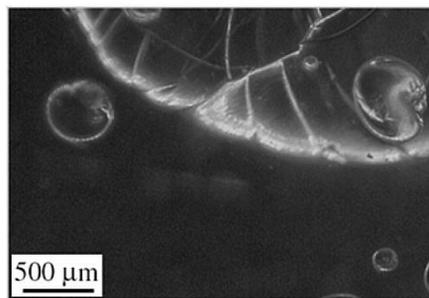


Figure 1- 20 Cavités obtenues après saturation en H_2 à 3 MPa et 30°C pendant 65h (Yamabe and Nishimura, 2009)

Mais il peut également être présent dans un semi-cristallin où l'interaction entre le polymère et le gaz diffusant est forte. Par exemple, dans les systèmes PVDF – CO_2 , PP – CH_4 . Le travail expérimental de [Dewimille and al 1993] sur la décompression dans les pipes flexibles, montre la sévérité de la cavitation sous décompression rapide d'un échantillon de polypropylène saturé de CH_4 pendant 3 jours à 1000bar.

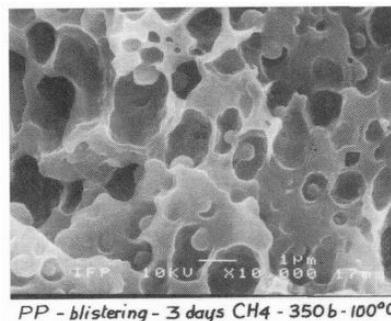


Figure 1- 21 Observation au microscope électronique à balayage des cavités dans le PP générées par la décompression explosive du CH_4 .

Les cavités sont plus diffuses avec plusieurs ordres de tailles. Leur présence modifie le comportement mécanique comme la **Figure 1- 22** le montre.

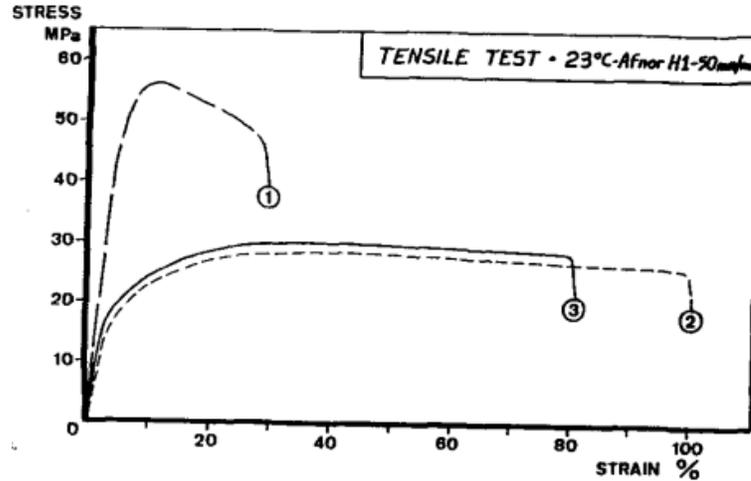


Figure 1- 22 Courbes de traction du PVDF ① vierge, ② après 3 jours dans le CO₂ à 1000 bar et à 140°C + décompression entre 1 et 3 jours, ③ après 7 jours dans le CO₂ à 1000 bar et à 140°C + décompression entre 1,3 et 7 jours (Dewimille and al 1993)

Les plus grosses cavités atteignent rarement les tailles qu'on peut mesurer dans les élastomères, sauf avec des niveaux de vitesses ou de pressions sévères (par exemple 100 MPa pour le PVDF). S'agissant de l'hydrogène qui possède de molécules plus petites, il faudra que les conditions de sollicitation soient encore plus sévères. Les conditions de vidange dans le réservoir ne permettent pas d'observer le blanchiment caractéristique de la cavitation des semi-cristallins. On peut donc s'attendre à ce que la cavitation ne soit pas un problème majeur pour nous.

Pour quantifier le deuxième effet lié à l'hydrogène cette fois-ci sur le comportement, [Castagnet, 2010] compare dans différents environnements le comportement en traction du PA11, puis conclut à un effet négligeable de la présence d'hydrogène. Compte tenu dans l'application, de l'exposition de longue durée du PA11 à l'hydrogène, l'auteur examine également les effets de la saturation en hydrogène sur les propriétés mécaniques d'éprouvettes de PA11 vieilles de part et d'autre de la T_g [Castagne, 2012b]. Ses résultats concluent également sur une influence négligeable de l'hydrogène (Figure 1- 23).

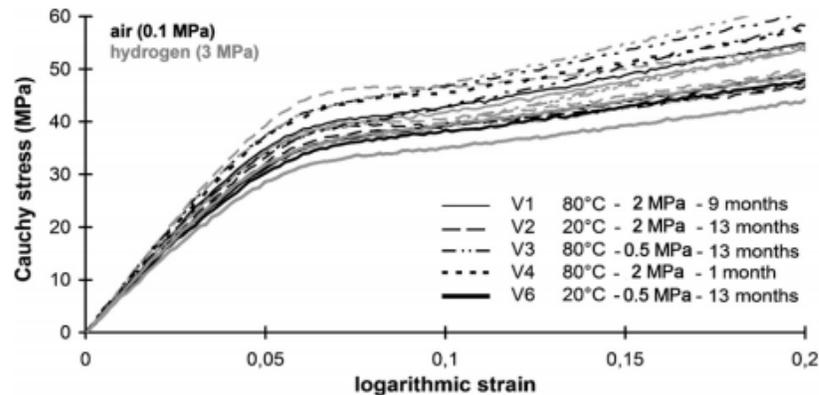


Figure 1- 23 Courbes de traction du PA11 vieilli à différentes températures (Castagnet, 2012b)

Malgré que les résultats de la littérature semblent indiquer une influence négligeable de l'hydrogène dans les polymères semi-cristallins, on va quand même vérifier dans le chapitre suivant si sa présence joue un rôle important dans le comportement en traction uniaxiale du PA6.

5 Modélisation du comportement cyclique

La succession des cycles de pression d'hydrogène et de température appliqués aux liners en polyamide des réservoirs composites soulève plusieurs questions : comment prédire le fluage ? L'auto-échauffement est-il un enjeu ici ? Peut-on observer un phénomène d'accommodation cyclique du polyamide dans la gamme des sollicitations appliquées ? Le chargement favorise-t-il la dérive de la déformation moyenne ? Quel est l'impact des franchissements répétés de T_g ? En considérant la forme d'onde de la sollicitation, ainsi que le caractère semi-cristallin du liner, on peut déjà esquisser la phénoménologie à prendre en compte dans la modélisation du comportement cyclique du liner.

5.1 Phénoménologie propre au chargement cyclique

Parmi les premiers aspects qu'on pourrait regarder, il y a les effets de l'auto-échauffement. Sauf que, ceux-ci ne peuvent pas être de premier ordre. En effet la lenteur des sollicitations mécaniques (pression constante sur plusieurs jours) rend négligeable les temps caractéristiques de diffusion de la chaleur. Cela n'est plus vrai pour la chaleur provenant du milieu extérieur. En présence des transitoires de températures créés par la variation de la chaleur issue de la compression/détente de l'hydrogène, les processus de relaxation au sein d'une macromolécule peuvent avoir le temps de évoluer (Cf. 1-4.1). Au niveau macroscopique, cela se traduira par une évolution de la viscosité du matériau au cours de la déformation.

Les effets visqueux jouent un rôle important dans la déformation au voisinage de T_g . Grâce à eux, le PA6 est susceptible de fluer sous l'influence des très nombreux paliers de maintien à pression constante. Ils peuvent permettre aussi à la pression de gaz (positive) qui est appliquée sur les parois du liner de faire dériver la déformation moyenne (phénomène de rochet). Les observations expérimentales de la déformation cyclique des semi-cristallins incluant l'effet de rochet sont publiées dans de nombreux travaux ([Xia and al, 2005a], [Averett and al, 2006], [Liu and al, 2008], [Yu and al, 2008], [Kang and al, 2009], [Wang and al, 2009], [Pan and al, 2010], [Zhang and al, 2009], [Lu and al, 2014], [Xi and al, 2015]). Plus récemment, [Lu and al, 2016] réalise des essais multiaxiaux sur un tube mince en polycarbonate. Ses résultats montrent clairement que le mode de sollicitation peut également influencer la déformation de rochet (Figure 1- 24).

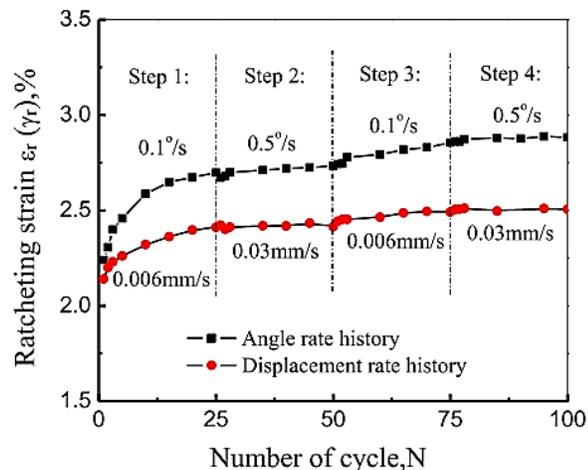


Figure 1- 24 Evolution de la déformation de rochet en fonction du nombre de cycles au cours des essais multiaxiaux avec un taux de torsion imposé (i.e., contrainte axiale = 40

MPa, angle de torsion = $\pm 5^\circ$, et le taux de l'angle de torsion = $0.1 / 0.5 / 0.1 / 0.5^\circ s^{-1}$) et avec un taux de déplacement axial imposé (i.e., contrainte de cisaillement = 40 MPa, déplacement axial = ± 0.3 mm, et le taux de déplacement axial = $0.006 / 0.03 / 0.006 / 0.03$ mm.s⁻¹) (Fucong, 2016)

Toutes ces études démontrent remarquablement que l'effet de rochet dépend de plusieurs facteurs qui sont : la contrainte moyenne, l'amplitude de la contrainte, la vitesse et l'histoire de chargement, le mode de sollicitation et la température imposée.

5.2 Modélisation

Mis à part les conséquences de la présence des transitoires de température, les effets de la viscosité se manifeste également lorsque que le taux de déformation varie. Ces effets peuvent être viscoélastique ou viscoplastique, suivant la part de déformation irréversible présente dans le matériau.

5.2.1 Approches viscoplastiques

Les premiers pas en viscoplasticité découlent de la théorie de la plasticité mis au point avec les métaux ([**Boyce and al, 1988**]). Quelques auteurs s'en inspirent pour proposer des modélisations de la déformation non recouvrable dans les amorphes ([**Arruda and Boyce, 1993**], [**Wu and Van der Giessen, 1994**]). La caractérisation du comportement s'affine aussi. On peut citer le travail de [**Gates, 1993**] qui caractérise sur le court-terme et sur une vaste gamme de températures, la viscoplasticité d'un composite polymère/fibres de carbone. Les chercheurs commencent à regarder les effets de la vitesse de sollicitation ([**Krempl and Bornardo, 1995**], [**Bardenhagen and al, 1997**], [**Krempl and Khan, 2003**]). Et afin d'unifier la théorie de la viscoplasticité avec les expériences (fluage, relaxation, sensibilité au taux de déformation), [**Nishiguchi and al, 1990a**] et [**Nishiguchi, 1990b**] introduisent le concept d'overstress repris par [**Colak 2005**].

L'extension au comportement cyclique s'est développé sous l'impulsion de [**Chaboche and al, 1991**] avec comme objectif la simulation du comportement élastoviscoplastique de certains métaux. Comme phénomènes étudiés, revenaient souvent les boucles d'hystérésis, l'écrouissage ou la cinétique de relaxation. L'intérêt pour les matériaux polymères s'accroît avec l'invasion du secteur des transports par les thermoplastiques. Un certain nombre de modèles constitutifs voit le jour parmi lesquels ceux qui tentent de décrire la dépendance du comportement élastoviscoplastique au taux de déformation ([**Drozdov and al, 2013**], [**Vecchio and al, 2014**]). Parmi ces modèles, on n'oubliera pas de citer les développements réalisés par [**Haouala and Doghri, 2015**] pour homogénéiser la réponse cyclique d'un polyamide en présence d'une multiplicité d'échelles spatio-temporel (cas de la sollicitation très rapide d'une microstructure hétérogène). En ce qui concerne la viscoplasticité pure, on peut souligner le travail de comparaison effectué par [**Bergström and al, 2002**] afin de proposer l'écriture d'un modèle 1D de la recouvrance non linéaire du UHMWPE pendant les phases de déchargement.

Data set	J ₂ -plasticity	AB	HB	BB	HM
Small	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Intermediate	0.976	0.977	0.998	0.975	0.999
Large strain	0.999	0.996	0.997	0.997	0.999
Cyclic strain	0.951	0.971	0.969	0.964	0.997
Combined	0.877	0.966	0.965	0.966	0.998
Average	0.960	0.982	0.986	0.980	0.998

Tableau 1- 7 Comparaison des coefficients de détermination des différents modèles viscoplastiques (“Arruda–Boyce”, “Hasan–Boyce”, “Bergstrom–Boyce”, and “Hybrid Model”) pour la prédiction du comportement mécanique du UHMWPE (Bergström and al, 2002)

Certains formalismes rejoignent mieux la phénoménologie propre aux systèmes anisotropes. On peut citer par exemple la loi proposée par [Kontou and Spathis, 2006] pour plusieurs polymères en grandes déformations. Les auteurs précédents introduisent une forme fonctionnelle du taux de déformation plastique dans la formulation cinématique de la viscoplasticité proposée par [Rubin, 1994]. Ce qui leur permet d’écrire des équations constitutives 3D pour un milieu incompressible. [Kontou and Spathis, 2014] étendent la portée de ces équations au comportement viscoélastique non linéaire / viscoplastique. L’origine du comportement viscoélastique / viscoplastique est défini par la théorie des réseaux transitoires, tandis que la non-linéarité est introduite à travers une fonction de la contrainte dans l’équation d’Eyring. Cette fonction exprime le taux de détachement des chaînes polymères de leurs jonctions. Les données expérimentales des essais de fluage et de relaxation monotones issues des travaux de [Drozdov and al, 2009] sur le polypropylène ont pu être décrites à l’aide de cette nouvelle théorie, preuve qu’elle s’applique également aux semi-cristallins. Cette théorie permet encore à [Spathis and Kontou, 2015] de prédire avec succès les 10 boucles d’hystérésis issues des travaux de [Drozdov and Christiansen, 2007] sur la traction cyclique du polyéthylène haute-densité (Figure 1- 25).

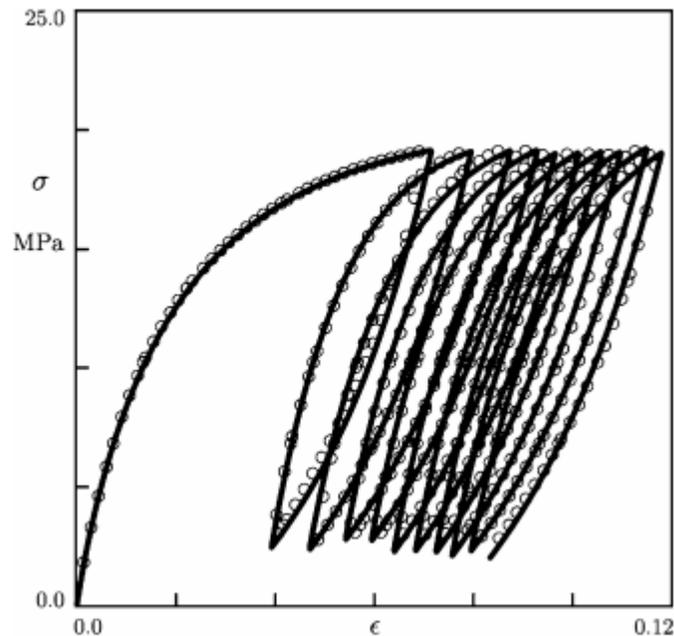


Figure 1- 25 Courbe de traction cyclique ($\sigma_{max} = 19$ MPa, $\sigma_{min} = 2.5$ MPa) (Spathis and Kontou, 2015)

Grâce aux mêmes équations, [Kontou, 2016] simule le comportement cyclique du polyméthacrylate à partir des essais de traction-compression conduites par [Anand and Ames, 2006] sous déformation ou contrainte contrôlés. L'inconvénient principal du modèle développé par [Kontou and Spathis, 2014] réside dans la difficulté à contrôler la non linéarité associée à la viscoélasticité. Or la dégénérescence des processus de relaxation causés par des cyclages longs ou le passage répété de T_g est susceptible d'induire de la non linéarité dans le comportement du liner. Très récemment et sur la base de nombreux essais de traction cyclique uniaxiale, [Yu, 2017] a proposé un modèle viscoélastique / viscoplastique non linéaire 3D. Dans son modèle, la part viscoélastique est une extension du modèle viscoélastique de Schapery, et la part viscoplastique est définie par la loi d'érouissage cinématique non linéaire d'Ohno-Abdel-Karim. Le modèle montre une bonne aptitude à prédire les effets du rochet, ainsi que le fluage et un cyclage complexe (différents niveaux de sollicitation à chaque cycle). Il peut être un bon candidat pour l'étude du comportement cyclique du liner. Il faut cependant garder à l'esprit que, son pouvoir prédictif de peut diminuer à partir d'un taux de sollicitation supérieur à $5 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 1- 26), que le nombre de cycle est très petit par rapport à l'objectif visé dans notre modélisation (100 cycles), et enfin que la température n'est pas prise en compte.

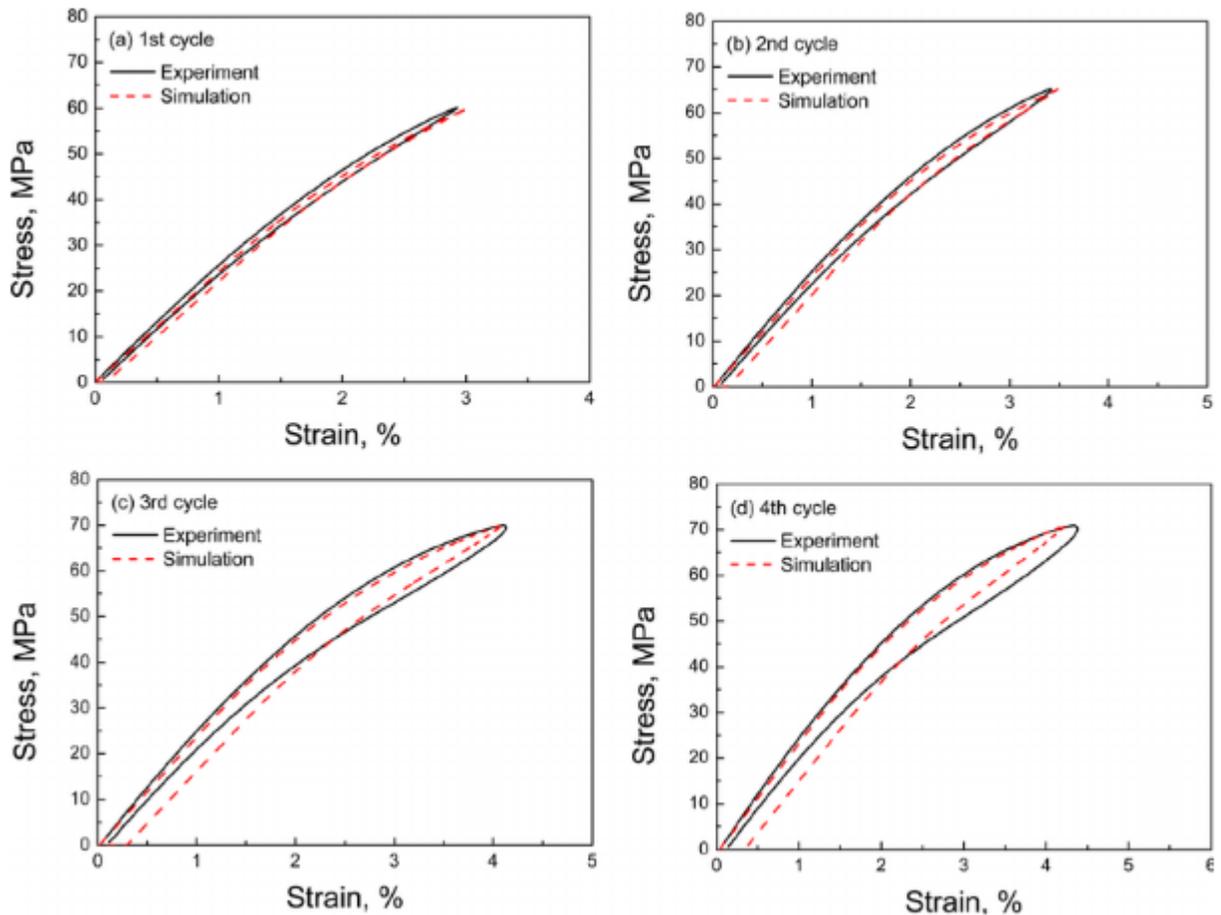


Figure 1- 26 Evolution des courbes de contrainte-déformation à 5 MPa/s : (a) 1er cycle à 60 MPa , (b) 2ème cycle à 65 MPa , (c) 3ème cycle à 70 MPa , (d) 4ème cycle à 71 MPa (Yu, 2016)

Notons sur la **Figure 1- 27**, le faible nombre d'études en viscoplasticité qu'on recense sur les polyamides malgré l'ancienneté de cette famille de polymères dans les applications industrielles. Par rapport à la viscoélasticité, les publications en viscoplasticité sont beaucoup plus récentes. On comprend mieux la difficulté pour trouver des modèles viscoplastiques couplés avec la température dans les thermoplastiques.

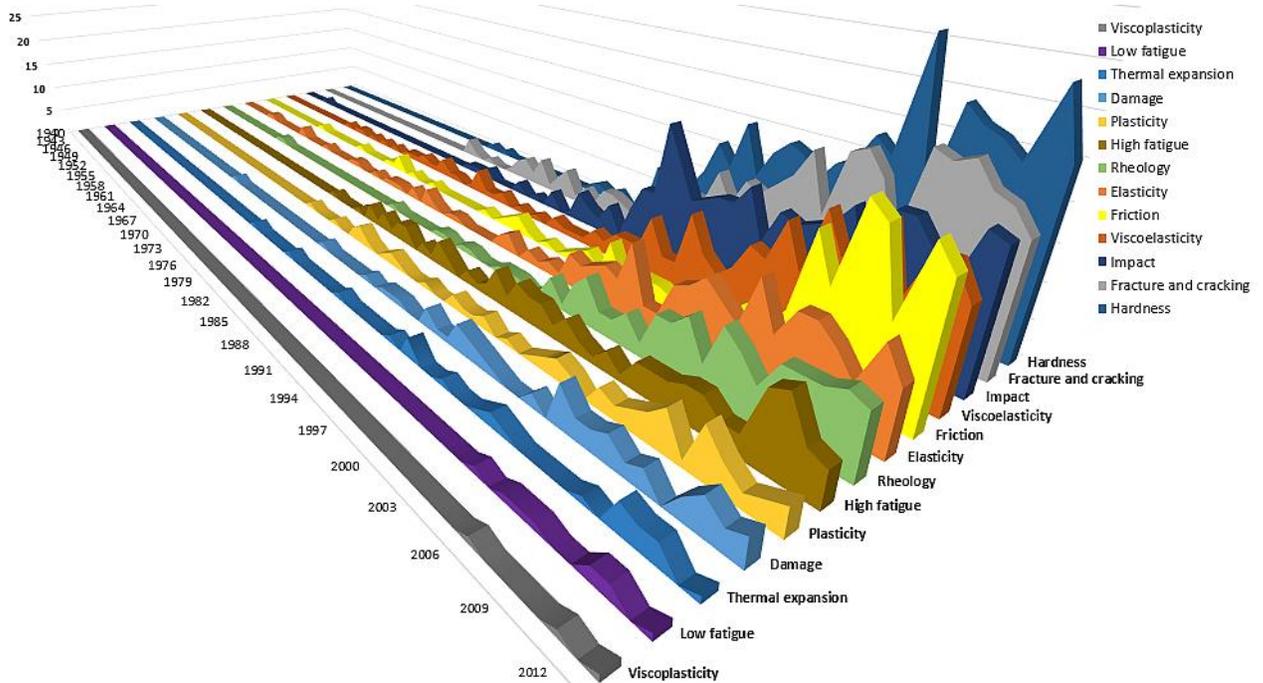


Figure 1- 27 Cartographie de l'évolution des études sur les polyamides (Source : Web Of Sciences)

5.2.2 Approches viscoélastiques

Pour modéliser les polymères viscoélastiques, une approche très utilisée consiste à développer des modèles mathématiques qui intègrent une composante élastique et une composante visqueuse respectivement assimilables à un ressort et à un amortisseur. Le ressort et l'amortisseur sont utilisés en série dans un modèle de Maxwell, et en parallèle dans un modèle de Kelvin. Dans les modèles plus avancés les comportements viscoélastiques spécifiques sont capturés de plusieurs manières : le nombre d'éléments peut augmenter (Maxwell généralisé, Kelvin généralisé), la composante élastique peut être remplacée par une composante hyperélastique, la composante visqueuse peut devenir dépendante du taux de cisaillement, etc...

Deux écoles de formalismes utilisés pour la formulation des modèles coexistent : la première décrit l'histoire de la déformation par une dépendance fonctionnelle entre les différentes variables, tandis que la seconde fait l'hypothèse qu'il est possible de représenter l'effet de l'histoire dans des variables d'état internes, qui concentrent les informations importantes définissant l'état du matériau. On parlera d'approche fonctionnelle dans le premier cas et d'approche par variables d'état dans le second cas.

Après avoir présenté l'intérêt suscité par chaque famille de formalismes, on recherchera un modèle viscoélastique qui utilise le formalisme des variables internes et qui soit capable d'intégrer la phénoménologie du comportement cyclique du liner.

5.2.2.1 *Différentes familles de formalismes*

L'approche fonctionnelle est appropriée au formalisme intégral, si bien que la contrainte s'exprime sous la forme d'une fonctionnelle intégrale de l'histoire passée de la déformation. Les formes intégrales ont un fondement théorique et leur emploi dans les cas complexes requièrent une connaissance fine de l'histoire du comportement. Sous l'hypothèse qu'elles soient continues, les fonctionnelles intégrales peuvent être développées en séries d'intégrales multiples. Selon l'ordre du développement, on obtient des expressions de plus en plus complexes et donc des modèles plus ou moins fidèles au comportement réel. Chaque fonctionnelle du développement peut être interprétée comme une fonction de relaxation qui peut être déterminée expérimentalement. C'est donc une approche qui reste utile pour des études analytiques dans lesquelles les expériences de fluage ou de relaxation seules suffisent pour identifier les paramètres. Le nombre d'expériences à réaliser devient rapidement élevé lorsque l'on augmente l'ordre du développement. Et dans le cas des chargements plus complexes que le fluage ou la relaxation, le passage de l'approche linéaire à l'approche non linéaire (via la généralisation du principe de superposition de Boltzmann en petites déformations) nécessite des fonctionnelles d'ordres supérieurs ([**Leaderman, 1962**], [**Ward, 1985**], [**Schapery, 1969**]). Cela rend malheureusement l'identification toujours plus délicate.

L'approche par variables internes est appropriée au formalisme différentiel qui permet d'exprimer comment les valeurs des grandeurs constitutives sont actualisées à chaque incrément de déformation. L'état du matériau dépend uniquement de la valeur actuelle des variables d'état internes supposées être les mêmes que celles qui décrivent l'équilibre. En d'autres termes il n'est pas nécessaire ici de stocker l'histoire des contraintes ou des déformations. Pour construire la phénoménologie du comportement viscoélastique dans cette approche, on peut définir les variables d'état et leurs différentes interactions linéaires en se servant des briques des comportements de base (des ressorts pour l'élasticité, des amortisseurs pour la viscosité). Les équations différentielles de premier ordre décrivant ces interactions entre les comportements de base ne sont valables qu'en petites déformations et ne comportent qu'un nombre limité de variables. D'un point de vue numérique, l'introduction des variables internes conduit aux équations différentielles dont l'intégration incrémentale rendent la résolution plus facile.

L'approche fonctionnelle pose des problèmes d'intégration numérique dans les problèmes de grande taille. Sauf quelques cas exceptionnels comme celui de la viscoélasticité linéaire, l'approche par variable interne, produit des modèles dont la modélisation numérique et l'identification est plus simple. En cas de non-linéarité du comportement elle peut donc s'avérer pertinente. On choisit de l'adopter pour la suite du problème que l'on traite.

5.2.2.2 *Recherche d'un modèle viscoélastique par variables internes*

Le choix des modèles par variables internes réduit le champ de recherche bibliographique aux modèles différentiels viscoélastiques. L'implémentation numérique des équations constitutives pour ce type de modèle par la méthode des éléments-finis, a été étudiée par [**Rosenberg, 1991**].

Sur les aspects cycliques dans les semi-cristallins, on relève des travaux pertinents sur les modèles différentiels 1D et 3D. Dans le cadre 1D, le modèle de Zener multiphasique développé par [**Lai and al, 2005**] permet de comprendre comment la réponse du polypropylène isotactique évolue à l'ambient durant les phases de déchargements. L'originalité de ce modèle réside dans la distinction qui est faite entre la contribution de la phase amorphe viscoélastique non linéaire et celle de la phase cristalline élastique. Les auteurs considèrent d'abord un modèle rhéologique

de Zener dans lequel la phase amorphe est associée à un élément de Maxwell et la phase cristalline au ressort. Cette séparation est réalisée pour introduire l'influence de l'interphase et freiner l'évolution de la déformation visqueuse de la phase amorphe lorsque la contrainte baisse. A l'aide d'un volume élémentaire représentatif (**Figure 1- 28**) composé d'une zone dense (HDZ) et d'une zone moins dense (LDZ), ils proposent ensuite un mécanisme de déformation de la phase amorphe à l'échelle macromoléculaire.

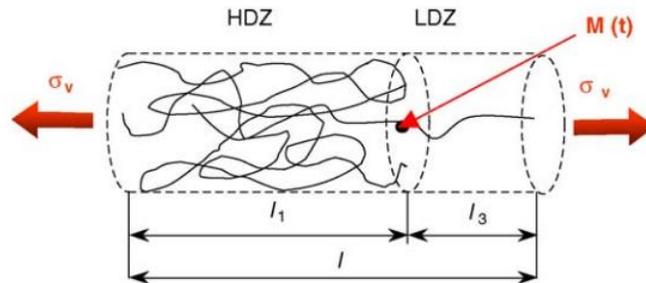


Figure 1- 28 Mécanisme de déformation du VER

Avec cette définition, le modèle arrive à prendre en compte la non linéarité associée aux mouvements particuliers des chaînes de la partie amorphe, ainsi qu'à prédire le changement de rigidité et de concavité dans la phase de déchargement (**Figure 1- 29**)

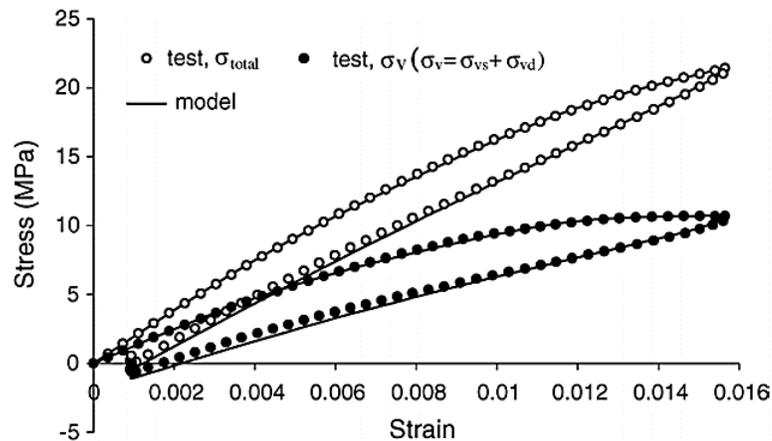


Figure 1- 29 Essai de traction avec phases de chargement et de déchargement ($\dot{\epsilon} = 1.6 \times 10^{-3} s^{-1}$)

Le cadre 3D est pris en compte en partitionnant le tenseur de contrainte (ou de déformation) en composantes hydrostatique et déviatorique. La composante hydrostatique du tenseur pilote la déformation volumique tandis que la composante déviatorique pilote le cisaillement dans les différents plans principaux. [Xia and al, 2005] ont ainsi développé un modèle viscoélastique non linéaire 3D (**Figure 1- 30**) pour gérer la complexité d'un chargement ou d'une géométrie. Les auteurs ont comparé avec satisfaction les prédictions d'un tel modèle à celles d'un modèle intégral 3D de Schapery modifié par [Lai and Bakker, 1996].

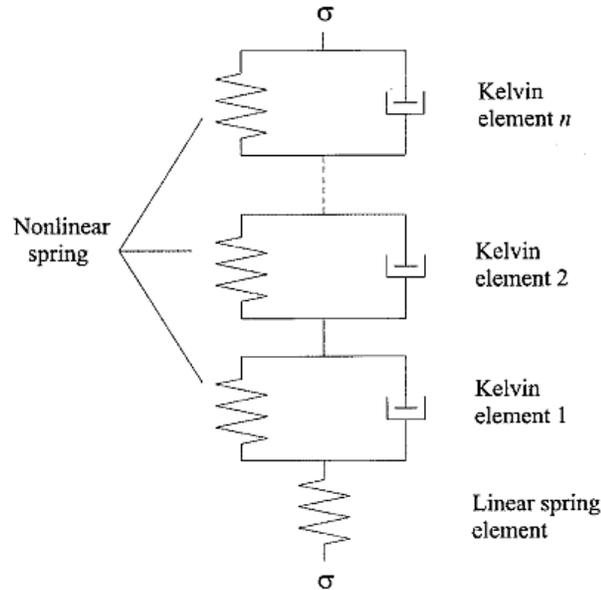


Figure 1- 30 Représentation 1D du modèle de Xia-Ellyin (Xia and al, 2005)

En distinguant numériquement le comportement en charge et dans le comportement en décharge dans leur modèle, ils produisent les meilleurs résultats par rapport au modèle intégral, que ce soit pour prédire les boucles d'hystérésis, l'accumulation de la déformation moyenne ou la relaxation de la contrainte moyenne. Néanmoins, l'origine physique de cette différenciation n'est pas établie.

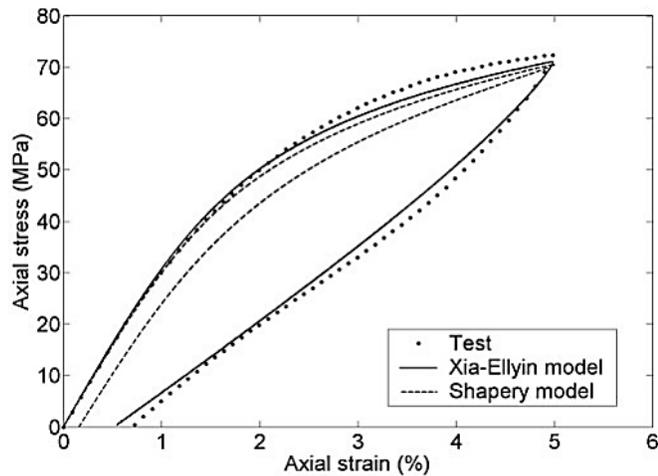


Figure 1- 31 Comparaison entre les courbes de traction uniaxiale expérimentales et simulées à l'aide des modèles de Xia-Ellyin (différentiel) et Shapery (intégral) (Xia and al, 2005)

[Yakimets and al, 2007] réalisent une étude similaire, c'est-à-dire toujours dans le cadre 3D avec des cycles de chargements complexes. [Ramkumar and al, 2010] dérivent un modèle tridimensionnel non linéaire de Maxwell dans un cadre thermodynamique sans couplage avec la température. Ce qui leur permet de prédire la dissipation d'énergie au cours des premiers cycles de fatigue d'un PA6.

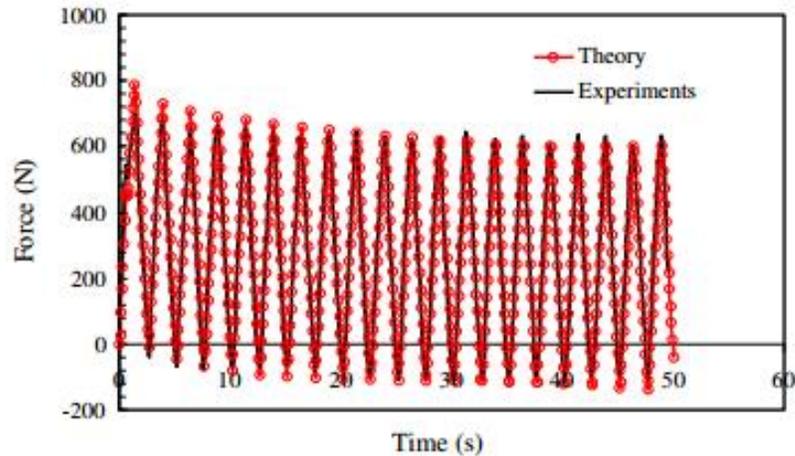


Figure 1- 32 Comparaison des valeurs de la force mesurée et simulée au cours du temps (Ramkumar and al, 2010)

L'utilisation d'un cadre thermodynamique comme l'a fait [Ramkumar and al, 2010] présente un intérêt indéniable pour le couplage thermomécanique. [Nguyen and al, 2013] propose une approche 3D non linéaire fortement couplée à la température en employant le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles en petites déformations. Grâce à cela, cet auteur parvient à prédire raisonnablement l'accommodation cyclique du PEHD au-dessus de sa T_g et sur près de 1000 cycles. La capacité du modèle à capturer le comportement au-dessus de T_g et sur un nombre de cycles aussi élevé est un point positif. Une autre particularité intéressante dans ce modèle est la définition de la non linéarité à travers l'état relaxé. En effet d'après les auteurs, la non linéarité fait intrinsèquement partir des états de pseudo-équilibres successivement traversés par le matériau durant de sa relaxation. Puisque ces états sont difficilement accessibles sur le plan expérimental, ils choisissent de la mesurer une fois l'équilibre atteint. En d'autres termes, ils décident de la faire porter par l'état relaxé. Un autre modèle thermomécanique est proposé récemment par [Maurel-Pantel, 2016]. Il s'agit d'une loi constitutive visco-hyperélastique basée sur une approche originale 1D développée par [Billon, 2012] et appliquée aux polymères amorphes caoutchoutchiques. Cette loi est étendue dans le cadre multiaxial pour prédire la réponse mécanique du PA66 en grande déformation. Les résultats obtenus sont encourageants bien que l'auto-échauffement soit surestimé lors des phases de recouvrance. Cependant, l'aptitude du modèle à capturer le comportement cyclique n'a pas été testée.

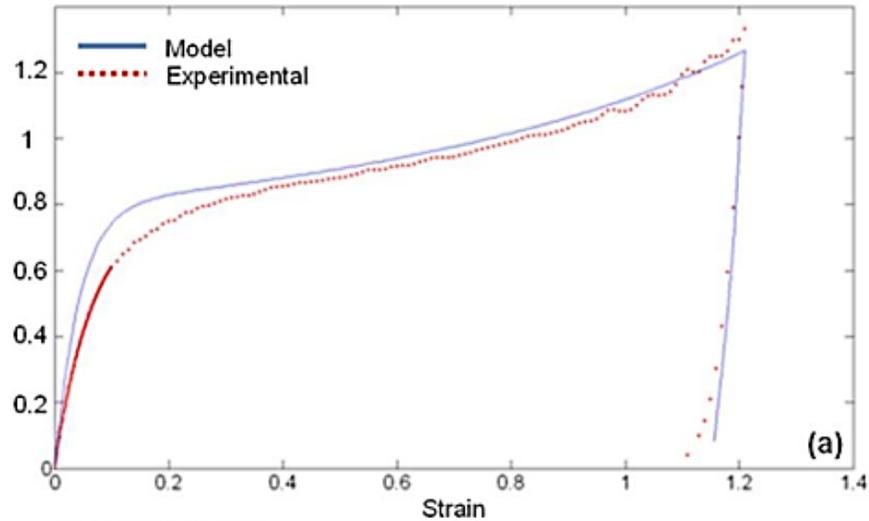


Figure 1- 33 Courbe de traction à 21.6°C et à $\dot{\epsilon} = 1.83 \cdot 10^{-2} \cdot s^{-1}$ (Maurel-Pantel, 2016)

On rappelle que l'objectif est de modéliser le comportement du liner sur 100 cycles en prenant en compte un couplage (faible) avec la thermique. De tous les modèles viscoélastiques 3D empruntant le formalisme des variables internes, seul le modèle de [Nguyen and al, 2013] est apparu pertinent pour travailler avec un nombre de cycles élevé tout en disposant d'un cadre d'écriture du couplage (fort) avec la thermique.

6 Conclusions

Les paramètres qui semblent piloter l'évolution du collapse à l'échelle du réservoir sont : la pression, le débit de vidange et les facteurs environnementaux (hydrogène, humidité, température). L'étude bibliographique sur l'influence de l'environnement a montré que les conséquences mécaniques de la présence de l'humidité se traduisent essentiellement par la chute de T_g (plastification) lorsque l'hydrolyse n'est pas en cause. La chaleur quant à elle, facilite les phénomènes de relaxation dans la partie amorphe. Pour certaines températures de séjour isotherme sous vitreux, elle permet au matériau de poursuivre sa cristallisation. Ce qui peut être une source de la fragilisation du matériau. Les travaux réalisés sur la diffusion de l'hydrogène suggèrent que son influence sur les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins est négligeable, sauf après une décompression rapide.

Au regard de ces conclusions, les principaux éléments de la phénoménologie du comportement cyclique sont identifiés. Ce qui permet de choisir les deux principales approches de modélisation : l'approche inspirée par la viscoplasticité et l'approche viscoélastique. Les modèles viscoplastiques décrivent un faible nombre cycles par rapport à l'objectif visé et sont souvent moins couplés à l'environnement (notamment la température) que les modèles viscoélastiques. Ces derniers semblent également être plus maniables et par conséquent plus adaptés au calcul de structure (notamment les modèles par variables internes). Parmi les modèles 3D viscoélastiques par variables internes, un modèle retient particulièrement l'attention à cause de sa capacité à prédire l'accommodation cyclique du PEHD au-dessus de sa T_g sur un nombre de cycles important et de son couplage avec la température. Il sera développé en détail au chapitre 4.

Liste des figures

Figure 1- 1 Prédiction du taux de perméabilité du PEHD sur 4000 cycles en fonction de la température et du nombre de cycles (Smith 2008).....	25
Figure 1- 2 Formation de liaisons hydrogène dans le PA 6,6 responsables d'un alignement des chaines	27
Figure 1- 3 Maille élémentaire et paramètres de maille.....	27
Figure 1- 4 Maille cristalline du polyamide 66 : (a) Projection suivant la direction b montrant la face a-c, (b) Projection suivant la direction c montrant la face a-b (Kohan, 1995).....	27
Figure 1- 5 (a) Observation au microscope optique des sphérolites d'un film photo-irradié de PA66 (Thanki, 2001), (b) et (c) Mise en évidence du phénomène d'anisotropie optique des lamelles appelé phénomène de biréfringence (Haudin and G'Sell, 1995).....	28
Figure 1- 6 Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines (Haudin and G'Sell, 1995).....	28
Figure 1- 7 Post-cristallisation dans la phase amorphe.....	29
Figure 1- 8 Mécanismes de déformation de la phase amorphe inter-lamellaire (G'Sell, 1995), (Bowden and Young, 1995) : (a) Glissement inter-lamellaire (b) Séparation inter-lamellaire (c) Rotation de bloc.....	30
Figure 1- 9 Schéma de deux mécanismes de cisaillement de la phase cristalline (Bowden and Young, 1974) : (a) Glissement homogène (b) Glissement hétérogène.....	31
Figure 1- 10 Cisaillement des lamelles d'un sphérolite du polyéthylène HD à 45° de (Bowden and Young, 1974) : (a) Fragmentation (b) Glissement cristallin suivant l'axe des chaînes (c) Glissement inter-lamellaire (d) Maclage ou transformation de phase (e) Glissement c.....	32
Figure 1- 11 Images du PA6 à l'échelle des sphérolites et à différents stades de la déformation (6%, 15%, 20%), obtenues au microscope par force atomique (Detrez, 2011).....	32
Figure 1- 12 Bandes de cisaillement fines observées par (Friedrich, 1982).....	33
Figure 1- 13 Fluage long-terme en torsion et sous faible contrainte d'un PVC fraîchement trempé depuis 90°C et vieilli à différentes températures inférieures à la température de transition vitreuse (0.33h de temps de vieillissement pour les courbes noires, 1h pour les bleues, 3h pour les rouges) [Struik, 1978].....	35
Figure 1- 14 Courbes de sorption du PA 66 (Valentin and al, 1987). Légende : ● à 40°C Δ à 70°C.....	37
Figure 1- 15 Concentration d'eau à l'équilibre en fonction de l'humidité relative à 70°C (Ledieu, 2010).....	37
Figure 1- 16 Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère (Fayolle, 2005).....	39
Figure 1- 17 Mécanisme de sorption d'eau (Puffr et Sebenda 1967).....	39
Figure 1- 18 Evolution de la T_g du PA66 en fonction du pourcentage d'humidité relative à 25°C (Lim and al, 1999).....	40
Figure 1- 19 PA66 renforcé de fibres de verre, vieilli dans l'eau à 135°C (Pirès, 2000).....	40
Figure 1- 20 Cavités obtenues après saturation en H_2 à 3 MPa et 30°C pendant 65h (Yamabe and Nishimura, 2009).....	41
Figure 1- 21 Observation au microscope électronique à balayage des cavités dans le PP générées par la décompression explosive du CH_4	41
Figure 1- 22 Courbes de traction du PVDF ① vierge, ② après 3 jours dans le CO_2 à 1000 bar et à 140°C + décompression entre 1 et 3 jours, ③ après 7 jours dans le CO_2 à 1000 bar et à 140°C + décompression entre 1,3 et 7 jours (Dewimille and al 1993).....	42
Figure 1- 23 Courbes de traction du PA11 vieilli à différentes températures (Castagnet, 2011).....	42
Figure 1- 24 Evolution de la déformation de rochet en fonction du nombre de cycles au cours des essais multiaxiaux avec un taux de torsion imposé (i.e., contrainte axiale = 40 MPa, angle de torsion = $\pm 5^\circ$, et le taux de l'angle de torsion = 0.1 / 0.5 / 0.1 / 0.5°s ⁻¹) et avec un taux de déplacement axial imposé (i.e., contrainte de cisaillement = 40 MPa, déplacement axial = ± 0.3 mm, et le taux de déplacement axial = 0.006 / 0.03 / 0.006 / 0.03 mm.s ⁻¹) (Fucong, 2016).....	43
Figure 1- 25 Courbe de traction cyclique ($\sigma_{max} = 19$ MPa, $\sigma_{min} = 2.5$ MPa) (Spathis and Kontou, 2015).....	45
Figure 1- 26 Evolution des courbes de contrainte-déformation à 5 MPa/s : (a) 1er cycle à 60 MPa, (b) 2ème cycle à 65 MPa, (c) 3ème cycle à 70 MPa, (d) 4ème cycle à 71 MPa (Yu, 2016).....	46
Figure 1- 27 Cartographie de l'évolution des études sur les polyamides (Source : Web Of Sciences).....	47
Figure 1- 28 Mécanisme de déformation du VER.....	49

Figure 1- 29 Essai de traction avec phases de chargement et de déchargement ($\varepsilon = 1.6 \times 10^{-3} s^{-1}$) 49

Figure 1- 30 Représentation 1D du modèle de Xia-Ellyin (Xia and al, 2005)..... 50

Figure 1- 31 Comparaison entre les courbes de traction uniaxiale expérimentales et simulées à l'aide des modèles de Xia-Ellyin (différentiel) et Schapery (intégral) (Xia and al, 2005) 50

Figure 1- 32 Comparaison des valeurs de la force mesurée et simulée au cours du temps (Ramkumar and al, 2010) 51

Figure 1- 33 Courbe de traction à 21.6°C et à $\varepsilon = 1.83 \cdot 10^{-2} \cdot s^{-1}$ (Maurel-Pantel, 2016)..... 52

Liste des tableaux

<i>Tableau 1- 2 Températures minimales relevées en hydrogène de 525 bar à la pression atmosphérique mesurés lors d'essais de vidange sur une bouteille 2.4L.....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau 1- 3 Polyamide aliphatiques usuels.....</i>	<i>26</i>
<i>Tableau 1- 4 Valeurs des températures de transition vitreuse du PA6 par DMA et par DSC (Hafsaoui, 2013).....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 1- 5 Proportion (en masse) de l'eau absorbée par les polyamides</i>	<i>36</i>
<i>Tableau 1- 6 Concentration d'eau à l'équilibre en fonction de la composition chimique du motif de répétition (Monson and al, 2008)</i>	<i>36</i>
<i>Tableau 1- 7 Concentration d'eau à l'équilibre en fonction de La température pour le PA 66 et son composite en immersion (Valentin and al, 1987).....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau 1- 8 Comparaison des coefficients de détermination des différents modèles viscoplastiques ('Arruda–Boyce', 'Hasan–Boyce', 'Bergstrom–Boyce', and 'Hybrid Model') pour la prédiction du comportement mécanique du UHMWPE (Bergström and al, 2002).....</i>	<i>45</i>

CHAPITRE 2

Passage du réservoir à l'éprouvette

Chapitre 2 : Passage du réservoir à l'éprouvette	62
1 RECHERCHE D'UN FACTEUR ENVIRONNEMENTAL DE 1 ^{ER} ORDRE	62
1.1 <i>Choix des essais</i>	63
1.1.1 Influence de l'humidité	63
1.1.2 Influence de l'hydrogène	65
1.1.3 Influence de la température	66
1.2 <i>Comparaison des différents effets environnementaux</i>	67
2 FORME D'ONDE DU CHARGEMENT.....	69
3 RECHERCHE D'UNE GAMME DES CONTRAINTES MECANIQUES	70
3.1 <i>Reproduction du collapse en laboratoire</i>	70
3.1.1 Protocole expérimental	71
3.1.2 Résultats.....	74
3.2 <i>Première caractérisation expérimentale du comportement des matériaux</i>	74
3.2.1 Comportement du liner	74
3.2.2 Comportement du composite	76
3.2.3 Comportement de l'interface	77
3.3 <i>Simulation de l'essai de collapse</i>	78
3.3.1 Mise en données.....	79
3.3.2 Résultats.....	81
3.4 <i>Valeurs des contraintes</i>	84
4 CONCLUSION	84
Liste des figures	86
Liste des tableaux	88

CHAPITRE 2 : PASSAGE DU RESERVOIR A L'EPROUVETTE

L'apparition du collapse n'est pas seulement complexe à modéliser, mais également difficile à caractériser. En effet, la réalisation d'essais de cyclage en pression sur des réservoirs composites nécessite une instrumentation coûteuse, complexe et satisfaisant à des normes de sécurité rigoureuses. De plus, le phénomène du collapse se produit à un endroit du réservoir difficile d'accès. Au sens large, la difficulté d'accès renvoie également à la difficulté de caractérisation de l'environnement physique direct du phénomène (températures extrêmes, hydrogène sous haute pression, taux d'humidité non quantifiable). D'où la nécessité de miniaturiser l'étude dans un cadre de laboratoire tout en conservant les principales caractéristiques du collapse. Dans ce transfert, on ne s'intéressera pas aux instabilités mécaniques tels que le flambement, car le liner collapsé travaille beaucoup au voisinage de sa transition vitreuse. Cette étape de miniaturisation du collapse sera appelée transposition du problème du réservoir par une étude sur éprouvette.

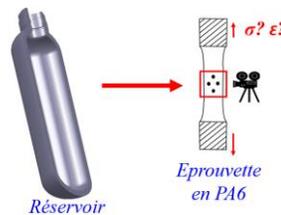


Figure 2- 1 Schématisation des enjeux du chapitre

La transposition permettra de remplacer la structure du liner au sein de la coque multicouche du réservoir par celle d'une éprouvette de liner facilement manipulable en laboratoire, cela grâce à la conversion de la sollicitation locale (contrainte σ et déformation ϵ , **Figure 2- 1**). Cette démarche s'effectuera en trois étapes successives :

- premièrement, on partira d'une situation multiphysique observée dans un réservoir pour déterminer par l'expérience un facteur environnemental prépondérant entre la température, l'humidité et l'hydrogène. Avant de choisir les essais permettant de tester l'influence de chaque facteur environnemental, on introduira brièvement les mécanismes en jeu dans le matériau
- puis, on cherchera à reconstruire une forme d'onde du chargement à appliquer sur une éprouvette de laboratoire. Le choix d'une onde idéale résultera du compromis entre les capacités métrologiques en laboratoire et les profils types des chargements sur réservoir.
- enfin, cette forme d'onde sera utilisée pour simuler le comportement d'un collapse reproduit expérimentalement dans un travail qui a précédé le début de la thèse, sur un système composite plus simple que le réservoir. Les cartographies des champs de contrainte et de déformation obtenues par la simulation qui sera réalisée dans cette thèse permettront de compléter la définition de la sollicitation sur éprouvette.

1 Recherche d'un facteur environnemental de 1^{er} ordre

Le liner dans le réservoir voit trois types d'environnements au cours des cycles de remplissage/vidange : la température, la diffusion de l'hydrogène et l'humidité. Avant de passer de la structure du réservoir à une éprouvette, il peut être intéressant de substituer l'approche multiphysique par une approche bi-physique de 1^{er} ordre. L'objectif ici est d'identifier (s'il existe) le facteur majoritairement influent.

Cette recherche s'est appuyée sur des essais de traction uniaxiale dans les conditions normales (T=27°C, P=pression atmosphérique, RH=50%).

1.1 Choix des essais

Les essais ont été conçus pour pouvoir comparer les réponses d'échantillons placés dans des conditions environnementales extrêmes. Les différentes configurations testées étaient :

- l'état sec et saturé en eau pour l'effet de l'humidité,
- l'état non exposé et saturé en hydrogène pour l'effet de l'hydrogène,
- les températures extrêmes dans le réservoir pour l'effet de la température

1.1.1 Influence de l'humidité

Avant leur utilisation, les réservoirs sont soumis à une épreuve de pressurisation à l'aide d'un fluide (timbrage) selon un protocole défini par la norme. Le fluide du timbrage est normalement l'eau. En présence de matériaux hydrophiles, on peut chercher à minimiser le rôle de l'humidité. D'autres types de fluides peuvent être envisagés comme substituts à l'eau (**Tableau 2- 1**).

Milieu de conditionnement	Huile minérale		Silicone		Ethylèneglycol		Silicagel	
	Δ masse % m _s	E (GPa)	Δ masse % m _s	E (GPa)	Δ masse % m _s	E (GPa)	Δ masse % m _s	E (GPa)
Ambiant	0.54	1.8	0.51	2	1.78	1.7	0.37	1.8
65°C	0.65	1.5	0.50	1.9	11.63	0.3		
Effet de la température	+20%	-17%	+0%	-5%	+500%	-82%		

Tableau 2- 1 Influence de la nature du fluide de timbrage sur les variations du module et de l'absorption du PA6 en fonction de la température. Les valeurs sont des moyennes réalisées sur des échantillons de 5 éprouvettes conditionnés pendant 40 jours dans différents bains.

Le silicone semble être un bon candidat, mais soulève d'autres problèmes liés à la pollution du liner et à la contamination de l'hydrogène stocké dans les réservoirs. Les réservoirs utilisés dans cette thèse sont timbrés à l'eau. On se place donc dans ce cadre et on rappelle que le but d'une épreuve hydraulique est double : d'une part de s'assurer que le conteneur a bien la résistance voulue pour supporter les conditions d'exploitation et d'autre part s'assurer de sa parfaite étanchéité. Cette épreuve se déroule en plusieurs étapes : remplissage en eau, stabilisation thermique, contrôle de fuite et épreuve proprement dite à une pression supérieure à la pression de service et inférieure à la pression de rupture. Or, de par sa structure chimique, le liner en PA6 possède les taux d'absorption d'eau les plus élevés parmi les polymères [Monson and al, 2008]. Cette eau absorbée pendant l'épreuve hydraulique est en grande partie éliminée lors de la vidange. Puis quelques phases de séchage (à l'azote ou autre gaz inerte et/ou par vaporisation sous-vide) sont intercalées entre les tout premiers cycles. Ces différentes méthodes de séchage n'expulsent pas totalement l'eau du réservoir, néanmoins l'humidité résiduelle est progressivement évacuée au cours des premiers cycles de remplissage/vidange du réservoir.

Du fait de leur polarité élevée, les polyamides sont susceptibles d'absorber de l'eau contenue dans l'atmosphère ambiante. La quantité d'eau absorbée dépend de la cristallinité, mais aussi de la concentration en motif amide. En effet, plus le rapport mesurant le motif amide (CH₂)/(CONH)

est élevé, moins le polyamide absorbe d'eau. Ainsi la teneur en eau est plus importante dans le PA6 que dans les PA11 et PA12 ([Razumovskii and Zaikov, 1985], [Razumovskii and al, 1985a], [Loo and al, 2000]). Cette eau qui substitue les liaisons polymère-polymère par des liaisons polymère-molécule d'eau joue un rôle de plastifiant [Kawasaki, 1964]. Plus concrètement, les premières molécules H₂O qui pénètrent dans le polyamide viennent former une liaison hydrogène avec l'oxygène d'une fonction amide.

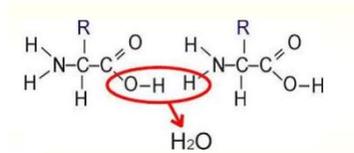


Figure 2- 2 Liaison d'une molécule d'eau avec l'oxygène d'une fonction amide

L'oxygène est lui-même déjà impliqué dans une interaction hydrogène avec l'azote d'une autre fonction amide. Et lorsque la teneur en eau du matériau augmente, les forces d'interaction entre groupements amide diminuent au profit des interactions hydrogène avec les molécules d'eau jusqu'à ce que l'on recense une molécule d'eau par groupement amide [Razumovskii and al, 1985b]. Pour ce qui est de la température, en augmentant la mobilité des macromolécules, elle accélère l'absorption. L'hydrophobicité du PA12 peut conduire l'eau absorbée à former des agrégats dans des sites appelés *clusters*.

En agissant donc comme un plastifiant, l'humidité réduit l'interaction et les liaisons inter/intra-macromolécules du PA, puis augmente l'espace qu'elles occupent ainsi que leur mobilité [Kohan, 1995]. La conséquence directe de ces modifications est la diminution de la température de transition vitreuse. Sur le plan mécanique, on observe des changements lorsque la teneur en eau augmente : réduction de la raideur, réduction de la fréquence propre, augmentation de la ductilité, augmentation de l'énergie d'absorption, abaissement du seuil d'élasticité. De plus chaque 1% absorbé induit un gonflement de la géométrie considérée (jusqu'à 0.3% d'après [Engineering Plastics, 1988]), ce qui peut impacter le comportement mécanique. A la température ambiante, le polyamide 6 peut absorber jusqu'à 9-10% d'humidité à l'air ambiant [Carin, 2006].

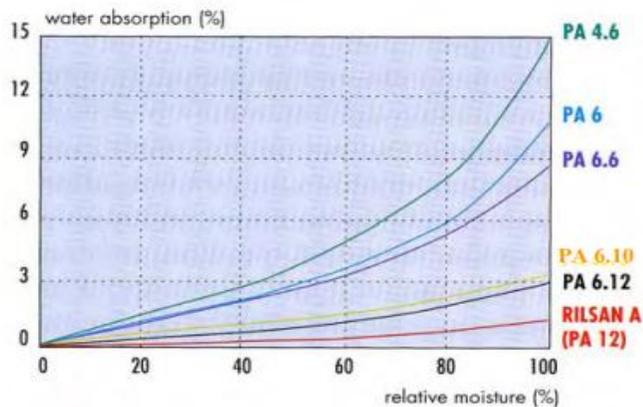


Figure 2- 3 Courbes d'absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant pour plusieurs polyamides [Carin, 2006]

Pour évaluer l'influence de l'humidité sur le comportement en traction uniaxiale et monotone d'un échantillon en PA6, les deux situations extrêmes que voit le liner en termes d'humidité sont

considérées. Il s'agit d'une part de l'état sec¹ et d'autre part de l'état saturé par rapport au conditionnement initial ou de référence. L'évolution de l'allure des courbes de traction monotone de l'état sec à l'état saturé permet de d'estimer approximativement l'impact de l'humidité sur le comportement mécanique, comparativement à celui de l'hydrogène. Les conditions testées sont résumées dans le **Tableau 2- 2**.

Hypothèses	Atmosphère de la cellule	Variation de la pression par rapport à la pression atmosphérique (bar)	Température moyenne dans la cellule (°C)	Reprise en humidité (% de la masse totale)
Saturation en eau ²	Air	0	27	8%
Absence d'eau (état sec)	Air	0	25	0.5

Tableau 2- 2 Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de l'humidité

1.1.2 Influence de l'hydrogène

Dès le premier cycle d'un remplissage admettant un palier de pression maximale, le liner se sature en hydrogène³. Qu'est-ce que cela implique ? [Yamabe and Nishimura, 2009] explique que dans un élastomère, si les macromolécules sont suffisamment mobiles par rapport à la pression de l'hydrogène, un phénomène de supersaturation par agglomération de molécules d'hydrogène se produit. Cette supersaturation par un pénétrant de masse moléculaire suffisamment faible semble associée à des domaines de faible densité en macromolécules. Ces domaines semblent impliqués dans la formation de cavités lors d'un dégazage assez rapide. On souligne aussi qu'en l'absence de tout gaz, les cavités apparaissent au voisinage du seuil plastique dans les semi-cristallins, avec une taille comprise entre 5 et 13 nm dans le PP [Pawlak, 2013b]. Ce type de cavitation entre en compétition avec la fragmentation des lamelles. Pour preuve, [Schneider et al, 2006] démontrent grâce à un rayonnement synchrotron rayon X in-situ que, dans le PEHD, le nombre de cavités augmente principalement au cours de la plasticité, s'accompagnant d'une fragmentation des lamelles cristallines. La cavitation serait donc certainement amplifiée dans le domaine plastique.

En présence de l'hydrogène sous haute pression, toutes ces cavités constituent des porosités dans lesquels le gaz s'engouffre pour mieux confiner les macromolécules et réduire la mobilité moléculaire. Pour évaluer de manière conservatrice l'impact de la cavitation en présence de l'hydrogène sur le comportement mécanique, il est important de tester la réponse en traction sur un domaine qui englobe la plasticité. [Boyer and al, 2013] a observé des cavités au microscope à transmission à l'issue d'un essai de traction monotone d'une éprouvette de ploy(vinylidène fluoride) sous 120 bar d'hydrogène et à une température de 30°C. Avec une courbe de traction légèrement décalée vers le haut par rapport à une courbe de référence (sans la présence d'hydrogène), l'auteur conclut à une légère influence de l'hydrogène sur la réponse en déformation. Ce résultat va dans le sens d'un effet de confinement de la pression amplifiée par la présence de cavités. Dans notre cas, on distinguera deux situations :

¹ Le séchage de l'échantillon s'effectue pendant 5 jours à 90°C dans une étuve de séchage MEMMERT à air forcé. L'augmentation de la température dans la cabine MEMMERT permet d'augmenter la limite de saturation de l'air et par conséquent la désorption de l'eau de l'échantillon. La durée optimale de séchage est obtenue en négligeant les effets de l'hydrolyse et en s'appuyant sur la courbe de désorption d'un petit échantillon de liner saturé en eau.

² La saturation se fait dans un bain d'eau liquide à 23°C et sur une durée de 3 semaines.

³ Le gradient de concentration des molécules d'hydrogène dans l'épaisseur devient constant.

- d'une part un matériau saturé par les molécules d'hydrogène capables à cause de leur petite taille de diffuser facilement et de favoriser le gonflement.
- et d'autre part, un matériau sans hydrogène ou en présence d'un gaz dont la perméabilité est très faible par rapport à celle de l'hydrogène. L'azote est un candidat idéal car ces grosses molécules se déplacent quasiment 7 fois moins vite que celles de l'hydrogène à pression atmosphérique. La perméabilité de l'azote dans le HDPE à 30°C vaut $0.29 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m.s.MPa}$ tandis que la perméabilité de l'hydrogène dans le HDPE vaut $2.12 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m.s.MPa}$ à 25°C [Massey, 2002].

Le **Tableau 2- 3** récapitule les conditions expérimentales de l'expérience.

Hypothèses	Atmosphère de la cellule	Variation de la pression par rapport à la pression atmosphérique (bar)	Température moyenne dans la cellule après équilibre thermique (°C)	Reprise en humidité (% de la masse totale)
Saturation par H ₂	Hydrogène	350	26	2.5-3.4%
Remplacement de H ₂ par N ₂ ⁴	Azote	350	29	2.5-3.4%

Tableau 2- 3 Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de l'hydrogène

1.1.3 Influence de la température

Les polymères solides sont formés d'unités structurales liées entre elles par des liaisons intra et intermoléculaires, dont la mobilité est contrôlée par la température. Cette mobilité est accrue par l'application d'une contrainte ou la réduction de la vitesse de sollicitation, lesquels diminuent les temps caractéristiques des réarrangements moléculaires. Au cours des cycles de remplissage/vidange successifs vus par un réservoir au cours de sa vie, la température du gaz peut osciller entre +85°C et -40°C (c'est-à-dire entre deux températures situées de part et d'autre de T_g (= 50°C pour un liner sec en PA6, Cf. annexe 1- 2). A ces températures, les effets de la vitesse de sollicitation s'estompent.

D'autres évolutions prennent effet dans la microstructure PA6 lors des séjours isothermes des liners au cours de l'exploitation des réservoirs. Ces modifications conduisent à une rigidification du matériau. Nous n'en tiendrons compte qu'en présence d'une compétition serrée entre les facteurs d'influence. Les conditions expérimentales des essais de traction à effectuer sont résumées dans le **Tableau 2- 4** :

Hypothèses	Atmosphère de la cellule	Variation de la pression par rapport à la pression atmosphérique (bar)	Température moyenne dans la cellule après équilibre thermique (°C)	Reprise en humidité (% de la masse totale)
Température min	Air	1	-40	2.5-3.4%
Température max	Air	1	85	2.5-3.4%

Tableau 2- 4 Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de la température

⁴ L'hypothèse prévoit de réaliser l'essai immédiatement après l'équilibre thermique (pas de saturation en azote)

1.2 Comparaison des différents effets environnementaux

Les essais définis dans les expériences A, B et C sont conduits sur un banc de traction hydraulique INSTRON 8802 équipée d'une cellule étanche capable de supporter une pression en gaz (H_2 , CO_2 , N_2) de 400 bar et une température de $150^\circ C$ (**Figure 2- 4**).

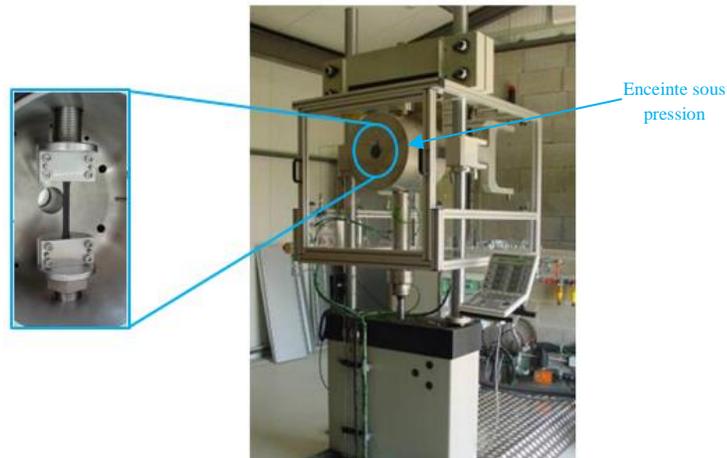


Figure 2- 4 Banc de test (HYCOMAT)

Avant le lancement de chaque essai, les éprouvettes sont conditionnées selon les conditions expérimentales de l'essai (**Tableau 2- 2, Tableau 2- 3, Tableau 2- 4**). Toutes les expériences sont effectuées selon le protocole suivant :

- a. Montage
- b. Stabilisation de la diffusion (chaleur, hydrogène, eau)
- c. Traction de l'éprouvette à 10 mm/min et suivi des marqueurs de position au centre de l'éprouvette
- d. Calcul de la contrainte et de la déformation

L'étape b soulève la question du temps de stabilisation minimum t^* à respecter avant de lancer l'essai de traction (étape c). Le calcul de t^* doit intégrer les temps d'homogénéisation de l'enceinte, le temps de stabilisation des phénomènes de diffusion, le temps de relaxation du polymère. Pour l'estimer autrement, on suit in-situ de variations géométriques (gonflement) de l'éprouvette. La **Figure 2- 5** représente l'évolution de la température de l'enceinte climatique et de la position d'un marqueur posé l'éprouvette en fonction du temps.

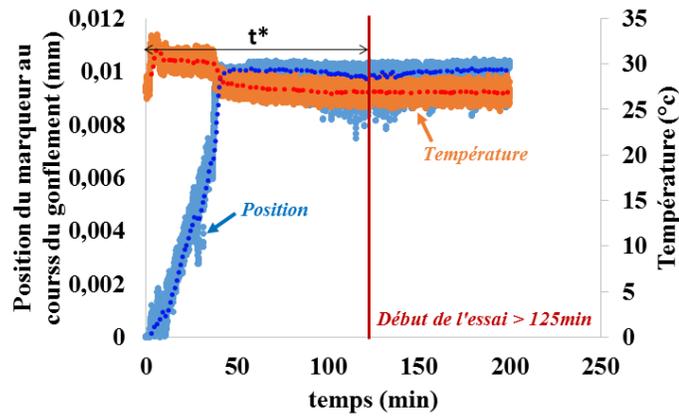


Figure 2- 5 Evolution de la position d'un marqueur de suivi (par videotraction) au cours d'un essai de traction à 350 bar

On peut y voir que les deux courbes se stabilisent après 45 minutes. Cette première stabilisation est essentiellement pilotée par les phénomènes de gonflement par l'hydrogène ou de dilatation thermique. Par précaution, on se donne une marge de sécurité (facteur 2.7) sur le choix de la valeur de t^* . Le temps de stabilisation avant l'essai de traction doit être supérieur à 125 minutes. Ci-dessous (Figure 2- 6), les courbes de tractions obtenues après les différents essais.

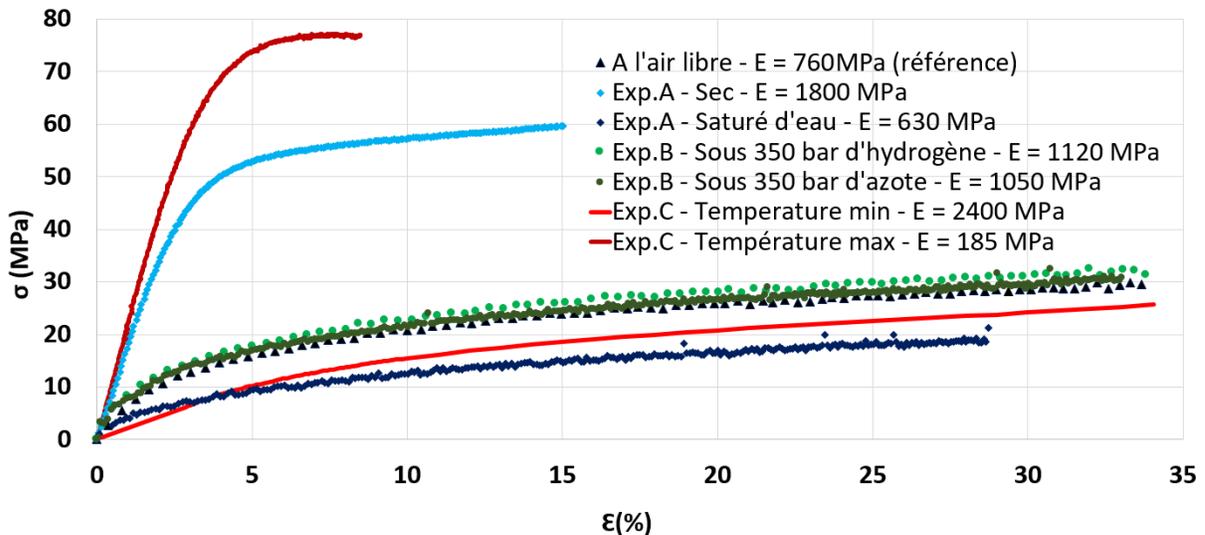


Figure 2- 6 Courbes de traction uniaxiale et monotone du PA6 dans différents environnements

La courbe de référence (($T=27^{\circ}\text{C}$, $P=\text{pression atmosphérique}$, $\text{RH}=50\%$)) est représentée par des triangles noirs. Les deux courbes vertes sont légèrement décalées vers le haut. Le comportement sous azote, c'est-à-dire sans diffusion au sein du matériau, montre que cet effet (non significatif) provient essentiellement d'un effet de confinement par la pression (350 bar). Le décalage entre les courbes en pointillés verts foncés (sous N_2) et verts clairs (sous H_2) permet de mettre en évidence une influence négligeable de la présence des molécules d'hydrogène sur la réponse mécanique. Cette observation va dans le sens des conclusions de [Boyer and al, 2013] sur le PVDF. L'écart entre les deux courbes rouges permet d'apprécier la chute des propriétés mécaniques sous l'effet de la température. De -40°C à 85°C , le module d'Young chute par exemple de $\Delta E = 2215 \text{ MPa}$. On peut voir que cette chute est plus importante avec la variation de la température qu'avec la

variation de la teneur en eau (courbes bleues, $\Delta E = 1170 \text{ MPa}$). Dans la mesure où la teneur en eau est amenée à diminuer dans le réservoir par des purges régulières lors des toutes premières vidanges, la température sera retenue comme le facteur environnemental prépondérant. Ce résultat oriente le choix des modèles de comportement du liner vers la famille des modèles thermomécaniques, au cours des études numériques à venir.

2 Forme d'onde du chargement

Le cycle d'exploitation d'un réservoir peut se décliner sous la forme d'une suite de motifs périodiques et élémentaires. L'allure de l'onde du chargement local dans le liner en polyamide se déduit de ces motifs élémentaires. D'une manière générale, on admet que le motif type est une succession de trois phases : une phase de remplissage, une phase de stabilisation à pression constante et une phase de vidange. Les motifs définis par Air Liquide dans les conditions normales de service des réservoirs (maintenance, fourniture de courant sur site isolés et flottes captives) se décomposent en deux classes : d'une part le motif adapté à la maintenance et à la fourniture des sites isolés (**Figure 2- 7**) et d'autre part, le motif adapté aux flottes captives (**Figure 2- 8**). La distinction entre les deux classes de motifs se fait en différenciant les procédures de vidanges comme on peut le voir sur les figures.

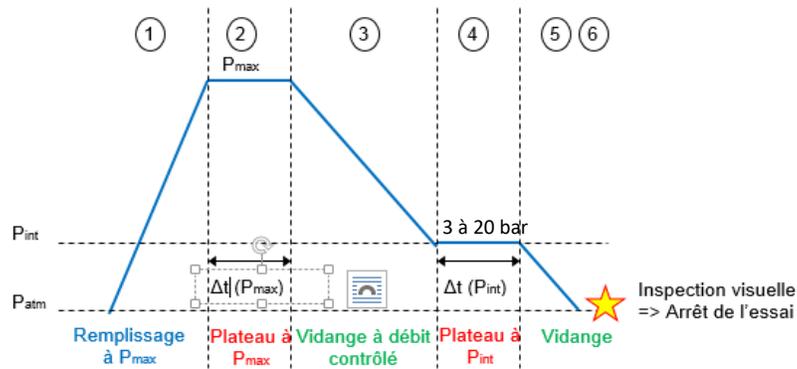


Figure 2- 7 Cycle adapté à la maintenance et à la fourniture des sites isolés (uniquement 2.4L et 100L)

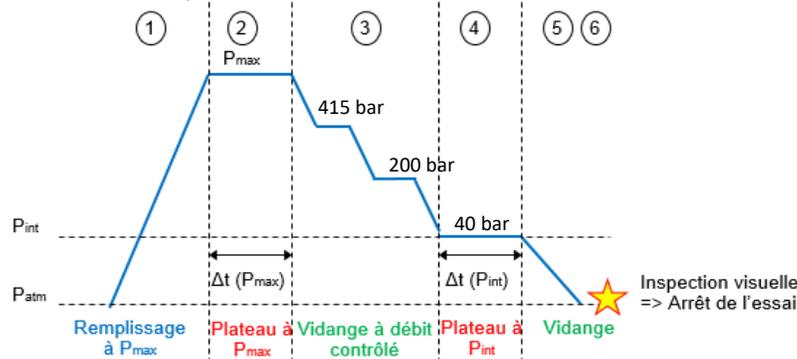


Figure 2- 8 Cycle adapté aux chariots élévateurs (uniquement 143L)

Les deux signaux des **Figure 2- 7** et **Figure 2- 8** peuvent être ainsi utilisés pour reconstruire l'ensemble des cycles de sollicitation appliqués aux éprouvettes. On retient pour la suite le cas le plus simple à traiter sur le plan expérimental, c'est-à-dire celui de la **Figure 2- 7**. Enfin, compte tenu du nombre d'essai sur haltère à réaliser et des durées réelles des paliers de pression constante

$\Delta t (P_{\max})$ et $\Delta t (P_{\min})$ sur réservoir de l'ordre de plusieurs jours, il est judicieux de choisir $\Delta t (P_{\max})$ et $\Delta t (P_{\min})$ sur éprouvette pour que le temps consacré aux essais de laboratoire reste raisonnable. On fixe $\Delta t (P_{\max}) = \Delta t (P_{\min}) = 10^3$ secondes au maximum. Puisque la thermique étant prépondérante sur l'hydrogène et l'humidité, la forme d'onde est de nature thermomécanique. Les profils retenus pour l'onde de chargement sur éprouvette sont illustrés à la **Figure 2- 9**. La courbe noire désigne le profil de la contrainte à appliquer sur une éprouvette de laboratoire. Son allure est similaire à celui de la pression (**Figure 2- 7**). La courbe rouge représente le profil des températures (comprises entre -40°C et 85°C) dans le réservoir. Son allure suit également celle de la pression du gaz (**Figure 2- 7**).

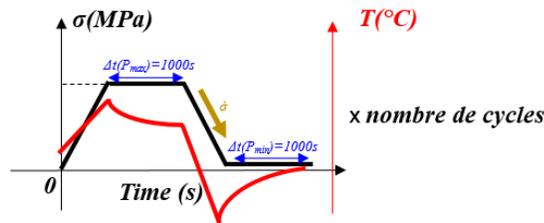


Figure 2- 9 Forme d'onde(incomplète) du chargement sur éprouvette de laboratoire

Pour achever la description de la sollicitation sur éprouvette, la forme de l'onde du chargement thermomécanique doit être complétée par la définition d'une gamme de contraintes et des températures. La gamme des températures se déduit de la gamme des contraintes car dans l'hydrogène, la température dépend des niveaux de compression du gaz. En s'appuyant sur les résultats d'un essai de collapse sur un tricouche plan liner-composite-liner, on essaiera dans le volet suivant de spécifier cette gamme de contraintes.

3 Recherche d'une gamme des contraintes mécaniques

La conversion de la sollicitation de l'échelle de la structure a conduit dans un premier temps à identifier une forme d'onde. Pour connaître ses amplitudes, cette onde doit maintenant être associée aux variations des contraintes mécaniques en chaque point d'un liner en situation de collapse. Or, l'accès à la carte des contraintes du matériau ne peut se faire que par le biais de la simulation d'un essai de collapse. La simulation s'appuiera sur les résultats d'une étude expérimentale préalable à la thèse. Cette étude confidentielle a notamment permis de reproduire sur un tricouche liner-composite-liner, un collapse miniature.

Dans les lignes suivantes, on commencera par rapporter le protocole expérimental qui a permis de reproduire le collapse à une échelle réduite. Ensuite compte tenu de l'influence prépondérante de la température, on va identifier et caractériser les lois des comportements des différents matériaux du système tricouche vis-à-vis de leurs thermo-dépendances. Puis, on présentera les ingrédients du modèle numérique qui doit permettre d'estimer les valeurs des champs mécaniques dans la structure. Cette estimation aura lieu sur la base d'une correspondance des décollements simulés et mesurés.

3.1 Reproduction du collapse en laboratoire

Le coût des essais et d'instrumentation sur réservoir a incité à développer un système miniature suffisamment petit pour être testé dans sur la machine de traction sous pression de gaz HYCOMAT. Ce travail a été effectué préalablement à la thèse.

3.1.1 Protocole expérimental

L'éprouvette technologique est un tricouche de liner-composite-liner (**Figure 2- 10**) qui permet d'observer le collapsé à échelle réduite sous 350 bar d'hydrogène.

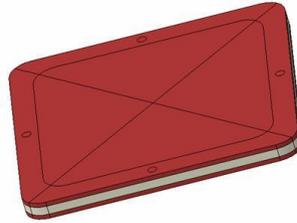


Figure 2- 10 Eprouvette technologique

La tomographie de l'interface (**Figure 2- 11**) montre la présence de discontinuités entre le liner et le composite. Leur épaisseur varie entre 0.08mm et 0.15mm.



Figure 2- 11 Tomographie de l'interface liner/composite (vue de côté, Prime)

L'éprouvette technologique est découpée dans une plaque tricouche. Le procédé de fabrication de la plaque diffère du procédé de bobinage des réservoirs, mais les constituants sont de même nature. Sa symétrie permet d'équilibrer le chargement et la diffusion de l'hydrogène.

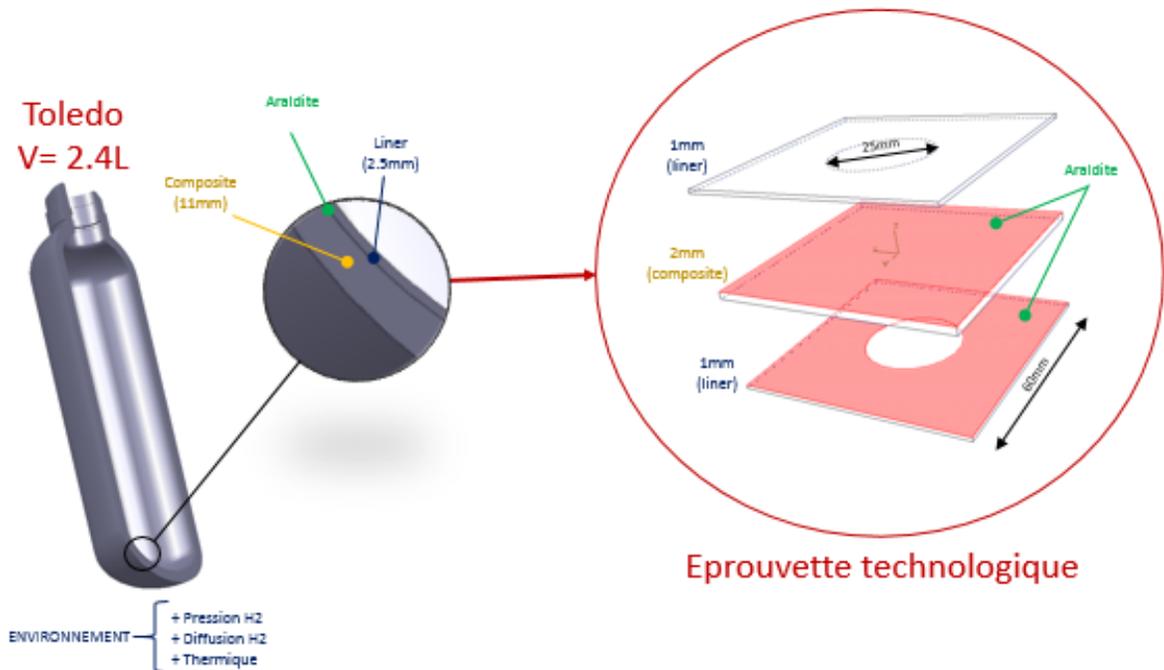


Figure 2- 12 Comparaison des dimensions de l'éprouvette technologique avec celles du réservoir

L'éprouvette technologique est positionnée dans un module circulaire en acier conçu pour supporter des pressions et des températures allant respectivement jusqu'à 400bar et 150°C. L'effet du confinement du liner dans le réservoir peut être reproduit à l'aide d'un bridage mécanique. L'ensemble, qui crée un encombrement de 117mm est monté dans l'enceinte sous pression (HYCOMAT).

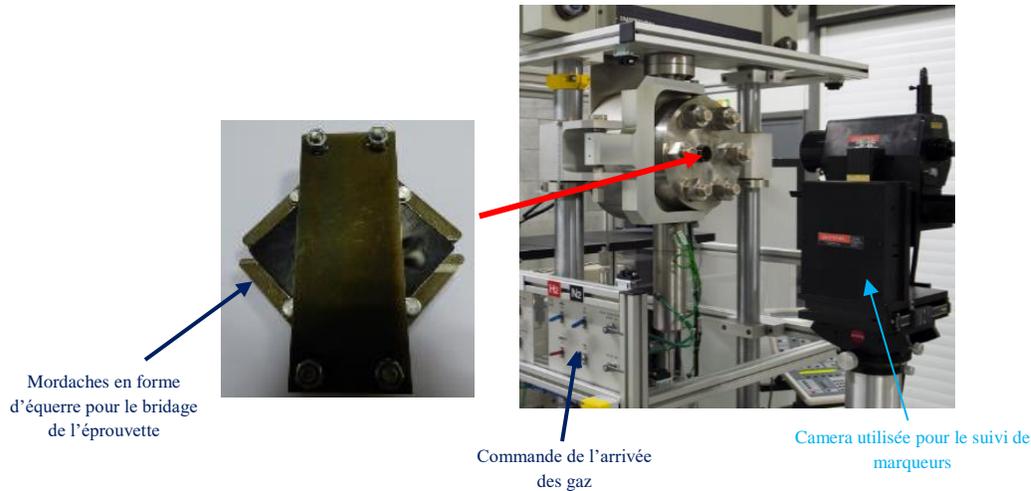


Figure 2- 13 Montage de l'éprouvette technologique

L'orientation de l'éprouvette ne permet pas d'utiliser un système de mesure les déplacements in-situ (suivi de marqueurs).

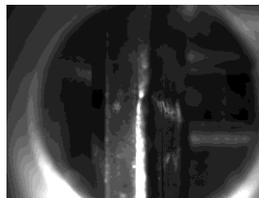


Figure 2- 14 Vue de côté de l'éprouvette montée dans l'enceinte

L'application d'une force de 5000N sur l'extrémité d'une des équerres (bridage, **Figure 2- 15**) permettra de recréer les effets des contraintes résiduelles induites par le retrait thermique.

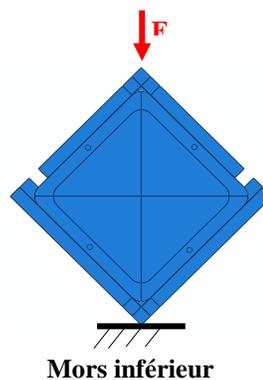


Figure 2- 15 Bridage sur HYCOMAT

Quatre essais en tout ont été réalisés, dont un sans bridage au préalable et un autre avec un débit de vidange faible. Le protocole chaque fois envisagé est le suivant :

- Homogénéisation de la température de la cellule de charge pendant 24h
- Montage de l'éprouvette avec ses équerres sur les mors
- Bridage si nécessaire
- Chargement thermomécanique
- Observations à l'œil nu
- Tomographies après 7 jours

Le chargement thermomécanique que l'on souhaite appliquer sur l'éprouvette technologique est décrit à la **Figure 2- 16**. Pour définir ce chargement, on fait l'hypothèse que la croissance continue du collapse observé dans les réservoirs plusieurs heures après essai résulterait à la fois du comportement thermomécanique du PA6 et de la pression interne du gaz piégé dans les défauts du matériau. Les étapes du chargement sont donc dimensionnées de manière à permettre de piéger un maximum d'hydrogène dans les défauts et endommagements des matériaux.

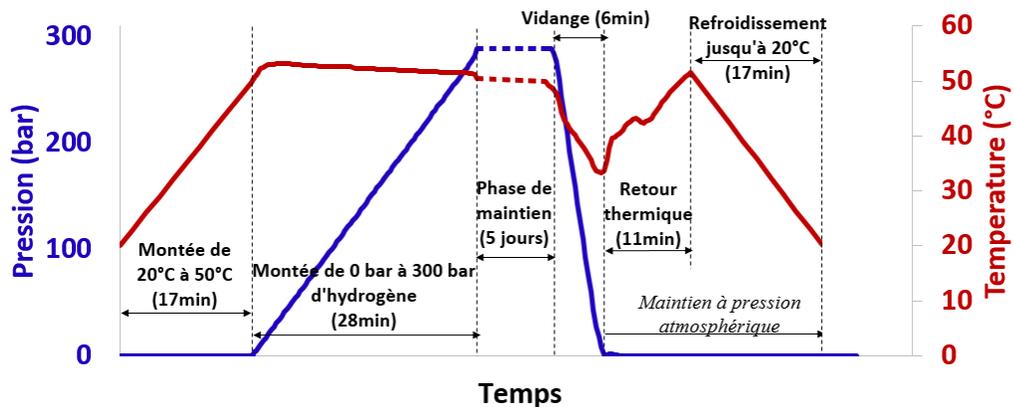


Figure 2- 16 Chargement cyclique pour la simulation de l'essai de collapse sur éprouvette technologique

Au début de l'essai, les conditions aux limites de bridage sont imposées si besoin, puis la température est augmentée pendant 17 minutes environ jusqu'à 50°C. Une fois que la température relevée par le thermocouple a atteint 50°C, l'hydrogène est injecté et comprimé dans la cellule de charge jusqu'à 300 bar. Afin de stabiliser les processus physiques et de saturer l'éprouvette composite, une phase de maintien de 5 jours à pression et température constantes est appliquée. Pour provoquer un dégazage rapide, l'hydrogène est vidangé à 50 bar/min après la phase de maintien. Ce qui provoque d'abord un refroidissement de l'hydrogène, puis un retour à la température des parois de la cellule lorsque le gaz a disparu, et enfin un retour de la température à des parois à la température ambiante.

Le **Tableau 2- 5** résume les différentes conditions d'essais

Echantillon n°	Force de bridage (N)	Température maximale (°C)	Pression (bar)	Maintien (jours)	Vidange (bar/min.)
1	5000	50	300	5	50
2	5000	50	300	6	50
3	0	50	300	6	50
4	5000	50	300	5	20

Tableau 2- 5 Matrice d'essais de collapse

3.1.2 Résultats

Une inspection visuelle effectuée à la fin du chargement thermomécanique permet de constater l'apparition du collapse pour l'échantillon 2

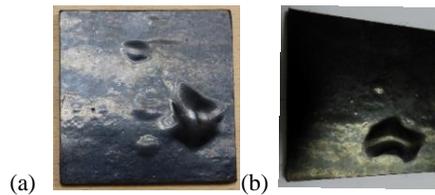


Figure 2- 17 Collapses avec précontrainte (P_{prime}) après (a) 5 jours de maintien (b) 6 jours de maintien

La mesure de la flèche maximale est réalisée par tomographie. Elle est mesurée au cours des 30 minutes qui suivent le collapse, puis 7 jours plus tard lorsque le gaz a complètement diffusé à l'extérieur des matériaux. Sa valeur avoisine 1.54mm après le collapse, et de 0.52mm sept jours plus tard.

3.2 Première caractérisation expérimentale du comportement des matériaux

Puisque l'essai de collapse sur éprouvette technologique se déroule à humidité ambiante, les matériaux sont caractérisés à l'ambient. Le liner est le siège de cloques qui ne se résorbent pas entièrement au bout de 7 jours après essai. La flèche résiduelle de 0.52mm mesurée sur une cloque laisse penser que des déformations non récupérables ont eu le temps de se produire pendant collapse, à des contraintes élevées ou à des températures proches de T_g . Une première version du comportement du PA6 en situation de collapse, sera définie de manière approximative à partir des modèles matériaux déjà implémentés dans le code éléments-finis Abaqus. Le composite est supposé thermoélastique orthotrope et les paramètres mécaniques de sa loi de comportement proviennent d'un autre projet confidentiel du laboratoire. Quant aux paramètres thermiques, ils sont fournis par Air Liquide.

3.2.1 Comportement du liner

On postule que la déformation totale est la somme de trois composantes : une composante élastique ϵ^e , une composante thermique ϵ^{th} et une composante viscoplastique ϵ^{VP} . ϵ^{th} est donnée par couplage thermo-élastique. On introduit la dépendance à la température dans ϵ^{VP} en ajustant la frontière du domaine élastique pour que le module élastique corresponde au module de conservation viscoélastique E' lorsque la température varie tout en gardant le même écrouissage

dans le domaine plastique. La **Figure 2- 18** récapitule tous les paramètres mécaniques à l’ambient nécessaires à cette loi.

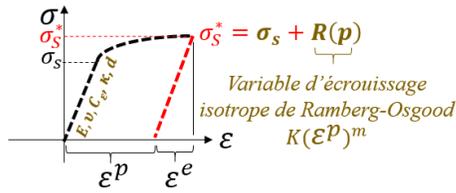


Figure 2- 18 Paramètres de la loi de Ramberg-Osgood

Pour la réponse élastique, 2 paramètres sont nécessaires : le module élastique E , le coefficient de poisson ν . Pour la réponse thermoélastique, 3 paramètres sont requis : la capacité calorifique C_ϵ , la conductivité κ et la densité du liner d . Pour la viscoplasticité, 4 paramètres sont nécessaires : d’une part les paramètres ambient K et m de la variable d’écrouissage et σ_s du seuil d’élasticité, d’autre part E' (module de conservation viscoélastique) le paramètre permettant d’identifier la dépendance de σ_s à la température. Tous les paramètres de la loi de comportement du matériau sont récapitulés dans le **Tableau 2- 6**.

Elasticité	Thermoélasticité	Viscoplasticité
$E(MPa)$	$\alpha(^{\circ}C^{-1})$	K
$\nu \in \left] -1; \frac{1}{2} \right[$	$C_\epsilon (JKg^{-1}^{\circ}C^{-1})$	m
	$\kappa (W^{\circ}C^{-1}m^{-1}) > 0$	σ_s
	$d(Kgm^{-3}) > 0$	E'

Tableau 2- 6 Paramètres de la loi de comportement du liner à l’ambient

La capacité calorifique C_ϵ est obtenue par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Son évolution en fonction de la température est donnée en Annexe 1- 3. La conductivité κ du liner est fournie par Air Liquide. Le paramètre de couplage thermoélastique α , et la densité d proviennent de la littérature.

Expansion thermique α_T ($^{\circ}C^{-1}$)	Densité ρ ($Kg.m^{-3}$)	Capacité calorifique C_P ($JKg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)	Conductivité thermique λ ($W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)	Coefficient de convection h ($W.m^{-2}.^{\circ}C^{-1}$)
8.5×10^{-5}	1440	1200 à 2700	0.25 à 0.3	10 à 600

Tableau 2- 7 Paramètres thermophysiques du PA6

Les paramètres mécaniques s’obtiennent à partir de la courbe de traction uniaxiale (si matériau isotrope) du PA6 à l’ambient. Ces paramètres (mécaniques) varient avec la température, donc plusieurs courbes sont nécessaires pour balayer toute la plage de températures de l’essai. Pour cela, on se sert de la DMA. Il s’agit d’une technique expérimentale qui permet découpler les effets de l’élasticité et de la viscosité, et par conséquent, de prédire l’évolution des propriétés élastiques (E , $\nu=0.4$, σ_s) sur le spectre des températures de l’essai. On note que la température de transition vitreuse pour ce matériau conditionné à l’ambient semble se situer aux alentours de $25^{\circ}C$ (**Figure 2- 19**).

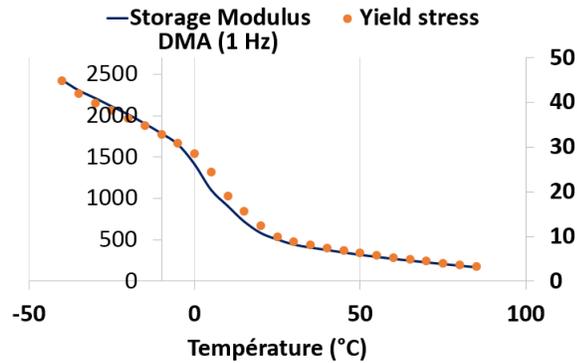


Figure 2- 19 Evolution de E et σ_s en fonction de la température (PA6 non séché et testé tel que reçu)

En extrapolant cette évolution des propriétés élastiques à tous les points de la courbe de traction à l'ambient, on obtient les courbes de traction à chaque température (**Figure 2- 20**).

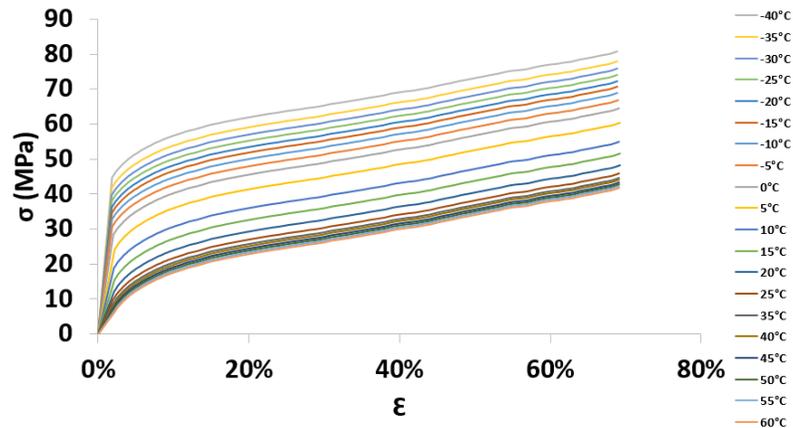
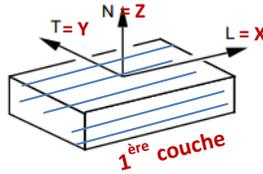


Figure 2- 20 Courbes de traction uniaxiale du PA6 de -40°C à 85°C

3.2.2 Comportement du composite

D'une part, le composite autorise la présence de flux de chaleur sur chacune de ses interfaces avec les couches de liner, d'autre part ses propriétés mécaniques n'évoluent pas significativement sur le spectre de températures balayées. Par conséquent, le terme de couplage thermoélastique peut être négligé (pas de dilatation thermique) dans les équations constitutives. L'identification de la loi de comportement du composite nécessite 10 paramètres mécaniques (les 9 constantes de l'ingénieur + le coefficient de Poisson à l'ambient) et 3 paramètres thermiques. Les propriétés mécaniques de la première couche du composite (celle qui est en contact avec le liner) sont déterminées dans un projet confidentiel (**Tableau 2- 8**).



E_L	E_T	E_T	G_{LT}	G_{TN}	G_{LN}	ν_{LT}	ν_{LT}	ν_{LT}	ν
<i>Confidentiel</i>									

Tableau 2- 8 Constantes de l'ingénieur du composite

Les paramètres thermiques (**Tableau 2- 9**) sont fournis par Air Liquide.

Expansion thermique α_T ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Densité ρ (Kg.m^{-3})	Capacité calorifique C_p ($\text{JKg}^{-1}.^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Conductivité thermique λ ($\text{W. m}^{-1}.^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Coefficient de convection h ($\text{W. m}^{-2}.^{\circ}\text{C}^{-1}$)
<i>Confidentiel</i>				

Tableau 2- 9 Paramètres thermophysiques du composite

3.2.3 Comportement de l'interface

L'adhésion n'est pas absolument parfaite et homogène entre le liner et le composite avant le collapse. La colle utilisée est de l'Araldite. Les décollements amplifiés pendant la vidange de l'hydrogène repartissent inégalement la pression de dégazage exercée sur la face interfaciale du liner, si bien qu'on assimile les propriétés mécaniques de l'interface à celles de l'Araldite 2024 XD une fois la vidange terminée. Ce qui permet de distinguer deux zones à la fin de l'essai : les zones franchement décollées et sujettes à une pression interfaciale de gaz non négligeable, et les zones encore collées. Par comparaison avec la surface occupée par la plus grande cloque observée expérimentalement, on suppose que l'accumulation du gaz dans une telle cloque s'effectue sur une aire d'environ 78mm^2 en forme de disque.

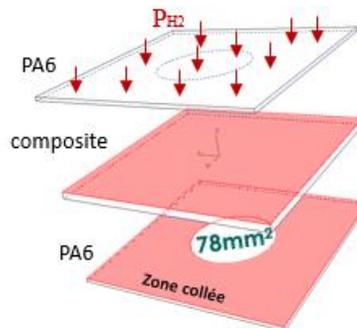


Figure 2- 21 Modélisation de l'interface par des surfaces cohésives à la fin de la vidange

On utilise un modèle de surface cohésive pour décrire la zone collée. Ce modèle doit tenir compte de la diminution de la capacité de la colle à la fin de la vidange, ainsi que de l'absence de singularités dans le pli de la cloque (**Figure 2- 22**). Après un calibrage des paramètres du modèle sur la base de ces deux critères, on trouve que $K_{nm}=700\text{MPa}$, $K_{it}=700\text{MPa}$, $K_{ss}=700\text{MPa}$.

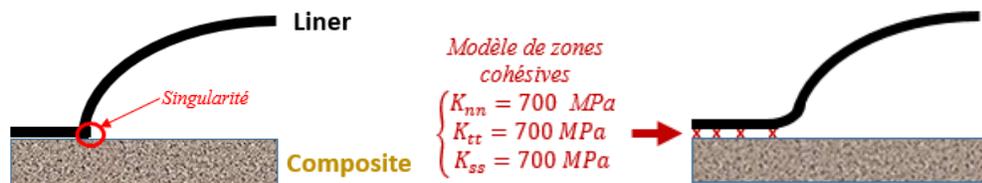


Figure 2- 22 Comparaison des modes de décollements avec surface cohésive et sans surface cohésive

La zone non collée correspond à la surface située sous la plus grande cloque observée à la fin de l'essai de collapse.

3.3 Simulation de l'essai de collapse

Les matériaux ont été caractérisés et leurs lois de comportement ont été identifiées. Elles sont implémentées dans le modèle numérique de l'éprouvette technologique. L'objectif ici, est la simulation de l'état mécanique dans la couche de liner où apparaît le collapse. L'essai de collapse ne permet pas la mesure du champ de contraintes, mais fournit le champ de déplacements à la frontière de l'éprouvette technologique. En théorie, la connaissance du champ des déplacements permet de remonter via le comportement jusqu'au champ de contraintes et de déformations dans le liner tout entier. Le déplacement de référence ici sera la flèche de la plus grande cloque après 7 jours, c'est-à-dire, 0.52mm. Dans l'essai de collapse ici, il n'est pas possible de dire avec exactitude à quel état d'avancement du collapse s'est effectué le retrait de l'éprouvette de la cellule de charge : la cloque grandissait-elle encore après le retrait dans le milieu ambiant ? Ou bien se résorbait-elle (i.e. sa croissance maximum aurait donc eu lieu plus tôt vers 50°C) ? Par analogie avec l'évolution du collapse sur réservoir, on s'est placé dans le cas où la cloque grandissait encore après le retrait à l'ambiant. Le modèle n'étant pas couplé à la diffusion du gaz, il faut donc introduire manuellement un écart entre la pression externe et la pression interne (dans la zone décollée) de l'hydrogène de manière à obtenir numériquement une flèche résiduelle égale à 0.52mm. On fait le choix d'initier ce surplus de pression interne à la fin du cycle de pression (Figure 2- 23).

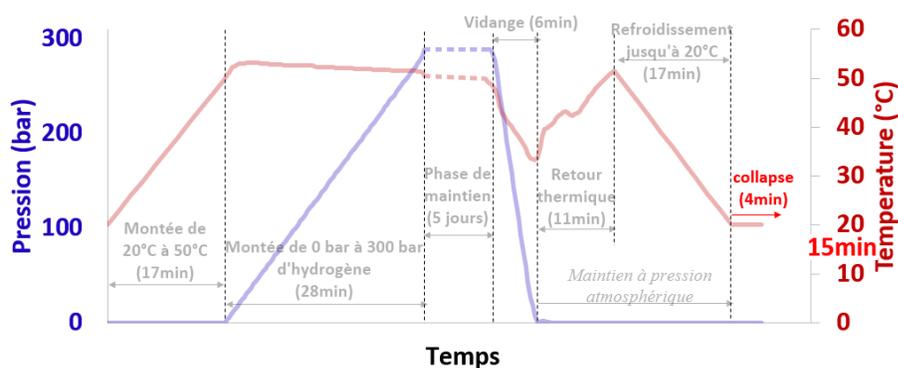


Figure 2- 23 Instant d'apparition de la pression interne au cours du chargement cyclique de l'essai de collapse sur éprouvette technologique

Le choix de cet instant est en accord avec les observations effectuées à l'œil nu pendant le démontage de l'éprouvette, et permet d'estimer sans trop d'interférences la valeur de la pression interfaciale éventuelle du gaz qu'il faut atteindre pour générer une cloque de 0.52mm. Les données du modèle numérique sont complétées par la définition des conditions aux limites dans lesquelles

on intègre les effets du bridage et la symétrie du problème. Le chargement réel appliqué à l'éprouvette technologique est complété par deux cycles supplémentaires pour voir comment évoluent les contraintes, les déformations et la géométrie des cloques après un replaquage. Enfin, le maillage est optimisé pour obtenir des résultats acceptables avec un temps raisonnable de calcul. On rappelle que le phénomène de cavitation du liner qui pourrait avoir lieu à la fin de la première vidange n'est considérée ici, ce qui conduit à surestimer dans les résultats, les contraintes réellement présentes dans le liner.

3.3.1 Mise en données

L'éprouvette technologique est bridée avant le début de l'essai de collapse pour reproduire le confinement dans le réservoir ou les contraintes résiduelles dues au retrait thermique à la fin de l'extrusion-soufflage. La force appliquée sur les équerres qui entourent l'éprouvette technologique (**Figure 2- 24**), compriment cette dernière et la maintient dans une position fixe qui supprime dans le plan les mouvements d'expansion de sa frontière.

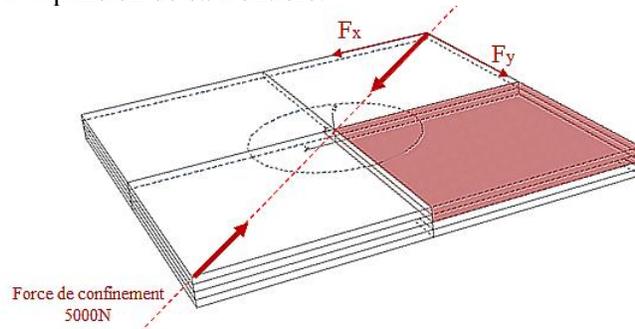


Figure 2- 24 Application de la force de bridage sur l'éprouvette technologique

L'écriture d'une condition aux limites en déplacement sur la frontière est nécessaire. Les déplacements à imposer sont générés par les 14.731 MPa de forces de surfaces associées aux composantes de la force de bridage (**Figure 2- 25**).

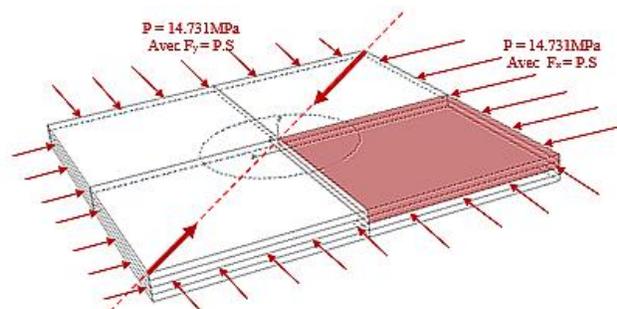


Figure 2- 25 Forces de surfaces créées par le bridage

Par simulation numérique, on déduit les valeurs des déplacements à la frontière suivant chaque direction. De plus, l'orthotropie du composite explique la différence entre les valeurs obtenues. Par ailleurs, la symétrie mécanique de l'essai de collapse suggère de ne modéliser que les 1/8^{ème} de l'éprouvette technologique (partie rouge). Des conditions aux limites de symétries sont donc ajoutées (**Figure 2- 26**).

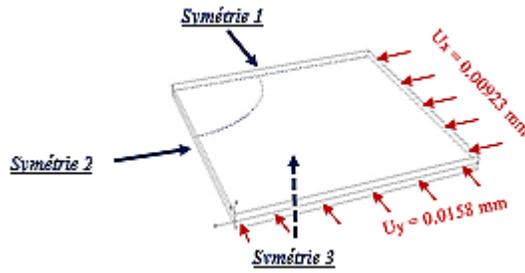


Figure 2- 26 Conditions aux limites sur 1/8ème de l'éprouvette technologique

Puisque les modèles matériaux ne prennent pas en compte la diffusion de l'hydrogène, il n'est pas nécessaire d'attendre plusieurs jours pour stabiliser les mécanismes physiques. Dans la simulation d'un remplissage sur la **Figure 2- 27**, il est aisé de voir que la déformation (courbe bleue) se stabilise à la fin de la mise en pression (courbe verte) avec de légère variation de la température du matériau. Par conséquent, la phase de maintien qui dure 5 jours dans l'essai a été supprimée du chargement thermomécanique numérique. Il en résulte un gain de temps qu'on utilisera pour affiner la représentation numérique des phénomènes retenus.

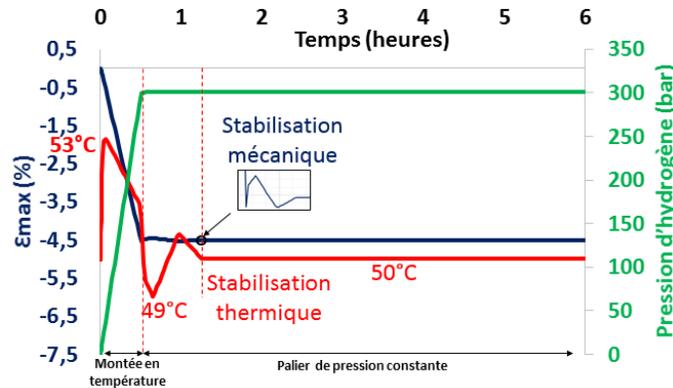


Figure 2- 27 Durée de la stabilisation de la température et de la déformation

Le maillage est progressif avec un raffinement au centre et au bord de la zone non collée. L'élément fini est trilineaire à 8 nœuds (températures et déplacements) : C3D8T. Le choix du nombre d'éléments résulte d'un compromis entre la précision visée et le temps de calcul (**Figure 2- 28**).

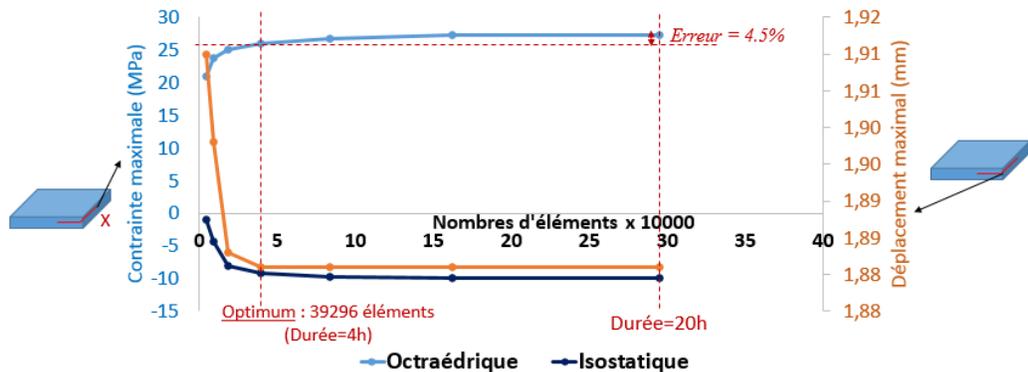


Figure 2- 28 Courbes de convergence des contraintes et du déplacement

39296 éléments seront nécessaires pour la simulation. Des points de prélèvements dans l'épaisseur du liner avec leurs codifications sont identifiés ci-dessous. Leurs positions sont choisies dans les deux directions à cause de l'orthotropie du composite.

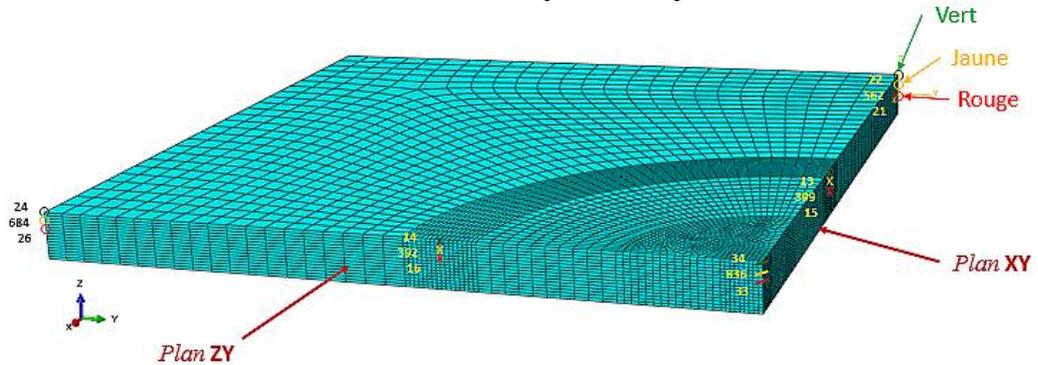


Figure 2- 29 Maillage et position des nœuds d'extraction

3.3.2 Résultats

Plusieurs simulations sont nécessaires pour identifier la pression interne de gaz à l'origine d'une flèche de cloque égale à 0.52mm. Dans les essais de collapse sur réservoir, les proportions du collapse augmentent en général même après la fin de l'essai. Il peut être intéressant de regarder la déformation plastique maximale qui serait créée par le collapse (flèche maximale) et le niveau de contrainte atteint. Sur la **Figure 2- 30** on trace l'évolution de la déformation plastique cumulée et de la contrainte octaédrique en fonction du temps, en un point du pli situé à la base de la cloque. La contrainte maximale de VM est supérieure au seuil d'élasticité : la plasticité fait son apparition avec 5.4% de déformation plastique équivalente cumulée.

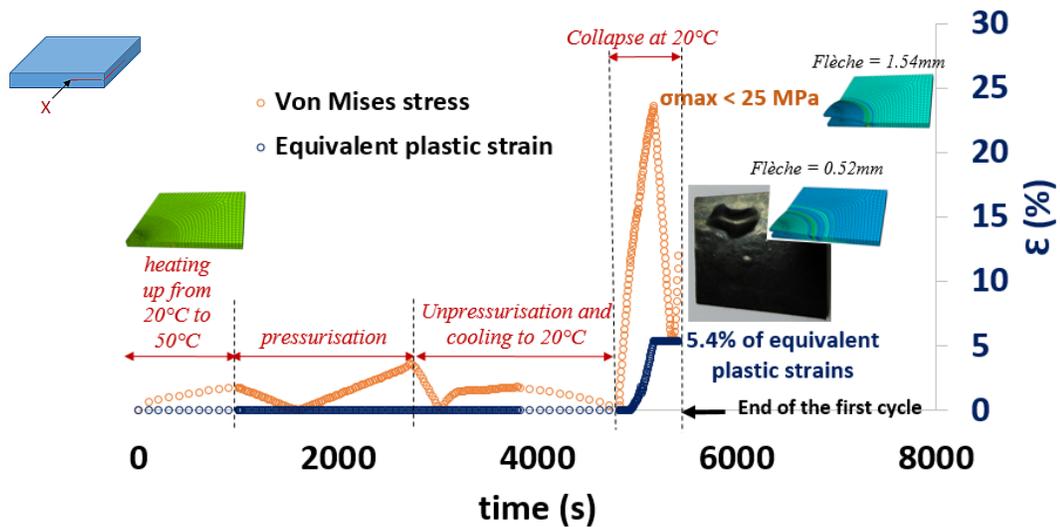
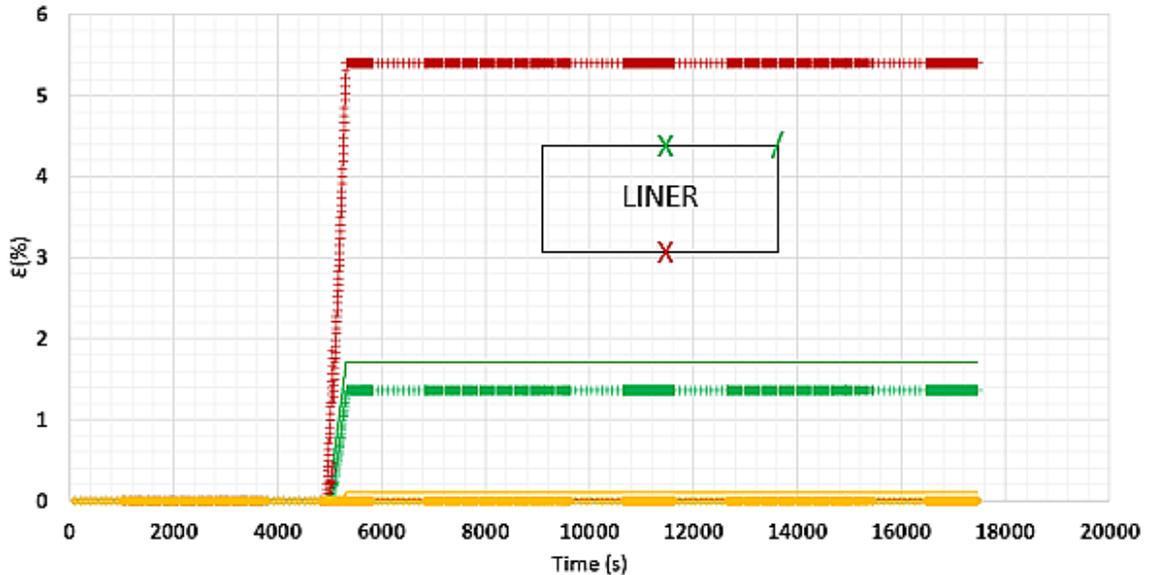


Figure 2- 30 Contrainte de Von Mises et déformation plastique cumulée équivalente sur le 1er cycle

Les évolutions de la déformation plastique cumulée équivalente, de la contrainte hydrostatique et de la contrainte équivalente de Von Mises sont maintenant tracées sur trois cycles thermomécaniques successifs aux différents nœuds de mesures. Dans les figures qui vont suivre, on représente : en rouge les séries de valeurs qui proviennent des points de mesures situés sur la

face interne du liner, en jaune les série de valeurs prélevées à des points de mesures situés dans le liner, en vert les séries de valeurs données par des points de mesures situés sur la face externe du liner qui est exposée à l'hydrogène.



*Figure 2- 31*Plasticité cumulée équivalente (3 cycles)

Sur la **Figure 2- 31**, le maximum de plasticité cumulée équivalente (5.4%) est atteinte à la fin du 1^{er} cycle (i.e. premier collapse) près de la zone de décollement entre le liner et le composite (pli). Elle n'évolue plus après re-mise en pression (replaquage de la cloque). L'hypothèse d'une déformation non récupérable (traduite par le modèle sous la forme d'une viscoplasticité) est renforcée. Les contraintes équivalentes de Von Mises sont également évaluées (**Figure 2- 32**). Leur maximum (24 MPa) est atteint au cours de chaque collapse et chute jusqu'à 15 MPa après re-mise en pression.

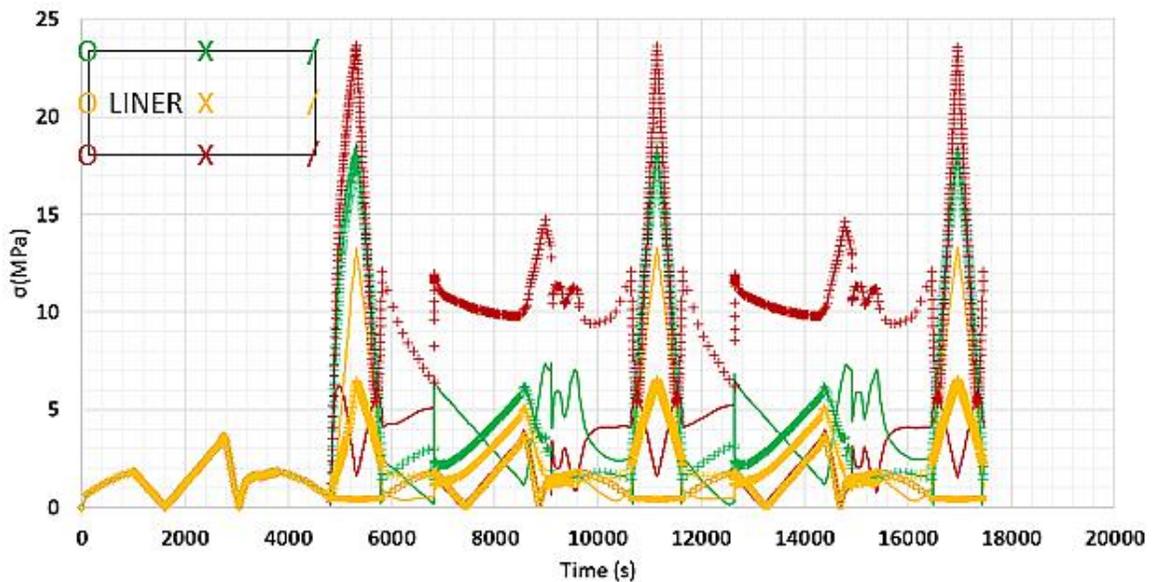


Figure 2- 32 Contraintes équivalentes de Von Mises (3 cycles)

Les contraintes minimales de Von Mises oscillent entre 5 et 15 MPa. Elles évoluent différemment au deuxième cycle, c'est-à-dire pendant le premier re-plaquage de la cloque, puis se stabilisent sur le cycle suivant. Elles semblent augmenter d'environ 5Mpa. L'examen de la pression hydrostatique ne donne pas des résultats tout à fait identiques (**Figure 2- 33**).

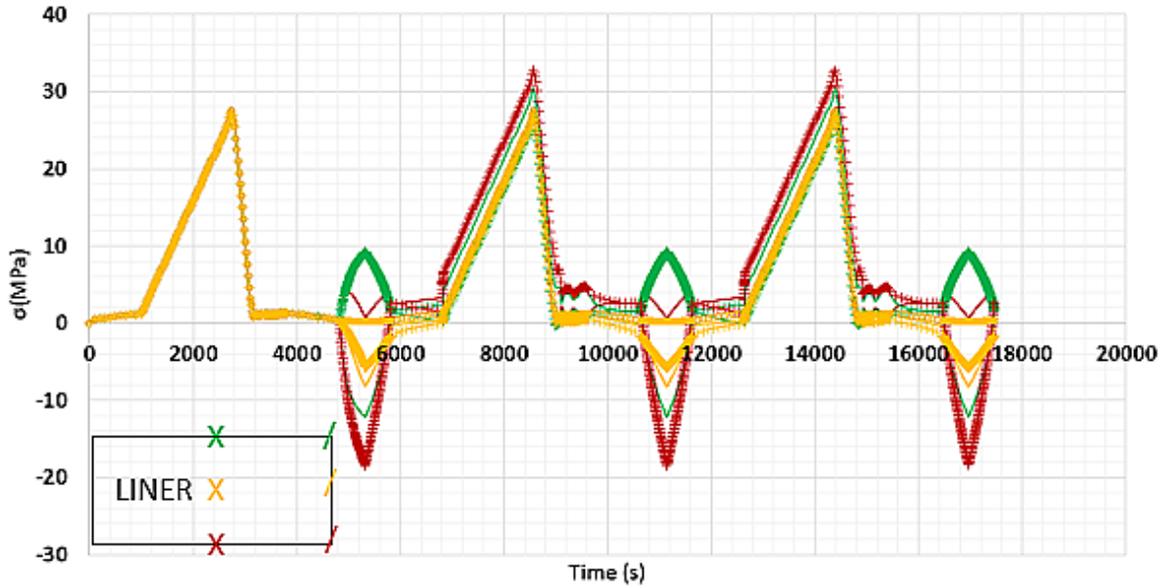


Figure 2- 33 Pression hydrostatique (3 cycles)

Seule la contrainte maximale au premier cycle augmente d'environ 5Mpa après re-plaquage. Leur maximum est de 33 MPa et leurs minimas sont compris entre -18 et 4 MPa. En parallèle, on note les niveaux très élevés de la déformation en cisaillement sous le pli que génère le collapse (**Figure 2- 34**).

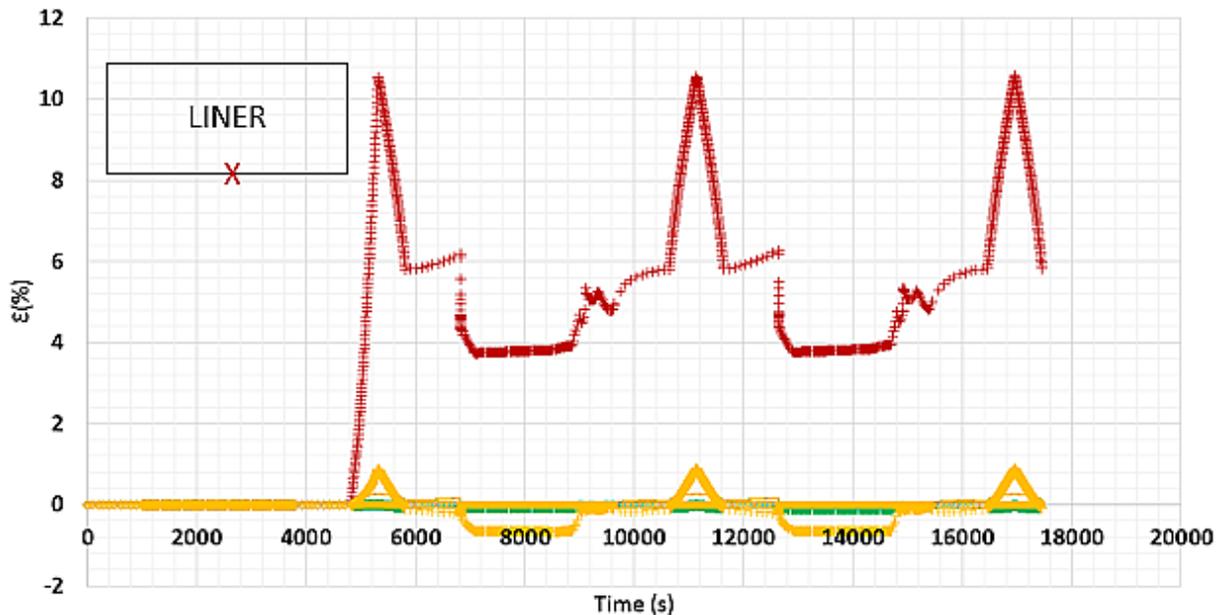


Figure 2- 34 Cisaillement dans l'épaisseur (3 cycles)

3.4 Valeurs des contraintes

La simulation de l'essai de collapse montre qu'une surpression interne de 6.12 bar est à l'origine de la déformation résiduelle du liner après son collapse avec un taux de chargement pouvant aller jusqu'à 100bar/s. Les effets des cycles de pression sur les performances d'un liner collapsé sont plus visibles au cours du replaquage de la cloque. On aboutit à plusieurs conclusions.

Les contraintes sont stables à partir du deuxième cycle, mais la positivité de la contrainte moyenne prédit l'apparition d'un phénomène de rochet au cours des cycles suivants. La compression volumique devient aussi importante que le déviateur des contraintes pendant le premier replaquage. La contrainte maximale atteint 33 MPa pour la pression hydrostatique, tandis qu'elle atteint 24 MPa en cisaillement octaédrique. La réponse du matériau étant donc multiaxiale, il peut être utile de solliciter des échantillons de liner avec plusieurs modes de chargement. Dans la suite, les essais de laboratoire seront réalisés avec un seul mode de chargement et les niveaux de contraintes n'excéderont pas 35 MPa pour une vitesse maximale de sollicitation égale à 10 MPa/s. La simulation indique également que la déformation maximale se situera aux alentours de 10%, c'est-à-dire à la limite des petites déformations au sens de la mécanique des milieux continus, alors même que le taux de plasticité avoisine les 5%. L'irréversibilité serait-elle la conséquence d'un processus de relaxation très lent en petites déformation ?

4 Conclusions

L'objectif de ce chapitre était d'identifier un cadre simple pour l'étude du comportement cyclique d'un liner en situation collapsé. La construction du cadre simple s'est faite en transposant la structure du réservoir par une éprouvette de laboratoire de manière à conserver le même état mécanique local, lequel rappelons-le avait déjà pu être partiellement caractérisé dans un travail

préalable à la thèse sur un système tricouche constitué des matériaux de l'épaisseur d'un réservoir (PA6 et composite résine époxyde imprégné de fibres de carbone). L'accès complet à tous les champs mécaniques, notamment au champ des contraintes a nécessité une analyse inverse qui s'appuie sur la confrontation entre expérience et simulation. Or, pour simuler il faut disposer des bonnes lois de comportement pour les différents matériaux de l'éprouvette technologique.

Les différents retours sur expériences fournis par Air Liquide ont permis de souligner le caractère multiphysique du comportement du liner en PA6. La prépondérance des effets thermiques sur tous les autres effets de l'environnement a été démontrée par une étude de classification des influences des facteurs environnementaux. Ce qui a orienté le choix des lois de comportement vers les modèles thermomécaniques aussi bien pour le PA6 que pour le composite.

La simulation a montré que les vitesses de sollicitation oscillent entre 20 bar/s et 100 bar/s tandis que les valeurs de contraintes et des déformations sont respectivement comprises en valeurs absolues entre 0 et 35 MPa et entre 0 et 10%. Ces ordres de grandeurs n'entrent pas en conflit avec l'hypothèse des petites déformations. On souligne que réaliser des essais à 100 bar/s, soit 10MPa/s est susceptible de poser des difficultés en termes d'instrumentation sur des machines de traction possédant des cellules de charge de plusieurs milliers de KN. La simulation a également montré que la pression hydrostatique évolue différemment du cisaillement. La sollicitation finale qui sera substituée aux cycles de pression en hydrogène sur réservoir est représentée à la **Figure 2- 35**.

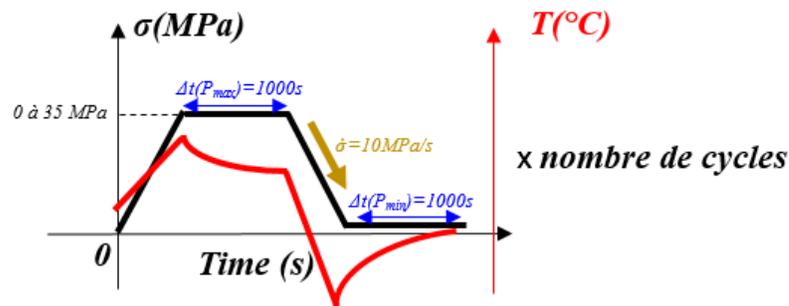


Figure 2- 35 Forme d'onde complète du chargement représentatif sur éprouvette

Liste des figures

Figure 2- 1 Schématisation des enjeux du chapitre	62
Figure 2- 2 Liaison d'une molécule d'eau avec l'oxygène d'une fonction amide.....	64
Figure 2- 3 Courbes d'absorption d'humidité (% en masse) en fonction de l'humidité relative (%) de l'air ambiant pour plusieurs polyamides [Carin, 2006]	64
Figure 2- 4 Banc de test (HYCOMAT).....	67
Figure 2- 5 Evolution de la position d'un marqueur de suivi (par videotraction) au cours d'un essai de traction à 350 bar	68
Figure 2- 6 Courbes de traction uniaxiale et monotone du PA6 dans différents environnements	68
Figure 2- 7 Cycle adapté à la maintenance et à la fourniture des sites isolés (uniquement 2.4L et 100L)	69
Figure 2- 8 Cycle adapté aux chariots élévateurs (uniquement 143L)	69
Figure 2- 9 Forme d'onde (incomplète) du chargement sur éprouvette de laboratoire	70
Figure 2- 10 Eprouvette technologique	71
Figure 2- 11 Tomographie de l'interface liner/composite (vue de côté, Prime)	71
Figure 2- 12 Comparaison des dimensions de l'éprouvette technologique avec celles du réservoir	71
Figure 2- 13 Montage de l'éprouvette technologique	72
Figure 2- 14 Vue de coté de l'éprouvette montée dans l'enceinte	72
Figure 2- 15 Bridage sur HYCOMAT	72
Figure 2- 16 Chargement cyclique pour la simulation de l'essai de collapse sur éprouvette technologique	73
Figure 2- 17 Collapses avec précontrainte (Pprime) après (a) 5 jours de maintien (b) 6 jours de maintien	74
Figure 2- 18 Paramètres de la loi de Ramberg-Osgood.....	75
Figure 2- 19 Evolution de E et σ_s en fonction de la température (PA6 non séché et testé tel que reçu)	76
Figure 2- 20 Courbes de traction uniaxiale du PA6 de -40°C à 85°C.....	76
Figure 2- 21 Modélisation de l'interface par des surfaces cohésives à la fin de la vidange	77
Figure 2- 22 Comparaison des modes de décollements avec surface cohésive et sans surface cohésive	78
Figure 2- 23 Instant d'apparition de la pression interne au cours du chargement cyclique de l'essai de collapse sur éprouvette technologique	78
Figure 2- 24 Application de la force de bridage sur l'éprouvette technologique	79
Figure 2- 25 Forces de surfaces créées par le bridage.....	79
Figure 2- 26 Conditions aux limites sur 1/8ème de l'éprouvette technologique.....	80
Figure 2- 27 Durée de la stabilisation de la température et de la déformation.....	80
Figure 2- 28 Courbes de convergence des contraintes et du déplacement	80
Figure 2- 29 Maillage et position des nœuds d'extraction.....	81
Figure 2- 30 Contrainte de Von Mises et déformation plastique cumulée équivalente sur le 1er cycle	81
Figure 2- 31 Plasticité cumulée équivalente (3 cycles).....	82
Figure 2- 32 Contraintes équivalentes de Von Mises (3 cycles).....	82
Figure 2- 33 Pression hydrostatique (3 cycles)	83
Figure 2- 34 Cisaillement dans l'épaisseur (3 cycles).....	84
Figure 2- 35 Forme d'onde complète du chargement représentatif sur éprouvette.....	85

Liste des tableaux

<i>Tableau 2- 1 Influence de la nature du fluide de timbrage sur les variations du module et de l'absorption du PA6 en fonction de la température. Les valeurs sont des moyennes réalisées sur des échantillons de 5 éprouvettes conditionnés pendant 40 jours dans différents bains.</i>	<i>63</i>
<i>Tableau 2- 2 Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de l'humidité</i>	<i>65</i>
<i>Tableau 2- 3 Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de l'hydrogène</i>	<i>66</i>
<i>Tableau 2- 4 Conditions expérimentales pour évaluer l'influence de la température</i>	<i>66</i>
<i>Tableau 2- 5 Matrice d'essais de collapse.....</i>	<i>74</i>
<i>Tableau 2- 6 Paramètres de la loi de comportement du liner à l'ambient</i>	<i>75</i>
<i>Tableau 2- 7 Paramètres thermophysiques du PA6.....</i>	<i>75</i>
<i>Tableau 2- 8 Constantes de l'ingénieur du composite</i>	<i>77</i>
<i>Tableau 2- 9 Paramètres thermophysiques du composite.....</i>	<i>77</i>

CHAPITRE 3

Base de données expérimentale

Chapitre 3 : Base de données expérimentale.....	94
1 EPROUVETTE DE L'ETUDE.....	94
1.1 Géométrie.....	95
1.2 Procédure d'usinage.....	95
1.3 Influence du procédé d'extrusion-soufflage.....	97
1.4 Relaxation des contraintes résiduelles.....	99
1.5 Conditionnement.....	100
2 ESSAIS.....	101
2.1 Essais mécaniques isothermes.....	101
2.1.1 Comportement en traction monotone.....	102
2.1.2 Comportement en traction cyclique.....	103
2.1.3 Comportement en fluage et en recouvrance.....	105
2.1.4 Analyse mécanique dynamique.....	108
2.2 Essais thermomécaniques.....	110
2.2.1 Essai sur haltère.....	111
2.2.2 Essai sur réservoir composite de 2.4L.....	112
2.2.2.1 Essai sur le réservoir SN04.....	113
2.2.2.2 Essai sur réservoir SN07.....	114
3 CONCLUSIONS.....	115
Liste des figures.....	118
Liste des tableaux.....	120

CHAPITRE 3 : BASE DE DONNEES EXPERIMENTALE

De trop nombreux paramètres liés entre eux interviennent dans le comportement des réservoirs composites pour que le comportement cyclique du liner en PA6 en situation collapsé puisse être évalué de manière efficace. Le chapitre précédent a permis de passer de la sollicitation sur la structure du réservoir à un chargement de traction uniaxiale sur éprouvette de laboratoire. Cette conversion a permis de simplifier la manière de prendre en compte l'influence de l'environnement, et de découpler la réponse mécanique du PA6 de celui des matériaux voisins au liner. Par ailleurs, l'étude bibliographique a révélé l'existence d'une loi de comportement du liner susceptible de reproduire le comportement d'un thermoplastique de part et d'autre de sa T_g . Avant d'être utilisé, ce modèle doit être justifié sur la base d'essais de caractérisation, identifié sur un jeu de données réduit suffisant, puis validé au niveau de l'application industrielle. Pour cela, une campagne expérimentale était nécessaire.

Les essais ont été conduits sur différents systèmes : de petits échantillons parallélépipédiques de PA6 pour l'analyse mécanique dynamique, des éprouvettes haltères pour la traction, et des réservoirs composites pour l'aspect multiaxial.

Dans le premier volet de ce chapitre, la procédure de préparation des éprouvettes haltères va être explicitée, puis on présentera dans le second volet, les différentes courbes expérimentales issues des différents essais mécaniques isothermes et thermomécaniques. Les essais isothermes constituent l'ensemble des expériences de traction uniaxiale (monotone, cyclique) et de fluage/recouvrance réalisées pendant la thèse. Les essais thermomécaniques permettent quant à eux de capter la réponse du matériau en présence de transitoires thermiques. Afin de faciliter la lecture du second volet, les essais mécaniques isothermes seront présentés d'abord, suivis des essais thermomécaniques, plus complexes.

1 Eprouvette de l'étude

Les éprouvettes préparées ici vont être utilisées pour les essais de traction en laboratoire, mais aussi pour fabriquer les petits échantillons des essais de calorimétrie différentielle ou d'analyse mécanique dynamique. Ces éprouvettes sont fabriquées à partir de bouteilles thermoplastiques en PA6 (liners). Par rapport à un liner qui est allé jusqu'au bout de la procédure de fabrication, les liners utilisés en laboratoire n'ont pas vu les étapes suivantes : le bobinage du composite sur le liner par enroulement filamentaire qui est avec le procédé de soufflage du liner source de contraintes résiduelles, l'absorption et la désorption d'eau au cours respectivement de l'épreuve hydraulique et du séchage. La question de l'impact de ces étapes manquantes sur l'état des éprouvettes se pose donc. Dans la suite on s'intéressera à l'anisotropie induite par le procédé de soufflage des liners après avoir explicité la géométrie des éprouvettes et leur protocole d'usinage, Ensuite on examinera à travers un court recuit l'effet du bobinage sur la relaxation des contraintes résiduelles. L'influence du timbrage (épreuve hydraulique certifiant la résistance du réservoir à la pression mécanique) et du séchage seront évoqués dans le conditionnement.

1.1 Géométrie

Les éprouvettes qui seront utilisées dans la suite du travail sont définies par la norme ISO-527 qui spécifie les principes généraux de détermination des propriétés mécaniques d'un thermoplastique à l'aide d'un essai de traction. Deux tailles d'éprouvette sont concernées. Leurs dimensions exactes sont données par la **Figure 3- 1** et la **Figure 3- 2**.

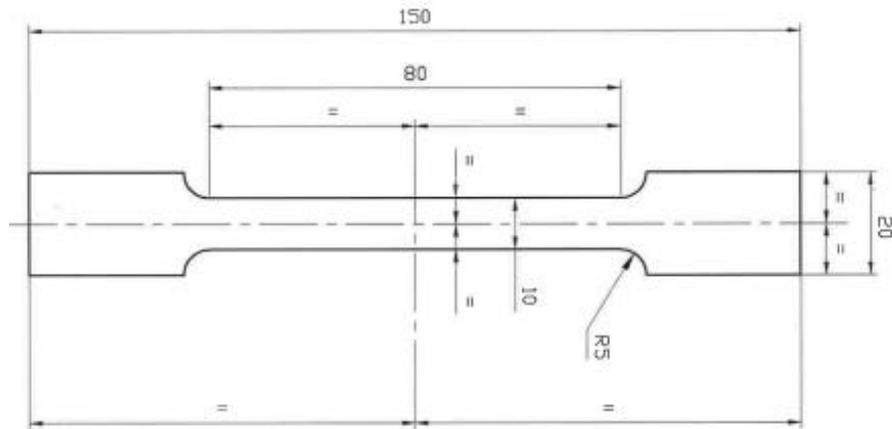


Figure 3- 1 Géométrie d'une éprouvette haltère (norme ISO 527-1)

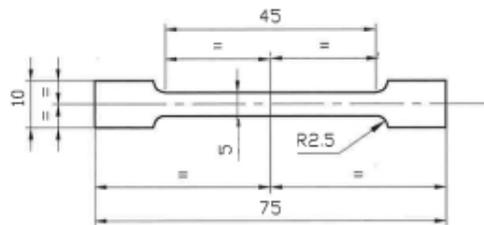


Figure 3- 2 Géométrie d'une éprouvette haltère (norme ISO 527-1)

1.2 Procédure d'usinage

La matière en PA6 est livrée sous la forme de cylindres fabriqués par soufflage-injection :

- soit il s'agit de récipients de 2.4L (**Figure 3- 3a**) et dans ce cas les éprouvettes seront découpées au jet d'eau chez un prestataire externe, Oxyform, afin d'obtenir des frontières géométriques précises (frottement et chaleur minimum). De plus pour relaxer les contraintes internes à l'origine de la concentricité de la courbure, chaque morceau est aplati par des disques d'une masse totale de 20Kg pendant 2 semaines.
- soit il s'agit de récipients plus volumineux et plus épais (4mm d'épaisseur au lieu de 2.5mm, **Figure 3- 3b**) et dans ce cas, les éprouvettes sont usinées au Charly-Robot du laboratoire Pprime. Le diamètre des réservoirs sont suffisamment grand pour s'affranchir des effets de la courbure.

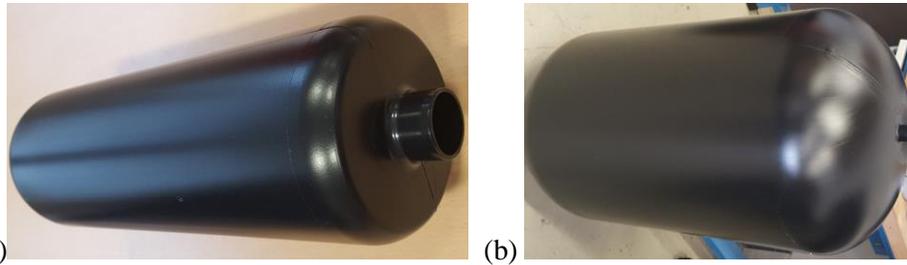


Figure 3- 3 (a) Liner 2.4L – 2.4mm d'épaisseur, (b) Liner grand volume – 4mm d'épaisseur

Les cylindres sont d'abord découpés manuellement en deux demi-coques, puis les éprouvettes sont extraites des coques avec une géométrie déterminée par la norme ISO 527. Le prélèvement s'effectue selon deux orientations pour évaluer l'anisotropie induite par la mise en forme des liners.

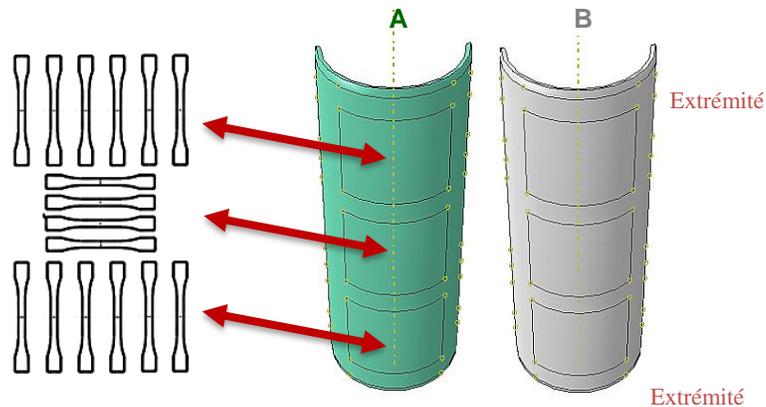


Figure 3- 4 Plan de découpe des éprouvettes (ISO 527) sur demi-cylindres de liner

Pour la découpe au jet d'eau, les demi-cylindres sont préalablement insérés entre deux planches de bois liées par deux séries de boulons de part et d'autre du liner (**Figure 3- 5**). Le montage permet d'aplatir complètement les coques avant les opérations de retrait de la matière.



Figure 3- 5 Fixation entre support de bois pour découpe au jet d'eau

Après découpe et en attendant d'être testées, les éprouvettes sont conservées dans une boîte fermée contenant du sel dessiccateur.

1.3 Influence du procédé d'extrusion-soufflage

La géométrie du liner est obtenue par extrusion-soufflage, un procédé connu pour être à l'origine de l'anisotropie matérielle dans les thermoplastiques. Ce procédé consiste à extruder un tube vertical, la paraison, à le pincer à sa base à l'intérieur d'un moule refroidi, puis à souffler de l'air pour étirer la paroi du tube chaud le long du moule froid (**Figure 3- 6**).

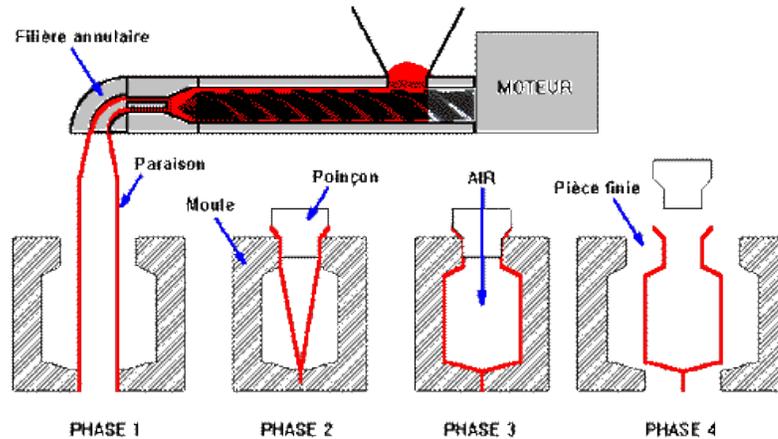


Figure 3- 6 Procédé d'extrusion-soufflage

Le corps creux se refroidit, puis le moule s'ouvre, la pièce est amenée sur un mandrin et une nouvelle opération peut débuter. Pour ajuster l'épaisseur finale lors du soufflage, la position du poinçon central de la tête d'extrudeuse (**Figure 3- 7**) par rapport au corps de la filière au cours de l'extrusion.

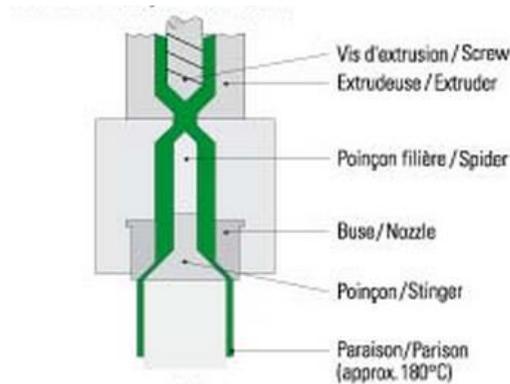


Figure 3- 7 Tête d'extrudeuse

A la fin du procédé d'extrusion-soufflage, les liners montés sur un mandrin sont normalement bobinés par enroulement filamenteire des fibres continues de carbones imprégnées dans un bain de résine époxyde (**Figure 3- 8**). Les directions des fibres sont optimisées pour renforcer les zones d'efforts. Après cette étape, il s'ensuit une phase de cuisson de la résine (réticulation), puis de refroidissement. Une fine couche de fibre de verre vient recouvrir la paroi extérieure du réservoir composite ainsi fabriqué, toujours par enroulement filamenteire. On rappelle que les liners utilisés dans cette thèse ne subissent pas l'étape du bobinage.

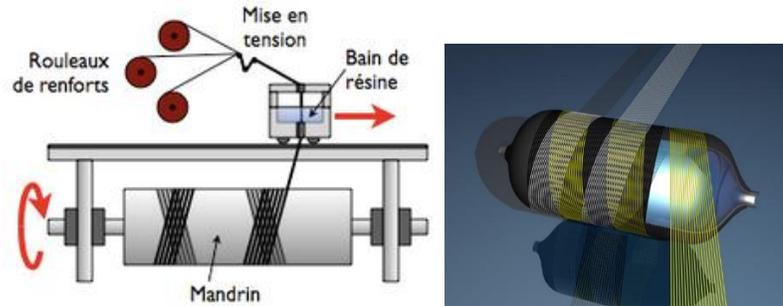


Figure 3- 8 Procédé d'enroulement filamentaire d'un liner

Avant d'utiliser les éprouvettes, il est judicieux vérifier si l'on n'a pas commis une erreur relative importante en privilégiant une zone de prélèvement plutôt qu'une autre. Les contraintes de cisaillement et les contraintes normales dues à l'écoulement pendant le soufflage ne se relaxent pas complètement dans le liner à la fin du refroidissement du fait du caractère viscoélastique du matériau (elles se relaxeraient totalement pour un comportement purement visqueux ou des temps suffisamment long). Ces contraintes dues à l'écoulement entraînent l'orientation des macromolécules avec des conséquences sur l'anisotropie de comportement du matériau. Ensuite, le retrait thermique associé au refroidissement hétérogène d'une part, ainsi que le chargement mécanique dû à la pression dans la phase liquide pendant le remplissage et le maintien, conduisent à des contraintes résiduelles biaxiales qui entretiennent la géométrie. Ces dernières sont donc dépendantes des paramètres de mise en œuvre et du comportement du PA6. Des niveaux importants de contraintes résiduelles influencent les propriétés en service. Si les valeurs de ces contraintes dans le sens longitudinal et dans le sens transversal sont différentes, le liner n'est plus isotrope. La différence peut être quantifiée en comparant les modules d'un essai de traction dans les directions longitudinales et transversales. Sur la **Figure 3- 9**, les modules élastiques de 4 éprouvettes haltères sont donnés en fonction de leur lieu de prélèvement sur la partie cylindrique des liners. Les essais de traction qui ont permis d'obtenir ces modules sont réalisés à $\epsilon = 10^{-3}$ s. Les 4 premières éprouvettes les plus à gauche sont prélevées dans le sens longitudinal et aux sommets de 4 bouteilles différentes (extrémité 1), soit une éprouvette par bouteille. Les 4 premières éprouvettes du centre sont prélevées dans le sens transversal et au milieu des bouteilles (milieu). Les 4 premières éprouvettes les plus à droites sont prélevées dans le sens longitudinal et aux bases des bouteilles (extrémité 2). Il n'y a pas de différences notables selon les zones de prélèvements, cependant des écarts apparaissent entre les modules transversaux et longitudinaux. Pour chaque zone de prélèvement, on rajoute un module (couleur rose) obtenu en abaissant la vitesse de la traverse à $V=1\text{mm/min}$. Les valeurs de ces derniers semblent presque s'homogénéiser.

On arrive à la conclusion qu'une légère anisotropie induisant un écart de près de 15% entre les propriétés élastiques longitudinales et les propriétés transversales, existe dans des éprouvettes fraîchement usinées. Cette anisotropie s'atténue lorsque la vitesse diminue. Que serait devenue cette anisotropie si on tenait compte de la température qu'aurait pu voir le matériau pendant le bobinage ?

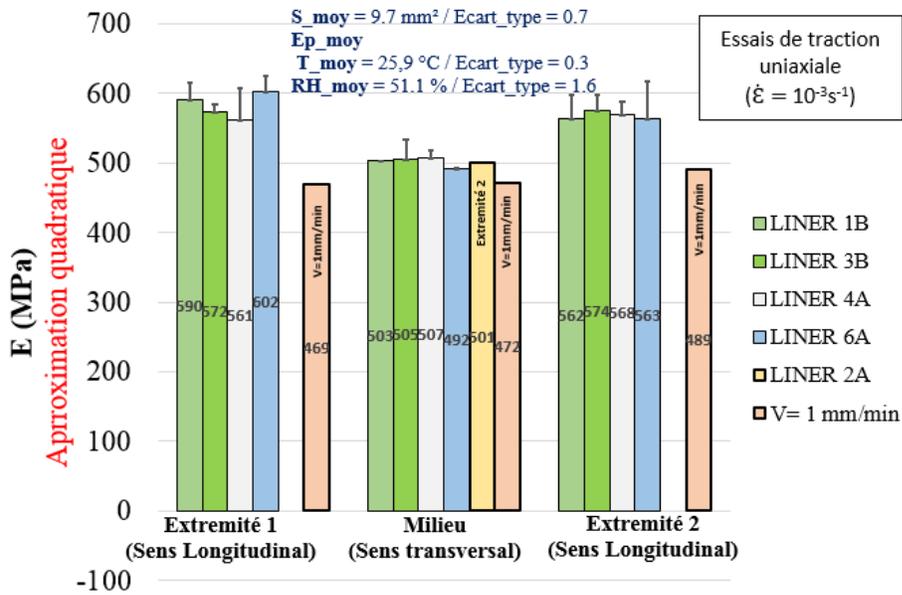


Figure 3- 9 Comparaison des modules de traction à différents endroits et pour différentes directions

1.4 Relaxation des contraintes résiduelles

Compte tenu de la nécessité de caractériser le comportement thermomécanique, il faut s'assurer de si les contraintes résiduelles contenues dans les éprouvettes se relaxent complètement lors des montées en température. Pour ce faire, on recuit dans un four les éprouvettes prélevées dans différentes directions pendant 2h30 à $50^\circ\text{C} \sim T_g$, puis on les laisse refroidir à l'ambient pendant 2h avant de réaliser les essais de traction à $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Sur la **Figure 3- 10**, on constate que le recuit a complètement homogénéisé les déformations dans les deux directions de prélèvement. Ainsi un séjour au voisinage de 50°C est susceptible d'annuler l'anisotropie observé dans les éprouvettes fraîchement usinées. On verra dans le volet suivant que chaque éprouvette séjournera pendant 5 jours à 90°C pour simuler le séchage. Ce qui est suffisant pour rendre le matériau isotrope.

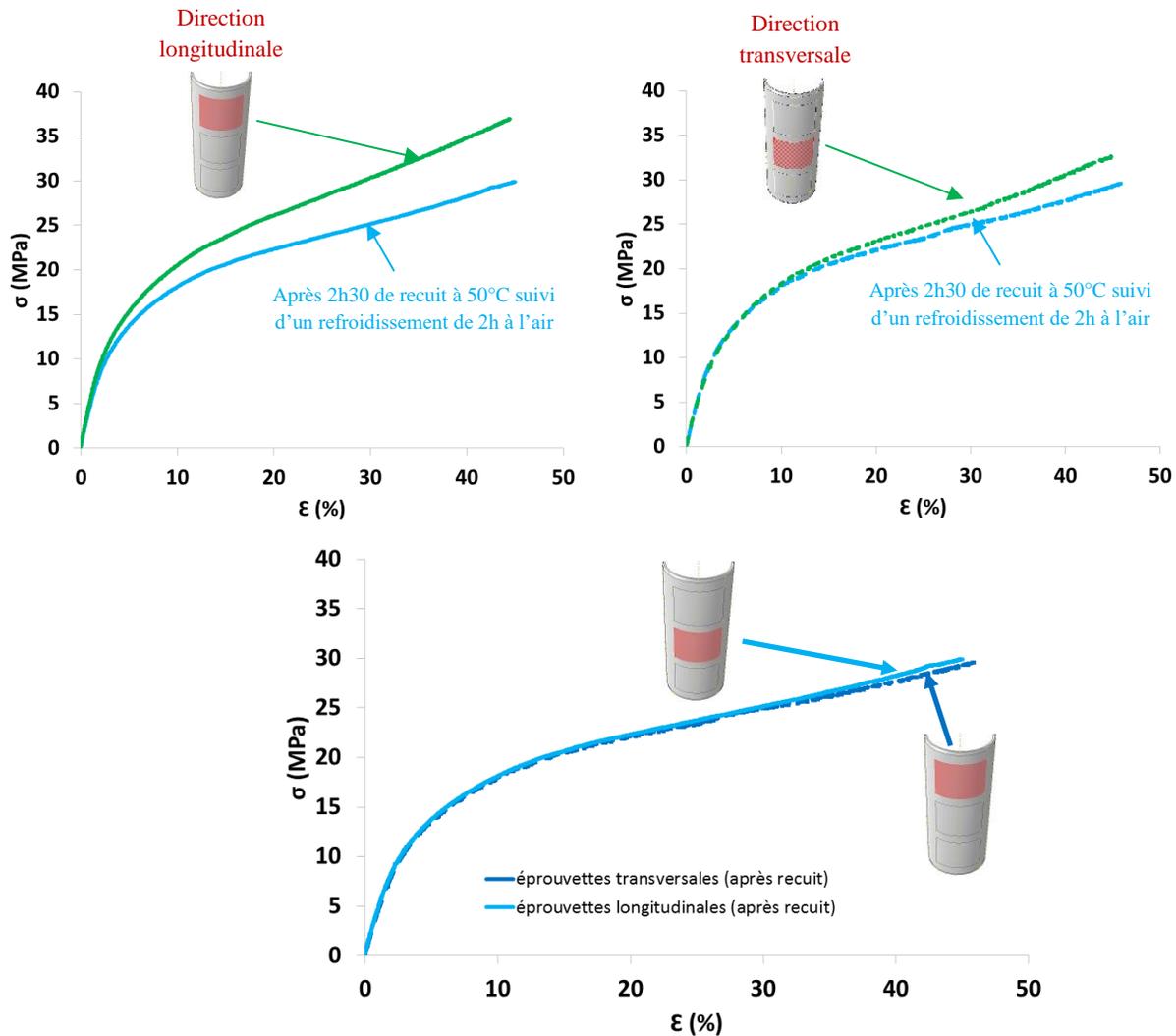


Figure 3- 10 Effet d'un recuit (2h30 à 50°C) sur les courbes de traction uniaxiale du PA6

1.5 Conditionnement

Après leur fabrication par enroulement filamentaire, les liners des réservoirs subissent une épreuve hydraulique au cours de laquelle le PA6 est exposé. Puis advient une phase de séchage avant le cyclage en hydrogène. Les essais de validation sont par conséquent menés sur des structures presque sèches. Étant donné que les éprouvettes sont découpées à l'ambient sur des liners non timbrés, elles sont conditionnées pour que leur état soit proche de celui du liner d'un réservoir séché. Air Liquide fournit le protocole de conditionnement des éprouvettes. Ce protocole consiste à laisser séjourner les éprouvettes usinées dans un four à convection forcée (Annexe 1- 1), pendant 5 jours pleins et à 90°C. L'essai envisagé doit idéalement avoir lieu au terme du séjour. En cas d'imprévu ne permettant pas la réalisation immédiate de l'essai, les éprouvettes sorties du four se conservent pendant quelques jours dans un bocal fermé contenant du sel dessiccateur.

2 Essais

Dans cette partie, les essais sont réalisés à vitesse de déformation imposée et toutes les éprouvettes utilisées sont séchées suivant le protocole défini en 3-1.5. On distinguera deux types d'essais :

- Les essais de caractérisation isothermes à des fins d'identification du comportement mécanique à des températures données
- Les essais thermomécaniques pour la validation de la loi de comportement du liner

Le cycle de sollicitation sur éprouvette défini dans la conclusion du chapitre précédent, est constitué de plusieurs paliers de chargement (en contrainte et en température) constant. Les paliers des contraintes sont reliés entre eux par des rampes de chargement allant de 1 à 10 MPa/s. A l'échelle moléculaire, quelles peuvent être les conséquences d'une telle sollicitation ? Plusieurs phénomènes de relaxation qui peuvent se produire dans un polymère soumis à une sollicitation thermique ou mécanique. On cite par exemple : les mouvements de faible énergie dû à la réduction du volume libre, mouvements locaux au sein des rotations intramoléculaires, orientation relative des groupements latéraux avec ou non coopération de la chaîne principale, etc...La contrainte permettrait surtout de mettre en évidence l'influence des liaisons covalentes (enthalpie) et la température augmenterait le nombre de conformations possibles (entropie) pour une chaîne. En présence d'un réseau cristallin comme celui d'un PA6 qui travaille sous sa température de fusion, ces mécanismes ont essentiellement lieu dans la zone amorphe et leur distribution spatio-temporelle (transitions de phase) se détecte avec un temps d'observation suffisant. Entre chaque transition, la réponse du matériau peut subir des changements importants. Par exemple, la réponse d'un polymère est viscoélastique entre sa transition sous vitreuse et sa transition vitreuse T_g , mais peut-être caoutchoutchique au-delà T_g . L'objectif dans cette partie est de caractériser le comportement du PA6 de part et d'autre de T_g . La caractérisation est d'abord effectuée à l'aide d'une sollicitation mécanique dans un cadre isotherme, puis à l'aide d'une sollicitation thermomécanique.

2.1 Essais mécaniques isothermes

Pour capter à la fois les réponses au fluage, à la recouvrance et aux sollicitations cycliques à température constante, quatre types d'essais sur éprouvettes ont été réalisés : des essais de fluage à différents niveaux de contrainte, des essais de recouvrance, des essais monotones à différentes vitesses et des essais cycliques. On rappelle que le mode de chargement des éprouvettes utilisé est la traction uniaxiale. Grâce à une instrumentation optique d'acquisition des positions de 4 marqueurs blancs dessinés sur les éprouvettes (**Figure 3- 11**), on récupère les déformations vraies longitudinale ϵ_L et transversales ϵ_T en fonction de la force appliquée.

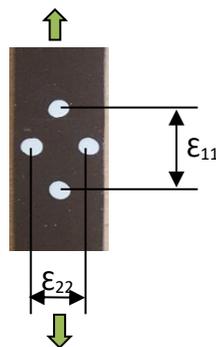


Figure 3- 11 Mesure des déformations vraies longitudinale ϵ_L et transversales ϵ_T à l'aide de marqueurs blancs

Dans le chapitre sur le cadre de modélisation, le chargement à imposer a été identifié en convertissant la pression dans le réservoir en contrainte. Dans la conclusion de ce chapitre, on préconise de piloter mécaniquement les essais en contrainte et en taux de contrainte $\dot{\sigma}$. Le pilotage mécanique de tous les essais isothermes se fait à l'aide de la contrainte de vraie de Cauchy σ . Pour convertir la consigne de force en contrainte, il est nécessaire de connaître la relation $\sigma = f(F)$. Pour trouver une forme analytique de f , on fait des hypothèses sur le tenseur de déformation vraie. Dans la première hypothèse qualifiée d'*isovolume*, $\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = 0$. Durant l'essai, on enregistre (ϵ_{11} , f), et cela nous permet de calculer σ correspondant. Dans la deuxième hypothèse qualifiée d'*isotransverse*, $\epsilon_{22} = \epsilon_{33}$. Durant l'essai, on enregistre cette fois-ci enregistre (ϵ_{11} , ϵ_{22} , f), et cela nous permet de calculer σ correspondant. La **Figure 3- 12** montre l'influence de trois hypothèses concernant de la définition de la contrainte vraie sur le comportement en traction uniaxiale à 20°C d'une éprouvette non conditionnée en humidité. On constate que dans la gamme de contraintes qui nous intéresse (jusqu'à 35 MPa), les hypothèses d'isovolume et d'isotropie transverse sont presque équivalentes. Néanmoins, on travaillera avec l'hypothèse d'isotropie transverse dans la suite afin de pouvoir extraire la composante sphérique du comportement.

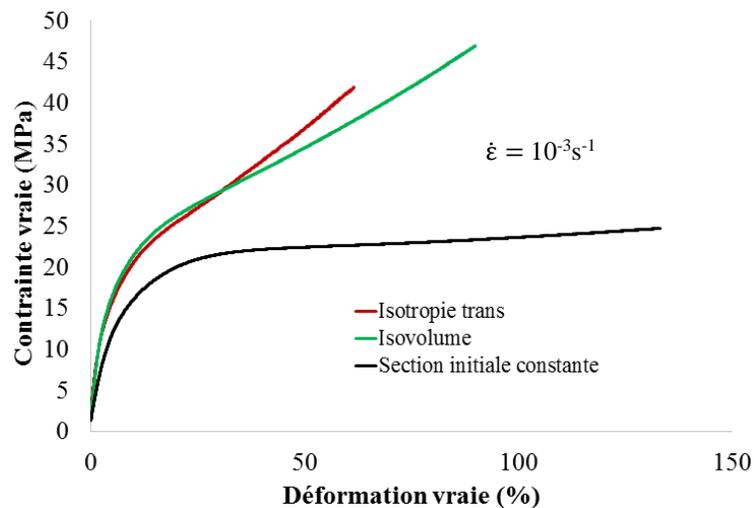


Figure 3- 12 Influence des hypothèses concernant la définition de la contrainte vraie sur le comportement en traction uniaxiale (PA6 sec, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$, $T = 20^{\circ}C$)

2.1.1 Comportement en traction monotone

Les essais monotones de traction uniaxiale sont les plus simples à réaliser pour illustrer l'influence de la température à vitesse de déformation fixée. L'INSTRON 4505, une machine de traction dotée d'une capacité maximale en charge de 100KN et d'une enceinte climatique avec visuel (Annexe 1-4.2), est utilisée pour réaliser des essais dans lesquelles les températures n'excèdent pas 50°C. Lorsque la température de l'essai est supérieure à 50°C, l'assouplissement du polyamide amplifie le bruit du signal enregistré par le capteur de force et ne permet pas d'exécuter des manipulations stables au voisinage de la température de T_g . Dans ces cas, la machine de traction INSTRON 1195 est utilisée. Les courbes de tractions obtenues sont présentées à la **Figure 3- 13**.

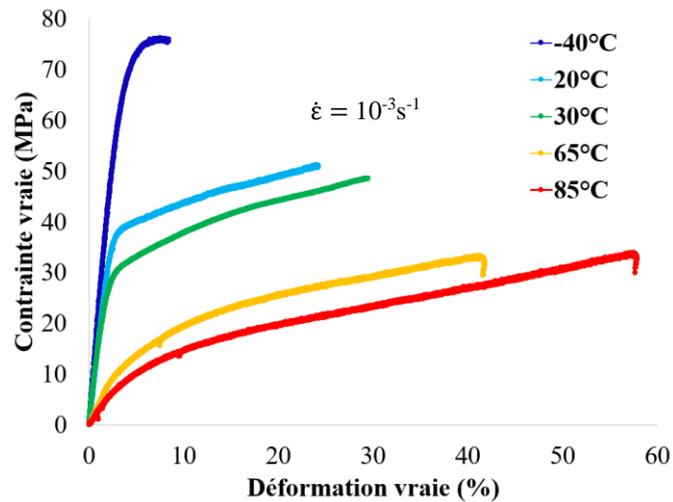


Figure 3- 13 Courbes de traction uniaxiale monotones à différentes températures (PA6 sec, $\dot{\epsilon} = 10^{-3}s^{-1}$)

2.1.2 Comportement en traction cyclique

L’objectif de ce volet est d’établir comment évolue la réponse multiaxiale du PA6 à la fin de chaque cycle de chargement sans regarder de près l’évolution de la microstructure (présence d’endommagements, fissures, ...). On cherche notamment à connaître dans quelles proportions l’éprouvette recouvre-t-elle la déformation qui était présente au début du cycle ? Quelles sont les parts des comportements volumique et déviatorique dans la réponse ? Quelles sont les niveaux de déformation atteint à la fin du cyclage ? Quel est l’effet de la vitesse de sollicitation ou du niveau des contraintes sur la réponse du PA6 ?

Les essais cycliques sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que les essais monotones. La réponse du matériau est étudiée au regard de quatre paramètres : la température T, la vitesse de sollicitation $\dot{\sigma}$, la contrainte maximale σ_{max} et la durée Δt des paliers de fluage de l’onde de chargement. Le **Tableau 3- 1** et la **Figure 3- 14** récapitulent les différentes configurations de chargement sur éprouvettes testées.

Température (°C)	-40	20								65	85
σ_{max} (MPa)	35	35				20				12	10
$\dot{\sigma}$ (MPa/s)	10	10		1		10		1		10	10
Δt (s)	1000	1000	0	1000	0	1000	0	1000	0	1000	1000
n° Essai	1	2	2a		2b		2c		2d	3	4

Tableau 3- 1 Plan d’expérience pour l’étude de l’influence de la température, de la contrainte maximale, de la vitesse de sollicitation et de la durée des paliers de fluage/recouvrance sur le comportement du PA6 en traction cyclique

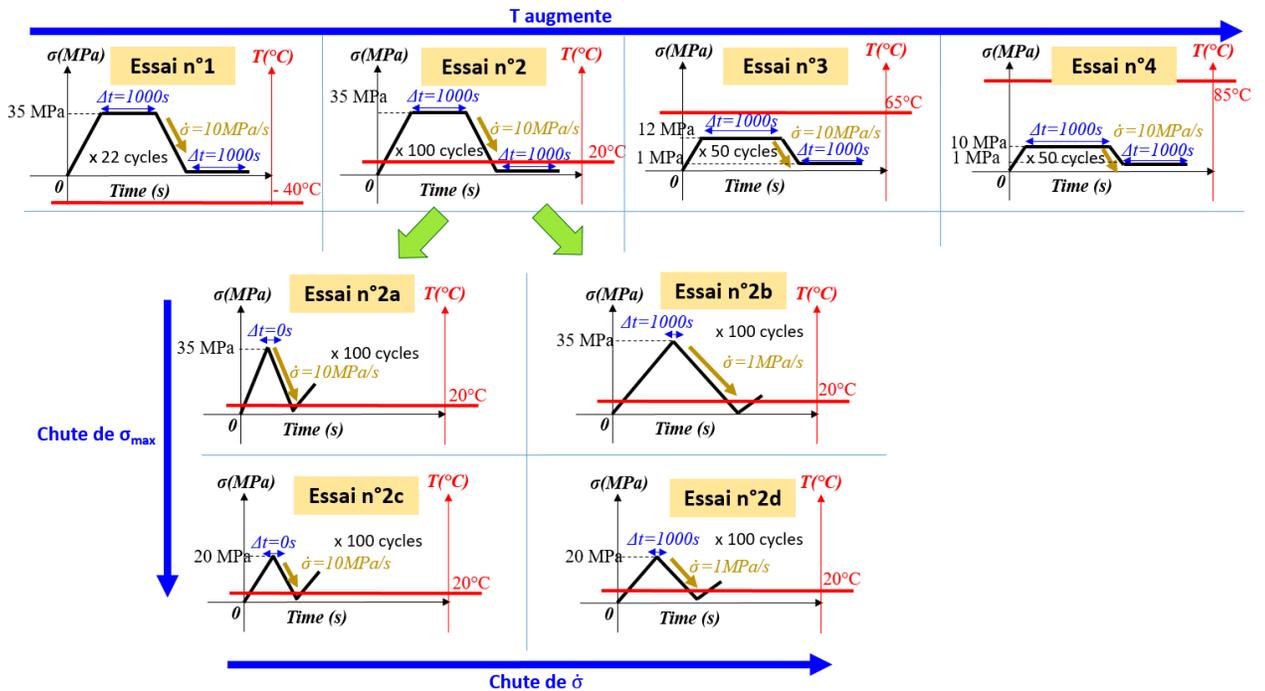


Figure 3- 14 Différents types de sollicitations envisagées pour l'étude du comportement du PA6 en traction cyclique

A la fin de chacun des essais 1,2,3 et 4, on extrait les déformations longitudinales (Figure 3- 15) et on en déduit l'évolution du comportement. Afin de rendre lisible la lecture des courbes des déformations ainsi superposées, les points expérimentaux de l'enveloppe sont conservés et les points intermédiaires sont supprimés. L'évolution du comportement vitreux est examinée à l'aide des essais 1 et 2. Les essais 3 et 4 de s'intéressent au comportement au-dessus de T_g . Dans ces derniers, on élève la contrainte minimale à 1 MPa pour éviter de perturber l'acquisition du signal qui devient très instable aux températures élevées.

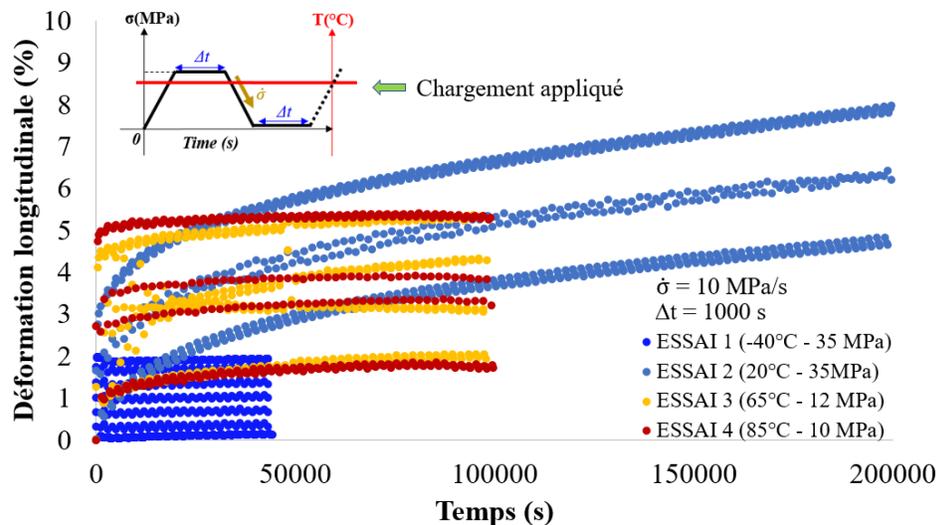


Figure 3- 15 Déformations longitudinales du PA6 des essais cycliques comportant des paliers de fluage/recouvrance dans le chargement

Les essais 2a, 2b, 2c et 2d permettent d'évaluer en l'absence du fluage, les effets d'une sollicitation moins sévère, et de la vitesse de sollicitation. La **Figure 3- 16** décrit la déformation longitudinale pour chacun de ces essais.

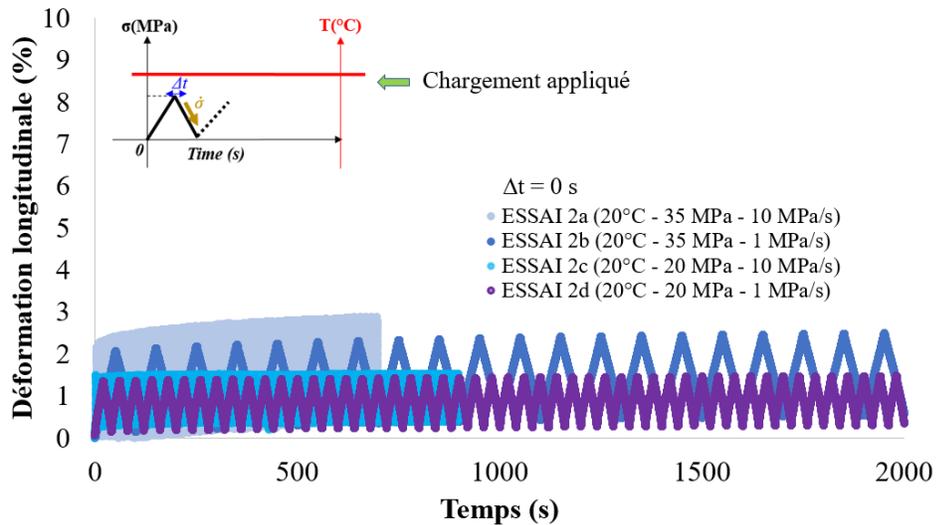


Figure 3- 16 Déformations longitudinales du PA6 des essais cycliques qui ne comportent pas des paliers de fluage/recouvrance dans le chargement

Pour ce qui est de la déformation transversale, on décrit celle de l'essai 2 et celle de l'essai 3 dans la **Figure 3- 17**. Les déformations transversales des autres essais n'ont pas pu être mesurées.

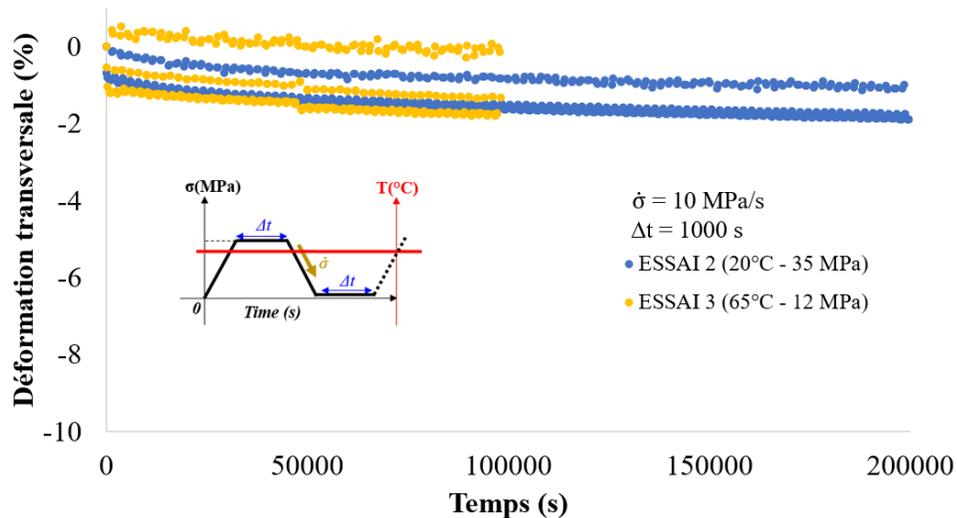


Figure 3- 17 Déformations transversales du PA6 des essais cycliques comportant des paliers de fluage/recouvrance dans le chargement

2.1.3 Comportement en fluage et en recouvrance

Le comportement cyclique à long terme se traduit aussi bien dans la fatigue que dans le fluage long-terme. De nombreux mécanismes de relaxation différents peuvent entrer en jeu pendant la sollicitation, notamment au voisinage de T_g . Le fenêtrage de leur distribution spatiale sur le long-terme grâce aux essais de fluage, est utile pour enrichir la caractérisation du PA6. Les essais de

fluage sont réalisés sur les systèmes expérimentaux qui ont servi à caractériser les comportements en traction. Les conditions de chargement sont données dans le **Tableau 3- 2** et illustrées dans la **Figure 3- 18**.

Température (°C)	-40	20	65	85
σ_{\max} (MPa)	35	35	12	10
$\dot{\sigma}$ (MPa/s)	10	10	10	10
Δt (s)	150000	150000	100000	100000
n° Essai		5	6	7

Tableau 3- 2 Plan d'expérience pour l'étude de l'influence de la température sur le comportement du PA6 en fluage

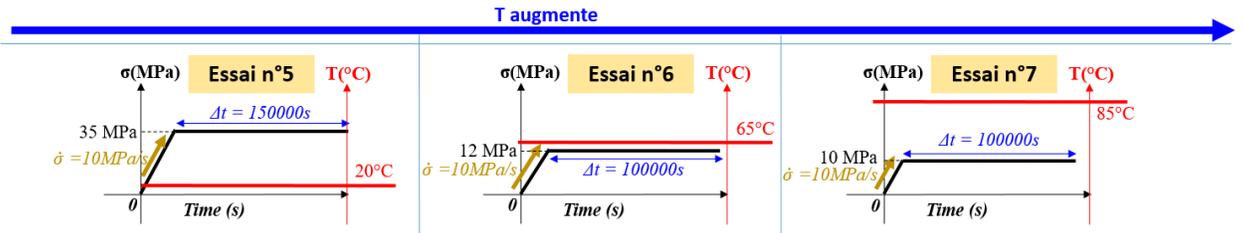


Figure 3- 18 Différents types de sollicitations envisagées pour l'étude du comportement du PA6 en fluage

La réponse en fluage à $T = -40^{\circ}\text{C}$ n'a pas pu être obtenue sur la machine de traction INSTRON 4505. En effet lorsque la température externe de la paroi vitreuse de l'enceinte climatique se retrouve en dessous du point de rosée de l'atmosphère ambiante, la condensation apparaît sur la paroi vitreuse externe. Dans la durée, ce phénomène perturbe l'observation et l'acquisition par extensomètre optique des marqueurs positionnés au centre de l'éprouvette. Sur les figures suivantes, on voit apparaître les trois courbes de caractérisation de la réponse en fluage dans les sens longitudinal (**Figure 3- 19**) et transversal (**Figure 3- 20**).

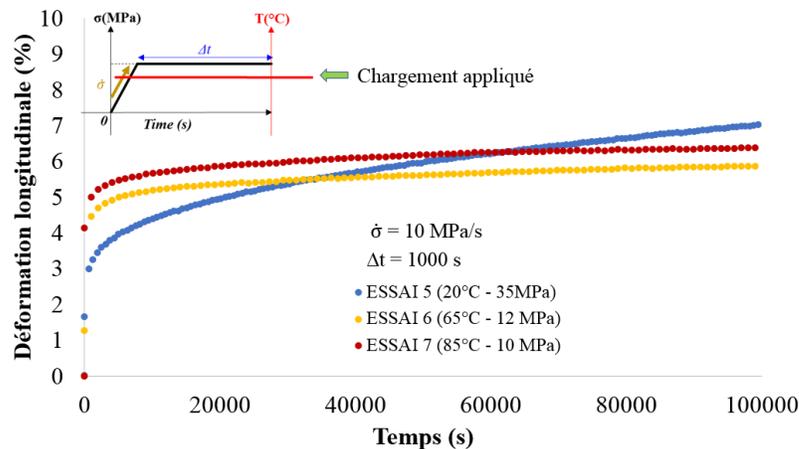


Figure 3- 19 Déformations longitudinales du PA6 au cours des essais de fluage

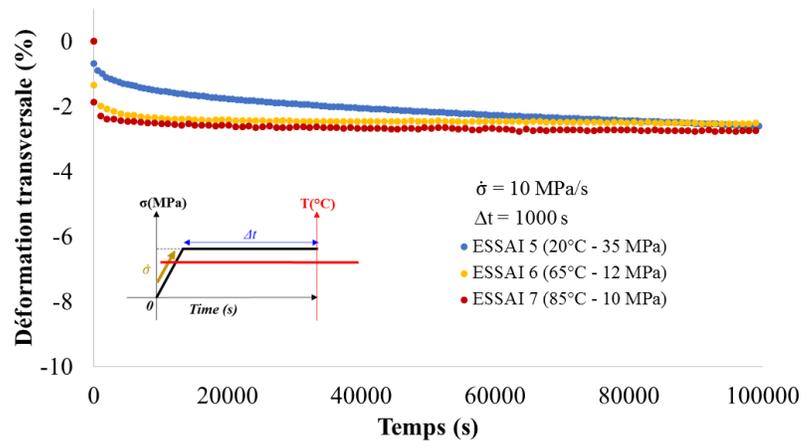


Figure 3- 20 Déformation transversales du PA6 au cours des essais de fluage

On remarque qu'à la température ambiante, le fluage se poursuit au-delà de 10^5 secondes. Le maximum de déformation longitudinale atteint sur cette durée est de 7%. Cette valeur est légèrement supérieure aux 6.5% de déformation longitudinale observés sur la

Figure 3- 15 (cas d'un cyclage). L'écart de 0.5% entre ces deux valeurs est imputable aux de paliers de recouvrement de 10^3 secondes intercalés dans le cyclage entre les paliers de fluage de 10^3 secondes. Le matériau ne semble donc pas récupérer suffisamment sur une période de 10^3 secondes. Quel type de dissipation dans le matériau pourrait-on retenir comme source principale d'une si faible recouvrance ? Pour obtenir des éléments de réponse, on compare les cinétiques de recouvrance sur 1000 secondes pour chaque cycle de l'essai n°2 (**Figure 3- 21**). Chaque courbe représente une tendance qui permet d'apprécier la vitesse avec laquelle le matériau récupère sur un cycle.

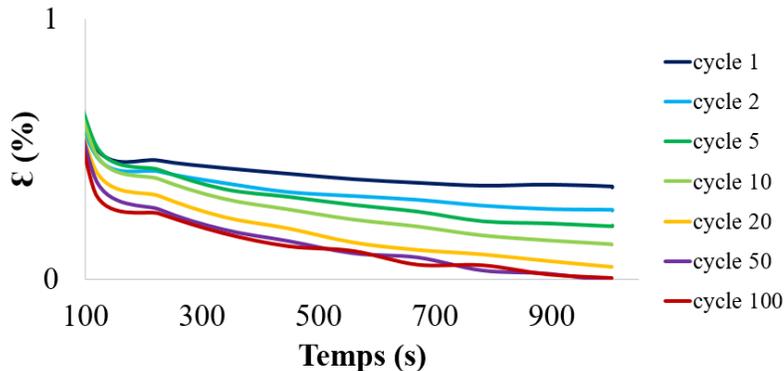


Figure 3- 21 Cinétiques de recouvrance d'un essai de traction cyclique (ESSAI n°2)

On constate que la vitesse de récupération augmente avec le nombre de cycles pour se stabiliser à partir du cycle 50. Le plafonnement de l'augmentation de la vitesse d'un cycle à l'autre suppose que le matériau relaxe des processus jusqu'à un certain seuil. A quoi correspond ce seuil ?

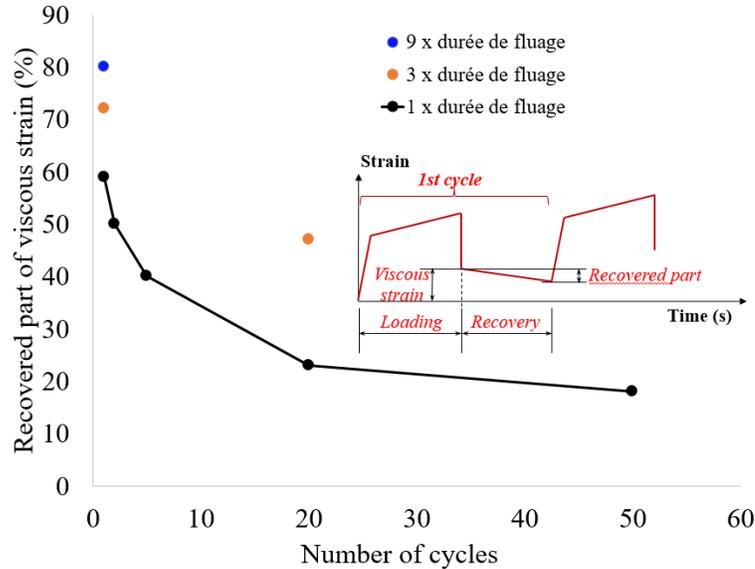


Figure 3- 22 pourcentage de déformations visqueuses récupérées à l'arrêt de la sollicitation en fonction du nombre de cycles ($\sigma_{max} = 35 \text{ MPa}$, $\dot{\sigma} = 10 \text{ MPa/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

Pour illustrer ce seuil, reprenons les résultats de l'essai n°2 et mettons en perspective le pourcentage de déformations visqueuses récupérées à l'arrêt de la sollicitation en fonction du nombre de cycles. En observant l'allure asymptotique de courbe noire de la **Figure 3- 22**, on suggère que le seuil précédemment évoqué correspondrait à la diminution de la contribution visqueuse dans le comportement viscoélastique dû au cumul des processus non relaxés. De ce point de vue, il n'y aurait alors pas de plasticité dans le matériau, mais un retard que l'on doit actualiser au cours du retour à l'équilibre.

2.1.4 Analyse mécanique dynamique

Dans un semi-cristallin tel que le PA6 travaillant de part et d'autre de sa transition vitreuse, on sait que les mouvements coopératifs le long des squelettes des chaînes du polymère s'exécutent de plus en plus aisément lorsque la température augmente. Ce qui autorise des déformations macroscopiques de plus en plus grandes pour un apport énergétique de plus en plus faible. Comme conséquence, la température qui détermine les fluctuations temporelles et spatiales des conformations peut dilater ou réduire par rapport à la durée de la sollicitation, les échelles de temps des mécanismes physiques de la déformation. Le comportement thermomécanique résulte de cette transformation. Pour mesurer l'influence de la température, on se sert de l'analyse mécanique dynamique (DMA, **Figure 3- 23**) qui est une technique expérimentale permettant de mesurer les modules et le retard dans la réponse du matériau à partir d'une sollicitation dynamique d'une éprouvette en flexion 3 points (Annexe 1-2). Les modules mesurés sont respectivement le module de conservation (noté E') et le module de perte (E''). E' caractérise la réponse en phase avec la sollicitation appliquée et est associée à la réponse élastique. E'' est en quadrature de phase avec la déformation et caractérise la réponse visqueuse. Le retard causé par la dissipation est donné par l'angle de phase δ , qui est le déphasage entre les signaux d'entrée sinusoïdaux d'excitation et les signaux de sortie (eux aussi sinusoïdaux et de même fréquence).



Figure 3- 23 Principe de l'essai d'analyse mécanique dynamique (DMA)

Au cours de la DMA, la fenêtre expérimentale à travers laquelle on enregistre la réponse mécanique du PA6 est définie par un balayage fréquentiel compris entre 0.1Hz et 50Hz pour une température donnée T. Ainsi, 19 balayages ont permis de caractériser les réponses sur une plage de températures comprises entre -70 et 110°C (Figure 3- 24).

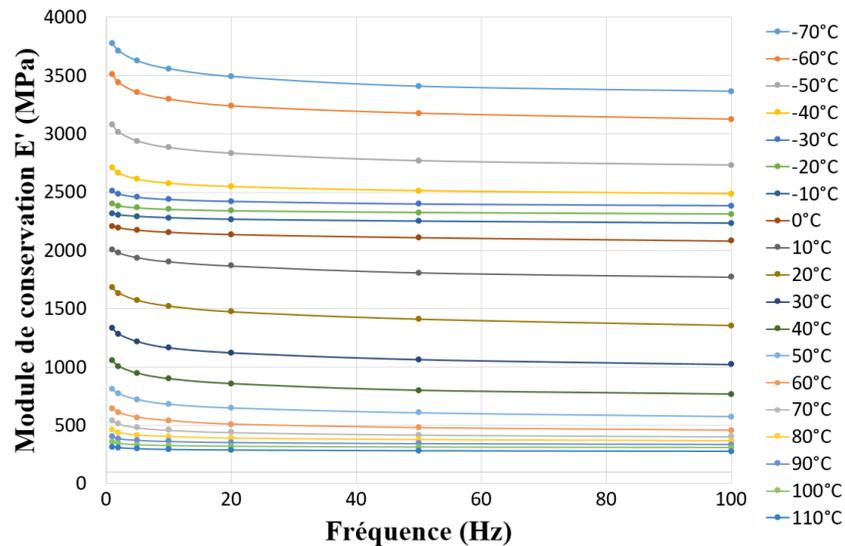


Figure 3- 24 Evolution du module de conservation entre 0.1Hz et 100Hz pour $T \in [-70^{\circ}\text{C}, 110^{\circ}\text{C}]$

D'après le principe d'équivalence fréquence-température que nous supposons ici valide, il est possible de passer d'une température T_0 à une température plus élevée T en multipliant l'échelle des fréquences par un facteur de décalage constant $a_{T \rightarrow T_0}$. Si 20°C est notre température de référence, le principe qui vient d'être énoncé permet de reconstituer le comportement thermomécanique de manière continue en décalant sur l'échelle des fréquences, les 19 réponses mécaniques de la figure de manière à les superposer. On obtient ainsi une courbe unique appelée courbe maîtresse [Ferry, 1980]. La Figure 3- 25 montre l'allure de la courbe maîtresse à 20°C sur une échelle de temps logarithmique.

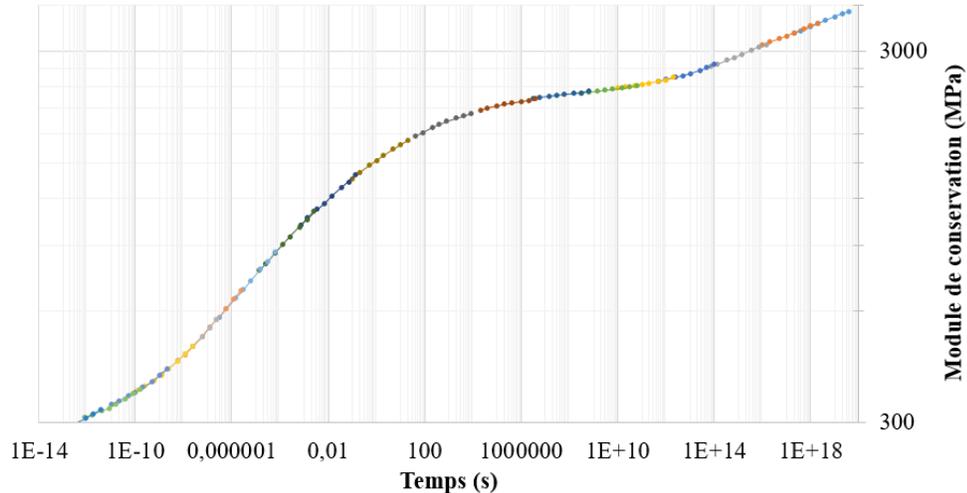


Figure 3- 25 Courbe maîtresse du PA6

Le terme nécessaire pour faire évoluer le comportement lorsque la température change est le facteur de décalage $a_{T \rightarrow T_0}$. L'évolution du logarithme des facteurs de décalages obtenus par construction de la courbe maîtresse, est donnée en fonction de la température sur la **Figure 3- 26**. Comme on peut le voir sur cette figure, L'évolution de $\text{Log}(a_{T \rightarrow T_0})$ peut être définie par une loi de William-Landel-Ferry (WLF) car dans les semi-cristallins, la loi empirique WLF marche assez bien au voisinage de T_g . Dans notre cas, cette loi ne donne pas satisfaction sur la plage de température balayée. On a donc recours à une loi polynomiale de 3^{ème} degré pour réaliser une bonne équivalence temps-température sur toute la plage phénoménologique. Il n'y aura pas d'extrapolation hors de la gamme de températures comprise entre -40°C et 85°C .

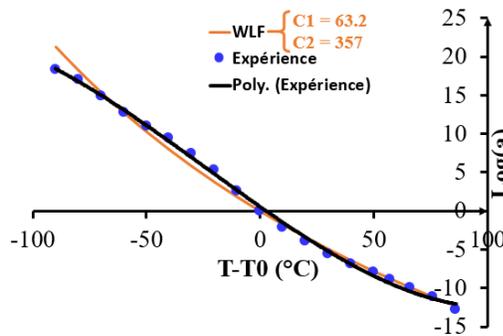


Figure 3- 26 Approximation des facteurs de décalage par une loi WLF et une loi polynomiale

2.2 Essais thermomécaniques

On va à présent s'intéresser aux essais qui tiennent compte des transitoires thermiques vus par le PA6. Il s'agit de deux types d'essais :

- la traction cyclique sur une éprouvette de laboratoire, qui permettra de tester la capacité de la loi de comportement du PA6 à être prédictif sur un système simple,
- et les cyclages en hydrogène dans les réservoirs, qui permettront de tester la robustesse de la loi de comportement dans un cadre multiaxial.

2.2.1 Essai sur haltère

Cet essai a un objectif de validation, dans un cadre intermédiaire entre les essais isothermes sur éprouvettes, et les essais complexes sur réservoir. L'objectif est de superposer des phases d'échauffement / refroidissement au cycle mécanique, dans le même esprit que ceux induits par la pression lors du remplissage et de la vidange du réservoir. Par rapport aux cas isothermes, la forme d'onde du chargement thermomécanique a été plus complexe à reproduire ici car l'appariage de deux dispositifs expérimentaux pilotés séparément a été nécessaire. Il s'agit d'un banc de traction INSTRON 8802 (**Figure 3- 27a**) qui permet de reproduire un signal complexe en entrée et d'une enceinte climatique WEISS non étanche (**Figure 3- 27b**) capable de générer un flux d'air dont la température varie entre -70°C et 200°C . N'ayant jamais été mis en œuvre auparavant, cet essai a nécessité de nombreux calibrages sur l'ensemble du système expérimental.



Figure 3- 27 (a) groupe hydraulique INSTRON 8802, (b) Enceinte climatique WEISS, (c) Générateur thermique et station de travail du groupe hydraulique, (d) Entrée de flux d'air et position du thermocouple

Un thermocouple était placé dans l'enceinte climatique au plus près de la surface de l'éprouvette (**Figure 3- 27c**) pour mesurer la température du flux d'air tout au long de l'essai. L'humidité relative dans le four était de 50RH. Le chargement qui a été appliqué est décrit sur la **Figure 3- 28**.

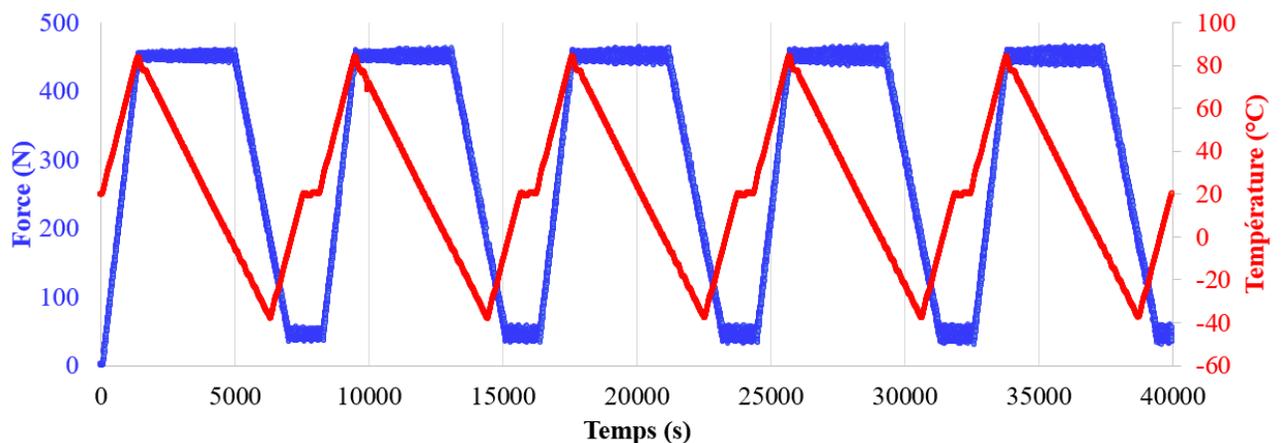


Figure 3- 28 Chargement thermomécanique sur éprouvette haltère

Le premier cycle du chargement débute avec une charge de 450 N appliquée à l'éprouvette haltère de 4mm d'épaisseur durant 30 min, pendant que la température passe de 20°C à 76°C . Puis la

charge est maintenue à un niveau constant sur une durée de 50 min. Durant ce maintien sous charge, l'éprouvette subit un fluage contrarié par le refroidissement qui en parallèle à la vitesse de 1.4°C/min environ. A la fin de phase de maintien, l'éprouvette qui était sous tension a été refroidie jusqu'à -10°C. Partant de ce constat, on retire progressivement la charge pendant que la température continue de décroître. Le retrait de la charge dure à peu près 40 min. A la 18^{ème} minute de cette phase de retrait, la température atteint un seuil de -38°C, puis remonte jusqu'à -20°C durant le temps restant. Le cycle s'achève avec une période de recouvrance (maintien de la charge à 45 N) de 15 min au cours de laquelle la température retourne à 20°C. Les 4 cycles successifs suivants sont des répétitions du premier que l'on vient de décrire. Les réponses du matériau à la fin de l'essai sont données par la **Figure 3- 29**.

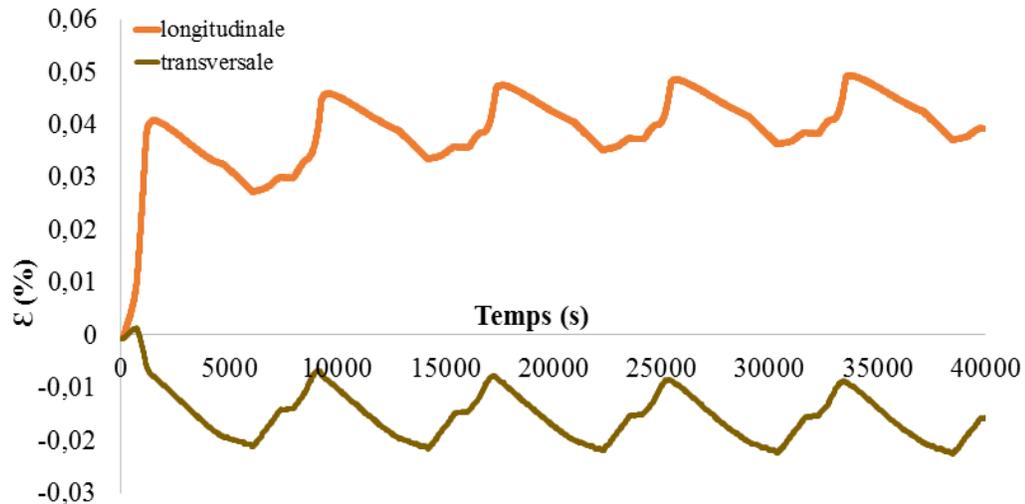


Figure 3- 29 Déformations longitudinales et transversales

2.2.2 Essai sur réservoir composite de 2.4L

Dans le cadre du programme de recherche qui englobe la thèse, 11 réservoirs de 2.4L qui n'ont pas fait l'objet d'une procédure d'homologation ont été testés. Les caractéristiques principales de ces réservoirs sont données par le **Tableau 3- 3**.

Diamètre externe (mm)	Longueur (mm)	Volume (L)	Pression de service (bar)	Pression d'éclatement (bar)
130	400	2.4	700	2100

Tableau 3- 3 Caractéristique des réservoirs 2.4L testés

La campagne expérimentale visait principalement à analyser les conditions les plus favorables au collapse du liner, et dans une moindre mesure à observer l'effet des cycles de pression en hydrogène sur la tenue en fatigue (-fluage) du liner une fois collapsé. Les collapsés sont apparus dans des proportions très différentes selon les réservoirs. Parmi les configurations dans lesquelles le liner a pu collapsé, on considèrera celles des réservoirs SN04 et SN07. A des fins de validation de la loi de comportement, une acquisition tomographique de la géométrie de leurs liners dans la zone de collapse sera comparée avec la simulation après 20 cycles pour SN04 et 100 cycles pour SN07.

2.2.2.1 Essai sur le réservoir SN04

La tomographie de SN04 vidangé avec un débit de gaz plus faible laisse apparaître au bout d'une semaine de grandes cloques sur toute la longueur du réservoir (Annexe 2). A partir de cet état, 20 cycles de remplissage/vidange sont appliqués au réservoir. Une nouvelle tomographie réalisée une semaine après le cyclage montre sur la **Figure 3- 30**, que les cloques ont disparues et que le liner s'est replaqué sur la paroi du composite.

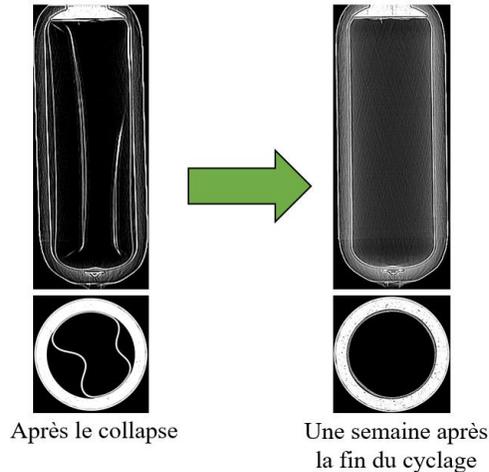


Figure 3- 30 Comparaison des tomographies de la géométrie du liner collapsé de SN04 avant et après 20 cycles de pression d'hydrogène ($P_{max} = 700 \text{ bar}$, Débit de vidange = 7 bar/min)

La **Figure 3- 31** détaille les étapes de l'ensemble de la sollicitation vue par le liner. La température du gaz illustrée par la courbe verte, est une approximation car aucun thermocouple n'a pas pu être introduit dans le réservoir pour mesurer les variations de température dans le gaz durant l'essai. La présence de thermocouples pourrait avoir un impact sur le phénomène que l'on étudie.

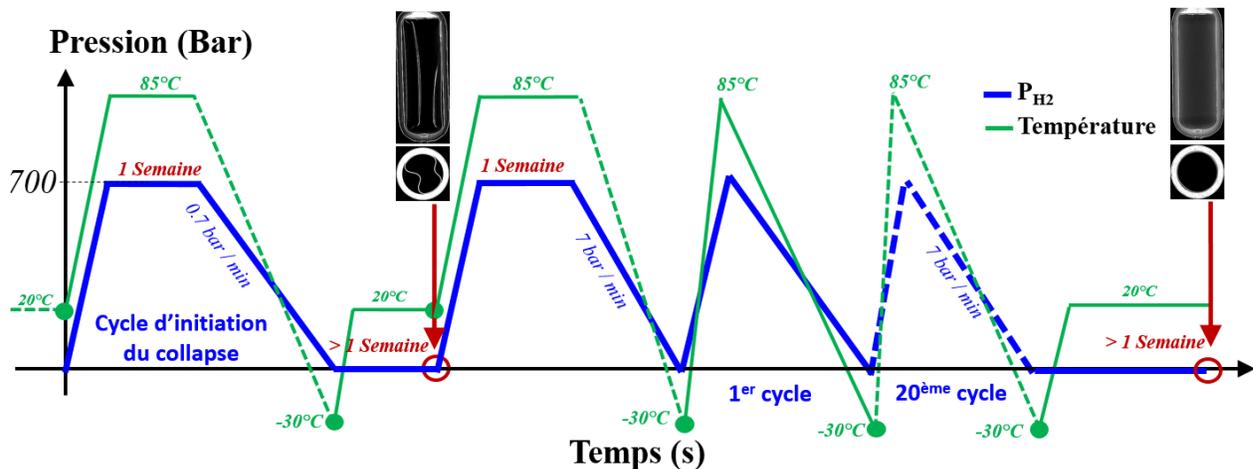


Figure 3- 31 Historique de la pression et de la température approximative vues par le réservoir SN04.

Lors de la recherche des conditions de sollicitations favorables au collapse, on remplit SN04 en hydrogène comprimé jusqu'à 700 bar. La température de la cabine dans laquelle loge le réservoir est maintenue à 15°C pour réduire le débit de perméation. Après une semaine d'attente, la vidange de l'hydrogène est réalisée avec un débit de 0.7 bar/min jusqu'à la pression atmosphérique. Le

résidu d'hydrogène est ensuite remplacé par de l'azote. La tomographie du réservoir effectuée une semaine plus tard révèle l'existence d'un collapse du liner très sévère. La taille de la grande cloque visible sur la tomographie laisse penser que ce défaut pourrait conduire au pire des scénarios lors de l'étape de cyclage. L'essai de cyclage consiste à appliquer 20 cycles ininterrompus d'hydrogène entre 1 et 700 bar et à mesurer les nouvelles dimensions de la grande cloque une semaine après la fin de l'essai. Malheureusement (ou heureusement ?), on constate à cet instant final que toutes les cloques ont quasiment disparues. Dans le dernier chapitre, les flèches résiduelles des cloques à la fin de l'essai seront comparées avec les flèches calculées avec le modèle pour évaluer la robustesse du modèle de comportement proposé dans cette thèse

2.2.2.2 Essai sur réservoir SN07

La tomographie de SN07 à la fin d'une vidange plus rapide permet d'observer plusieurs collapses de petit diamètre avec le plus grand localisé à la jonction avec l'embase inférieur. A partir de cet état, 100 cycles de remplissage/vidange sont appliqués au réservoir. Une nouvelle tomographie réalisée à la fin du cyclage montre sur la **Figure 3- 32**, que les cloques ont disparues et que le liner a retrouvé sa géométrie d'avant le collapse.

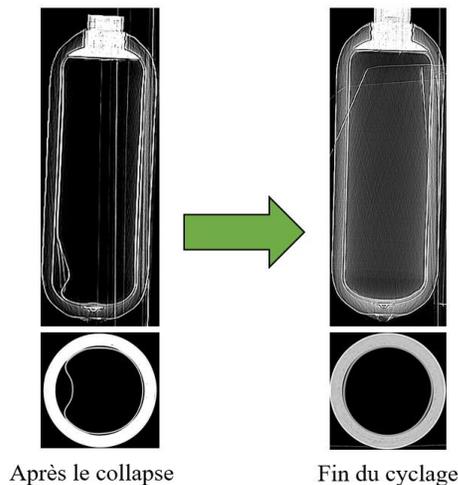


Figure 3- 32 Comparaison des tomographies de la géométrie du liner collapsé de SN07 avant et après 100 cycles de pression d'hydrogène ($P_{max} = 350$ bar, Débit de vidange = 7 bar/min)

La **Figure 3- 33** détaille les étapes de l'ensemble de la sollicitation vu par le liner, toujours en l'absence de thermocouples pour relever les valeurs de la température du gaz.

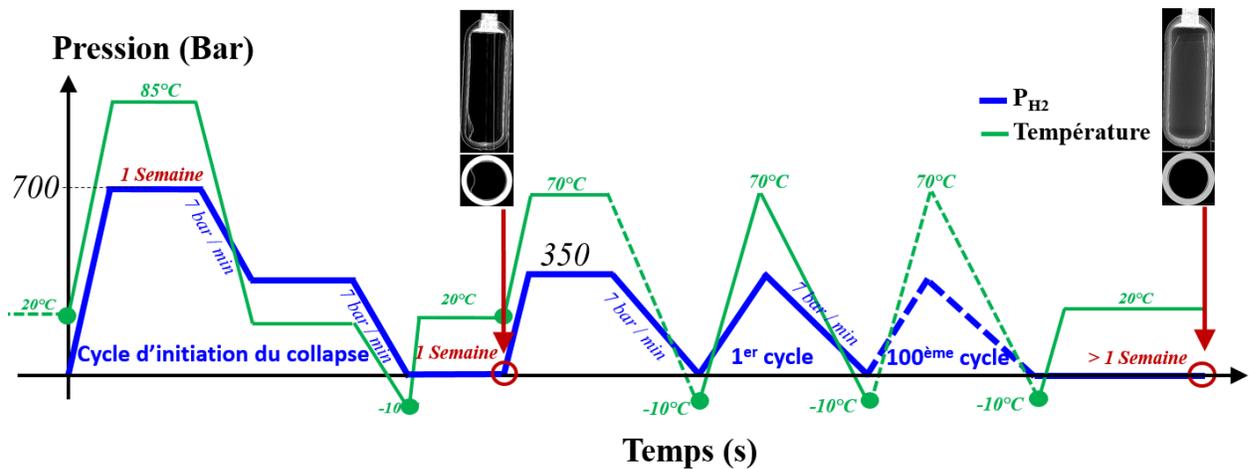


Figure 3- 33 Historique de la pression et de la température approximative vue par le réservoir SN07.

SN07 est rempli jusqu'à 700 bar dans les mêmes conditions que SN04, puis vidangé jusqu'à une pression intermédiaire entre 700 bar et la pression atmosphérique. Après un séjour d'une semaine à cette pression intermédiaire, SN07 est vidangé jusqu'à la pression atmosphérique. Les vidanges s'effectuent avec un débit de 7 bar/min. La tomographie du réservoir effectuée une semaine plus tard révèle l'existence de plusieurs cloques de tailles différentes. On s'intéresse en particulier à la plus grande de ces cloques, ayant une forme (presque) de demi-ellipse et située à la jonction du liner avec l'embase du réservoir. Compte tenu de sa géométrie et de sa position, peut-on s'attendre à une disparition de la cloque comme ce fut le cas dans SN04 ? ou alors à une évolution ? Dans quelles proportions ? Après 100 cycles successifs de pression d'hydrogène à 350 bar, une nouvelle tomographie est réalisée une semaine après la fin du cyclage. Cette acquisition tomographie permet de constater que le liner retrouve sa géométrie avant collapse avec toutes les cloques qui ont disparues.

3 Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de présenter l'ensemble des essais nécessaires à la construction, à l'identification puis à la validation du modèle présenté ensuite.

Dans le premier volet du chapitre consacré à la préparation des éprouvettes, on a décrit les étapes de la transformation de la matière en éprouvettes dont l'état initial est le plus proche possible de celui d'un liner avant son utilisation. L'état initial a été évalué à travers la présence de contraintes résiduelles de fabrication, et à travers la teneur en humidité. Une étude de variabilité des modules élastiques à l'ambient a révélé la présence de contraintes résiduelles à l'origine de l'anisotropie du PA6. Cependant, un court-séjour au voisinage de la température de transition vitreuse tendait à annuler cette anisotropie. Quant à la teneur en humidité, elle a été réduite conformément aux recommandations de l'industriel.

Les essais réalisés pendant la thèse ont été classés suivant deux catégories d'essais de traction en rapport avec le facteur environnemental, la température : les essais isothermes et les essais thermomécaniques. Grâce aux essais isothermes et aux expériences de DMA, on a pu caractériser le

comportement monotone et cyclique à -40°C , 20°C , 65°C et 85°C , puis déterminer la dépendance en température du modèle. L'aspect cyclique a été regardé à 20°C en faisant varier la vitesse de sollicitation, la charge maximale et la durée des paliers de fluage. L'évolution des déformations récupérables à chaque cycle a conforté le choix d'un régime viscoélastique non linéaire. Les essais thermomécaniques quant à eux visaient à introduire les effets des transitoires thermiques dans l'analyse du comportement. A des fins de validation thermomécanique, deux essais ont été réalisés sur haltère et sur réservoirs.

Liste des figures

Figure 3- 1 Géométrie d'une éprouvette haltère (norme ISO 527-1)	95
Figure 3- 2 Géométrie d'une éprouvette haltère (norme ISO 527-1)	95
Figure 3- 3 (a) Liner 2.4L – 2.4mm d'épaisseur, (b) Liner 143L – 4mm d'épaisseur	96
Figure 3- 4 Plan de découpe des éprouvettes (ISO 527) sur demi-cylindres de liner.....	96
Figure 3- 5 Fixation entre support de bois pour découpe au jet d'eau.....	96
Figure 3- 6 Procédé d'extrusion-soufflage.....	97
Figure 3- 7 Tête d'extrudeuse.....	97
Figure 3- 8 Procédé d'enroulement filamentaire d'un liner.....	98
Figure 3- 9 Comparaison des modules de traction à différents endroits et pour différentes directions	99
Figure 3- 10 Effet d'un recuit (2h30 à 50°C) sur les courbes de traction uniaxiale du PA6.....	100
Figure 3- 11 Mesure des déformations vraies longitudinale ϵ_L et transversales ϵ_T à l'aide de marqueurs blancs ...	101
Figure 3- 12 Influence des hypothèses concernant la définition de la contrainte vraie sur le comportement en traction uniaxiale (PA6 sec, $\epsilon = 10^{-3}$ s, $T = 20^\circ\text{C}$).....	102
Figure 3- 13 Courbes de traction uniaxiale monotones à différentes températures (PA6 sec, $\epsilon = 10^{-3}$ s).....	103
Figure 3- 14 Différents types de sollicitations envisagées pour l'étude du comportement du PA6 en traction cyclique	104
Figure 3- 15 Déformations longitudinales du PA6 des essais cycliques comportant des paliers de fluage/recouvrance dans le chargement.....	104
Figure 3- 16 Déformations longitudinales du PA6 des essais cycliques qui ne comportent pas des paliers de fluage/recouvrance dans le chargement.....	105
Figure 3- 17 Déformations transversales du PA6 des essais cycliques comportant des paliers de fluage/recouvrance dans le chargement.....	105
Figure 3- 18 Différents types de sollicitations envisagées pour l'étude du comportement du PA6 en fluage	106
Figure 3- 19 Déformations longitudinales du PA6 au cours des essais de fluage.....	106
Figure 3- 20 Déformation transversales du PA6 au cours des essais de fluage	107
Figure 3- 21 Cinétiques de recouvrance d'un essai de traction cyclique (ESSAI n°2).....	107
Figure 3- 22 pourcentage de déformations visqueuses récupérées à l'arrêt de la sollicitation en fonction du nombre de cycles ($\sigma_{max} = 35 \text{ MPa}$, $\sigma = 10 \text{ MPa/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$).....	108
Figure 3- 23 Principe de l'essai d'analyse mécanique dynamique (DMA)	109
Figure 3- 24 Evolution du module de conservation entre 0.1Hz et 100Hz pour $T \in [-70^\circ\text{C}, 110^\circ\text{C}]$	109
Figure 3- 25 Courbe maîtresse du PA6.....	110
Figure 3- 26 Approximation des facteurs de décalage par une loi WLF et une loi polynomiale.....	110
Figure 3- 27 (a) groupe hydraulique INSTRON 8802, (b) Enceinte climatique WEISS, (c) Générateur thermique et station de travail du groupe hydraulique, (d) Entrée de flux d'air et position du thermocouple	111
Figure 3- 28 Chargement thermomécanique sur éprouvette haltère	111
Figure 3- 29 Déformations longitudinales et transversales.....	112
Figure 3- 30 Comparaison des tomographies de la géométrie du liner collapsé de SN#04 avant et après 20 cycles de pression d'hydrogène ($P_{max} = 700 \text{ bar}$, Débit de vidange = 7 bar/min).....	113
Figure 3- 31 Historique de la pression et de la température approximative vue par le réservoir SN#04.	113
Figure 3- 32 Comparaison des tomographies de la géométrie du liner collapsé de SN#07 avant et après 100 cycles de pression d'hydrogène ($P_{max} = 350 \text{ bar}$, Débit de vidange = 7 bar/min)	114
Figure 3- 33 Historique de la pression et de la température approximative vue par le réservoir SN#07.	115

Liste des tableaux

Tableau 3- 1 Plan d'expérience pour l'étude de l'influence de la température, de la contrainte maximale, de la vitesse de sollicitation et de la durée des paliers de fluage/recouvrance sur le comportement du PA6 en traction cyclique..... 103

Tableau 3- 2 Plan d'expérience pour l'étude de l'influence de la température sur le comportement du PA6 en fluage 106

Tableau 3- 3 Caractéristique des réservoirs 2.4L testés 112

CHAPITRE 4

Modélisation thermo- viscoélastique

Chapitre 4 : Modélisation thermo-viscoelastique non-lineaire	126
1. VARIABLES D'ETAT	126
2. CADRE ISOTHERME	127
1.1 <i>Le potentiel thermodynamique</i>	127
1.2 <i>Lois d'évolution</i>	128
1.3 <i>Lois d'état</i>	129
3. NON-LINEARITE DE L'ETAT RELAXE	130
4. SPECTRE DE RELAXATION	132
5. COUPLAGE THERMO-VISCOELASTIQUE	133
5.1 <i>Potentiel thermodynamique</i>	134
5.2 <i>Variation locale d'entropie</i>	134
5.3 <i>Lois d'évolution</i>	135
5.4 <i>Equation de la chaleur</i>	135
5.5 <i>Lois d'état</i>	136
6. CONCLUSIONS.....	137
Liste des figures	140

CHAPITRE 4 : MODELISATION THERMO-VISCOELASTIQUE NON-LINEAIRE

Dans le chapitre précédent, une base de résultats expérimentaux a été constituée afin de matérialiser la réponse thermomécanique du liner en PA6. L'évolution des cinétiques de recouvrances sur 100 cycles à l'ambient montre une contribution majeure de la viscoélasticité avec un effet mémoire dès le premier cycle. Le modèle viscoélastique non-linéaire de [Nguyen, 2013] a été sélectionné pour mettre en équation la réponse du liner en différenciant dans la formulation le comportement volumique du cisaillement. Une partie des données expérimentales a servi à tester ce nouveau modèle. La description de ce dernier s'appuie sur l'approche thermodynamique des processus irréversibles (TPI) en petites déformations. La TPI fournit une approche énergétique pour décrire l'évolution des propriétés d'un milieu matériel.

La représentation explicite de l'histoire des propriétés peut être formulée à travers des intégrales (approche fonctionnelle) ou par des variables d'états qui décrivent les effets des réarrangements structuraux microscopiques. Le modèle de [Nguyen, 2013] décrit dans ce chapitre utilise l'approche par variables d'état qu'on introduit dans le premier volet. Ses principaux ingrédients vont être présentés tout au long du chapitre. Le deuxième volet est consacré à la présentation du modèle isotherme, on rappellera les potentiels et les lois thermodynamiques qui régissent les évolutions internes dans le polymère. Dans les deux volets suivants, on expliquera l'origine de la non linéarité du comportement et comment elle est prise en compte dans la phénoménologie du comportement, puis on montrera comment les mécanismes élémentaires de la relaxation structurale sont distribués sur l'échelle des temps caractéristiques des processus de relaxation. Enfin dans la dernière partie, on exposera le couplage du modèle isotherme avec la thermique.

1 Variables d'état

On se place à l'échelle du volume élémentaire représentatif, à l'intérieur duquel on étudie le comportement au niveau macroscopique. Ce VER est considéré comme un milieu continu ouvert dont l'état est caractérisé assez naturellement par sa déformation. On répartit les mécanismes physiques du régime viscoélastique en processus de relaxation internes (volumiques et déviatoriques) des chaînes macromoléculaires. Ces transformations au nombre de j , s'accompagnent de frottements internes qui peuvent être sources de chaleur, et d'une augmentation du volume libre en cas d'apport de chaleur depuis l'extérieur. On suppose qu'à la mise sous sollicitation, le milieu répartit la charge sur chacun de ses processus de relaxation associé à une variable interne qui s'éloigne donc de sa valeur d'équilibre. L'amplitude de cet écart détermine les cinétiques de retour à l'équilibre des variables internes.

On postule que l'état mécanique du matériau est complètement défini, en un point et pour un instant donné, par la connaissance de la valeur de certaines variables en ce point. Ces variables sont appelées variables d'état et leur variation au cours du temps n'intervient pas dans la définition de l'état du matériau à l'instant considéré. Parmi les variables d'états on distingue les variables observables et les variables internes. Le choix des variables d'état a un caractère subjectif et dépend du phénomène étudié. Dans cette modélisation, il est supposé que le comportement microscopique dépend des variables internes z^j associées aux temps de relaxation τ^j . L'état observable du matériau est quant à lui défini par le tenseur de déformation ϵ . Pour introduire les effets de la multiaxialité, on décompose le tenseur ϵ en deux autres tenseurs indépendants qui peuvent être caractérisés expérimentalement : le tenseur de déformation sphérique $\text{tr}[\epsilon]$ et le tenseur de déformation déviatorique e . Ce qui amène à

séparer les variables internes z^j en une famille de variables scalaires qu'on note $z^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et en une famille de variables tensorielles qu'on note z^{ej} . Les variables $z^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ représentent les phénomènes de relaxation volumiques internes, tandis que z^{ej} représentent les phénomènes de relaxation déviatoriques internes. $z^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et z^{ej} déterminent l'évolution hors-équilibre du comportement. L'état d'équilibre quant à lui est simplement décrit à l'aide des variables d'état observables $\text{tr}[\varepsilon]$ et e . La relation entre les variables d'état observables et les variables internes à l'équilibre notées $z_{\infty}^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et z_{∞}^{ej} est définie à travers les relations linéaires suivantes :

$$dz^{\text{tr}[\varepsilon]j} = \beta^{\text{tr}[\varepsilon]j} d(\text{tr}[\varepsilon]) \quad (4.1)$$

$$dz^{ej} = \beta^{ej} d(e) \quad (4.2)$$

où β^{ej} et $\beta^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ sont respectivement des tenseurs généralisés d'ordre 1 et 4 réduits à des scalaires par soucis de simplification.

Enfin le couplage avec la température fera intervenir une dernière variable d'état qu'on note T .

2 Cadre isotherme

Dans le cadre de la TPI, il faut choisir dans un premier temps une échelle d'observation pertinente pour la définition des variables d'état observables et non observables (dites "internes") qui vont piloter les mécanismes physiques en jeu. Les mécanismes s'accélèrent lorsque le milieu reçoit de la chaleur, mais certains peuvent s'accompagner d'une production de chaleur. Dans un second temps, il faut définir les expressions des différentes énergies ou fonctions d'état qui vont être mises en jeu au cours de la cinétique de retour à l'équilibre, en accord avec les deux principes fondamentaux de la thermodynamique. Après une mise sous sollicitation extérieure, les variables internes vont varier et interagir entre elles et leurs variations génèreront des forces thermodynamiques qui permettent à chaque instant d'équilibrer l'énergie mécanique disponible et les échanges thermiques. L'énergie disponible dépend de la part qui se dissipe sous l'influence de processus considérés comme irréversibles ou dissipatifs (écrouissage, ouverture de porosités, microfissuration, frottements internes, ...). Le comportement ou les lois d'état sont définis par la relation entre les variables internes et les forces thermodynamiques en présence. Les effets de la vitesse seront exprimés à travers les lois d'évolution qui déterminent l'accroissement des variables internes en fonction de l'état actuel du matériau. L'enjeu dans cette partie sera de définir les variables d'état, d'exprimer l'interaction des variables internes au sein des fonctions d'état pour en déduire l'expression des lois d'état et des lois d'évolution. On distinguera dans l'écriture, le comportement volumique et le comportement déviatorique.

2.1 Le potentiel thermodynamique

L'état thermodynamique sera représenté localement par l'énergie libre spécifique notée $\psi(\text{tr}[\varepsilon], e, z^{\text{tr}[\varepsilon]j}, z^{ej})$ et dépendante des variables d'états. C'est cette énergie qui est considérée comme potentiel thermodynamique. Son expression explicite est :

$$\rho\psi = \frac{1}{2} K_{\infty} (\text{tr}[\varepsilon])^2 + G_{\infty} (e: e) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_K} \frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_{\infty}^{\text{tr}[\varepsilon]j})^2}{K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} + \sum_{j=1}^{n_G} \frac{(z^{ej} - z_{\infty}^{ej}) : (z^{ej} - z_{\infty}^{ej})}{K^{ej}} \quad (4.3)$$

où K_{∞} et G_{∞} sont les modules de compressibilité et de cisaillement à l'équilibre, $K^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et K^{ej} sont des modules généralisés liés aux évolutions hors-équilibre des processus de relaxation.

Le terme $\frac{1}{2} K_{\infty} (\text{tr}[\varepsilon])^2 + G_{\infty} (\mathbf{e} : \mathbf{e})$ représente donc l'énergie du système à l'état relaxé, alors que le terme $\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n K \frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_{\infty}^{\text{tr}[\varepsilon]j})^2}{K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} + \sum_{j=1}^n G \frac{(z^{\text{ej}} - z_{\infty}^{\text{ej}}) : (z^{\text{ej}} - z_{\infty}^{\text{ej}})}{K^{\text{ej}}}$ représente l'énergie associée à l'écart de l'équilibre.

2.2 Lois d'évolution

La donnée du potentiel thermodynamique ne permet pas de décrire l'évolution des variables internes au cours d'une transformation. Cette évolution est définie par des lois complémentaires nommées lois d'évolution qui doivent respecter le second principe de la thermodynamique. Ces lois expriment que les variables internes duales sont les normales à la surface d'iso-potentiel ($\phi = \text{cte}$) dans l'espace des variables flux $\frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt}$ et $\frac{dz^{\text{ej}}}{dt}$, où ϕ est une fonction scalaire continue définissant la dissipation.

On postule l'existence du potentiel de dissipation $\phi \left(\frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt}, \frac{dz^{\text{ej}}}{dt} \right)$. Comme il s'agit d'un régime viscoélastique, ϕ résulte la superposition des ϕ_j potentiels dissipatifs associés aux j variables internes :

$$\phi = \sum_j \phi_j = \rho \sum_j A^{\text{tr}[\varepsilon]j} \frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt} + \rho \sum_j A^{\text{ej}} : \frac{dz^{\text{ej}}}{dt} \quad (4.4)$$

En pratique, on utilisera plutôt le potentiel de dissipation dual de ϕ , noté D^* et qui est positif, convexe, nulle à l'origine. La fonctionnelle D^* s'exprime sous la forme :

$$D^* = \frac{1}{2} \sum_j B^{\text{tr}[\varepsilon]j} (\rho A^{\text{tr}[\varepsilon]j})^2 + \frac{1}{2} \sum_j (\rho A^{\text{ej}}) : B^{\text{ej}} : (\rho A^{\text{ej}}) \quad (4.5)$$

où $B^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et B^{ej} sont respectivement des scalaires et des tenseurs d'ordre 4 tous réduits à des scalaires par soucis de simplification. En tant que scalaires, ils s'écrivent :

$$B^{\text{tr}[\varepsilon]j} = \frac{K^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{\tau^{\text{tr}[\varepsilon]j}} \quad (4.6)$$

$$B^{\text{ej}} = \frac{K^{\text{ej}}}{\tau^{\text{ej}}} \quad (4.7)$$

Puisque le potentiel D^* est dérivable, il satisfait la règle de normalité qui est une condition suffisante au respect du second principe de la thermodynamique. Cette règle impose que :

$$\frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt} = \frac{\partial D^*}{\partial (\rho A^{\text{tr}[\varepsilon]j})} \quad (4.8)$$

$$\frac{dz^{\text{ej}}}{dt} = \frac{\partial D^*}{\partial (\rho A^{\text{ej}})} \quad (4.9)$$

On en déduit les lois d'évolution $\frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt}$ et $\frac{dz^{\text{ej}}}{dt}$ exprimées précédemment :

$$\frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt} = \frac{\partial D^*}{\partial(\rho A^{\text{tr}[\varepsilon]j})} = -\frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_{\infty}^{\text{tr}[\varepsilon]j})}{\tau^{\text{tr}[\varepsilon]j}} \quad (4.10)$$

$$\frac{dz^{\text{ej}}}{dt} = \frac{\partial D^*}{\partial(\rho A^{\text{ej}})} = -\frac{(z^{\text{ej}} - z_{\infty}^{\text{ej}})}{\tau^{\text{ej}}} \quad (4.11)$$

Ainsi, la cinétique avec laquelle la microstructure va se réorganiser dépend de l'écart à l'équilibre de chaque variable interne. Cette évolution à un instant donné est directement liée à l'histoire intégrée du processus qui lui est associé.

2.3 Lois d'état

Les lois d'état mettent en équation les forces motrices ou variables duales ($\text{tr}[\sigma]$, s , $A^{\text{tr}[\varepsilon]j}$, A^{ej}) avec les dérivées du potentiel thermodynamique par rapport aux variables d'état ($\text{tr}[\varepsilon]$, e , $z^{\text{tr}[\varepsilon]j}$, z^{ej}). Les lois d'état sont alors données par les équations suivantes :

$$\text{tr}[\sigma] = \frac{\partial(\rho\psi)}{\partial(\text{tr}[\varepsilon])} = K_{\infty} \text{tr}[\varepsilon] - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n^K} \beta^{\text{tr}[\varepsilon]j} \frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_{\infty}^{\text{tr}[\varepsilon]j})}{K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} \quad (4.12)$$

$$s = \frac{\partial(\rho\psi)}{\partial e} = 2G_{\infty} e - 2 \sum_{j=1}^{n^G} \beta^{\text{ej}} \frac{(z^{\text{ej}} - z_{\infty}^{\text{ej}})}{G^{\text{ej}}} \quad (4.13)$$

$$\rho A^{\text{tr}[\varepsilon]j} = -\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial z^{\text{tr}[\varepsilon]j}} = -\frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_{\infty}^{\text{tr}[\varepsilon]j})}{K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} \quad (4.14)$$

$$\rho A^{\text{ej}} = -\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial z^{\text{ej}}} = -2 \frac{(z^{\text{ej}} - z_{\infty}^{\text{ej}})}{G^{\text{ej}}} \quad (4.15)$$

où σ est le tenseur des contraintes, s sa partie déviatorique. Les variables scalaires $A^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et tensorielles A^{ej} sont les variables duales respectivement associées aux variables internes $z^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et z^{ej} . Ces dernières jouent le rôle de forces internes qui pilotent le retour vers l'équilibre. Les deux parts volumique et déviatorique sont toutes les deux actives au cours d'un essai de traction. Leurs valeurs à l'équilibre s'expriment sont liées aux variables d'état observables. En effet, $z_{\infty}^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et z_{∞}^{ej} sont liées aux parties sphériques et déviatoriques du tenseur de déformation par les rigidités généralisées $\beta^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et β^{ej} . Les composantes du tenseur de contraintes deviennent :

$$\text{tr}[\sigma] = \left(K_{\infty} + \sum_{j=1}^{n^K} \frac{(\beta^{\text{tr}[\varepsilon]j})^2}{K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} \right) \text{tr}[\varepsilon] - \sum_{j=1}^{n^K} \frac{\beta^{\text{tr}[\varepsilon]j} z^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} \quad (4.16)$$

$$s = \left(G_{\infty} + \sum_{j=1}^{n^G} \frac{(\beta^{\text{ej}})^2}{G^{\text{ej}}} \right) e - 2 \sum_{j=1}^{n^G} \frac{\beta^{\text{ej}} z^{\text{ej}}}{G^{\text{ej}}} \quad (4.17)$$

Il est choisi les rigidités généralisées $\beta^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et β^{ej} respectivement égales aux raideurs du matériau $K^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et K^{ej} . Cette hypothèse conduit à une perte de généralité dans l'écriture. Cependant, cela simplifie les équations constitutives et réduit les paramètres à déterminer expérimentalement :

$$\text{tr}[\sigma] = K_0 \text{tr}[\varepsilon] - \sum_{j=1}^{n^K} z^{\text{tr}[\varepsilon]j} \quad (4.18)$$

$$s = G_0 e - 2 \sum_{j=1}^{n^K} z^{ej} \quad (4.19)$$

avec K_0 et G_0 , les modules de compressibilité et de cisaillement du polymère au cours d'une sollicitation très rapide.

$$K_0 = \left(K_\infty + \sum_{j=1}^{n^K} K^{\text{tr}[\varepsilon]j} \right) \quad (4.20)$$

$$G_0 = \left(G_\infty + \sum_{j=1}^{n^K} G^{ej} \right) \quad (4.21)$$

3 Non-linéarité de l'état relaxé

Sur la base des résultats expérimentaux, la non linéarité doit être introduite pour rendre compte de l'effet mémoire observée dans le comportement cyclique du PA6 à l'ambient. L'effet mémoire caractérise un état de pseudo-équilibre instable qui se manifeste lorsque la plupart des temps caractéristiques des processus sont dépassés au cours de l'observation. Les processus de relaxation deviennent alors très rapides par rapport au temps d'observation et le polymère est dans un état dit relaxé. C'est le cas après une longue période de recouvrance ou en observant la réponse stabilisée dans laquelle les seuls processus en jeu sont ceux dont les temps caractéristiques sont de l'ordre de grandeur de la période du cycle stabilisé.

Dans la base de données expérimentale ayant servi à la mise au point du modèle, l'expression de la non linéarité a été élaborée à travers l'état relaxé d'un PEHD qui a été soumis à des chargements cycliques avec différents rapports de charges. En effet, en imposant différents rapports de charges et en fixant la contrainte maximale, on obtient différentes boucles stabilisées caractérisant l'état relaxé. La non linéarité s'exprime dans le module qui lie la contrainte σ (traction, cisaillement, équivalente) de ces boucles à la déformation correspondante ε via une loi exponentielle :

$$\sigma = \left(P_1 - P_2 (2 - e^{P_3 \varepsilon}) \right) \varepsilon \quad (4.22)$$

où P_1 est un module élastique qui a le sens du module vitreux, P_2 est la différence entre le module vitreux et le module relaxé.

On obtient par exemple les boucles stabilisées de la figure pour un chargement sur le PEHD équivalent à $\sigma_{\text{eqmax}} = 17\text{MPa}$ et une vitesse de sollicitation égale à $\dot{\sigma} = 1.7\text{MPa/s}$.

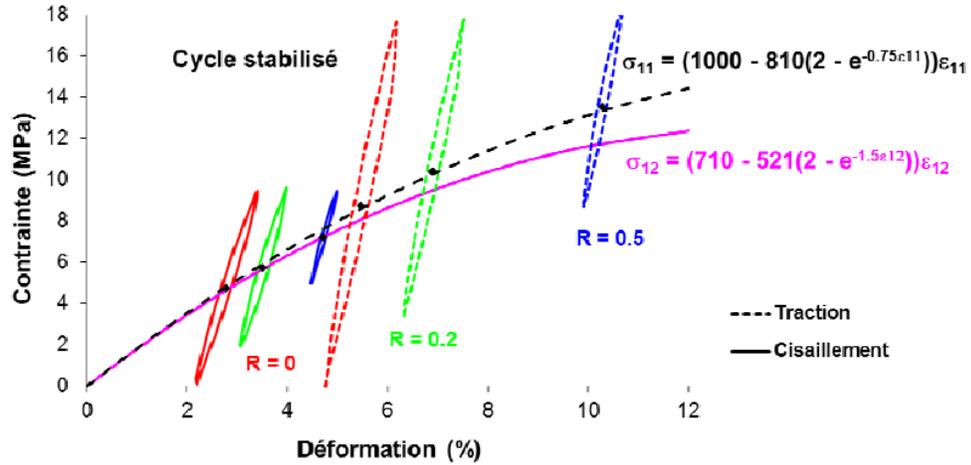


Figure 4- 1 Forme de la relation $\sigma - \varepsilon$ stabilisée dans le PEHD ($\sigma_{eqmax} = 17MPa$, $\dot{\sigma} = 1.7MPa/s$) (Nguyen, 2013)

Fort de ce constat, la forme exponentielle de la non linéarité (associée à la cinétique d'évolution du cycle stabilisé) est introduite dans les expressions des variables internes à l'équilibre $z_{\infty}^{tr[\varepsilon]j}$ et z_{∞}^{ej} ou de manière équivalente dans les expressions des raideurs $K^{tr[\varepsilon]j}$ et K^{ej} à l'état relaxé. Ce qui donne :

$$K^{tr[\varepsilon]j} = p_j^K K_R \left(2 - e^{-A_V tr[\varepsilon^{relaxé}]} \right) \quad (4.23)$$

$$K^{ej} = p_j^G G_R \left(2 - e^{-A_D \varepsilon_{eq}^{relaxé}} \right) \quad (4.24)$$

où p_j^K et p_j^G sont des scalaires réels définis tels que : $\sum_j p_j^K = 1$ et $\sum_j p_j^G = 1$, tandis que K_R et G_R sont respectivement les modules de relaxation en compressibilité et en cisaillement, A_V et A_D les paramètres définissant l'état relaxé non linéaire des comportements volumique et déviatorique, $\varepsilon_{eq}^{relaxé}$ la déformation équivalente à l'état relaxé. $\varepsilon_{eq}^{relaxé}$ est définie par :

$$\varepsilon_{eq}^{relaxé} = \sqrt{\frac{2}{3}} (\varepsilon^{relaxé}) \quad (4.25)$$

où $\varepsilon^{relaxé}$ est la partie déviatorique du tenseur de déformation relaxée $\varepsilon^{relaxé}$.

Au cours des essais sur le PA6, $\varepsilon^{relaxé}$ n'était pas accessible car la fenêtre d'observation était trop petite pour balayer les temps caractéristiques des processus internes actifs prépondérants. Cet impasse a conduit à l'hypothèse de faire dépendre $\varepsilon^{relaxé}$ au temps d'observation actuel t ou restant. Cela se traduit formellement par l'existence de deux paramètres A_{1V} et A_{2V} qu'on associe à une fonction réelle du temps H , et deux autres paramètres A_{1D} et A_{2D} qu'on associe à une fonction réelle du temps J telles que :

$$tr[\varepsilon^{relaxé}] = H_{(A_{1V}, A_{2V})}(t) \quad (4.26)$$

$$\varepsilon^{relaxé} = G_{(A_{1D}, A_{2D})}(t) \quad (4.27)$$

$H_{(A_{1V},A_{2V})}$ et $G_{(A_{1D},A_{2D})}$ sont des fonctions paramétriques du temps qu'on peut introduire dans l'expression des raideurs volumique et déviatorique à l'état relaxé pour décrire le comportement non linéaire :

$$K^{tr[\epsilon]j} = p_j^K K_R \left(2 - e^{-A_{3V} [H_{(A_{1V},A_{2V})}(t)]} \right) = p_j^K K_R P_{(A_{1V},A_{2V},A_{3V})}(t) \quad (4.28)$$

$$G^{ej} = p_j^G G_R \left(2 - e^{-A_{3D} [H_{(A_{1D},A_{2D})}(t)]_{eq}} \right) = p_j^G G_R Q_{(A_{1D},A_{2D},A_{3D})}(t) \quad (4.29)$$

Les équations (4.28) et (4.29) donnent :

$$K_0 = K_\infty + K_R P_{(A_{1V},A_{2V},A_{3V})}(t) \quad (4.30)$$

$$G_0 = G_\infty + G_R Q_{(A_{1D},A_{2D},A_{3D})}(t) \quad (4.31)$$

Les modules de relaxation K_R et G_R désignent les différences entre les modules vitreux (K_0, G_0) et les modules relaxés (K_∞, G_∞) déterminés expérimentalement. Tout l'enjeu de la définition de la non linéarité réside dans le choix des fonctions exponentielles $P_{(A_{1V},A_{2V},A_{3V})}$ et $Q_{(A_{1D},A_{2D},A_{3D})}$ qui conduisent à des prédictions numériques compatibles avec l'expérience. Il faut garder à l'esprit que dans le chapitre suivant, deux expressions de P et de Q seront utilisées. La première expression est donnée par :

$$P_{(A_{1V},A_{2V},A_{3V})}(t) = A_{1V} \cdot \left(1 - e^{-\frac{1}{A_{2V}}} \right) + A_{3V} \quad (4.32)$$

$$Q_{(A_{1V},A_{2V},A_{3V})}(t) = A_{1D} \cdot \left(1 - e^{-\frac{1}{A_{2D}}} \right) + A_{3D} \quad (4.33)$$

La seconde expression est formulée pour ralentir les cinétiques des déformations dans le modèle. On verra que peut améliorer la description de l'état relaxé. Elle est définie par :

$$P_{(A_{1V},A_{2V},A_{3V})}(t) = \left(1 - A_{1V} \cdot e^{-\frac{1}{A_{2V}}} \right) \cdot A_{3V} \quad (4.34)$$

$$Q_{(A_{1V},A_{2V},A_{3V})}(t) = \left(1 - A_{1D} \cdot e^{-\frac{1}{A_{2D}}} \right) \cdot A_{3D} \quad (4.35)$$

4 Spectre de relaxation

Grace aux essais de recouvrance volumique sur les polymères vitreux, [Kovacs, 1958] met en évidence le nombre élevé de mécanismes élémentaires qui s'activent lors de la relaxation structurale. Ce constat est confirmé par d'autres expériences [Struik, 1978]. Ce qui montre la nécessité de prendre en compte dans la modélisation du comportement plusieurs processus de relaxation représentant chacun un ensemble de mécanismes physiques. L'influence p_j des mécanismes élémentaires actifs dans un processus donné j lorsqu'il s'écarte de l'équilibre, dépend du temps τ_j que ce processus doit mettre pour se relaxer. La suite $(p_j)_j$ constitue une distribution discrète ou continue appelée spectre de

relaxation. Le spectre de temps de relaxation est paramétré par le temps du processus le plus long, $\tau_{\max}^{K,G}$ et s'étend sur un certain nombre de décades $N^{K,G}$.

Dans la littérature, il n'y a pas d'expression particulière du spectre de relaxation. Les auteurs ont proposé différentes distributions selon l'étude ([[Chan and al, 2006](#)]; [[Gamopilas and McCuiston, 2012](#)]; [[Gigliotti and al, 2011](#)]; [[Marklund and al, 2008](#)]). Dans le laboratoire, [[Nguyen, 2013](#)] fait le choix d'une distribution continue de paramètres de poids proche de celle du module de conservation E' reconstruit à partir du principe de superposition temps-température appliqué par exemple à des expériences d'analyse mécanique dynamique. L'expression de p_j est donnée par l'équation :

$$p_j^{K,G} = \frac{p(\tau_j^{\text{tr}\varepsilon_j, \varepsilon_j})}{\sum_{j=1}^n p(\tau_j^{\text{tr}\varepsilon_j, \varepsilon_j})} \left(1 - \frac{a^{K,G}}{100}\right) + \frac{a^{K,G}}{100} \quad (4.36)$$

où a^K et a^G sont les paramètres pilotant l'amplitude et la durée de la transition vitreuse, p est la loi qui répartit le poids des mécanismes élémentaires associés du processus j dans la réponse sur la durée de la relaxation structurale. Cette distribution du poids joué par les processus en association avec leurs temps caractéristiques constitue le socle de la modélisation. Suivant la manière dont répondent les mécanismes élémentaires, cette loi doit être adaptée. Plusieurs lois ont été testées pour rendre compte du comportement. Comme expression initiale de la distribution des poids de relaxation p , on considère :

$$p(\tau_j^{\text{tr}\varepsilon_j, \varepsilon_j}) = \frac{1}{c^{K,G} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\tau_j^{\text{tr}\varepsilon_j, \varepsilon_j} - \mu^{K,G})^2}{2(c^{K,G})^2}} \quad (4.37)$$

où μ^K et μ^G sont les paramètres pilotant la cinétique de la transition vitreuse, c^K et c^G sont les paramètres pilotant la position de la transition vitreuse.

5 Couplage thermo-viscoélastique

La construction du modèle isotherme a été réalisé dans le cadre thermomécanique en mettant en évidence sur une éprouvette de PEHD sollicité cycliquement (signal sinusoïdal) à 1Hz entre 0 et 22.5 MPa à l'ambient, une forte thermo-dépendance des caractéristiques du matériau aux sources de chaleur interne qui se traduit par une élévation de la température moyenne d'environ 1.3 à 1.6°.

Pour mettre en place les couplages forts avec la thermique, il faut généraliser le modèle en ajoutant un terme d'énergie d'origine thermique dans le potentiel thermodynamique et en complétant l'écriture des lois d'évolution des variables internes avec les facteurs de glissement issus de l'équivalence temps-température pour ramener toute modification de température à la distribution des poids des processus de relaxation p_j (c'est-à-dire des raideurs $K^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et $G^{\varepsilon j}$).

5.1 Potentiel thermodynamique

Dans le cadre de la construction d'une loi couplée avec la température, un nouveau potentiel thermodynamique $\psi(\text{tr}[\varepsilon], e, z^{\text{tr}[\varepsilon]j}, z^{\text{ej}}, T)$ est défini par :

$$\rho\psi = \frac{1}{2}K_\infty(\text{tr}[\varepsilon])^2 + G_\infty(e:e) + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n^K} \frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_\infty^{\text{tr}[\varepsilon]j})^2}{K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} + \sum_{j=1}^{n^G} \frac{(z^{\text{ej}} - z_\infty^{\text{ej}})(z^{\text{ej}} - z_\infty^{\text{ej}})}{K^{\text{ej}}} - K_\infty \text{tr}[\varepsilon] \alpha_T(T)(T - T_0) - \frac{1}{2} \frac{\rho C_P(T)}{T_0} (T - T_0)^2 \quad (4.38)$$

où C_P est la capacité calorifique, α_T le coefficient de dilatation thermique volumique, T et T_0 les températures actuelle et initiale, ρ la densité du matériau supposée constante sur la gamme de température vues, $-K_\infty \text{tr}[\varepsilon] \alpha_T(T)(T - T_0) - \frac{1}{2} \frac{\rho C_P(T)}{T_0} (T - T_0)^2$ représente l'énergie d'origine thermique.

5.2 Variation locale d'entropie

L'entropie spécifique s_e est définie à partir du potentiel par :

$$\rho s_e = -\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial T} = K_\infty \text{tr}[\varepsilon] \alpha_T(T) + \frac{\rho C_P(T)}{T_0} (T - T_0) \quad (4.39)$$

La variation locale de l'entropie peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$T ds_e = du - \frac{1}{\rho} \text{tr}[\sigma] d(\text{tr}[\varepsilon]) - \frac{1}{\rho} s : de + \sum_j^{n^K} A^{\text{tr}[\varepsilon]j} dz^{\text{tr}[\varepsilon]j} + \sum_j^{n^G} A^{\text{ej}} dz^{\text{ej}} \quad (4.40)$$

où u est l'énergie interne spécifique.

En combinant le 1^{er} principe, le théorème de l'énergie cinétique et la définition de l'énergie totale, on obtient l'équation locale de conservation de l'énergie :

$$\rho \frac{du}{dt} = D : \sigma - \text{div} J_q + r \quad (4.41)$$

où D est le tenseur taux de déformation, r est le taux de chaleur volumique fourni de l'extérieur, J_q le flux de chaleur défini par :

$$J_q = k[-\text{grad}T] \quad (4.42)$$

On déduit des relations (4.40) et (4.41), l'expression de la variation d'entropie :

$$\rho T \frac{ds_e}{dt} = -\text{div} J_q + r + \rho \sum_j^{n^K} A^{\text{tr}[\varepsilon]j} \frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt} + \rho \sum_j^{n^G} A^{\text{ej}} \frac{dz^{\text{ej}}}{dt} \quad (4.43)$$

5.3 Lois d'évolution

Les lois complémentaires d'évolution sont déduites de deux potentiels D_1^* et D_2^* définis par :

$$D_1^* = \frac{1}{2} \sum_j B^{\text{tr}[\varepsilon]j} (\rho A^{\text{tr}[\varepsilon]j})^2 + \frac{1}{2} \sum_j (\rho A^{ej}) : B^{ej} : (\rho A^{ej}) \quad (4.44)$$

$$D_2^* = \frac{1}{2} [-\text{grad}T]k[-\text{grad}T] \quad (4.45)$$

où k est le coefficient de conductivité isotrope déterminant le flux de chaleur J_q sous la forme :

$$J_q = k[-\text{grad}T] \quad (4.46)$$

A la température T_1 (supérieure à la température de référence T_0), la chaleur apportée par conduction fait croître la température qui est l'expression de l'agitation des atomes et favorise les sauts moléculaires. Les fluctuations d'énergie potentielle générées par ces sauts diminuent les temps caractéristiques des processus de relaxation. Du point de vue de la modélisation, cela revient à multiplier les temps caractéristiques de relaxation par un facteur de glissement sur l'échelle des temps a_{T_1/T_0} inférieur à 1. A l'opposé, une diminution de la température à T_2 (inférieure à T_0) reviendrait à diviser les temps caractéristiques par un facteur de glissement a_{T_2/T_0} . Si on note a_T le facteur de glissement qui permet le passage de la température la plus élevée vers les températures inférieures T , il est possible de freiner la relaxation en divisant les paramètres $B^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ et B^{ej} par a_T . Alors les vitesses des processus de relaxation s'expriment comme suit :

$$\frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt} = - \frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_\infty^{\text{tr}[\varepsilon]j})}{a_T \tau^{\text{tr}[\varepsilon]j}} \quad (4.47)$$

$$\frac{dz^{ej}}{dt} = - \frac{(z^{ej} - z_\infty^{ej})}{a_T \tau^{ej}} \quad (4.48)$$

5.4 Equation de la chaleur

En reprenant l'expression de l'entropie spécifique $\rho s_e = -\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial T}$, on peut exprimer sa variation sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{ds_e}{dt} = & - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial T^2} \right) \frac{dT}{dt} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \text{tr}[\varepsilon] \partial T} \right) \frac{d\text{tr}[\varepsilon]}{dt} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial e \partial T} \right) : \frac{de}{dt} - \sum_j^{\text{N}^K} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^{\text{tr}[\varepsilon]j} \partial T} \right) \frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt} - \\ & \sum_j^{\text{N}^K} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^{ej} \partial T} \right) \frac{dz^{ej}}{dt} \end{aligned} \quad (4.49)$$

Les équations (4.43) et (4.49) permettent alors de déduire l'équation de la chaleur :

$$\begin{aligned} \rho C_p \frac{dT}{dt} = & -\text{div}J_q + r + T \frac{\partial \text{tr}[\sigma]}{\partial T} \frac{\partial \text{tr}[\varepsilon]}{\partial t} + \sum_j^{\text{N}^K} \left[\rho A^{\text{tr}[\varepsilon]j} - T \frac{\partial(\rho A^{\text{tr}[\varepsilon]j})}{\partial T} \right] \frac{dz^{\text{tr}[\varepsilon]j}}{dt} + \sum_j^{\text{N}^G} \left[\rho A^{ej} - \right. \\ & \left. T \frac{\partial(\rho A^{ej})}{\partial T} \right] \frac{dz^{ej}}{dt} \end{aligned} \quad (4.50)$$

En tenant compte des équations (4.41), (4.47), (4.48) et (4.49), l'équation de la chaleur devient :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} + \text{div}J_q - r = -TK_\infty \alpha_T(T) \frac{d\text{tr}[\varepsilon]}{dt} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_K} \frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_\infty^{\text{tr}[\varepsilon]j})^2}{a_T \tau^{\text{tr}[\varepsilon]j} K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} + \sum_{j=1}^{n_G} \frac{(z^{ej} - z_\infty^{ej}) \cdot (z^{ej} - z_\infty^{ej})}{a_T \tau^{ej} K^{ej}} \quad (4.51)$$

Le terme $\frac{dq_\theta}{dt} = \rho C_p \frac{dT}{dt}$ est la quantité de chaleur emmagasinée par le matériau, le terme $-\frac{dq_{ech}}{dt} = \text{div}J_q - r$ est la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur, le terme de droite $-\frac{dw_s}{dt}$ est la quantité de chaleur. Elle comprend deux parties : le couplage thermoélastique $\frac{dw_{cte}}{dt} = -TK_\infty \alpha_T(T) \frac{d\text{tr}[\varepsilon]}{dt}$ et la source $\frac{dw_d}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_K} \frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_\infty^{\text{tr}[\varepsilon]j})^2}{a_T \tau^{\text{tr}[\varepsilon]j} K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} + \sum_{j=1}^{n_G} \frac{(z^{ej} - z_\infty^{ej}) \cdot (z^{ej} - z_\infty^{ej})}{a_T \tau^{ej} K^{ej}}$.

Dans la partie expérimentale de cette thèse, les vitesses de sollicitations atteignent 10 MPa/s uniquement pendant les rampes de chargement et de déchargement. Ces rampes représentent à peu près de 0.3% de la durée d'un cycle normal représentatif. Le temps restant est affecté au fluage et à la recouvrance sous chargement constant. Durant ces 0.3%, la température du gaz en compression passe de 20°C à près de 85°C sans que l'on ne sache si les mécanismes de dissipation visqueuse génèrent localement un autoéchauffement suffisamment important pour participer à l'élévation de température principalement due à la chaleur apportée par le gaz. A des fins de simplification, on fait le choix de ne pas tenir compte de cet autoéchauffement, mais simplement de l'influence de la température sur les propriétés matériaux. Cette hypothèse élimine le terme $\frac{dw_d}{dt}$ et la source r dans l'équation de la chaleur (4.46) qui s'écrit finalement :

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} + \text{div}J_q = -TK_\infty \alpha_T(T) \frac{d\text{tr}[\varepsilon]}{dt} \quad (4.52)$$

En d'autres termes, le comportement pourra évoluer en cas de transferts thermiques mais il n'y aura aucun apport généré par des mécanismes dissipatifs au sein de la matière.

5.5 Lois d'état

Le nouveau potentiel comporte des termes additionnels faisant intervenir la température comme variable d'état. Ce qui fait apparaître (à travers la dilatation thermique $\alpha_T(T)$) l'effet de la température dans la composante volumique du tenseur des contraintes :

$$\text{tr}[\sigma] = \frac{\partial(\rho\Psi)}{\partial(\text{tr}[\varepsilon])} = K_0 \text{tr}[\varepsilon] - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_K} z^{\text{tr}[\varepsilon]j} \quad (4.53)$$

$$s = \frac{\partial(\rho\Psi)}{\partial e} = 2G_0 e - 2 \sum_{j=1}^{n_G} z^{ej} \quad (4.54)$$

Par rapport au comportement isotherme, le polymère va se dilater sous l'effet de la chaleur transportée par conduction. Les forces thermodynamiques associées aux flux des variables internes ne changent pas :

$$\rho A^{\text{tr}[\varepsilon]j} = -\frac{\partial(\rho\Psi)}{\partial z^{\text{tr}[\varepsilon]j}} = -\frac{(z^{\text{tr}[\varepsilon]j} - z_{\infty}^{\text{tr}[\varepsilon]j})}{K^{\text{tr}[\varepsilon]j}} \quad (4.55)$$

$$\rho A^{\text{ej}} = -\frac{\partial(\rho\Psi)}{\partial z^{\text{ej}}} = -2\frac{(z^{\text{ej}} - z_{\infty}^{\text{ej}})}{G^{\text{ej}}} \quad (4.56)$$

6 Conclusions

Ce chapitre a permis de présenter de manière plus détaillée le modèle qui va être utilisé dans la suite pour simuler le comportement des liners de réservoirs composites dans leurs gammes de température et de contrainte. Ce modèle s'appuie sur la thermodynamique des processus irréversibles et sur la phénoménologie du modèle viscoélastique de Maxwell. L'analyse de l'expérience suggère l'existence d'un état de pseudo-équilibre source de non linéarité qu'on associe aux modules de relaxation. Le modèle offre également la possibilité de partitionner l'ensemble des mécanismes élémentaires en processus de relaxation affectés de poids d'influence.

Afin de contenir le nombre de paramètres, la distribution des poids est définie par une fonction dont l'expression doit contenir si possible un certain sens de la physique des phénomènes. La définition de la non linéarité du modèle et le choix de la distribution des poids seront des enjeux importants de l'identification des paramètres. L'influence de la température est introduite par la définition d'un potentiel dépendant de la température. Les faibles vitesses de sollicitation et l'absence de données sur les sources de chaleur amènent à négliger les effets de l'autoéchauffement sur la dissipation visqueuse et finalement, l'action de la température s'exprime dans le modèle à travers la dilation thermique proportionnelle à la chaleur extérieure reçue par les mécanismes de conduction thermique. Avant d'aborder le chapitre sur l'identification, on récapitule ci-après l'ensemble des paramètres du modèle.

Les paramètres intervenant dans le comportement isotherme sont :

- les modules vitreux en compressibilité et en cisaillement : K_0, G_0 ,
- les modules de relaxation en compressibilité et en cisaillement : K_R, G_R ,
- les nombres de processus de relaxation : $n^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}$ (i.e. $n^{\text{tr}[\varepsilon]j}$ pour la partie sphérique et n^{ej} pour la partie déviatorique),
- les nombres de décades de temps occupés par la durée de la relaxation : $N^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}$,
- les temps caractéristiques les plus longs : $\tau_{\text{max}}^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}$ (mise en charge), $\tau_{\text{max}}^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}$ (décharge),
- les paramètres de la non-linéarité de l'état relaxé : $A_{1V}, A_{2V}, A_{2D}, A_{1D}, A_{2D}, A_{3D}$,
- les paramètres de la loi probabiliste de distribution des poids des processus de relaxation : $\mu_{\text{Norm}}^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}, c_{\text{Norm}}^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}, \mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}, c_{\text{Log-Norm}}^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}$,
- les facteurs de décalage temporels : $a^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}$ ou bien (C_1, C_2) si les $a^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}$ suivent une loi WLF, ou bien $(a_0^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}, a_1^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}, a_2^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}, a_3^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}})$ si les $a^{\text{tr}[\varepsilon]j, \text{ej}}$ suivent une loi polynomiale de degré 3

Les paramètres intervenants dans la réponse thermo-viscoélastique sont :

- La densité : ρ
- La capacité calorifique : $C_p(T)$
- Le coefficient de dilatation thermique volumique : $\alpha_T(T)$
- Le coefficient de conductivité isotrope : $\lambda(T)$
- Le coefficient de convection thermique pour les parois de l'éprouvette : $h(T)$ qui dépends du problème

Liste des figures

Figure 4- 1 Forme de la relation $\sigma - \varepsilon$ stabilisée dans le PEHD 131

CHAPITRE 5

Identification des paramètres du modèle

Chapitre 5 : Identification des parametres du modele	146
1 PARAMETRES A DETERMINER.....	146
2 PROCEDURE D'IDENTIFICATION	147
2.1 Comportement élastique.....	147
2.2 Comportement viscoélastique.....	149
2.3 Comportement non-linéaire	151
3 APPROCHE NUMERIQUE COMPLEMENTAIRE	151
3.1 Enjeu d'une approche numérique	152
3.2 Construction d'un programme de recalage éléments-finis	152
3.2.1 Protocole expérimental utilisé.....	154
3.2.2 Choix d'un algorithme de minimisation	155
3.2.2.1 Méthodes directes.....	155
3.2.2.2 Méthodes de descente	157
3.2.2.3 Minimisation sous contrainte	158
3.3 Test de convergence avec la loi de comportement	159
3.4 Résultats	160
4 CONCLUSIONS.....	163
Liste des figures	164
Liste des tableaux.....	166

CHAPITRE 5 : IDENTIFICATION DES PARAMETRES DU MODELE

De nombreux phénomènes sur l'échelle des temps caractéristiques doivent pouvoir être traduits par la loi de comportement du chapitre précédent. Après l'écriture des équations constitutives qui préfigurent la forme des champs mécaniques, vient l'identification des paramètres. Cette dernière phase vise à ajuster au mieux la forme des réponses thermomécaniques via les valeurs prises par les différents paramètres. Il va de soi que des paramètres bien déterminés augmentent la capacité du modèle à prédire au mieux le comportement réel. Dans le cas traité ici, les valeurs de certains paramètres sont faciles à trouver, mais pour d'autres, plusieurs choix sont possibles compte tenu des informations déjà disponibles. La question de l'unicité des valeurs de ces paramètres et de leur méthode d'identification se pose alors. On peut citer par exemple, les paramètres introduits dans la modélisation pour capter à la fois les échelles de temps de relaxation courts et longs.

On recense au total 39 paramètres à renseigner dans le modèle thermo-viscoélastique pour décrire les composantes volumiques et déviatoriques du comportement. Les paramètres de ces composantes sont repérables à l'aide des exposants $tr\epsilon_j$ et e_j déjà employés dans la modélisation. Puisque 5 paramètres sont fournis par des études précédentes, l'identification portera en réalité sur les 34 paramètres du comportement isotherme (17 pour la partie sphérique, 17 pour la partie déviatorique). 20 parmi ces 34 paramètres seront identifiés assez facilement à partir des essais de DMA et traction uniaxiale. Les 14 autres seront identifiés à l'aide d'un programme numérique développé pendant la thèse.

Ce chapitre présente toute la démarche d'identification développée pour déterminer à *faible coût* et en trois étapes, les valeurs des paramètres du modèle. La première étape est consacrée au rappel de l'ensemble des 34 paramètres à identifier. La procédure d'identification manuelle des 20 paramètres les plus triviaux est présentée dans la deuxième étape. Dans la dernière étape, on expose l'approche numérique complémentaire d'identification développée pour les 14 paramètres non triviaux.

1 Paramètres à déterminer

Le modèle thermo-viscoélastique possède 39 paramètres (34 pour la partie isotherme, 5 pour le couplage avec la température). Cinq paramètres thermophysiques sont fournis par l'industriel et leur détermination ne constitue pas un enjeu dans ce travail. A titre d'information, on rappelle leurs valeurs dans le tableau.

Expansion thermique α_T ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Densité ρ (Kg.m^{-3})	Capacité calorifique C_p ($\text{JKg}^{-1}.^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Coefficient de convection h ($\text{W.m}^{-2}.^{\circ}\text{C}^{-1}$)
8.5×10^{-5}	1440	1200 à 2700	0.25 à 0.3	10 à 600

Tableau 5- 1 Paramètres thermophysiques

Parmi les 34 paramètres isothermes (17 pour la partie sphérique, 17 pour la partie déviatorique), on distingue :

- les modules vitreux de compressibilité et de cisaillement : K_0, G_0
- les modules de relaxation de compressibilité et de cisaillement : K_R, G_R
- les nombres de processus de relaxation : $n^{tr\epsilon_j, e_j}$

- les nombres de décades de temps occupés par la durée de la relaxation : $N^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$
- les temps caractéristiques les plus longs : $\tau_{\text{max}}^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$ (loading), $\tau_{\text{max}}^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$ (unloading)
- les facteurs de décalage temporels : $a^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$ ou bien (C_1, C_2) si les $a^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$ suivent une loi WLF, ou bien $(a_0^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}, a_1^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}, a_2^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}, a_3^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j})$ si les $a^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$ suivent une loi polynomiale de degré 3
- la non-linéarité de l'état relaxé : $A_{1V}, A_{2V}, A_{3V}, A_{1D}, A_{2D}, A_{3D}$
- la loi de distribution des poids des processus de relaxation : $\mu_{\text{Norm}}^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}, C_{\text{Norm}}^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}, \mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}, C_{\text{Log-Norm}}^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$

2 Procédure d'identification

La modélisation du comportement du liner a permis de décrire le matériau comme un système d'équations paramétriques qui met en relation les données (température, géométrie, chargement mécanique, conditions initiales et aux limites) du problème avec sa réponse (tenseurs des contraintes et des déformations). Parmi les 34 paramètres, 4 modules déterminent les comportements élastiques à l'état vitreux et relaxé. Les paramètres qui caractérisent la courbe maîtresse expérimentale du comportement viscoélastique, peuvent être facilement estimés à partir d'un essai de DMA. La courbe maîtresse construite sur le principe d'équivalence temps-température, balaie un spectre de temps caractéristiques défini sur la durée du phénomène de relaxation. Parmi les 34 paramètres, 24 seront nécessaires pour caractériser la courbe maîtresse. Parmi ces 24 paramètres du comportement viscoélastique, 16 sont déterminés par lecture directe des courbes maîtresses et 8 moins triviaux sont estimés. Mis à part les paramètres de l'élasticité et de la viscoélasticité, il restera 6 paramètres à déterminer pour traduire les effets de la non linéarité de l'état relaxé.

2.1 Comportement élastique

Le comportement élastique est déterminé par les modules élastiques qui traduisent la variation de volume dans le domaine linéaire sous l'effet d'une contrainte. La **Figure 3- 13** décrit le comportement monotone dans la direction de la sollicitation ($\dot{\epsilon} = 10^{-3}\text{s}^{-1}$) à chaque température. Les **Figures 3- 15, 3- 16 et 3- 17** décrivent le comportement cyclique à différentes températures et à différentes vitesses de sollicitation dans les sens parallèle et perpendiculaire de la sollicitation ($\dot{\epsilon} \sim 4 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ sur la première seconde en imposant $\dot{\sigma} = 10 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$). Le début des courbes de traction à -40°C et à $+85^\circ\text{C}$ peuvent-elles suffire pour l'identification des valeurs des modules élastiques ? Sur les figures suivantes, on montre en considérant différentes fréquences (0.1Hz ou bien $2 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$, à 1Hz ou bien $2 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$, 10Hz ou bien $2 \times 10^{-1}\text{s}^{-1}$) que les effets de la fréquence continuent d'être légèrement actifs à -40°C et à 85°C . En toute rigueur donc, la mise en évidence du comportement élastique nécessite d'élargir la fenêtre d'observation au risque de sous-estimer le module élastique à l'état vitreux et de surestimer le module élastique à l'état relaxé. Cependant, une plus large fenêtre expérimentale nécessite d'une part des essais plus complexes à dimensionner et d'autre part d'augmenter le nombre de processus de relaxation (et par conséquent le temps de calcul) par décade de temps pour une approximation correcte de la dissipation visqueuse. Pour remédier à cela sans négliger la viscosité dissipée avant -40°C et après 85°C , on fait l'hypothèse d'un comportement élastique à -40°C

(légèrement plus souple) et à 85°C (légèrement plus raide) avec une dissipation active uniquement entre -40°C et 85°C.

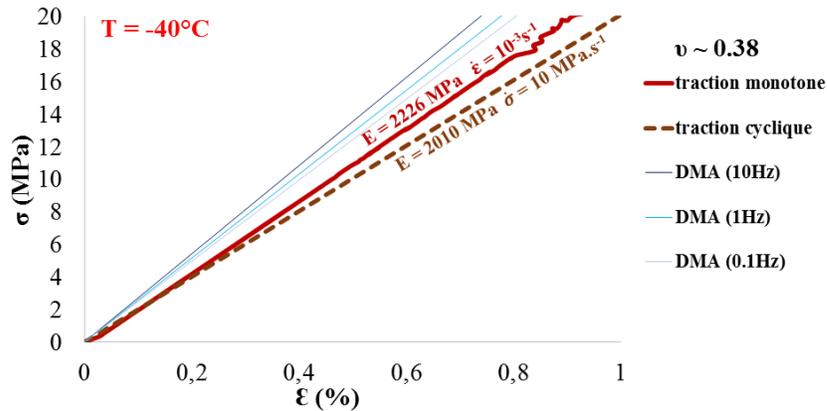


Figure 5- 1 Début des courbes de traction (cyclique et monotone) et de DMA à -40°C

Sur la figure, on reporte les débuts des courbes de traction monotone et cyclique à -40°C réalisées à $\dot{\sigma} = 10 \text{ MPa.s}^{-1}$.

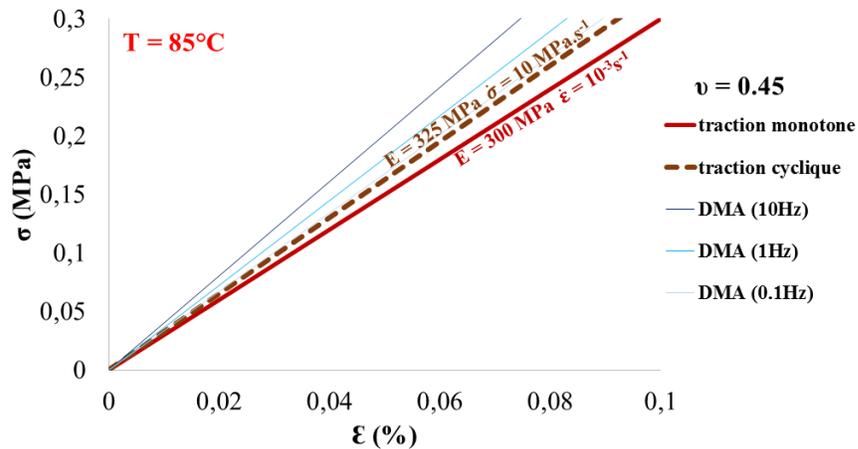


Figure 5- 2 Début des courbes de traction (cyclique et monotone) et de DMA à -85°C

De même sur la figure, on reporte les débuts des courbes de traction monotone et cyclique à 85°C respectivement réalisées à $\dot{\epsilon} = 10 \text{ MPa.s}^{-1}$ et à $\dot{\sigma} = 10 \text{ MPa.s}^{-1}$. Pour le calcul des modules vitreux (K_0 et G_0) et de relaxation (K_R et G_R), on considère d'une part le module de l'essai cyclique de la **Figure 5- 2** $E_R = 325 \text{ MPa}$ (l'indice "R" comme "Relaxé") avec $\nu_R = 0.45$, et d'autre part on considère le module de l'essai cyclique de la **Figure 5- 1** $E_{NR} = 2010 \text{ MPa}$ (l'indice "NR" comme "Non Relaxé ou Vitreux") avec $\nu_{NR} = 0.38$.

Dès lors, les calculs des modules de compressibilité vitreux K_0 et de relaxation K_R s'effectuent grâce aux formules suivantes :

$$K_0 = \frac{E_{NR}}{(1-2\nu_{NR})} \quad K_R = K_0 - \frac{E_R}{(1-2\nu_R)}$$

Quant aux modules de cisaillement vitreux G_0 et de relaxation G_R , on les obtient par les formules suivantes :

$$G_0 = \frac{E_{NR}}{2(1+\nu_{NR})} \quad G_R = G_0 - \frac{E_R}{2(1+\nu_R)}$$

On récapitule dans le tableau ci-dessous les valeurs des différents modules élastiques.

K_0 (MPa)	G_0 (MPa)	K_R (MPa)	G_R (MPa)
8375	728	5955	645

Tableau 5- 2 Modules élastiques

2.2 Comportement viscoélastique

D'après les conclusions du chapitre 2, le liner qui est semi-cristallin « travaille » entre $T_g -90^\circ\text{C}$ et en dessous de sa température de fusion et entre $1 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ et $10 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans ce domaine, le caractère viscoélastique des polymères semi-cristallins se maintient et les mêmes mécanismes moléculaires sont activés tout au long de la relaxation, en d'autres termes, le même nombre de sauts moléculaires peut être atteint pour des couples (températures, temps ou vitesse) différents. Le passage d'un couple à l'autre peut s'effectuer en élargissant ou en contractant l'échelle de temps par rapport à la fenêtre d'observation. C'est le principe d'équivalence temps-température introduit en 2.2.1. Ce principe permet d'unifier dans 3 courbes principales la dépendance du module à la vitesse entre -40°C et 85°C . L'unification a lieu dans un premier temps, sur la base des réponses balayées en vitesse (ou en fréquence) à plusieurs températures intermédiaires de part et d'autre d'une température de référence T_f . Elle se fait dans un second temps, à l'aide de décalages temporels des réponses balayées précédentes. Les trois courbes principales qui définissent la dépendance du module à la température et à la vitesse sont appelées "courbes maîtresses". Elles donnent respectivement l'évolution des grandeurs suivantes en fonction du temps ou de la température : E' le module de conservation, E'' le module de perte et le déphasage entre la sollicitation et la réponse δ . Le modèle développé dans le chapitre précédent s'appuie sur la chute du module de conservation représentée par la courbe maîtresse de ce dernier pour décrire la répartition des processus de relaxation. Cette description s'effectue en renseignant 16 paramètres (8 volumiques et 8 déviatoriques). Et comme il n'est pas possible d'isoler de manière simple les réponses volumiques et déviatoriques dans l'expérience, les parts volumiques et déviatoriques seront confondues ici. Il ne restera plus que $\frac{16}{2} = 8$ paramètres à identifier pour caractériser la courbe maîtresse. Il s'agit des paramètres suivants :

- les nombres de processus de relaxation : $n^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$
- les nombres de décades de temps occupés par la durée de la relaxation : $N^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$
- les temps caractéristiques les plus longs : $\tau_{\text{max}}^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$ (loading), $\tau_{\text{max}}^{\text{tr}\epsilon_j, \epsilon_j}$ (unloading)

- les facteurs de décalage temporels : $a^{\text{trej,ej}}$ ou bien (C_1, C_2) si les $a^{\text{trej,ej}}$ suivent une loi WLF, ou bien $(a_0^{\text{trej,ej}}, a_1^{\text{trej,ej}}, a_2^{\text{trej,ej}}, a_3^{\text{trej,ej}})$ si les $a^{\text{trej,ej}}$ suivent une loi polynomiale de degré 3

La figure 3-24 montre comment évolue le module de conservation E' entre 0.1Hz et 100Hz pour des températures comprises entre -70°C et 110°C . Cela permet de déduire la courbe maîtresse de E' sur la figure 3-25 ($T_f=20^\circ\text{C}$). La construction de la courbe maîtresse permet de relever entre -40°C et 85°C que :

- $T_f=20^\circ\text{C}$,
- pour une estimation raisonnable de la variation du module lorsque la température varie autour de T_f , il faudrait disposer d'environ 3 processus minimum par décade de temps,
- les processus de relaxation (en charge et en décharge) sont actifs sur 19 décades de temps environ,
- le processus moléculaire le plus long, c'est-à-dire celui qui s'active au début de la phase caoutchoutchique dure 3.10^9s si on déclenche la mesure à partir de la température ambiante,
- les facteurs de décalage temporels suivent une loi polynomiale $a_3^{\text{trej,ej}}(T - T_f)^3 + (T - T_f)^2 + a_1^{\text{trej,ej}} + (T - T_f) + a_0^{\text{trej,ej}}$ (plus précise qu'une loi WLF) comme on peut le voir sur la figure 3-26 avec comme coefficients de la loi polynomiale $(a_3^{\text{trej,ej}}, a_2^{\text{trej,ej}}, a_1^{\text{trej,ej}}, a_0^{\text{trej,ej}}) = (0.00001528372757, 0.0001073309941, -0.4158373696, -0.1056210847)$.

Sous T_g , les chaînes restent bien enchevêtrées et se déplacent difficilement les unes par rapport aux autres. Cependant, par l'application d'une sollicitation sévère, les portions de chaîne les plus longues peuvent se désenchevêtrer dans la zone amorphe et favoriser de manière précoce les mécanismes moléculaires qui ont les temps de relaxation les plus longs. Il devient alors nécessaire de rendre plus probable l'occurrence de ces mécanismes par rapport à d'autres. Cela se traduit par la distribution de poids ou de probabilités sur le spectre de relaxation constitué de l'ensemble des temps caractéristiques des différents processus viscoélastiques. La distribution des poids ou probabilités peut être discrète (coefficients de la série de Prony) ou bien continue. Dans le cas continu, plusieurs types de lois de probabilité peuvent être envisagés pour décrire cette distribution. Si l'on considère que les activations des temps caractéristiques sont équiprobables, alors une loi uniforme suffit. Si on introduit un caractère aléatoire dans la loi uniforme, il convient d'utiliser la loi normale. Enfin si l'on souhaite introduire une dissymétrie dans la loi normale, il vaut mieux considérer la loi de Galton (loi log-normale). Toutes ces lois peuvent individuellement s'appliquer à différents stades de la relaxation du polymère, c'est-à-dire, sur différentes partitions du spectre. Dans cette thèse, la loi normale à deux paramètres implémentée dans le modèle de base a été complétée par une loi log-normale pour améliorer la description de pondération du spectre. Ainsi, 8 paramètres sont à déterminer pour 2 lois de probabilité : les paramètres $\mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{trej,ej}}$ et $c_{\text{Log-Norm}}^{\text{trej,ej}}$ de la loi log-normale définie pour les temps caractéristiques des 5 premiers décades du spectre, et les paramètres $\mu_{\text{Norm}}^{\text{trej,ej}}$ et $c_{\text{Norm}}^{\text{trej,ej}}$ de la loi normale

définie pour les temps caractéristiques courant au-delà des 5 premiers décades. L'identification de ces 8 paramètres indépendants nécessite d'explorer un espace à 8 dimensions. Une approche itérative est nécessaire pour rechercher efficacement les valeurs de ces paramètres.

On récapitule néanmoins dans les tableaux, les paramètres du comportement viscoélastique (ici, on a fait l'hypothèse que les parties volumique et déviatorique sont égales):

n^{trej}	N^{trej}	τ_{max}^{trej} (en charge)	τ_{max}^{trej} (en décharge)	a_0^{trej}	a_1^{trej}	a_2^{trej}	a_3^{trej}
60	19	3.10^9s	3.10^9s	-0.105621	-0.415837	0.0001073	0.0000152

Tableau 5- 3 Paramètres de la courbe maîtresse (partie volumique)

n^{ej}	N^{ej}	τ_{max}^{ej} (en charge)	τ_{max}^{ej} (en décharge)	a_0^{ej}	a_1^{ej}	a_2^{ej}	a_3^{ej}
60	19	3.10^9s	3.10^9s	-0.105621	-0.415837	0.0001073	0.0000152

Tableau 5- 4 Paramètres de la courbe maîtresse (partie déviatorique)

$\mu_{Log-Norm}^{trej}$	$c_{Log-Norm}^{trej}$	μ_{Norm}^{trej}	c_{Norm}^{trej}	$\mu_{Log-Norm}^{ej}$	$c_{Log-Norm}^{ej}$	μ_{Norm}^{ej}	c_{Norm}^{ej}
A déterminer numériquement							

Tableau 5- 5 Paramètres des lois de distribution des poids sur les processus de relaxation

2.3 Comportement non-linéaire

L'application d'une sollicitation sévère ne modifie pas seulement la distribution des poids attribués aux processus de relaxation. Cela perturbe également le retour à l'équilibre initial. Les mécanismes qui ont les temps de relaxation les plus longs mettent un temps considérable avant de se désactiver, ce qui entretient une forme provisoire de déformation résiduelle dans le matériau. Et finalement, l'exercice d'une nouvelle sollicitation va uniquement remettre en jeu les processus dont les temps caractéristiques sont proches de la durée de la sollicitation. Le retard de la relaxation qui en résulte est pris en compte dans le modèle par l'actualisation des modules de relaxation selon une loi exponentielle à 4 paramètres (A_{1V} et A_{2V} pour la part volumique, A_{1D} et A_{2D} pour la part déviatorique). $A_{1V}, A_{2V}, A_{3V}, A_{1D}, A_{2D}, A_{3D}$ sont associés à des mécanismes internes non mesurables et leurs identifications nécessitent de faire appel à une procédure itérative.

3 Approche numérique complémentaire

Quatorze paramètres de la loi de comportement restent à déterminer et leurs identifications ne peuvent pas se faire à la main car ils sont associés à des mécanismes internes non mesurables et leur espace de recherche est trop grand. L'espace de recherche noté Ω , est un produit d'intervalles de \mathbb{R} dans lesquelles sont définies les composantes d'un vecteur θ , avec θ défini par :

$$\theta = \left(\mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{trej}}, c_{\text{Log-Norm}}^{\text{trej}}, \mu_{\text{Norm}}^{\text{trej}}, c_{\text{Norm}}^{\text{trej}}, \mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{ej}}, c_{\text{Log-Norm}}^{\text{ej}}, \mu_{\text{Norm}}^{\text{ej}}, c_{\text{Norm}}^{\text{ej}}, A_{1V}, A_{2V}, A_{3V}, A_{1D}, A_{2D}, A_{3D} \right)$$

On a : $\theta \in \Omega \subset \mathbb{R}^{14}$. Les valeurs des composantes de θ que l'on cherche à identifier ne peuvent pas être estimées correctement sans collecter davantage de données expérimentales sur des aspects plus quantifiables du comportement tels que les déformations mesurées par vidéotraction. Plus il y a de mesures expérimentales prélevées à divers stades de l'histoire de la sollicitation imposée, plus le risque d'erreur sur l'identification des composantes de θ diminue. Cependant le problème peut devenir surdéterminé avec plusieurs solutions possibles. En pratique, la complexité du problème nécessite de développer une démarche numérique pour la recherche d'une solution acceptable.

3.1 Enjeu d'une approche numérique

Pour fixer les idées considérons les réponses en déformation longitudinale $\varepsilon_1^{\text{obs}}$ et transversale $\varepsilon_2^{\text{obs}}$ mesurées au cours des essais, ainsi que leurs équivalents numériques ε_1 et ε_2 produits avec le modèle numérique de la loi de comportement thermo-viscoélastique non linéaire. Organisons comme une collection unique de valeurs mesurées à $N+1$ instants discrets $t_0 = t_1, \dots, t_N$ au cours des essais. L'identification des meilleures sorties numériques consiste à déterminer le vecteur $\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{bmatrix}$ le plus proche du vecteur $\begin{bmatrix} \varepsilon_1^{\text{obs}} \\ \varepsilon_2^{\text{obs}} \end{bmatrix}$ défini par la réponse expérimentale. Cela conduit alors à chercher à minimiser la mesure \mathcal{L} du résidu $r: \mathbb{R}^{14} \rightarrow \mathbb{R}^m$ ($m = 2N$, la somme des dimensions de $\varepsilon_1^{\text{obs}}$ et de $\varepsilon_2^{\text{obs}}$) définie par :

$$r(\theta) = \begin{bmatrix} \varepsilon_1(\theta) \\ \varepsilon_2(\theta) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \varepsilon_1^{\text{obs}} \\ \varepsilon_2^{\text{obs}} \end{bmatrix} = [r_i(\theta)]_{1 \leq i \leq m}$$

La dépendance entre $\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{bmatrix}$ et θ via un calcul de structure rend le résidu r non linéaire par rapport à θ . Le problème à résoudre s'écrit finalement :

$$\theta^* = \min_{\theta \in \Omega} \mathcal{L}(\theta)$$

Chaque calcul de l'histoire des déformations simulées du résidu peut nécessiter une durée importante. L'expression d'une mesure \mathcal{L} qui satisfait les conditions d'existence d'un minimum global n'est pas toujours triviale à manipuler, la dimension de l'espace de recherche Ω est élevée et ses bornes ne sont pas clairement définies. Dans ce contexte, les tentatives de minimiser manuellement $\mathcal{L}(\theta)$ sont hasardeuses. L'utilisation d'une méthode numérique est recommandée car elle facilite la recherche de θ^* en automatisant un processus itératif d'amélioration des évaluations de \mathcal{L} pour les différents choix de θ dans Ω .

3.2 Construction d'un programme de recalage éléments-finis

On vient de souligner l'aspect itératif dans la résolution du problème de recherche de θ^* . En effet à chaque itération définie par l'algorithme de minimisation, le modèle éléments-finis comportant la loi

de comportement initialise les paramètres du comportement ($\theta = \theta_{init}$) et génère les déformations longitudinales et transversales sous forme de vecteurs colonnes $\varepsilon_1(\theta_{init})$ et $\varepsilon_2(\theta_{init})$ dépendants de θ_{init} à partir de données connues (géométrie, conditions aux limites/initiales, chargement en force).

Puis, les résultats $\varepsilon_1(\theta_{init})$ et $\varepsilon_2(\theta_{init})$ sont rangés dans un vecteur-colonne unique $\begin{bmatrix} \varepsilon_1(\theta_{init}) \\ \varepsilon_2(\theta_{init}) \end{bmatrix}$ qui est comparé avec le vecteur des données expérimentales suivant un critère à optimiser qui peut être algébrique (la norme \mathcal{L} définie précédemment) ou probabiliste (le critère de vraisemblance). Le recalage par éléments-finis est une expression qui désigne la procédure itérative avec laquelle on va simuler via un modèle éléments-finis, les essais mécaniques jusqu'à ce que $\begin{bmatrix} \varepsilon_1(\theta_{init}) \\ \varepsilon_2(\theta_{init}) \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} \varepsilon_1^{obs} \\ \varepsilon_2^{obs} \end{bmatrix}$

(i.e. $\theta_{init} = \theta^*$). La mise en œuvre du recalage par éléments-finis passe par la programmation d'un dialogue efficace entre un estimateur de $\mathcal{L}(\theta)$ et un algorithme de minimisation qui définit θ_{init} dans la simulation suivante, en fonction de la valeur actuelle de $\mathcal{L}(\theta)$. L'efficacité du dialogue est apprécié à travers sa capacité à :

- encapsuler les données pour faciliter leur manipulation (échantillonnage, lissage, agrégation, occupation de la mémoire...)
- associer les instructions de construction et de pilotage du modèle éléments-finis avec celles qui contrôlent l'exécution de l'algorithme de minimisation
- poursuivre l'évaluation de $\mathcal{L}(\theta)$ dans les situations critiques (indisponibilité temporaires des ressources informatiques, divergence du calcul élément-finis, temps maximum ou mémoire maximale alloués atteints, ...)

L'implémentation de tous ces critères nécessite d'une part de recueillir des données expérimentales à l'aide d'expériences appropriés pour le comportement évalué via $\mathcal{L}(\theta)$, et d'autre part de rédiger un peu plus d'un millier d'instructions dans le langage informatique Python. Un programme informatique rassemble l'ensemble de ces instructions. L'environnement matériel du programme est constitué de trois éléments principaux (la librairie DAKOTA, le solveur éléments-finis ABAQUS, les résultats expérimentaux) dont les interactions sont schématisées sur la figure suivante.

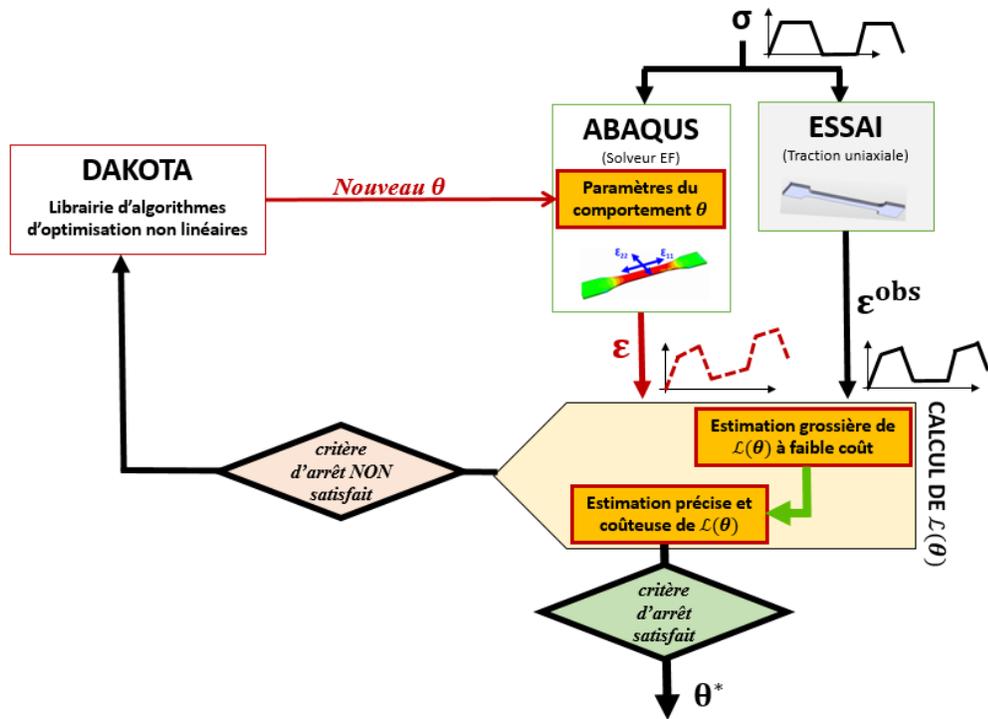


Figure 5- 3 Schéma de fonctionnement du programme de recalage

La présentation du fonctionnement détaillé du programme de recalage n'est pas un objectif de ce travail de thèse, cependant le raisonnement qui a conduit aux choix des expériences et de la méthode de minimisation utilisée, est abordé dans les lignes suivantes.

3.2.1 Protocole expérimental utilisé

Les données expérimentales sont collectées au cours d'essais de traction sur haltère. Ces essais sont récapitulés dans le chapitre 3. La question qui se pose ici est celle du choix du jeu de données le plus approprié pour être comparé avec la simulation ou bien pour évaluer le critère $\mathcal{L}(\theta)$. Pour être approprié, ce jeu doit nécessairement capter les phénomènes prépondérants dans le comportement et provenir d'essais peu coûteux à réaliser.

Le mécanisme principal qu'on cherche à caractériser à l'échelle macroscopique est la relaxation des macromolécules enchevêtrées dans la partie amorphe. Elle a lieu tout au long de la sollicitation du matériau et sa configuration en chaque instant dépend de nombreux paramètres physiques représentés par les paramètres de la loi de comportement du chapitre 4. En analysant les courbes expérimentales, on constate que les réponses en déformation subissent des changements importants à leurs débuts avant de stabiliser leurs accroissements au-delà. Cela fait songer à une forte activité des processus de relaxation les plus rapides sur une période couvrant près de 5 décades de secondes. Puisque $\mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{tr},e,j}$, $C_{\text{Log-Norm}}^{\text{tr},e,j}$ visent à distribuer des poids sur ces processus, la durée minimale des essais devrait donc tendre vers 5 décades de secondes pour que cela soit possible. En effet dans cette plage, on peut espérer qu'une quantité suffisante des processus aux temps caractéristiques courts aura eu le temps d'amorcer la cinétique réelle de la déformation au cours d'une mise en

charge. Avec la succession des phases de fluage/recouvrance lors du cyclage, cette durée doit être choisie pour pouvoir détecter la cinétique de la déformation sur 10 cycles successifs au moins. Pour les durées plus longues, les processus plus lents s'expriment avec une probabilité qui varie en fonction de la température. Et comme ce sont ces processus qui sont en jeu dans le comportement non linéaire ($A_{1V}, A_{2V}, A_{3V}, A_{1D}, A_{2D}, A_{3D}$), il serait intéressant de considérer la présence d'essais de longue durée dans le protocole expérimental. Enfin, le coût se chiffrant principalement par rapport au temps d'immobilisation des moyens d'essais, on essayera de se limiter à des essais dont les durées cumulées n'excèdent pas 200000 secondes, soit 2 jours et presque 8h.

En somme, le jeu de données à utiliser par le programme de recalage devra comporter au moins 10 cycles et un de longue durée de telle manière que la durée totale des expériences ne dépasse pas 200000 secondes. Ces considérations conduisent à proposer les deux protocoles suivants :

- **protocole 1** : Traction cyclique (20 cycles) sur 40000s + Fluage sur 150000s
- **protocole 2** : Traction cyclique (100 cycles)

Le protocole qui permettra au programme de mieux minimiser le critère $\mathcal{L}(\theta)$ et trouver les meilleurs paramètres de la loi de comportement sera retenu comme protocole de référence.

3.2.2 Choix d'un algorithme de minimisation

On souhaite ici faire le choix d'un algorithme de recherche de θ^* qui converge vers une solution avec précision. Deux classes d'algorithmes d'optimisation sont étudiées : les algorithmes directs et les algorithmes à gradients. Les algorithmes directs sont moins précis que les algorithmes à gradient, ne nécessitent pas de conditions de régularité sur la fonction à minimiser \mathcal{L} , et tendent à converger vers un minimum global. On va s'intéresser aux méthodes directes suivantes :

- les méthodes discrètes
- les méthodes de programmation dynamique
- les algorithmes d'évolution
- les algorithmes stochastiques
- les méthodes de recherche par motifs généralisés

3.2.2.1 Méthodes directes

On emploie les méthodes discrètes si Ω est un ensemble fini dénombrable. Dans le cas le plus général, une partie des variables peut être continue et une autre partie discrète. Dans le cas du problème posé ici, le vecteur θ est entièrement continu car défini sur un produit d'intervalles réels. Aborder le problème de la recherche de θ^* sous le paradigme d'une méthode discrète nécessite de fabriquer un échantillon discret représentant Ω . Malheureusement la discrétisation de Ω est une tâche fastidieuse.

La programmation dynamique est une méthode d'optimisation procédant par énumération implicite des solutions. Elle est formalisée par les travaux de Bellman ([**Bellman, 1954**]) et permet d'aborder des problèmes d'optimisation avec une stratégie basée sur le principe que toute solution optimale d'un problème d'optimisation s'appuie elle-même sur des sous-problèmes indépendants résolus localement de façon optimale. Si le principe qui vient d'être énoncé est satisfait, la résolution du problème principal s'effectue en deux étapes essentielles : la première étape est la décomposition du problème en une séquence de sous-problèmes indépendants, et la seconde étape est la construction d'une relation de récurrence entre les solutions optimales des sous-problèmes.

Les algorithmes évolutionnaires quant à eux permettent d'imiter le processus de sélection naturelle opéré par un système physique vivant pour favoriser les éléments de son adaptation dans son milieu. Trois types d'algorithmes évolutionnaires ont été développés isolément et à peu près simultanément, par différents scientifiques : la programmation évolutionniste [**Fogel and al., 1966**], les stratégies d'évolution [**Rechenberg, 1973**] et les algorithmes génétiques [**Holland 1975**]. La structure des algorithmes génétiques considère au sein de la population de l'espace de recherche, l'existence de liens de mutation, croisement, sélection... par analogie avec l'évolution darwinienne et permet la recherche de solutions θ^* multiples indépendamment du problème posé. Le prix à payer pour une telle simplicité dans la structure est un grand nombre d'évaluations de $\mathcal{L}(\theta)$.

Ce point conduit à s'intéresser aux variantes des algorithmes génétiques dont les mécanismes de génération et les techniques de diversification des populations reposent sur une exploration non exhaustive de Ω . Les solutions les plus probables deviennent alors des cibles privilégiées pour trouver θ^* , tandis que les autres sont pénalisées. En évoquant cette classe d'algorithmes génétiques, on soulève la question du choix d'une mesure de probabilité insufflant des aléas réalistes dans la convergence vers θ^* . Dans ce cas, les termes d'algorithmes génétiques et stochastiques paraissent plus appropriés. De manière générale, le terme stochastique est utilisé pour désigner l'ensemble des procédures d'optimisation qui intègrent un ou plusieurs aspects aléatoires (échantillonnage de Ω , choix des directions d'exploration,...) dans son exécution. Le caractère aléatoire dérive de la multiplication d'un nombre important de caractéristiques indépendantes du problème de minimisation (propriétés variées de la fonction-coût, multitude de minima locaux, dimension de Ω élevée, erreurs numériques sur \mathcal{L} ...). Les algorithmes stochastiques semblent donc particulièrement adaptés à la localisation des minima globaux pour des problèmes difficiles, mais leur convergence à défaut d'être faible n'est pas toujours démontrée. Comme exemple d'algorithmes stochastiques, on peut citer : la méthode de Monte Carlo, la méthode du recuit simulé.

Pour garantir la convergence vers θ^* , il vaut mieux s'orienter vers les méthodes de recherche par motifs généralisés (GPS) [**Torczon, 1997**] qui sont une généralisation de la méthode de [**Hooke and Jeeves, 1961**] à condition que l'on ne soit pas trop éloigné de θ^* . Les GPS ont l'avantage de présenter des propriétés de convergence robustes pour une fonction continue et bornée telle que \mathcal{L} ([**Torczon, 1997**], [**Dolan and al, 2003**]). De plus elles peuvent s'appliquer à des problèmes d'optimisation avec des contraintes non linéaires. En toute rigueur, les GPS ne permettent pas de déterminer un minimum global, mais comme une grande partie des paramètres du comportement thermo-viscoélastique sont connus, on peut admettre qu'elles démarrent leur recherche au voisinage de ce minimum global. Les algorithmes GPS procèdent par une succession d'exploration-

déplacement autour du point courant θ . L'exploration vise à considérer un motif constitué de plusieurs directions et à évaluer la valeur $\mathcal{L}(\theta)$ aux points de chaque direction qui sont situés à un pas fixe du point courant, afin d'identifier une direction d'amélioration de la fonction coût. Dès qu'une amélioration est trouvée en un point, ce point est accepté comme nouveau point courant. En cas d'échec de l'exploration, la taille du pas fixe d'exploration diminue. Le déplacement vise à trouver la longueur de la plus grande distance à parcourir suivant la direction optimale trouvée lors de l'exploration pour améliorer encore la valeur de l'objectif. En pratique, on utilise un facteur d'agrandissement du pas de l'exploration pour déterminer un déplacement maximal. En cas d'échec du déplacement, l'exploration recommence. Plus le degré d'ignorance des propriétés de la fonction coût est grand, plus il est recommandé d'augmenter le nombre de direction à évaluer à chaque exploration. Et comme toutes les directions ne peuvent pas être évaluées sous peine de fortement ralentir la convergence, il peut être intéressant de tester des directions générées aléatoirement. Dans ce cas on parle d'algorithme de recherche stochastique par motifs généralisés. Cet algorithme dont la robustesse de la convergence a également été démontrée sera choisi pour aller au plus près de θ^* .

3.2.2.2 Méthodes de descente

Lorsque \mathcal{L} est différentiable en θ_0 par rapport à θ , alors il existe en θ_0 (lorsque que $\nabla_{\theta}\mathcal{L}$ ne s'annule pas) une direction d suivant laquelle on peut trouver un pas de déplacement α de θ le long de d qui fait décroître $\mathcal{L}(\theta)$. Cette direction porte le nom de direction de descente et sa détermination permet d'actualiser θ à chaque pas de déplacement α calculé, afin de le rapprocher de θ^* . Ce processus itératif reproduit le schéma de fonctionnement des algorithmes de descente. Contrairement aux algorithmes stochastiques, ces dernières présentent de bonnes vitesses de convergence. Pour leur présentation détaillée, il est possible de se référer aux ouvrages de [Fletcher, 2000] et de [Nocedal, 2006]. En fonction du degré de différentiabilité de \mathcal{L} , on distingue deux grandes stratégies dans le choix de la direction de descente d en un point non stationnaire θ_0 :

- **La stratégie de Cauchy** dans laquelle d est calculée à l'aide du gradient $\nabla_{\theta}\mathcal{L}$ (algorithmes à gradients). Par leur robustesse et leur simplicité de mise en œuvre, les algorithmes à gradients semblent séduisant, cependant si la plus profonde direction de descente n'est pas utilisée, la convergence vers θ^* devient trop lente. Ainsi minimiser la fonction-coût \mathcal{L} (ce qui revient à résoudre un système linéaire de deux 2 équations à 2 inconnues) peut nécessiter un nombre infini d'itérations si d n'est pas bien calculée. En pratique, on observe souvent que le choix d'une direction de descente quelconque est sans impact négatif lorsqu'on est loin de θ^* . Mais cela est à éviter lorsqu'on entre dans le voisinage de θ^* , là où la prise en compte des termes du second ordre d'un développement de Taylor dans l'approximation de la fonction-coût permettent de tenir compte de la courbure de celle-ci.
- **La stratégie de Newton** essaie de prendre en compte la courbure de \mathcal{L} dans le calcul de d et fournit une vitesse de convergence quadratique (plus rapide). Cependant le calcul de d fait appel au gradient $\nabla_{\theta}\mathcal{L}$ et à une approximation du hessien inverse $\nabla_{\theta}^2\mathcal{L}^{-1}$ simplifiée au moyen des formules proposées par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno ou par Davidon-Fletcher-Powell [Bertsekas, 1999] (algorithme de Newton, algorithme de Quasi-Newton). Il faut évidemment que \mathcal{L} soit deux fois différentiable et que son hessien soit inversible pour

que cela ait un sens. Dans la pratique, on s'arrangera toujours pour que \mathcal{L} soit convexe ou bien que son hessien soit défini positif (i.e. que θ soit très proche de θ^*) pour que d soit effectivement une direction de descente.

Parmi les algorithmes de descente, les newtoniens donnent des résultats plus précis sous réserve de s'être suffisamment rapproché de θ^* par une méthode de recherche d'un minimum global. La fonction résidu définie plus haut est multidimensionnelle avec une dimension m très élevée. Une dimension élevée est source de bruit pour le conditionnement du hessien ou de ses approximations dans les méthodes de Newton. Pour contourner ces limitations, on considère la méthode de Gauss-Newton qui fait intervenir la norme euclidienne dans l'expression \mathcal{L} :

$$\mathcal{L}(\theta) = \frac{1}{2} \|r(\theta)\|_2^2$$

Cette considération permet de transformer le problème de minimisation initiale en problème de minimisation de la somme des carrés des résidus $\mathbf{r}_i(\boldsymbol{\theta})$:

$$\theta^* = \frac{1}{2} \min_{\theta \in \Omega} \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(\boldsymbol{\theta})^2 \right)$$

C'est ce que l'on appelle problème des moindres-carrés non linéaire. Avec cette écriture, le calcul d'une direction de descente présente l'avantage de remplacer le hessien $\nabla_{\theta}^2 \mathcal{L}$ par la matrice $J_{\theta}^T J_{\theta}$ (où J_{θ} est la jacobienne $m \times n$ de r en θ) symétrique définie positive et simple à calculer. Cette méthode est un bon compromis entre la simplicité des algorithmes de Cauchy et la précision des algorithmes newtoniens. Dans l'une de ses variantes (algorithme de Levenberg-Marquardt), il est possible d'améliorer la robustesse de la méthode en introduisant un facteur d'amortissement β dans le calcul de la matrice hessienne pour la forcer à rester définie positive. Le facteur β aide à mieux contourner le mauvais conditionnement (surtout en présence de données expérimentales bruitées) et est ajusté par des règles heuristiques : une itération de minimisation efficace conduit à diminuer β (la stratégie ressemble alors à celle de Cauchy) et une itération infructueuse conduit à augmenter β (la stratégie ressemble alors à celle de Newton). A cause de sa robustesse, l'algorithme de Levenberg-Marquardt est retenu pour résoudre le problème de minimisation. Son emploi est conditionné par le choix d'un point de départ θ_0 très proche de θ^* . Le point θ_0 sera identifié à l'aide de la méthode heuristique de recherche stochastique par motifs soulignée dans les conclusions du volet 5- 3.2.2.1 précédent.

3.2.2.3 *Minimisation sous contrainte*

On sait que l'espace de recherche Ω est un produit d'intervalles réels. Il s'agit d'un espace fini, donc contraint. Cette contrainte peut influencer la valeur définitive de θ^* et doit donc être prise en compte dans le problème de minimisation. Comme technique d'optimisation non linéaire sous contraintes, on peut citer : la technique du gradient projeté [**Rosen, 1960**], le gradient réduit généralisé [**Abadie and Guigou, 1969**], la programmation linéaire et quadratique séquentielle [**Gill and Wong, 2010**].

Ces techniques reposent sur des principes variés tels que la requalification des critères d'optimalité (conditions de Karush-Kuhn-Tucker) ou l'utilisation de termes de pénalisation (les multiplicateurs de Lagrange) dans une suite de problèmes d'optimisation sans contraintes issues du problème contraint. Les multiplicateurs de Lagrange seront utilisés dans l'algorithme de Levenberg-Marquadt pour gérer les bornes de Ω au cours de la recherche de θ . Pour l'algorithme de recherche stochastique par motifs, $\mathcal{L}(\theta) = +\infty$ chaque fois que θ sera situé en dehors de Ω .

3.3 Test de convergence avec la loi de comportement

Pour finir, il reste à vérifier la convergence de l'algorithme hybride constitué des méthodes de Levenberg-Marquadt et de recherche stochastique par motifs. A cette fin, on considère sur 1 cycle de sollicitation (35 MPa en charge et 0 MPa en décharge) une réponse en déformation calculée à l'aide d'un jeu de paramètres d'un comportement connu, et on cherche à vérifier si le programme est capable de retrouver ce jeu de paramètres en partant d'un autre jeu choisi dans le voisinage du jeu théorique. Les paramètres du comportement (volumique uniquement) à déterminer sont : K_0 (MPa), G_0 (MPa), A_{1V} , A_{2V} , N^{trej} , μ_{Norm}^{trej} et C_{Norm}^{trej} . Le résidu r ici est l'écart entre la réponse longitudinale obtenue avec le jeu théorique et la réponse longitudinale obtenue avec le jeu initial. Pour 7 paramètres à déterminer, le résidu possède 12 composantes associées à 12 instants de l'histoire de la déformation longitudinale.

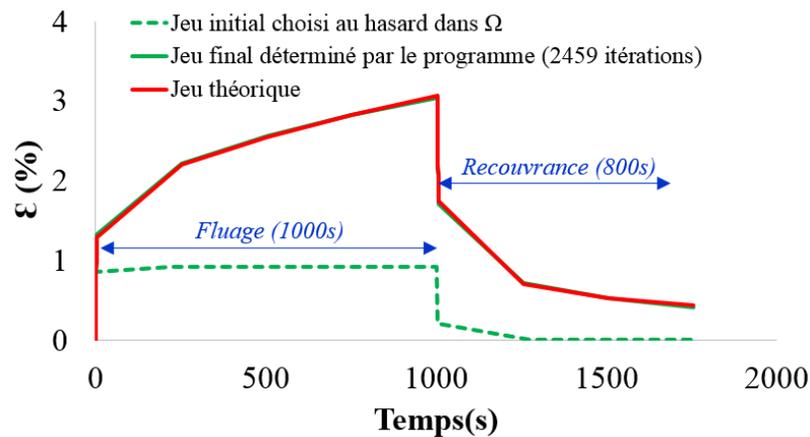


Figure 5- 4 Comparaison des déformations longitudinales expérimentales et numériques après 2459 itérations de recalage éléments-finis

Après 2459 itération, le programme de minimisation converge vers un jeu final de paramètres. Les courbes des déformations longitudinales obtenues avec les différents jeux sont tracées et comparées sur la **Figure 5- 4**. Le tableau ci-après récapitule les valeurs des différents jeux des paramètres considérés.

Paramètres	valeurs théoriques	Inf < valeurs initiales < Sup	valeurs finales [erreur relative]
K_0	2540	1000 < 4000 < 5000	2309 [9%]
G_0	1980	1000 < 1100 < 5000	1613 [18%]
$N^{tr\epsilon j}$	15	10 < 12 < 20	14.49 [3.4%]
$\mu_{Norm}^{tr\epsilon j}$	4800	3000 < 3300 < 7000	3004 [37.41%]
$c_{Norm}^{tr\epsilon j}$	4500	3000 < 6000 < 7000	5998 [33%]
A_{1V}	12	8 < 9 < 16	14.4 [20%]
A_{2V}	0.14	0.01 < 0.05 < 1	0.05 [64%]

Tableau 5- 6 Valeurs théoriques, initiales et convergées des paramètres du test de convergence

On dispose au départ d'une faible quantité de données expérimentales. Cependant la qualité de l'identification est excellente (**Figure 5- 4**) avec une erreur relative sur les valeurs des paramètres qui est comprise entre 3.4% et 64%. Cet écart s'explique par le fait que tous les paramètres n'ont pas la même portée. Ici, seuls les modules, le nombre de décades et le paramètre A_{1V} , possèdent une influence de premier ordre sur la période du premier cycle. Leur convergence suffit pour faire converger la fonction-objectif au bout de 200 itérations comme on peut le voir sur la **Figure 5- 5**. Les courbes d'évolution des paramètres en fonction du nombre d'itérations sont reportées dans l'annexe 3.

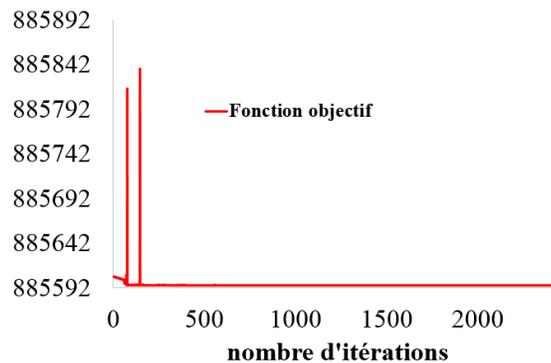


Figure 5- 5 Evolution de la fonction coût

3.4 Résultats

Lors du choix d'une méthode directe (Cf 5- 3.2.21), on a vu qu'en s'inspirant de la programmation dynamique, il pouvait être opportun de simplifier le problème de minimisation en une séquence de sous-problèmes à condition qu'ils soient indépendants. Dans la phénoménologie de notre modèle de comportement, on constate bien que la forme de la distribution des poids sur les processus de relaxation est figée en grande partie par le temps court et ne dépend pas de la non linéarité qui elle

s'évalue sur toute la longueur du spectre de relaxation. Ce constat permet de découper la stratégie d'identification de θ en deux étapes :

- la première étape consiste à trouver des valeurs optimales des paramètres de non-linéarité ($A_{1V}, A_{2V}, A_{3V}, A_{1D}, A_{2D}, A_{3D}$)
- et la seconde étape à rechercher les valeurs optimales des paramètres de la distribution du spectre ($\mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{traj}}, C_{\text{Log-Norm}}^{\text{traj}}, \mu_{\text{Norm}}^{\text{traj}}, C_{\text{Norm}}^{\text{traj}}, \mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{ej}}, C_{\text{Log-Norm}}^{\text{ej}}, \mu_{\text{Norm}}^{\text{ej}}, C_{\text{Norm}}^{\text{ej}}$).

Deux protocoles expérimentaux ont été retenus (Cf 5- 3.2.1) pour alimenter le programme de recalage éléments-finis et identifier θ^* . A titre de rappel, le premier protocole (protocole 1) est constitué d'un essai de traction cyclique (20 cycles) et d'un essai de fluage (150000s). Le deuxième protocole (protocole 2) est constitué d'un essai de traction cyclique (100 cycles). A la fin de son exécution, le programme fournit deux jeux de valeurs optimales de θ , qu'on note θ_1^* pour le protocole 1, et θ_2^* pour le protocole 2 (**Tableau 5- 7**).

	$\mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{traj}}$	$C_{\text{Log-Norm}}^{\text{traj}}$	$\mu_{\text{Norm}}^{\text{traj}}$	$C_{\text{Norm}}^{\text{traj}}$	$\mu_{\text{Log-Norm}}^{\text{ej}}$	$C_{\text{Log-Norm}}^{\text{ej}}$	$\mu_{\text{Norm}}^{\text{ej}}$	$C_{\text{Norm}}^{\text{ej}}$
θ_1^*	4.468	100	559	20701	21.64	3.8455	99141	42037
θ_2^*	4.468	10100	559	20701	19.71	3.56	99141	42037

Suite...	A_{1V}	A_{2V}	A_{3V}	A_{1D}	A_{2D}	A_{3D}
θ_1^*	0.2952	20000	0.9254	0	20000	0.9833
θ_2^*	0.5679	47.598	0.8145	0.0042	6963	1.061

Tableau 5- 7 Valeurs optimales des paramètres du jeu θ_1^* (respectivement θ_2^*) déterminées à l'aide du protocole expérimental 1 (respectivement 2)

Sur la **Figure 5- 6**, les déformations déviatoriques / volumiques expérimentales sont comparées avec les réponses simulées grâce aux paramètres θ_1^* .

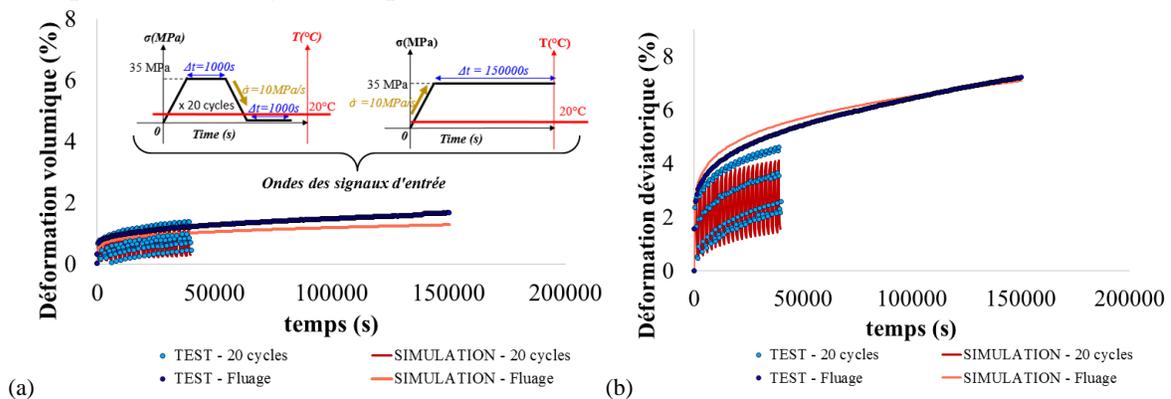


Figure 5- 6 Comparaison avec l'expérience (traction cyclique + fluage) des déformations longitudinales simulées grâce aux paramètres θ_1^* . (a) Cas volumique, (b) Cas déviatorique.

Sur la **Figure 5- 7**, les déformations déviatoriques / volumiques expérimentales sont comparées avec les réponses simulées grâce aux paramètres θ_2^* .

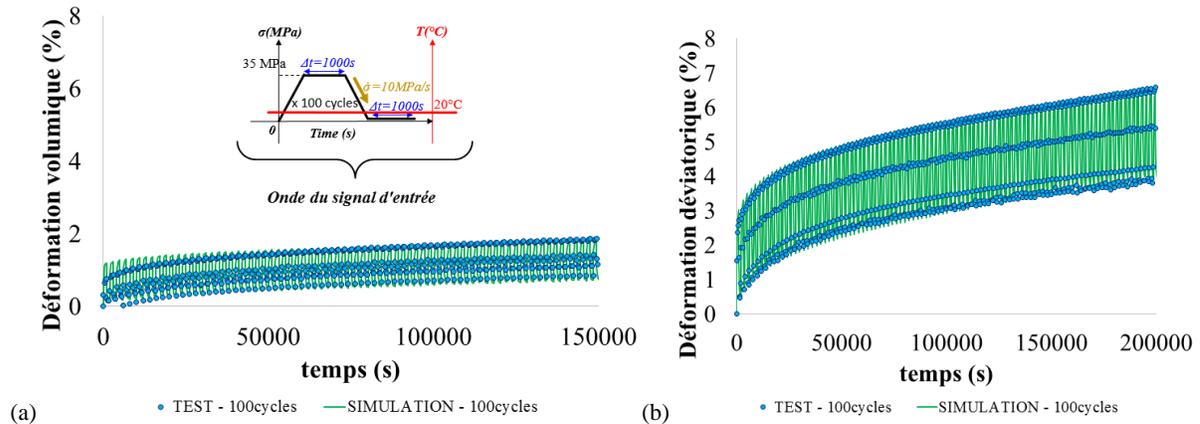


Figure 5- 7 Comparaison avec l'expérience (traction cyclique) des déformations longitudinales simulées grâce aux paramètres θ_2^* . (a) Cas volumique, (b) Cas déviatorique.

Cela dit, un choix doit être fait entre θ_1^* et θ_2^* pour identifier le meilleur jeu de paramètres pour la loi de comportement. Pour ce faire, on compare à différentes températures les déformations numériques obtenues par les différents jeux θ_1^* et θ_2^* avec les déformations expérimentales. Les résultats sont consignés dans l'annexe 4. Ces résultats montrent que par rapport à la contrainte et la vitesse de sollicitation, les prédictions réalisées avec les deux protocoles sont acceptables. Les points anguleux qu'on observe sur les courbes de fluage après T_g (essais n°6, essai n°7) traduisent une dissipation visqueuse bien moindre que dans la réalité. Par rapport à la température, le protocole 1 donne globalement de meilleurs résultats excepté à l'ambient (essai n°2). Ce cas montre que le comportement cyclique simulé serait plus raide en dessous de la température de transition vitreuse. Tandis que dans le protocole 2, le comportement cyclique gagne énormément en souplesse. Que choisir donc entre une grande raideur en dessous de la transition vitreuse et une forte souplesse au-dessus de la transition vitreuse ? Pour trancher, examinons le comportement en fluage à 35 MPa au-dessous et au-dessus de la transition vitreuse (**Figure 5- 8**).

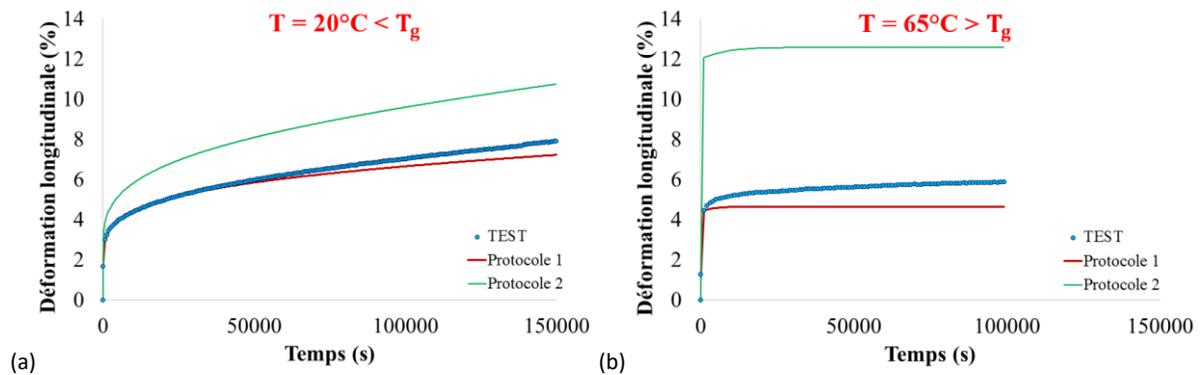


Figure 5- 8 Comparaison avec l'expérience (fluage) des déformations longitudinales simulées grâce aux paramètres θ_1^* . (a) A 20°C , (b) A 65°C .

Il va de soi que le protocole 1 fournit les meilleurs résultats en fluage au-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse. Par conséquent les valeurs de θ_1^* seront retenues pour réaliser les calculs de validation plus complexes dans le chapitre suivant.

4 Conclusions

La loi de comportement utilisée dans le cadre de cette thèse présente une particularité : son nombre important de paramètres. Certains paramètres déterminent le comportement thermique, d'autres déterminent l'élasticité, d'autres sont reliés à la viscoélasticité, d'autres permettent de décrire l'évolution non-linéaire de l'état relaxé. Dans ce chapitre, une procédure a été proposée pour isoler chaque type de comportement et identifier les paramètres qui lui sont associés. Malheureusement, cette procédure a montré ses limites lorsqu'il s'agissait de rechercher 8 paramètres du comportement viscoélastique et 4 paramètres du comportement non-linéaire, soit 12 paramètres non triviaux en tout.

Grâce à une approche numérique complémentaire qui a donné naissance à un programme d'identification, des valeurs satisfaisantes pour ces 12 paramètres ont pu être obtenues. L'identification s'est déroulée avec 2 protocoles expérimentaux qui mettent en évidence les traits majeurs du comportement. Le développement du programme d'identification s'est appuyé sur un algorithme hybride constitué d'une méthode de Levenberg-Marquardt associé à une approche généralisée de recherche stochastique par motif de valeurs optimales. Les prédictions des 2 jeux de paramètres obtenus avec les 2 protocoles expérimentaux ont été comparées pour différentes sollicitations dans des cadres isothermes. Puis le jeu le plus prédictif a été choisi pour compléter l'identification de la loi de comportement. On gardera à l'esprit que le choix d'un tel jeu de paramètres conduit à une faible dissipation visqueuse une fois T_g franchi. Dès lors, peut-on penser que la majeure partie de la viscosité a-t-elle été dissipée avant T_g ou alors que le nombre de processus de relaxation par décade de temps s'avère insuffisant ? En fonction des moyens disponibles, il est possible de rechercher de meilleurs protocoles expérimentaux pour tester la première hypothèse.

Liste des figures

<i>Figure 5- 1 Début des courbes de traction (cyclique et monotone) et de DMA à -40°C</i>	<i>148</i>
<i>Figure 5- 2 Début des courbes de traction (cyclique et monotone) et de DMA à -85°C</i>	<i>148</i>
<i>Figure 5- 3 Schéma de fonctionnement du programme de recalage.....</i>	<i>154</i>
<i>Figure 5- 4 Comparaison des déformations longitudinales expérimentales et numériques après 2459 itérations de recalage éléments-finis.....</i>	<i>159</i>
<i>Figure 5- 5 Comparaison avec l'expérience (traction cyclique + fluage) des déformations longitudinales simulées grâce aux paramètres $\theta 1$ *. (a) Cas volumique, (b) Cas déviatorique.....</i>	<i>161</i>
<i>Figure 5- 6 Comparaison avec l'expérience (traction cyclique) des déformations longitudinale simulées grâce aux paramètres $\theta 2$ *. (a) Cas volumique, (b) Cas déviatorique.</i>	<i>162</i>
<i>Figure 5- 7 Comparaison avec l'expérience (fluage) des déformations longitudinales simulées grâce aux paramètres $\theta 1$ *. (a) A 20°C, (b) A 65°C.</i>	<i>162</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau 5- 1 Paramètres thermophysiques.....</i>	<i>146</i>
<i>Tableau 5- 2 Modules élastiques.....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 5- 3 Paramètres du comportement viscoélastique (partie volumique).....</i>	<i>151</i>
<i>Tableau 5- 4 Paramètres du comportement viscoélastique (partie déviatorique)</i>	<i>151</i>
<i>Tableau 5- 5 Paramètres des lois de distribution des poids sur les processus de relaxation</i>	<i>151</i>
<i>Tableau 5- 6 Valeurs théoriques, initiales et convergées des paramètres du test de convergence</i>	<i>160</i>
<i>Tableau 5- 7 Valeurs optimales des paramètres du jeu $\theta 1$ * (respectivement $\theta 2$ *) déterminées à l'aide du protocole expérimental 1 (respectivement 2).....</i>	<i>161</i>

CHAPITRE 6

Validations thermomécaniques

Chapitre 6 : Validations thermomécaniques	172
1. MISE EN DONNEES	172
2.1 <i>Eprouvette haltère</i>	173
2.2 <i>Réservoir</i>	175
2. RESULTATS	178
3.1 <i>Eprouvette haltère</i>	178
3.2 <i>Réservoir</i>	182
3. CONCLUSIONS.....	191
Liste des figures	194

CHAPITRE 6 : VALIDATIONS THERMOMECHANIQUES

A ce stade, la loi de comportement du liner a été calibrée par rapport aux sollicitations cycliques appliquées à une éprouvette en PA6. Plusieurs essais de validation à température constante ont été nécessaires pour évaluer le pouvoir prédictif de la loi de comportement ainsi construite. Mais ce n'est pas suffisant, il faut poursuivre l'évaluation sur des cas plus complexes. La complexité dont-il est question ici concerne les situations dans lesquelles des gradients thermiques et des gradients mécaniques existent simultanément dans le matériau. Les gradients mécaniques apparaissent sous l'effet du chargement cyclique. Les gradients thermiques se manifestent au cours des phases de compression et de détente rapides de l'hydrogène dans le réservoir. Durant ces phases, un régime transitoire de température s'établit et la convection entre le gaz et le liner occasionne de puissants flux thermiques à l'origine de ces gradients. Ces derniers à leur tour influencent l'évolution de la réponse en déformation et c'est l'aptitude du modèle à traduire cette influence qui est évaluée dans ce chapitre.

Deux échelles d'évaluation sont considérées : l'éprouvette haltère et le réservoir. Le travail d'évaluation est effectué à l'aide du code de calcul éléments-finis ABAQUS et se subdivise en deux parties. La première partie concerne la mise en donnée des différents problèmes de thermomécanique à traiter. On y expose les ingrédients des modèles éléments-finis associés à l'éprouvette et au réservoir en présence de chargements thermomécaniques et cycliques. La seconde partie est l'analyse des résultats.

1 Mise en données

Au chapitre 3, dans les essais sur éprouvette haltère et sur réservoirs d'hydrogène (Cf. 3-2.2.1 et 3-2.2.2), la température qui est appliquée aux géométries a une évolution cyclique et synchronisée au chargement mécanique. La simulation du comportement des différentes structures mécaniques pendant ces essais nécessite, comme première étape, de paramétrer les modèles numériques éléments-finis. Dans le solveur ABAQUS basé sur la méthode des éléments-finis, plusieurs types d'analyses sont implémentés à travers une bibliothèque d'algorithmes. La loi de comportement est intégrée dans l'algorithme global via une sous-routine FORTRAN prévue à cet effet. Parmi toutes ces analyses, on fait le choix de l'analyse dédiée au calcul d'un champ de déplacement non-linéaire en présence d'un transfert thermique (résolution d'une équation de transfert et d'équilibre thermique). Cela dit, il reste à renseigner dans le modèle numérique, un ensemble d'informations nécessaire à l'exécution de l'analyse sélectionnée. Il s'agit principalement :

- des géométries,
- des paramètres thermophysiques,
- du type d'interaction entre deux matériaux en contact,
- du chargement mécanique et thermique,
- des conditions aux limites thermiques et mécaniques,
- du type d'éléments-finis.

L'objectif dans cette partie est de détailler ces informations pour chaque structure étudiée. Les caractéristiques thermophysiques du PA6 ont déjà été fournies dans le chapitre précédent (Cf. **Tableau 5- 1**). Cependant l'estimation de la quantité de chaleur échangée par unité de temps à la surface du matériau lorsque cette surface est exposée à la chaleur, dépend de trois informations (loi de Newton) : le paramètre h ($W.m^{-2}.^{\circ}C^{-1}$) appelé coefficient de convection, la différence ($^{\circ}C$) entre la température de l'air ambiant et la température de la surface l'éprouvette, et la surface totale (m^2) sur laquelle a lieu l'échange (définie par le maillage). Déterminer h n'est pas une tâche aisée car ce paramètre dépend du

régime d'écoulement de l'air sur la paroi de l'éprouvette, ainsi que d'autres informations plus moins accessibles dans le cadre de nos essais. On sera donc amené à faire des hypothèses sur la valeur de h , ainsi que de l'évolution de cette valeur de h au fil des cycles pour chaque structure.

1.1 Eprouvette haltère

L'éprouvette haltère est prélevée dans un liner de grand volume (**Figure 3- 3b**) dont l'épaisseur fait 4mm et sa géométrie est définie à la **Figure 3- 2**. Elle est conditionnée suivant le protocole mentionné au 3 - 1.5, puis utilisée pour réaliser l'essai thermomécanique décrit au 3- 2.2.2. Dans cette configuration, la répartition des champs mécaniques sera symétrique par rapport aux axes vertical et horizontal passant par le centre de l'éprouvette. Cette remarque permet de réduire la taille du problème en considérant uniquement dans le modèle numérique, le quart de l'éprouvette comme géométrie (**Figure 6- 2**). Des conditions aux limites de symétrie suivant les trois axes de l'espace sont appliquées sur les faces coupées, et des conditions aux limites thermiques sont appliquées sur les faces libres repérables par un grillage rouge sur la **6- 2**. Dans cet essai, le chargement appliqué est donné par la **Figure 3- 28**. La chaleur est fabriquée par un générateur thermique d'air chaud (**Figure 3- 27c**) et est ventilée jusqu'à l'éprouvette grâce à un raccord branché aux grilles d'aération de l'enceinte climatique (**Figure 3- 27d**). L'enceinte climatique n'est pas étanche vis-à-vis du milieu extérieur imprégné à près de 57% d'humidité relative. Un thermocouple placé au centre de l'éprouvette permet de mesurer la température à une distance de 5mm de la surface de cette dernière. Comme le montre la **Figure 6- 1**, les extrémités de l'éprouvette sont maintenues par 4 mordaches à vis qui l'étirent sous l'effet de la charge mécanique.



Figure 6- 1 Montage de l'éprouvette entre les mors de l'INSTRON 8802

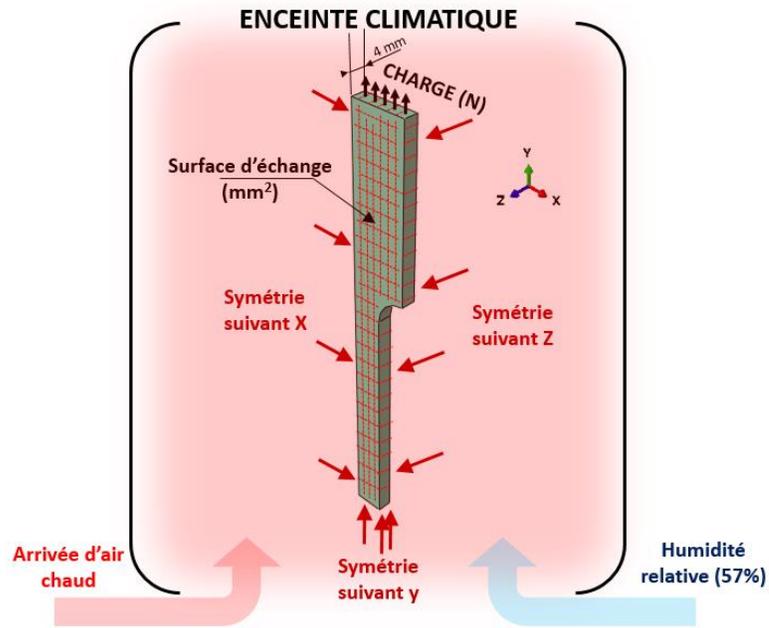


Figure 6- 2 Esquisse du modèle numérique

Pour obtenir un maillage convergent de la géométrie ci-dessus, on fait le choix de 1158 éléments-finis hexaédriques à 8 nœuds C3D8T (**Figure 6- 3**).



Figure 6- 3 Maillage de la géométrie du modèle numérique

La définition des conditions aux limites thermiques repose sur l'identification d'une valeur du coefficient de convection $h_{\text{épreuve}}$. Par défaut, elle provient de l'étude effectuée par [Nguyen, 2013] entre 25°C et 35°C sur l'identification 2D des sources de chaleur du PEHD via une forme simplifiée de l'équation de la chaleur. L'auteur trouve que le coefficient de convection vaut :

$$h_{\text{épreuve}} = 0.01357 \text{ W} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{°C}^{-1}$$

Pour le PA6 utilisé ici, on procède à un recalage de la valeur ci-dessus de $h_{\text{épreuve}}$ dans le but de garantir un juste transfert de chaleur sur le début de la sollicitation. Ce transfert de chaleur doit être modulé pour permettre aux réponses simulées d'être identiques aux réponses expérimentales au moins dans une gamme de températures comprises entre 20°C et la 35°C. Après recalage, on obtient une nouvelle valeur de $h_{\text{épreuve}}$ suivante :

$$h_{\text{éprouvette}} = 0.02 \text{ W.mm}^{-2}.\text{°C}^{-1}$$

Cette valeur est comprise entre 0.01 et 0.5 $\text{W.mm}^{-2}.\text{°C}^{-1}$ qui correspond dans la littérature à la gamme de valeur prise par $h_{\text{éprouvette}}$ au cours d'une convection forcée air-solide. En comparant les débuts des courbes numérique (bleu ciel) et expérimentale (bleu foncé) de ε_{11} , on peut voir qu'ils se superposent de 0s ($T \sim 20^\circ\text{C}$) jusqu'à 600s ($T \sim 35^\circ\text{C}$) comme souhaité.

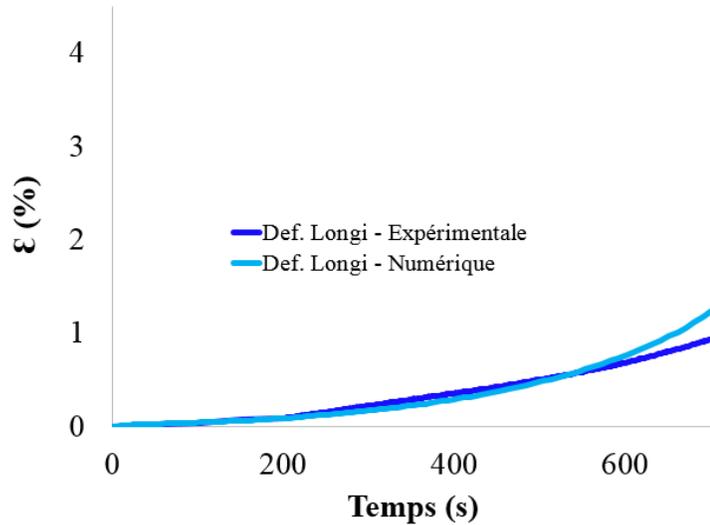


Figure 6- 4 Evolution de ε_{11} sur les 600 premières secondes

1.2 Réservoir

Le chargement appliqué dans un réservoir génère une réponse mécanique du liner qui est à la fois structurale et thermomécanique. L'objectif des essais visait à comprendre comment les paramètres de la sollicitation influencent cette réponse et par conséquent l'évolution du collapse. L'essai sur le réservoir SN04 a été retenu pour tester la robustesse de la loi de comportement du liner. Cet essai satisfaisait les critères suivants :

- critère de reproductibilité
- critère sur la géométrie de la cloque
- critère sur le nombre de cycles
- critère sur l'onde de la sollicitation

Dans le critère sur le nombre de cycles, il s'agissait de dire combien de fois il faut appliquer une même sollicitation pour pouvoir être sûr d'observer d'éventuels retours viscoélastiques des cloques à la fin de la sollicitation. Un cyclage défini par 20 cycles ininterrompus de remplissage/vidange en hydrogène, avait été dimensionné pour l'essai sur SN04. En termes de contraintes (coût et durée des calculs) sur le modèle numérique, ce nombre de cycle paraissait raisonnable.

Un collapse intéressant pour la validation est un collapse qui ne produit pas des cloques irrégulières, non symétriques ou qui ne présentent pas d'axes de coupe, anguleuses, de petites tailles (critère sur la géométrie). Au regard de ces aspects, les cloques du réservoir SN04 présentaient une allure satisfaisante. La déformée initiale du liner de ce réservoir constituait donc un cas intéressant pour

tester la loi de comportement, notamment sur les questions de convergence numérique de l'algorithme exécutant le calcul éléments-finis.

Le chargement qui avait été appliqué dans le réservoir SN04 pouvait être divisé en trois zones distinctes. Dans une première zone, les composants du réservoir sont soumis à une tension/compression mécanique maximale et ils sont complètement saturés en hydrogène. Dans la deuxième zone, le cyclage en hydrogène a lieu. Dans cet intervalle de temps, le gaz est rapidement extrait du réservoir jusqu'à la pression atmosphérique (mais il reste du gaz piégé), puis réinjecté jusqu'à la pression maximale, ainsi de suite jusqu'à la 20^{ème} vidange. On estime que ce gaz turbulent n'aura pas le temps de diffuser en profondeur dans les matériaux. En favorisant ainsi la mécanique au détriment de la diffusion, on se rapproche des hypothèses de la loi de comportement. La troisième zone correspond à la vidange complète du réservoir suivi d'une longue phase de récupération et de retour viscoélastique des cloques. Avec un tel chargement, il était possible de tester la capacité de la loi de comportement à prédire successivement le fluage (zone I), le cyclage thermomécanique en multiaxial (zone II) et la recouvrance (zone III). Ce qui amenait à valider le critère sur l'onde de sollicitation pour la sollicitation appliquée au réservoir SN04.

Développons à présent les hypothèses simplificatrices du modèle numérique. Après le cycle d'initiation du collapse sur 2 semaines (**Figure 3 -31**), le liner présente deux grandes cloques : une sur toute la longueur du réservoir et une autre sur la demi-moitié inférieure. Sur une section transversale du réservoir, les cloques présentent des axes de symétries et des formes régulières. Le pourtour des cloques montre que leurs déformations peuvent être empêchées par la présence de zones collées qui servent alors d'appuis (**Figure 6- 5**).

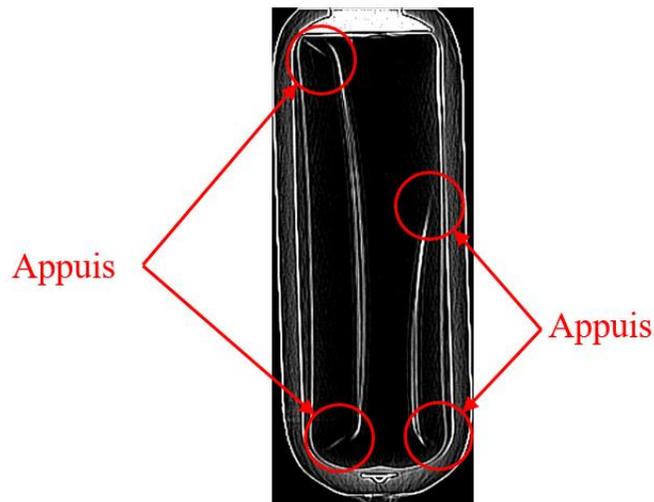


Figure 6- 5 Tomographie du réservoir SN04 – Extrémités des cloques du liner

Dans le sens de la longueur du réservoir, ces appuis suppriment les déformations longitudinales des cloques qui apparaissent sous la forme d'un tunnel soumis à un chargement transversal. Cette observation permet de considérer l'hypothèse simplificatrice des déformations planes dans le modèle numérique. Les appuis et leurs formes particulières sont susceptibles de perturber les champs mécaniques dans leurs voisinages directs. On choisit de se placer au centre des portions homogènes (coupe A-A, **Figure 6- 6**) pour éviter cet interférence et rester dans le domaine de validité des déformations planes.

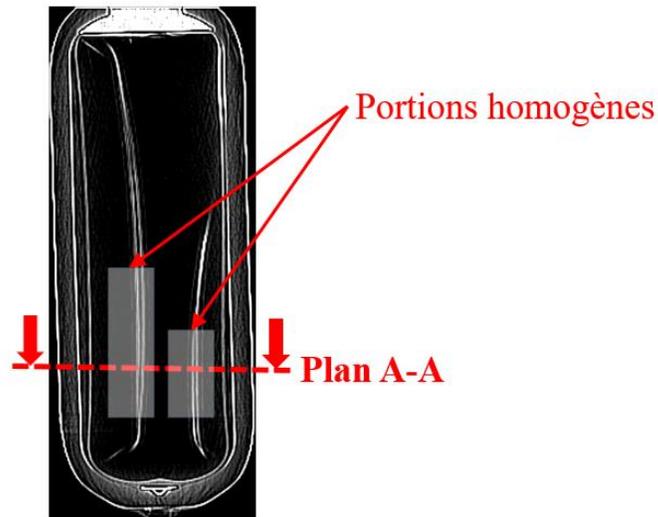


Figure 6- 6 Tomographie du réservoir SN04 – Zones considérées pour l’hypothèse des déformations planes

Le modèle numérique que l’on propose ci-dessous cherche à prédire la déformée dans le plan A-A (**Figure 6- 7**), des cloques existantes dans le réservoir SN04. La pression appliquée sur les parois internes du liner, est définie à la **Figure 3-31**. Dans cette figure, le point de départ et le point final de la sollicitation sont entourés par des cercles rouges sur lesquels pointent deux tomographies du réservoir SN04 respectivement en situation collapsée et après fatigue.

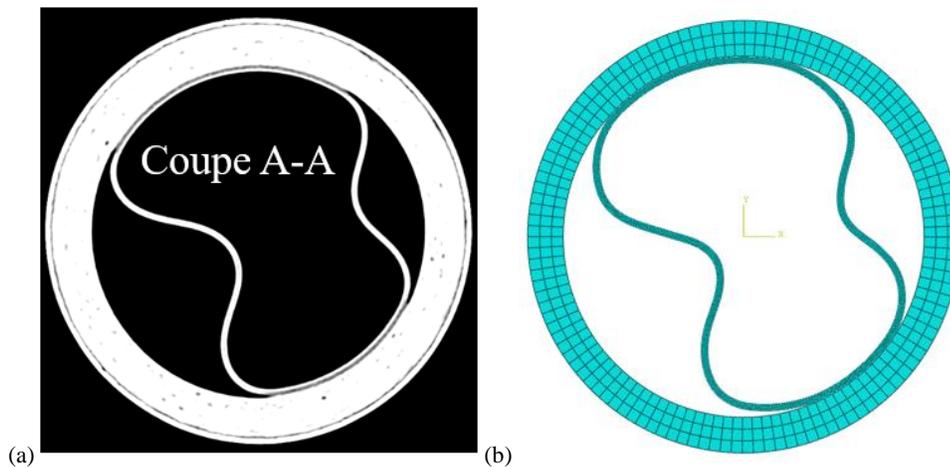


Figure 6- 7 Coupes transversales du réservoir SN04 : (a) Tomographie, (b) Modèle numérique

Le comportement du composite est supposé thermoélastique. Le liner et le composite sont maillés sous l’hypothèse des déformations planes à l’aide respectivement de 357 et de 2504 quadrilatère à 8 nœuds CP8RT. L’interaction entre le liner et le composite dans les zones décollées est définie par un contact rigide entre deux surfaces déformables sans glissement possible après contact. L’absence de glissement est une hypothèse réaliste d’autant plus que le liner est collé. En ce qui concerne les zones collées, on réutilise les propriétés des surfaces cohésives de l’interface de l’éprouvette technologique définies au 2-2.3.2.3 pour simuler l’essai de collapse. Ces propriétés ne tiennent pas compte de la température. Certains essais sur des réservoirs et sur plusieurs cycles, ont montré que le collapse ne se propageait pas davantage, en d’autres termes, que les parties initialement collées restaient collées après plusieurs cycles malgré les variations thermiques. Cela veut aussi dire que

les propriétés de l'adhésif ou des surfaces cohésives qui se substituent à lui n'influencent pas le travail des cloques initialement décollées, quel que soit la température. De ce point de vue qui sera le nôtre, négliger l'aspect thermique dans la modélisation numérique de l'interface collée semble être sans conséquences majeures.

Dans le cadre de cette simulation, il n'y a pas eu d'études spécifiques ni pour déterminer les valeurs du coefficient de convection entre le l'hydrogène et le liner, ni pour mesurer in-situ la température du gaz dans les réservoirs. La dépendance de ce coefficient à la température a d'abord été construite sur d'autres types de bouteilles utilisés par l'industriel, puis adaptée au cas traité ici. Il s'agit donc d'une approximation. Les valeurs du coefficient de convection vont osciller entre 22 et 800 $W.m^{-2}C^{-1}$ pour le régime non stationnaire. L'évolution de la température du gaz est quant à elle, estimée de manière empirique car il n'y avait pas de thermocouple présent dans le réservoir pendant l'essai.

2 Résultats

La convergence des modèles numériques constitue peut-être le point le plus critique dans ce chapitre. En effet, le modèle numérique traduit les hypothèses d'une réalité complexe et parfois incomplète dans sa description. Il doit prendre en compte de nombreuses sources de non linéarité (géométrie, loi de comportement, algorithmes de résolution), doit procéder à des approximations de second ordre, doit s'exécuter sur des temps extrêmement long par rapport au plus petit pas de temps nécessaire pour converger vers une solution numérique de qualité, etc...Pour mener à terme les calculs, il a fallu construire une réflexion sur la stratégie à adopter, déboguer les échecs de calculs, optimiser le paramétrage de la convergence des algorithmes éléments-finis. La durée de réalisation de ces tâches était non négligeable. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous : d'abord pour l'éprouvette haltère, puis pour le réservoir composite.

2.1 Eprouvette haltère

On rappelle la forme d'onde du chargement appliqué (Figure 6- 8).

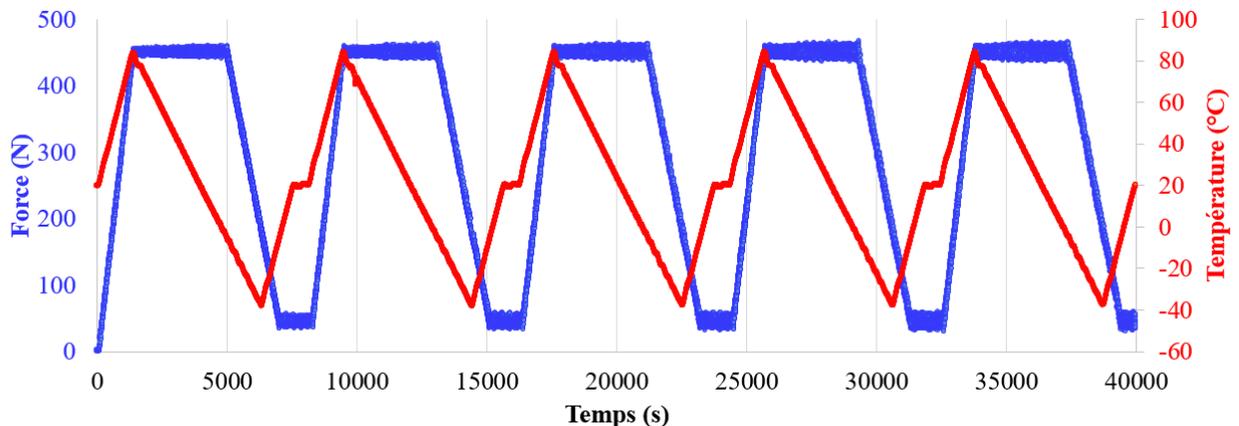


Figure 6- 8 Chargement thermomécanique sur éprouvette

Chaque cycle thermomécanique comporte 4 phases : une première phase dédiée à la mise sous tension à 450N en 30 minutes durant laquelle la température passe de 20°C à 76°C, une deuxième phase dédiée au fluage à 450N sur 50 minutes effectuée en même temps qu'un refroidissement jusqu'à -10°C, une troisième phase dédiée à une décharge de 450N à 45N sur 40 minutes, une quatrième phase dédiée à la recouvrance à 20°C pendant 15 minutes environ. La **Figure 6- 9** compare l'évolution des déformations longitudinales ϵ_{11} (et transversales ϵ_{22}) simulées et mesurées expérimentalement, sur chaque cycle.

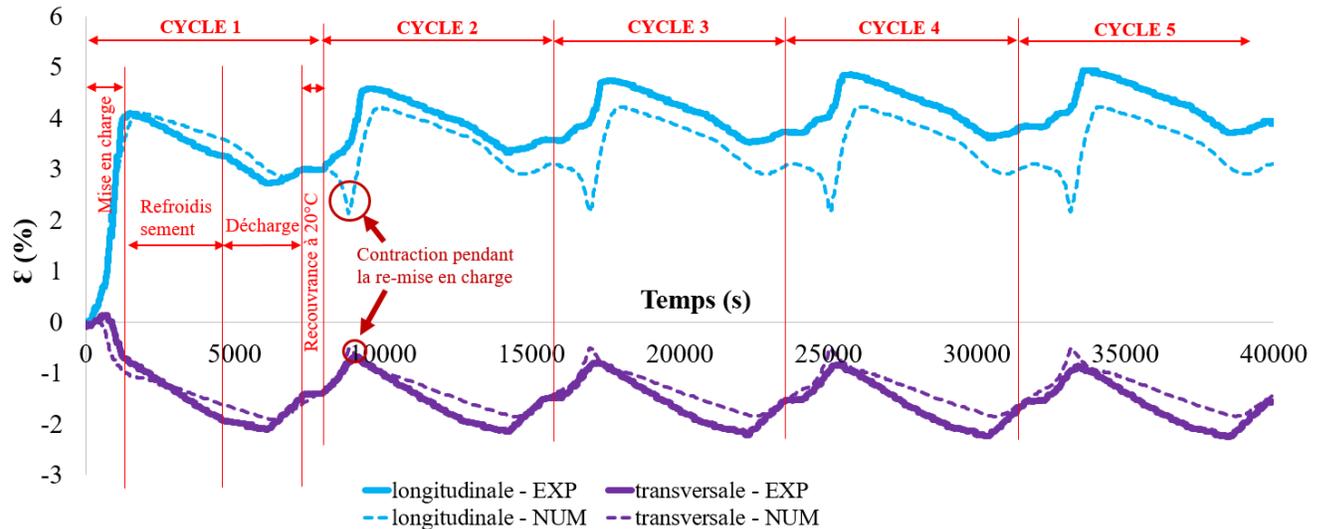


Figure 6- 9 Evolution des déformations ϵ_{11} et ϵ_{22} en fonction du temps (centre de l'éprouvette)

Le modèle numérique génère des résultats dans les bons ordres de grandeurs. La déformation transversale est bien appréhendée par le modèle numérique, en revanche la déformation longitudinale présente un écart au terme de quelques cycles. La simulation reproduit assez bien le premier cycle, mais génère une brusque contraction de l'éprouvette à $t = 8775s$ (voir cercles rouges dans la **Figure 6- 9**). La présence de ce "creux de contraction" est d'autant plus étrange que l'instant considéré se situe dans une phase durant laquelle la force et la température passent respectivement de 45N à 250N et de 20°C à $T_g = 50^\circ C$. Examinons en détail ϵ_{11} , σ_{11} , et T du début de l'essai jusqu'à l'apparition du "creux de contraction" à $t = 8775s$ (**Figure 6- 10**, **Figure 6- 12**). Pour apprécier l'évolution des gradients dans l'épaisseur, on va extraire ϵ_{11} , σ_{11} , et T en un point A situé au centre de la section transversale (ou cœur) de l'éprouvette et en un point B situé sur la surface (ou peau).

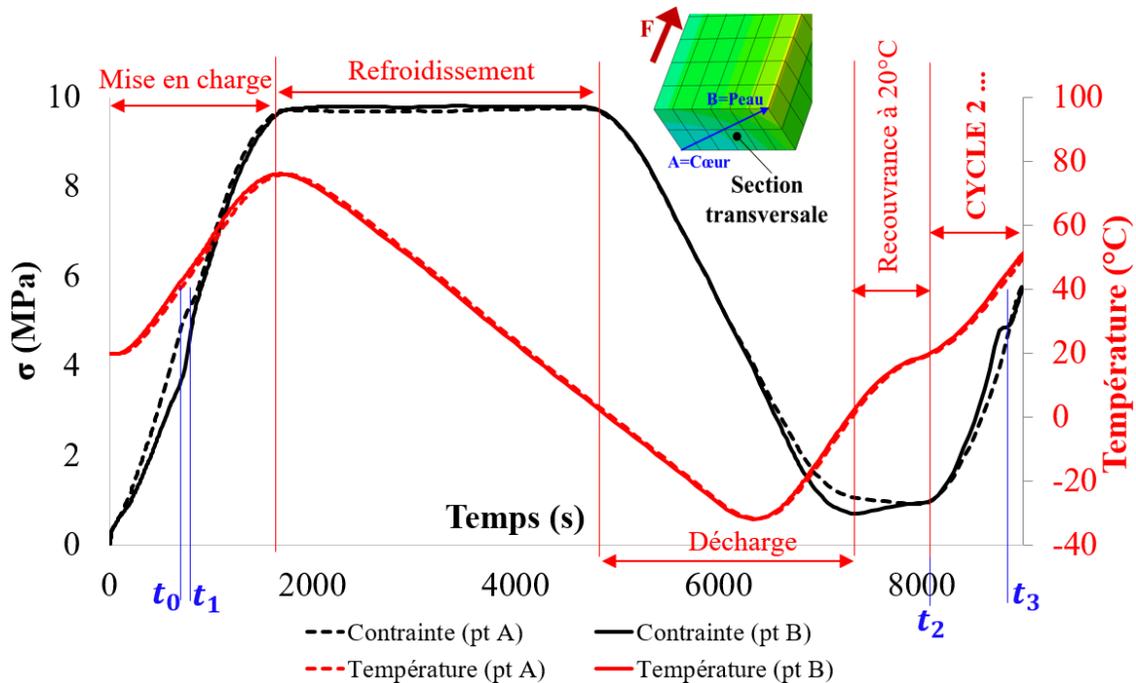


Figure 6- 10 Evolution de σ_{11} (numérique + expérimental) et de T (numérique), au cours du 1^{er} cycle + 1^{ère} phase du 2nd cycle

Sur la figure **Figure 6- 10**, jusqu'à t_0 ($\sim T = 40^\circ\text{C}$) le gradient des contraintes dans l'épaisseur augmente, puis tend à s'annuler de t_0 à t_1 ($\sim T = 45^\circ\text{C}$). Il augmente également juste avant la fin de la phase de décharge, lorsque la température remonte de -33°C à 20°C . Ensuite il s'annule au cours de la recouvrance. Lors de la remise en charge du cycle suivant (entre t_2 et t_3), il augmente en changeant de signe, comme si le cœur de l'éprouvette devenait plus souple que la peau sur laquelle a pourtant lieu les échanges de chaleur avec l'extérieur. Puis, le gradient s'annule brusquement dès que la température de l'éprouvette franchit les 40°C .

En tenant compte de la première annulation du gradient des contraintes qui se produit au passage de t_0 et de la seconde qui se produit au passage de t_3 , il semblerait que 40°C soit une température critique pour le modèle numérique. Les courbes de fluage de la **Figure 6- 11**, montre que la viscosité se dissipe brutalement entre 40°C et 45°C (hypothèse n°1).

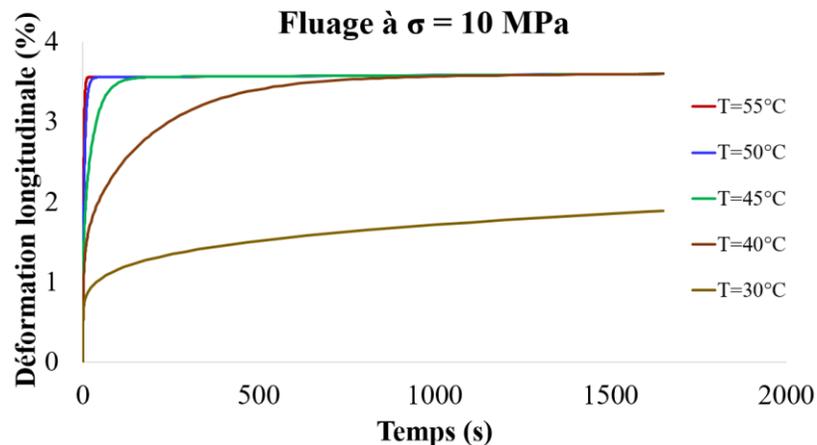


Figure 6- 11 Courbes de fluage à $T = 30^\circ\text{C}$, 40°C , 45°C , 50°C , 55°C ($\sigma = 10 \text{ MPa}$)

Quant à l'inversion du gradient des contraintes entre t_2 et t_3 , on avance l'hypothèse (*hypothèse n°2*) de la présence d'une quantité de déformation visqueuse résiduelle importante à la fin du 1^{er} cycle. Si l'hypothèse est avérée, ce sont ces déformations visqueuses qui en essayant de s'annuler pendant la phase de chargement, vont permettre à l'éprouvette de s'assouplir davantage en cœur. Regardons à présent les déformations pour confirmer ou pas les hypothèses n°1 et n°2 (**Figure 6- 12**).

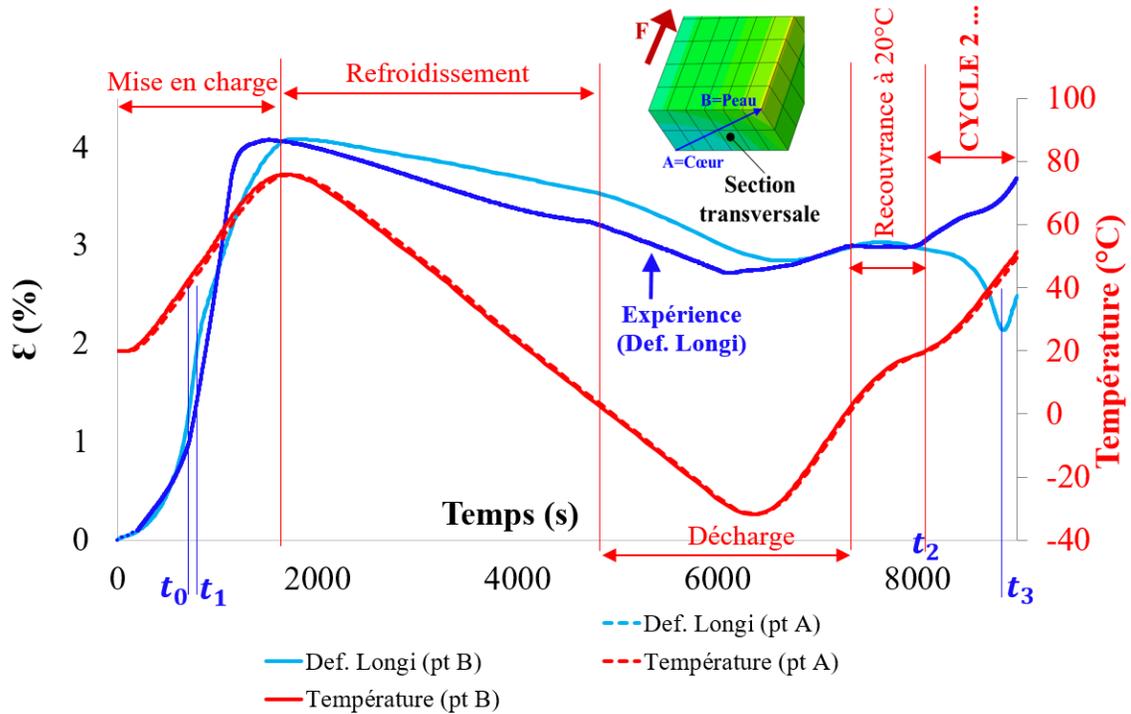


Figure 6- 12 Evolution de ϵ_{11} (numérique + expérimental) et de T (numérique), au cours du 1^{er} cycle + 1^{ère} phase du 2nd cycle

L'hypothèse n°1 selon laquelle entre 40°C et 45°C environ, la viscosité se dissipe brutalement au profit de l'élasticité se trouve renforcée par le ralentissement de la déformation au passage de t_0 et au passage de t_3 . Ce ralentissement génère un retard de 400s par rapport à l'expérience. Pour tester l'hypothèse n°2, décomposons ϵ_{11} en trois composantes : la déformation élastique, la déformation visqueuse, et la déformation thermique (**Figure 6- 13**). Pour mieux visualiser, on effectue cette décomposition sur la fin du 1^{er} cycle (décharge + recouvrance) et sur le début du 2nd cycle. Sur toute la durée considérée, on constate que l'évolution de la déformation thermique semble être bien corrélée avec l'évolution de la température. A $t = 6500s$ ($T = -33^\circ C$), le modèle prédit une quantité de déformation visqueuse très importante au sein du matériau. Cela provient du fait que lors du refroidissement, les variables internes qui pilotent les processus visqueux se figent dans un état hors équilibre (éprouvette sous tension) de telle manière qu'à la fin de la décharge, une quantité de déformation visqueuse très importante siège toujours au sein du matériau et a besoin de s'annuler.

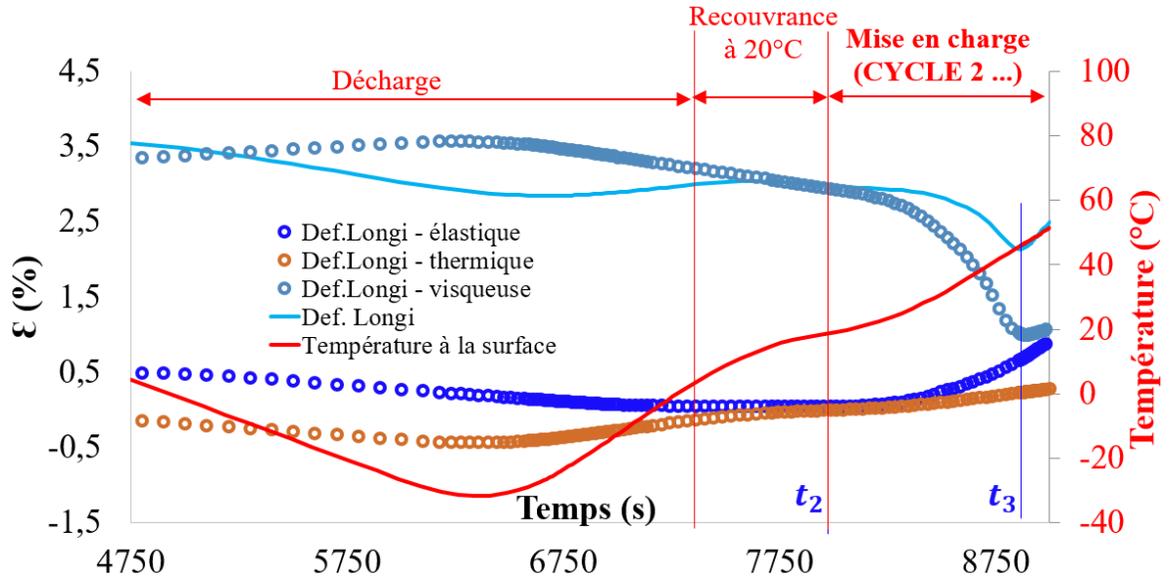


Figure 6- 13 Décomposition de ϵ_{11} au cours de la décharge + recouvrance + 1^{ère} phase du 2nd cycle

Avec l'augmentation de la température, la déformation visqueuse va pouvoir s'annuler, de manière un peu plus forte au passage de 40°C donnant ainsi naissance au "creux de contraction" visible à t_3 . La présence du "creux de contraction" ne permet pas d'incrémenter la déformation de cycle en cycle. Dans le matériau réel, ces déformations se dissipent bien plus lentement et n'ont pas le temps de contrarier la déformation élastique lors de la mise en charge. Une amélioration du modèle consisterait donc à mieux régler la viscosité au voisinage de la T_g dans le modèle de comportement, en capturant, dans l'identification de la forme du spectre et de la non linéarité, le comportement entre 40°C et 60°C.

2.2 Réservoir

Rappelons les sollicitations thermomécaniques sur le réservoir SN04 utilisé dans l'essai du 3-2.2.3.1 (**Figure 6- 14**). Le chargement thermomécanique utilisé dans la simulation commence après le cycle d'apparition du collapse car on s'intéresse en priorité au comportement d'un liner déjà collapsé. Il est délimité par les cercles rouges et comporte 3 grandes étapes :

- Une première étape au cours de laquelle le liner, l'interface et les premières couches du composite sont confinés et saturés en hydrogène, puis le réservoir est vidangé à 7 bar/min.
- Une deuxième étape durant laquelle on répète à 20 reprises un cycle constitué d'un remplissage et d'une vidange à 7 bar/min.
- Et enfin un troisième cycle pendant lequel on vide le réservoir pour permettre la recouvrance du liner.

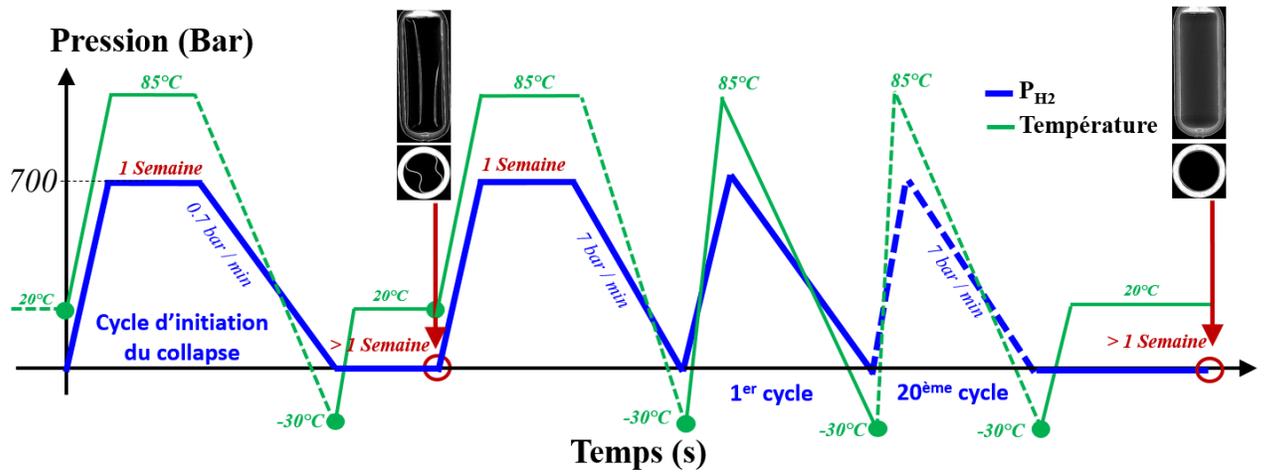


Figure 6- 14 Histoire des sollicitations thermomécaniques vue par le réservoir SN04

Une acquisition tomographique est réalisée au terme de ce chargement et la déformée finale du liner (Figure 6- 15b) est comparée avec la déformée initiale (Figure 6- 15a)

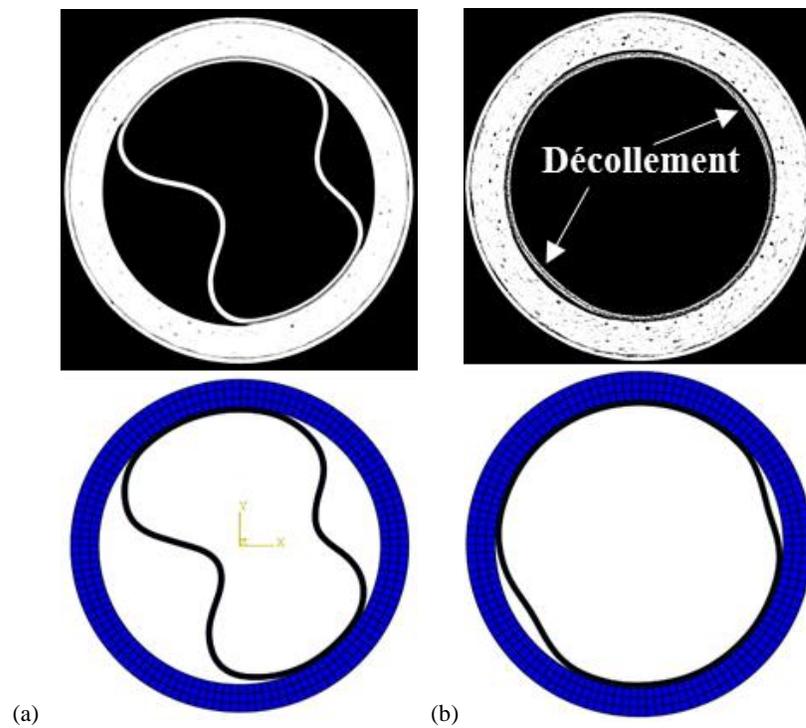


Figure 6- 15 Comparaison des déformées du liner avant et après le chargement thermomécanique : (a) avant, (b) après

Considérons la flèche définie sur la Figure 6- 16 par l'écart entre le centre de la plus grande cloque et le composite.

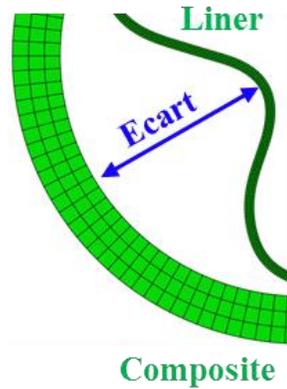


Figure 6- 16 Flèche entre le centre de la plus grande cloque et le composite (flèche)

L'évolution de cette flèche en fonction du temps est calculée tout au long des sollicitations thermomécaniques et est tracée (en échelle logarithmique du temps) sur la Figure 6- 17.

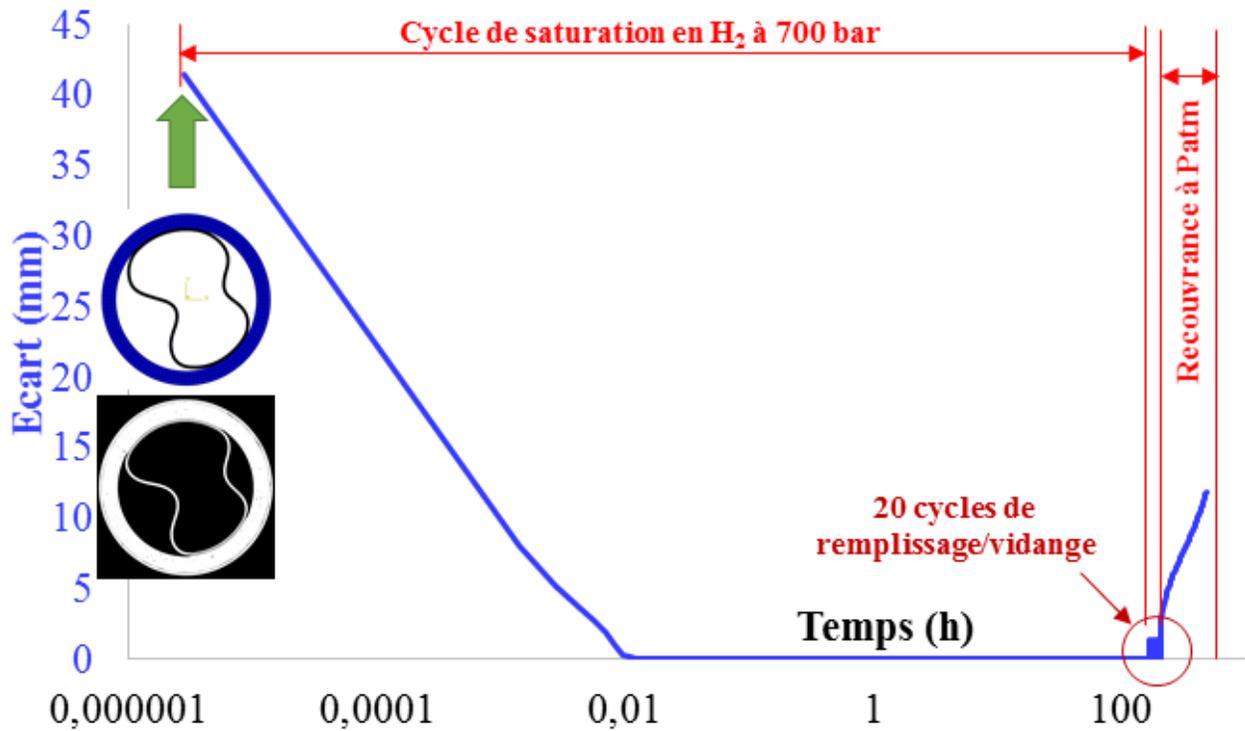


Figure 6- 17 Evolution de la flèche en fonction du temps

La phase de remplissage dans la première étape dure environ 12 minutes, mais le liner se replaque rapidement au bout d'une minute comme on peut le voir sur la Figure 6- 18. La pression à cet instant avoisine les 50 bar. Il s'agit du premier résultat que l'on peut obtenir de cette simulation.

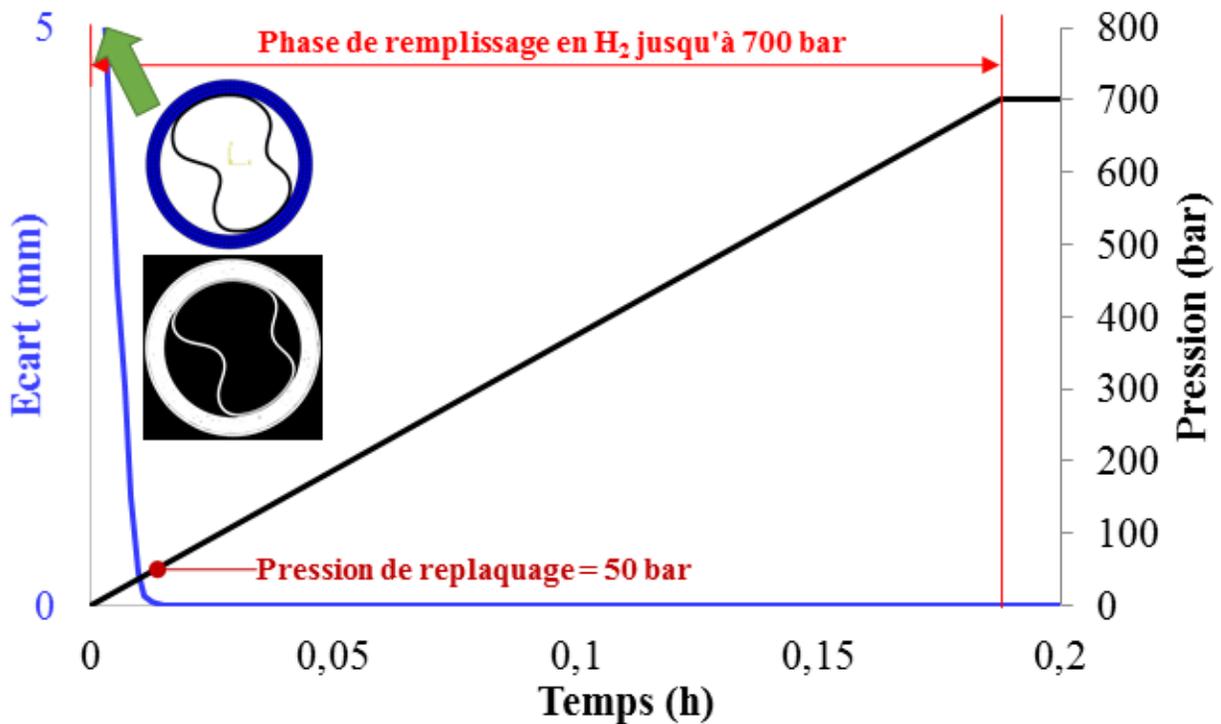


Figure 6- 18 Identification de la pression de replaquage

Le deuxième résultat majeur qu'il est possible d'extraire des résultats numériques, est qu'après la première étape des sollicitations (c-à-d une semaine à 700 bar, une semaine à la pression atmosphérique, puis une vidange à 0.7 bar/min), le liner ne retrouve pas sa géométrie initiale. La hauteur initiale de la grande cloque diminue de 96.7% en passant de 41.5mm à 1.41mm (Figure 6-19)

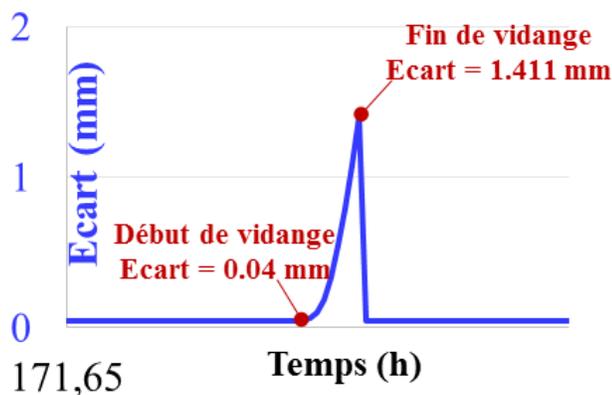


Figure 6- 19 Flèche en fin de vidange

Le troisième résultat porte sur l'évolution de la flèche durant les 20 cycles de remplissage/vidange de l'étape 2. Sur la Figure 6- 20, on peut voir que celle-ci n'évolue quasiment pas. Même si l'on ne dispose pas d'un relevé de mesures in-situ de l'évolution de la flèche pendant la sollicitation, les conséquences de la dissipation brutale des déformations visqueuses autour de T_g mis en évidence en 6-3.1 ne doivent pas être exclues dans une recherche d'explications.

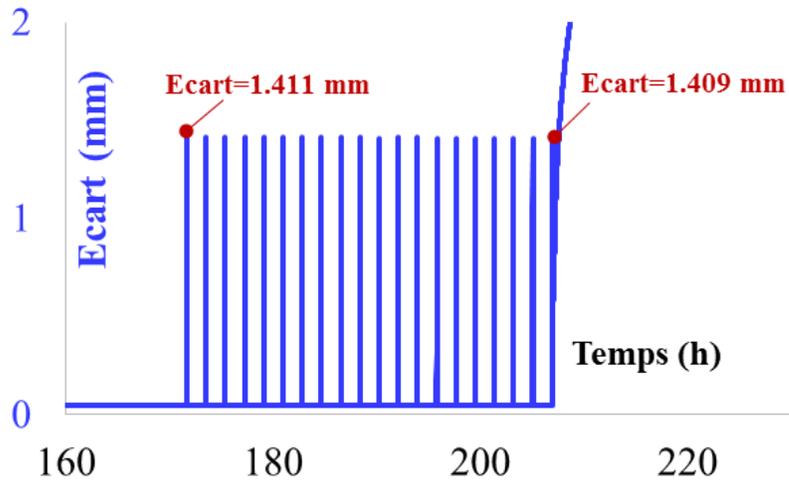


Figure 6- 20 Evolution de la flèche en fonction du temps au cours du cyclage

A la fin de la sollicitation cyclique, le réservoir est complètement vidangé à la pression atmosphérique, puis conservé à cette pression pendant une semaine. Une mesure de la flèche de la en fin de semaine montre qu'elle a diminué de 90% pour la grande cloque. Dans la simulation, la flèche prédite est en progression continue pendant la recouvrance (Figure 6- 21).

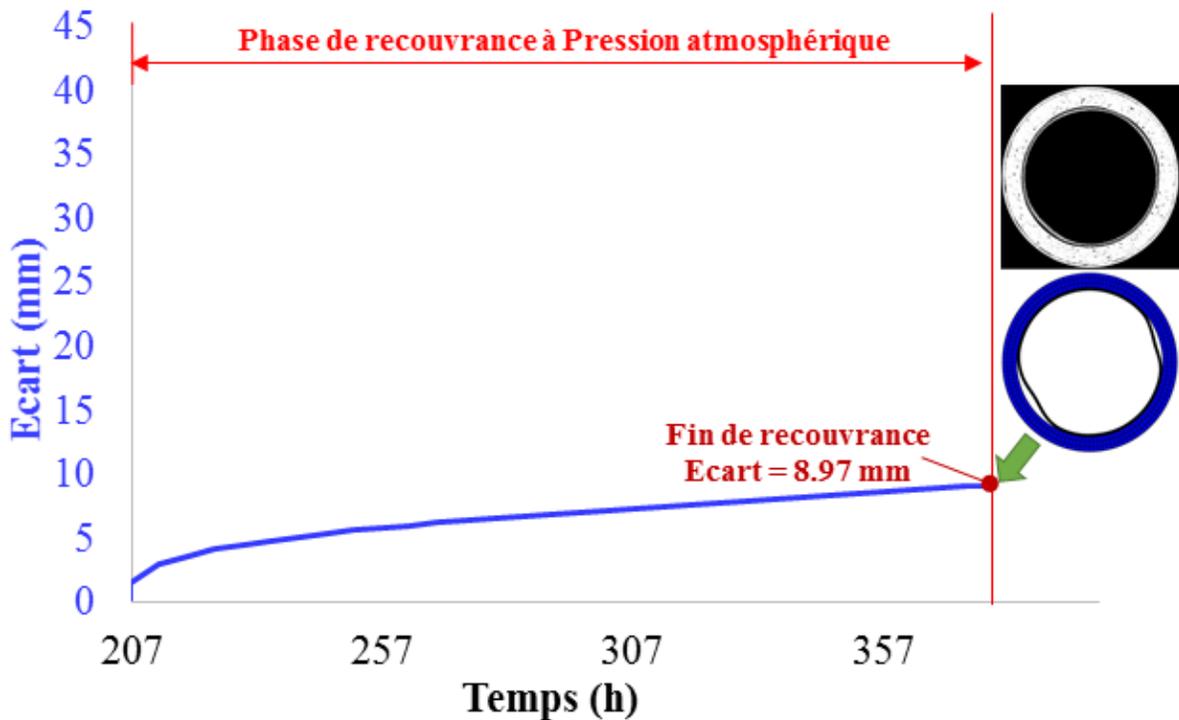


Figure 6- 21 Evolution de la flèche au cours de la recouvrance

Au bout d'une semaine de recouvrance, le modèle prédit que la hauteur de la grande cloque diminue de 78% par rapport à son état initial, tandis que les mesures tomographiques prévoient une baisse de 90%. Il s'agit d'un résultat marquant de ce travail. En mettant ce quatrième résultat en perspective avec le niveau des contraintes et les hypothèses de modélisation (température du gaz, dépendance en température du coefficient de convection h , essais d'identification des partitions

volumique et déviatorique), il se pourrait que les données utilisées pour renseigner le modèle ne lui permettent pas d'affiner sa portée dans le domaine des déformations résiduelles. Toutefois si les limitations du modèle sont indéniables, il conduit à un résultat relativement proche. La prise en compte des déformations plastiques dans le comportement est une piste qui doit permettre sans aucun doute d'approcher les mesures expérimentales.

D'autre part, en regardant de près les tomographies de la **Figure 6- 15**, on constate la présence de nouvelles zones de décollement entre le liner et le composite. La question est de savoir si elles étaient initialement là ou si elles ont été générées par le chargement cyclique ? Pour répondre à cette question, il est proposé d'analyser l'évolution de la pression à l'interface aussi bien dans la partie collée que dans la zone décollée. Les courbes de la **Figure 6- 22** et **Figure 6- 23** représentent respectivement l'évolution du cisaillement et de la pression interfaciale le long d'une portion d'interface (arc rouge) sur 20 cycles. $L = 0$ sur l'arc rouge correspond l'abscisse Position sur l'arc (mm) = 0 du graphe. $L = 44.5$ sur l'arc rouge correspond l'abscisse Position sur l'arc (mm) = 44.5. Le symbole \sphericalangle de la légende signifie que la pression est nulle et le symbole \nearrow signifie que la pression est à son maximum. La courbe en pointillés bleus correspond à la fin du cycle de saturation des matériaux en hydrogène. La courbe en pointillés rouge correspond à la fin des 20 cycles.

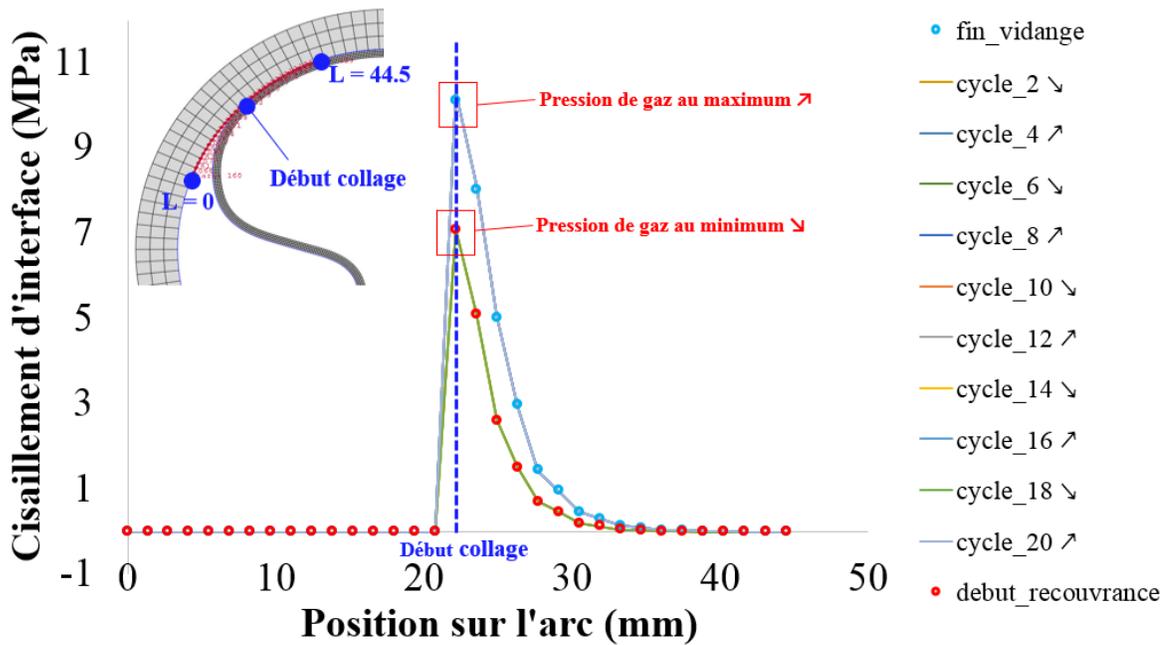


Figure 6- 22 Evolution du cisaillement interfaciale au cours de la phase de cyclage

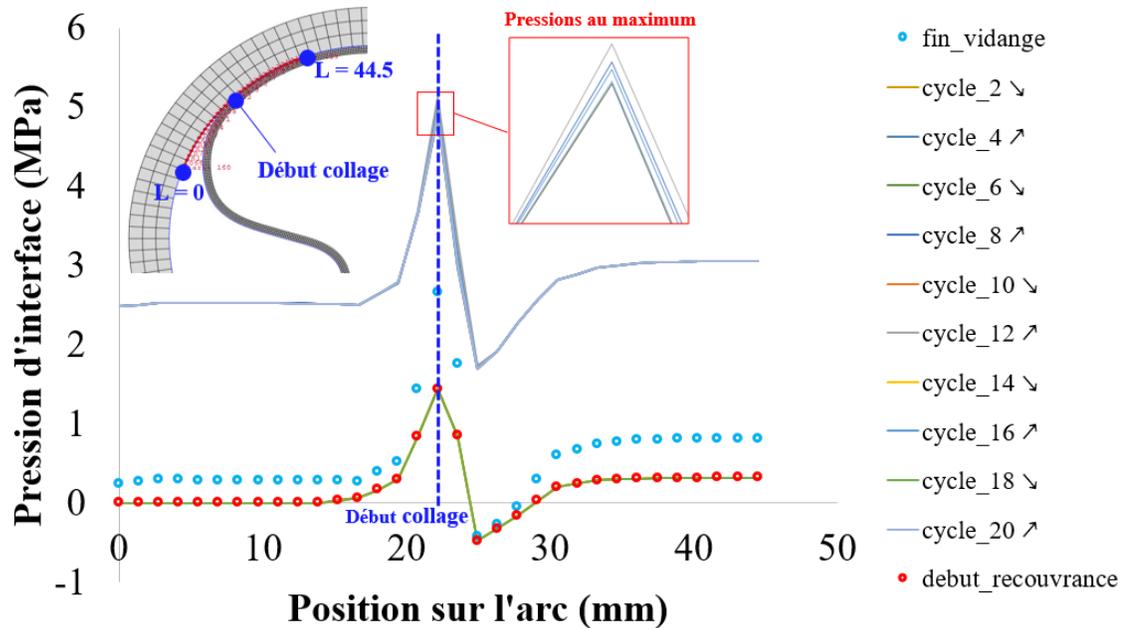


Figure 6- 23 Evolution de la pression interfaciale au cours de la phase de cyclage

En comparant les courbes en pointillés, on s'aperçoit que les cycles successifs de remplissage/vidange atténuent les contraintes à l'interface. Le cisaillement prédomine dans la zone collée et s'étend dans la zone de contact, tandis que la pression se répartie sur une zone entourant la pointe de fissure. En prenant en compte les niveaux de contraintes, on peut conclure que le délaminage va évoluer par une déchirure en mode II pilotée par le cisaillement. L'évolution des contraintes à cette interface suggère que le déchirement a bien lieu dès les premiers cycles puisqu'une fois installés, les cyclages successifs génèrent des contraintes moindres. L'évolution du glissement du liner sur le composite sous l'action du cisaillement est représentée sur la **Figure 6-24**.

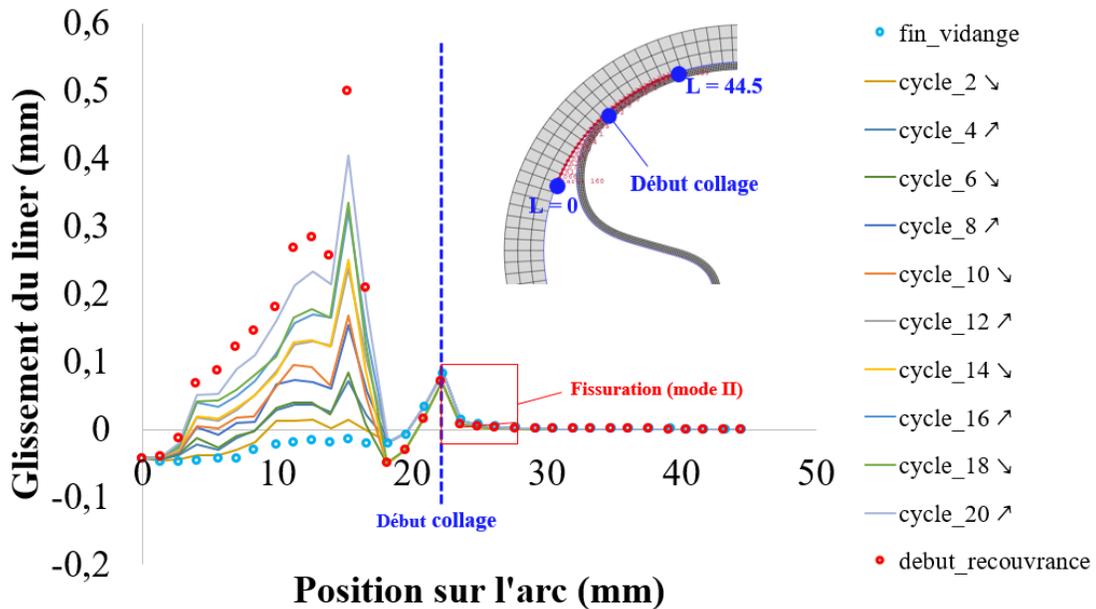


Figure 6- 24 Evolution du glissement interfaciale au cours de la phase de cyclage

Dans la partie décollée, les mouvements du liner sont importants à l'interface. Lorsqu'on se rapproche de la pointe de fissure délimitant la zone collée et la zone décollée, le liner glisse de moins en moins et des contraintes de cisaillement se forment dans l'interface comme présenté ci-dessus. Au niveau de la pointe, le cisaillement est si important qu'il génère un glissement sur quelques millimètres dans la colle ce qui correspond à une fissuration en mode II (carré rouge, **Figure 6- 24**). On peut aussi voir que cette déchirure (= 0.08mm) n'augmente pas avec le cyclage, mais a eu lieu bien avant les 20 cycles, c'est-à-dire durant le cycle de saturation des matériaux en hydrogène. Pour déterminer cet instant précis, examinons comment évolue les contraintes et le glissement du liner à l'interface, tout au long de la sollicitation (Annexes 6, 7, 8). On constate qu'après collapse, le déchirement de la zone collée s'effectue au cours de la phase de remontée en pression du cycle de saturation en hydrogène. Ce déchirement (= 0.13mm) est maximal lors du replaquage comme le montre la **Figure 6- 25**.

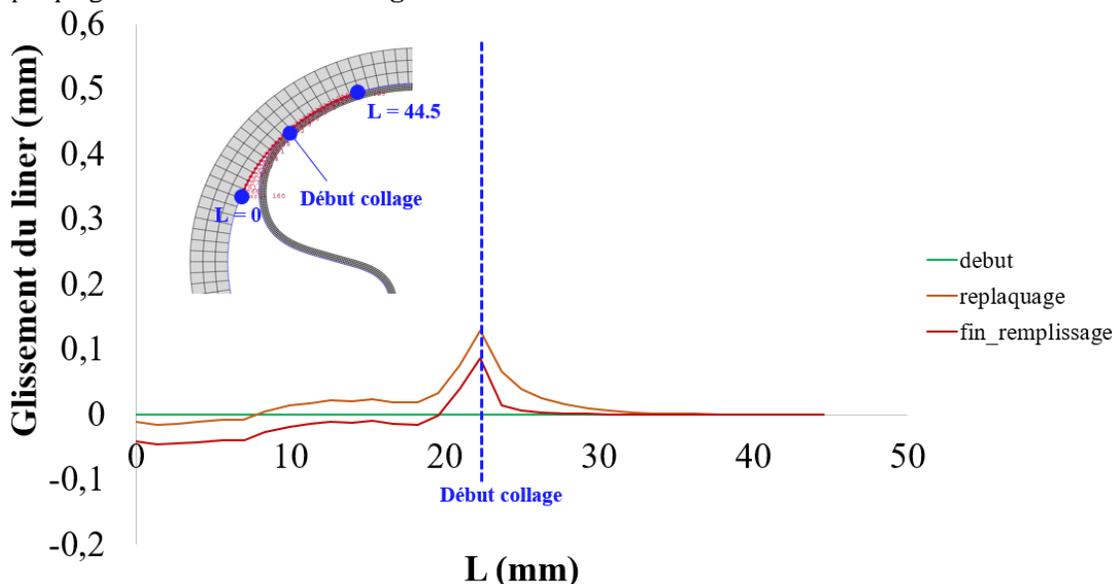


Figure 6- 25 Evolution du glissement du liner à l'interface pendant le remplissage

Dans la **Figure 6- 26**, on peut voir que durant le premier replaquage, la pression en pointe de fissure atteint 11 MPa et la pression, tandis que dans la **Figure 6- 27**, le cisaillement en pointe de fissure atteint 37 MPa.

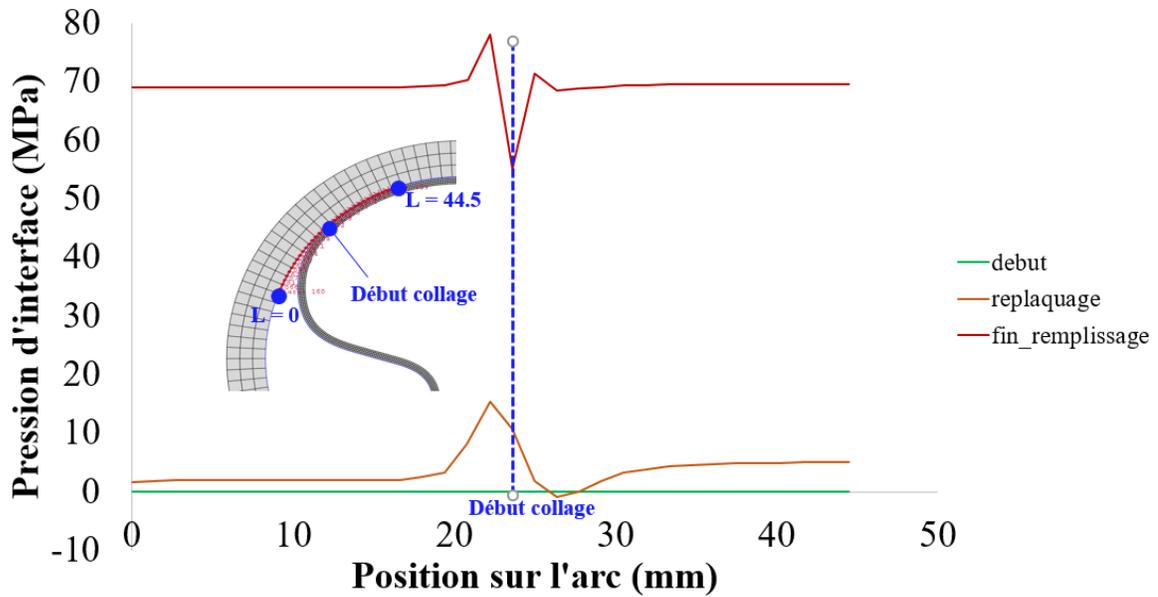


Figure 6-26 Evolution de la pression interfaciale au cours du premier remplissage

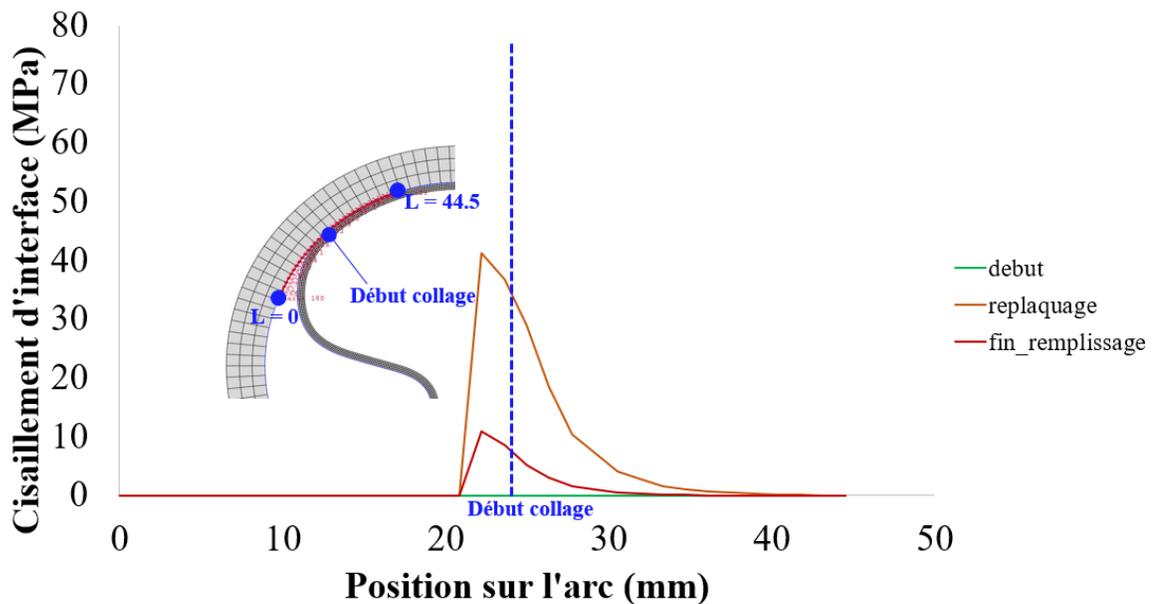


Figure 6-27 Evolution du cisaillement interfaciale au cours du premier remplissage

Pour finir, on cherche à évaluer la multiaxialité. Pour cela, on s'intéresse au comportement volumique et déviatorique du centre de la cloque (côté interface). En ce point très sollicité, on extrait la pression hydrostatique et la contrainte de Von Mises au cours de la sollicitation cyclique. Les courbes de l'évolution de ces deux grandeurs en fonction sont tracées à la **Figure 6-28**. L'ordre de grandeur de ces variables montre que l'état des contrainte est bien multiaxial.

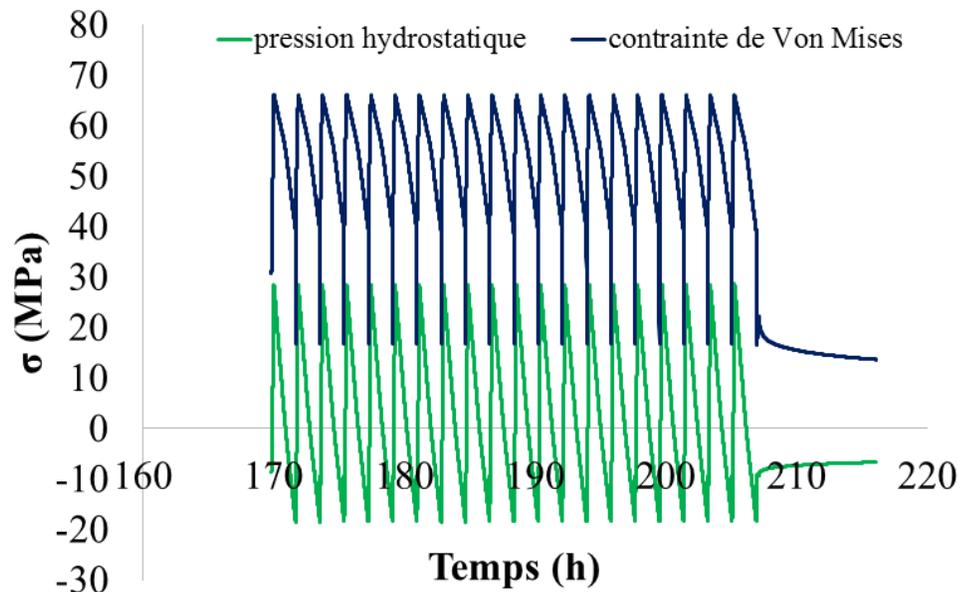


Figure 6- 28 Evolution de la pression hydrostatique et de la contrainte de Von Mises en fonction du temps

3 Conclusions

Dans ce chapitre, la robustesse de la loi de comportement a pu être évaluée sur des cas de validation plus complexes que ceux précédemment envisagés (isotherme sur éprouvette). Par complexité, on sous-entendait des situations dans lesquelles peuvent coexister les gradients mécaniques et thermiques.

La première validation a été effectuée sur une éprouvette de même géométrie que celles qui ont été utilisées dans la partie consacrée à l'identification des paramètres. Cette éprouvette a été sollicitée de manière à accentuer le rôle joué par la thermique. Les résultats montrent que le modèle numérique reproduit le premier cycle expérimental. A la fin de ce cycle, il existe au sein du matériau des déformations visqueuses que le modèle dissipe brutalement au passage de 40°C. Après décomposition de la déformation et analyse des courbes numériques de fluage, ce qui semble être en cause est la difficulté du modèle à traverser proprement la transition vitreuse. Des essais réalisés tout près de T_g devraient être intégrés dans le protocole expérimental de l'identification des paramètres pour éviter ce phénomène de dissipation trop rapide à 40°C. Les déformations sont tout de même d'un bon ordre de grandeur en fonction des cycles.

La seconde validation a été réalisée sur un réservoir. Pour ce cas, il a fallu estimer l'évolution du coefficient de convection et de la température du gaz en s'appuyant sur les rapports d'autres projets de recherche chez réalisés par Pprime et chez l'industriel. Au terme des calculs, la loi de comportement s'est montrée capable de prendre en compte le fluage, de travailler dans un cadre multiaxial et de prédire une diminution de la flèche de 78% environ après recouvrance contre 90% dans l'expérience. La pression de replaquage a été estimée à 50 bar avec une interface soumise à un cisaillement ($\sim 37\text{MPa}$) plus important que la pression ($\sim 11\text{MPa}$). L'évolution du déchirement de l'interface doit être pilotée par le cisaillement en mode II. Le modèle numérique prédit enfin que lors de la phase de remontée en pression, le liner se replaque. Pendant ce replaquage, son interface risque de se déchirer.

En généralisant les conclusions des travaux de thèse au niveau industriel, on peut avancer deux recommandations.

- 1^{ère} recommandation : les cloques dues au collapse se replaquent dès le premier remplissage et disparaîtront progressivement avec le cyclage. Et par conséquent leur simple observation dès le premier cycle ne justifie pas la mise hors de service du réservoir concerné. Pour se prononcer avec certitude sur un retrait, il faudrait en plus mettre en évidence l'endommagement subi par le matériau dans la zone où apparaissent les cloques, ainsi que l'impact de cet endommagement sur la perméabilité du liner.
- 2^{ème} recommandation : l'interface joue un rôle très important dans l'évolution du collapse. L'inhomogénéité de la résistance mécanique de l'interface conjugué avec la présence des cloques, accroît le risque de décollement du liner (ou le risque de fissuration dans les matériaux voisins de l'interface) au cours des premiers remplissages. Pour annuler ce risque il faut, soit homogénéiser la résistance de la colle, soit ne pas mettre de colle à l'interface. Dans le deuxième cas, il faudrait cependant veiller à maintenir une pression résiduelle dans le réservoir pour éviter que la pression du gaz piégé à l'interface ne devienne supérieure à la pression interne pendant la vidange.

Liste des figures

Figure 6- 1 Montage de l'éprouvette entre les mors de l'INSTRON 8802.....	173
Figure 6- 2 Esquisse du modèle numérique.....	174
Figure 6- 3 Maillage de la géométrie du modèle numérique.....	174
Figure 6- 4 Evolution de ϵ_{11} sur les 600 premières secondes.....	175
Figure 6- 5 Tomographie du réservoir SN#04 – Extrémités des cloques du liner.....	176
Figure 6- 6 Tomographie du réservoir SN#04 – Zones considérées pour l'hypothèse des déformations planes.....	177
Figure 6- 7 Coupes transversales du réservoir SN#04 : (a) Tomographie, (b) Modèle numérique.....	177
Figure 6- 8 Chargement thermomécanique sur éprouvette.....	178
Figure 6- 9 Evolution des déformations ϵ_{11} et ϵ_{22} en fonction du temps (centre de l'éprouvette).....	179
Figure 6- 10 Evolution de σ_{11} (numérique + expérimental) et de T (numérique), au cours du 1 ^{er} cycle + 1 ^{ère} phase du 2 nd cycle.....	180
Figure 6- 11 Courbes de fluage à $T = 30^{\circ}\text{C}, 40^{\circ}\text{C}, 45^{\circ}\text{C}, 50^{\circ}\text{C}, 55^{\circ}\text{C}$ ($\sigma = 10 \text{ MPa}$).....	180
Figure 6- 12 Evolution de ϵ_{11} (numérique + expérimental) et de T (numérique), au cours du 1 ^{er} cycle + 1 ^{ère} phase du 2 nd cycle.....	181
Figure 6- 13 Décomposition de ϵ_{11} au cours de la décharge + recouvrance + 1 ^{ère} phase du 2 nd cycle.....	182
Figure 6- 14 Histoire des sollicitations thermomécaniques vue par le réservoir SN#04.....	183
Figure 6- 15 Comparaison des déformées du liner avant et après le chargement thermomécanique : (a) avant, (b) après.....	183
Figure 6- 16 Flèche entre le centre de la plus grande cloque et le composite (flèche).....	184
Figure 6- 17 Evolution de la flèche en fonction du temps.....	184
Figure 6- 18 Identification de la pression de replaquage.....	185
Figure 6- 19 Flèche en fin de vidange.....	185
Figure 6- 20 Evolution de la flèche en fonction du temps au cours du cyclage.....	186
Figure 6- 21 Evolution de la flèche au cours de la recouvrance.....	186
Figure 6- 22 Evolution du cisaillement interfaciale au cours de la phase de cyclage.....	187
Figure 6- 23 Evolution de la pression interfaciale au cours de la phase de cyclage.....	188
Figure 6- 24 Evolution du glissement interfaciale au cours de la phase de cyclage.....	188
Figure 6- 25 Evolution du glissement du liner à l'interface pendant le remplissage.....	189
Figure 6- 26 Evolution de la pression hydrostatique et de la contrainte de Von Mises en fonction du temps.....	191

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES

Les exploitants et les fabricants de réservoirs composites de type IV destiné au stockage de l'hydrogène gazeux, mènent depuis plusieurs années de nombreux projets de recherche et développement sur le choix des différents composants de ce support de stockage. Dans ces projets, les efforts de recherche visent à identifier les matériaux les plus durables, ceux-là même qui permettent d'atteindre le niveau de fiabilité requis pour obtenir une homologation de la part des pouvoirs publics.

Le projet de recherche COLLINE, financé par l'ANR, s'est intéressé aux causes et conséquences mécaniques du décollement particulier ou collapse qui se produit entre le liner en polyamide et la paroi composite dans certaines conditions de vidange. Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ne constituent qu'une partie de ce projet COLLINE. Ils devaient déboucher sur la mise au point d'une loi de comportement mécanique capable de s'intégrer facilement dans un code de calcul EF commercial, pour prédire la réponse cyclique d'un liner en situation collapsée. Pour proposer une telle loi, plusieurs étapes ont été nécessaires : une étape pour la documentation scientifique sur les phénomènes entourant le collapse, une étape pour la simplification du cadre de l'étude, une étape pour la caractérisation expérimentale, une étape pour la formulation mathématique des relations de comportement, une étape pour l'identification des paramètres de ces relations, et une dernière étape pour leur validation.

L'état de l'art qui constitue la première étape a montré que la problématique étudiée est complètement nouvelle, mais que la plupart des phénomènes qui la caractérisent ont été étudiés auparavant. On a ainsi pu voir que contrairement à la teneur en hydrogène dissous, la température et l'humidité peuvent modifier le comportement mécanique du liner. Ensuite une étude bibliographique sur les approches de modélisation du comportement cyclique des semi-cristallins a mis en évidence la pertinence des modèles viscoélastiques par variables internes 3D pour le travail envisagé dans le cadre de la thèse.

La deuxième étape a permis de simplifier le support de l'étude, c'est-à-dire de passer d'un réservoir à un échantillon de liner tout en préservant les principales caractéristiques mécaniques du collapse (la température comme facteur d'influence d'ordre 1, la forme d'onde du chargement, la gamme des contraintes et des vitesses de sollicitation). Une étude expérimentale sur la reproduction du collapse sur plaque réalisée dans un projet parallèle, a servi dans la recherche des gammes des contraintes et des vitesses de sollicitation.

D'autres études expérimentales ont eu lieu dans le cadre de la thèse, notamment pour caractériser les propriétés thermomécaniques du polyamide sous différentes conditions de sollicitation. L'étape 3 récapitule les principaux résultats de ces études. Comme essais réalisés, on peut citer : les essais isothermes (traction monotone, traction cyclique, Fluage/recouvrance, DMA, DSC) et les essais thermomécaniques (traction cyclique, cyclage sur réservoir). Les essais de traction étaient pilotés en contrainte vraie. Les paramètres modifiés dans les plans d'expériences des essais de traction étaient : le niveau des contraintes, la vitesse de sollicitation et la température. L'évolution de la recouvrance au fil des cycles a permis de justifier le choix d'un comportement viscoélastique non-linéaire pour les équations du comportement.

Dans l'étape 4, le comportement du liner est représenté par un modèle de type Maxwell généralisé. Les effets de la pression hydrostatique et du cisaillement sont distingués dans l'écriture des équations du modèle afin de tenir compte de la multiaxialité. Le formalisme utilisé est celui du cadre thermodynamique des processus irréversibles par variables interne en petites déformations. Dans ce cadre, le couplage avec la diffusion de la chaleur dans le matériau est également explicité. Par rapport à la version de base de loi de comportement issue de la littérature, des modifications sont introduites

pour mieux décrire le spectre de relaxation et l'état relaxé sur lequel est défini la non linéarité. Cependant, ces changements ont généré des paramètres supplémentaires.

L'identification des paramètres a fait l'objet de la cinquième étape. La stratégie adoptée a permis de distinguer trois classes de paramètres : les paramètres du comportement élastique, les paramètres du comportement viscoélastique, et les paramètres du comportement non linéaire. L'identification des paramètres du comportement non-linéaire et de certains paramètres du comportement viscoélastique a nécessité de développer une approche numérique complémentaire. La démarche principale de cette approche a été présentée, puis deux jeux de paramètres identifiés ont été retenus pour valider le modèle à l'aide d'essais isothermes. Le jeu de paramètre final retenu fût celui qui fournissait les meilleures prédictions non pas sur un essai en particulier, mais sur l'ensemble des essais isothermes.

Deux autres cas de validations ont été envisagés dans la dernière étape. Dans le premier cas, on a évalué la capacité du modèle à tenir compte de la présence simultanée de gradients de températures et de gradients mécaniques dans le liner au cours d'une traction cyclique. On a pu constater que sur le premier cycle le modèle était capable de reproduire le comportement expérimental. Cependant en raison de l'absence d'information au voisinage de T_g introduites dans l'identification du modèle, ce dernier dissipait trop brutalement la viscosité au passage de 40°C et par conséquent ne permettait pas de manière satisfaisante de cumuler les déformations visqueuses de cycle en cycle avec tout de même une bonne évaluation de l'évolution des déformations volumiques. Dans le second cas de validation, on s'est placé à l'échelle d'un réservoir. La multiaxialité a ainsi pu être évaluée. Malgré les limitations soulignées dans le premier cas, la loi de comportement s'est montrée capable de prédire la déformée du liner avec une erreur de 12% environ. La dissipation brutale des déformations visqueuses autour de T_g explique sans doute cette erreur. La loi de comportement a également permis de prédire la pression de replaquage, la zone et l'instant de fissuration éventuels de l'interface. Enfin, on a pu voir dans ce deuxième cas de validation une accommodation cyclique du comportement.

De façon générale, le modèle proposé ci-dessus s'est avéré globalement capable de prédire dans un calcul de structure à l'échelle du réservoir, le cyclage – fluage du liner sur des temps longs. C'est rare qu'on aille jusqu'à un calcul de structures aussi complet car la complexité de l'ensemble du problème ne permet pas de formuler des hypothèses de modélisation à la fois simples pour un phénomène particulier, mais robustes par rapport aux autres phénomènes. Le choix de ne retenir la température n'était pas finalement mauvais. Les ordres de grandeurs dans les simulations thermomécaniques ont montré que le choix d'un couplage faible avec la thermique semble suffisant pour prendre en compte l'influence de la température. En essayant deux protocoles différents pendant l'identification, on a pu voir que la qualité des prédictions s'améliorait au voisinage des trajets de chargement (mode de sollicitation, températures, durées) balayés dans les protocoles expérimentaux. Cela expliquerait peut-être pourquoi le modèle accélère la dissipation visqueuse aux températures non prises en compte dans l'identification.

A partir de ces résultats, deux recommandations importantes sur l'exploitation et la fabrication des réservoirs ont pu être formulées. Pour exprimer d'autres avis sur les bonnes pratiques, il est nécessaire de mieux prédire le cumul de la déformation non récupérable de cycle en cycle. Pour ce faire il faut, d'une part améliorer la modélisation de la thermique (conditions aux limites, paramètres thermophysiques), et d'autre part enrichir l'identification de la loi actuelle en balayant les trajets de chargement de différents modes de sollicitation (traction, cisaillement, fluage, recouvrance) à deux températures clés (20°C et $T_g-10^\circ\text{C}$). Des développements supplémentaires seront par ailleurs nécessaires pour permettre au programme d'identification d'utiliser tous ces protocoles expérimentaux simultanément. Si cela ne suffit pas, il faudra proposer comme nous l'avons fait dans cette thèse, une définition plus adaptée de la forme du spectre de relaxation et de la non linéarité. Enfin, on peut envisager plus loin d'enrichir la caractérisation du comportement cyclique dans la phénoménologie,

grâce à une observation plus fine de l'évolution des processus irréversibles qui siègent dans le matériau (craquelures, cavitations, coupure des chaînes, fissures, etc...). Ce qui peut conduire à une requalification du comportement viscoélastique en comportement viscoélastique – viscoplastique. Avec un modèle suffisamment prédictif, il ne restera plus qu'à réaliser des cyclages longs afin d'identifier un critère sur la durée d'utilisation nécessaire à l'accommodation cyclique du comportement.

ANNEXES

ANNEXES

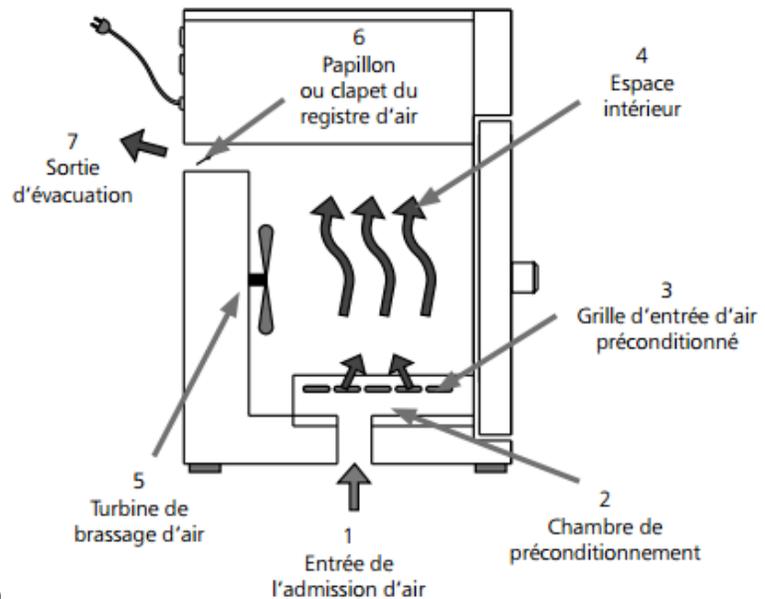
Annexe 1 : Moyens expérimentaux

1 Four

Afin de procéder au conditionnement rapide des éprouvettes reçues et usinées à l'atmosphère ambiante, on se sert d'un four MEMMERT à convection forcée (Fig) Son domaine d'utilisation va de 30°C jusqu'à 220°C. Comme on peut le voir sur la figureb, son principe de fonctionnement est le suivant : l'air frais d'admission pour le renouvellement de l'atmosphère du four passe par une chambre de préconditionnement. L'air préconditionné entre dans le caisson interne par des fentes situées sur les parois latérales. La turbine de brassage installée sur la paroi interne arrière assure un débit de ventilation plus important que la convection et les courants sont forcés par lames horizontales. Le registre à clapet situé sur la paroi arrière permet de doser le volume de renouvellement d'atmosphère en agissant sur l'évacuation et en appelant une admission.



(a)



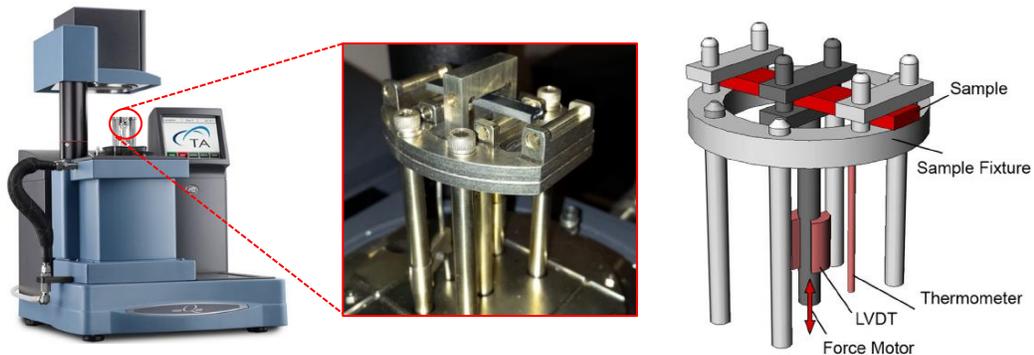
(b)

2 Caractérisation des propriétés viscoélastiques

L'AMD (ou DMA en anglais) Q800 est un appareil qui permet d'analyser les propriétés viscoélastiques linéaires (vérifiant le principe de superposition de Boltzmann) d'un polymère. Pour cela, un échantillon est placé dans une enceinte thermorégulée avant d'être soumis à un signal qui est une contrainte ou une déformation d'amplitude donnée. Le signal appliqué peut être constant (régime statique : fluage/relaxation) ou sinusoïdal (régime dynamique). L'évolution temporelle de la réponse (signal de sortie) du matériau est accélérée en augmentant la température à vitesse de sollicitation constante, ou de manière équivalente en abaissant la vitesse de sollicitation à température constante. L'évolution des grandeurs physiques intrinsèques suivantes sont donc mesurées en réalisant un balayage thermique et/ou fréquentiel :

- les modules complexes de conservation (noté E') et de perte (E''). E' caractérise la réponse en phase avec la sollicitation appliquée et est associée à la réponse élastique. E'' est en quadrature de phase avec la déformation et caractérise la réponse visqueuse.
- le facteur de perte $\tan \delta$ ou bien l'angle de phase δ qui donne le déphasage entre les signaux d'entrée sinusoïdaux d'excitation et les signaux de sortie (eux aussi sinusoïdaux de même fréquence dans le domaine linéaire). Le signal de réponse en déformation d'un matériau viscoélastique est déphasé car ce dernier dissipe une partie de l'énergie par frottements internes. est donné par l'angle de phase δ . L'angle δ est calculé à partir du traitement de ces signaux selon une transformée de Fourier rapide (notée FFT).
- la température de transition vitreuse (T_g) qui dépend de la fréquence ou de la température. Elle est déterminée

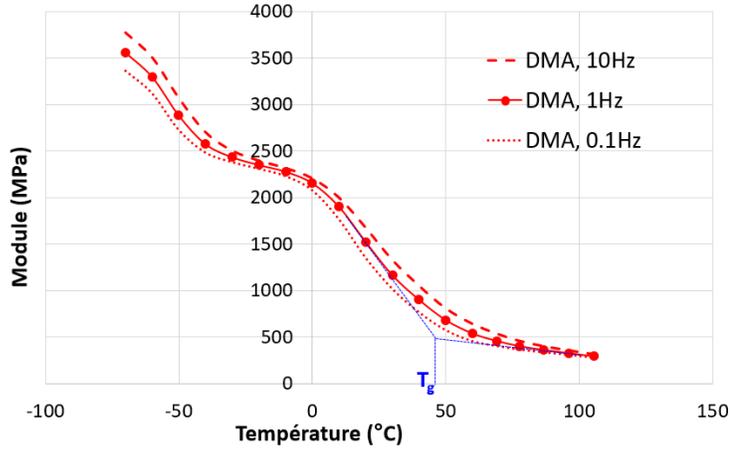
Les nombreux mors disponibles permettent de réaliser des essais de compression, pénétration, flexion (3 points ou encastrée simple ou double), cisaillement, tension (film ou fibre) et en submersion dans un liquide (tension et compression). Nous l'utiliserons pour caractériser le comportement viscoélastique linéaire du polyamide 6 à partir d'essai de flexion 3 points (Fig).



La machine peut appliquer des forces allant de 0,001N (en pré-tension) à 18N. La plage dynamique de déformation de l'échantillon est de +/- 0,5 à 10000 μm avec une résolution en déformation de 1 nm. Un encodeur optique mesure la déformation sur une plage de 25 mm, et assure une linéarité du capteur. Le DMA Q800 est équipé d'un réservoir d'azote liquide (Fig) permettant de conserver une atmosphère inerte autour de l'échantillon et de réguler la température.

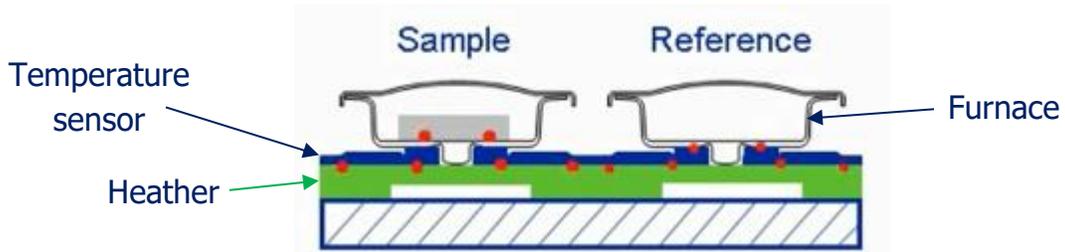


Pour un échantillon séché, l'évolution du module de conservation en fonction de la température est donné ci-dessous.

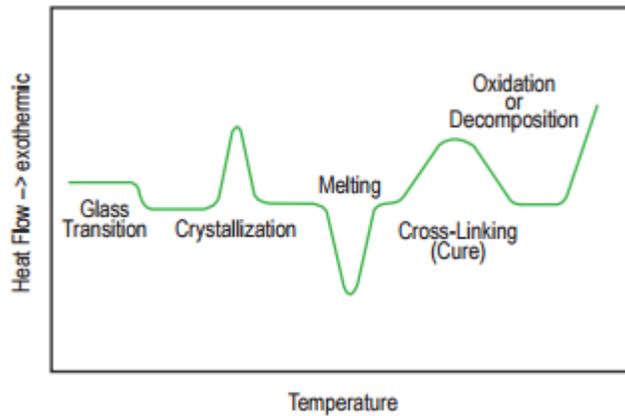


3 Calorimétrie différentielle

La DSC Q20 est un appareil qui permet de mesurer la variation de température ΔT d'un réservoir contenant un petit échantillon (5 à 10mg), en fonction en fonction du flux de chaleur Q/dt apportée à cet échantillon. ΔT est détectée en comparant la température du réservoir contenant l'échantillon avec celle d'un réservoir de référence vide (Fig).



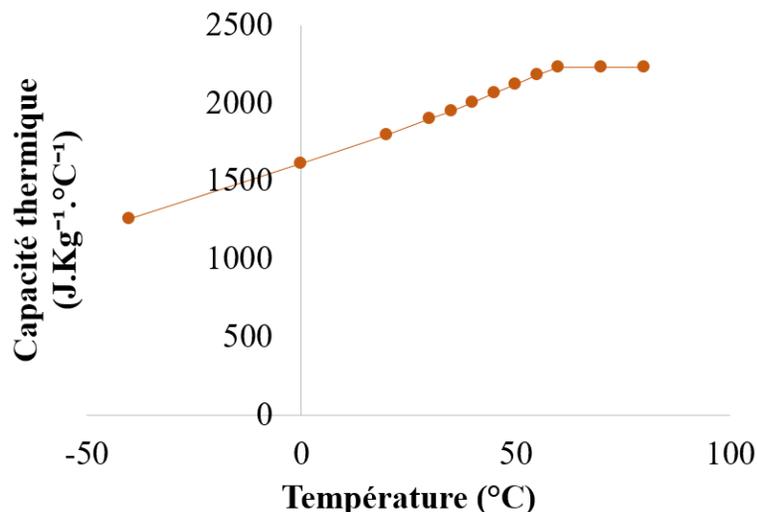
De cette mesure de $Q/dt = f(\Delta T)$, on en déduit la capacité calorifique du matériau, C_p . C_p est un indicateur universel de tous les phénomènes physiques et processus chimiques impliqués dans le comportement thermodynamique d'un matériau. Sa mesure permet de quantifier les phénomènes thermiques tels que la transition vitreuse, la cristallisation, la fusion, etc...



La machine est équipée de différents systèmes de contrôle de la température dont un système de contrôle par azote liquide (LNCS), lequel garantit plus de performance et de flexibilité dans le refroidissement. Ce système permet d'atteindre la température opérationnelle la plus basse (soit -180°C), la vitesse de chauffe la plus élevée (jusqu'à 140°C/min), ainsi que la plus grande température maximale (550°C). Nous ferons appel à la calorimétrie différentielle pour mesurer la variation d'enthalpie induit par les transformations structurales dans l'éprouvette au cours de son conditionnement en humidité.



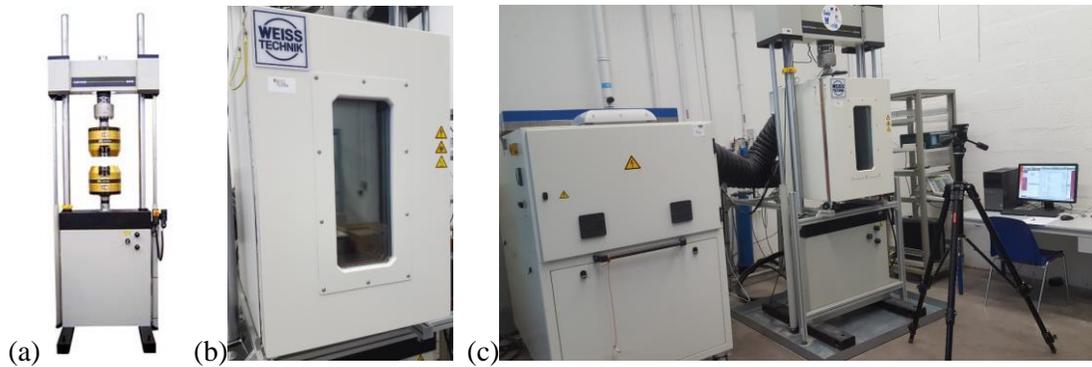
La capacité calorifique C_p du PA6 est obtenue par calorimétrie différentielle à balayage. Les informations fournies par l'industriel permettent de tracer l'évolution ci-dessous de C_p en fonction de la température.



4 Essais mécaniques

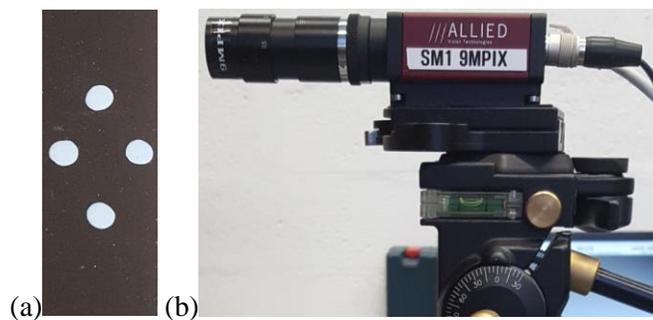
4.1 Instron 8802 – Essais thermomécaniques

La machine servo-hydraulique Instron 8802 (a) est un moyen de caractérisation dédié à la réalisation d'essais en fatigue, de caractérisations dynamiques dans une gamme de fréquence restreinte (entre 0,1 et environ 100 Hz), de mesures de traction dans une gamme de vitesse de déplacement supérieure aux possibilités offertes par celle d'une machine électromécanique classique, d'essais complexes pouvant enchaîner différents modes de chargement, d'essais en température avec des transitoires thermiques construits à partir d'un outil logiciel ou encore par reproduction d'un signal issu d'un fichier de type texte ou Excel.



La machine est équipée de deux servo-valves (modèle G761 ; 65 l/min) ; le groupe hydraulique Instron3520 délivre une pression de fonctionnement de 206 bars pour un débit maximal de 78 l/min. Les cycles de sollicitation en fatigue sont exécutés par asservissement en déplacement (± 75 mm de course de vérin) ou en force (± 50 kN de charge maximale admissible), combiné à un chargement statique en force ou en déplacement. La forme d'onde du signal régulé peut-être sinusoïdale, triangulaire, aléatoire (à partir de fichiers Excel ou txt). Cette machine est également dotée d'un système climatique WEISS (Figb, Figc) constitué d'une enceinte et d'un four capable de générer un flux d'air dont la température varie entre -70 °C et 200 °C. Ce moyen de caractérisation va être utilisé pour valider le comportement thermomécanique d'une éprouvette de PA soumise à 20 cycles de chargement thermomécanique. Dans cet essai, les températures théoriques vont de -10 °C à 85 °C.

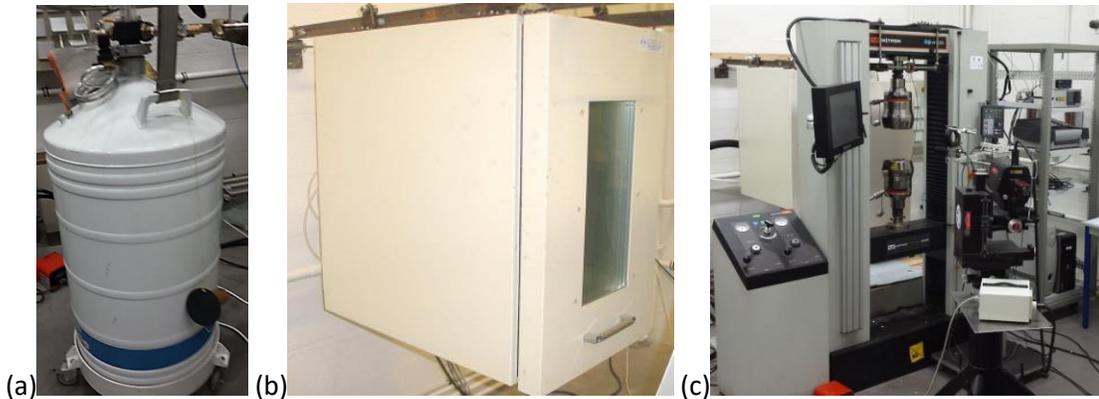
Compte tenu de l'environnement, il n'est pas aisé de poser directement sur l'éprouvette une jauge extensométrique et de la maintenir en place pendant l'essai. Il est plus convenable de suivre les variations successives de positions de 4 marqueurs blancs localisés au centre de la face utile (Fig) : 2 marqueurs pour les variations suivant la direction transversale et 2 marqueurs pour la direction longitudinale. Les positions des marqueurs sont calculées à partir des coordonnées du barycentre des pixels occupés par l'image des marqueurs. Les images nécessaires à l'extensomètre optique sont extraites des vidéos créées par une caméra CCD AV PROSILICA d'une résolution de 9 mégapixels (Fig).



4.2 Instron 4505 – Essais isothermes

Les essais mécaniques envisagés sur le banc de traction INSTRON 4505 servent à caractériser le comportement isotherme en traction uniaxiale (monotone ou cyclique) avec une capacité maximale en charge de ± 100 KN. Les signaux délivrés sont soit triangulaires, soit sinusoïdaux, soit trapézoïdaux. Cette machine offre une zone de test au-dessus et en dessous de la traverse

mobile très importante (1120mm en course maximale) pour un confort maximum, notamment lorsque le matériau devient caoutchoutique. Elle utilise un encodeur optique pour maintenir la position et la vitesse de la traverse mobile, ainsi que d'un système de cellules de charges interchangeables (0.5KN et 100KN).



Dotée d'une enceinte climatique maison avec accès visuel, l'INSTRON 4505 permet d'observer l'élongation in-situ d'une éprouvette immergée dans une atmosphère constituée d'air ou d'azote ou d'humidité. L'observation se fait grâce à un système optique de suivi de marqueurs. La température de nos essais sera régulée en vaporisant de l'azote liquide dans l'enceinte climatique. L'air n'étant pas purgé au préalable (enceinte non étanche), cette procédure nécessite un approvisionnement continu en azote ou la présence d'un stock suffisamment important pour alimenter un essai pendant deux jours. Cela constitue une limitation pour les essais plus longs. Une autre limitation apparaît lors de la réalisation des essais à des températures négatives. En effet lorsque la température externe de la paroi en vitreuse se retrouve en dessous du point de rosée (Fig) de l'atmosphère ambiante, la condensation apparaît sur la paroi vitreuse externe. Ce phénomène perturbe l'observation et l'acquisition par extensomètre optique des marqueurs positionnés au centre de l'éprouvette

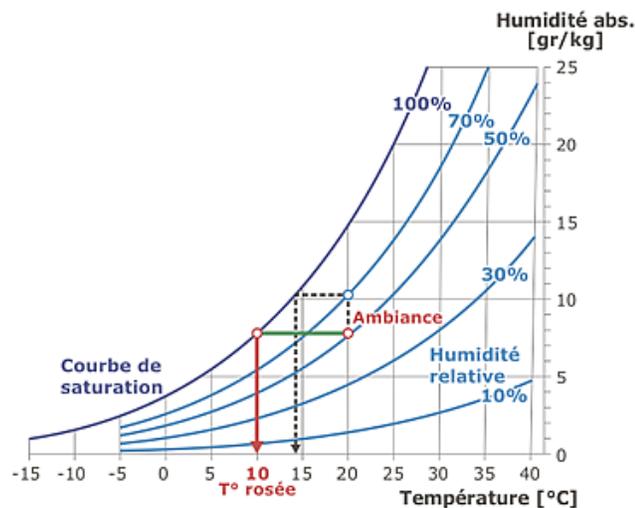
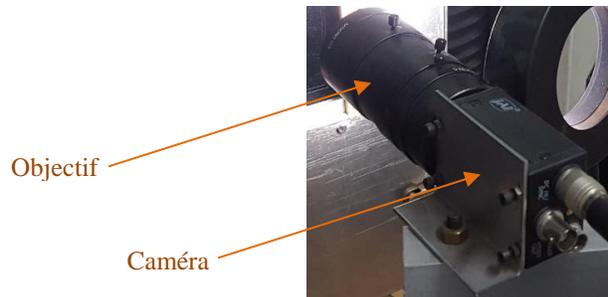


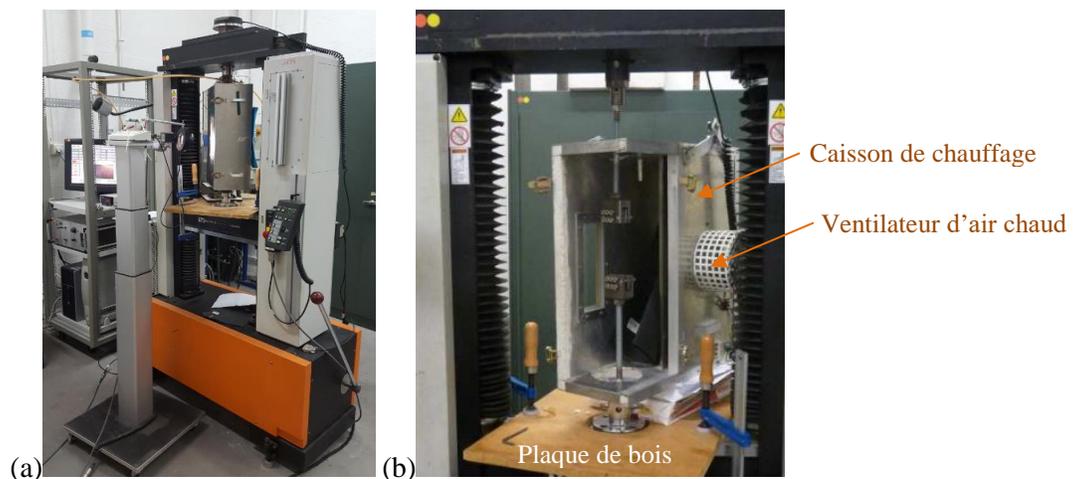
Diagramme de Molier : position du point de rosée à pression atmosphérique en fonction de la température et de l'humidité dans l'air

Les images nécessaires à l'extensomètre optiques sont extraites des vidéos créées par une caméra JAI – série A doté d'un capteur 1/2'' – CCD et associée à un objectif COMPUTAR MLH (focale : 13-130mm, zoom 10X) pour les opérations d'ouverture du diaphragme, de mise au point et de zoom (Fig).



4.3 Instron 1195 – Essais au voisinage de T_g

Tout comme la 4505, l'INSTRON 1195 (Fig) permet de réaliser des essais isothermes, mais cette fois sur une plage de température plus petite (20°C à 120°C). Elle dispose d'un nombre plus élevé de cellules de charges admissibles dont les capacités respectives sont : 0.5KN, 5KN, 50KN et 100KN. Ce concept de cellules interchangeable offre la possibilité de s'immuniser contre les interférences électriques en maximisant la pleine échelle lors de la conversion des signaux électriques au plus près de la charge maximale appliquée. Cela permet d'exécuter des manipulations plus stables au voisinage de la température de transition vitreuse qui est supérieure à l'ambient.



Pour réguler la température autour de l'éprouvette, l'INSTRON 4505 est équipée d'un caisson thermique maison amovible offrant un accès visuel aux faces avant et arrière de l'éprouvette (Fig). Le caisson est supporté par un cric dont le pied prend appui sur une plaque de bois immobilisée sur la traverse mobile et trouée sur sa face inférieure afin de laisser passer ligne de charge (Fig). Un ventilateur d'air chaud branché à un thermocouple et commandé par un boîtier indépendant, est encastré dans la paroi arrière du caisson pour assurer la régulation thermique. Et les parois intérieures sont revêtues par un isolant thermique, le polystyrène. Le suivi des marqueurs se fait par le même extensomètre optique utilisé par l'INSTRON 4505.



(a)

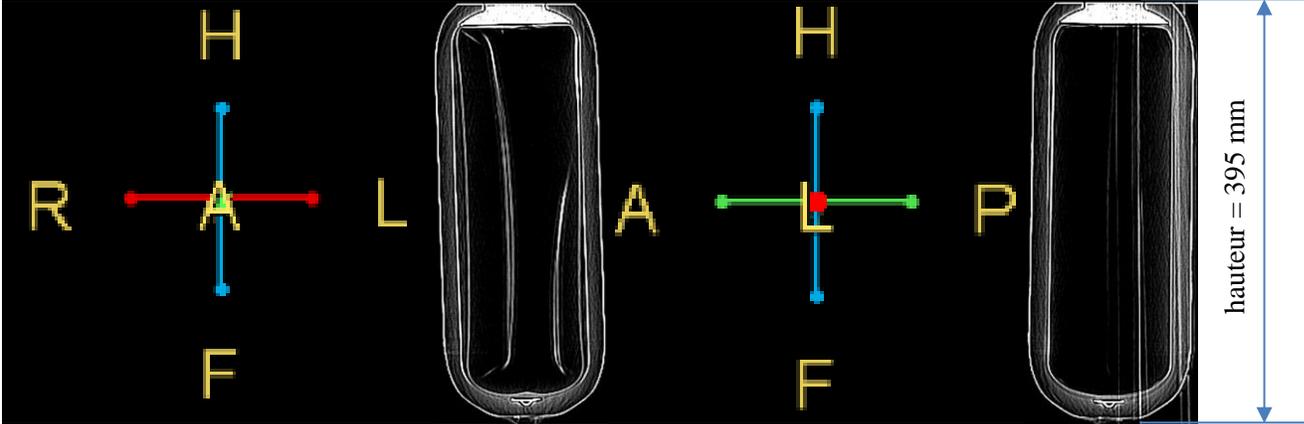


(b)

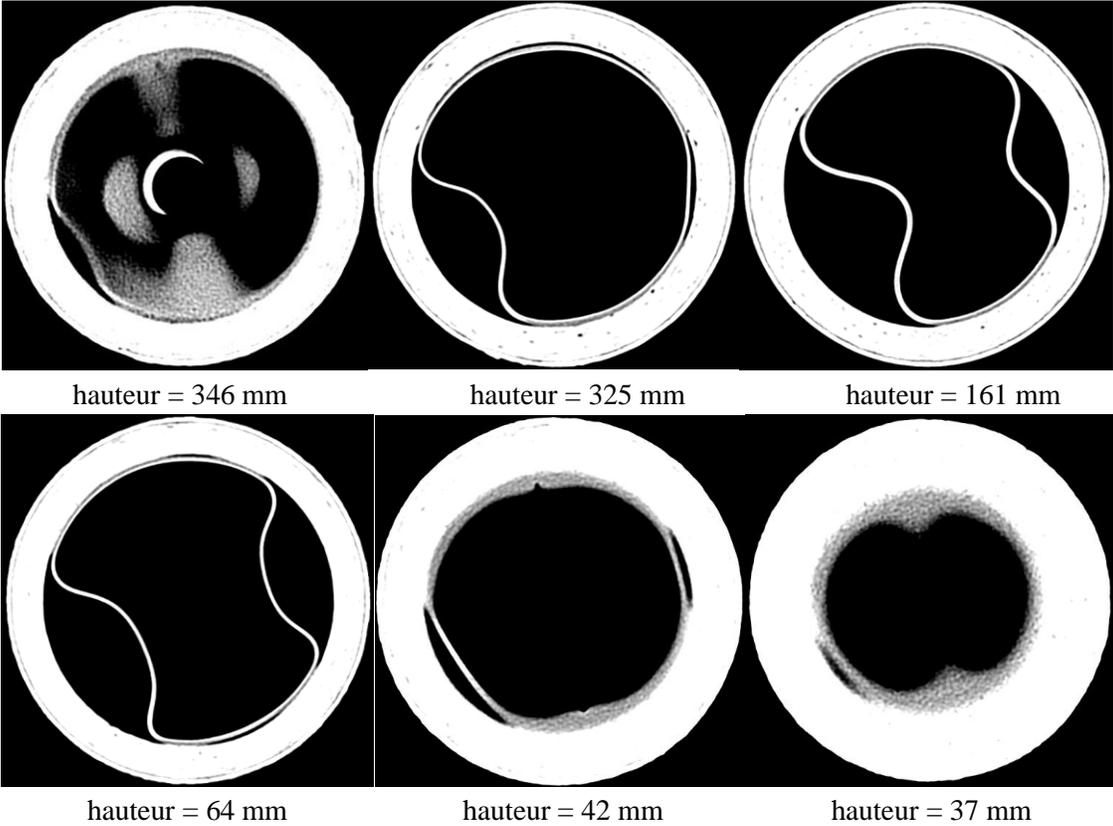
Support de fixation avec orientation 3D

Annexe 2 : Tomographies du réservoir collapsé SN04 avant l'avant l'application d'un chargement cyclique

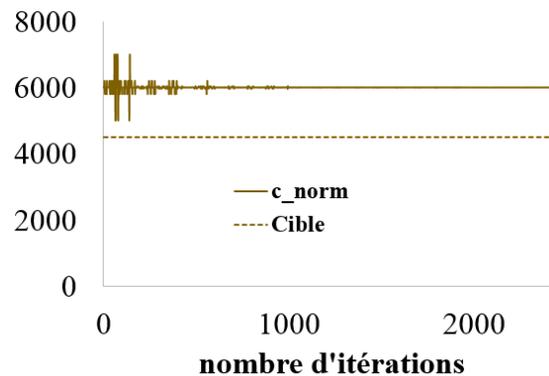
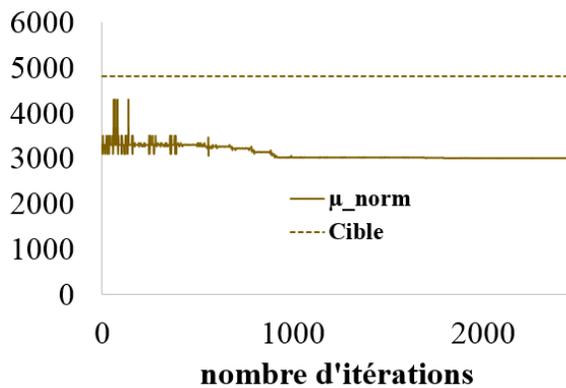
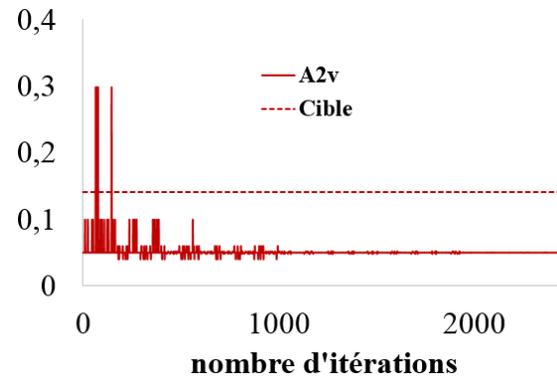
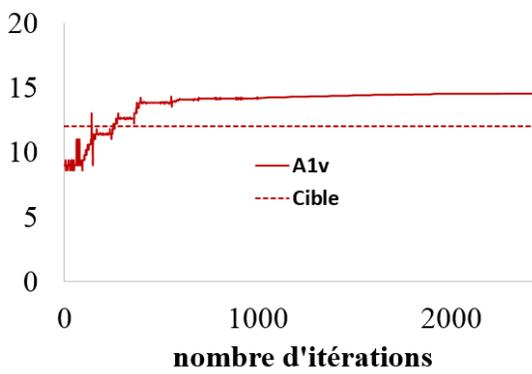
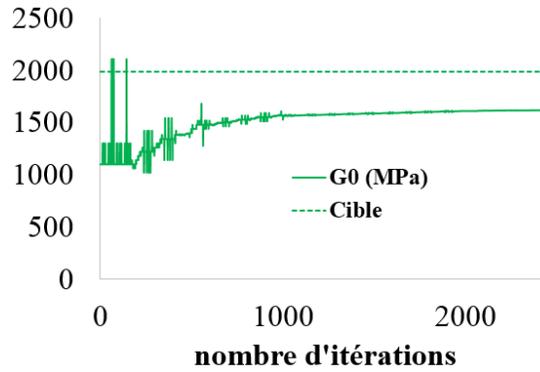
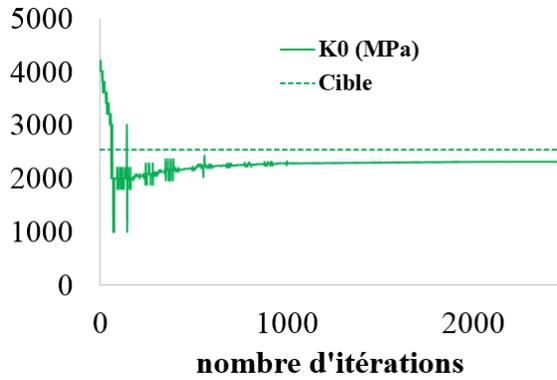
Coupes Longitudinales



Coupes transversales suivant la direction H (⊥ à l'axe du réservoir)



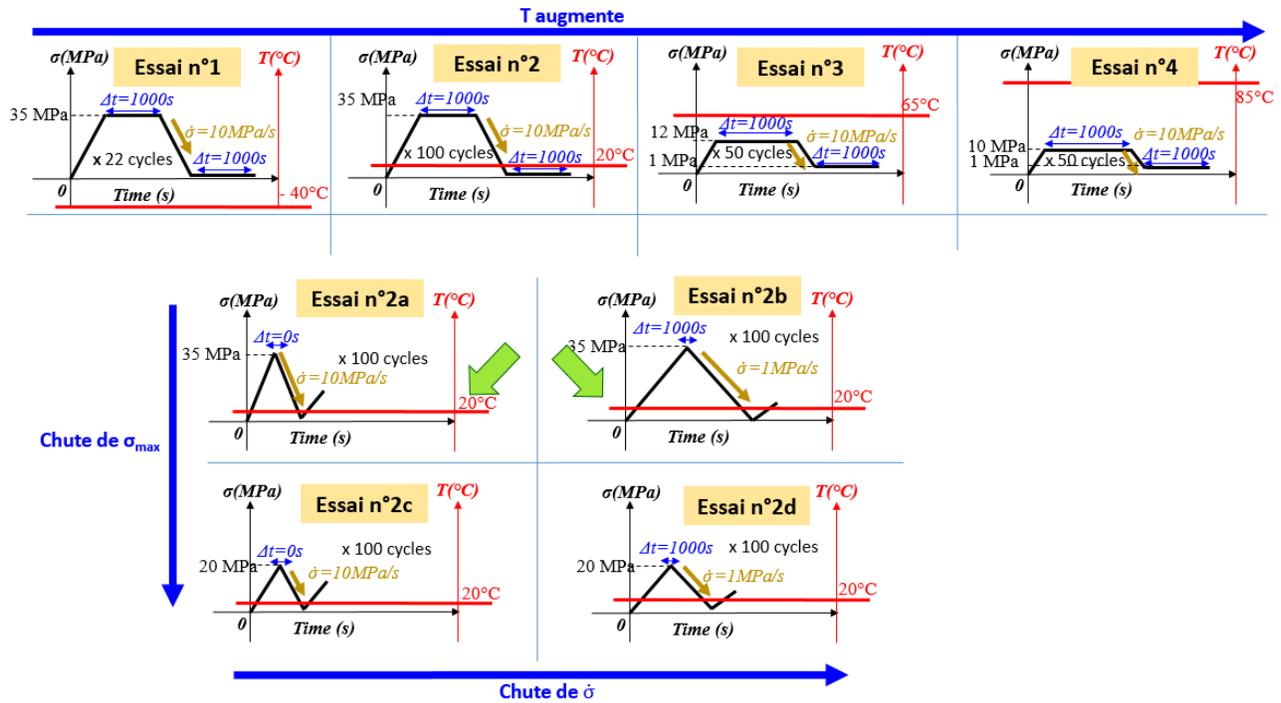
Annexe 3 : Evolution des paramètres au cours des itérations du test de convergence du programme de recalage éléments-finis



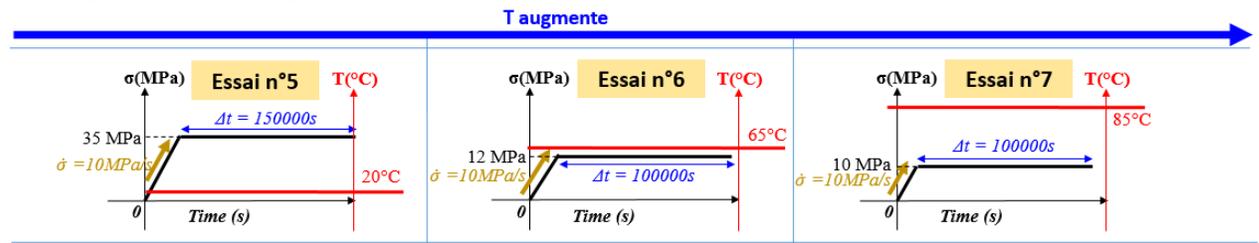
Annexe 4 : Essais de validations isothermes

L'objectif de ces essais de validation était de comparer la qualité de l'identification effectuée avec les protocoles expérimentaux 1 et 2 lorsque certaines caractéristiques de la sollicitation changent. Ces caractéristiques sont : la température, la contrainte maximale et la vitesse de la sollicitation.

Chargement en traction cyclique (formes d'ondes)



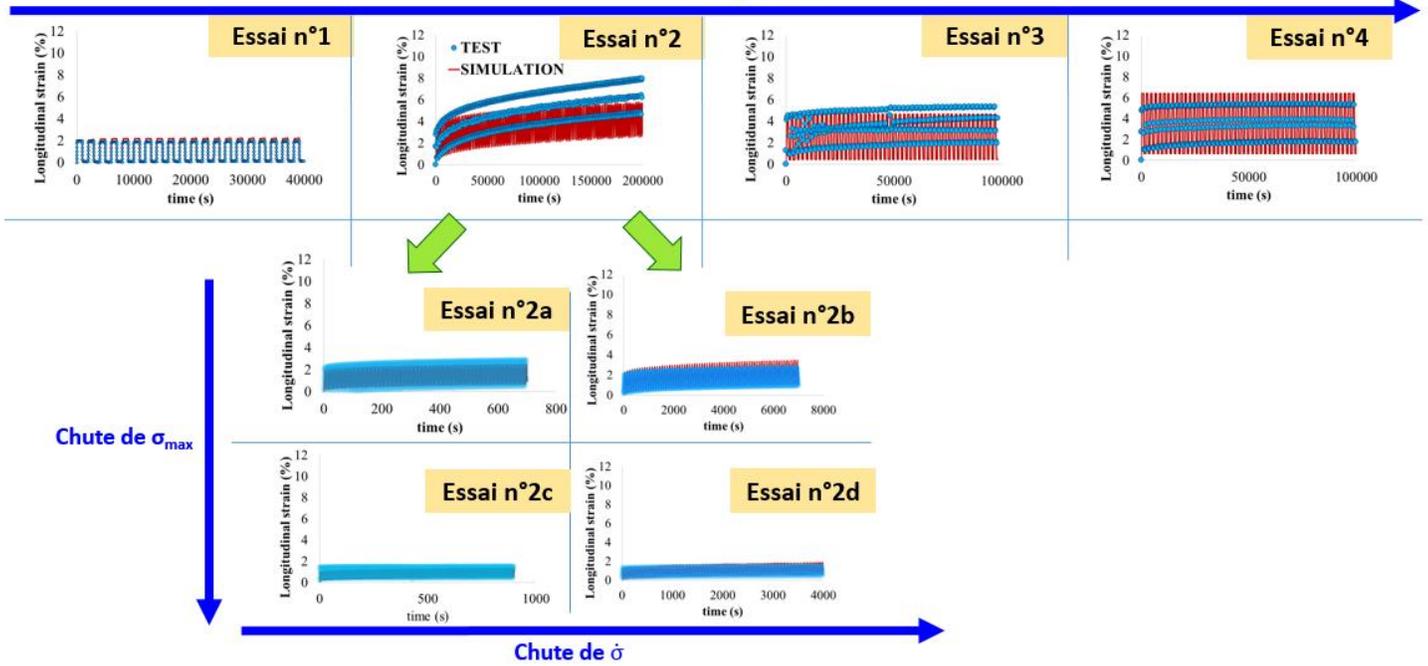
Chargement en fluage (formes d'ondes)



Prédiction des déformations longitudinales

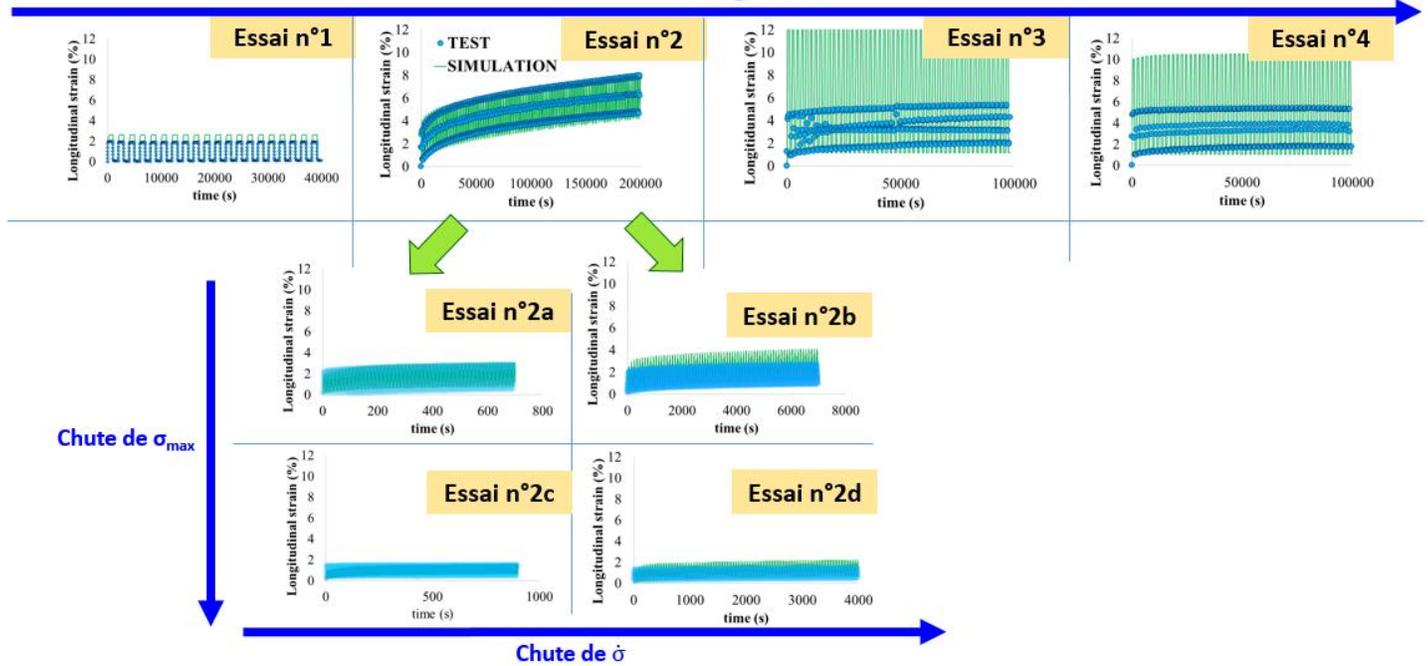
Protocole 1

T augmente



Protocole 2

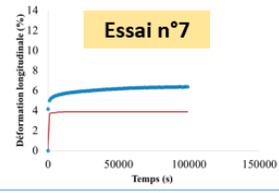
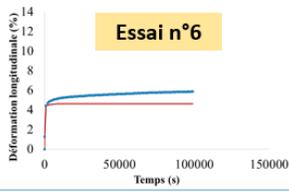
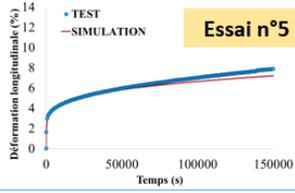
T augmente



Prédiction du fluage

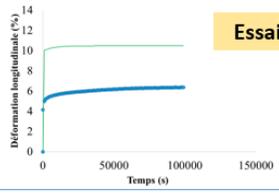
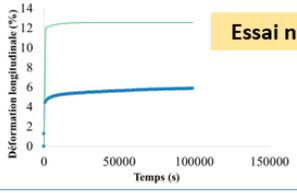
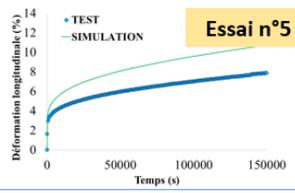
Protocole 1

T augmente →



Protocole 2

T augmente →



Annexe 5 : Estimation du coefficient de convection

Sous certaines hypothèses simplificatrices, l'équation de diffusion de la chaleur (4.51) s'écrit sous la forme suivante :

$$\rho C_p \left(\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau_{th}} - \frac{k}{\rho C_p} \Delta_{2D} T \right) = \frac{dW_s}{dt} \quad (\text{Eq.1})$$

où $\tau_{th} = \frac{\rho C_p}{2h}$ représente la constante des temps caractéristiques des fuites thermiques par convection sur les faces avant et arrières d'une éprouvette haltère de PEHD exposé à un flux thermique, W_s est la source induite par le processus de déformation, Δ_{2D} est une écriture bidimensionnelle du Laplacien. Durant la phase de refroidissement de l'éprouvette pendant l'essai, les sources s'annulent et en supposant que la capacité calorifique est constante, l'équation (Eq.1) devient :

$$\rho C_p \left(\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau_{eq}} \right) = 0 \quad (\text{Eq.2})$$

avec :

$$\frac{T}{\tau_{eq}} = \frac{T}{\tau_{th}} - \frac{k}{\rho C_p} \Delta_{2D} T \quad (\text{Eq.3})$$

La solution analytique de l'équation (Eq.2) est :

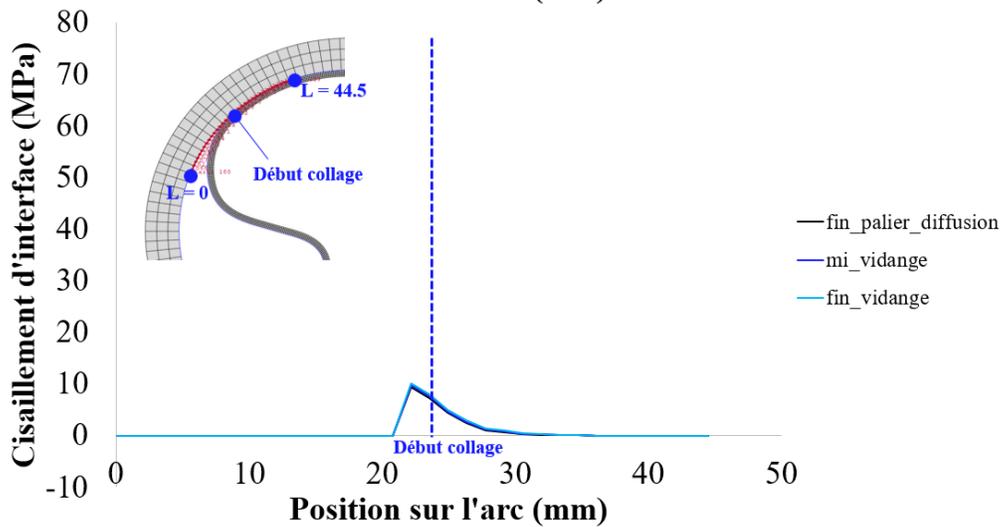
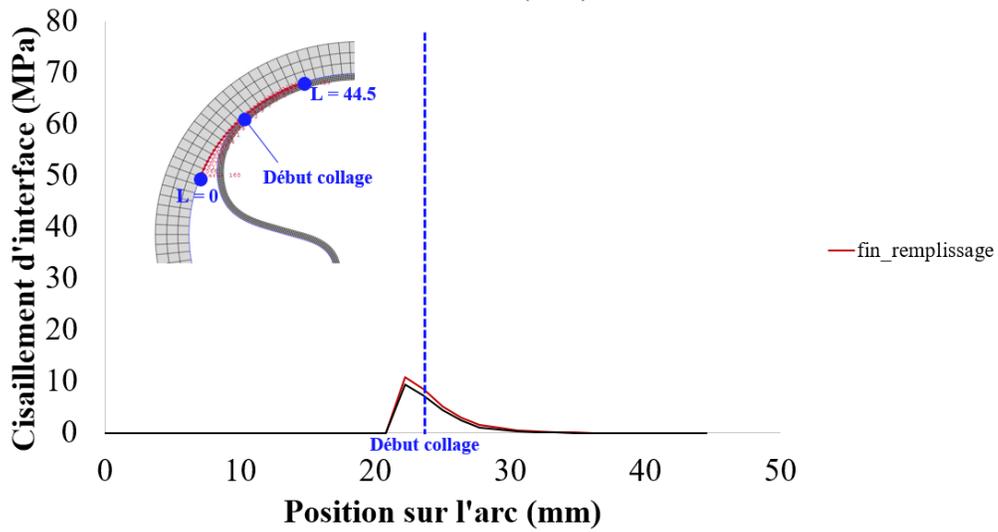
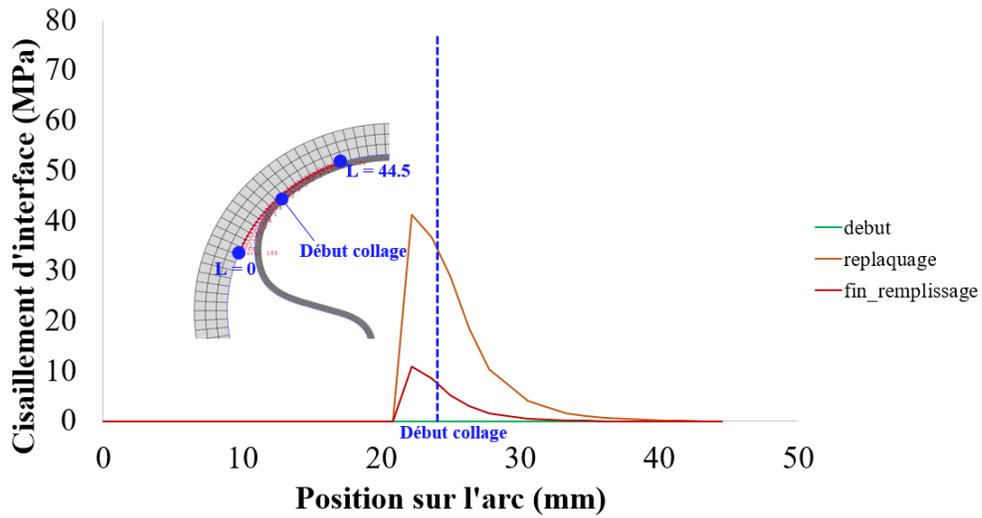
$$T(t) = T_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{eq}}\right) \quad (\text{Eq.4})$$

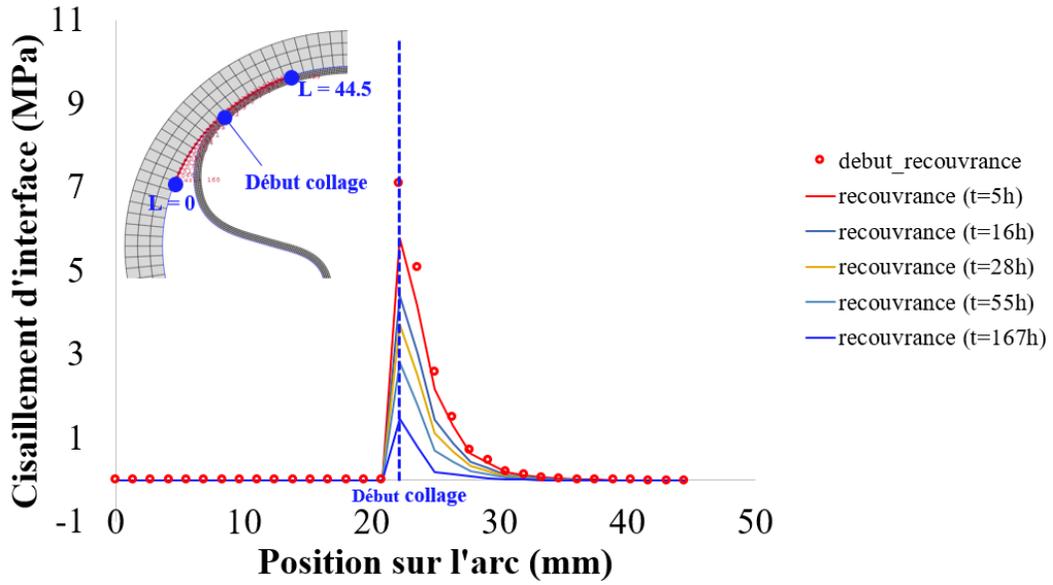
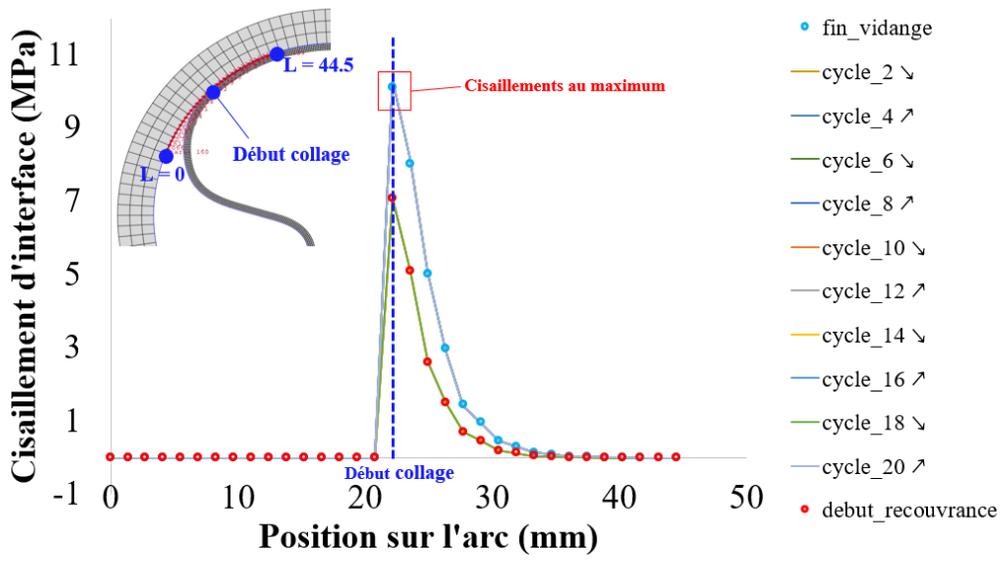
où T_0 est la température de début du refroidissement. En comparant $T(t)$ avec la température mesurée par thermographie infrarouge lors du refroidissement, l'auteur trouve que $\tau_{eq} = 112s$. En considérant un champ de température homogène défini par sa valeur centre de l'éprouvette, les sources deviennent homogènes. Cette hypothèse suppose également que : la condition initiale est uniforme, les fuites diffusent symétriquement et linéairement par rapport aux axes de la zone utile.

Dans ce cas, le terme $\frac{k}{\rho C_p} \Delta_{2D} T$ devient négligeable dans l'équation (Eq.3) et finalement on obtient :

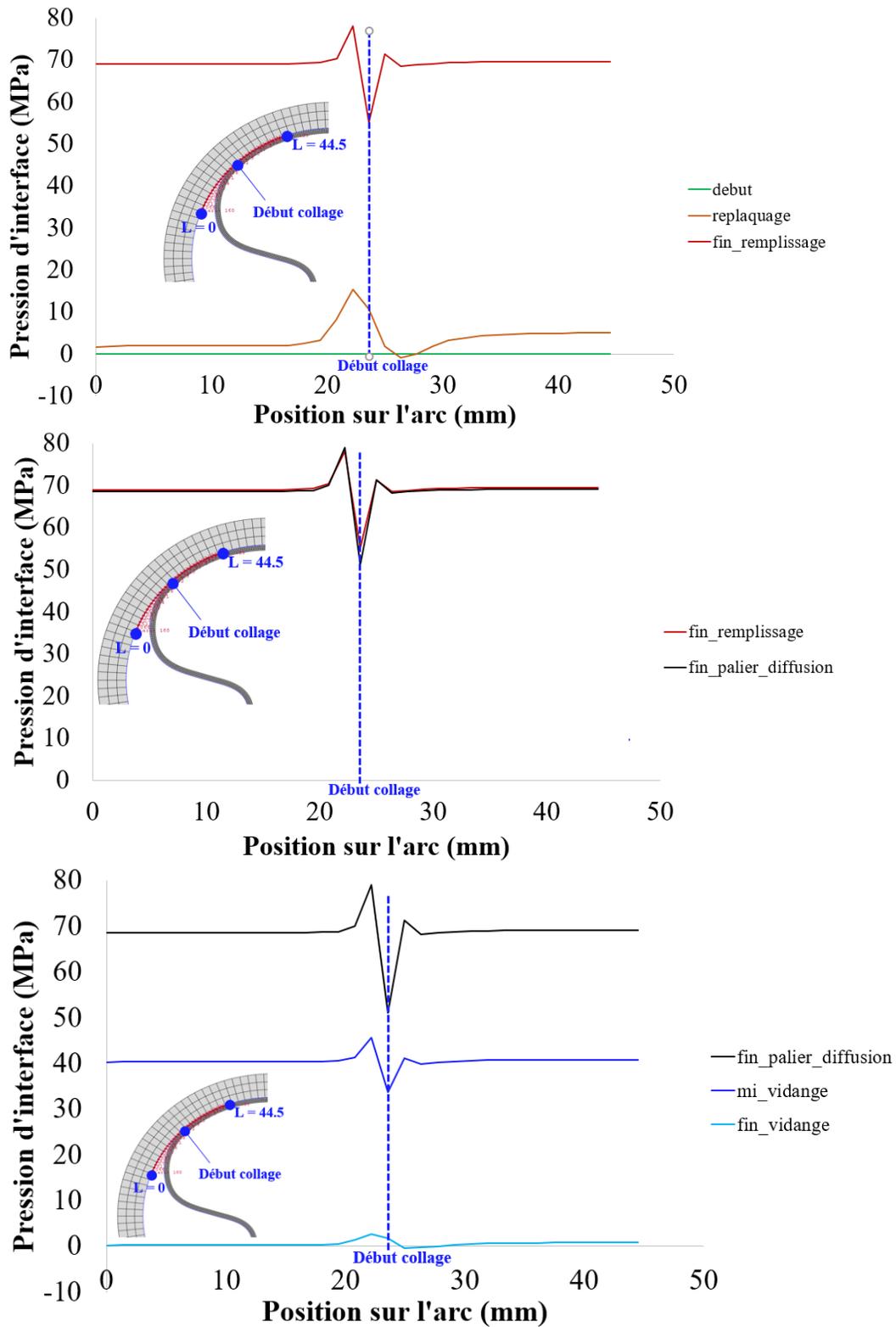
$$\tau_{eq} = \tau_{th} = \frac{\rho C_p}{2h} = 112s.$$

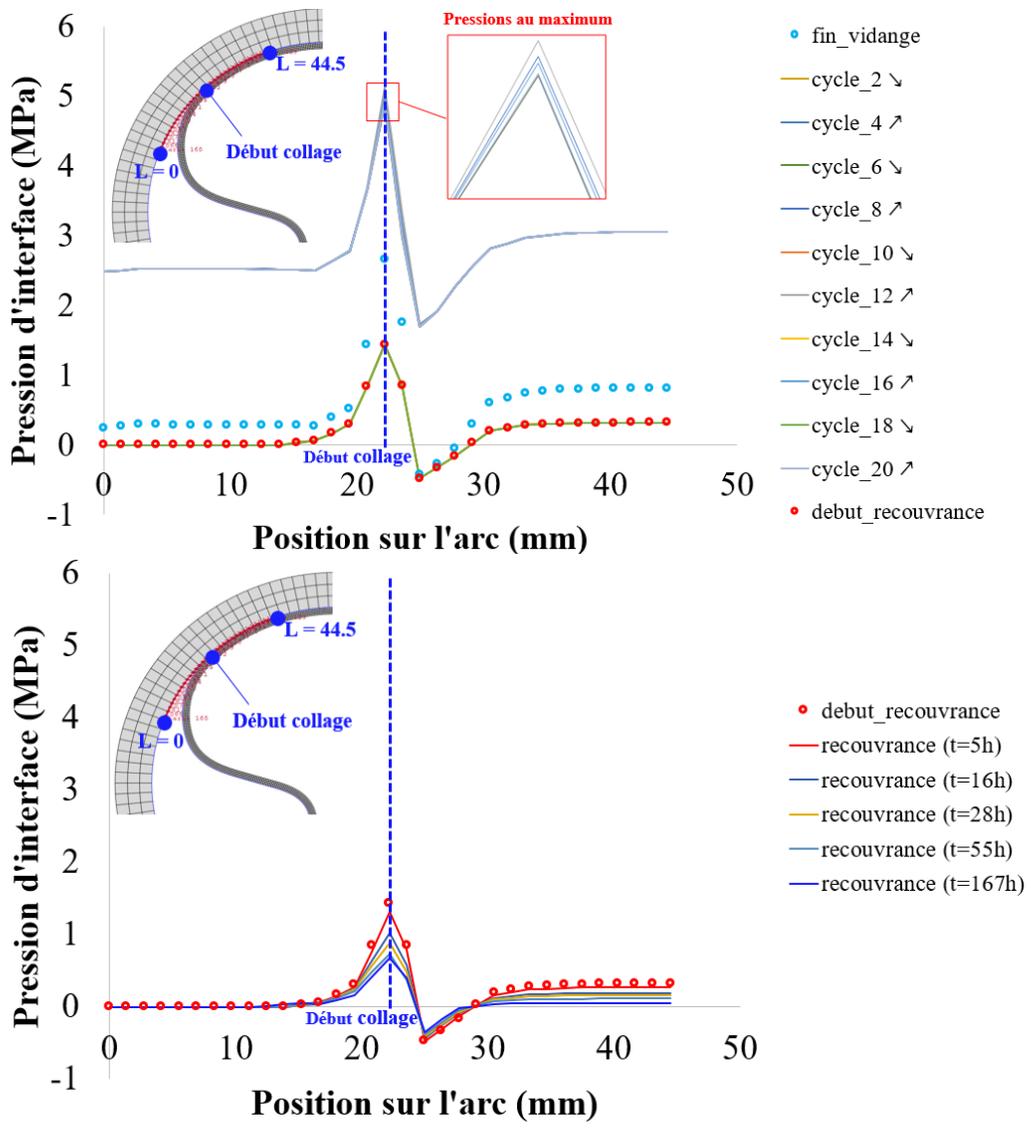
Annexe 6 : Evolution du cisaillement à l'interface liner-composite



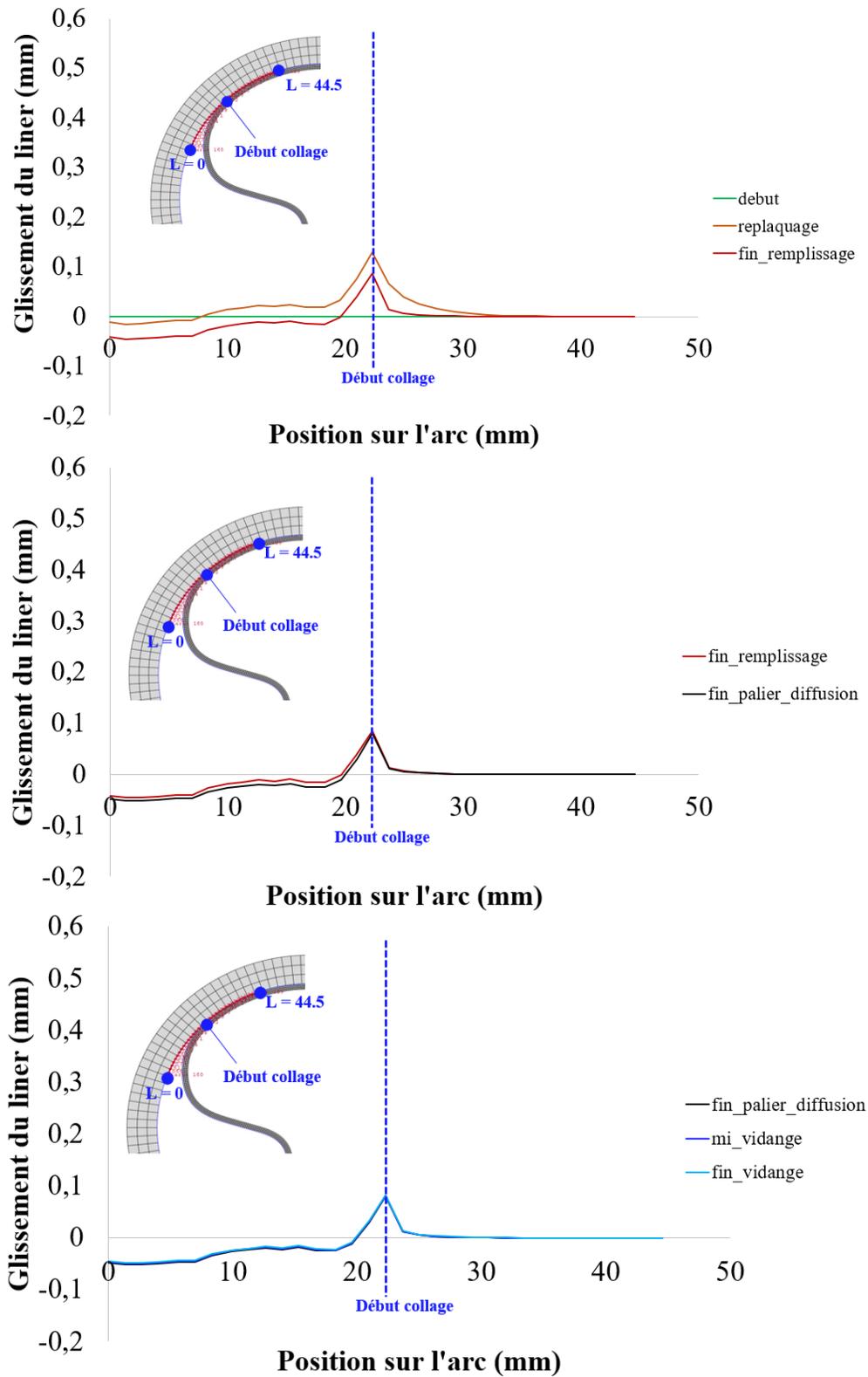


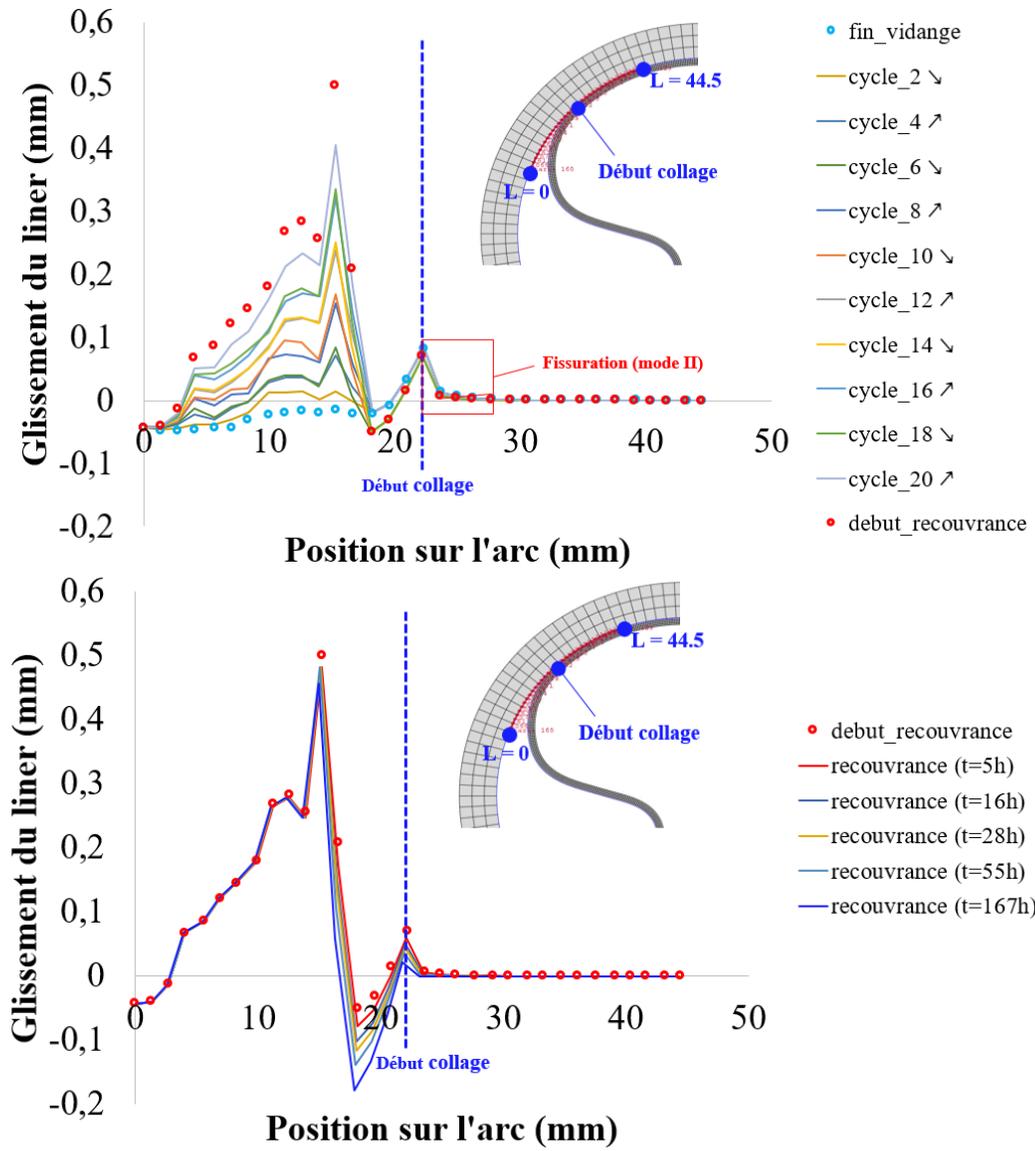
Annexe 7 : Evolution de la pression à l'interface liner-composite





Annexe 8 : Evolution du glissement entre le liner et le composite à l'interface liner-composite





REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abadie J., Guigou J. (1969). “Gradient réduit généralisé, Note HI 069/02.” EDF, 92-Clamart, France.

Anand L. and Gurtin M. E. (2003). “A Theory of Amorphous Solids Under-going Large Deformations With Application to Polymeric Glasses.” *Int. J. Sol-ids Struct.* 40(6): 1465-1487.

Anand L. and Ames N. M. (2006). “On Modeling the Micro-Indentation Response of an Amorphous Polymer.” *Int. J. Plast.* 22(6): 1123-1170.

Argon A. S. (1973). “A theory for the low-temperature plastic deformation of glassy polymers.” *Phil.Mag.* 28:839.

Arruda E. M., Boyce M. C. (1993). “Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining.” *International Journal of Plasticity* 9: 697.

Averett R. D., Realff M. L., Michielsen S., Neu R.W. (2006). “Mechanical Behavior of Nylon 66 Fibers Under Monotonic and Cyclic Loading.” *Compos. Sci. Technol.* 66(11): 1671-1681.

Avriel M. (2003). “Nonlinear Programming: Analysis and Methods.” Dover Publishing. (ISBN 0-486-43227-0).

Ayoub G., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M., and Gloaguen J. M. (2010). “Modelling Large Deformation Behaviour Under Loading–Unloading of Semi-crystalline Polymers: Application to a High Density Polyethylene,” *Int. J. Plast.* 26(3): 329-347.

Ayoub G., Zaïri F., Frédérix C., Gloaguen J. M., Naït-Abdelaziz M., Seguela R., and Lefebvre J. M. (2011). “Effects of Crystal Content on the Mechanical Behaviour of Polyethylene Under Finite Strains: Experiments and Constitutive Modeling.” *Int. J. Plast.* 27(4): 492-511.

Balieu R., Lauro F., Bennani B., Delille R., Matsumoto T., Mottola E. (2013). “A fully coupled elastoviscoplastic damage model at finite strains for mineral filled semi-crystalline polymer.” *Int. J. Plast.*, 51: 241–270.

Bardenhagen, S., Stout M., Gray G. (1997). "Three dimensional, finite deformation, viscoplastic constitutive models for polymeric materials." *Mech. Mater.* 25: 235–253.

Barrie J.A., Crank J., Park G.S., (1968). “Diffusion in Polymers.” Academic Press - chap.8: 260.

Bathias C. and Coll. (2009). "Matériaux composites." Dunod.

Beijer J. G. G and Spoomakerb J. L. (2002). “Solution strategies for FEM analysis with non-linear viscoelastic polymers.” *Computers & Structures* 80: 1213-1229.

Bellenger V., Ganemt M., Mortaigne B., Verdu J. (1995). “Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters.” *Polymer Degradation and Stability* 49: 91-97 (1995).

Bellman R. (1954). “The theory of dynamic programming.” *Bull. Amer. Math. Soc.* 60 (6): 503-515.

- Bergström J. S., Kurtz S. M., Rimnac C. M., Edidin A. A. (2002).** “Constitutive modeling of ultra-high molecular weight polyethylene under large-deformation and cyclic loading conditions.” *Biomaterials* 23(11): 2329-2343.
- Bernstein B., Kearsley E. A., Zapas L. J. (1963).** “A study of stress relaxation with finite strain.” *Transactions of the society of rheology* 7: 391-410.
- Bertsekas D. P. (1999).** “Network Optimization: continuous and discrete models.” MIT.
- Billon N. (2012).** “New constitutive modelling for time-dependent mechanical behaviour of polymers close to glass transition: fundamental and experimental validation.” *J. App. Polym. Sci.* 125 (6), 4390–4401.
- Boyer S. A. E., Gerland M., Castagnet S. (2013).** “Gas environment effect on cavitation damage in stretched polyvinylidene fluoride.” *Polymer Engineering & Science*.
- Bowden P. B. and Raha S. (1974a).** “A molecular model for yield and flow in amorphous glassy polymers making use of a dislocation analogue.” *Phil.Mag.* 29: 149.
- Bowden P. B. and Young R.J. (1974b).** “Deformation mechanisms in crystalline polymers.” *Journal of Materials Science* 9 (12): 2034-2051.
- Bower D. (2002).** “An Introduction to Polymer Physics.” Cambridge University Press; New York, NY, USA.
- Boyce M.C., Parks D.M., Argon A.S. (1988).** “Large inelastic deformation of glassy polymers. Part I: rate dependent constitutive model.” *Mech.Mater.* 7: 15.
- Briscoe B. J., Savvas T., Kelly C.T. (1994).** "Explosive decompression failure of rubbers - A review of the origins of pneumatic stress-induced rupture in elastomers." *Rubber Chemistry and Technology* 67: 384-416.
- Broyden C. G. (1970),** “The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms.”, *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications.* 6: 76-90.
- Campion R. P. (1975).** “The influence of structure on autohesion (self-tack) and other forms of diffusion into polymers.” *The Journal of Adhesion* 7: 1-23.
- Carin A. (2002),** “Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en PA12.”, thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- Carrega M., Verney V. (2012).** “Matières plastiques - 3ème édition.” Dunod. P261 : Tableau 12.2
- Castagnet S., Nadot Y., Grandidier J. C. (2000).** “Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies.” *Polymer* 41: 7523-7530.
- Castagnet S., Grandidier J. C., Comyn M., Benoît G. (2010).** “Hydrogen influence on the tensile properties of mono and multi-layer polymers for gas distribution.” *International Journal Of Hydrogen Energy* 35: 7633-7640.

- Castagnet S.**, Grandidier J. C., Comyn M., Benoît G. (2012a). "Effect of long-term hydrogen exposure on the mechanical properties of polymers used for pipes and tested in pressurized hydrogen." *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 89: 203-209.
- Castagnet S.**, Grandidier J. C., Comyn M., Benoît G. (2012b). "Mechanical Testing of Polymers in Pressurized Hydrogen: Tension, Creep and Ductile Fracture." *Experimental Mechanics*. 52: 229– 239.
- Chaboche J. L.**, Nouailhas D., Pacou D., Paulmier P. (1991). "Modeling of the cyclic response and ratcheting effects on inconel-718 alloy." *Eur. J. Mech. A/Solids* 10 (1): 101.
- Champetier G.** and Aelion R. (1948). "Influence des interactions hydrogène sur les propriétés des polyamides." *Bulletin De La Societe Chimique De France* 15 (5-6) : 683-688.
- Chan A.**, Liu X. L., Chiu W. K. (2006). "Viscoelastic interlaminar shear modulus of fibre reinforced composites." *Compos. Struct.* 75: 185–191.
- Chen X.** and Hui S. (2005). "Ratcheting behavior of PTFE under cyclic compression." *Polym Test* 24: 829-33.
- Christensen R. M.** (1982). "Theory of Viscoelasticity." Academic Press, New York, NY.
- Christensen R. M.** (2010). "Theory of viscoelasticity, 2nd ed." Dover Publications Inc, New York.
- Colak O. U.** (2005). "Modeling deformation behavior of polymers with viscoplasticity theory based on overstress." *Int. J. Plast.* 21: 145–160.
- Coleman B. D.** and Noll W. (1961a). "An approximation theorem for functionals with applications in continuum mechanics." *Mod. Phys.* 33: 239-249.
- Dafalias Y. F.**, Popov E. P. (1975). "A model of nonlinearly hardening materials for complex loading." *Acta Mech.* 21: 173–192.
- Detrez F.**, Cantournet S., Seguela R. (2011). "Plasticity/damage coupling in semi-crystalline polymers prior to yielding: Micromechanisms and damage law identification" *Polymer*. 52: 1998-2008.
- Dewimille B.**, Martin J., Jarrin J. (1993). "Behaviour of thermoplastic polymers during explosive decompressions in a petroleum environment." *Journal de Physique IV* 3.
- Dolan, E. D.**, Lewis, R. M., Torczon, V. (2003). "On the local convergence of pattern search. *SIAM Journal on Optimization*." 14(2): 567–583.
- Drozdov A.**, Christiansen J. (2003). "Finite viscoplasticity of semicrystalline polymers." *Archive of Applied Mechanics*. 72: 779–803.
- Drozdov A. D.** and Christiansen J de C. (2007). "Cyclic viscoplasticity of high-density polyethylene: experiments and modelling." *Comput Mater Sci* 39: 465-480.
- Drozdov A. D.** (2009a). "Constitutive Model for Cyclic Deformation of Perfluoroelastomers." *Mech. Time Depend. Mater.* 13(3): 275-299.

- Drozdov A. D. (2009b).** “Mullins effect in semicrystalline polymers.” *Int J Solids Struct* 46: 3336-3345.
- Drozdov A. D. (2010).** “Cyclic Thermo-Viscoplasticity of High Density Polyethylene.” *Int. J. Solids Struct.* 47(11): 1592-1602.
- Drozdov A. D. (2010).** “Effect of Temperature on the Viscoelastic and Visco-plastic Behavior of Polypropylene.” *Mech. Time Depend. Mater.* 14(4): 411–434.
- Drozdov A., Klitkou R., Christiansen J. (2013).** “Cyclic viscoplasticity of semicrystalline polymers with finite deformations” *Mech. Mater.*, 56: 53–64.
- Drozdov A.D., Sanporean C.-G., Christiansen J.de C. (2015).** "Mechanical response of HEMA gel under cyclic deformation: viscoplasticity and swelling-induced recovery." *Int. J. Solids Struct.* 52: 220–234.
- Dunne F., Petrinic N. (2006).** “Introduction to Computational Plasticity.” Oxford University Press, New York, NY, USA.
- Engineering Plastics (1988).** “Engineering Materials Handbook.” Vol.2 ASM International.
- Embury P. (2004).** “High-pressure gas testing of elastomer seals and a practical approach to designing for explosive decompression service.” *Sealing Technology*: 6-11.
- Fayolle B., Verdu J. (2005).** "Vieillessement physique des matériaux polymères. Techniques de l'ingénieur."
- Ferry J. D. (1970)** “Viscoelastic properties of polymers.” Wiley, New York.
- Flaconnèche B., Martin J., Klopffer M.H. (2001)** “Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly (vinylidene fluoride).” *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 56 (3): 261-278.
- Fletcher R. (1970),** “A New Approach to Variable Metric Algorithms.” *Computer Journal.* 13: 317-322.
- Fluge W. (1967).** "Viscoelasticity."
- Flügge W. (1975).** “Viscoelasticity.” Berlin-Heidelberg-New York.
- Fogel L. J., Owens A. J., Walsh M. J. (1966).** “Intelligent decision making through a simulation of evolution.” *Systems Research and Behavioral Science.* 11(4): 253-272.
- Fréchet T.M. (1910).** "Sur les fonctionnelles continues." *Ann. Sei.* 27 : 193-216.
- Friedrich K. and Karsch U. A. (1982).** "Fatigue crack - growth and fracture in glass sphere - filled nylon." *Polymer Composites* 3 (2): 65-74.
- Gaillard-Devaux E. (1995).** “Rupture du polyéthylène en température par décompression de méthane.” Thèse de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Gamonpilas C., Mc Cuiston R. (2012).** “A non-linear viscoelastic material constitutive model for polyurea.” *Polymer* 53: 3655–3658.

- Gates T.S. (1993).** “Effects of Elevated Temperature on the Viscoplastic Modeling of Graphite/Polymeric Composites.” High Temperature and Environmental Effects in Polymer Matrix Composites, ASTM STP 1174, C. Harris and T. Gates, Ed., American Society for Testing and Materials
- Gazit S. (1978).** “Dimensional changes in glass-filled epoxy resin as a result of absorption of atmospheric moisture.” Journal of Applied Polymer 22(12): 3547-3558.
- Gent A. N. and Tompkins D. A. (1969).** “Nucleation and growth of gas bubbles in elastomers.” Journal of Applied Physics 40: 2520.
- Gent A. N. (1990).** “Cavitation in rubber – A cautionary tale.” Rubber Chemistry and Technology 63: G49-G53.
- Gill P. E., Wong E. (2010).** “Sequential Quadratic Programming Methods.” UCSD Department of Mathematics, Technical Report NA-10-03.
- Gigliotti M., Olivier L., Vu D. Q., Grandidier J. C., Lafarie-Frenot, M. C. (2011).** “Local shrinkage and stress induced by thermo-oxidation in composite materials at high temperatures.” J. Mech. Phys. Solids 59: 696–712.
- Goldfarb D. (1970).** “A Family of Variable Metric Updates Derived by Variational Means.” Mathematics of Computation.” 24: 23-26.
- Green M. S. and Tobolsky A.V. (1946).** J. Chem. Phys. 14, 80.
- Green A. E., Rivlin S. (1957).** “The mechanics of nonlinear materials with memory, Part I.” Arch. Rat. Mech. Anal., 1: 1-21.
- Guedes R. M., Marques A. T., Cardon A. (1998).** “Analytical and experimental evaluation of nonlinear viscoelastic–viscoplastic composite laminates under creep, creep-recovery, relaxation and ramp loading.” Mech Time-Depend Mater 2(2): 113–28.
- Halsey G., White H. J., Eyring H. (1945).** “Mechanical properties of textiles.” I.Text.Res.J 15: 295.
- Hassan T., Kyriakides S. (1992).** "Ratcheting in cyclic plasticity, Part I: uniaxial behavior." Int. J. Plast. 8: 91–116.
- Haouala S., Doghri I. (2015).** “Modeling and algorithms for two-scale time homogenization of viscoelastic-viscoplastic solids under large numbers of cycles.” 70: 98–125.
- Haudin J. M. and G’Sell C. (1995).** "Introduction à la mécanique des polymères." Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Huang C. H., Wu J. S., Huang C. C. (2004).** "Predicting the permeability and tensile behavior of high density polyethylene/tie/polyamide 6 three-layer films." Polymer International 53(12): 2099-2106
- Haward R. N. (1970).** "Occupied volume of liquids and polymers." Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry C (4): 191.

- Holland, J. H. (1975).** “Adaptation in Natural and Artificial Systems.” University of Michigan Press.
- Hooke R. and Jeeves T. (1961).** “Direct search solutions of numerical and statistical problems.” Journal of the Association for Computing Machinery. 8: 212-229.
- Irgens F. (2008).** “Continuum Mechanics.” Springer
- Jacques B, Werth M., Merdas I., thominette F., Verdu J. (2002).** “Hydrolytic Ageing of Polyamide 11 1. Hydrolysis Kinetics in Water.” Polymer 43: 6439-6447.
- Jaravel J., Castagnet S., Grandidier J. C., and Benoît G. (2011).** “Experimental real-time tracking and diffusion/mechanics numerical simulation of cavitation in gas-saturated elastomers.” Polymer Testing 30: 811.
- Kambour R. P, Kelly J. M., Rich M. J. (1989).** “Modulus and yield resistance of glassy blends containing diluents manifesting varying degree of mobility: polyphenylene / ether / polystyrene / diluent mixtures.” Journal of Applied Polymer Sciences Part B - Polymer Physics Edition 27: 1979-1992.
- Kang G., Liu Y., Wang Y., Chen Z., Xu W. (2009).** “Uniaxial Ratchetting of Polymer and Polymer Matrix Composites: Time-Dependent Experimental Observations.” Mater. Sci. Eng. A 523 (1): 13-20.
- karamanou M., Warby M. K., Whiteman J. R. (2006).** “Computational modelling of thermoforming processes in the case of finite viscoelastic materials.” Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering.” 195: 5220.
- Kawasaki K., Sekita Y. (1964).** “Sorption and diffusion of water vapor by nylon 6.” J Polym. Sci. A. Gen. Pap. 2: 2437-2443.
- Khan A. and Zhang H. (2001).** “Finite Deformation of a Polymer: Experiments and Modeling.” Int. J. Plast. 17(9): 1167-1188.
- Khan A. S. and Lopez-Pamies O. (2002).** "Time and temperature dependent response and relaxation of a soft polymer." Int. J. Plast. 18: 1359-1372.
- Khan A. S., Lopez-Pamies O., Kazmi R. (2006).** “Thermo-Mechanical Large Deformation Response and Constitutive Modeling of Viscoelastic Polymers Over a Wide Range of Strain Rates and Temperatures,” Int. J. Plast. 22(4): 581-601.
- Kitagawa M., Mori T., Matsutani T. (1989).** « Rate-dependent nonlinear constitutive equation of polypropylene.” J. Polym. Sci. B 27: 85.
- Kitagawa M. and Takagi H. (1990).** “Nonlinear constitutive equation for polyethylene under combined tension and torsion.” J. Polym. Sci. B 28: 1943.
- Kohan M. I. (1995).** “Nylon Plastics Handbook.” Hanser/Gardner Publications, Canada.
- Kontou E. and Spathis G. (2006).** “Application of finite strain viscoplasticity to polymeric fiber composites.” Int. J. Plast. 22: 1287-1303.

- Kontou E.** and Spathis G. (2014). “Viscoplastic response and creep failure time prediction of polymers based on the transient network model.” *Mech. Time Depend. Mater.* 18(2): 373-386.
- Kontou E.** (2016). “Lower and higher strain regime modeling of cyclic viscoplastic response of an amorphous glassy polymer.” *International Journal of Solids and Structures* 97-98: 489-49.
- Kovacs, A. J.** (1958). “La contraction isotherme du volume des polymères amorphes.” *J. Polym. Sci.* 30: 131–147.
- Krairi A.** and Doghri I. (2014). “A Thermodynamically-Based Constitutive Model for Thermoplastic Polymers Coupling Viscoelasticity, Viscoplasticity and Ductile Damage.” *Int. J. Plast.* 60: 163-181.
- Krempl E.** and Bordanardo C. (1995). "A state variable model for high strength polymers." *Polymer Eng. Sci.* 35: 310–316.
- Krempl E.** and Khan F. (2003). "Rate (time)-dependent deformation behavior: an overview of some properties of metals and solid polymers." *Int. J. Plast.* 19: 1069–1095.
- Kuksenko V. S.** and Tamuzs V. P. (1981). "Fracture micromechanics of polymer materials." Martinus Nijhoff Publishers.
- Lai J. S. Y.** and Findley W. N. (1968). “Stress Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Material under Uniaxial Strain.” *Trans. Society of Rheology* 12(2): 916.
- Lai J.** and Bakker A. (1996). “3-D schapery representation for non-linear viscoelasticity and finite element implementation.” *Computational Mechanics* 18(3): 182-191.
- Lai D., Yakimets I., Guigon M.** (2005). “A Non-Linear Viscoelastic Model Developed for Semi-Crystalline Polymer Deformed at Small Strains With Loading and Unloading Paths.” *Mater. Sci. Eng. A* 405(1): 266-271.
- Leaderman H.** (1943). “Elastic and creep properties of filamentous materials.” The Textile Foundation Inc. Washington D.C.
- Leaderman H.** (1962). “Large longitudinal retarded elastic deformation of rubberlike network polymers.” *Tans. Soc. Rheol.* 6: 361.
- Ledieu B.** (2010). "Vieillessement en milieu eau/glycol du polyamide 66 renforcé de fibres de verres courtes pour l'application boîte à eau de radiateur de refroidissement moteur." Thèse ENSAM ParisTech.
- Lewis R. M., Torczon V.** (2002). “A globally convergent augmented Lagrangian pattern search algorithm for optimization with general constraints and simple bounds.” *SIAM Journal on Optimization.* 12(4): 1075–1089
- Lim L. T., Britt I. J., Tung M. A.** (1999). “Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film.” *Applied Polymer.* 71(2): 197-206.
- Liu W., Gao Z., Yue Z.** (2008). “Steady Ratchetting Strains Accumulation in Varying Temperature Fatigue Tests of PMMA.” *Mater. Sci. Eng. A* 492(1).

- Lockett F. J. (1965).** *Int. J. Eng. Sei.* 3: 59-75.
- Lockett F. J. (1972).** "Non-Linear Viscoelastic Solids." Academic Press, London.
- Loo L. S., Cohan R. E., Gleason K. K. (2000).** "Chain mobility in the amorphous region of nylon 6 observed under active uniaxial deformation." *Science* 288: 116-119.
- Lu F., Kang G., Jiang H., Zhang J., Liu Y. (2014).** "Experimental Studies on the Uniaxial Ratcheting of Polycarbonate Polymer at Different Temperatures." *Polym. Test.* 39: 92-100.
- Lu F., Kang G., Zhu Y., Xi C., Jiang H. (2016).** "Experimental observation on multiaxial ratchetting of polycarbonate polymer at room temperature." *Polymer Testing.* 50: 135-144.
- Lui M. C. M and Krempl E. (1979).** "A uniaxial viscoplastic model based on total strain and overstress." *J. Mech. Phys. Solids.* 27: 377.
- Mandel J. (1977).** Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie publié dans les cahiers du G.F.R.
- Mark J. E. (1998).** "Polymer Handbook Data." Oxford University Press.
- Marklund E., Eitzenberger J., Varna J. (2008).** "Nonlinear viscoelastic viscoplastic material model including stiffness degradation for hemp/lignin composites." *Composites Science and Technology* 68: 2156–2162.
- Massey L. K., (2002).** "Permeability Properties of Plastics and Elastomers: A Guide to Packaging and Barrier Materials." ISBN: 978-1-884207-97-6.
- Maurel-Pantel A., Baquet E., Bikard J., Billon N. (2015).** "A thermo-mechanical large deformation constitutive model for polymers based on material network description: Application to a semi-crystalline polyamide 66." *International Journal Of Plasticity.* 67: 102-126.
- Mc Guirt C. and Lianis G. (1970).** *Trans. Soc. Rheol.* 14(2): 117–134.
- Merdas I., ThomINETTE F., Tcharkhtchi A., Verdu J. (2002).** "Factors governing water absorption by composite matrices." *Composites Science and Technology.* 62(4): 487-492.
- Miled B., Doghri I., Delannay L. (2011).** "Coupled Viscoelastic–Viscoplastic Modeling of Homogeneous and Isotropic Polymers: Numerical Algorithm and Analytical Solutions." *Computer. Methods Appl. Mech. Eng.* 200(47): 3381–3394.
- Mohd Ishak Z. A. and Berry J. P. (1994).** "Effect of Moisture absorption on the dynamical mechanical properties of short fiber reinforced Nylon 66." *Polymer Composites* 15: 223-230.
- Monson L., Braunwarth M., Extrand C. W. (2008).** "Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes." *Journal of Applied Polymer Science* 107: 355.
- Mroz Z. (1967).** "On the description of anisotropic workhardening." *J. Mech. Phys. Solids* 15: 163.

- Nguyen S. T. T., Castagnet S., Grandidier J. C. (2013).** “Nonlinear Viscoelastic Contribution to the Cyclic Accommodation of High Density Polyethylene in Tension: Experiments and Modeling.” *Int. J. Fatigue* 55: 166–177.
- Nikolov S., Doghri I., Pierard O., Zealouk L., Goldberg A. (2002).** "Multi-scale constitutive modelling for the small deformations of semi-crystalline polymers." *J. Mech. Phys. Solids.* 50(11): 2275–2302.
- Nishiguchi I., Sham T. L., Krempl E. (1990a).** “A finite deformation theory of viscoplasticity based on overstress.” *ASME J. Appl. Mech.* 57: 548–552.
- Nishiguchi I., Sham T. L., Krempl E. (1990b).** “A finite deformation theory of viscoplasticity based on overstress.” *ASME J. Appl. Mech.* 57: 553–561.
- Nocedal J. (2006).** “Numerical Optimization.” Springer
- Noll W. (1958).** “A mathematical theory of the mechanical behavior of continuous media.” *Arch. Rat. Mech. Anal.* 2: 197-226.
- Nordin L. O and Varna J. (2005).** “Nonlinear viscoelastic behavior of paper fiber composites.” *Compos Sci Technol* 65(10):1609–25.
- Pan D. X., Kang G. Z., Zhu Z. W., Liu Y. J. (2010).** “Experimental Study on Uniaxial Time-Dependent Ratchetting of a Polyetherimide Polymer,” *Zhejiang Univ., Sci. A* 11(10): 804-810.
- Pan D., Kang G., Jiang H. (2012).** “Viscoelastic Constitutive Model for Uniaxial Time-Dependent Ratchetting of Polyetherimide Polymer.” *Polym., Eng. Sci.* 52(9): 1874-1881.
- Pauly S. (1999).** “Permeability and diffusion data.” *Polymer Handbook*, 4th Ed. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, John Wiley & Sons Inc: 543-569.
- Pawlak A. and Galeski A. (2005).** “Plastic deformation of crystalline polymers: the role of cavitation and plasticity.” *Macromolecules* 38: 9668-9697.
- Pao Y. H. and Marin J. (1953).** “An analytical theory of the creep deformation of materials.” *J. Appl. Mech.* 20: 245.
- Pipkin A. C. (1964).** “Small finite deformations of viscoelastic solids.” *Reviews of Modern Physics* 1034-1041.
- Pirès I. (2000).** “Vieillessement dans l'antigel de matériaux composites polyamide-6,6 renforcé par des fibres de verre courtes.” *Thèse Université de Montpellier II.*
- Puffr R. and Sebenda J. (1967).** “On the structure and properties of polyamides XXVII. The mechanism of water sorption in polyamides.” *Journal of polymer science C* 16: 79-93.
- Ramkumar A., Kannan K., Gnanamoorthy R. (2010).** “Experimental and Theoretical Investigation of a Polymer Subjected to Cyclic Loading Conditions,” *Int. J. Eng. Sci.*, 48(2): 101-110.

- Razumovskii L. P., Markin V. S., Zikov G. E. (1985a).** “Solubility and diffusion coefficient of water in aliphatic polyamides.” *Polym. Sci. USSR* 27, 4: 341-346.
- Razumovskii L. P., Markin V. S., Zaikov G. Y. (1985b).** “Sorption of water by aliphatic polyamides. Review.” *Polym. Sci. USSR* 27, 4: 751-768.
- Razumovskii L. P., Zaikov G. E. (1985c).** “Determination of the solubility and Diffusion coefficients of water in aliphatic polyamides as step to studying their hydrolysis stability.” *Polym. Degrad. Stab.* 12, 1:1-12.
- Rechenberg J. (1973).** “Evolutionsstrategie: Optimierung technischer Systeme und Prinzipien der biologischen Evolution.” Frommann-Holzboog, Stuttgart.
- Rees D. (2006).** “Basic Engineering Plasticity.” Elsevier; Oxford, United Kingdom
- Regrain C., Laiarinandrasana L., Toillon S., Sa K. (2009).** "Multi-mechanism models for semi-crystalline polymer: constitutive relations and finite element implementation." *Int. J. Plast.*, 25: 1253–1279
- Rosen J. B. (1960).** “Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics.” 8(1): 181-217.
- Rosenberg J. (1991).** “Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.” 39(3): 269-290.
- Rozanski A. and Galeski A. (2011).** “Controlling cavitation of semicrystalline polymers during tensile drawing.” *Macromolecules* 44 (18): 7273-7287.
- Rubin M. B. (1994).** “Plasticity theory formulated in terms of physically based microstructural variables, Part II.” *Int. J. Solids Struct.* 31(19): 2635-2652.
- Serco Group. (2008).** “Review of data on gas migration through polymer” SERCO/TAS/000500/001 - Issue 2.
- Serge G., Chaupart N., Verdu J. (1997).** "Ageing of polyamide 11 in acid solutions.” *Polymer.* 38 (8) : 1911-1917.
- Schapery R. A. (1969).** “On the Characterization of Nonlinear Viscoelastic Materials.” *Polym. Eng. Sci.* 9(4): 295-310.
- Schapery R. A. (1997).** “Nonlinear Viscoelastic and Viscoplastic Constitutive Equations Based on Thermodynamics.” *Mech. Time Depend. Mater.* 1(2): 209–240.
- Schneider K., Trabelsi S., Zafeiropulos N. E., Davies R., Riekkel Chr., Stamm M. (2006).** “The Study of Cavitation in HDPE Using Time Resolved Synchrotron X-ray Scattering During Tensile Deformation.” *Macromolecular Symposia.* 236: 241-248.
- Shanno D. F. (1970)** “Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization.” *Mathematics of Computation.*” 24: 647-656.
- Shen X., Xia Z., Ellyin F. (2004).** “Cyclic deformation behavior of an epoxy polymer. Part I: Experimental investigation.” *Polym Eng Sci* 44: 2240–6.

- Sidoroff F. (1975).** "Variables internes en viscoélasticité, I. Variables internes scalaires et tensorielles." *Journal de Mécanique* 14: 545-565.
- Smart J. and Williams J.G. (1972a).** "A comparison of single integral nonlinear viscoelasticity theories." *J. Mech. Phys. Solids* 20: 313-324.
- Smart J. and Williams J.G. (1972b).** "A power model for the multiple integral theory of nonlinear viscoelasticity." *J. Mech. Phys. Solids* 20: 325-335.
- Spathis G. and Kontou E. (2015).** "Modeling of viscoplastic cyclic loading behavior of polymers". *Mech. Time Depend. Mater.* 19: 439-453.
- Sperling L. (2006).** "An Introduction to Physical Polymer Science." 4th ed. Wiley-Interscience. Hoboken, New Jersey, USA.
- Srivastava V., Chester S. A., Ames N. M., Anand L. (2010).** "A Thermo-Mechanically-Coupled Large-Deformation Theory for Amorphous Polymers in a Temperature Range Which Spans Their Glass Transition," *Int. J. Plast.* 26(8): 1138-1182.
- Stevenson A. and Morgan G. (1995).** "Fracture of elastomers by gas decompression." *Rubber Chemistry and Technology* 68:197-211.
- Stewart C. W. (1970).** "Nucleation and growth of bubbles in elastomers." *Journal of Polymer Science Part*
- Struik L. C. E. (1978).** "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials." Elsevier, Houston.
- Struik L. C. E. (1987a).** "The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 1." *Polymer.* 28(9): 1521-1533.
- Struik L. C. E. (1987b).** "The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 2." *Polymer.* 28(9): 1534-1542.
- Struik L. C. E. (1989a).** "The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 3." *Polymer.* 30(5): 799-814.
- Struik L. C. E. (1989b).** "The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 4." *Polymer.* 30(5): 815-830.
- Tanaka F., Edwards S. F. (1992).** "Viscoelastic properties of physically cross-linked networks transient network theory." *Macromolecules* 25: 1516-1523.
- Thanki P. N., Ramesh C., Singh R. P. (2001).** "Photo-irradiation induced morphological changes in nylon 66." *Polymer.* 42(2): 535-538.
- Torczon, V. (1997).** "On the convergence of pattern search algorithms." *SIAM Journal on Optimization,* 7(1): 1-25
- Turner S. (1966).** "The strain response of plastics to complex stress histories." *Polym. Eng. Sci.* 6: 306.

- Valentin D.**, Paray F., Guetta B. (1987). "The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced PA66 composites: a study of the effect of water absorption on their properties." *Journal of Material Science* 22 (46): 46-56.
- Vecchio F. D.**, Reis J., da Costa Mattos H. (2014). "Elasto-viscoplastic behaviour of polyester polymer mortars under monotonic and cyclic compression." *Polym. Test.*, 35: 62–72.
- Voyiadjis G. Z.**, Shojaei A., Li G. (2012). "A Generalized Coupled Viscoplastic–Viscodamage–Viscohealing Theory for Glassy Polymers." *Int. J. Plast.* 28(1): 21–45.
- Wang Y.**, Chen X., Yu W., Yan L. (2009). "Experimental Study on Multi-axial Ratchetting Behavior of Vulcanized Natural Rubber." *Polym. Eng. Sci.*, 49(3): 506-513.
- Ward I. M.** (1985). "Mechanical properties of solid polymers." 2nd edn. John Wiley & Sons.
- Weber M.** (2008). "Hydrogen permeation of polymer liners of composite cylinders : benchmark of liner materials" Air Liquide CRDC – R&D Report.
- Weynant E.** (1981). "La déformation plastique et la transformation de phase cristalline II → I du polybutène 1 isotatique." Thèse Institut National de Science Appliquée de Lyon et Université de Claude Bernard de Lyon I.
- Wijmans J. G.** and Baker R. W. (1995). "The solution - diffusion model: a review." *Journal of Membrane Science* 107: 1-21.
- Wineman A.** (2009). "Nonlinear viscoelastic solids – a review. *Mathematics and Mechanics of Solids.*" 14: 300-366.
- Wu P. D.** and Van Der Giessen E. (1994). "Analysis of shear band propagation in amorphous glassy polymers." *International Journal of Solids Structures* 31: 1493.
- Xia Z.**, Hu Y., Ellyin F. (2003). "Deformation Behavior of an Epoxy Resin Subject to Multiaxial Loadings - Part II: Constitutive Modeling and Pre-dictions." *Polym. Eng. Sci.* 43(3): 734-748.
- Xia Z.**, Shen X., Ellyin F. (2005a). "Cyclic deformation of an epoxy polymer. Part II: Prediction of viscoelastic constitutive models." *Polym Eng Sci* 45: 103–13.
- Xia Z.**, Shen X., Ellyin F. (2005b). "An Assessment of Nonlinearly Viscoelastic Constitutive Models for Cyclic Loading: The Effect of a General Loading/Unloading Rule." *Mech. Time Depend. Mater.* 9 (4): 79-98.
- Xi C.**, Kang G., Lu F., Zhang J., Jiang H. (2015). "An experimental study on uniaxial ratcheting of polycarbonate polymers with different molecular weights." *Materials and Design* 67: 644–648.
- Yakimets I.**, Lai D., Guigon M. (2007). "Model to Predict the Viscoelastic Response of a Semi-Crystalline Polymer Under Complex Cyclic Mechanical Loading and Unloading Conditions." *Mech. Time Depend. Mater.* 11(1): 47–60.

Yamabe J. and **Nishimura S. (2009)**. “Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites exposed to high-pressure hydrogen gas.” *International Journal of Hydrogen Energy* 34: 1977-1989.

Young R. J., Bowden P. B., Ritchie J. M., Rider J. G. (1973). “Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene.” *Journal of Material Science* 8: 23-36.

Yu W., Chen X., Wang Y., Yan L., Bai N. (2008). “Uniaxial Ratchetting Behavior of Vulcanized Natural Rubber.” *Polym. Eng. Sci.* 48(1): 191-197.

Yu C., Kang G., Chen K., Lu F. (2017). “A thermo-mechanically coupled nonlinear viscoelastic-viscoplastic cyclic constitutive model for polymeric materials.” *Mechanics of Materials* 105: 1–15.

Yu C., Kang G., Chen K. (2016). “A hygro-thermo-mechanical coupled cyclic constitutive model for polymers with considering glass transition.” *International Journal of Plasticity.* 89: 29-65.

Zakaria S. and Briscoe B.J. (1990). “Why rubber explodes.” *Chemtech* 20: 492-495.

Zhang Z. and Chen X. (2009). “Multiaxial Ratchetting Behavior of PTFE at Room Temperature.” *Polym. Test.* 28(3): 288-295.

Zimm B. H. and Lundberg J. L. (1956). “Sorption of vapors by high polymers.” *Journal of Physical Chemistry.* 60: 425-428.

Zimmerman J., Mark H. F., Bikales N. M., Overberger C. G., Menges G., Kroschwitz J. I. (1987). “2nd ed. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.*” Wiley-Interscience, New York. 11: 315-353.