



**HAL**  
open science

# Sur l'analyse multiéchelle du changement de morphologie du PET sous l'effet de la température ou des sollicitations mécaniques

Yang Hao Gong

► **To cite this version:**

Yang Hao Gong. Sur l'analyse multiéchelle du changement de morphologie du PET sous l'effet de la température ou des sollicitations mécaniques. Mécanique des structures [physics.class-ph]. Université Paris-Est, 2018. Français. NNT : 2018PESC1003 . tel-01982123

**HAL Id: tel-01982123**

**<https://theses.hal.science/tel-01982123>**

Submitted on 15 Jan 2019

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

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

**Laboratoire MSME UMR 8208 CNRS**

**École Doctorale SIE**

**THESE**

*Pour l'obtention du titre de*

**Docteur**

*de*

**L'UNIVERSITÉ PARIS-EST**

**Spécialité : Mécanique**

**Sur l'analyse multiéchelle du changement  
de morphologie du PET sous l'effet de la  
température ou des sollicitations mécaniques**

*Présentée par*

**Yang Hao Gong**

Soutenue le 6 juin 2018

Devant le jury composé de

Yann MARCO

Gilles REGNIER

Luc CHEVALIER

Sabine CANTOURNET

Julien YVONNET

Yun Mei LUO

Fabrice DETREZ

Professeur, ENSTA Bretagne, Rapporteur

Professeur, Arts et Métiers ParisTech, Rapporteur

Professeur, UPEM, Directeur de thèse

Directeur de recherche, Mines ParisTech, Examineur

Professeur, UPEM, Examineur

Maître de Conférences, UPEM, Co-encadrant de thèse

Maître de Conférences, UPEM, Co-encadrant de thèse

## **Remerciements**

Dans un premier temps, je voudrais remercier, les membres de jury qui m'ont fait l'honneur de venir assister à ma soutenance. Tout particulièrement, M. Gilles Régnier et M. Yann Macro, rapporteur de ma thèse, pour leur lecture et leurs commentaires. Un grand merci aussi, à Mme Sabine Cantournet et M. Julien Yvonnet pour leurs remarques et questions durant la soutenance.

Je remercie également mon directeur de thèse, M. Luc Chevalier, pour son soutien et ses conseils précieux tout au long de ma thèse.

J'adresse mes remerciements à Mme Yun Mei Luo et M. Fabrice Detrez, qui a consacré beaucoup de temps à me guider sur la partie numérique et m'aidé avec dévouement.

Je me dois de remercier tous mes collègues et amis du laboratoire MSME, notamment Staber Brain, pour leurs échanges, leurs conseils et leur amitié.

Enfin, je tiens particulièrement à exprimer ma gratitude envers mes parents pour leur soutien pendant mes études à l'étranger.

# Table des matières

Remerciements .....	1
Table des matières .....	2
Introduction générale.....	5
Liste des symboles utilisés dans la thèse.....	9
Chapitre I Contexte scientifique.....	12
I. 1. Généralités sur la structure des polymères .....	12
I.1.1. Généralités sur le PET .....	13
I.1.2. Morphologie cristalline.....	15
I.1.3. Comportement mécanique .....	20
I. 2. Cristallisation depuis le fondu .....	21
I.2.1. Germination .....	22
I.2.2. Croissance des cristaux.....	25
I.2.3. Modèles cinétiques globaux de la cristallisation .....	28
I. 3. Cristallisation induite par déformation.....	32
I.3.1. Description des sollicitations rencontrées .....	32
I.3.2. Etirage uni-axial .....	34
I.3.3. Etirage bi-axial [MARC 03T, MARC 02a, MARC 02b, MARC 04] .....	36
I. 4. Conclusion partielle.....	39
Chapitre II : Modéliser la cristallisation par la méthode des champs de phase.....	41
II. 1. Influences des paramètres de champ de phase.....	42
II.1.1. Approche par champ de phase.....	43
II.1.2. Les équations cinétiques du champ de phase .....	45
II. 2. Implémentation numérique .....	47
II.2.1. Discrétisation par différentes méthodes numériques .....	47

II.2.2. Tests numériques préliminaires.....	53
II.2.3. Erreur sur l'aire au cours du temps .....	54
II. 3. Reproduire les résultats expérimentaux .....	56
II.3.1. Simulation de la croissance sphérolitique .....	57
II.3.2. Identification de coefficient cinétique $M\phi(T)$ .....	60
II.3.3. Comparaison entre différentes méthodes numériques.....	63
II. 4. Conclusion partielle .....	65
Chapitre III Simulation de la cristallisation du polymère depuis l'état fondu .....	66
III. 1. Le modèle multi-champs de phase (MCP) .....	67
III.1.1. Formulation du modèle .....	67
III.1.2. Implémentation numérique .....	70
III. 2. Simulation numérique du processus de cristallisation depuis le fondu .....	75
III.2.1. Simulation préliminaire.....	75
III.2.2. L'évolution de la cristallisation isotherme.....	79
III. 3. Etude de la cinétique macroscopique de cristallisation .....	81
III.3.1. Rappel du modèle.....	81
III.3.2. Identification des paramètres du modèle d'Avrami .....	84
III.3.3. Etude statistique .....	87
III. 4. Conclusion partielle .....	89
Chapitre IV Modèle de la cristallisation sous contrainte .....	91
IV. 1. Modèle local de cristallisation sous contrainte.....	92
IV.1.1. Rappel de la thermodynamique des milieux continus .....	92
IV.1.2. Formulation du modèle.....	95
IV.1.3. Implémentation numérique .....	100
IV. 2. Cristallisation induite simplifiée : cas homogène.....	103
IV.2.1. Phase de traction homogène .....	103

IV.2.2. Influence des conditions de sollicitation.....	106
IV.2.3. Etude de la relaxation .....	108
IV. 3. Cristallisation induite : modélisation par le champ de phase .....	110
IV.3.1. Influence de traction .....	110
IV.3.2. Influence de relaxation.....	112
IV.3.3. Orientation des cristaux .....	113
IV. 4. Conclusion partielle.....	116
Conclusions et perspectives .....	118
Annexes .....	120
Références bibliographique.....	122

## Introduction générale

Les polymères sont des matériaux qui occupent une place importante de la vie quotidienne. La grande majorité des polymères d'usage sont les polymères thermoplastiques synthétiques. Les thermoplastiques sont des matériaux constitués de macromolécules ; ils peuvent être des polymères amorphes qui sont incapables de cristalliser ou des polymères cristallisables. Les polymères ne peuvent pas cristalliser totalement mais plutôt cristallisent partiellement, cette structure s'appelle semi-cristalline.

La cristallisation des polymères semi-cristallins est un sujet majeur de recherche dans le domaine de la physique des polymères. En effet, la compréhension quantitative de ce phénomène et de ceux connexes pourrait conduire à un contrôle prédictif sur les propriétés des produits finis. La cristallisation des polymères peut se produire de deux façons : thermiquement ou induite par la sollicitation (contrainte ou déformation appliquée). Cette aptitude à la cristallisation provient de la grande régularité des chaînes macromoléculaires qui composent le polymère. La cristallisation lui confère des propriétés physiques et mécaniques spécifiques, en particulier, une augmentation de la résistance à la fatigue ou à la rupture. La régularité de la structure chimique est une de conditions nécessaire pour la cristallisation du polymère. Il faut également que la cinétique de la cristallisation ne soit pas trop lente. L'étude bibliographique montre de nombreux travaux expérimentaux [MAND 54, WANG 00, WOOD 46] qui proposent des modèles phénoménologiques et/ou physiques pour décrire la cinétique de la cristallisation. Malheureusement, elle ne permet pas de décrire les caractéristiques structurales à l'échelle microscopique ou mésoscopique.

La morphologie cristalline et la cinétique de cristallisation sont deux domaines d'intérêt dans la cristallisation du polymère. La littérature nous montre qu'il y a interpénétration des pelotes statistiques et formation d'un réseau macromoléculaire quand le polymère est à l'état fondu [PIOR 13, PICA 08T, DETR 08T]. Au cours de la cristallisation depuis le fondu, la cristallisation évolue en forme sphérolitique. Ces sphérolites sont de forme plus ou moins sphérique et sont constitués de lamelles cristallines orientées radialement et séparées par de la phase amorphe. Leur croissance est obtenue à partir de la nucléation d'un germe constitué d'un empilement de cristallites, appelé axialite. Et puis, l'axialite s'allonge et se courbe progressivement pour se refermer sur lui-même au fur et à mesure de la croissance et

finalement obtenir une forme sphérique. Des études expérimentales sur la cinétique globale de cristallisation de films minces du polymère, par exemple, sont présentées dans [BILL 94].

Certaines recherches ont essayées trouver un modèle analytique pour décrire l'évolution des sphérolites [BENA 98, DUR1 15] mais ce modèle reste applicable à des structures très simples. La simulation numérique est un autre outil qui peut permettre de prédire la cinétique et la morphologie de la cristallisation. Par exemple, Raabe *et al.* [RAAB 04] prédit la croissance des sphérolites à l'échelle mésoscopique par le modèle d'automate cellulaire. Un algorithme multi-échelle de couplage une méthode de volumes finis avec une méthode de coloration par pixel est proposée dans l'article de Ruan [RUAN 12]. La méthode des volumes finis est utilisée sur un maillage grossier pour calculer la température macroscopique et la méthode de coloration des pixels est utilisée sur un maillage fin pour capturer la morphologie de la cristallisation. Wang *et al.* [WANG 13] simule les morphologies de la cristallisation isotherme en utilisant la méthode du champ de phase.

Le champ de phase est un modèle mathématique pour résoudre les problèmes d'interfaces. Actuellement, il a déjà montré sa capacité à décrire les morphologies cristallines complexes [GRAN 05]. A l'échelle mésoscopique, la méthode du champ de phase est bien adaptée à la modélisation des assemblages de cristallites en sphérolites. Les contributions les plus représentatives sont celles de Gránásy *et al.* [GRAN 04] ou Xu *et al.* [XUHI 06]. Ils se concentrent principalement sur la reproduction de toutes les gammes des morphologies des sphérolites observées en modifiant phénoménologiquement la forme de la fonction d'énergie libre et en ajoutant d'autres champs diffusifs.

L'objectif de ce travail de thèse est d'utiliser la méthode des champs de phase afin de reproduire l'évolution de la structure cristalline au sein des polymères par la méthode d'éléments finis. Par exemple, la croissance des sphérolites qui apparaissent lors d'une cristallisation induite par la température mais aussi, plus ambitieux, la cristallisation induite par les sollicitations mécaniques. L'idée est ensuite d'exploiter la simulation à l'échelle microscopique de ces phénomènes de changement de phase pour alimenter la simulation à l'échelle macroscopique par des techniques de changement d'échelle.

Au niveau macroscopique, des théories de cinétique de cristallisation existent [BILL 93, PIOR 06, ANAN 09]. Le modèle d'Avrami est fréquemment utilisé car il permet une identification simple à partir de données expérimentales concernant la cristallisation isotherme [AVRA 39-41]. Grâce à la méthode des champs de phase, nous pourrions vérifier la

pertinence de ce modèle et le confronter à des données expérimentales. Nous pourrons ainsi identifier les paramètres cinétiques de ce modèle à l'aide de nos résultats numériques.

Fort de cette identification, nous pourrons ensuite tester l'influence des sollicitations mécaniques sur l'évolution de la morphologie. En conséquence, ce manuscrit de thèse est organisé en 4 chapitres :

- **Le premier chapitre** présente un rapide état de l'art sur les polymères, et plus particulièrement, le comportement viscoélastique des polymères dans les températures de changement de phase. On se concentre sur la morphologie de la cristallisation et la cristallisation induite. Quelques modèles développés pour sa description sont rappelés. Le premier chapitre se termine sur la problématique du changement d'échelle : celle à laquelle on peut décrire la cristallisation par rapport à celle où on peut décrire le comportement mécanique.
- **Le second chapitre** présente la méthode de champ de phase utilisée tout au long de notre travail. On présente les difficultés d'ajustement de l'épaisseur d'interface pour éviter le problème de saut sur l'interface. Puis, à l'aide de simulations en cas isotrope, on peut identifier le coefficient cinétique en comparant les données expérimentales. Les modélisations en cas anisotrope réalisées par méthode des éléments finis sont validées en comparant avec un modèle de la littérature (modèle de Provatas).
- Dans **le troisième chapitre**, nous présentons le modèle des champs des phases multiples. Afin de reproduire l'évolution sphérolitique de la cristallisation isotherme, ce modèle doit être utilisé. Ensuite, à l'aide de simulations de cristallisation en prenant en compte le coefficient cinétique aux différentes températures on peut reproduire des résultats expérimentaux identifiées grâce au modèle macroscopique d'Avrami. Pour conclure ce chapitre, la méthode de Monté Carlo est utilisée pour évaluer la dispersion provenant de la distribution initiale de positions et de tailles des germes.
- **Le quatrième chapitre**, présente le modèle de la cristallisation sous contrainte. C'est une autre façon importante de cristalliser pour les polymères, notamment lors des procédés de mise en forme. Dans un 1<sup>er</sup> temps nous étudions qualitativement les influences du modèle de cristallisation induite à partir des principes thermodynamiques des milieux continus. Pour tester l'effet de la mécanique sur le champ de phase, nous simplifions notre modèle avec deux phases de mêmes caractéristique viscoélastiques (cas homogène qui donne accès à des résultats analytiques). Dans un 2<sup>nd</sup> temps, nous présentons les premières simulations de

crystallisation induite avec des caractéristiques viscoélastiques différentes dans chaque phase (cas hétérogène). Nous testons les influences de la déformation finale et de la vitesse de déformation sur le taux de cristallinité et sur les orientations des macromolécules et comparons avec les résultats de la littérature.

## Liste des symboles utilisés dans la thèse

Symboles	Signification
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_m$	Température de fusion
$\rho$	Masse volumique
$E$	Module d'Young
$\lambda$	Taux d'élongation
$\lambda_c$	Taux d'élongation critique
$\mu$	Coefficient de Poisson
$\overline{Mn}$	Masse moléculaire moyenne
$G$	Vitesse de croissance
$I$	Vitesse de germination
$\Delta G_s$	Enthalpie libre associé à la transformation de l'interface
$\Delta G_v$	Enthalpie libre associé à la transformation d'un volume
$\Delta G$	Enthalpie libre
$\sigma_f, \sigma_e$	Energie d'interface
$\Delta G^*$	Enthalpie libre critique
$\Delta g$	Variation de l'énergie libre volumique de transition
$N$	Nombre de germes formés

$k_b$	Constante de Boltzmann
$\Delta h_f$	Enthalpie de fusion
$\Delta T$	Surfusion
$V_i$	Vitesse de dépôt des germes secondaires
$V_j$	Vitesse de complétion des couches cristallines
$R$	Constante du gaz parfait
$\chi$	Cristallinité relative
$\chi_i$	Cristallinité instantané
$\chi_\infty$	Cristallinité ultime
$\phi$	Variable de champ de phase (paramètre d'ordre)
$W_\phi$	Longueur d'interne
$\tau$	Temps caractéristique
$M_\phi$	Coefficient cinétique
$\mathcal{G}$	Energie libre de Gibbs
$\Delta x$	Pas d'espace
$\Delta t$	Pas de temps
$r$	Rayon du sphérolite (en cas 2D)
$\underline{\underline{I}}$	Tenseur d'identité d'ordre 2
$\llbracket I \rrbracket$	Tenseur d'identité d'ordre 4.



# Chapitre I Contexte scientifique

Dans ce premier chapitre, nous souhaitons présenter les généralités sur le polyéthylène téréphtalate (PET). Ces généralités nous permettent de bien comprendre la microstructure et le comportement mécanique du PET.

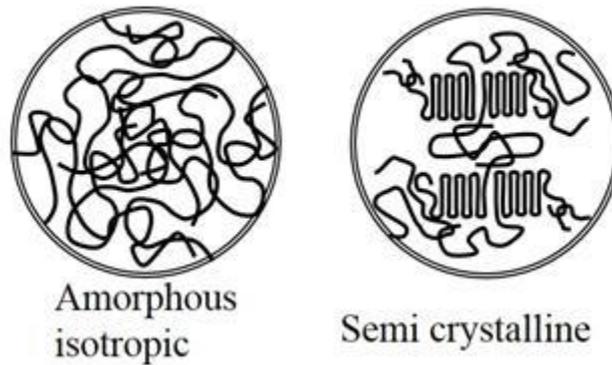
Dans la première partie, nous présentons les généralités sur la microstructure des polymères. Puis, nous nous concentrons sur le polyéthylène téréphtalate (PET). Nous présentons sa synthèse et ses propriétés physiques. Or ses propriétés physiques dépendent fortement de la microstructure. C'est pour cela que nous décrirons sa structure au niveau macromoléculaire ainsi que ses microstructures obtenues soit par cristallisation depuis le fondu, soit par étirage. Finalement, le comportement mécanique sera présenté.

Dans la deuxième partie, nous détaillerons la cristallisation du PET depuis le fondu et la cristallisation induit par la déformation.

## I. 1. Généralités sur la structure des polymères

Les polymères sont des matériaux macromoléculaires, constitués de longues chaînes d'atomes en liaison forte, liaison covalente. Le concept de chaînes macromoléculaires n'a été reconnu que dans les années 1920 à la suite des travaux d'Herman Staudinger (prix Nobel de Chimie en 1953). Il paraissait inconcevable à l'époque que des unités moléculaires, les monomères, s'organisent en chaînes par liaison covalentes. Lorsqu'on regarde une chaîne de près, il apparaît un ordre local lié à la nature des liaisons chimiques intrachânes ou les empêchements stériques. La notion d'ordre local dans une chaîne s'appelle la configuration. Il y a trois types de configurations : atactique, isotactique et syndiotactique. Les deux dernières configurations sont plus favorables à la cristallisation. Ces notions de configurations sont statistiques.

La microstructure et les propriétés mécaniques dépendent de la mobilité moléculaire. Lorsque les chaînes sont suffisamment flexibles et avec une configuration régulière, il peut y avoir apparition d'une phase cristalline (voir *Figure I.1*). Les polymères semi-cristallins constituent une grande classe de matériaux présentant des propriétés mécaniques intéressantes.

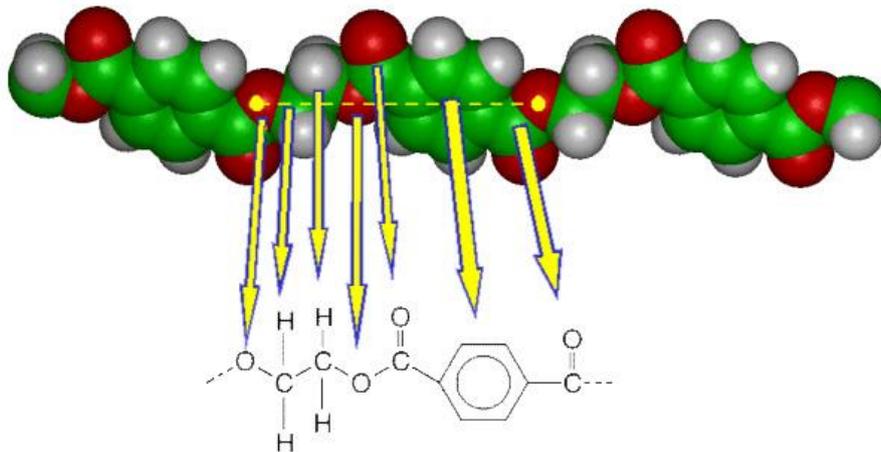


**Figure I.1:** L'agencement de chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe (à gauche) et dans un semi-cristallin (à droite).

Dans cette étude nous nous intéressons plus particulier au Polyéthylène téréphtalate (PET).

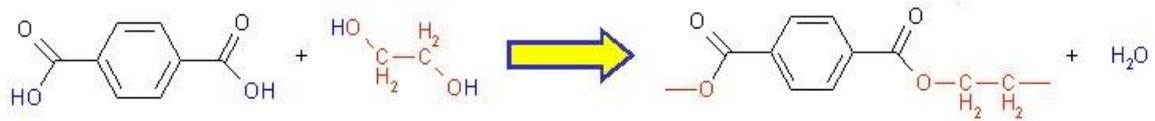
### I.1.1. Généralités sur le PET

Le PET est un polymère thermoplastique aromatique semi-cristallin de la famille des polyesters saturés. Il est constitué de longues chaînes moléculaires. L'unité de répétition est représentée par la Figure I.2. En général, le degré de polymérisation est compris entre 240 et 300 monomères.



**Figure I.2:** Représentation moléculaire volumique et schématique du PET. Les atomes de carbone sont en vert, d'hydrogène en blanc et d'oxygène en rouge [MARC 03T].

Le polyéthylène téréphtalate (PET) découvert en 1941 par J.R. Whinfield et J. Dickson, est obtenu par la polycondensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol (Figure I.3).



**Figure I.3:** Synthèse du Polyéthylène téréphtalate.

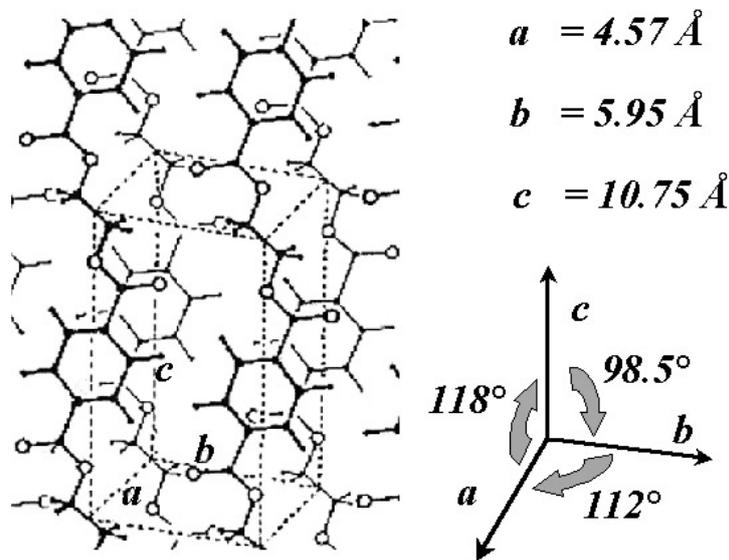
Le PET est un polymère possédant de bonnes caractéristiques mécaniques et une bonne inertie thermique et chimique. C'est pour cela qu'il est utilisé dans des applications industrielles très variées: fibres textiles, emballages alimentaires, récipients pour boissons, etc. Ses propriétés physiques sont données dans le *Tableau I.1*.

	<b>PET amorphe</b>	<b>PET semi-cristalline</b>
<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b> <i><math>\rho</math></i>	1.29 - 1.39	1.37 - 1.4
<b>Module d'Young (GPa)</b> <i><math>E</math></i>	2.8 - 3	2.76 – 3.1
<b>Taux d'élongation (%)</b> <i><math>\lambda</math></i>	280 - 320	65 - 75
<b>Coefficient de poisson</b> <i><math>\mu</math></i>	0.381 - 0.396	0.381 - 0.396
<b>Température de fusion (K)</b> <i><math>T_m</math></i>	/	528 - 538
<b>Température de transition vitreuse (K)</b> <i><math>T_g</math></i>	333 – 357	341 - 353

**Tableau I.1 :** Propriétés physiques du PET [réf. CES 2016 EDUPACK]

Le taux de cristallinité du PET,  $\chi$ , peut atteindre 50%. La température de transition vitreuse  $T_g$  est de l'ordre de 80°C et la température de fusion  $T_m$  est presque 250 °C. Le PET est plutôt rigide avec des chaînes de très faible mobilité en dessous de la température de transition vitreuse. Au-dessus de la température de fusion, le PET a un comportement fluide visqueux.

Daubeny *et al.* [DAUB 54] ont observé que la maille cristalline du PET est triclinique. Les paramètres de maille sont donnés sur la *Figure I.4*. On peut noter que les paramètres de mailles peuvent varier en fonction de la température de cristallisation, la vitesse de refroidissement, le taux d'étirage, etc [SUNT 88].



*Figure I.4: Maille cristalline triclinique du PET (d'après [DAUB 54])*

### I.1.2. Morphologie cristalline

La cristallisation du PET peut se produire de plusieurs façons : thermiquement ou/et induite par une déformation. Ces différents mécanismes de cristallisation produisent différentes morphologies cristallines.

#### a) Les sphérolites : cristallisation activée thermiquement

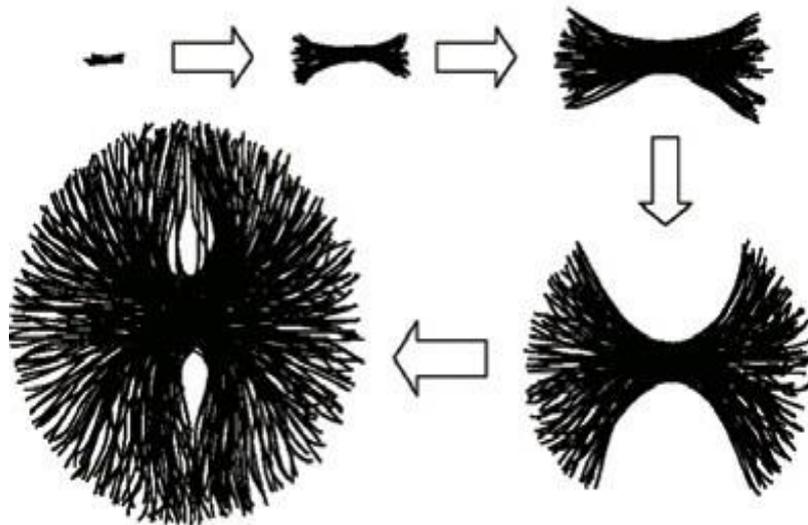
La cristallisation du PET activée thermiquement (cristallisation naturelle ou statique) peut être obtenue de deux façons :

- soit le matériau est refroidi depuis l'état fondu.

— soit il est réchauffé au-dessus de la transition vitreuse depuis l'état vitreux amorphe.

La coexistence de deux phases (amorphe et cristalline) est caractéristique des polymères semi-cristallins. Le modèle de micelles à franges a été initialement développé par Hermann et Abitz afin de décrire cette structure des polymères [HERM 30, KREV 09]. Plusieurs études expérimentales sur les polymères cristallisés à partir du fondu ont montré que les cristaux formés ont une structure lamellaire de taille nanométrique [BASS 94, KAVE 70].

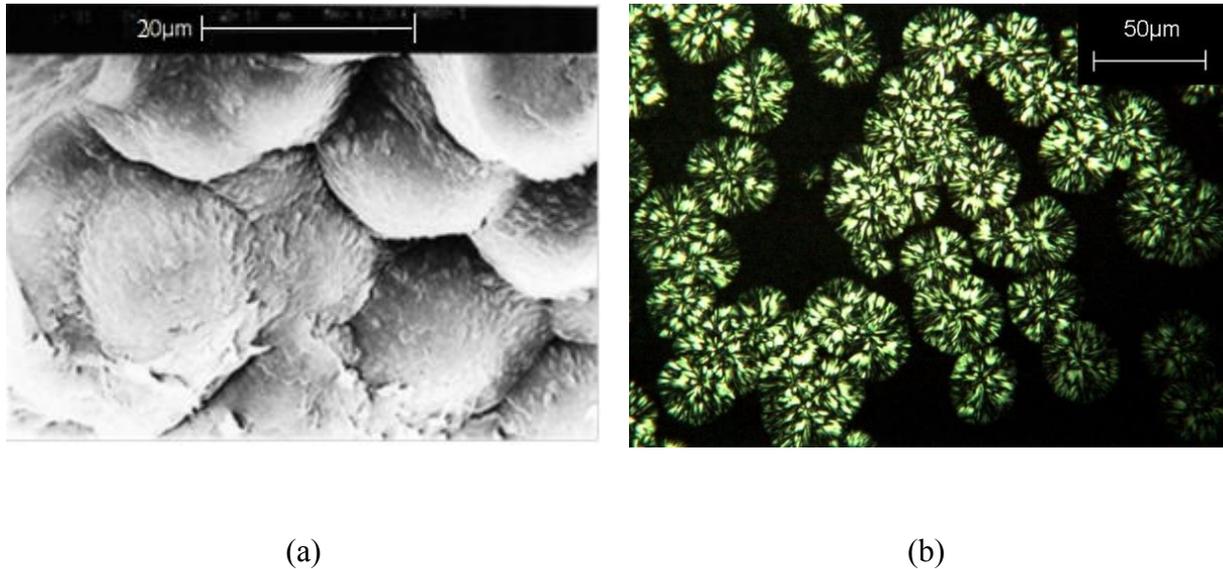
En général, la morphologie des polymères semi-cristallins non déformés est constituée de régions sphérolitiques. Le sphérolite est un arrangement radial de lamelles cristallines intercalées de phase amorphes inter lamellaires. La *Figure I.5* montre la croissance d'un sphérolite. Un sphérolite commence par un axialite constitué d'un empilement de cristallites. Puis, l'axialite se « referme » sur lui-même au fur et à mesure de la croissance pour prendre une symétrie sphérique. La création de nouvelles lamelles ainsi que leur croissance finissent par former une sphère de cristallites disposées radialement. Les sphérolites croissent indépendamment au cours de la cristallisation et s'arrêtent lorsqu'ils rencontrent un autre sphérolite. C'est pourquoi les frontières entre les sphérolites sont plates.



*Figure I.5: La croissance d'un sphérolite à partir d'axialite [DETR 08].*

Comme présenté ci-dessus, on observe l'apparition d'une structure sphérolitique [BARA 70, BALL 81, COMB 05] sous cristallisation thermique. La littérature nous donne des clichés de cette microstructure. Sur la *Figure I.6*, nous voyons un agrégat de sphérolites de PET observé par micrographie électronique à balayage (MEB) et par microscope optique entre polariseurs croisés. Sur le cliché MEB, on ne voit pas de zone non-cristallisée entre les sphérolites. On

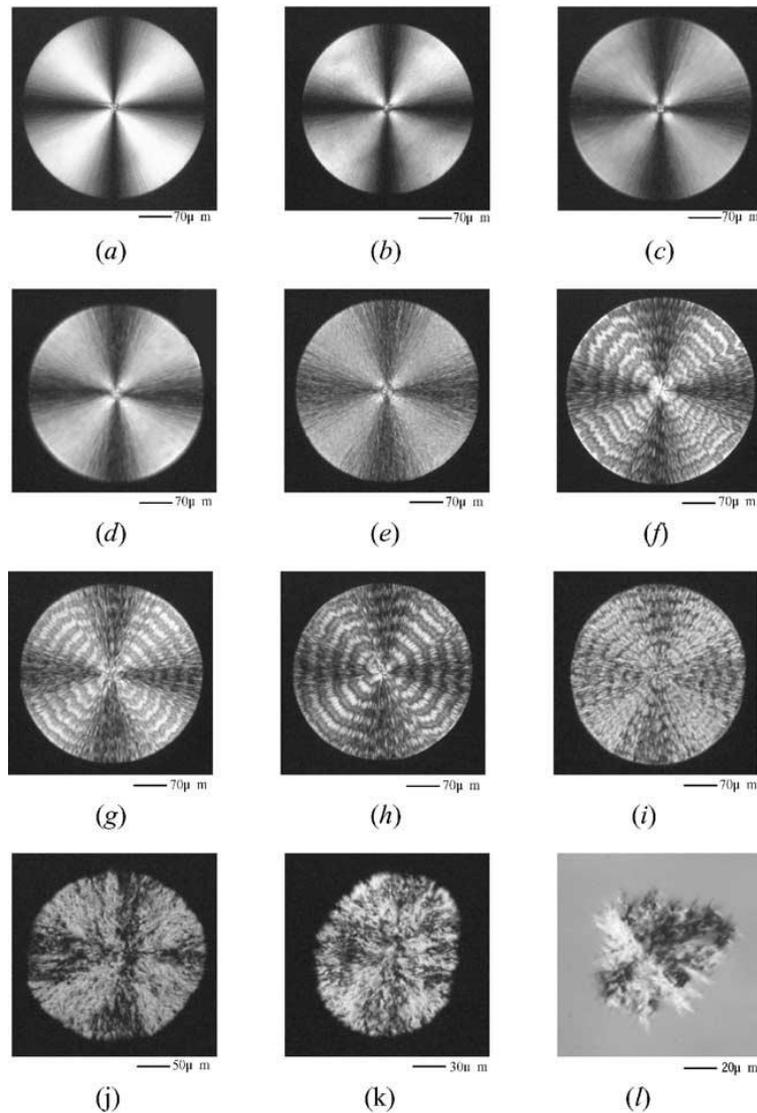
observe une géométrie polygonale des sphérolites car leurs frontières sont plutôt droites. Le diamètre du sphérolite est compris entre 1 et 100 $\mu\text{m}$ . Le diamètre moyen des sphérolites est contrôlé par les conditions de cristallisation : température de refroidissement et vitesse de refroidissement. En effet plus le refroidissement est rapide, plus la taille des sphérolites est petite.



**Figure 1.6:** (a) Structure sphérolitique d'un échantillon de PET cristallisé à 215°C observé par micrographie électronique à balayage (MEB) [RAHE 94]. (b) Sphérolites de PET observés au microscope optique entre polariseurs croisés (cristallisation isotherme à 225°C pendant 30 minutes).

De plus, la morphologie sphérolitique peut changer avec la température de cristallisation. On rencontre des formes elliptiques ou axialitiques pour des températures de cristallisation extrêmement élevées. Généralement les sphérolites vont se former à une température relativement faible. Par exemple, la *Figure 1.7* montre une série de micrographies des sphérolites du Polytéraphthalate de triméthylène (PTT) obtenues par cristallisation isotherme pour différentes températures de cristallisation. Dans le dernier cliché *Figure 1.7(l)*, il apparaît une forme axialitique à 493K, c'est une température très proche de la température de fusion ( $T_g = 500\text{K}$ ). La morphologie se transforme progressivement en forme elliptique (*Figure 1.7 (j-k)*) à 488K puis en forme sphérolitique lorsque la température de cristallisation diminue (au-dessous de 473K). La structure similaire a été confirmée par l'observation de la microscopie électronique en transmission (MET) dans la cristallisation du PET [YEHG 67].

Ce phénomène s'explique par l'existence de différents régimes de croissance cristalline introduits dans la théorie de nucléation secondaire de Lauritzen-Hoffman. Cette théorie sera présentée dans la suite (cf. I.2.2).

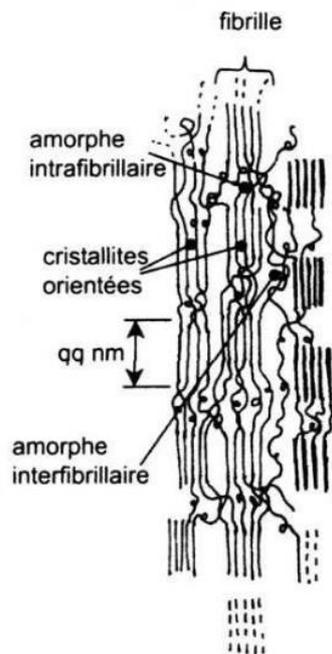


**Figure I.7:** Micrographies des sphérolites d'un polymère (PTT) observées par microscopie en lumière polarisée pour différentes températures de cristallisation : (a) 443K ; (b) 448K ; (c) 453K ; (d) 458 ; (e) 463K ; (f) 468K ; (g) 473K ; (h) 478K ; (i) 483K ; (j) 488K ; (k) 490K and (l) 493K.

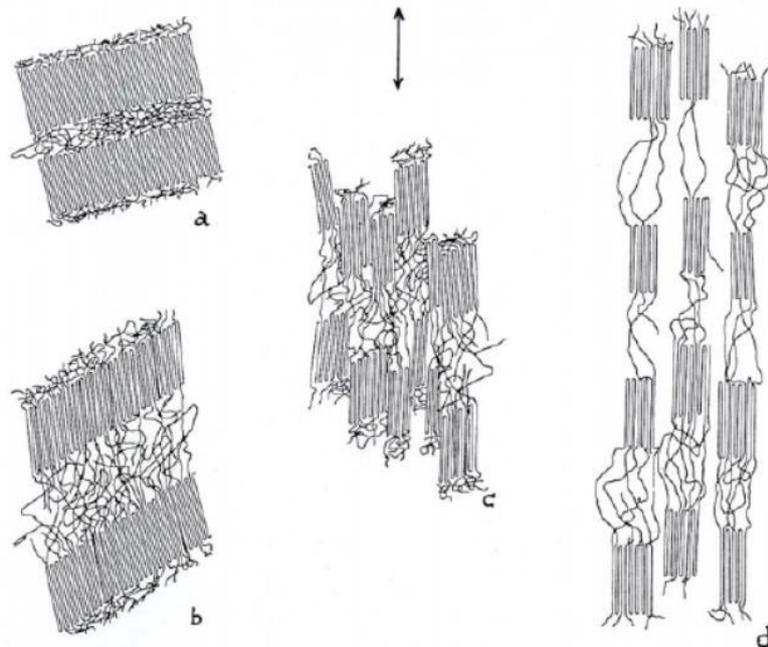
### b) La structure fibrillaire : cristallisation induite par la déformation

Dès le début des années 1950, des auteurs proposent une description de la structure des fibres ultra-étirées qui constituaient les premières applications industrielles des polymères de

synthèse. Dans cette microstructure, les chaînes ont quasiment toutes la même orientation (Figure I.8). Il y a peu de repliements de chaînes dans les cristallites de cette morphologie.



**Figure I.8:** Représentation schématique de la structure fibrillaire [ETIE 02].



**Figure I.9:** Transformation fibrillaire de lamelles inclinées par rapport à l'axe de traction [BOWD74]. (a) Etat non déformé, (b) Extension des molécules de liaison et basculement des

*chaînes à l'intérieur des lamelles, (c) fragmentation des lamelles en blocs plus petits, (d) Alignement des blocs selon la direction d'étirage.*

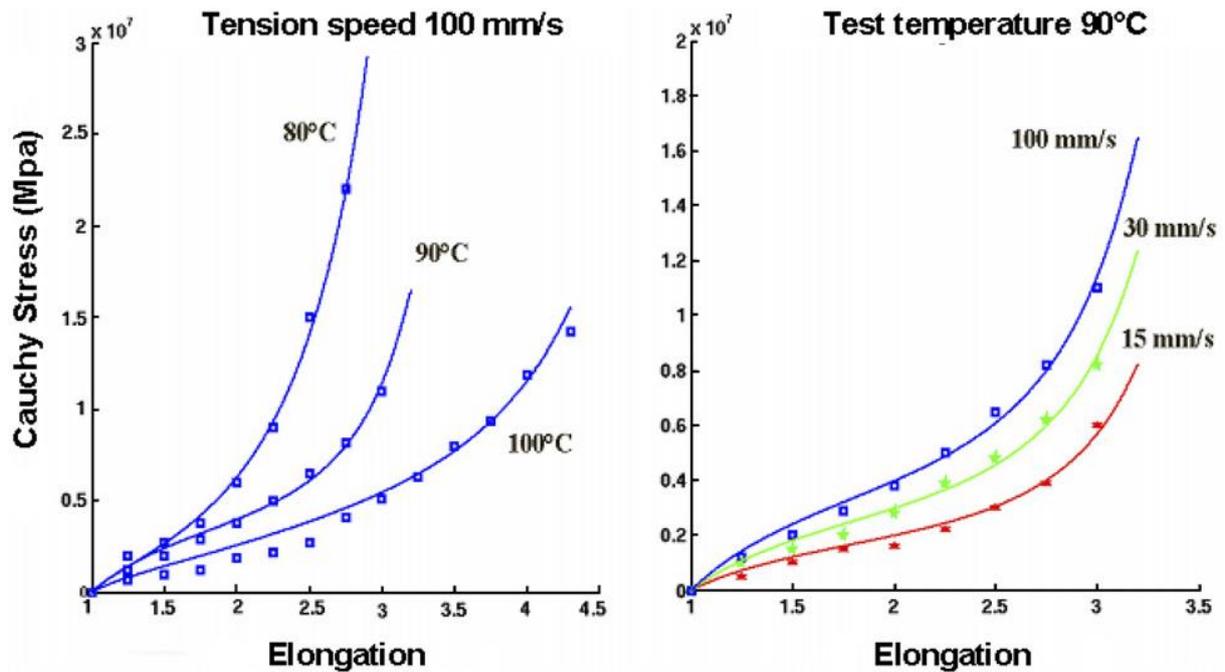
Petermann *et al.* [PETE 79] ont amélioré le modèle en y introduisant notamment du glissement interlamellaire de la phase amorphe et de la cristallisation induite par étirage. Ce modèle se décompose en trois étapes décrites sur la *Figure I.9*.

L'avantage de ce modèle est de montrer le rôle de la phase amorphe et notamment l'influence des molécules de liaison dont l'extension est à l'origine de la fragmentation des lamelles par cisaillement hétérogène. Il faut noter que dans cette vision les nanoblocs de la morphologie fibrillaire sont directement issues des lamelles initiales.

### **I.1.3. Comportement mécanique**

Les polymères semi-cristallins peuvent avoir un comportement soit rigide fragile, soit ductile, soit caoutchoutique. Cela dépend essentiellement de la température. Ils présentent des caractères viscoélastique, hyper-viscoélastique, viscoplastique et endommageable [MARC 03T, LUOY 12, DETR 11]. Le comportement des matériaux polymères dépend également de paramètres microstructuraux tels que la masse moléculaire, le degré d'enchevêtrement, l'orientation macromoléculaire, le taux de cristallinité et l'orientation cristalline. En particulier, l'évolution du taux de cristallinité et de l'orientation macromoléculaire modifie les caractéristiques mécaniques du matériau comme les propriétés élastiques et les frottements internes à l'origine de la viscosité.

La *Figure I.10* présente la réponse du PET sous une sollicitation equi-biaxiale pour différentes températures et pour différentes vitesses de déformation. Aux températures légèrement supérieures à  $T_g$ , le comportement caoutchoutique du PET est fortement hyperélastique. Sur la *Figure I.10*, à droite, on observe néanmoins que la réponse du PET à une sollicitation equi-biaxiale est sensible à la vitesse de déformation ce qui est caractéristique d'un comportement visqueux. Le matériau est moins rigide lorsque la température augmente et plus rigide lorsque la vitesse augmente. Ces résultats d'essais d'élongation biaxiaux font apparaître des courbes de comportement qui présentent un durcissement (augmentation de la contrainte) lorsque l'élongation atteint environ 2,5.

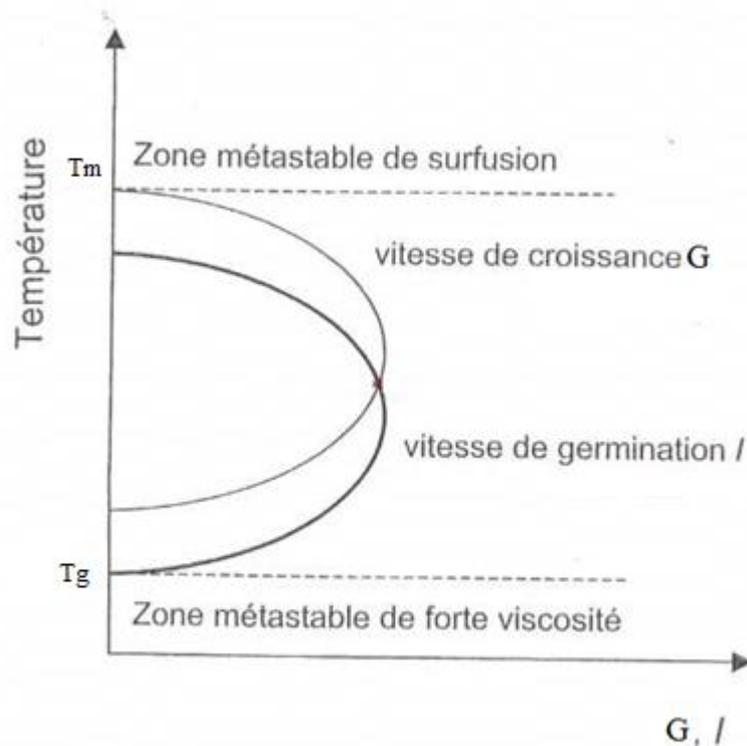


*Figure I.10: La réponse du PET sous une sollicitation equi-biaxiale pour différentes températures et vitesses d'étirage [CHEV 06].*

Dans la littérature, plusieurs auteurs modélisent le comportement du PET dans ces gammes de vitesses et de températures avec des modèles viscoélastiques [CHEV 06, LUOY 12, BUCK 95]. L'avantage de ces modèles est de prendre en compte les effets de retour élastique que l'on observe expérimentalement.

## I. 2. Cristallisation depuis le fondu

La cristallisation est un changement d'état qui conduit à l'apparition d'une phase cristalline depuis la phase amorphe. Cette transformation est induite par les conditions thermomécaniques dans laquelle se trouve le matériau. La cristallisation depuis le fondu se déroule en deux étapes : la germination et la croissance. Il est intéressant de noter que la cinétique globale de cristallisation dépend à la fois de ces deux phénomènes. Les vitesses de germination et de croissance sont représentées schématiquement en fonction de la température sur la *Figure I.11*. On observe que les maxima de ces deux vitesses ne sont pas aux mêmes températures. La vitesse maximale de germination se trouve à une température inférieure de celle de la croissance. Au-dessus de la température de fusion, il n'a plus de cristaux parce que la phase cristalline est instable. Pour des températures proches de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , la germination et la croissance sont inhibées en raison de la perte de mobilité moléculaire.



**Figure 1.11:** Evolution des vitesses de germination et de croissance en fonction de la température [ETIE 02].

Dans cette section, nous présenterons d'abord la théorie de germination, puis celle de la croissance pour finir par les modèles globaux de cinétique de cristallisation.

### 1.2.1. Germination

#### a) Taille critique des germes

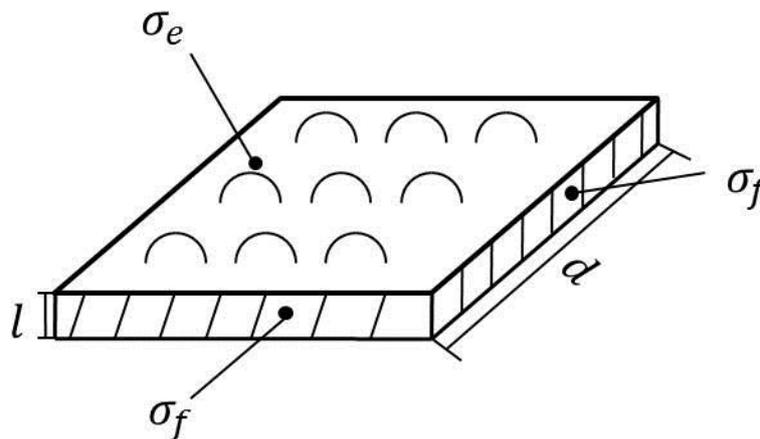
La germination est la première étape de la cristallisation. Cette étape consiste à former des germes cristallins à partir desquels vont pouvoir se développer les sphérolites. Elle est aussi appelée nucléation.

La nucléation est un processus au cours duquel une phase métastable se transforme localement en une nouvelle phase stable. Nous pouvons distinguer deux types de nucléations : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène [PUDEL 05, ROSS 75, TURN 50]. La nucléation hétérogène est un processus de naissance d'une petite région cristalline dans un voisinage de certaines hétérogénéités (impuretés, agents nucléant, surfaces,...). La nucléation homogène apparaît dans les matériaux purs où la formation des germes est due aux seules fluctuations thermiques.

Il y a apparition de germes cristallins à partir de l'état fondu du polymère lorsque la phase amorphe devient métastable sous l'effet de la température ou de la contrainte [GAYL 76, YEHG 79]. Sous l'effet des fluctuations thermiques, un germe cristallin se forme spontanément, sa croissance ou sa disparition dépend de la variation de l'enthalpie libre,  $\Delta G$ , en fonction des dimensions du germe ( $l$ ,  $d$ ) (voir *Figure I.12*). L'expression de la variation d'enthalpie libre due à la germination peut varier en fonction du mode de nucléation (homogène ou hétérogène) et de la dimension du problème (2D ou 3D) [PIOR 13]. Elle se décompose en deux contributions qui sont dans le cas de la nucléation homogène en 3D :

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (1.1)$$

- Une contribution volumique correspondant l'enthalpie de fusion,  $\Delta G_v = -\Delta g l d^2$
- Une contribution surfacique correspondant l'énergie perdue par création d'une surface,  $\Delta G_s = 2\sigma_e d^2 + 4\sigma_f l d$



**Figure I.12:** Aspect anisotrope de l'énergie de surface des cristallites de polymères

$\Delta G_s$  est l'enthalpie libre associée à l'interface entre le cristal et le fondu, et  $\Delta G_v$  l'enthalpie libre associée à la transformation d'un volume de fondu en cristal [WUND 76]. Les longueurs  $l$  et  $d$  sont respectivement la largeur et l'épaisseur d'un germe.  $\Delta g$  est la variation de l'énergie libre volumique de transition. Elle a pour expression :

$$\Delta g = \frac{\Delta h_f \Delta T}{T_m} \quad (1.2)$$

où  $\Delta T$  est la surfusion et  $\Delta h_f$  l'enthalpie de fusion.  $\sigma_f$  est l'énergie surfacique de la surface latérale,  $\sigma_e$  est l'énergie de des surfaces supérieure et inférieure.  $\sigma_e$  est beaucoup plus grand

que  $\sigma_f$ . Ceci est dû aux repliements des chaînes au niveau des faces supérieure et inférieure. Pour le matériau PET,  $\sigma_e = 0.19 \text{ J/m}^2$  alors que  $\sigma_f = 0.0102 \text{ J/m}^2$  [PLAY 80].

Un germe est stable si la dérivée de sa variation d'enthalpie libre est négative

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial l} \leq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial d} \leq 0 \quad (1.3)$$

Pour obtenir les dimensions critiques du germe, les conditions (1.3) doivent être égales à zéro. En reportant ces conditions dans l'équation (1.1), on a :

$$l^* = \frac{4\sigma_e T_m}{\Delta h_f \Delta T} \quad \text{et} \quad d^* = \frac{4\sigma_f T_m}{\Delta h_f \Delta T} \quad (1.4)$$

L'expression de l'épaisseur critique,  $l^*$ , montre que si la température de cristallisation augmente ( $\Delta T$  diminue) l'épaisseur de lamelles formées augmente, ce qui est vérifié expérimentalement [WEEK 63, VONK 88]. En combinant les équations (1.1) et (1.4), on obtient l'énergie libre critique :

$$\Delta G^* = \frac{32\sigma_e \sigma_f^2}{(\Delta g)^2} \quad (1.5)$$

### b) Vitesse de germination

La théorie cinétique de la nucléation (TCN) proposée par Becker and Döring [BECK 35] décrit la vitesse d'apparition des germes. Le taux d'apparition de germes en équilibre par unité de volume et de temps,  $I(T)$  dépend la température et d'une énergie d'activation  $\Delta G^*$ . Selon la TCN,  $I(T)$  est donné par la relation suivante :

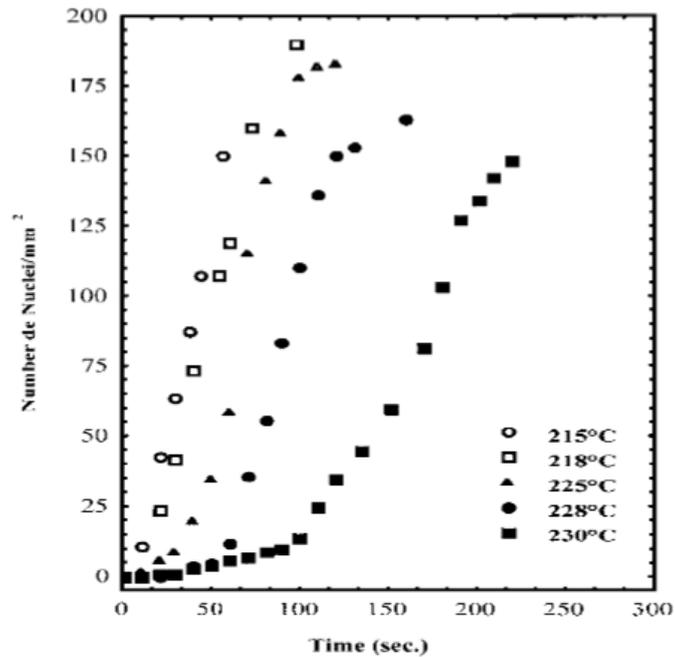
$$I = \frac{dN}{dt} = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (1.6)$$

où  $I_0$  est un facteur cinétique de dimension  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ,  $N$  est le nombre de germes formés,  $k_b$  est la constante de Boltzmann. Turnbull et Fisher [TURN 49] montrèrent que  $I_0$  vérifie l'équation suivante :

$$I_0 = n_0 \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{k_b T}\right) \quad (1.7)$$

où  $n_0$  est le nombre de macromolécules dans le volume considéré,  $h$  est la constante de Planck,  $\Delta g^*$  est l'enthalpie libre d'activation pour l'autodiffusion.

La *Figure I.13* , issue des travaux de Martinez-Vazquez *et al* [MART 02], montre la vitesse de germination du PET pour différentes températures. Nous constatons qu'à haute température, la vitesse de germination est lente car la taille critique d'un germe est plus grande.



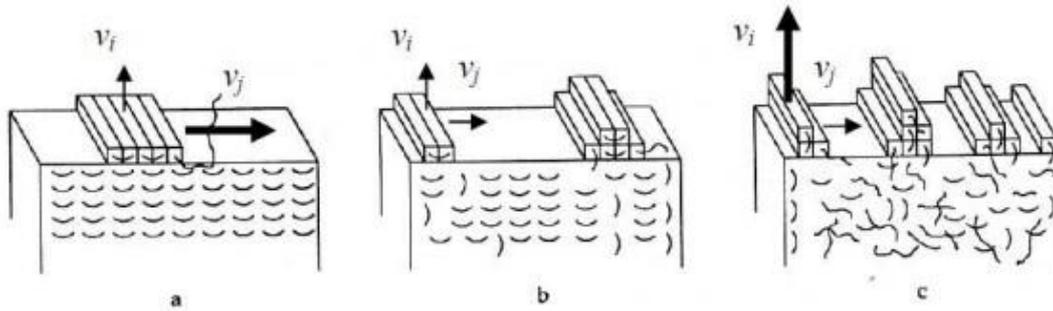
*Figure I.13: Vitesse de germination du PET pour différentes températures [MART 02]*

## I.2.2. Croissance des cristaux

### Théorie de Lauritzen-Hoffman

La théorie de Lauritzen-Hoffman a été proposée pour étudier la cinétique de cristallisation depuis le fondu à une échelle moléculaire [LAUR 59]. Cette théorie est largement utilisée pour décrire la cristallisation de polymères flexibles tels que le polyéthylène (PE) [HOFF 97], le polypropylène isotactique (iPP) [STRI 01] et le caoutchouc naturel [LAGH 14T].

Dans la suite, nous présentons brièvement les principes fondamentaux de cette théorie. La théorie de Lauritzen-Hoffman (réactualisée en 1997 par Hoffman et Miller [HOFF 97]) a mis en évidence différents régimes de croissance selon l'importance relative de la vitesse de dépôt des germes secondaires  $v_i$  et de la vitesse de complétion des couches cristallines  $v_j$ , la vitesse globale de croissance  $G$  dépend seulement de ces deux paramètres. On observe 3 régimes :



**Figure I.14:** Trois régimes de croissance cristalline selon la théorie de Lauritzen-Hoffman, a) Régime 1, b) Régime 2, c) Régime 3.

- Régime 1 :  $v_j \gg v_i$

Le régime 1 est observé à faible surfusion où la germination est très difficile. On parle de mononucléation. Dans cette situation, la vitesse de complétion d'une couche  $v_j$  est plus grande que la vitesse de dépôt de germes secondaires  $v_i$ . Chaque couche est complétée avant le dépôt d'un nouveau germe, la vitesse de croissance est contrôlée par la vitesse de germination secondaire  $G \propto v_i$ .

- Régime 2 :  $v_j \approx v_i$

Le régime 2 est observé à surfusion modérée. La vitesse de dépôt de germe  $v_i$  et la vitesse de complétion de couches  $v_j$  sont comparables. La croissance des lamelles se fait simultanément dans le sens de la largeur et dans le sens de la longueur  $G \propto (v_i v_j)^{\frac{1}{2}}$ .

- Régime 3 :  $v_j \ll v_i$

Le régime 3 est observé à surfusion élevée. La vitesse de dépôt de germe  $v_i$  devient dominante devant la vitesse de complétion des couches cristallines. La croissance des lamelles se fait par plusieurs dépôts de germes secondaires sur une même couche cristalline. Dans ce cas,  $G$  est régi par la germination secondaire  $G \propto v_i$ .

La vitesse de croissance globale des lamelles peut s'exprimer en fonction de deux contributions qui assurent la croissance : l'une pour la diffusion des chaînes au sein du fondu et l'autre pour la germination secondaire sur l'une des faces latérales d'une cristallite, cette vitesse  $G$  s'écrit :

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (1.8)$$

Le premier terme exponentiel représente la diffusion des chaînes macromoléculaire. Il modélise la réduction de mobilité des chaînes lorsque la température diminue.  $G_0$  est un préfacteur cinétique,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $\Delta G_a$  l'énergie d'activation gouvernant le transport de la chaîne vers la surface du cristal. Cette énergie peut s'exprimer selon l'équation ci-dessous :

$$\Delta G_a = \frac{U^*T}{T - T_\infty} \quad (1.9)$$

où  $U^*$  est l'énergie d'activation apparente du mouvement des macromolécules. Sa valeur est de 6284 J/mol pour tous les polymères.  $T_\infty$  est la température à laquelle tous les mouvements moléculaires susceptibles de provoquer la cristallisation cessent ( $T_\infty = T_g - 30K$ ).

Le deuxième terme en exponentielle de l'équation (1.8) caractérise l'apparition de germes secondaires à la surface de la lamelle.  $\Delta G^*$  représente la variation d'enthalpie libre liée à l'apparition d'un germe à la surface d'une lamelle.

La théorie de Lauritzen-Hoffman permet de modéliser l'influence de la température sur la vitesse de croissance,  $G$ . En l'occurrence, cette théorie décrit convenablement la forme en cloche de la courbe expérimentale représentant  $G$  en fonction de  $T$ . En outre, on peut prédire la vitesse de croissance des sphérolites par cette théorie.

Antwerpen *et al.* [ANTW 72] nous montre les données expérimentales de la vitesse de croissance de sphérolites en fonction de température du PET pour différentes masses moléculaires (*Figure I.15*). La vitesse,  $G(T)$ , mesure la vitesse de croissance du rayon des sphérolites. Antwerpen *et al.* [ANTW 72] présentent également une expression mathématique pour  $G$  qui permet de reproduire les données expérimentales :

$$G = \underbrace{\left(-5 \times 10^9 + \frac{2.93 \times 10^{14}}{Mn}\right)}_{G_0} \underbrace{\exp\left(-\frac{777}{T - 316}\right)}_{\exp(-\Delta G_a/RT)} \underbrace{\exp\left(-\frac{3093 \times 10^5}{T^2(573 - T)}\right)}_{\exp(-\Delta G^*/k_b T)} \quad (1.10)$$

Ici,  $G$  a pour unité le nm/s et la température  $T$  le Kelvin.

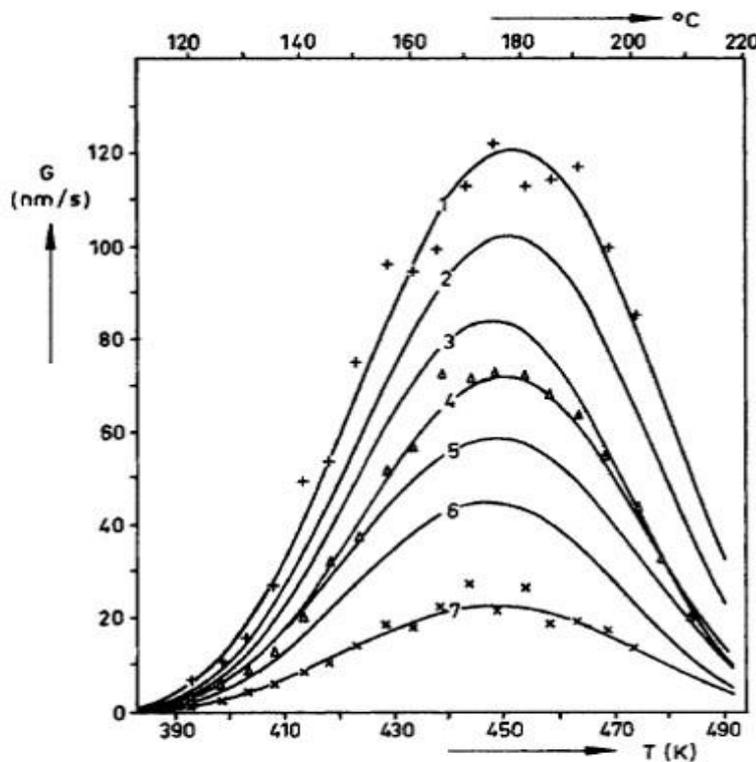
Cette expression ressemble à l'équation (1.8), mais avec une expression de  $\Delta G^*$  différente [HOFF 58, HOFF 64]. En effet, les auteurs utilisent les expressions suivantes :

$$\Delta G^* = \frac{4\sigma_e\sigma_f}{\Delta g} \quad (1.11)$$

$$\Delta g = \frac{\Delta h_f \Delta T}{T_m} \frac{T}{T_m}$$

L'expression de  $\Delta g$  est plus complexe que celle de l'équation (1.2). En effet, les auteurs ont rajouté un terme correctif  $T/T_m$  pour mieux prendre en l'influence de la température.

De plus, dans l'expression (1.10), nous constatons l'influence de la masse moléculaire moyenne en nombre  $\overline{Mn}$  sur le pré-facteur  $G_0$ . Une dépendance en  $1/\overline{Mn}$  est utilisée pour rendre compte que la cinétique de cristallisation décroît avec taille des macromolécules.



**Figure I.15:** La vitesse de croissance des sphérolites en fonction de la température pour différentes masses moléculaires : (1) ( $\overline{Mn}$ )=19,000 ; (2) ( $\overline{Mn}$ )=22,300 ; (3) ( $\overline{Mn}$ )=24,800 ; (4) ( $\overline{Mn}$ )=27,400 ; (5) ( $\overline{Mn}$ )=30,100 ; (6) ( $\overline{Mn}$ )=35,400 ; (7) ( $\overline{Mn}$ )=39,100 [ANTW 72].

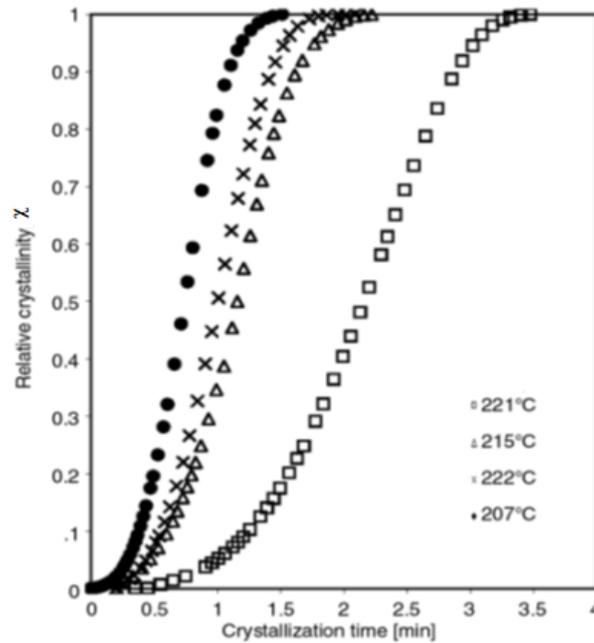
### I.2.3. Modèles cinétiques globaux de la cristallisation

La plupart des modèles globaux de cristallisation (isotherme ou anisotherme) sont basés sur des articles publiés par Kolmogorov, Avrami et Evans [EVAN 45, AVRA 39-41, KOLM

37]. L'un des modèles macroscopiques les plus utilisés pour décrire la cristallisation isotherme est celui d'Avrami [AVRA 40].

### Modèle d'Avrami

Le modèle d'Avrami, aussi connu sous le nom d'équation JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov), décrit les changements d'état à température constante. L'équation a été obtenue en premier lieu par Kolmogorov en 1973, et les premières tentatives d'application de cette équation remontent aux années 70. Elle décrit la cinétique de cristallisation isotherme en fonction du temps en donnant le taux global de cristallisation normalisé,  $\chi(t) = \chi_a(t)/\chi_\infty(T)$ , où  $\chi_a(t)$  est le taux de cristallinité à l'instant t et  $\chi_\infty(T)$  est le taux de cristallinité maximal à la température T.



**Figure I.16:** Cristallisation du PET pure en fonction du temps [AIMU 07].

La fraction de volume,  $\chi$ , transformé au temps t pour un germe initié au temps  $\tau_0$  est donnée par :

$$\chi = \frac{\rho_c}{\rho_l} \int_0^t V(t, \tau_0) \dot{N}(\tau_0) [1 - \chi(\tau_0)] d\tau_0 \quad (1.12)$$

Avec  $\dot{N}(\tau_0)$  est la fréquence de nucléation par unité de volume non transformé,  $\rho_c$  et  $\rho_l$  sont les densités des phases d'amorphe et de la phase semi-cristallin, respectivement.  $V(t, \tau_0)$  est le volume en cours de croissance. On tient compte de l'hypothèse de croissance libre, sans

restriction dues aux sphérolites voisins. Dans cette hypothèse de croissance libre et de nucléation constante, la fraction transformée virtuelle est :

$$\chi' = \frac{\rho_c}{\rho_l} \int_0^t V(t, \tau_0) \dot{N}(\tau_0) d\tau_0 \quad (1.13)$$

On suppose que la croissance des sphérolites est libre et que la fréquence de nucléation est constante. Sous ces hypothèses et pour des germes distribués au hasard, la fraction transformée virtuelle,  $\chi'$ , est liée à la fraction réellement transformée,  $\chi$ , par :

$$\frac{d\chi}{d\chi'} = 1 - \chi \quad (1.14)$$

En intégrant on a :

$$\chi = 1 - \exp(-\chi') \quad (1.15)$$

En considérant la croissance libre et la nucléation constante, on a :

$$\chi = 1 - \exp\left[-\frac{\rho_c}{\rho_l} \int_0^t V(t, \tau_0) \dot{N}(\tau_0) d\tau_0\right] \quad (1.16)$$

Dans le cas de la croissance sphérolitique, le volume à l'instant t s'écrit donc :

$$V(t, \tau_0) = \frac{4\pi}{3} \left[ \int_{\tau_0}^t G(T) dt \right]^3 \quad (1.17)$$

et le taux de transformation :

$$\chi = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi\rho_c}{3\rho_l} \int_0^t \dot{N}(\tau_0) \left[ \int_{\tau_0}^t G(T) dt \right]^3 d\tau_0\right] \quad (1.18)$$

Cette équation (1.18) est une expression la plus générale du taux de transformation pour décrire la cristallisation sphérolitique [KOLM 37]. Dans le cas particulier, par exemple, le modèle d'Avrami, sous hypothèse de tous les germes apparaissent à l'instant t=0 et les sphérolites croissent dans le cas isotherme, équation (1.18) peut réduire à :

$$\chi = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi\rho_c}{3\rho_l} \dot{N} G(T)^3 t^3\right] \quad (1.19)$$

On peut extraire une forme générale de l'équation (1.19) :

$$\chi(t) = 1 - \exp(-K(T)t^n) \quad (1.20)$$

**Tableau I.2:** Exposant d'Avrami pour différents types de nucléation et de croissance [MAND 04]

Mode de germination	Homogène				Hétérogène
	Nucléation				Nucléation
	Croissance linéaire		Croissance contrôle par la diffusion		Croissance linéaire
	État d'équilibre	$t = 0^a$	État d'équilibre	$t = 0$	
Trois dimensions, $d = 3$	4	3	5/2	3/2	$3 \leq n \leq 4$
Deux dimensions, $d = 2$	3	2	2	1	$2 \leq n \leq 3$
Une dimension, $d = 1$	2	1	1/2	1/2	$1 \leq n \leq 2$

<sup>a</sup>Tous les germes activés à  $t = 0$ .

L'exposant d'Avrami,  $n$  dépend seulement du type de germination et de la dimension du système considéré,  $d$ , (cf. *Tableau I.2*). La constante d'Avrami,  $K(T)$  est donnée par l'expression dans le cas où tous les germes apparaissent en même temps

$$K(T) = C_d G(T)^d N_\infty(T) \quad (1.21)$$

où  $C_d$  est une constante qui dépend de la dimension ( $C_d = 1$  en 1D,  $C_d = \pi$  en 2D et  $C_d = \frac{4\pi}{3}$  en 3D);  $G(T)$  est la vitesse de croissance à la température  $T$  et  $N_\infty(T)$  est la densité de germes à l'équilibre à la température  $T$ .

Si l'on se place dans le cas d'une germination homogène, où la vitesse de germination,  $\dot{N}$ , est constante, la constante d'Avrami s'écrit

$$K(T) = \frac{1}{2} C_d G(T) \dot{N}(T) \quad (1.22)$$

Le modèle d'Avrami a été développé dans le cas de cristallisation isotherme. Sous cette hypothèse le nombre de germes  $N_\infty$ , la vitesse des germes formés  $\dot{N}$  et la vitesse de croissance sphérolitique  $G$  sont constants. Il existe des extensions du modèle d'Avrami pour décrire la cinétique de cristallisation sous différentes conditions thermiques. Par exemple, le modèle d'Ozawa [OZAW 71] décrit la cinétique de cristallisation pour un refroidissement à vitesse constante. Le modèle de Nakamura [NAKA 72] permet de décrire la cinétique de cristallisation lors de refroidissement complexe.

### **I. 3. Cristallisation induite par déformation**

Certains polymères et élastomères ont la capacité de cristalliser soit d'une façon thermique soit par l'application d'une déformation mécanique. Dans cette section, nous présenterons la cristallisation induite par la déformation.

Les études sur la cristallisation induite par déformation sont nombreuses. Les premiers travaux, principalement dirigés par les professeurs Ward [NOBB 76] et Monnerie [BOUR 86-87], ont porté sur la caractérisation de la cristallisation induite pour différents types d'étirage uniaxial à force constante, à vitesse de traverse constante et à vitesse de déformation constante. Ces travaux se sont principalement attachés à la description physico-chimique de la cristallisation induite. Puis, les travaux du professeur Salem [SALE 95,98] ont étendu les gammes de température et de vitesse explorées afin de proposer un cadre d'explication général sur la base de cinétiques de déformation et de cristallisation. Chevalier et ces collaborateurs ont étudié la cristallisation induite sous des sollicitations uni- et bi-axiales [CHAA 03, MARC 02a, MARC 02b, MARC 04]. Dans ces études, des techniques ex-situ post-mortem et in-situ et telles que la diffraction des rayons X, le dichroïsme, l'infrarouge et la biréfringence ont été utilisées.

Dans cette section, nous présenterons les observations faites sur les deux types de sollicitation uni-axiale et bi-axiale.

#### **I.3.1. Description des sollicitations rencontrées**

On utilise le taux d'étirage,  $\lambda$ , pour définir les cinématiques de déformation. Dans le cas de l'étirage uni-axial,  $\lambda$  est défini comme le rapport entre la longueur courante,  $l$ , et la longueur initiale,  $l_0$ , de l'échantillon :

$$\lambda = l/l_0 \quad (1.23)$$

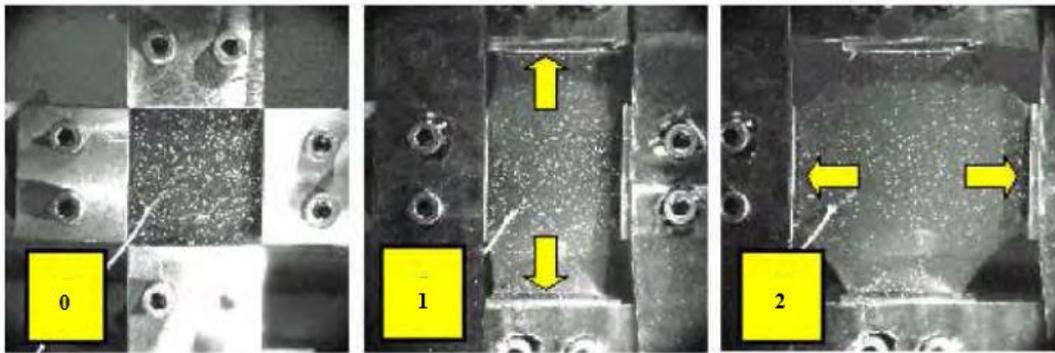
Dans le cadre du bi-étirage, un double étirage est réalisé selon deux directions macroscopiques orthogonales du plan d'un l'échantillon plat. Le taux d'étirage planaire (TEP) est défini par le produit des taux d'étirage dans chacune des directions orthogonales d'étirage :

$$TEP = \lambda_x \times \lambda_y \quad (1.24)$$

où x et y sont les deux directions du plan de l'étirage.

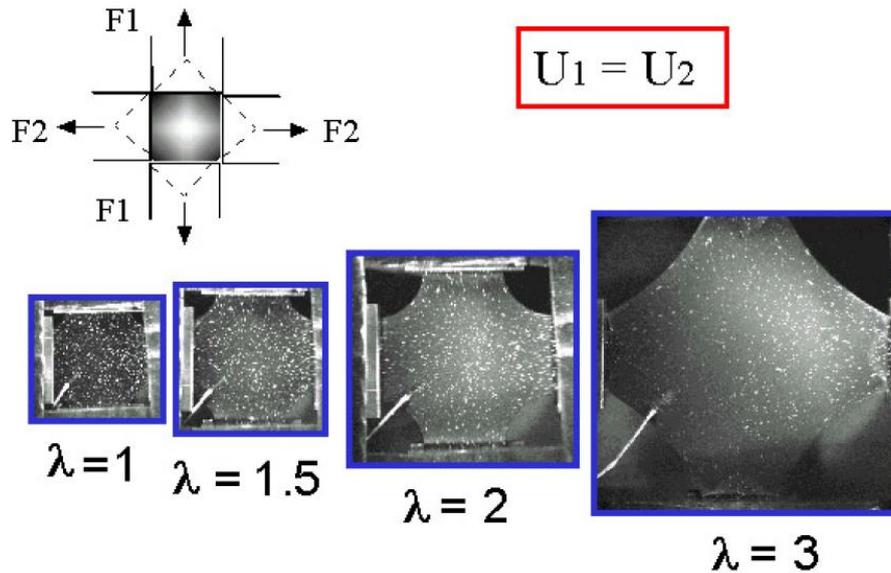
Les essais uni-axiaux peuvent être ou non contraints selon la largeur de l'échantillon au cours de l'étirage. Selon les cas rencontrés, l'étirage peut être réalisé à force constante, à vitesse de déplacement constante ou à vitesse de déformation constante.

Dans le cas du bi-étirage, il y a deux types de sollicitations : séquentiel ou simultané. Pour le bi-étirage séquentiel, les étirages selon les deux directions sont réalisés en deux étapes distinctes et séquencées chronologiquement (*Figure I.17*).



**Figure I.17:** Bi-étirage séquentiel d'éprouvettes cruciformes en PET de 4mm d'épais [MARC 03T].

Lors du bi-étirage simultané, les sollicitations selon chacune des directions sont réalisées simultanément et dans les mêmes conditions, généralement à vitesse de traverse imposée (*Figure I.18*).



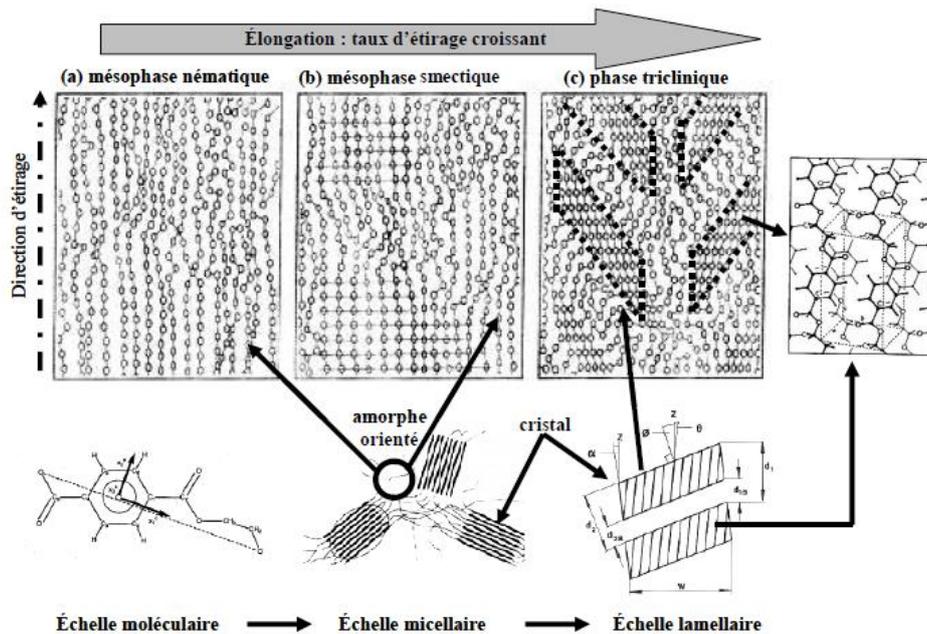
**Figure I.18:** Bi-étirage simultané d'éprouvettes cruciformes en PET de 4mm d'épais [MARC 03T]

Le comportement mécanique observé pour ces deux types de sollicitations est différent. Ceci est intimement lié à la cristallisation induite par déformation.

### I.3.2. Étirage uni-axial

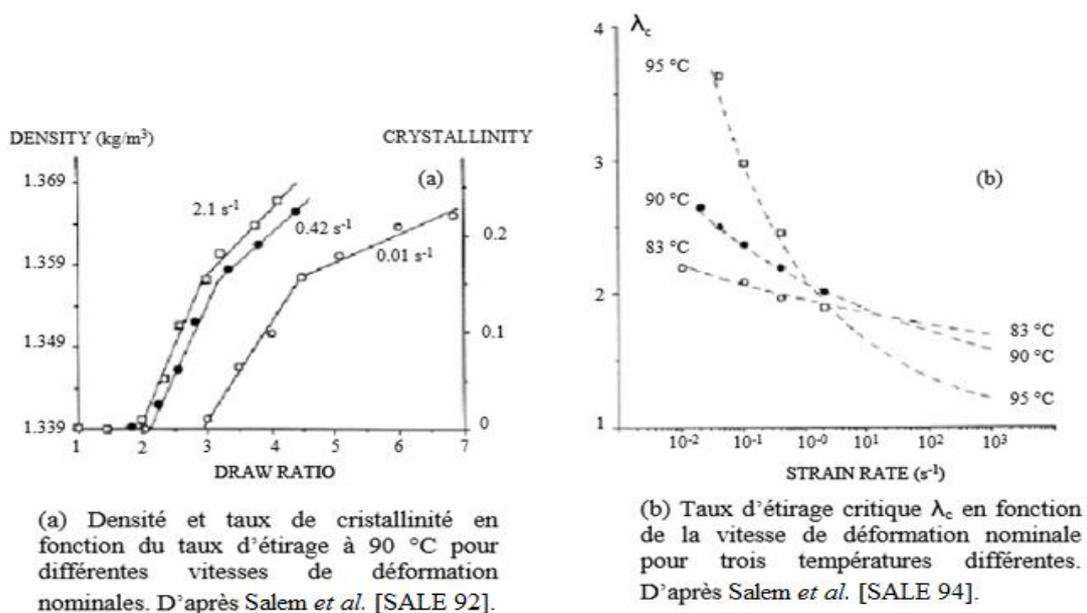
La cristallisation par étirage du PET provoque un changement de conformation gauche-trans des chaînes moléculaires [LAPE 92, SHEN 91, SPIB 92]. Au niveau de la microstructure, les cristaux formés s'organisent progressivement en structure micellaire puis en lamelles cristallines. La *Figure I.19* illustre schématiquement les différentes structures rencontrées au cours de la cristallisation induite par étirage.

Tout d'abord, les segments de chaînes polymères s'orientent suivant la direction d'étirage. Ensuite, il y a apparition d'une phase nématique (*Figure I.19(a)*), c'est-à-dire que les chaînes sont parallèles mais qu'il n'y a pas d'ordre cristallin dans le plan perpendiculaire aux chaînes. Puis, la phase nématique s'organise peu à peu pour former une phase smectique lorsque le facteur d'orientation des chaînes vaut environ 0.3 (*Figure I.19(b)*). Enfin, la phase smectique se transforme en une phase cristalline triclinique (*Figure I.19(c)*).

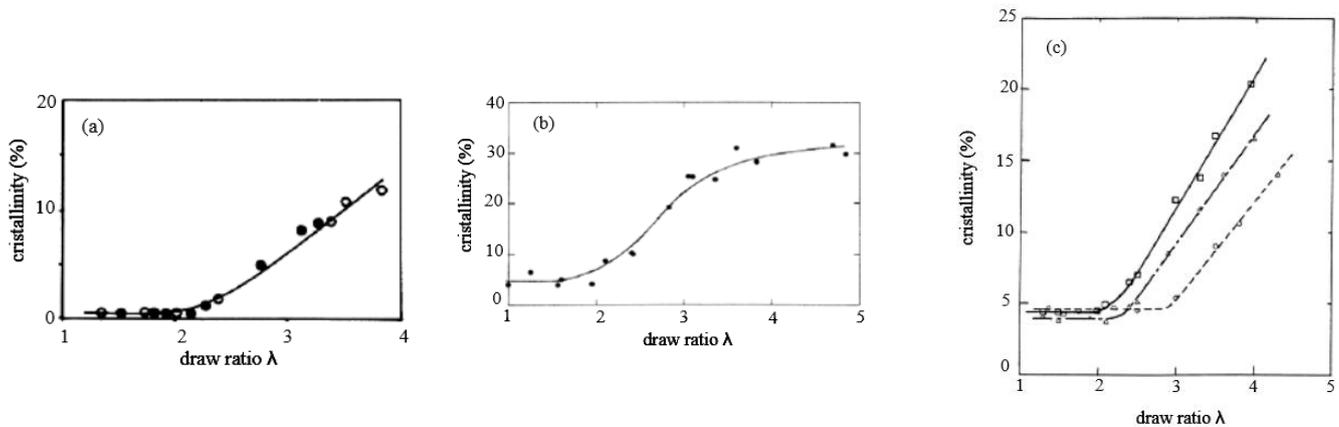


**Figure I.19:** Résumé de différentes structures cristallines proposées pour décrire la cristallisation induite par déformation [MARC 03T].

Salem *et al.* [SALE 92] ont réalisé des essais à vitesse d'étirage constante. D'après ces essais, nous constatons que la cristallisation induite n'apparaît que lorsque le matériau a atteint un taux d'étirage critique ( $\lambda = 2$  à 2,5) (voir *Figure I.20(a)*). Ils ont également montré que ce taux d'étirage critique est sensible à l'action conjuguée du couple température, vitesse de déformation (voir *Figure I.20(b)*). On constate que le taux d'étirage diminue lorsque la température diminue et/ou que la vitesse de déformation augmente.



**Figure I.20:** Illustration de la sensibilité en vitesse de déformation et température du taux d'étirage critique lors de sollicitations réalisées à vitesse constante.



(a). Etirages à force constante à 80 °C réalisés sous différentes charges initiales exprimées en kg.mm<sup>-2</sup>: symboles pleins 0.5, symboles vides 0.75 [BOUR 90] (b). Etirage à vitesse de déplacement constante à 80 °C pour une vitesse de 2 cm.min<sup>-1</sup> [AJJI 96] (c). Etirage à vitesse de déformation constante à 84 °C pour différentes vitesses de déformation (symboles carrés 0.115 s<sup>-1</sup>, symboles triangulaires 0.028 s<sup>-1</sup>, symboles ronds 0.008 s<sup>-1</sup>) [BOUR 86]

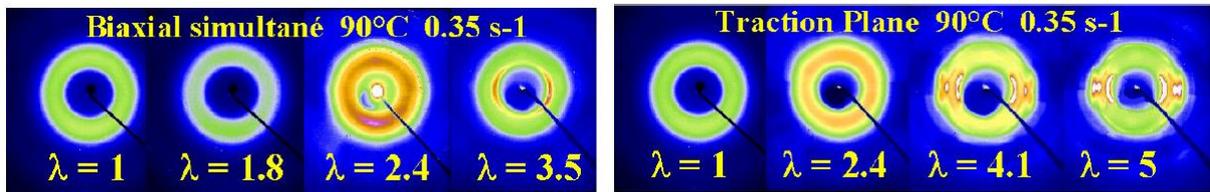
**Figure I.21:** Evolution du taux de cristallinité pour les trois types d'étirage uni-axiaux : (a) à force constante, (b) à vitesse d'étirage constante, (c) à vitesse de déformation constante.

Une fois que le taux d'étirage critique est atteint, le taux de cristallinité augmente continuellement avec le taux d'étirage quelle que soit le type de sollicitation (voir *Figure I.21*). Les étirages réalisés à force constante ont montré que le taux de cristallinité augmente avec la déformation indépendamment de la charge (*Figure I.21(a)*). Pour les étirages réalisés à vitesse de déformation et à une température constante, on constate que le taux d'étirage critique diminue avec la vitesse de déformation (*Figure I.21(c)*).

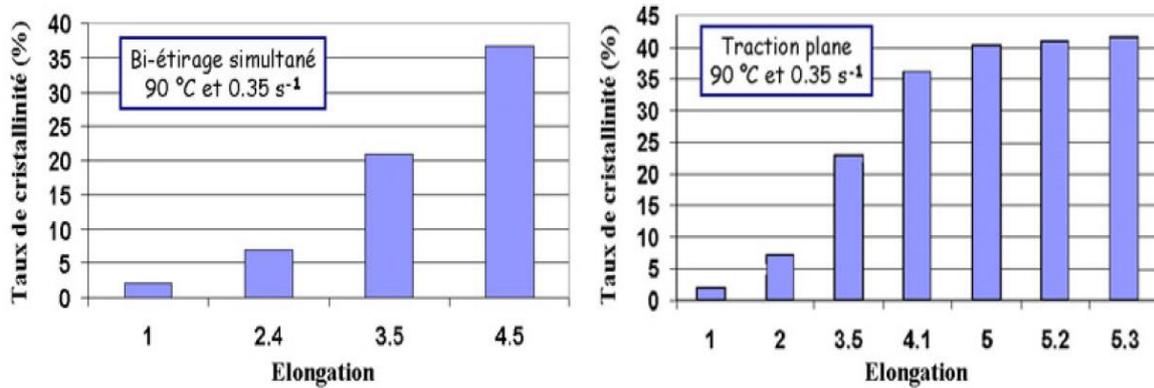
### I.3.3. Etirage bi-axial [MARC 03T, MARC 02a, MARC 02b, MARC 04]

Les résultats de la littérature sur les essais de traction uni-axiaux nous donnent une première piste pour comprendre l'évolution microstructurale du PET sous sollicitations mécaniques. Toutefois, pour mieux comprendre les évolutions du PET lors de processus industriels, il est nécessaire d'étudier la cristallisation sous des sollicitations multiaxiales.

Dans le cas bi-axial, il existe également un taux d'étirage critique. Ceci a été mis en évidence par Marco *et al.* [MARC 03T] à l'aide d'analyse post-mortem de RX et de densimétrie (*Figure I.22* et *Figure I.23*). Les valeurs des taux d'étirage critique observées sont proches de celles constatées pour l'étirage uni-axial ( $\lambda_c \approx 2$ ).

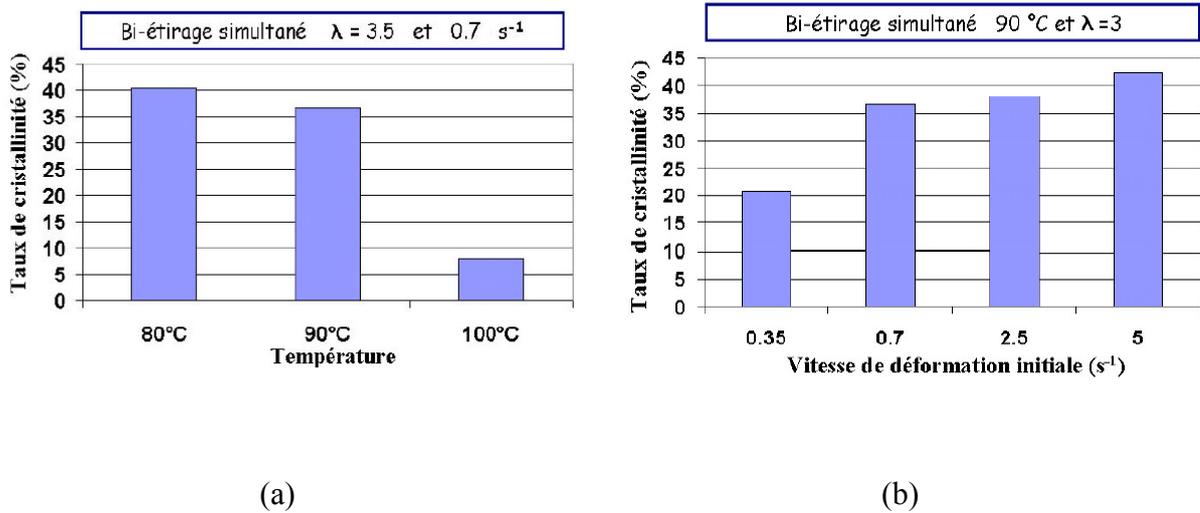


**Figure I.22:** Evolution des clichés de diffraction en fonction de l'élongation pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane [MARC 03T].



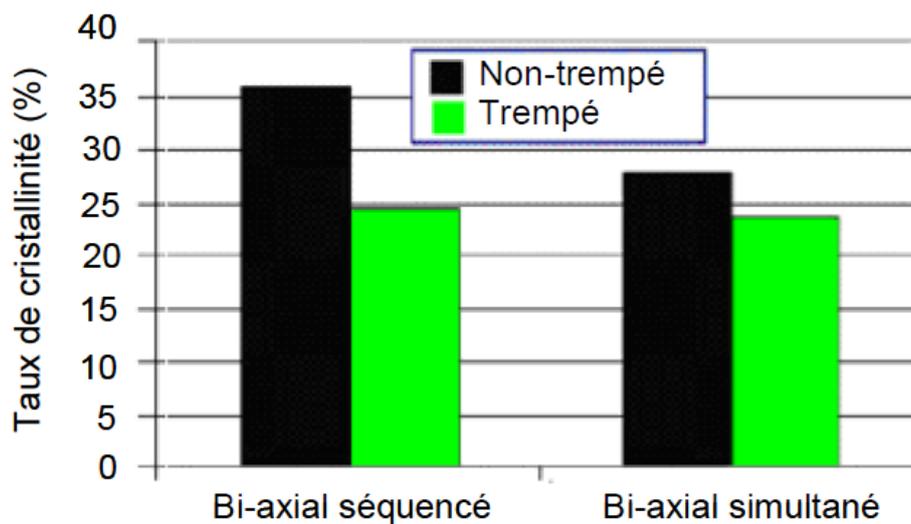
**Figure I.23:** Evolution du taux de cristallinité final en fonction de l'élongation pour les cas de traction bi-axiale simultanée et de traction plane [MARC 03T].

La *Figure I.24* illustre l'influence de la vitesse de déformation et de la température sur le taux de cristallinité. Pour un taux d'élongation principal  $\lambda$  et vitesse de déformation fixée, nous trouvons que le taux de cristallinité diminue lorsque la température augmente (*Figure I.24(a)*) ou lorsque la vitesse de déformation diminue (*Figure I.24(b)*).



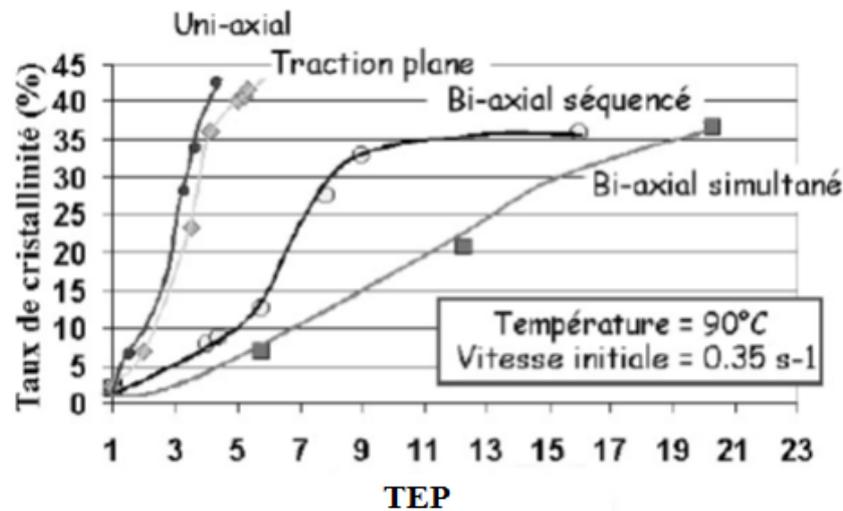
**Figure 1.24:** Evolution du taux de cristallinité final en fonction : (a) de la température et (b) de la vitesse de déformation pour le cas de traction bi-axiale simultanée [MARC 03T].

L'analyse en diffraction des rayons X aux grands angles réalisée par Marco *et al.* [MARC 03T, MARC 04] a montré que les microstructures induites par bi-étirage séquentiel ou simultané sont différentes. En outre, cette étude montre que le taux de cristallinité induit en fin de bi-étirage séquencé est plus élevé qu'en fin de bi-étirage simultané (Figure 1.25), mais pour des éprouvettes trempées à l'azote liquide juste après le chargement, les taux de cristallinité sont proches.



**Figure 1.25:** Taux de cristallinité pour des éprouvettes trempées ou non après différents types de sollicitations bi-axiales [MARC 03T].

La *Figure I.26* présente une comparaison de l'évolution du taux de cristallinité en fonction de l'élongation pour différentes sollicitations. On constate que pour l'étirage uni-axial le taux de cristallinité atteint des valeurs plus élevées que l'étirage bi-axial. Il apparaît également que la cristallinité est systématiquement supérieure pour des sollicitations séquencées.



*Figure I.26: Comparaison de l'évolution du taux de cristallinité en fonction de l'élongation planaire pour diverses sollicitations [MARC 03T].*

#### I. 4. Conclusion partielle

Ce chapitre a présenté une étude bibliographique sur la cristallisation des polymères semi-cristallins, notamment sur le polyéthylène téréphtalate (PET) considéré comme le matériau d'étude dans les chapitres à venir. Dans un premier temps, nous avons présenté les généralités du PET : l'unité de répétition, les propriétés physiques, les morphologies cristallines sous différentes conditions et le comportement mécanique. Notre étude se concentre sur la morphologie cristalline activée thermiquement et à la cristallisation induite par la déformation.

Nous avons détaillé les deux modes de cristallisation. Dans le cas de la cristallisation activée thermiquement, nous présentons la croissance de sphérolite et la cinétique de la cristallisation. Les résultats expérimentaux de la vitesse de croissance de sphérolite sont donnés pour comparer avec les résultats numériques qui seront présentés dans le chapitre suivant, Chapitre II. Au niveau macroscopique, les cinétiques globales de cristallisation peuvent être décrites par un modèle classique, le modèle d'Avrami. Les paramètres concernant la cinétique de la cristallisation de ce modèle peuvent être identifiés en utilisant le modèle des champs multi-

phases dans le Chapitre III. La deuxième façon de cristalliser, par les sollicitations mécaniques, a aussi un impact sur la cinétique de la cristallisation. Cette influence va être discutée dans le Chapitre IV.

## Chapitre II : Modéliser la cristallisation par la méthode des champs de phase

Ce chapitre est consacré à la modélisation de l'évolution de microstructure pendant la cristallisation. Du point de vue mathématique, les problèmes à traiter sont des problèmes à frontières libres où l'interface est inconnue dans la croissance cristalline. Un exemple bien connu de mouvement géométrique d'interfaces est le mouvement par courbure moyenne. Ce type d'évolution est défini par la vitesse normale d'une interface qui est fonction de sa courbure. Il a été largement étudié dans de nombreuses applications faisant intervenir des transitions de phase : solidification, précipitation, croissance cristalline, etc. Les premiers résultats sur le mouvement par courbure moyenne sont dus à Huisken *et al.* [HUIS 84], Gage et Hamilton *et al.* [GAGE 93], ainsi qu'à Grayson *et al.* [GRAY 87].

Les méthodes qui décrivent explicitement le mouvement des surfaces sont, par exemple, les méthodes paramétriques [BARR 08, DECK 99, DZIU 94] et les méthodes level-set [OSHE 88]. Elles ne peuvent pas facilement prendre en compte les changements de topologie et s'avèrent difficiles à implémenter. La méthode des champs de phase peut surmonter ces difficultés car elle se base sur une description implicite de l'interface.

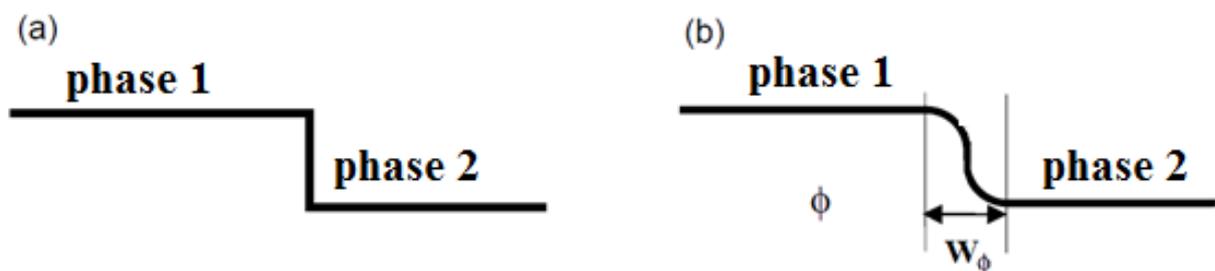
La méthode de champ de phase a été utilisée il y a une vingtaine d'années pour décrire la thermodynamique hors d'équilibre et la dynamique des transitions de phase. Cette méthode se base sur un concept d'interface diffuse qui permet de décrire localement les différentes phases à travers un champ continu, appelé champ de phase. Les méthodes de champ de phase sont très souvent utilisées en science des matériaux pour étudier les problèmes physiques liés à la formation des structures, comme dans le cas de la solidification [BOET 02, STEI 09, WANG 93, WARR 03]. On peut citer les travaux sur la croissance dendritique [KARM 98, KOBA 93], l'évolution de la microstructure des matériaux polycristallins [GRAN 04, WEND 11]. La littérature est abondante : l'étude des mécanismes de nucléation-croissance [GRAB 07], de la séparation de phases de liquides visqueux [TEGZ 05], de la fracture [KARM01, MARC 05], ainsi que la propagation des fissures [NGUY 16].

Le but de ce chapitre est de présenter et de valider les schémas numériques utilisés pour la méthode des champs de phase. Dans un premier temps, nous présentons la méthode des champs de phase et quelques tests numériques préliminaires pour comprendre l'erreur liée à la discrétisation numérique et liée à l'approximation d'interface diffuse. Puis, nous présenterons

quelques simulations avec différentes formes initiales pour comprendre l'évolution de l'interface. Ensuite, nous vérifierons la condition de rayon critique pour former un sphérolite par la méthode des champs de phase. Finalement, nous identifierons le coefficient cinétique  $M_\phi(T)$  à l'aide de données expérimentales présentées dans la section précédent (cf.I.2.2).

## II. 1. Influences des paramètres de champ de phase

La méthode de champ de phase est développée essentiellement pour décrire l'évolution des systèmes hors équilibre caractérisés par une transition de phase à l'échelle mésoscopique. Les équations originales de champ de phase se trouvent dans les travaux de Cahn et Hillar [CHAN 57] sur l'énergie libre des systèmes non-uniformes. Plus tard, Allen et Cahn [ALLE 79] étendirent ses travaux sur les mouvements d'interface. Du point de vue numérique, le modèle de champ de phase représente un atout majeur car il est capable de simuler l'évolution des microstructures à des échelles variables. La méthode de champ de phase permet de passer d'un modèle discontinu (*Figure II.1(a)*) à un modèle continu (*Figure II.1(b)*). L'interface diffuse est créée par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs variables nommées variables de champ de phase ou paramètre d'ordre. Localement, le paramètre d'ordre prend une valeur dans chaque phase et il varie continûment entre l'ensemble de ces valeurs dans les régions d'interface. Par exemple, nous considérons un système composé de deux phases, solide-liquide ou cristal-amorphe,  $\phi = 0$  représente la phase amorphe et  $\phi = 1$  le cristal.



**Figure II.1:** Illustrations de la transition de phase, (a) modèle biphasé (discontinu) ; (b) modèle du champ de phase (modèle continu).

### II.1.1. Approche par champ de phase

La méthode de champ de phase, utilisée dans cette étude, est basée sur l'énergie libre de Gibbs  $\mathcal{G}$  qui est une fonction d'état. Elle est associée au second principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques.

$$\mathcal{G} = \int_{\Gamma} \sigma_f d\Gamma + \int_{\Omega} (\mathcal{G}_{liquide} + \mathcal{G}_{solide}) d\Omega \quad (2.1)$$

La première intégrale représente l'énergie surfacique du système et l'autre représente l'énergie volumique qui contient l'énergie de chaque phase.  $\mathcal{G}_{liquide}$  et  $\mathcal{G}_{solide}$  représentent l'énergie de la phase liquide et solide, respectivement. Le formalisme général de l'approximation par champ de phase peut s'obtenir à partir de l'énergie libre développée en remplaçant le terme surfacique par une intégrale de volume de la forme :

$$\mathcal{G}(\phi, T) \cong \frac{\sigma_f}{\lambda_q} \int_{\Omega} \left( \frac{W_\phi}{2} |\nabla\phi|^2 + \frac{q(\phi)}{W_\phi} \right) d\Omega + \int_{\Omega} (\mathcal{G}_{liquide} + \mathcal{G}_{solide}) d\Omega \quad (2.2)$$

$\sigma_f$  est l'énergie de surface,  $W_\phi$  est une longueur interne qui contrôle l'épaisseur de la région interfaciale. Le paramètre d'ordre  $\phi$  est une fonction continue qui dépend de l'espace et du temps.  $\lambda_q$  est une constante de normalisation qui ne dépend que de l'expression du polynôme  $q(\phi)$  utilisé :

$$\lambda_q = \int_0^1 \sqrt{2q(x)} dx \quad (2.3)$$

$q(\phi)$  est une fonction polynôme de  $\phi$ . La forme de ce polynôme permet d'assurer que l'énergie interne soit minimale dans chacune des phases. En fait, c'est une fonction positive qui ne s'annule qu'en deux points. Les conditions peuvent exprimer mathématiquement :

$$q(\phi)|_{\phi=0} = 0, q(\phi)|_{\phi=1} = 0 \quad \left. \frac{\partial q(\phi)}{\partial \phi} \right|_{\phi=0,1} = 0 \quad (2.4)$$

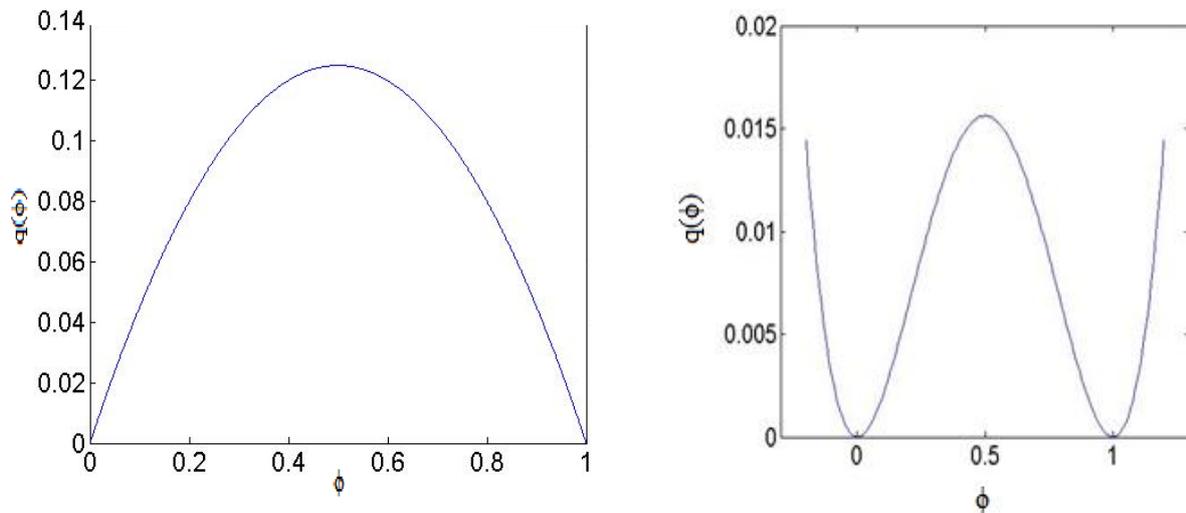
Les deux exemples typiques de tels polynômes sont le potentiel double puits,

$$q(\phi) = \frac{1}{4} \phi^2 (1 - \phi)^2 \quad (2.5)$$

et le potentiel double obstacles,

$$q(\phi) = \begin{cases} \frac{1}{2}\phi(1-\phi) & \text{si } \phi \in [0,1], \\ +\infty & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2.6)$$

Les deux versions sont représentées sur la *Figure II.2*. Le potentiel double puits est généralement employé comme prototype de potentiel régulier, et le double obstacle comme prototype de potentiel non régulier.

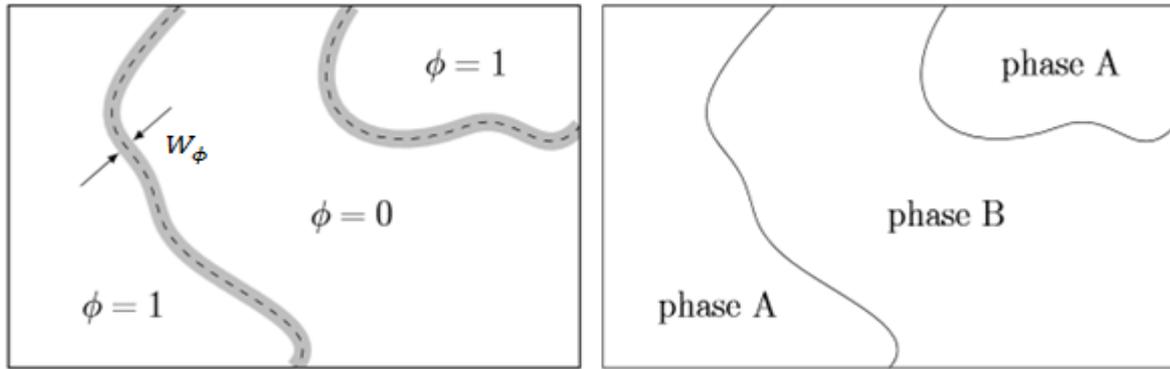


**Figure II.2:** Le potentiel double obstacles (à gauche) et double puits (à droite)

Avec l'expression de la fonction  $q(\phi)$  que nous avons choisie, le profil  $\phi(\underline{x})$  du champ de phase pour une interface plane à l'équilibre s'écrit :

$$\phi(\underline{x}) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh\left(\frac{x}{2\sqrt{2}W_\phi}\right) \right] \quad (2.7)$$

Ce profil montre que loin de l'interface,  $\phi$  prend l'une des valeurs 0 et 1 qui caractérisent les phases thermodynamiques présentes dans le système, et qu'il varie continûment dans la région d'épaisseur  $2\sqrt{2}W_\phi$ . La taille de la zone de transition d'interface est liée au paramètre  $W_\phi$ . Dans la limite  $W_\phi \rightarrow 0$ , on s'attend à voir apparaître des interfaces « raides » entre les deux régions [BRON 91], comme sur la *Figure II.3*. Donc  $W_\phi$  joue un rôle important au niveau de la stabilité numérique des simulations par la méthode de champ de phase, puisqu'il contrôle le choix du pas de discrétisation spatial.



**Figure II.3:** Interface « diffuses » ( $W_\phi > 0$ ) selon le modèle de champ de phase et interface « raides » ( $W_\phi \rightarrow 0$ ).

### II.1.2. Les équations cinétiques du champ de phase

Pour simuler la croissance de sphérolite, on doit écrire une évolution temporelle en fonction de paramètre d'ordre  $\phi$ . Dans la méthode de champ de phase, les aspects cinétiques du système sont déduits de la fonctionnelle d'énergie libre. En effet, cette fonctionnelle permet de déterminer localement les forces motrices qui provoquent les transitions de phase, et donc l'évolution du système d'un état hors équilibre vers son équilibre thermodynamique [HOHE 77]. Les équations cinétiques qui gouvernent l'évolution du champ de phase, se distinguent par la nature de ce dernier qui peut être soit conservatif soit non-conservatif [HOBE 77, HALP 74].

Un champ est dit conservatif lorsque l'intégrale de ce champ sur tout l'espace est une constante, par exemple la concentration chimique. Pour un champ non-conservatif, l'intégrale sur tout l'espace n'est plus une constante mais elle évolue avec le temps. Dans cette section, on va présenter les deux approches phénoménologiques décrivant les équations d'évolution de ces variables de champ conservatifs ou non-conservatifs.

#### Champ conservatif

Pour un système thermodynamique décrit par un champ de paramètre d'ordre conservatif (concentration, densité de particules), on utilisera l'équation de Cahn-Hilliard [CAHN 58, 61]. Le paramètre d'ordre  $\phi$  doit vérifier l'équation de conservation qui s'écrit :

$$\frac{\partial \phi(\underline{x}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{J}_\phi \quad (2.8)$$

où  $\underline{J}_\phi$  est le flux associé au paramètre d'ordre  $\phi$  qui traduit localement un écart à l'équilibre du système. En considérant l'énergie libre totale du système  $\mathcal{G}(\phi, T)$ , le potentiel local relatif à la  $\phi$  pourra s'écrire :  $\delta \mathcal{G}(\phi, T) / \delta \phi$ . Donc la relation reliant le flux  $\underline{J}_\phi$  à l'énergie  $\mathcal{G}(\phi, T)$  s'écrit :

$$\underline{J}_\phi = -L_\phi \cdot \nabla \frac{\delta \mathcal{G}(\phi, T)}{\delta \phi} \quad (2.9)$$

$L_\phi$  est un coefficient cinétique qui, dans le cas général, dépend de la température. En combinant l'équation (2.8) et (2.9), nous obtenons alors l'équation de Cahn-Hilliard :

$$\frac{\partial \phi(\underline{x}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ L_\phi \cdot \nabla \frac{\delta \mathcal{G}(\phi, T)}{\delta \phi} \right] \quad (2.10)$$

### Champ non-conservatif

D'autres phénomènes physiques liés à la transition de phase se caractérisent par des variables de champ non-conservatives, comme le cas de la croissance cristalline où la quantité de la phase solide augmente au cours du temps. Par exemple, la solidification d'un matériau pur en condition isotherme, le paramètre d'ordre quantifie l'état solide.

Ce type d'approche phénoménologique fournit un cadre d'étude universel des problèmes de transition de phase [LAND 36-37]. L'approche est basée sur une description statistique hors équilibre du système à travers une variable de champ de phase désignée comme un paramètre d'ordre. Ici, on considère un paramètre d'ordre scalaire identifiant localement dans quelle phase on se trouve. Ce paramètre d'ordre est relié à la fraction cristalline dans le système. L'évolution temporelle du système est décrite à partir d'une cinétique de type Ginzburg-Landau :

$$W_\phi \frac{\partial \phi(\underline{x}, t)}{\partial t} = -M_\phi \frac{\delta \mathcal{G}(\phi, T)}{\delta \phi(\underline{x}, t)} = -M_\phi (\partial_\phi \mathcal{G} - \nabla \cdot \partial_{\nabla \phi} \mathcal{G}) \quad (2.11)$$

où  $M_\phi$  est un coefficient cinétique positif qui contrôle la mobilité du champ de phase  $\phi(\underline{x}, t)$ , et définit ainsi le temps caractéristique de relaxation du champ vers l'équilibre.

## II. 2. Implémentation numérique

### II.2.1. Discrétisation par différentes méthodes numériques

L'utilisation de ces méthodes numériques est coûteuse en temps et nécessite un procédé d'adimensionnement préliminaire pour réduire le nombre de paramètres. Elle nécessite aussi une discrétisation des équations cinétiques issues des méthodes de champ de phase. De plus, la cristallisation est reliée au problème de changement de phase, donc un champ non-conservatif doit être utilisé. Dans cette partie, nous allons présenter la procédure d'adimensionnement et de discrétisation de l'équation Ginzburg-Landau. Nous nous limitons au cas à deux dimensions.

D'abord, nous rappelons l'expression de la potentielle thermodynamique associé à un champ de phase mathématique  $\phi$  qui décrit les états d'équilibres du système, et l'interface est considérée comme isotrope ( $W_\phi$  est une constante) :

$$\frac{\delta \mathcal{G}}{\delta \phi} = \frac{\sigma_f}{\lambda_q} \left( \frac{q'(\phi)}{W_\phi} - W_\phi \Delta \phi \right) + \Delta g p'(\phi) \quad (2.12)$$

où  $\Delta g$  est l'écart de l'énergie libre entre les deux phases.  $p'(\phi)$  et  $q'(\phi)$  sont les dérivées premières des polynômes  $p(\phi)$  et  $q(\phi)$ , respectivement.  $p(\phi)$  permet d'assurer la continuité de l'énergie interne au passage de l'interface (varie entre 0 et 1).

$$p(\phi) = \phi^2(3 - 2\phi) \quad (2.13)$$

Pour un champ non-conservatif  $\phi$ , l'équation d'évolution de Ginzburg-Landau discrétisée spatialement est alors :

$$W_\phi \frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = M_\phi \left[ \frac{\sigma_f}{\lambda_q} \left( W_\phi \Delta \phi - \frac{q'(\phi)}{W_\phi} \right) - \Delta g p'(\phi) \right] \quad (2.14)$$

On pose  $H = \frac{\sigma_f}{\lambda_q W_\phi}$  et  $\tau = \frac{W_\phi}{M_\phi H}$ . En effet,  $H$  est le coefficient de barrière, et  $\tau$  le temps caractéristique. Puis, on transforme l'équation sous la forme adimensionnelle en utilisant les relations  $\tilde{t} = t/\tau$  et  $\tilde{x} = x/W_\phi$ .  $\tilde{x}$  et  $\tilde{t}$  sont deux variables adimensionnelles. L'équation (2.14) peut réécrire :

$$\partial_{\tilde{t}} \phi = \tilde{\Delta} \phi - q'(\phi) + a_1 p'(\phi) \quad (2.15)$$

avec  $a_1 = \frac{\Delta h_f \Delta T}{HT_m}$  (sans dimension).  $\Delta h_f$  est l'enthalpie de fusion,  $\Delta T$  la surfusion ( $\Delta T = T_m - T$ ) et  $T_m$  température de fusion.

### Section de la méthode des différences finies

En analyse numérique, la méthode des différences finies est une technique courante de recherche de solutions approchées d'équations aux dérivées partielles qui consiste à résoudre un schéma numérique liant les valeurs des fonctions inconnues en certains points suffisamment proches les uns des autres. Cette méthode peut s'appliquer à tout type d'EDP. La discrétisation des opérateurs différentiels (dérivées premières, secondes, etc.) peut être obtenue par les formules de Taylor. Développons  $\phi(i, j)$  autour du point  $(i, j)$  donne (voir *Figure II.4*) :

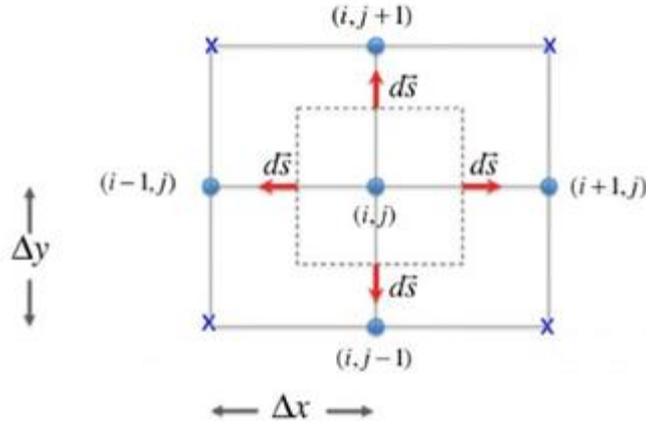
$$\begin{aligned}\phi(i \pm 1, j) &\approx \phi(i, j) \pm \frac{\partial \phi(i, j)}{\partial x} \Delta \tilde{x} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi(i, j)}{\partial x^2} \Delta \tilde{x}^2 \\ \phi(i, j \pm 1) &\approx \phi(i, j) \pm \frac{\partial \phi(i, j)}{\partial y} \Delta \tilde{y} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi(i, j)}{\partial y^2} \Delta \tilde{y}^2\end{aligned}\tag{2.16}$$

Normalement, nous supposons que  $\Delta x = \Delta y$  pour simplifier. Donc, la discrétisation de la dérivée première s'écrit :

$$\begin{aligned}\partial_{\tilde{x}} \phi(i, j) &= \frac{\phi(i+1, j) - \phi(i-1, j)}{2\Delta \tilde{x}} \\ \partial_{\tilde{y}} \phi(i, j) &= \frac{\phi(i, j+1) - \phi(i, j-1)}{2\Delta \tilde{x}}\end{aligned}\tag{2.17}$$

et l'opérateur Laplacien s'écrit :

$$\tilde{\Delta} \phi(i, j) = \frac{\phi_{i+1, j} + \phi_{i-1, j} + \phi_{i, j+1} + \phi_{i, j-1} - 4\phi_{i, j}}{\Delta \tilde{x}^2}\tag{2.18}$$



**Figure II.4:** Schémas de la grille rectangulaire uniformes au point  $(i, j)$  centré.

Pour la discrétisation temporelle, on utilise le schéma explicite :

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{t}} = \frac{\phi_{i,j}^{\tilde{t}+\Delta\tilde{t}} - \phi_{i,j}^{\tilde{t}}}{\Delta\tilde{t}} \quad (2.19)$$

La solution d'équation (2.15) approchée par méthode des différences finies peut s'écrire :

$$\phi^{\tilde{t}+\Delta\tilde{t}}(i, j) = \phi^{\tilde{t}}(i, j) + \Delta\tilde{t} \left[ \tilde{\Delta}\phi^{\tilde{t}}(i, j) - q'(\phi^{\tilde{t}}(i, j)) + a_1 p'(\phi^{\tilde{t}}(i, j)) \right] \quad (2.20)$$

### Section de la méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis fait partie des outils de mathématiques appliquées. Il s'agit de mettre en place, à l'aide de la formulation faible, un algorithme discret mathématique permettant de rechercher une solution approchée d'EDP sur un domaine compact avec conditions aux bords. Concrètement, cela permet de calculer numériquement le comportement ou le maillage d'objets même très complexes.

A cause de la limitation de la méthode de différences finies sur la structure du maillage, on va aussi tester une autre méthode numérique la méthode des éléments finis. La discrétisation par la méthode d'éléments finis part la formulation forte de l'équation (2.15) qu'on multiplie par une fonction test  $\phi^*$  et qu'on intègre sur le volume  $\Omega$ . On obtient alors :

$$\int_{\Omega} \phi^* \partial_{\tilde{t}} \phi \, d\Omega - \int_{\Omega} \phi^* \left( \tilde{\Delta}\phi - q'(\phi) + a_1 p'(\phi) \right) d\Omega = 0 \quad (2.21)$$

En considérant les flux sur les bords sont nuls et l'intégration par partie du premier terme de seconde intégrale nous donne :

$$\int_{\Omega} \phi^* \partial_{\tilde{t}} \phi \, d\Omega + \int_{\Omega} \phi^* (q'(\phi) - a_1 p'(\phi)) \, d\Omega + \int_{\Omega} \tilde{\nabla} \phi^* \cdot \tilde{\nabla} \phi \, d\Omega = 0 \quad (2.22)$$

Définissons par ailleurs, pour  $\phi$  et  $\phi^*$  dans  $H^1(\Omega)$ , la forme bilinéaire

$$a(\phi, \phi^*) = \int_{\Omega} \tilde{\nabla} \phi^* \tilde{\nabla} \phi \, d\Omega \quad (2.23)$$

Et notons  $m$  le produit scalaire  $L^2$  donné par

$$m(\phi, \phi^*) = \int_{\Omega} \phi^* \phi \, d\Omega \quad (2.24)$$

Selon le  $\theta$ -schéma et les définitions (2.23) et (2.24), nous obtenons la formulation variationnelle de notre problème :

$$\begin{cases} \frac{1}{\Delta \tilde{t}} m(\phi^{\tilde{t}+\Delta \tilde{t}} - \phi^{\tilde{t}}, \phi^*) + a(\phi^{\tilde{t}}, \phi^*) + m(q'(\phi^{\tilde{t}}) - a_1 p'(\phi^{\tilde{t}}), \phi^*) = 0 \\ \phi(\tilde{t} = 0) = \phi_0 \\ \tilde{\nabla} \phi = 0 \quad \forall \tilde{x} \in \Gamma \end{cases} \quad (2.25)$$

Pour la discrétisation en temps, une façon classique de résoudre le problème (2.14) est donnée par le  $\theta$ -schéma.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta \tilde{t}} m(\phi^{\tilde{t}+\Delta \tilde{t}} - \phi^{\tilde{t}}, \phi^*) + a(\phi^{\tilde{t}+\theta}, \phi^*) \\ + m(q'(\phi^{\tilde{t}+\theta}) - a_1 p'(\phi^{\tilde{t}+\theta}), \phi^*) = 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

où  $\phi^{\tilde{t}+\theta}$  est défini, pour  $\theta$  dans  $[0,1]$ , par

$$\phi^{\tilde{t}+\theta} = \theta \phi^{\tilde{t}+\Delta \tilde{t}} + (1 - \theta) \phi^{\tilde{t}} \quad (2.27)$$

Quand  $\theta = 0$ , on a le schéma explicite. Il est linéaire, mais il ne converge que sous la condition classique pour les équations paraboliques,

$$\frac{\Delta \tilde{t}}{\Delta \tilde{x}^2} \leq C^e \quad (2.28)$$

où la constante  $C^e$  dépend du domaine et de la donnée initiale  $\phi_0$ . Le schéma implicite, obtenu pour  $\theta = 1$ , est également soumis à une contrainte sur le pas de temps, assurant que

l'équation non linéaire qui permet de calculer  $\phi^{\tilde{t}+\Delta\tilde{t}}$  admet une solution unique à chaque itération. Cette contrainte s'écrit :

$$\Delta\tilde{t} \leq \min(q''(\phi)) W_\phi^2 \quad (2.29)$$

La condition du schéma implicite est bien sûr moins restrictive que celle du schéma explicite. Pour assurer une discrétisation convenable de l'interface, nous devons choisir un paramètre  $W_\phi$  suffisamment grand par rapport à  $\Delta\tilde{x}$ .

En utilisant l'approximation spatiale de type éléments finis, on peut écrire ce schéma sous la forme matricielle suivante :

$$[\phi^*]^T [K_1] [\phi^{\tilde{t}+\Delta\tilde{t}}] = [\phi^*] [F_1(\phi^{\tilde{t}})] \quad (2.30)$$

On peut décomposer le vecteur  $[F_1(\phi^{\tilde{t}})]$  en un terme linéaire et un terme non-linéaire de la façon suivante :

$$[F_1(\phi^{\tilde{t}})] = [K_1^*] [\phi^{\tilde{t}}] + [\mathcal{N}_1(\phi^{\tilde{t}})] \quad (2.31)$$

On en déduit l'expression suivante :

$$[\phi^{\tilde{t}+\Delta\tilde{t}}] = [K_1]^{-1} [K_1^*] [\phi^{\tilde{t}}] + [K_1]^{-1} [\mathcal{N}_1(\phi^{\tilde{t}})] \quad (2.32)$$

L'approximation éléments finis des fonctions test et de la solution dans un élément  $\Omega_e$  est donnée par

$$\phi(x, t) \approx [N_e] [\phi_e^t] \quad \phi^*(x, t) \approx [N_e] [\phi_e^{*t}] \quad (2.33)$$

où  $[\phi_e^t]$  et  $[\phi_e^{*t}]$  sont les valeurs nodales dans l'élément  $\Omega_e$  à l'instant  $t$ . La matrice  $[N_e(\underline{x})]$  est la matrice des fonctions de forme. Les valeurs nodales dans l'élément  $\Omega_e$  sont reliées aux valeurs nodales globales au travers de la matrice  $[L_e]$ .

$$[\phi_e^t] = [L_e] [\phi^t] \quad [\phi_e^{*t}] = [L_e] [\phi^{*t}] \quad (2.34)$$

Les champs de gradient sont approchés par :

$$\nabla\phi(\underline{x}, t) \approx [B_e] [\phi_e^t] \quad \nabla\phi^*(\underline{x}, t) \approx [B_e] [\phi_e^{*t}] \quad (2.35)$$

La forme bilinéaire  $a(\phi, \phi^*)$  dans l'élément  $\Omega_e$  est approximée par :

$$a(\phi, \phi^*) \approx \int_{\Omega_e} [\phi_e^{*t}]^T [B_e]^T [B_e] [\phi_e^t] d\Omega \quad (2.36)$$

et le produit scalaire  $m(\phi, \phi^*)$  par :

$$m(\phi, \phi^*) \approx \int_{\Omega_e} [\phi_e^{*t}]^T [N_e]^T [N_e] [\phi_e^t] d\Omega \quad (2.37)$$

Par analogie avec le classique problème de mécanique, nous appelons  $[M^e] = \int_{\Omega_e} [N_e]^T [N_e] d\Omega$ , la matrice de « masse » élémentaire (comme si la masse volumique  $\rho = 1$ ). A partir de ces expressions (2.34), (2.36) et (2.37), nous pouvons exprimer les matrices  $[K_1]$  et  $[K_1^*]$ :

$$[K_1] = \sum_{e=1}^{n_e} \int_{\Omega_e} [L_e]^T \{ [N_e]^T [N_e] + \theta \Delta \tilde{t} [B_e]^T [B_e] \} [L_e] d\Omega \quad (2.38)$$

$$[K_1^*] = \sum_{e=1}^{n_e} \int_{\Omega_e} [L_e]^T \{ [N_e]^T [N_e] + (1 - \theta) \Delta \tilde{t} [B_e]^T [B_e] \} [L_e] d\Omega$$

Le terme non-linéaire  $[\mathcal{N}_1(\phi^{\tilde{t}})]$  est :

$$[\mathcal{N}_1(\phi^{\tilde{t}})] = \sum_{e=1}^{n_e} \int_{\Omega_e} [L_e]^T [N_e]^T [N_e] [L_e] [\mathcal{F}_1^{\tilde{t}}] d\Omega \quad (2.39)$$

où les valeurs nodales des vecteurs  $[\mathcal{F}_1^{\tilde{t}}]$  sont données par :

$$[\mathcal{F}_1^{\tilde{t}}] = -q'([\phi^{\tilde{t}}]) + a_1 p'([\phi^{\tilde{t}}]) \quad (2.40)$$

Nous utilisons des éléments triangulaires à 3 nœuds avec un schéma explicite, tel que  $\theta = 0$ . Les valeurs numériques des paramètres sont identiques à ceux utilisés dans la méthode de différences finies.

Pour accélérer les calculs, nous utilisons l'approximation de «lumping mass» [FELI 15] pour construire la matrice de « masse » élémentaire  $[M^e]$  nécessaire au calcul de  $m(\phi, \phi^*)$ . Selon cette approximation, nous pouvons construire une matrice de « masse » diagonale :

$$[M^e] = \int_{\Omega_e} [N_e]^T [N_e] d\Omega = \frac{A_e}{3} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

$A_e$  est l'aire de l'élément. Cette approximation de la matrice de masse élémentaire revient à placer le 1/3 de la masse sur chaque nœud au lieu d'une répartition homogène sur l'élément qui donnerait une matrice pleine.

### II.2.2. Tests numériques préliminaires

Nos premiers tests numériques s'appuient sur un cas particulier pour lequel il existe une solution explicite au mouvement par courbure moyenne. Nous considérons un cercle, de rayon  $R_0 = 1\mu m$  au temps initial ( $t=0$ ), évoluant par courbure moyenne. D'après la définition du mouvement par courbure moyenne, la vitesse d'évolution du rayon de cercle est proportionnelle à la courbure :

$$\frac{dR(t)}{dt} = -\frac{\kappa_c}{R(t)} \quad (2.42)$$

$\kappa_c$  est une constante qui égale à  $1\mu m^2/s$  pour nos tests préliminaires. La solution analytique de l'équation (2.42) en considérant le rayon initial  $R_0$  est donnée par :

$$R(t) = \sqrt{R_0^2 - 2\kappa_c t} \quad (2.43)$$

pour  $t$  dans  $[0, t_f]$ ,  $t_f$  est le temps d'extinction, donné par  $t_f = \frac{1}{2\kappa_c} R_0^2$ .

Les résultats de Mottoni et Schatzman [MOTT 89, MOTT 95] nous disent que l'équation d'Allen-Cahn va converger, quand  $W_\phi \rightarrow 0$ , vers le mouvement par courbure moyenne. Selon l'approximation de l'énergie libre par champ de phase, nous rappelons l'équation d'Allen-Cahn :

$$W_\phi \frac{\partial \phi}{\partial t} - W_\phi \Delta \phi + \frac{1}{W_\phi} q'(\phi) = 0 \quad (2.44)$$

avec la condition initiale et des conditions aux limites de Neumann homogènes

$$\begin{aligned} \phi(t=0) &= \phi_0 \\ \nabla \phi \cdot \underline{n} &= 0 \end{aligned} \quad (2.45)$$

Pour utiliser la méthode des éléments finis, nous devons commencer par écrire la formulation faible de ce problème aux limites (l'équation (2.45)).

$$\begin{cases} \frac{1}{\Delta \bar{t}} m(\phi^{t+\Delta t} - \phi^t, \phi^*) + a(\phi^t, \phi^*) + m(q'(\phi^t), \phi^*) = 0 \\ \phi(t=0) = \phi_0 \\ \nabla \phi \cdot \underline{n} = 0 \end{cases} \quad (2.46)$$

### II.2.3. Erreur sur l'aire au cours du temps

Nous considérons une forme initiale circulaire, grâce à la solution explicite donnée dans la section ci-dessus, l'aire théorique est donnée par :

$$A(t) = \pi R(t)^2 = \pi(R_0^2 - 2t) \quad (2.47)$$

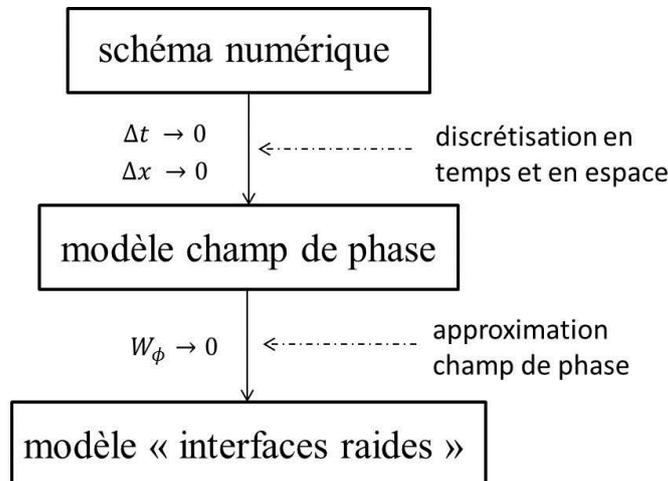
Selon cette aire théorique, on sait que le rayon va diminuer linéairement avec le temps. L'aire approchée par la méthode numérique sera donnée par :

$$A_n = \int_{\Omega} \phi \, d\Omega \quad (2.48)$$

Nous pouvons calculer l'erreur d'aire moyenne par la moyenne de la différence de  $A_n$  et de  $A(t_n)$  par rapport à l'aire initiale  $A(t=0)$  à chaque pas de temps :

$$e = \frac{1}{n_t A(t=0)} \sum_{n=1}^{n_t} |A_n - A(t_n)| * 100\% \quad (2.49)$$

Il y a deux origines à cette erreur qu'on peut mesurer dans un modèle de champ de phase : la discrétisation, liée aux paramètres  $\Delta t$  et  $\Delta x$ , et l'approximation liée au paramètre  $W_\phi$ . Nous allons d'étudier séparément ces deux origines.

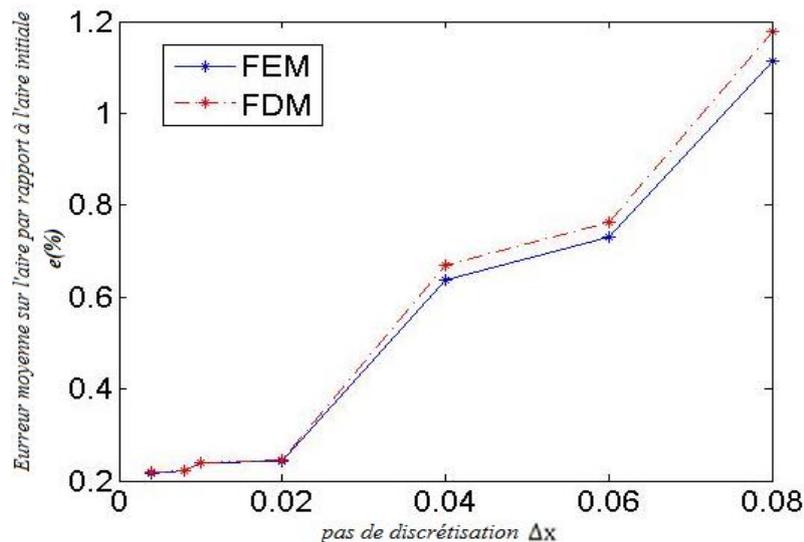


**Figure II.5:** Superposition des erreurs provenant de la discrétisation et de l'approximation dans un modèle de champ de phase

### Erreur de discrétisation

D'abord, nous étudions l'erreur qui provient de la discrétisation. La taille du maillage pour tous tests préliminaires est  $2.4\mu\text{m} \times 2.4\mu\text{m}$ . Nous utilisons le schéma explicite, tel que  $\theta = 0$ . Selon ce schéma,  $\Delta t$  doit vérifier la condition (2.28) qui dépend de  $\Delta x$  pour des raisons de convergence. Ce qui revient à s'intéresser aussi à l'erreur due au paramètre de discrétisation  $\Delta x$ . Notre idée consiste à choisir une valeur de  $W_\phi$  fixée, et à faire varier la valeur de  $\Delta x$ .

La *Figure II.6* présente l'erreur moyenne  $e$  pour différentes valeurs de  $\Delta x$ . La valeur de  $W_\phi$  est choisie égale à  $0.04 \mu\text{m}$  et le pas de temps  $\Delta t$  est fixé à  $\Delta x^2/10$  (s), ce qui nous assure d'être dans le domaine de stabilité. Il est évident que l'erreur diminue lorsque l'on diminue la taille des pas de temps et des pas d'espace, mais, elle ne tend pas vers 0 : elle tend vers une constante non nulle, qui n'est rien d'autre que l'erreur d'approximation due au paramètre  $W_\phi$ . Alors, on peut faire une conclusion : il est inutile d'utiliser des pas de discrétisation très petits lorsque la valeur de  $W_\phi$  est grossière. Le gain en précision devient négligeable. De plus, l'augmentation du coût en temps de calcul est énorme. D'après la *Figure II.6*, le meilleur choix est de prendre un demi ou un tiers de  $W_\phi$  comme valeur pour  $\Delta x$ .

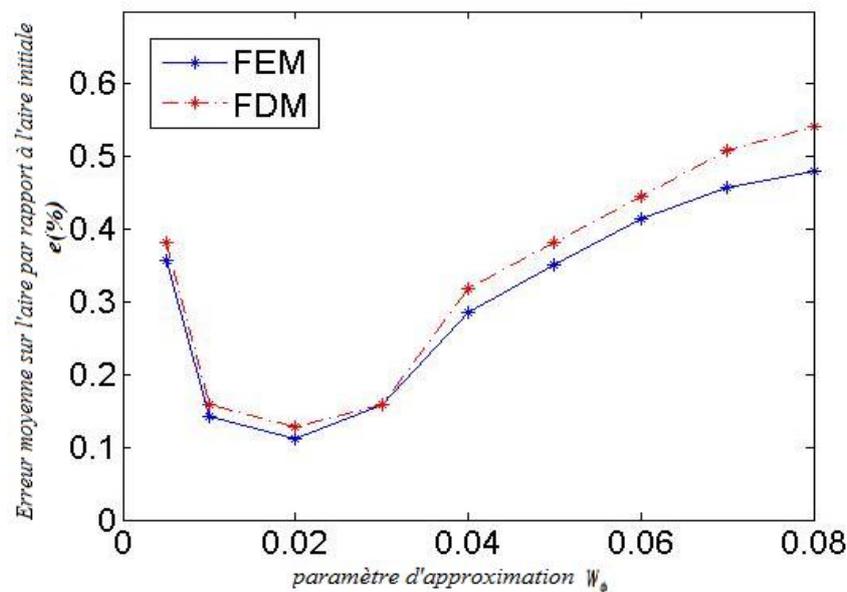


**Figure II.6:** Erreur moyenne sur l'aire en fonction du pas de discrétisation  $\Delta x$ ,  $W_\phi$  étant fixé.

## Erreur d'approximation champ de phase

Nous allons maintenant étudier l'erreur en fonction du paramètre  $W_\phi$ . Pour cela nous devons fixer des « petits » pas de discrétisation  $\Delta x$  et  $\Delta t$ , et puis, nous faisons les calculs pour différentes valeurs de  $W_\phi$ .

La *Figure II.7* a été obtenue avec  $\Delta x = 0.01$  (en  $\mu\text{m}$ ) et  $\Delta t = \Delta x^2/10$  (en s). Nous observons que l'erreur sur l'aire obtenue par la méthode du champ de phase décroît avec  $W_\phi$ . L'erreur diminue jusqu'à un seuil, et puis « explose » une fois ce seuil passé. Ceci s'explique simplement : quand  $W_\phi$  devient très proche de  $\Delta x$ , l'interface devient trop étroite pour être correctement discrétisée par le maillage. En fait, c'est le choix de la discrétisation qui fait remonter l'erreur moyenne sur l'aire  $e$ . Pour cette raison, nous devons faire attention à ne pas trop diminuer le paramètre  $W_\phi$ , et en même temps, assurer qu'il est au moins de l'ordre de quelques  $\Delta x$ , sous peine de voir l'erreur augmenter rapidement. Dans nos calculs à venir, nous choisissons les valeurs de  $\Delta x$  et  $W_\phi$  selon la relation  $W_\phi = 2\Delta x$ .



*Figure II.7: Erreur moyenne sur l'aire par rapport à l'aire initiale en fonction de  $W_\phi$  pour  $\Delta x$  et  $\Delta t$  étant fixés.*

## II. 3. Reproduire les résultats expérimentaux

Pour valider la méthode de champs de phase et vérifier les théories présentées dans le chapitre précédent, nous faisons quelques simulations :

- 1) Le cas de rayons proches du rayon critique pour vérifier la condition de germination.
- 2) Le cas d'un coefficient cinétique constant pour montrer que la vitesse de croissance est constante dans une cristallisation isotherme.
- 3) Reproduire les résultats expérimentaux par différentes méthodes numériques avec un coefficient cinétique qui dépend de la température.

### II.3.1. Simulation de la croissance sphérolitique

Nous traitons cette simulation pour vérifier la théorie du rayon critique. Nous considérons que la sphérolite est représentée par un cercle (en cas deux dimensions). Donc la variation d'enthalpie libre peut écrire :

$$\Delta G(r) = \Delta G_s + \Delta G_v = 2\pi r \sigma_f - \pi r^2 \Delta g \quad (2.50)$$

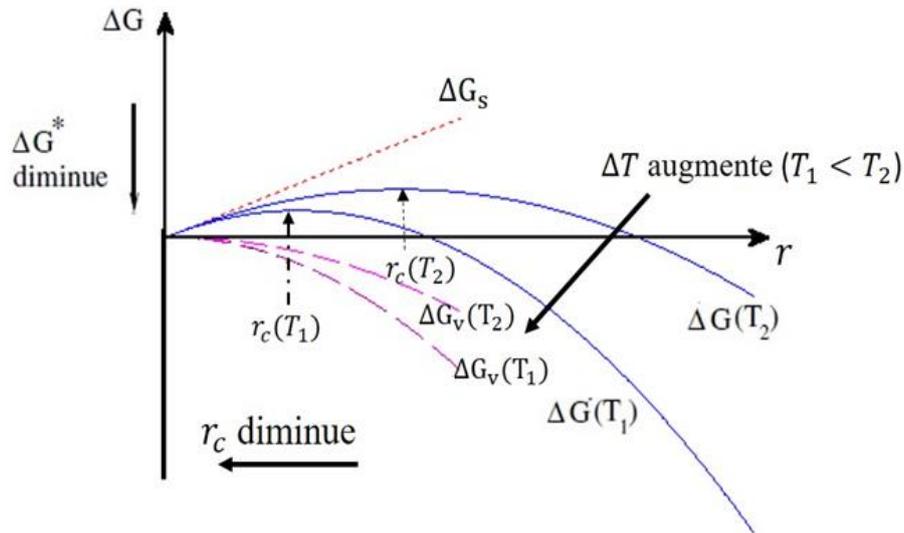
Pour trouver le rayon critique, on fait la dérivée de l'Eq. (2.50) par rapport au rayon  $r$  égal à 0. Le rayon critique de nucléation  $r_c$  s'écrit :

$$r_c = \frac{\sigma_f}{\Delta g} = \frac{\sigma_f T_m}{\Delta h_f \Delta T} \quad (2.51)$$

L'énergie libre pour former un germe s'écrit :

$$\Delta G^* = \frac{\pi \sigma_f^2}{\Delta g} \quad (2.52)$$

On a vu que, dans cette équation, les deux termes sont en opposition. L'un correspond à la force motrice de la transition favorable à la formation des germes, elle va prendre des valeurs négatives quand la température est inférieure à la température de fusion. L'autre terme correspond à la variation d'énergie liée à la formation de l'interface : il est toujours positif. Pour cette raison, ce terme est toujours défavorable à la croissance. Nous traçons l'évolution de chaque terme et  $\Delta G$  en fonction du rayon pour bien comprendre l'influence de température sur la taille du germe. On peut voir sur la *Figure II.8* que le rayon critique décroît au fur et à mesure que la surfusion augmente. C'est-à-dire, on a de plus petits rayons critiques quand la température s'éloigne de la température de fusion. Au-delà de  $r_c$ , l'énergie libre de Gibbs est une fonction décroissante de  $r$  et la cristallite à tout intérêt à croître pour minimiser  $\Delta G$ .



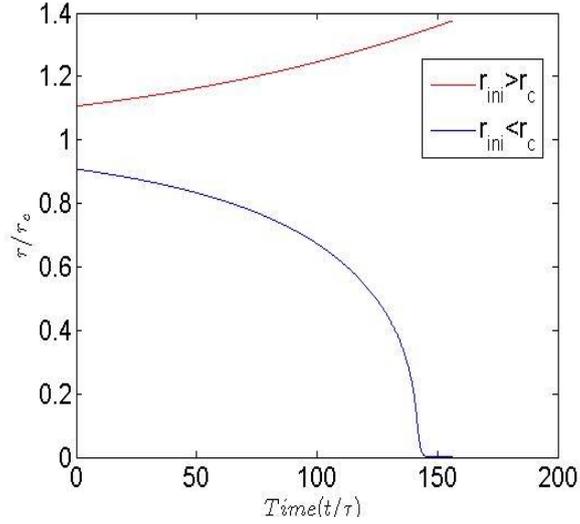
**Figure II.8:** Diagramme des variations de l'enthalpie en fonction du rayon de sphérolite ( $\Delta G_s$  indépendant de la température).

Nous faisons deux simulations isothermes avec un cercle qui a un rayon initial  $r_{ini}$  au centre du maillage. La seule différence pour ces deux simulations est la valeur du rayon initial, un rayon est au-dessus et l'autre au-dessous de la taille du rayon critique ( $r_{ini} = 0.9 r_c$  et  $r_{ini} = 1.1 r_c$ ). Les autres valeurs des paramètres utilisés sont données dans le *Tableau II.1*. De plus  $W_\phi = r_c/10$  pour ces simulations. On prend  $\Delta\tilde{x} = 0.5$  et  $\Delta\tilde{t} = 0.002$  en raison de la condition de stabilité et l'influence sur l'erreur numérique qu'on a discuté dans la section précédant. Le flux de paramètre d'ordre est nul sur les bords.

$\Delta h_f(\text{J/m}^3)$	$\lambda_q$	$\sigma_f(\text{J/m}^2)$	$T_m(\text{K})$
$1.8 \cdot 10^8$	$\sqrt{2}/6$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	533

**Tableau II.1:** Valeurs des paramètres pour les simulations sphérolitiques [PALY 80].

Nous pouvons voir dans la *Figure II.9*, le germe croître lorsque son rayon initial est supérieur au rayon critique, et au contraire, le germe disparaître lorsque son rayon initial est inférieur du rayon critique. Ces résultats s'accordent la théorie du rayon critique.

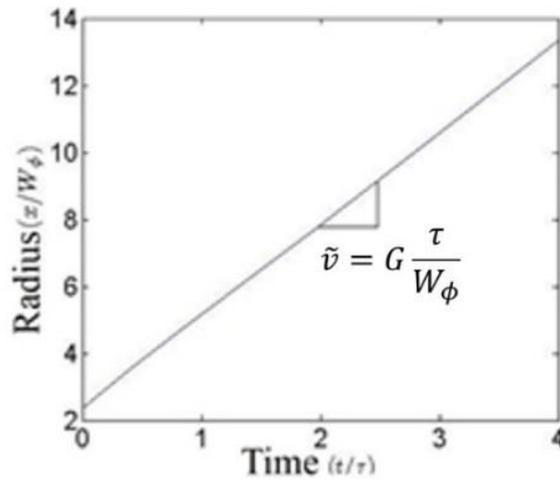


**Figure II.9:** Evolution du rayon de sphérolite pour deux rayons initiaux différents (au-dessus et au-dessous de la taille du rayon critique).

Pour la suite on prend la valeur de longueur interne  $W_\phi = 1nm$  pour simuler l'évolution d'un sphérolite. La température initiale est une valeur au-dessous de la température de fusion ( $T_{ini} = 410K$ ). La taille de germe initiale est  $r_{ini}$  et la distribution initiale de  $\phi$  est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\phi(\underline{x}, t = 0) = 0.5[1 - \tanh(\frac{\tilde{r}(\underline{x}) - \tilde{r}_{ini}}{2\sqrt{2}})] \quad (2.53)$$

avec  $\tilde{r}(\underline{x}) = \sqrt{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}$ . Le rayon est mesuré par la somme de valeurs de paramètre d'ordre  $\phi$ . Nous traçons l'évolution du rayon dans la *Figure II.10*.



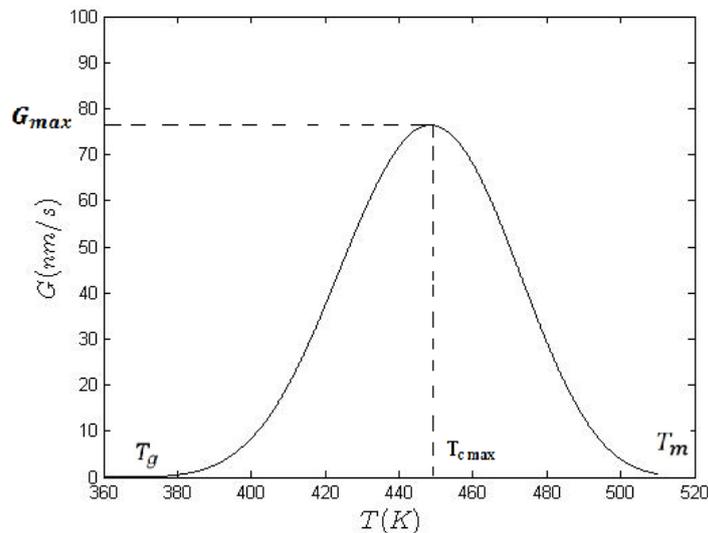
**Figure II.10:** L'évolution isotherme du rayon d'un sphérolite.  $G$  est la vitesse de croissance.

Nous constatons que le rayon augmente linéairement avec le temps, autrement dit, la vitesse de la croissance adimensionnelle  $\tilde{v}$  est une constante. Parce que  $\tau$  et  $W_\phi$  sont deux constantes, nous savons que la vitesse de croissance sphérolitique  $G$  est constante sous la condition isotherme.

### II.3.2. Identification de coefficient cinétique $M_\phi(T)$

Dans le chapitre précédent (cf. I.2.2), nous avons vu que la vitesse de croissance dépend de la température et de la masse moléculaire moyenne du matériau. Maintenant, nous considérons le PET pur, sa masse molaire moyenne est de  $\overline{Mn} = 26,000 \text{ g.mol}^{-1}$  [MARC 03T]. Avec cette masse moléculaire moyenne, nous pouvons tracer la vitesse de croissance de sphérolites du PET pur en fonction de la température en utilisant l'équation (1.9). Sur la *Figure II.11* on peut voir que la vitesse maximale  $G_{max} \approx 76 \text{ nm/s}$  existe pour une température optimale de cristallisation  $T_{c \text{ max}} \approx 450 \text{ K}$ . La vitesse de croissance  $G$  est presque nulle quand on s'approche de la température de transition vitreuse  $T_g$  ou la température de fusion  $T_m$ .

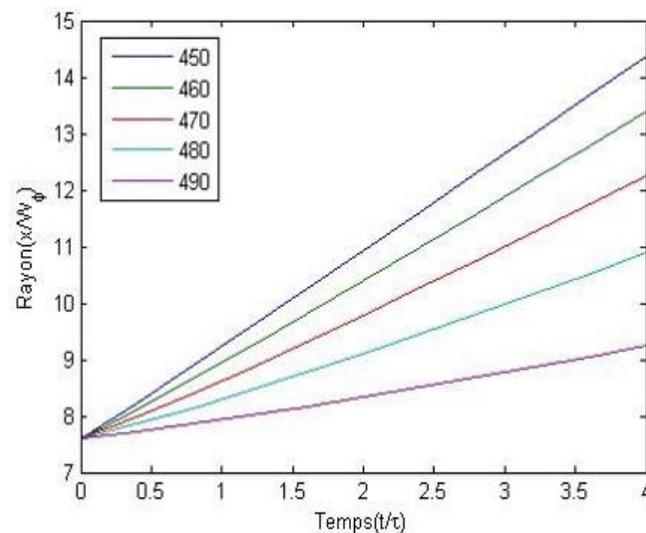
Dans cette section, on va identifier le coefficient cinétique  $M_\phi(T)$  pour reproduire cette courbe expérimentale par la méthode de champ de phase.



**Figure II.11:** Vitesse de croissance des sphérolites pour du PET pur ( $\overline{Mn} = 26,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) pour les températures comprises entre la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion ( $T_m$ ).

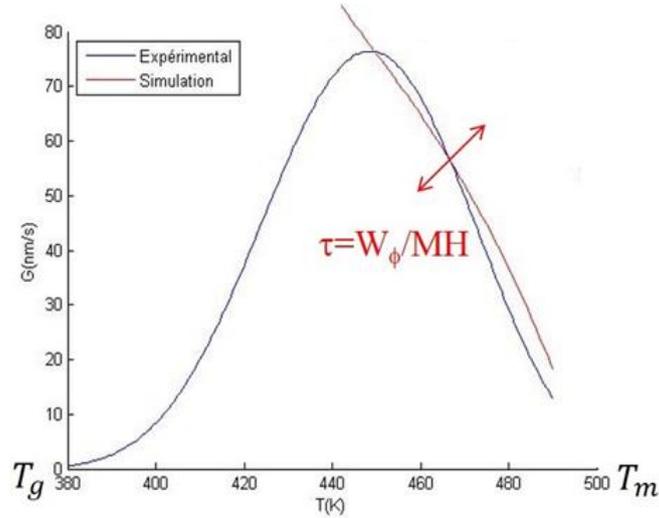
Selon la simulation de croissance d'un sphérolite déjà réalisée dans le cas isotherme, on a constaté que la vitesse de croissance est constante. Nous allons maintenant tester l'influence de la température sur cette vitesse de croissance. Nous utilisons toujours les valeurs dans le *Tableau II.1* et  $W_\phi=1\text{nm}$ . Les simulations sont réalisées pour les différentes températures, mais avec un coefficient cinétique  $M_\phi$  constant. Les évolutions du rayon de sphérolites pour différentes températures sont illustrées dans la *Figure II.12*. Nous pouvons obtenir la vitesse de croissance adimensionnelle  $\tilde{v}$  à l'aide de la pente de la ligne. Donc, la vitesse de croissance  $G$  peut s'obtenir par l'équation (2.53) : elles sont tracées dans la *Figure II.13*.

$$G = \tilde{v} \frac{W_\phi}{\tau} = \tilde{v} \cdot M_\phi H \quad (2.54)$$



**Figure II.12:** Evolution du rayon de sphérolites pour différentes températures

On constate que la vitesse de croissance  $G$  augmente presque linéairement avec la surfusion  $\Delta T$  par rapport à la température de fusion : plus la température est proche de la température de fusion plus la vitesse de croissance est lente. Néanmoins, on reproduit assez bien l'allure comme la courbe macroscopique dans cette zone où  $T$  est supérieure à la température de cristallisation optimale. En l'état, la partie proche de  $T_g$  est mal reproduite car elle dépend de la mobilité moléculaire. Il y a deux facteurs qui ont une influence sur la vitesse de croissance. D'une part, pour  $T$  proche de  $T_g$ , la vitesse  $G$  croît avec la température en raison de la mobilité moléculaire de plus en plus importante. D'autre part, pour  $T$  proche de  $T_m$ , la courbe descend à cause de la force thermodynamique qui diminue. En effet, cette force dépend de l'écart de la température par rapport à celle de fusion.



**Figure II.13:** Les données expérimentales de la croissance du sphérolite en PET comparées avec nos simulations pour  $M_\phi = \text{constante}$ .

Pour accorder les données expérimentales, il est nécessaire de prendre en compte les effets de température sur la vitesse de croissance  $G$ . On considère que  $M_\phi$  est une fonction dépend de la température  $M_\phi(T)$ . Selon l'équation (2.53), on sait que  $H$  est une constante, il n'y a que la vitesse de croissance adimensionnelle dépend de la température, donc, l'expression du coefficient cinétique  $M_\phi(T)$  peut s'écrire :

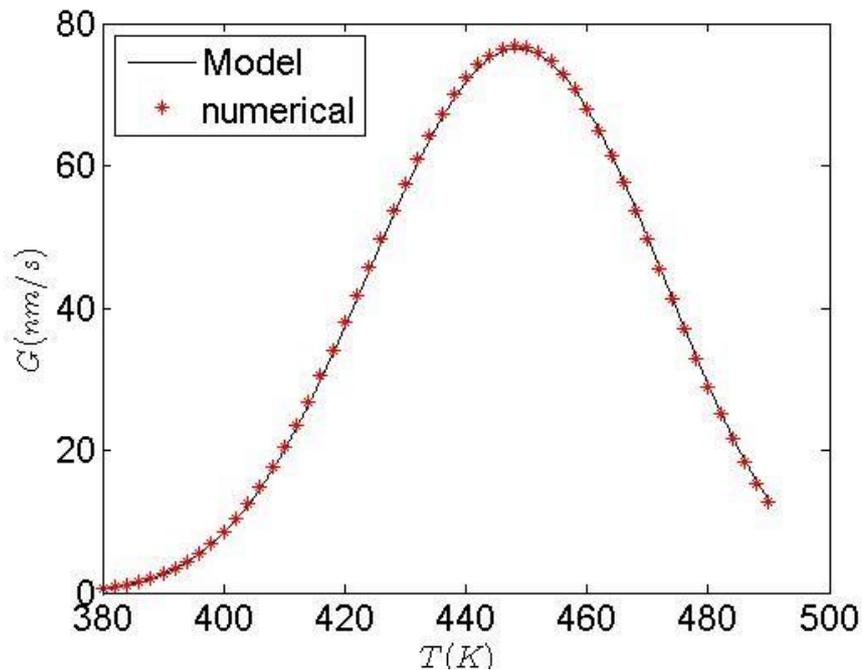
$$M_\phi(T) = \frac{G}{H\tilde{v}(T)} \quad (2.55)$$

Il nous faut écrire une relation pour représenter  $\tilde{v}(T)$  quelle que soit la température. D'après l'équation (2.15), le seul coefficient dépend de la température est  $a_1$ , parce qu'il contient la surfusion. En plus, on a constaté que la vitesse de croissance adimensionnelle  $\tilde{v}(T)$  n'augmente pas linéairement avec ce coefficient  $a_1$ . Les températures qui nous intéressent sont comprises entre 390 K et 510 K parce que la vitesse de croissance presque nulle si la température est en dehors de ce intervalle. L'intervalle de  $a_1$  qui nous intéresse est compris entre 0.3 et 1.3. Nous faisons les simulations avec quelques valeurs de  $a_1$  dans cet intervalle. Puis, on trace ces résultats et on ajuste cette courbe avec l'équation ci-dessous :

$$\tilde{v}(T) = 4.193 + 0.2037e^{1.2997w(T)} - 5.701e^{-1.2997w(T)} \quad (2.56)$$

A l'aide de cette équation et l'équation (1.9), on peut avoir l'expression de  $M_\phi(T)$ . On refait les simulations avec  $M_\phi(T)$  pour chaque température. Les résultats sont illustrés dans la

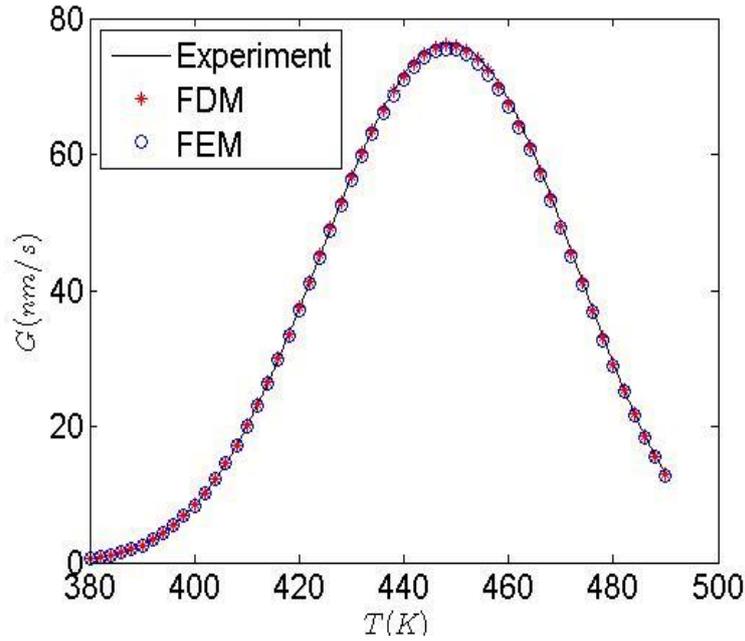
Figure II.14. On peut finalement voir les résultats numériques sont bien en accord avec les données expérimentales.



**Figure II.14:** Confrontation entre les résultats des simulations par champ de phase et les données expérimentales de la vitesse de croissance de sphérolites de PET avec un ajustement de  $M_\phi(T)$  [ANTW 72].

### II.3.3. Comparaison entre différentes méthodes numériques

Dans les sections précédentes, toutes les simulations sont faites par la méthode de différences finies. Afin de comparer les performances des deux méthodes nous avons aussi reproduit la courbe expérimentale précédente par la méthode d'éléments finis en utilisant les valeurs de  $M_\phi(T)$  identifiées lors de la précédente section. Les simulations réalisées par la méthode des éléments finis et de différences finies sont représentées dans la Figure II.15. On peut voir que les résultats par ces deux méthodes numériques sont tous parfaitement en accord les données expérimentales. Il n'a pas d'écart entre les deux méthodes numériques.



**Figure II.15:** Les données expérimentales de la croissance du sphérolite en PET avec nos résultats numériques.

Nous comparons les coûts en temps des deux méthodes numériques. Pour mesurer les coûts en temps, nous adoptons la démarche suivante : nous fixons  $W_\phi$  à une valeur, 1nm, et nous choisissons un pas de temps adimensionnel  $\Delta\tilde{t} = 0.002$ , puis nous mesurons le temps mis par chaque méthode numérique pour une même température. En effectuant la mesure pour des maillages de plus en plus fins, nous pouvons étudier les variations du coût en temps suivant  $\Delta\tilde{x}$ .

Le *Tableau II.2* présente les résultats de ces mesures. Nous constatons que la méthode des éléments finis dépense plus de temps que la méthode de différences finies (environ 1.5 fois). Dans les 2 méthodes, et c'est logique, plus fin est le maillage plus long est le temps de calcul.

Méthode numérique	FDM	FEM
$\Delta\tilde{x} = 0.25$	92.3 s	149.8 s
$\Delta\tilde{x} = 0.4$	37.8 s	60.3 s
$\Delta\tilde{x} = 0.5$	24 s	36.4 s
$\Delta\tilde{x} = 2/3$	12.9 s	22.9 s

**Tableau II.2:** Coût en temps en fonction de  $\Delta\tilde{x}$  pour les différentes méthodes numériques

## II. 4. Conclusion partielle

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une des méthodes pour décrire le mouvement d'interface : la méthode de champ de phase. Cette méthode se base sur l'énergie libre de Gibbs et évite de suivre la position d'interface entre deux phases en introduisant un paramètre d'ordre  $\phi$ . Un des modèles cinétiques du champ de phase, champ non-conservatif, est utilisé pour modéliser la croissance d'un sphérolite. Des simulations numériques ont été réalisées par la méthode des différences finies et la méthode des éléments finis. Dans un premier temps, nous avons fait les simulations pour tester l'influence provenant de l'approximation du champ de phase ( $W_\phi$ ), de la discrétisation en espace et en temps ( $\Delta x$  et  $\Delta t$ ). En comparant avec la solution analytique, nous avons pu mettre en évidence une relation optimale entre l'épaisseur d'interface  $W_\phi$  et le pas d'espace  $\Delta x$ . Dans un second temps, des simulations en fonction de la température ont été réalisées pour simuler la croissance de sphérolite. Dans cette partie, nous avons vérifié la condition du rayon critique et identifié le coefficient cinétique  $M(T)$  par comparaison avec des données expérimentale. Deux méthodes numériques nous donnent quasiment le même résultat. Mais le temps de calcul de la méthode des éléments finis est plus que la méthode des différences finies.

Nous ne considérons que la cristallisation activée par la température. Il est donc essentiel de mettre en place un modèle pour simuler la cristallisation induite par déformation. Donc, l'impact de la mécanique sur le taux de cristallinité va discuter dans le chapitre suivant.

## Chapitre III Simulation de la cristallisation du polymère depuis l'état fondu

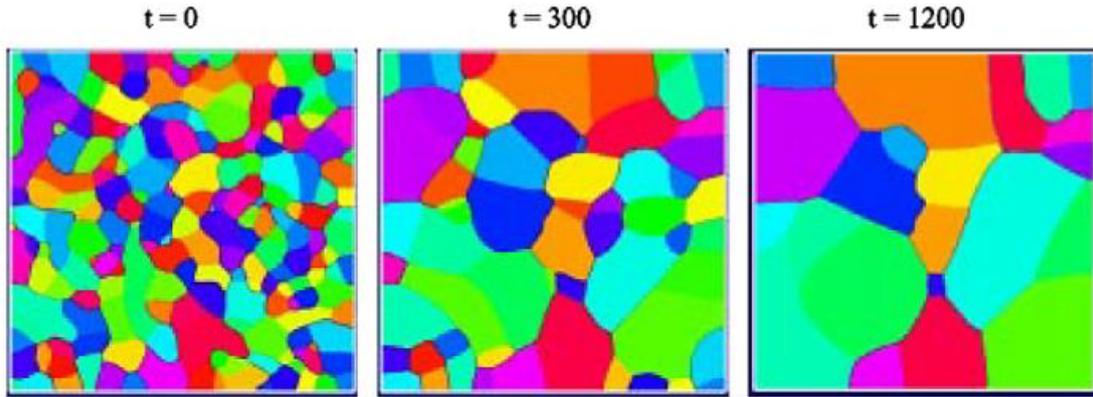
Au chapitre II l'approche champ de phase n'utilise qu'un seul champ, elle ne peut donc modéliser la croissance que d'un seul sphérolite. Or, la cristallisation d'un polymère semi-cristallin depuis le fondu forme un agrégat de plusieurs sphérolites. Il est donc nécessaire d'étendre ce modèle pour simuler la croissance de ce type de microstructure.

Les principales extensions de la théorie champs de phase dans le cas de la croissance de polycristaux sont de deux types :

1. les modèles avec un paramètre d'ordre d'orientation en plus du paramètre d'ordre définissant la nature liquide ou solide de la phase qui ont été utilisés pour la solidification des polycristaux métalliques dans [KOBA 98, 00] ;
2. les modèles qui associent un champ de phase à chaque phase : liquide, grain 1, grain 2, ..., grain i [BOTT 06, STEI 96, 99, GARC 99].

Les modèles qui introduisent un paramètre d'ordre d'orientation ne sont pas adaptés à notre problème. En effet, ils ne sont pas capables de former des frontières entre les sphérolites fixées dans le temps. L'article de Warren [WARR 03] présente quelques résultats de simulations isothermes utilisant le champ d'orientation. D'abord, les grains croissent tous seuls, quand les grains se touchent l'un à l'autre, une frontière va apparaître. Mais au cours du temps, les gros grains absorbent les petits (voir *Figure III.1*). Ceci n'est pas un phénomène observé durant la croissance des sphérolites. Le modèle multi-champs de phase (MCP) ne présente pas cet inconvénient.

Dans la première section, nous allons présenter le modèle MCP introduit par [BOTT 06, STEI 96, 99, GARC 99]. La deuxième section va montrer les résultats de simulations et les comparer qualitativement avec des morphologies observées au microscope optique entre polariseurs croisés. Dans la dernière section, nous allons nous concentrer sur la cinétique globale de cristallisation où le modèle MCP est utilisé pour identifier les coefficients cinétiques du PET à l'aide d'une étude statistique.



**Figure III.1:** Résultats des simulations du champ de phase couplé au champ d'orientation à différents instants [WARR 03]. Le contraste dépend de l'orientation.

### III. 1. Le modèle multi-champs de phase (MCP)

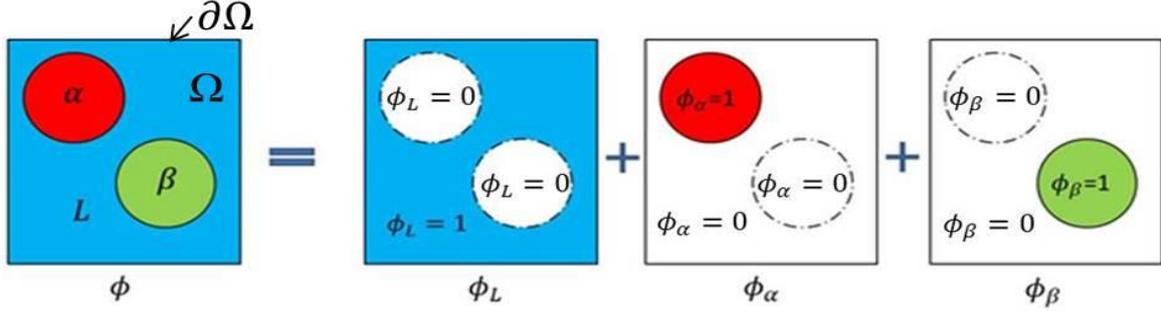
#### III.1.1. Formulation du modèle

Comme le modèle de champ phase classique, le modèle MCP doit être construit de manière à respecter la thermodynamique et à décrire les évolutions de frontières. Dans le modèle MCP, chaque phase est identifiée avec un champ de phase individuel  $\phi_i$  et les transformations entre toutes les paires de phases sont traitées séparément.

Ici, nous nous concentrons sur la croissance des plusieurs sphérolites de PET pur. Les différents sphérolites possèdent la même composition chimique et la même nano-structure à l'échelle lamellaire. Ce modèle a été introduit par Steinbach [STEI 96]. Les différents sphérolites  $f$ . Nous supposons que tous les paramètres d'ordres  $\phi_i$  varient entre 0 et 1. Dans le champ de phase  $i$ , si le point  $(x, y)$  est situé dans le sphérolite  $i$ , nous avons  $\phi_i(x, y) = 1$  et  $\phi_j(x, y) = 0$  pour  $j \neq i$ . Il est intéressant de noter que les seules zones où deux ou plusieurs champs sont différents de zéro sont les interfaces et les points triples. Le fait que les champs  $\phi_i$  représentent la fraction volumique locale de la phase  $i$  impose la condition suivante :

$$\sum_{i=1}^N \phi_i(\underline{x}, t) = 1 \quad (3.1)$$

Prenons l'exemple d'une zone où il y a deux sphérolites, notés  $\alpha, \beta$ , au milieu d'un fondu de polymère, noté  $L$ . La Figure III.2 présente une microstructure type ainsi que les différents de champs  $\phi_L, \phi_\alpha, \phi_\beta$ .



**Figure III.2:** Représentation schématique du modèle des champs des multi-phases.

Comme le modèle de champ de phase standard que nous avons présenté dans le chapitre II, le modèle MCP est aussi basé sur l'énergie libre  $\mathcal{G}$  qui contient deux parties : l'énergie surfacique  $\mathcal{G}^{surf}$  et l'énergie volumique  $\mathcal{G}^{bulk}$ . Mais dans le modèle MCP, l'énergie surfacique entre les phases  $i$  et  $k$  peut exprimer en fonction de  $\phi_i, \phi_k, \nabla\phi_i$  et  $\nabla\phi_k$  [JANS 07] :

$$\mathcal{G}^{surf} = \frac{1}{2} \sum_{k(k \neq i)}^n \mathcal{G}_{ik}^{surf}(\phi, T) = \sum_{k > i}^n \mathcal{G}_{ik}^{surf}(\phi, T) \quad (3.2)$$

$$\mathcal{G}_{ik}^{surf}(\phi, T) \cong \frac{\sigma_{fik}}{\lambda_q} \int_{\Omega} \left( \frac{W_{\phi}}{2} |\phi_k \nabla\phi_i - \phi_i \nabla\phi_k|^2 + \frac{q(\phi_i, \phi_k)}{W_{\phi}} \right) d\Omega$$

où  $\sigma_{fik}$  est l'énergie interfaciale entre le sphérolite  $i$  et  $k$ ;  $W_{\phi}$  est une longueur interne qui contrôle la largeur de l'interface diffuse introduite par l'approximation champs de phase. Nous prendrons la même valeur pour toutes les frontières entre les deux sphérolites dans la suite.  $\lambda_q = \int \sqrt{2q(u, 1-u)} du$  et  $q(\phi_i, \phi_k)$  est aussi une fonction « double puits » définie par :

$$q(\phi_i, \phi_k) = 8\phi_i^2 \phi_k^2 \quad (3.3)$$

L'énergie libre volumique entre les phases  $i$  et  $k$  peut écrire :

$$\mathcal{G}_{ik}^{bulk}(\phi_i, \phi_k) = \int_{\Omega} -\frac{1}{4a_{ik}} \left[ m_{ik} \left( \frac{1}{3} \phi_i^3 + \phi_i^2 \phi_k - \frac{1}{3} \phi_k^3 - \phi_k^2 \phi_i \right) \right] d\Omega \quad (3.4)$$

où  $a_{ik}$  et  $m_{ik}$  sont les deux paramètres qui sont définis par les relations suivantes :

$$a_{ik} = \frac{W_{\phi} \lambda_q}{32\sigma_{fik}} \quad (3.5)$$

$$m_{ik} = \frac{6a_{ik}\Delta h_{ik}(T_{ik} - T)}{T_{ik}}$$

$\Delta h_{ik}$  est l'enthalpie de fusion pendant les transitions de phases.  $T_{ik}$  est la température d'équilibre pour la changement de phase. Les expressions de  $\mathcal{G}_{ik}^{bulk}(\phi_i, \phi_k)$  et de  $q(\phi_i, \phi_k)$  peuvent assurer que l'énergie est minimale dans les phases  $\phi_i$  et  $\phi_k$ .

En général, nous devons prendre en compte tous les changements de phases qui contribuent à l'évolution du champ de phase  $\phi_i$ . Comme le champ de phase standard, l'équation d'évolution établit selon la théorie de Ginzburg-Landau est :

$$W_\phi \frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \sum_{k(k \neq i)}^n -M_{\phi_{ik}} \frac{\delta \mathcal{G}_{ik}}{\delta \phi_i(\underline{x}, t)} \quad (3.6)$$

$M_{\phi_{ik}}$  est le coefficient cinétique entre la phase i et k. En utilisant la contrainte (3.1), on a :

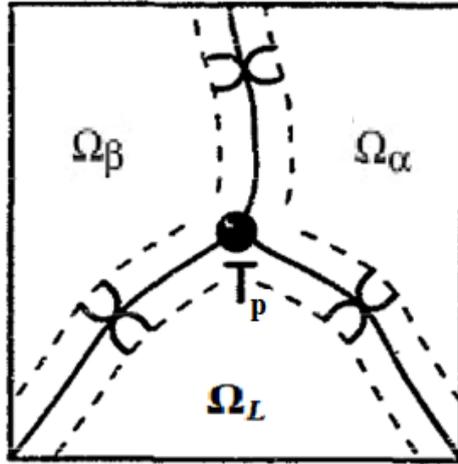
$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \phi_j} = -1 - \sum_{k(k \neq i, j)}^n \frac{\partial \phi_k}{\partial \phi_j}, \quad i \neq j \quad (3.7)$$

où  $\partial \phi_k / \partial \phi_j$  dépend de la coexistence d'au moins trois phases aux points triples ( $T_p$  sur la *Figure III.3*). En fait, selon l'hypothèse physique, le point triple entre les trois phases différentes est déterminé par le mouvement de la ligne d'interface entre 2 phases. De plus, il ne possède pas de mouvement dynamique important. Donc, nous négligeons le terme  $\partial \phi_k / \partial \phi_j$ , l'équation (3.7) devient :

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \phi_j} = -1, \quad i \neq j \quad (3.8)$$

Il en découle que :

$$\frac{\partial(\partial_{\underline{x}} \phi_i)}{\partial(\partial_{\underline{x}} \phi_j)} = -1 \quad i \neq j \quad (3.9)$$



**Figure III.3:** Représentation schématique du point triple ( $T_p$ ) entre trois phases différentes ( $\Omega_L, \Omega_\alpha, \Omega_\beta$ ).

En développant l'équation (3.6) et en y introduisant les équations (3.8) et (3.9), l'évolution du champ de phase se met sous la forme suivante (voir Annexe pour le détail) :

$$\partial_t \phi_i = \sum_{k(k \neq i)}^n \frac{1}{\tau_{ik}} \left[ W_\phi^2 (\phi_k \Delta \phi_i - \phi_i \Delta \phi_k) - \frac{\phi_i \phi_k}{2} (\phi_k - \phi_i - 2m_{ik}) \right] \quad (3.10)$$

où  $\tau_{ik} = W_\phi a_{ik} / M_{\phi_{ik}}$ .  $M_{\phi_{ik}}$  est un coefficient cinétique positif qui contrôle la mobilité du champ de phase. L'équation (3.10) définit un système de  $n$  équations aux dérivées partielles, mais nous pouvons le réduire à  $(n-1)$  équations indépendantes en prenant en compte la contrainte (3.1). Finalement, nous considérons que le champ de phase représentant la phase liquide est donné par :

$$\phi_L = 1 - \sum_{i(i \neq L)}^{n-1} \phi_i \quad (3.11)$$

Si  $n=2$ , nous pouvons retrouver l'équation (2.29) avec  $\phi_k = 1 - \phi_i$  et  $\nabla \phi_k = -\nabla \phi_i$ .

### III.1.2. Implémentation numérique

Nous rappelons la formulation forte du problème MCP sur le domaine  $\Omega$  (Figure III.2):

Equation d'évolution :

$$\partial_t \phi_i = \sum_{k(k \neq i)}^n \frac{1}{\tau_{ik}} \left[ W_{\phi}^2 (\phi_k \Delta \phi_i - \phi_i \Delta \phi_k) - \frac{\phi_i \phi_k}{2} (\phi_k - \phi_i - 2m_{ik}) \right] \quad \forall \underline{x} \in \Omega$$

$$\forall i = 1, \dots, n-1$$

Contrainte :

$$\phi_L = 1 - \sum_{i(i \neq L)}^{n-1} \phi_i \quad \forall \underline{x} \in \Omega$$

Conditions aux limites :

$$\nabla \phi_i \cdot \underline{n} = 0 \quad \forall \underline{x} \in \partial \Omega$$

La méthode des éléments finis est utilisée pour la simulation de la croissance et de la jonction des sphérolites. Pour obtenir la formulation faible, nous multiplions l'équation (3.10) par une fonction test  $\phi_i^*$  qui s'annule sur  $\partial \Omega$  et nous intégrons sur le volume  $\Omega$ . On obtient alors :

$$\int_{\Omega} \phi_i^* \partial_t \phi_i d\Omega = \sum_{k(k \neq i)}^n \frac{1}{\tau_{ik}} \left[ W_{\phi_{ik}}^2 (\mathcal{L}_{ik}) - \mathcal{N}_{ik} \right] \quad (3.12)$$

$$\text{Où } \mathcal{L}_{ik} = \int_{\Omega} \phi_i^* (\phi_k \Delta \phi_i - \phi_i \Delta \phi_k) d\Omega \quad \text{et} \quad \mathcal{N}_{ik} = \int_{\Omega} \phi_i^* \left[ \frac{\phi_i \phi_k}{2} (\phi_k - \phi_i - 2m_{ik}) \right] d\Omega.$$

Puis, en réalisant une intégration par parties de  $\mathcal{L}_{ik}$ , on obtient :

$$\mathcal{L}_{ik} = - \int_{\Omega} \nabla \phi_i^* (\phi_k \nabla \phi_i - \phi_i \nabla \phi_k) d\Omega \quad (3.13)$$

On discrétise par la méthode des éléments finis :

$$\mathcal{L}_{ik}^e = - \int_{\Omega_e} \{\phi_i^*\}^T [B_e]^T (\phi_k^e(\underline{x}) [B_e] \{\phi_i^e\} - \phi_i^e(\underline{x}) [B_e] \{\phi_k^e\}) d\Omega_e \quad (3.14)$$

$\phi_i^e(\underline{x})$  et  $\phi_k^e(\underline{x})$  sont les valeurs dans les éléments,  $\{\phi_i^e\}$  et  $\{\phi_k^e\}$  sont les vecteurs des valeurs nodales. Pour nos simulations, nous utilisons un schéma temporel d'Euler explicite pour la discrétisation en temps. La discrétisation temporelle de l'équation (3.12) s'écrit sous la forme matricielle suivante :

$$[M] \{\phi_i^{t+\Delta t}\} = [M] \{\phi_i^t\} + \sum_{k(k \neq i)}^n \frac{1}{\tau_{ik}} \left[ W_{\phi_{ik}}^2 ([K_k] \{\phi_i^t\} - [K_i] \{\phi_k^t\}) - [M] \{F_{ik}^t\} \right] \quad (3.15)$$

où

$$\begin{aligned}
[M] &= \sum_{e=1}^{n_e} \int_{\Omega_e} [L_e]^T [N_e]^T [N_e] [L_e] d\Omega_e \\
[K_i(\phi_i^t)] &= \sum_{e=1}^{n_e} \int_{\Omega_e} \phi_i^{e^t}(\underline{x}) [L_e]^T [B_e]^T [B_e] [L_e] d\Omega_e \\
[K_k(\phi_k^t)] &= \sum_{e=1}^{n_e} \int_{\Omega_e} \phi_k^{e^t}(\underline{x}) [L_e]^T [B_e]^T [B_e] [L_e] d\Omega_e \\
\{F_{ik}^t\} &= \left\{ \frac{\phi_i^t \phi_k^t}{2} (\phi_k^t - \phi_i^t - 2m_{ik}) \right\}
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Nous utilisons l'approximation de quadrature de Gauss pour calculer les intégrales dans l'équation (3.16). Par exemple, pour calculer l'intégrale de  $F^*(\underline{x})$  sur le domaine  $\Omega$  nous pouvons faire l'approximation comme suit :

$$\int_{\Omega} F^*(\underline{x}) d\Omega = \det(J_T) \sum_{i=1}^{N_g} w_i F^*(x_i, y_i) \tag{3.17}$$

où  $J_F$  est la matrice Jacobienne,  $w_i$  est le poids du point de Gauss (i) et  $x_i, y_i$  sont les coordonnées du point de Gauss (i). Dans notre étude, nous utilisons 3 points de Gauss pour l'élément triangulaire à trois nœuds.

Pour prendre en compte la contrainte (3.1), on pourrait utiliser un multiplicateur de Lagrange. Dans cette étude, nous appliquons directement cette contrainte en l'introduisant dans l'équation (3.10) pour éliminer un des champs et ainsi réduire le nombre d'équations.

### Algorithme pour définir le champ du germe

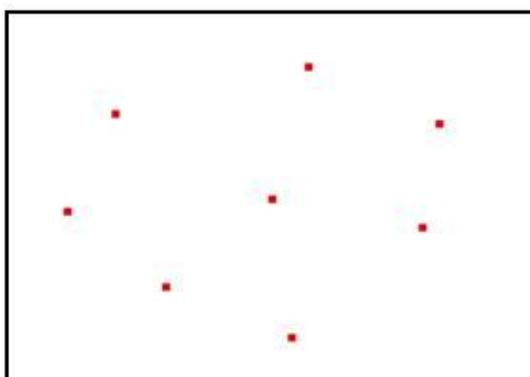
Lors de la croissance des sphérolites, la morphologie finale est proche d'un diagramme de Voronoï. Si on ne met pas les phases différentes, au moment où les deux sphérolites se rencontrent, il y a coalescence. A la fin, toute la phase cristalline va remplir l'ensemble de volume. Il faut donc s'assurer que deux germes voisins ne vont pas avoir le même champ de phase et pour cela il nous faut gérer le nombre de phases minimal. En effet, le nombre de phases a un effet sur le temps de calcul. Vu que notre modèle multi-phase est non-linéaire, le temps de calcul (le temps CPU) croit fortement avec le nombre de champs de phase (voir le *Tableau III.1*). Pour résoudre cette difficulté en diminuant le nombre de champs de phase,

nous utilisons un même champ pour plusieurs germes qui ne se touchent jamais. Ainsi plusieurs germes seront modélisés avec le même champ de phase sans risquer la coalescence.

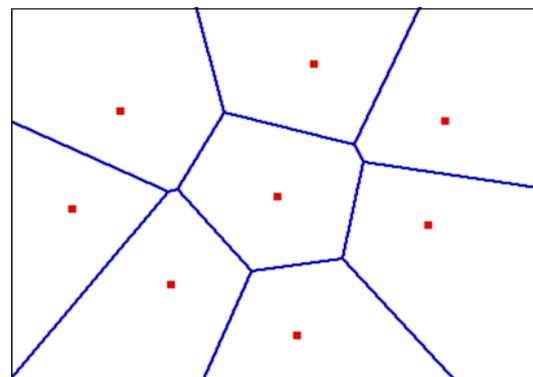
Le nombre de champs de phase	Le temps de calcul (h)
1	3.8
3	11.5
8	39.8

**Tableau III.1** : Le temps de calcul pour différents nombres de champs de phase.

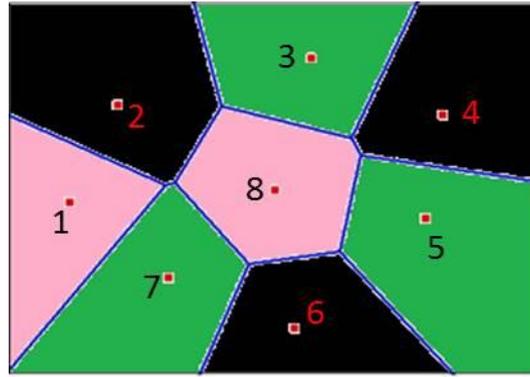
Pour déterminer le nombre minimal de champs, on a créé un diagramme de Voronoï qui est assez proche de la morphologie finale de la microstructure. On va s'appuyer sur ce diagramme pour identifier les potentiels voisins pour éviter la coalescence. A partir d'un placement aléatoire d'un certain nombre de germes dans la zone d'étude (8 germes dans le cas du *Figure III.4 (a)*), il est possible de construire le diagramme de Voronoï associé à ces nœuds. Un diagramme de Voronoï est un découpage du plan en cellules à partir d'un ensemble discret de points appelés « germes » dans notre cas. Le contour polygonal obtenu en prenant toutes les médiatrices des segments reliant un nœud donné avec ses voisins une cellule de Voronoï associé à ce nœud. L'ensemble des cellules constitue le diagramme de Voronoï. Il permet de visualiser les voisins (*Figure III.4 (b)*). Nous considérons que deux cellules de Voronoï qui se touchent ne peuvent pas avoir le même champ de phase. L'algorithme consiste à prendre une cellule, en affectant la phase par exemple 1, ensuite, distribuer autour de cette cellule les phases différentes. Par exemple, sur la *Figure III.4 (c)*, nous séparons huit germes en 3 champs de phase (chaque couleur représente un champ de phase différent).



(a)



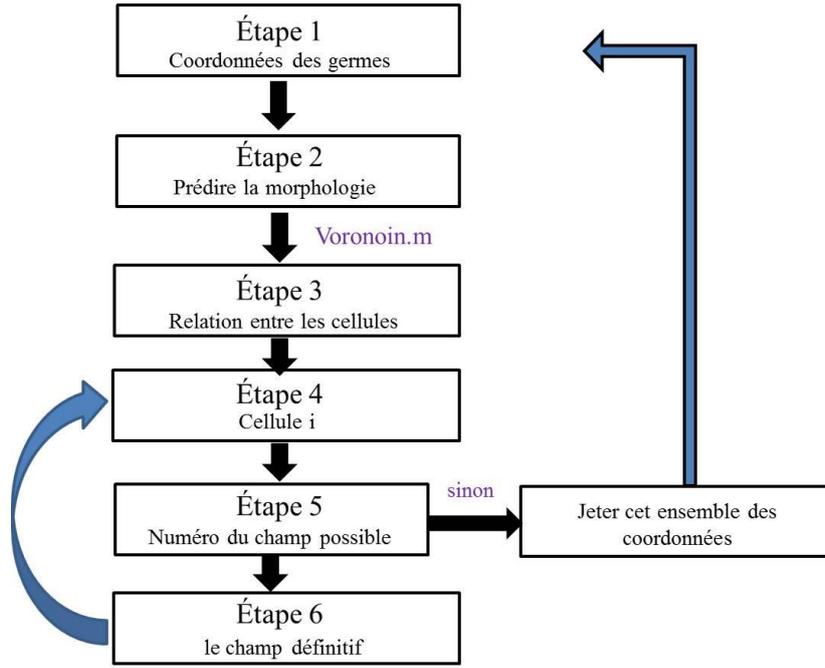
(b)



(c)

**Figure III.4:** Diagramme de Voronoï : (a) l'ensemble discret de germes dans un plan. (b) les cellules de Voronoï découpent le plan à partir d'un ensemble discret de points. (c) associations de chaque germe à un champ de phase en assurant que deux voisins n'ont pas le même (les numéros 2, 4 et 6 représentent des germes différents qui ont le même champ de phase) chaque couleur représente un champ de phase différent).

Pour réaliser la simulation de la morphologie finale (voir les étapes de l'algorithme dans la *Figure III.5*) et minimiser le nombre de champs de phase, nous tirons les coordonnées des germes aléatoirement (étape 1). A l'aide du diagramme de Voronoï, nous avons une image approximative de la morphologie finale de manière à s'assurer que les voisins ne se touchent pas (étape 2). Grâce à une fonction de Matlab « Voronoin.m », nous obtenons les voisins de chaque germe (étape 3). Ensuite, nous associons à chaque germe un champ de phase. Pour chaque germe, nous devons déterminer le champ possible (étapes 4 - 6) : Nous faisons une boucle sur les différents germes. A partir du germe N°1 dans la *Figure III.4 (c)*, on le met la phase N°1. Ses voisins ont le plus petit numéro de champ qui n'est pas commun avec 1. Par exemple, on met la phase 2 pour le voisin germe 2. Le germe 7 est en contact avec les germes 1 et 2 : il a la phase 3. Le germe 8 est en phase 1 à nouveau, parce qu'il est en contact avec le germe 2 et le germe 7. On peut mettre la phase 3 pour le germe 3 qui est voisin des germes 2 et 8. De proche en proche, on remplit toutes les cellules en choisissant toujours le numéro minimum pour affecter dans les cellules qui ont déjà des voisins connus. Pour limiter le temps de calcul, nous ne souhaitons pas à dépasser 4 champs de phase. Si l'algorithme nous oblige à créer un 5<sup>ième</sup> champ, nous ignorons ce cas et on fait un nouveau tirage aléatoire des positions des germes.



**Figure III.5:** Algorithme pour associer à chaque germe un champ de phase en assurant qu'il que deux sphérolites qui se touchent n'auront pas le même champ.

## III. 2. Simulation numérique du processus de cristallisation depuis le fondu

### III.2.1. Simulation préliminaire

Dans la section précédente, nous avons présenté le modèle MCP. Dans cette section, nous traitons un cas avec 2 sphérolites. Nous supposons que tous les paramètres des deux phases sont identiques. Sous cette hypothèse, l'équation (3.10) se simplifie et s'écrit sous la forme adimensionnelle suivante :

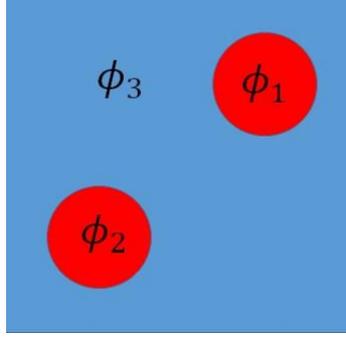
$$\partial_{\tilde{t}}\phi_i = \sum_{k(k \neq i)}^n \left[ (\phi_k \tilde{\Delta}\phi_i - \phi_i \tilde{\Delta}\phi_k) - \frac{\phi_i \phi_k}{2} (\phi_k - \phi_i - 2m_{ik}) \right] \quad (3.18)$$

où  $\tilde{t} = t/\tau_{ik}$  et  $\tilde{x} = x/W_\phi$ .

Nous supposons qu'il y a deux sphérolites initialement dans la boîte (voir *Figure III.6*).  $\phi_1$  et  $\phi_2$  représentent les champs de phases des deux sphérolites,  $\phi_3$  représente la phase liquide. Nous supposons que  $\Delta h_{12}$  et  $T_{12}$  sont nuls car la différence d'énergie libre et de température d'échange est la même pour chaque sphérolite. On en déduit donc une nouvelle expression de l'équation (3.17) :

$$\partial_{\tilde{t}}\phi_i = \sum_{k(k \neq i)}^n \left[ (\phi_k \tilde{\Delta}\phi_i - \phi_i \tilde{\Delta}\phi_k) - \frac{\phi_i \phi_k}{2} (\phi_k - \phi_i - 2\delta_{ik}m) \right] \quad (3.19)$$

où  $\delta_{ik} = 1$  lorsque  $i = 1$  ou  $2$ ,  $k = 3$  et  $i = 3$ ,  $k = 1$  ou  $2$  et  $0$  sinon.



**Figure III.6:** Représentation schématique de la simulation des deux sphérolites.

De plus la condition (3.1) impose que  $\phi_3 = 1 - \phi_1 - \phi_2$ , ce qui permet de réduire le système (3.18) à deux équations :

$$\begin{aligned} \partial_{\tilde{t}}\phi_1 &= \tilde{\Delta}\phi_1 - F_{11} - F_{12} \\ \partial_{\tilde{t}}\phi_2 &= \tilde{\Delta}\phi_2 - F_{21} - F_{22} \end{aligned} \quad (3.20)$$

où

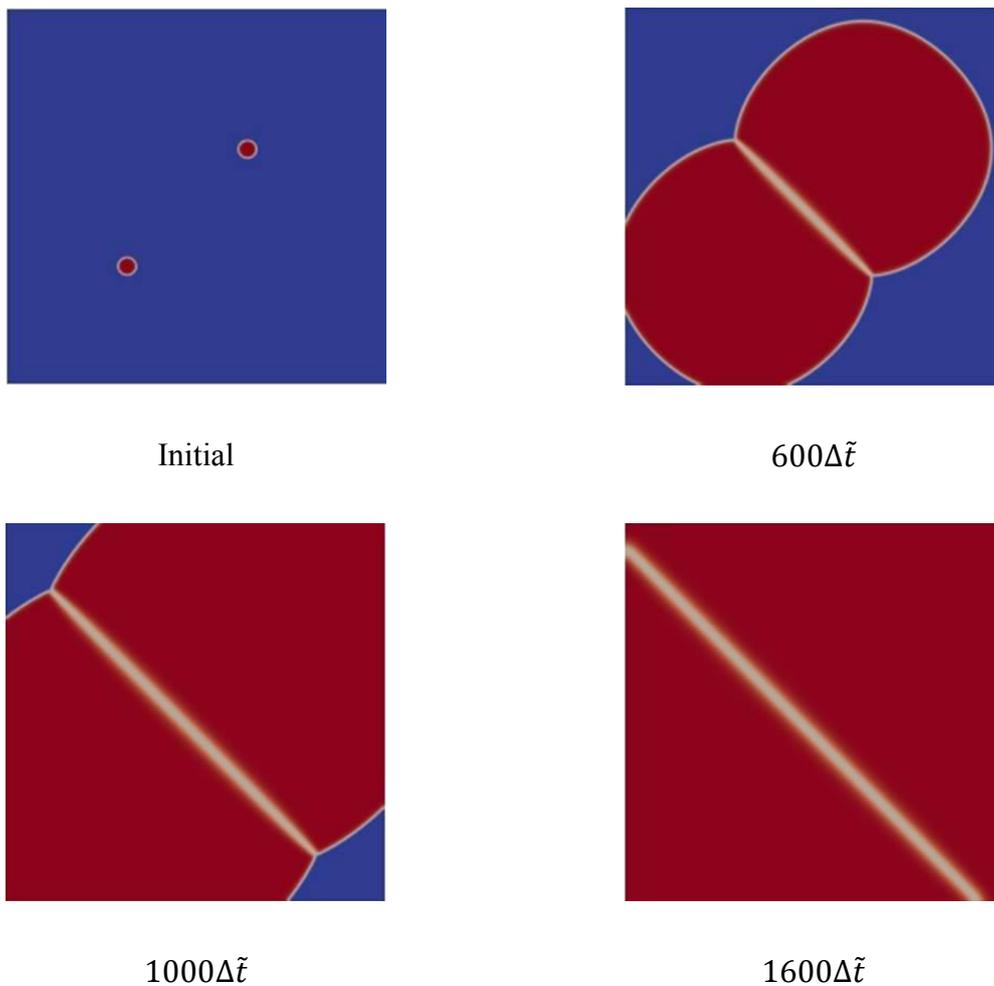
$$\begin{aligned} F_{11} &= -F_{21} = \frac{\phi_1 \phi_2}{2} (\phi_2 - \phi_1) \\ F_{12} &= \frac{\phi_1 (1 - \phi_1 - \phi_2)}{2} (1 - \phi_2 - 2\phi_1 - 2m) \\ F_{22} &= \frac{\phi_2 (1 - \phi_1 - \phi_2)}{2} (1 - \phi_1 - 2\phi_2 - 2m) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Notre boîte de simulation a une taille de  $400 \times 400$ , la discrétisation est réalisée par la méthode des éléments finis avec des éléments triangulaires à trois nœuds. Pour assurer la stabilité du schéma temporel explicite et pour minimiser les erreurs d'approximation du champ de phase, nous choisissons un pas d'espace  $\Delta\tilde{x} = 0.5$  et un pas de temps  $\Delta\tilde{t} = 0.01$ . Les autres paramètres sont donnés dans le *Tableau II.1*. La température initiale est de 440 K. Les positions initiales des deux sphérolites sont fixées, le champ initial est donné par :

$$\phi_i(t = 0) = 0.5 - 0.5 \tanh \left( 2 \left( \sqrt{(\tilde{x} - \tilde{x}_i^{ini})^2 + (\tilde{y} - \tilde{y}_i^{ini})^2} - \tilde{r}_i^{ini} \right) \right) \quad (3.22)$$

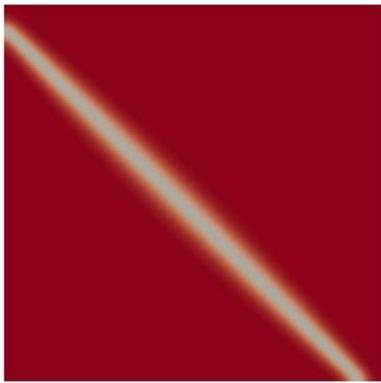
où  $\tilde{x}_i^{ini}$ ,  $\tilde{y}_i^{ini}$  et  $\tilde{r}_i^{ini}$  sont les positions initiales et le rayon initial du sphérolite, respectivement. Les 2 germes ont la même taille initiale  $\tilde{r}_i^{ini} = 2$ . On rappelle que les conditions aux limites imposent que les flux sur les bords soient nuls.

Les résultats d'une simulation caractéristique sont représentés sur la *Figure III.7*. Au temps initial, nous avons placé aléatoirement deux germes, puis ils croissent uniformément au cours du temps. Le bleu représente la phase fondue et le rouge représente la phase semi-cristalline. Quand les 2 sphérolites se touchent, il y a apparition d'une interface. L'interface ne bouge pas et les sphérolites continuent de grandir. L'interface entre deux sphérolites est clairement identifiée sur cette simulation.

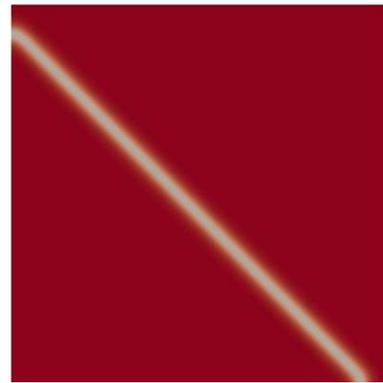


**Figure III.7:** Evolution des deux sphérolites réalisées par la méthode d'éléments finis

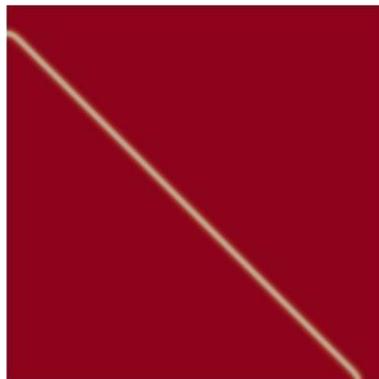
Nous étudions ici l'influence des paramètres sur l'épaisseur de l'interface. Il y a deux paramètres qui influent sur l'épaisseur d'interface : l'énergie surfacique  $\sigma_f$  et longueur interne  $W_\phi$ . Dans le chapitre 2, nous avons déjà discuté de l'influence de  $W_\phi$ . Ce paramètre de la modélisation par la méthode du champ de phase est lié à l'épaisseur d'interface qui diminue lorsque  $W_\phi$  décroît. Pour tester la sensibilité de l'énergie surfacique sur l'épaisseur de l'interface, nous la faisons varier dans nos simulations. Nous prenons la valeur de  $\sigma_f$  du *Tableau II.1* comme référence ( $\sigma_{f_{ref}}$ ).



$$\sigma_f = 10\sigma_{f_{ref}}$$



$$\sigma_f = \sigma_{f_{ref}}$$



$$\sigma_f = 0.1\sigma_{f_{ref}}$$

**Figure III.8:** Influence de l'énergie de surface d'interface  $\sigma_f$  sur l'épaisseur d'interface.

La *Figure III.8* nous montre le résultat final de l'évolution de deux sphérolites. Nous voyons que plus l'énergie surfacique est faible plus l'épaisseur d'interface est mince. D'après les résultats expérimentaux de la littérature [FRIE 83, NISH 93], nous savons que l'épaisseur d'interface (quelques dizaines nanomètres) est très petite devant la taille des sphérolites. Dans les simulations qui suivent, nous utiliserons une valeur faible d'énergie surfacique entre les

sphérolites pour avoir une interface mince. Par ailleurs, nous constatons que le temps de calcul est plus long lorsque l'énergie surfacique est grande car le temps caractéristique  $\tau$  est en proportion inverse de l'énergie surfacique  $\sigma_f$ . En conséquence, dans notre système adimensionné, nous avons besoin de plus de pas de temps pour une même valeur du pas de temps afin pour arriver le même instant.

### III.2.2. L'évolution de la cristallisation isotherme

Sur la gauche de la *Figure III.9*, nous observons l'évolution microstructural isotherme du poly(oxyde d'éthylène) (PEO) [YOUT 01], observés par microscopie optique en lumière polarisée. Nous reproduisons dans cette section, cette évolution en utilisant le modèle des champs des multi-phases et en introduisant les germes aux mêmes instants que dans la vidéo.

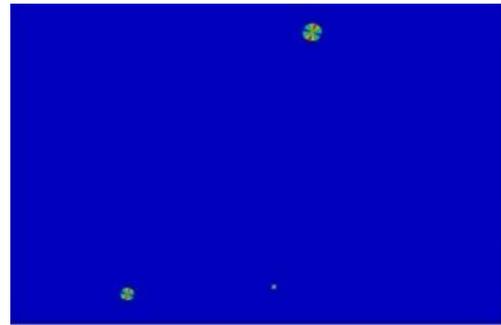
Les paramètres sont identiques pour tous les champs de phases. En effet, il n'existe que deux états, liquide et semi-cristallin dans notre problème. En conséquence, plusieurs paramètres qui concernent les changements de phases sont constants. Par exemple,  $T_{ik}$  égale à la température de fusion  $T_m$  quand  $i, k$  représentent les phases différentes, sinon elle égale à zéro. Nous supposons que le coefficient cinétique  $M_{\phi_{ik}}$  ne dépend que la température, donc, nous éliminons les indices comme sur le paramètre  $M_{\phi}$ . Le seul paramètre qui varie au cours du changement d'indice est l'énergie surfacique  $\sigma_{f_{ik}}$ . Dans la suite, on note que  $\sigma_{f_{ls}}$  représente l'énergie surfacique entre la phase solide et la phase liquide,  $\sigma_{f_{ss}}$  représente l'énergie surfacique entre les phases solides. Nous supposons que  $\sigma_{f_{ls}} = c_{ss}\sigma_{f_{ss}}$ . L'équation (3.10) devient :

$$\partial_{\tilde{t}}\phi_i = \sum_{k(k \neq i)}^n \frac{1}{c_{ik}} \left[ (\phi_k \tilde{\Delta}\phi_i - \phi_i \tilde{\Delta}\phi_k) - \frac{\phi_i \phi_k}{2} (\phi_k - \phi_i) \right] + \delta_{ik} m_{ik} \quad \forall i < n \quad (3.23)$$

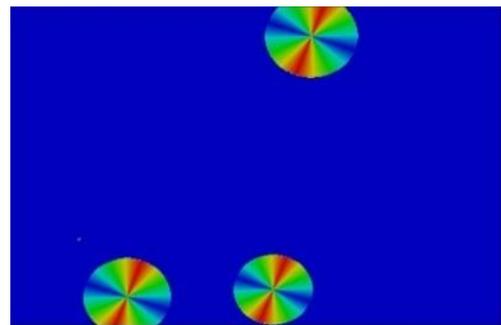
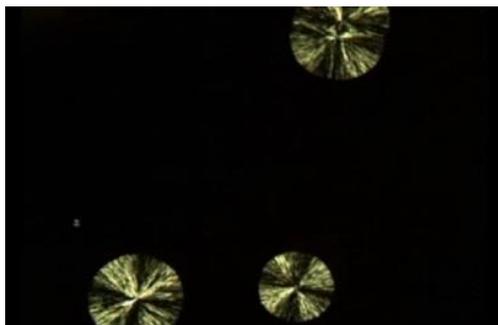
où  $c_{ik} = 1$  quand  $i, k$  représentent les états de phases différents,  $c_{ik} = c_{ss}$  quand  $i, k$  représentent les mêmes états de phases. Ici, nous supposons que l'énergie surfacique entre la phase amorphe et la phase semi-cristalline est dix fois plus grande que celle entre les deux sphérolites ( $c_{ss} = 10$ ). Notre maillage a une taille de  $600 \times 900$ , nous gardons les mêmes conditions aux limites que sur les simulations avec deux sphérolites, ainsi que le même pas d'espace  $\Delta\tilde{x} = 0.5$  et le même pas de temps  $\Delta\tilde{t} = 0.01$ . La température initiale est de 410 K, comme sur le premier cliché expérimental, nous introduisons 3 germes

dans la boîte avec des tailles initiales,  $\tilde{r}_{ini} = 3, 5, 7$  respectivement. Les deux autres germes vont apparaître avec les tailles  $\tilde{r}_{ini} = 1$  au fur et à mesure au cours de la cristallisation. Toutes les positions des germes sont identiques à celles de l'expérience.

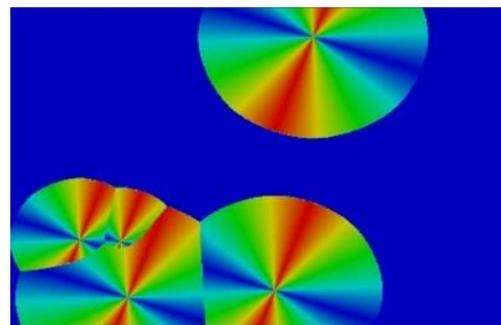
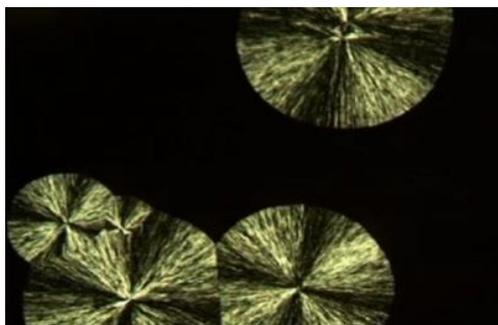
Nous voyons sur la *Figure III.9* que notre simulation reproduit fidèlement la croissance des sphérolites. A la fin, on observe des jonctions ayant la même géométrie.



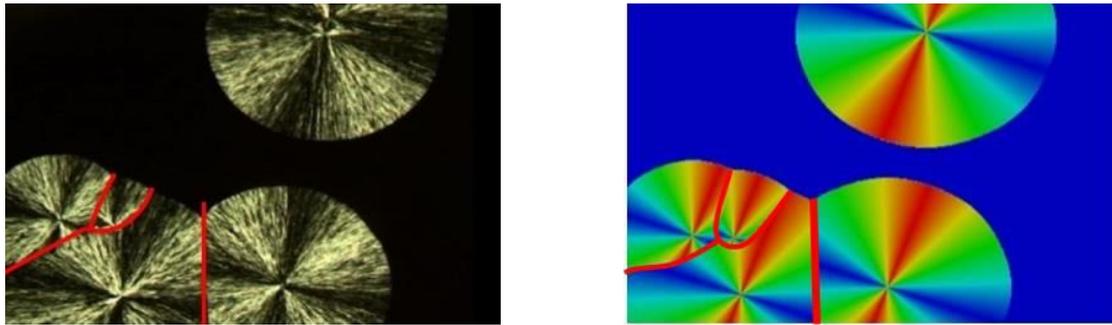
$t = 0$



$t = 2\tau$



$t = 7\tau$



$$t = 8\tau$$

**Figure III.9:** Evolution isotherme de la microstructure sphérolitique: à gauche, clichés observés par microscope optique en lumière polarisée [YOUT 01]. À droite, la simulation numérique du processus de cristallisation par MCP. Les germes initiaux sont introduits dans la simulation aux mêmes endroits et aux mêmes instants que dans l'expérience. A  $t=8\tau$ , les lignes rouges caractérisent les jonctions entre sphérolites

### III. 3. Etude de la cinétique macroscopique de cristallisation

#### III.3.1. Rappel du modèle

Nous avons identifié le coefficient cinétique  $M_\phi(T)$  à partir des données expérimentales (cf. II.3.2). A l'aide de cette identification, nous pouvons décrire la cinétique de cristallisation au niveau de sphérolitique (mésoscopique). Les taux de cristallinité suivent au cours du temps des courbes de forme en « S ». La vitesse d'évolution est faible au début et à la fin de transformation, mais passent par un maximum dans une période intermédiaire. La faible vitesse du début de la transformation peut être attribuée au temps nécessaire pour qu'un nombre significatif de germes apparaissent avant que la croissance ne commence réellement. Lorsque la transformation s'approche de l'état final, la quantité de matière non-transformée est faible et les germes existants commencent à se toucher et forment une frontière où la croissance s'arrête. Par ailleurs, la vitesse de cristallisation est plus rapide pour les températures éloignées de la température de fusion et de la température de transition vitreuse qu'à celles proches de ces deux températures. Pour prédire la cinétique à l'échelle macroscopique, nous devons identifier le paramètre cinétique  $K(T)$  dans du modèle d'Avrami (cf. I.2.3).

Le modèle d'Avrami décrit les transformations de phase (ou changement d'état) dans les solides, à température constante. L'équation donnant le taux global de cristallisation normalisé  $\chi(t)$  au cours du temps à la température  $T$  est :

$$\chi(t) = 1 - \exp(-K(T)t^n) \quad (3.24)$$

où le taux global de cristallisation normalisé  $\chi(t) = \frac{\chi_a(t)}{\chi_\infty(T)}$ , avec  $\chi_a(t)$  le taux de cristallinité à l'instant  $t$  et  $\chi_\infty(T)$  le taux de cristallinité maximale à la température  $T$ .  $K(T)$  est la constante d'Avrami qui dépend de la température et  $n$  est l'exposant d'Avrami qui dépend du type de germination et de la dimension du système considéré (voir *Tableau I.2*).

La cinétique globale de cristallisation dépend à la fois des phénomènes de germination et de croissance. L'équation (1.18) nous montre aussi la cinétique globale de cristallisation contrôlée par la densité des germes et la vitesse de croissance. L'équation (1.21) peut s'écrire dans notre cas (2D) :

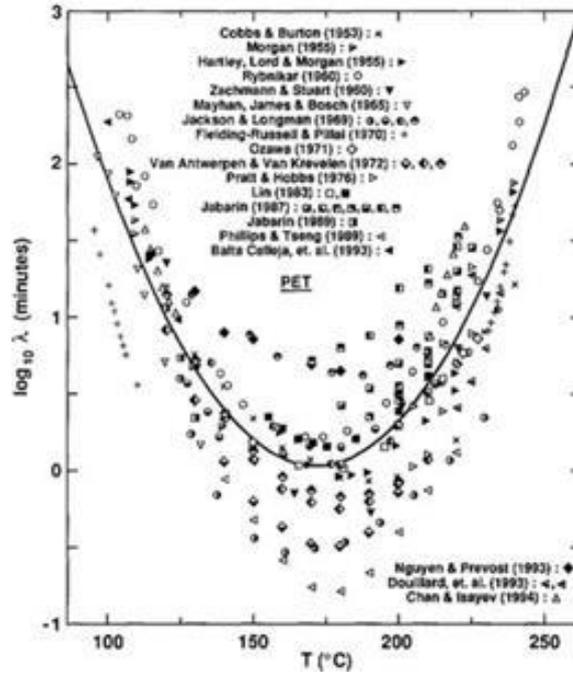
$$K(T) = \pi N_0(T)G(T)^2 \quad (3.25)$$

où  $N_0(T)$  est le nombre de germes par unité d'aire activés initialement à la température  $T$ ,  $G(T)$  est la vitesse de croissance (voir l'équation (1.10)) à la température  $T$ . Nous pouvons ainsi trouver  $N_0(T)$  en introduisant les données expérimentales sur la constante d'Avrami  $K(T)$  et sur la vitesse de croissance  $G(T)$ .

$$N_0(T) = \frac{K(T)}{\pi G(T)^2} \quad (3.26)$$

L'article de Hieber [HIEB 95] donne une série des données expérimentales. Les vitesses de cristallisation sont très sensibles à la microstructure et la nuance de PET testé. Nous constatons donc une grande dispersion sur les résultats expérimentaux récapitulés sur la *Figure III.10*. Cette dispersion provient des différentes microstructures initiales (positions et tailles des germes) et des masses moléculaires différentes des variétés du PET. La courbe en trait plein de la *Figure III.10* qui correspond à l'équation (3.27) est bien décrite comme une la valeur moyenne d'un nuage de points de différents résultats expérimentaux. Ici, l'unité est le Kelvin pour la température  $T$ .

$$\ln\lambda(T) = 25.04 - 0.2903(T - 273) + 8.343 \times 10^{-4}(T - 273)^2 \quad (3.27)$$



**Figure III.10:** Données expérimentales de cristallisation isotherme du PET qui émanent différents sources [HIEB 95].

Dans l'article de Hieber [HIEB 95], on introduit un temps caractéristique de cristallisation  $\lambda(T)$  qui confère un sens plus facile à interpréter que la constante  $K(T)$ . L'équation (3.28) donne la relation entre  $\lambda(T)$  et  $K(T)$ .

$$\lambda(T) = K(T)^{-\frac{1}{n}} \quad (3.28)$$

Dans la suite, nous allons étudier *via* des simulations numériques, l'influence de la densité du germe. Grâce à nos simulations réalisées sous forme adimensionnelle, seul le temps caractéristique dépend de  $W_\phi$ . Pour cette raison, nous n'avons pas besoin de changer la taille de notre boîte pour chaque température, nous ne changeons que la valeur de  $W_\phi$  pour accorder les valeurs de densité du germe. Les valeurs dans *Tableau III.2* sont calculées par l'équation (3.29).

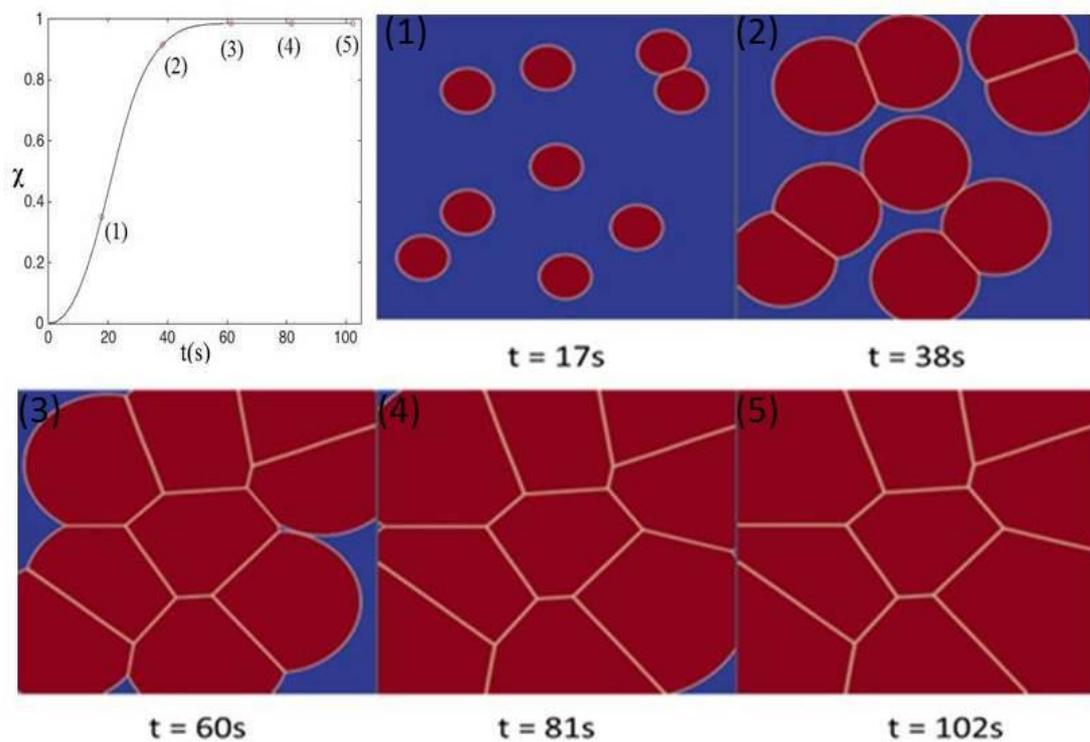
$$W_\phi = \frac{1}{1000\bar{\Delta}x} \sqrt{\frac{9}{N_0(T)}} \quad (3.29)$$

<b>T(K)</b>	370	380	390	400	410	420	430	440
$W_\phi$ (nm)	5	15	27.7	39	47.3	53	57.5	61
<b>T(K)</b>	450	460	470	480	490	500	510	
$W_\phi$ (nm)	65	68	70	68	65	50.4	30	

**Tableau III.2** : Valeurs de  $W_\phi$  en fonction de la température pour accorder les valeurs de densité du germe

### III.3.2. Identification des paramètres du modèle d'Avrami

Nous affectons les mêmes conditions aux limites que pour les simulations précédentes ainsi que les valeurs des paramètres du modèle. En revanche, nous agrandirons la taille du maillage à  $1000(\tilde{\Delta}x) \times 1000(\tilde{\Delta}x)$ , et nous plaçons 9 germes aux positions fixées. Ils ont les mêmes tailles initiales. La température est de 440 K. Les résultats sont illustrés sur la *Figure III.11*.

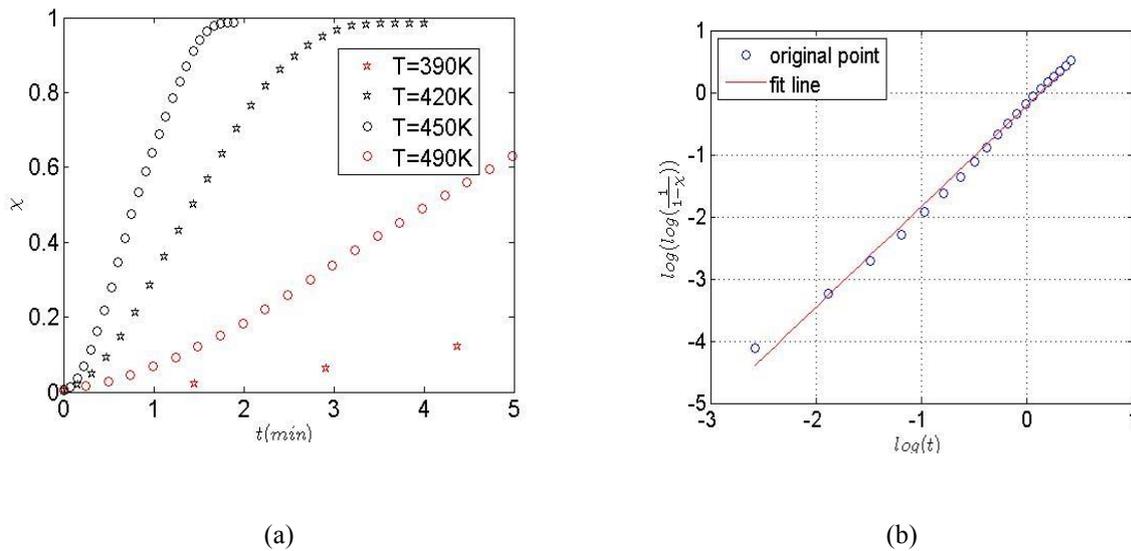


**Figure III.11**: Evolution morphologique de la cristallisation à une température donnée (440K) simulée par le modèle des champs des multi-phases.

Dans la suite, nous faisons des simulations tous les 10 K de la température  $T_g$  de 390 K à celle de  $T_m$  à 520 K. Le nombre du pas de temps reste le même pour toutes les simulations. Le taux de cristallinité est donné par la somme de  $\phi(\underline{x}, t)$  de chaque nœud sur le nombre total de nœuds. Cinq des taux de cristallinité sont illustrés dans la *Figure III.12* (a). Nous ne traçons que le taux de cristallinité initial jusqu'à 5 minutes pour toutes les températures. Pour trouver les valeurs de deux constantes  $K(T)$  et  $n$  dans l'équation d'Avrami facilement, nous transformons l'équation comme une relation linéaire ci-dessous :

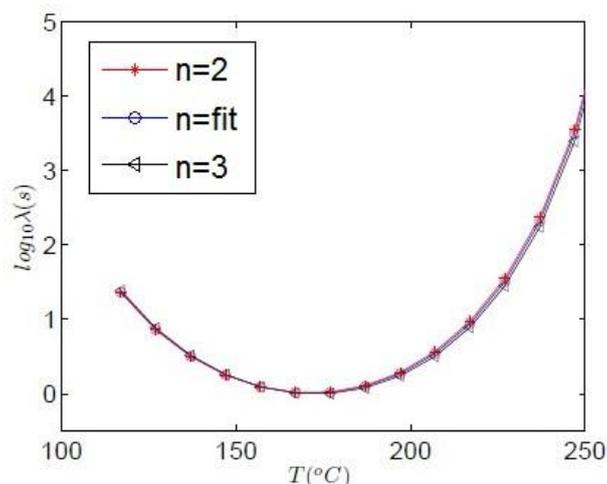
$$\ln(-\ln(1 - \chi)) = \ln K(T) + n \ln(t) \quad (3.30)$$

Selon l'équation (3.30), la courbe qui obéit à un modèle d'Avrami est une droite de pente  $n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K(T)$ . Nous ajustons les deux paramètres en même temps avec une ligne (voir *Figure III.12* (b)).



**Figure III.12:** (a) Evolution du taux de cristallinité pour les différentes températures. (b) Ajuster les résultats numériques du taux de cristallinité à chaque pas de temps afin de trouver la valeur de  $K(T)$ .

L'exposant d'Avrami  $n$  identifié ainsi n'est pas tout à fait une constante, il varie un peu en fonction de la température. Pour un problème 2D comme le nôtre, d'après le *Tableau I.2*, l'exposant d'Avrami  $n$  devrait être égal à 2. Donc, nous chercherons l'influence de la valeur retenue pour  $n$  sur la valeur identifiée de  $\lambda(T)$  : les résultats sont tracés dans la *Figure III.13* :



**Figure III.13:** Cinétique de cristallisation caractéristique  $\lambda(T)$  en fonction de la température avec différentes valeurs de  $n$ .

1. La courbe bleue : la valeur de  $n$  varie en fonction de température
2. La courbe rouge : la valeur de  $n$  est fixée à 2
3. La courbe noire : la valeur de  $n$  est fixée à 3

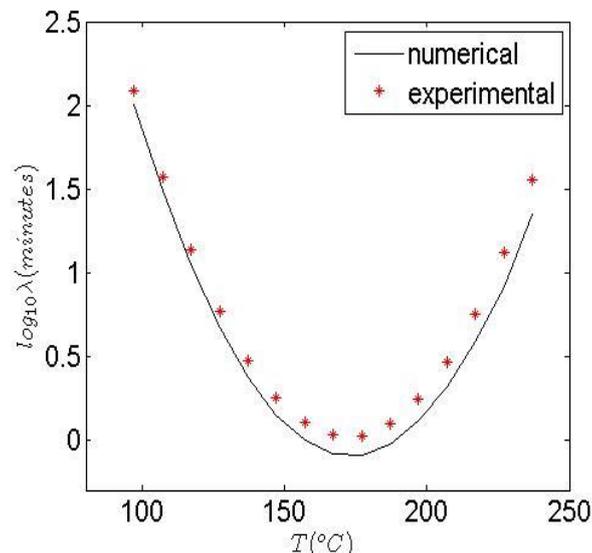
L'écart entre les différentes valeurs de  $n$  est très faible comme on peut le voir sur la *Figure III.13*. Dans la suite nous conservons la valeur  $n=2$ .

Les valeurs numériques identifiées de  $\lambda(T)$ , qui prennent en compte la densité du germe d'après l'équation (3.26), sont données dans le *Tableau III.3* et elles sont tracées dans *Figure III.14* en superposition des données expérimentales. Nous pouvons voir que ces résultats sont en bon accord. Ils ont la même tendance curviligne et la même échelle des grandeurs avec les données expérimentales. Néanmoins, il reste encore un petit écart. Comme nous avons vu précédemment (*Figure III.10*), la cinétique globale de cristallisation est sensible à la température, elle dépend de plusieurs conditions. Donc, il est logique qu'il n'y ait pas une concordance parfaite entre les résultats numériques et expérimentaux. Dans la suite, nous allons étudier la dispersion de la cinétique globale de cristallisation.

<b>T(K)</b>	370	380	390	400	410	420	430	440
$\lambda(\text{min})$	101.5	30.8	11	4.7	2.4	1.4	1	0.8
<b>T(K)</b>	450	460	470	480	490	500	510	

$\lambda(\text{min})$	0.8	0.9	1.3	2	3.9	8.2	22.5	
-----------------------	-----	-----	-----	---	-----	-----	------	--

**Tableau III.3 :** Valeurs du temps caractéristique de cristallisation  $\lambda(T)$  en prenant en compte la densité de germes initiale pour différentes températures.



**Figure III.14:** Résultats numériques de  $\lambda(T)$  comparés avec les données expérimentales lissées par l'équation (3.27).

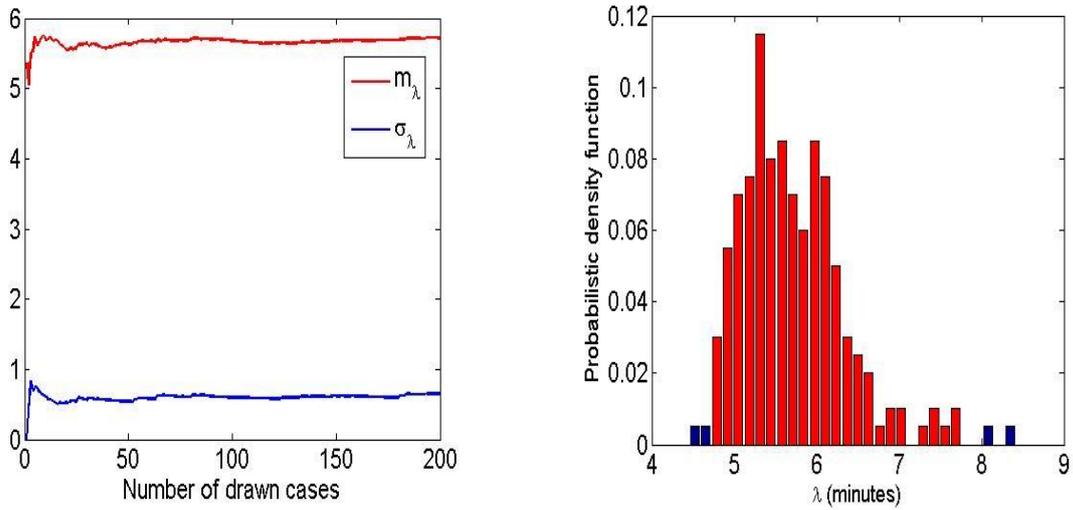
### III.3.3. Etude statistique

La *Figure III.10* nous montre des résultats expérimentaux de la cinétique globale de cristallisation très dispersés autour de la courbe moyenne. Au niveau de la simulation numérique, les conditions initiales ont évidemment une influence sur la cinétique et les choix faits pour la 1<sup>ère</sup> série de simulation, donne une évolution qui tombe bien dans le nuage de points mais qui montre un léger décalage avec la courbe moyenne. Donc, on va étudier les dispersions de la constante d'Avrami en fonction des fluctuations des conditions initiales.

Dans cette étude, la taille des germes et leurs positions du germe sont aléatoires, mais leur nombre est maintenu constant pour des raisons de commodité de choix du nombre de champs de phase. Les coordonnées des germes sont générées par une loi uniforme standard sur la surface de notre boîte. Le rayon initial des germes suit la loi uniforme sur l'intervalle  $0.05\mu\text{m}$  et  $0.5\mu\text{m}$  [MOLI 98].

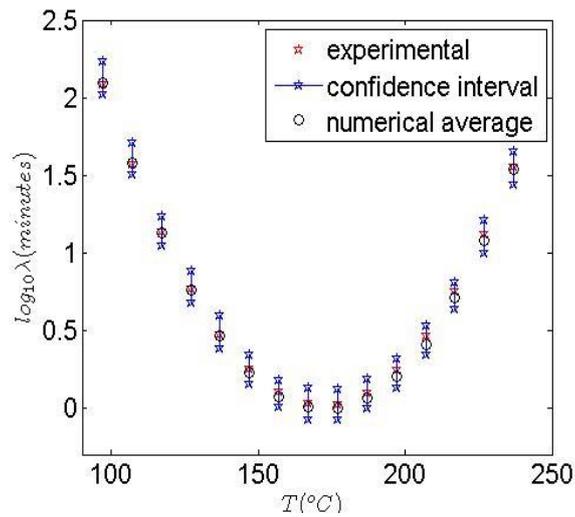
Deux cents simulations avec tirages aléatoires des positions initiales et des tailles de germes initiaux sont réalisés pour chaque température entre la température de transition vitreuse  $T_g$  et

la température de fusion  $T_m$ . La moyenne et l'intervalle de confiance à 90% sont calculés pour comparer avec les datas expérimentaux. Les résultats sont illustrés dans la *Figure III.15*.



(a)

(b)



(c)

**Figure III.15:** (a) Moyenne mobile (ligne rouge) et écart type mobile (ligne bleue) de la cinétique de cristallisation caractéristique  $\lambda(T)$  pour une température donnée ( $T=127^\circ\text{C}$ ) en fonction du nombre de simulations. (b) Le diagramme en barres représente la distribution de  $\lambda(T)$  pour la même température qu'en (a). Les barres rouges sont dans l'intervalle de confiance de 90%. (c) Résultats numériques moyens de  $\lambda(T)$  (cercle noir) et données expérimentales (étoile rouge) pour différentes températures. L'intervalle de confiance pour toutes les températures sont tracées (ligne bleu avec étoile).

La moyenne mobile et de l'écart type mobile de  $\lambda(T)$  pour une température sont illustrées dans la *Figure III.15* (a). Nous voyons que la moyenne mobile et l'écart type mobile convergent assez vite après environ 50 réalisations. La distribution de  $\lambda(T)$  est représentée par le diagramme en barre dans la *Figure III.15* (b). La barre en rouge est l'intervalle de confiance de 90% pour la même température que la *Figure III.15* (a). Ce domaine de confiance nous permet de construire la moyenne et la barre d'erreur autour de la moyenne. Comme la densité de probabilité n'est pas symétrique, la moyenne numérique n'est pas centrée sur l'intervalle de confiance. Nous trouvons que les moyennes numériques sont plus en accord avec les résultats expérimentaux lissés.

Finalement, nous traçons la moyenne de  $\lambda(T)$ , l'intervalle de confiance et les données expérimentales pour chaque température dans la *Figure III.15* (c). Nous trouvons que les résultats expérimentaux centrés tombent dans l'intervalle de confiance. En plus, les résultats numériques et leur dispersion sont compatibles avec les résultats expérimentaux de la littérature [HIEB 95] sur diverses nuances du PET. Néanmoins, il faut noter que ces dernières correspondent à des nuances très diverses du PET, alors que dans nos calculs, le matériau reste toujours caractérisé de la même manière. Pour cette raison, vraisemblablement, nous obtenons un intervalle de confiance plus petit que dans la littérature.

### **III. 4. Conclusion partielle**

Tout au long de ce chapitre nous nous sommes intéressés à la cristallisation du polymère depuis le fondu. Nous nous sommes attachés dans un premier temps à présenter un modèle des champs de multi-phases. Dans ce modèle, chaque champ représente une phase, l'évolution de la cristallisation de chaque sphérolite est isolée de ses voisins par le choix de plusieurs champs de phase différent. Le modèle multi-champs de phase est aussi basé sur l'énergie libre  $\mathcal{G}$ . Nous utilisons ce modèle pour simuler la morphologie polycristalline. La simulation réalisée par la méthode des éléments finis reproduit bien les croissances des sphérolites et les jonctions entre sphérolites. A l'aide du modèle d'Avrami, nous avons identifié le coefficient cinétique  $\lambda(T)$  sur la plage de température  $[T_g, T_m]$ . Les résultats expérimentaux nous montrent que la cinétique globale de la cristallisation est très dispersée. Aussi, nous avons étudié ces dispersions en fonction des fluctuations des conditions initiales, position et taille des germes. Grâce aux diagrammes de Voronoï, le nombre de champs de phase peut être

réduit et le calcul du temps est diminué d'autant. En définitive, nos résultats numériques sur la cristallisation isotherme du PET correspondent bien aux les résultats expérimentaux.

## Chapitre IV Modèle de la cristallisation sous contrainte

Comme nous avons mentionné dans le Chapitre I, le PET cristallise soit d'une manière thermique [ANTW 72, WEEK 63, XFLU 01] soit par l'application d'une déformation mécanique [BOUR 87, JABA 92, MARC 02a, MARC 02b, MISR 79]. La cristallisation par la thermique a été présentée dans les chapitres précédents. Ce chapitre se concentre sur la cristallisation induite par déformation alors que les conditions thermiques ne justifient aucun changement d'état.

La cristallisation induite peut être observée lors de différents types de déformation : cisaillement [POPL 00, TITO 97], traction uni-axiale [LAPE 91, SALE 92], traction bi-axiale simultanée ou séquentielle [CAKM 86, CHAN 93]. Du point de vue expérimental, il existe plusieurs techniques pour étudier la cristallisation induite, par exemple, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), le dichroïsme infrarouge (dichroïsme IR) ou la diffraction de rayon X aux grands angles (WAXD), etc. Des nombreux articles ont étudiés les effets de la déformation sur la morphologie et la cristallisation des polymères semi-cristallins en utilisant ces techniques. Sun *et al.* [SUNT 84] et Matthews *et al.* [MATT 00] ont étudiés l'étirage de film de PET autour de la température de transition vitreuse. Ils suivent la morphologie des échantillons et mesurent le taux de cristallinité par la DSC. Chevalier et Marco ont étudiés la microstructure (le taux de cristallinité, le degré d'orientation et la taille des cristallites) de PET par dichroïsme IR et WAXD [CHEV 01, MARC 02b, MARC 04]. Les travaux de Haudin et Jay montrent les morphologies des sphérolites après déformation [JAYF 99].

Ces articles montrent que l'état de la morphologie cristalline du PET est fortement lié à son histoire thermomécanique. La vitesse de traction a une influence sur le taux de cristallinité pour les températures basses (entre 80 °C et 100 °C), à une même température, le taux de cristallinité augmente lorsque la vitesse de traction augmente. Pour une même vitesse, le taux de cristallinité diminue lorsque la température augmente. Outre la cristallisation, l'orientation moléculaire aussi une modification de microstructure due à la sollicitation mécanique et qui peut avoir, comme le taux de cristallisation, un effet important sur les caractéristiques mécaniques induites dans le matériau.

Nous avons présenté la cristallisation induite du PET dans le premier chapitre (cf. Chapitre I. 3). De nombreux articles présentent les différents modèles pour décrire la rhéologie non linéaire du PET. Tout d'abord, le modèle hyperélastique s'est imposé pour modéliser les

réponses du PET [PINN 66]. Ce modèle présente un effet de durcissement, mais il n'est pas adapté pour représenter l'effet de la vitesse de déformation. Les premières recherches des modélisations en utilisant le comportement viscoélastique sont réalisées par Laun *et al.* [LAUN 86]. Le modèle viscoélastique non-linéaire représente très bien le comportement du PET sous différentes températures ou vitesses de déformation [BUCK 95]. Un modèle viscoplastique a été proposé par Wang et Chevalier *et al.* [WANG 00, CHEV 06] pour simuler le procédé d'étirage soufflage. Bordival *et al.* [BORD 09] prend en compte l'influence de la vitesse de déformation en utilisant ce modèle. Parmi ces modèles, le plus réaliste pour le PET est le modèle viscoélastique.

Dans nos travaux, nous nous intéressons au modèle viscoélastique pour simuler la cristallisation induite du PET en contraintes planes. Dans un premier temps, nous présentons les formulations du modèle. Et puis, le modèle du champ de phase couplé à la mécanique sera utilisé pour simuler la cristallisation induite. Pour valider notre modèle, quelques résultats expérimentaux seront présentés afin de comparer avec la prédiction de nos simulations. Enfin, nous étudions l'influence de la vitesse de sollicitation sur la cristallisation en faisant varier les conditions aux limites. Il s'agit d'une étude préliminaire qui devra être poursuivie afin de prédire une morphologie plus réaliste.

## **IV. 1. Modèle local de cristallisation sous contrainte**

### **IV.1.1. Rappel de la thermodynamique des milieux continus**

#### **Premier principe de la thermodynamique**

Le premier principe exprime la conservation d'énergie. Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie interne  $\Delta U$  est égale à la quantité de chaleur reçue  $Q$  et l'énergie reçue par le système du fait du travail  $W$  d'une force. Cette transformation peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$\Delta U = Q + W \quad (4.1)$$

Considérons maintenant un système fermé en évolution thermodynamique quelconque. Le premier principe peut être généralisé en tenant compte de l'énergie cinétique du système qui devient :

$$\dot{U} + \dot{K} = P_e + P_{cal} \quad (4.2)$$

où  $K$  est l'énergie cinétique,  $P_e$  la puissance des efforts extérieurs et  $P_{cal}$  la puissance calorifique reçue. Pour un milieu continu, nous supposons l'existence d'une densité d'énergie interne,  $u$ , tel que :

$$U = \int_{\Omega} \rho u \, d\Omega = \int_{\Omega} \rho u^{vol} \, d\Omega + \int_{\partial\Omega} u^{sur} \, d\partial\Omega \quad (4.3)$$

$\rho$  est la masse volumique.  $u^{vol}$  et  $u^{sur}$  sont respectivement, la densité d'énergie interne de la partie volumique et celle de la partie surfacique.  $u^{sur}$  est supposé constante. Les puissances calorifiques et mécaniques échangées avec l'extérieur peuvent être mises sous la forme :

$$P_{cal} = \int_{\Omega} r_{cal} \, d\Omega - \int_{\partial\Omega} \underline{q} \cdot \underline{n} \, d\partial\Omega \quad (4.4)$$

$r_{cal}$  est la densité volumique de taux de chaleur reçue,  $\underline{q}$  est le vecteur flux de chaleur échangé avec l'extérieur. Le théorème de l'énergie cinétique implique :

$$\frac{dK}{dt} = P_{int} + P_e, \quad P_{int} = - \int_{\Omega} \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\epsilon}}} \, d\Omega \quad (4.5)$$

Donc, en utilisant toutes ces équations et l'approximation de la partie surfacique par champ de phase, nous aboutissons à la relation sous la forme locale suivante :

$$\rho \dot{u}^{vol} + \frac{u^{sur}}{\lambda_q} \left( -W_{\phi} \Delta \phi + \frac{q'(\phi)}{W_{\phi}} \right) \dot{\phi} = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\epsilon}}} - \text{div} \underline{q} + r_{cal} \quad (4.6)$$

$\sigma_f$  est l'énergie de surface,  $W_{\phi}$  est une longueur interne qui contrôle l'épaisseur de la région interfaciale.  $\lambda_q$  est une constante de normalisation qui ne dépend que de l'expression du polynôme  $q(\phi)$  (cf. Eq. (2.3)).  $q(\phi)$  est une fonction polynôme de  $\phi$  (cf. Eq. (2.5)). Cette équation de conservation d'énergie exprime l'origine des variations d'énergie interne du solide. Elle se compose d'une partie de puissance mécanique liée aux efforts intérieurs  $\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}$  et d'une partie de puissance calorifique  $\text{div} \underline{q} - r_{cal}$ .

Selon le second principe de la thermodynamique, toute l'évolution d'un milieu continu fermé doit respecter l'inégalité :

$$\int_{\Omega} \rho \dot{s}^{vol} \, d\Omega + \frac{d}{dt} \int_{\partial\Omega} s^{sur} \, d\partial\Omega \geq \int_{\Omega} \frac{r_{cal}}{T} - \text{div} \left( \frac{\underline{q}}{T} \right) \, d\Omega \quad (4.7)$$

$s^{vol}$  et  $s^{sur}$  sont les densités d'entropie des parties volumique et surfacique, respectivement. De la même façon que précédemment, nous approximons la partie surfacique par champ de phase et nous écrivons sous la forme locale :

$$\rho \dot{s}^{vol} + \frac{s^{sur}}{\lambda_q} \left( -W_\phi \Delta \phi + \frac{q'(\phi)}{W_\phi} \right) \dot{\phi} \geq \frac{1}{T} (r_{cat} - \text{div} \underline{q}) + \frac{q}{T^2} \cdot \underline{\nabla} T \quad (4.8)$$

Nous multiplions par T et utilisons le premier principe thermodynamique (4.6) :

$$\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} - \rho (\dot{u}^{vol} - T \dot{s}^{vol}) - \frac{u^{sur} - T s^{sur}}{\lambda_q} \left( -W_\phi \Delta \phi + \frac{q'(\phi)}{W_\phi} \right) \dot{\phi} - \frac{q}{T} \cdot \underline{\nabla} T \geq 0 \quad (4.9)$$

Si nous définissons la densité d'énergie libre par :

$$\mathcal{G}^{vol} = u^{vol} - T s^{vol} - \frac{1}{\rho} \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^e \quad (4.10)$$

$$\mathcal{G}^{sur} = u^{sur} - T s^{sur}$$

Nous pouvons introduire les définitions (4.10) dans l'équation (4.9). Ainsi, nous obtenons :

$$\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^v - \underline{\underline{\dot{\sigma}}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^e - \rho (\dot{\mathcal{G}}^{vol} + \dot{T} s^{vol}) - \frac{\mathcal{G}^{sur}}{\lambda_q} \left( -W_\phi \Delta \phi + \frac{q'(\phi)}{W_\phi} \right) \dot{\phi} - \frac{q}{T} \cdot \underline{\nabla} T \geq 0 \quad (4.11)$$

Nous supposons  $\mathcal{G}^{vol}$  dépend de la déformation élastique, de la température et du champ de phase, alors nous avons :

$$\dot{\mathcal{G}}^{vol} = \frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} : \underline{\underline{\dot{\sigma}}} + \frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial \phi} \dot{\phi} \quad (4.12)$$

Nous introduisons l'équation (4.12) et la décomposition de la déformation  $\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^e + \underline{\underline{\varepsilon}}^v$  dans

l'équation (4.11) :

$$\begin{aligned} \left( \underline{\underline{\varepsilon}}^e + \rho \frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \right) : \underline{\underline{\dot{\sigma}}} - \rho \left( \frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial T} + s^{vol} \right) \dot{T} - \frac{q}{T} \cdot \underline{\nabla} T + \underline{\underline{\varepsilon}}^v : \underline{\underline{\dot{\sigma}}} \\ - \left( \frac{\mathcal{G}^{sur}}{\lambda_q} \left( -W_\phi \Delta \phi + \frac{q'(\phi)}{W_\phi} \right) + \rho \frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial \phi} \right) \dot{\phi} \geq 0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Cette inégalité doit être vérifiée pour tout type de transformation. C'est-à-dire que tous les termes du côté gauche ne doivent pas être négatifs, nous aboutissons à l'égalité suivante :

$$\begin{aligned}
\text{Equations} & \quad \underline{\underline{\varepsilon}}^e = -\rho \frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \quad s^{vol} = -\frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial T} & \text{(a)} \\
\text{d'état} & & \\
\mathcal{D}^\phi & \quad \left( \frac{\mathcal{G}^{sur}}{\lambda_q} \left( -W_\phi \Delta \phi + \frac{q'(\phi)}{W_\phi} \right) + \rho \frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial \phi} \right) \dot{\phi} \leq 0 & \text{(b)} \\
\mathcal{D}^{th} & \quad \frac{q}{T} \cdot \underline{\underline{\nabla}} T \leq 0 & \text{(c)} \\
\mathcal{D}^v & \quad \underline{\underline{\varepsilon}}^v : \underline{\underline{\sigma}} \geq 0 & \text{(d)}
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Les équations de (4.14a) sont les équations d'état, les Eqs. (4.14b,c,d) représentent la dissipation qui est décomposée en 3 termes. Nous choisissons l'expression ci-dessous pour assurer une dissipation du champ de phase  $\mathcal{D}^\phi$  toujours positive.

$$W_\phi \dot{\phi} = -M_\phi(T, \underline{\underline{\sigma}}) \frac{\delta \mathcal{G}(\phi, T)}{\delta \phi(\underline{\underline{x}}, t)} \tag{4.15}$$

$$\frac{\delta \mathcal{G}(\phi, T)}{\delta \phi(\underline{\underline{x}}, t)} = \frac{\mathcal{G}^{sur}}{\lambda_q} \left( -W_\phi \Delta \phi + \frac{q'(\phi)}{W_\phi} \right) + \rho \frac{\partial \mathcal{G}^{vol}}{\partial \phi}$$

L'Eq (4.14c) est vérifiée avec la loi de Fourier sous l'hypothèse que la température est constante. La déformation visqueuse peut s'obtenir par :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^v = \frac{\partial \mathcal{D}^v}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \tag{4.16}$$

$\mathcal{D}^v$  est la dissipation visqueuse qui doit être une fonction convexe et positive avec la dissipation  $\mathcal{D}^v(\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{0}}) = 0$  pour garantir que l'énergie dissipée visqueuse  $\mathcal{D}^v$  est positive.

#### IV.1.2. Formulation du modèle

##### Partie champ de phase

Nous définissons la densité d'énergie libre de la partie volumique  $\mathcal{G}^{vol}$ , telle que :

$$\rho \mathcal{G}^{vol} = p(\phi) \rho_c \mathcal{G}_c^{vol} + (1 - p(\phi)) \rho_a \mathcal{G}_a^{vol} \tag{4.17}$$

avec pour chaque phase :

Amorphe fondu : 
$$\rho_a \mathcal{G}_a^{vol} = - \left( \frac{1}{2} \underline{\underline{\sigma}} : \llbracket C \rrbracket_a^{-1} : \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}_a^0 + \rho_a \mathcal{G}_a^{th}(T) \right) \quad (4.18)$$

Semi-cristalline : 
$$\rho_c \mathcal{G}_c^{vol} = - \left( \frac{1}{2} \underline{\underline{\sigma}} : \llbracket C \rrbracket_c^{-1} : \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}}_c^0 + \rho_c \mathcal{G}_c^{th}(T) \right)$$

où  $\mathcal{G}_a^{th}$  et  $\mathcal{G}_c^{th}$  sont les densités d'énergie libre qui dépendent de la température,  $\underline{\underline{\varepsilon}}_a^0$  et  $\underline{\underline{\varepsilon}}_c^0$  sont les déformations libres (constante),  $\llbracket C \rrbracket_a^{-1}$  et  $\llbracket C \rrbracket_c^{-1}$  sont les tenseurs de souplesse d'ordre 4 définis positifs pour chaque phase, respectivement. De la même façon que l'énergie libre, la dissipation visqueuse s'écrit :

$$\mathcal{D}^v = p(\phi) \mathcal{D}_c^v + (1 - p(\phi)) \mathcal{D}_a^v \quad (4.19)$$

avec

Amorphe fondu : 
$$\mathcal{D}_a^v = \frac{1}{2} \underline{\underline{\sigma}} : \llbracket \eta \rrbracket_a^{-1} : \underline{\underline{\sigma}} \quad (4.20)$$

Semi-cristalline : 
$$\mathcal{D}_c^v = \frac{1}{2} \underline{\underline{\sigma}} : \llbracket \eta \rrbracket_c^{-1} : \underline{\underline{\sigma}}$$

L'énergie libre de Gibbs peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{G} = \int_{\Omega} \rho \mathcal{G}^{vol} d\Omega + \int_{\Gamma} \mathcal{G}^{sur} d\Gamma \quad (4.21)$$

Alors, l'évolution du champ de phase est donnée par l'équation de Ginzburg-Landau (2.11) et l'équation (4.14c). Ce qui donne :

$$W_{\phi} \frac{\partial \phi(\underline{x}, t)}{\partial t} = M_{\phi}(T, \underline{\underline{\sigma}}) \left[ \frac{\sigma_f}{\lambda_q} \left( W_{\phi} \Delta \phi - \frac{q'(\phi)}{W_{\phi}} \right) - \Delta g p'(\phi) \right] \quad (4.22)$$

Ici  $M_{\phi}(T, \underline{\underline{\sigma}})$  est le coefficient cinétique dépendant de la température et de la contrainte.

L'écart d'énergie libre entre deux phases  $\Delta g$  contient deux parties : une partie provenant des contraintes,  $\Delta g^{mecc}$ , et une autre partie thermique,  $\Delta g^{th}$ , cette partie est discutée dans le Chapitre III.

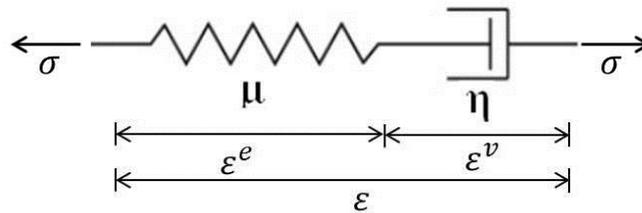
$$\Delta g^{mecc} = \frac{1}{2} \underline{\underline{\sigma}} : (\llbracket C \rrbracket_c^{-1} - \llbracket C \rrbracket_a^{-1}) : \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{\sigma}} : \Delta \underline{\underline{\varepsilon}}^0 \quad (4.23)$$

$$\Delta g^{th} = \rho(g_c^{th} - g_a^{th}) = -\frac{\Delta h_f \Delta T}{T_m}$$

où  $\Delta h_f$  est l'enthalpie de fusion,  $\Delta T$  la surfusion,  $T_m$  la température de fusion et la déformation  $\underline{\underline{\varepsilon}}^0 = \underline{\underline{\varepsilon}}_c^0 - \underline{\underline{\varepsilon}}_a^0$  provient de la contraction lorsqu'il y a un changement de phase. Nous supposons que la contraction est isotrope aussi elle est égale à  $\beta_v \underline{\underline{I}}$ , où  $\beta_v = (\rho_a - \rho_c)/\rho_c/3$  (sans dimension). Nous choisissons la phase amorphe comme l'état de référence, alors  $\underline{\underline{\varepsilon}}_a^0 = 0$  et  $\underline{\underline{\varepsilon}}_c^0 = \beta_v \underline{\underline{I}}$ . Ces expressions de la partie mécanique sont inspirées de celle présentée dans l'article d'Uehara [UEHA 07] mais, nous ne considérons pas l'effet de la dilatation thermique.

### Partie mécanique

Maintenant, il faut écrire une équation d'évolution des contraintes en fonction de  $\phi$  pour coupler le champ de phase à la mécanique. Nous supposons que les deux phases obéissent à une loi de comportement viscoélastique. Pour le comportement viscoélastique, nous utilisons le modèle de Maxwell (*Figure IV.1*).



**Figure IV.1:** Représentation schématique du modèle Maxwell

Selon cette hypothèse, la déformation totale s'écrit :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^e + \underline{\underline{\varepsilon}}^v \quad (4.24)$$

On suppose que la partie élastique des déformations reste petite aussi nous pouvons supposer l'additivité des déformations. Selon l'équation (4.14a), nous obtenons la déformation élastique à partir d'énergie libre par les équations (4.17) et (4.18).

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^e = p(\phi) \left( \llbracket C \rrbracket_c^{-1} : \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_c^0 \right) + (1 - p(\phi)) \left( \llbracket C \rrbracket_a^{-1} : \underline{\underline{\sigma}} + \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_a^0 \right) \quad (4.25)$$

La déformation élastique vient de la phase semi-cristalline quand  $\phi = 1$  (tel  $p(\phi) = 1$ ). La déformation élastique vient de la phase amorphe quand  $\phi = 0$  (tel  $p(\phi) = 0$ ). Donc, la déformation de la part élastique dérivée par rapport au temps donne :

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^e = \llbracket C \rrbracket_{eq}^{-1} : \underline{\underline{\dot{\sigma}}} + \dot{\phi} p'(\phi) \beta_v \underline{\underline{I}} \quad (4.26)$$

avec  $\llbracket C \rrbracket_{eq}^{-1} = p(\phi) \llbracket C \rrbracket_c^{-1} + (1 - p(\phi)) \llbracket C \rrbracket_a^{-1}$ . La vitesse de déformation de la partie visqueuse, selon les équations (4.16), (4.19) et (4.20), s'écrit :

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^v = p(\phi) \llbracket \eta \rrbracket_c^{-1} : \underline{\underline{\sigma}} + (1 - p(\phi)) \llbracket \eta \rrbracket_a^{-1} : \underline{\underline{\sigma}} \quad (4.27)$$

La combinaison des équations (4.26) et (4.27), nous permet d'avoir la vitesse de déformation totale :

$$\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} = \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^v + \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^e = \llbracket \eta \rrbracket_{eq}^{-1} : \underline{\underline{\sigma}} + \llbracket C \rrbracket_{eq}^{-1} : \underline{\underline{\dot{\sigma}}} + \dot{\phi} p'(\phi) \beta_v \underline{\underline{I}} \quad (4.28)$$

avec  $\llbracket \eta \rrbracket_{eq}^{-1} = p(\phi) \llbracket \eta \rrbracket_c^{-1} + (1 - p(\phi)) \llbracket \eta \rrbracket_a^{-1}$ .

Maintenant, nous introduisons deux projecteurs  $\llbracket J \rrbracket$  et  $\llbracket K \rrbracket$ , dont les expressions sont :

$$\llbracket J \rrbracket = \frac{1}{3} \underline{\underline{I}} \otimes \underline{\underline{I}} \quad (4.29)$$

$$\llbracket K \rrbracket = \llbracket I \rrbracket - \llbracket J \rrbracket$$

Si le matériau est isotrope, nous pouvons décomposer  $\llbracket C \rrbracket_{eq}^{-1}$  sur les deux projecteurs  $\llbracket J \rrbracket$  et  $\llbracket K \rrbracket$  :

$$\llbracket C \rrbracket_{eq}^{-1} = \frac{1}{3k_{eq}} \llbracket J \rrbracket + \frac{1}{2\mu_{eq}} \llbracket K \rrbracket \quad (4.30)$$

$k_{eq}$  est le module de compressibilité équivalent ( $\frac{1}{k_{eq}} = \phi \frac{1}{k_c} + (1 - \phi) \frac{1}{k_a}$ ).  $\mu_{eq}$  est le module de cisaillement équivalent ( $\frac{1}{\mu_{eq}} = \phi \frac{1}{\mu_c} + (1 - \phi) \frac{1}{\mu_a}$ ). Si le matériau est incompressible,  $k_{eq}$  tend vers l'infini, alors nous pouvons éliminer le terme  $\frac{1}{3k_{eq}} \llbracket J \rrbracket$ . En conséquence, la déformation visqueuse est purement déviatorique et on a :

$$[[\eta]]_{eq}^{-1} = \frac{1}{2\eta_{eq}} [[K]] \quad (4.31)$$

$\eta_{eq}$  est la viscosité équivalente ( $\eta_{eq} = \phi\eta_c + (1 - \phi)\eta_a$ ). On reformule l'équation (4.28) en introduisant les équations (4.30) et (4.31) dans le cas incompressible. Alors, la loi de comportement s'écrit :

$$2\eta_{eq}\underline{\underline{\dot{\epsilon}}} = \underline{\underline{\Sigma}} + \Theta_{eq}\underline{\underline{\dot{\Sigma}}} + 2\eta_{eq}\dot{\phi}p'(\phi)\beta_v\underline{\underline{I}} \quad (4.32)$$

avec  $\Theta_{eq} = \eta_{eq}/\mu_{eq}$ , le temps caractéristique de relaxation équivalent.  $\underline{\underline{\Sigma}}$  est le tenseur des extra-contraintes. Si nous ne prenons pas en compte le terme de contraction, l'équation se redonne le modèle de Maxwell en petite déformation ( $\beta_v = 0$  dans l'équation (4.32)). Le tenseur des contraintes de Cauchy  $\underline{\underline{\sigma}}$  est obtenu en ajoutant un terme de pression  $p_v$  associé à la condition d'incompressibilité :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\Sigma}} - p_v\underline{\underline{I}} \quad (4.33)$$

En résumé, le problème du champ de phase couplé à la mécanique est gouverné par la forme forte suivante :

$$div(\underline{\underline{\sigma}}) = 0, \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\Sigma}} - p_v\underline{\underline{I}} \quad (a)$$

$$\Theta_{eq}\underline{\underline{\dot{\Sigma}}} + (1 - p(\phi))\underline{\underline{\Sigma}} + 2\eta_{eq}\dot{\phi}p'(\phi)\beta_v\underline{\underline{I}} - 2\eta_{eq}\underline{\underline{\dot{\epsilon}}} = 0 \quad (b) \quad (4.34)$$

$$W_\phi \frac{\partial \phi(\underline{x}, t)}{\partial t} = M_\phi(T, \underline{\underline{\sigma}}) \left[ \frac{\sigma_f}{\lambda_q} \left( W_\phi \Delta \phi - \frac{q'(\phi)}{W_\phi} \right) - \Delta g p'(\phi) \right] \quad (c)$$

Nous savons que  $\sigma_{zz} = 0$  sous l'hypothèse des contraintes planes. A l'aide de cette hypothèse, nous pouvons déduire :

$$p_v = \Sigma_{zz} \quad (4.35)$$

$p_v$  peut être calculé par l'équation (4.34b) en projection sur  $\mathbf{e}_z \otimes \mathbf{e}_z$  :

$$\Theta_{eq}\dot{p}_v + (1 - p(\phi))p_v + 2\eta_{eq}\dot{\phi}p'(\phi)\beta_v - 2\eta_{eq}\dot{\epsilon}_{zz} = 0 \quad (4.36)$$

De plus, l'hypothèse d'incompressibilité donne  $div(\underline{V}) = 0$  ou encore  $tr(\underline{\dot{\epsilon}}) = 0$ . Ce qui implique :

$$\dot{\epsilon}_{zz} = -(\dot{\epsilon}_{xx} + \dot{\epsilon}_{yy}) \quad (4.37)$$

L'équation (4.36) peut se réécrire :

$$\Theta_{eq} \dot{p}_v + (1 - p(\phi)) \dot{p}_v + 2\eta_{eq} \dot{\phi} p'(\phi) \beta_v + 2\eta_{eq} (\dot{\epsilon}_{xx} + \dot{\epsilon}_{yy}) = 0 \quad (4.38)$$

Vu que l'équation du champ de phase est écrite sous une forme adimensionnelle, nous devons aussi transformer les équations mécaniques sous formes adimensionnelles lorsque nous faisons le couplage.

$$\tilde{\Theta}_{eq} \partial \tilde{\underline{\Sigma}} / \partial \tilde{t} + (1 - p(\phi)) \tilde{\underline{\Sigma}} + 2\tilde{\eta}_{eq} \dot{\phi} p'(\phi) \beta_v \underline{I} - 2\tilde{\eta}_{eq} \tilde{\underline{\epsilon}} = 0 \quad (4.39)$$

avec

$$t = \tau \tilde{t} \quad \underline{\Sigma} = H \tilde{\underline{\Sigma}} \quad \Theta_{eq} = \tau \tilde{\Theta}_{eq} \quad \eta_{eq} = \tau H \tilde{\eta}_{eq} \quad \underline{\dot{\epsilon}} = \frac{1}{\tau} \tilde{\underline{\epsilon}} \quad (4.40)$$

$H = \frac{\sigma_f}{\lambda_q W_\phi}$  ( $J/m^3$ ) et  $\tau = \frac{W_\phi}{M_\phi H}$  (s). Ainsi,  $H$  est le coefficient de barrière, et  $\tau$  le temps caractéristique. L'ensemble des équations du champ de phase couplé à la mécanique peut s'écrire sous la forme adimensionnelle :

$$\begin{aligned} \partial_{\tilde{t}} \phi &= \tilde{\Delta} \phi - q'(\phi) + \left( a_1 + a_2 \tilde{\underline{\sigma}} : \tilde{\underline{\Sigma}} - \beta_v tr(\tilde{\underline{\sigma}}) \right) p'(\phi) \\ \tilde{\Theta}_{eq} \partial \tilde{\underline{\Sigma}} / \partial \tilde{t} + (1 - p(\phi)) \tilde{\underline{\Sigma}} + 2\tilde{\eta}_{eq} \dot{\phi} p'(\phi) \beta_v \underline{I} - 2\tilde{\eta}_{eq} \tilde{\underline{\epsilon}} &= 0 \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\tilde{\underline{\sigma}} = \tilde{\underline{\Sigma}} - \tilde{p}_v \underline{I}$$

avec  $a_1 = \frac{\Delta h_f \Delta T}{HT_m}$  (sans dimension),  $a_2 = \frac{H(\mu_c - \mu_a)}{4\mu_a \mu_c}$  (sans dimension).  $\Delta h_f$  est l'enthalpie de fusion,  $\Delta T$  la surfusion et  $T_m$  température de fusion.

### IV.1.3. Implémentation numérique

La formulation faible associée au champ de phase décrite dans le Chapitre II est obtenue en multipliant la forme forte par une fonction test  $\phi^*$ . De même, nous multiplions les différentes équations la forme forte par des fonctions test  $\phi^*$ ,  $\underline{\underline{\Sigma}}^*$  et  $\underline{\underline{V}}^*$  respectivement, et on somme sur le domaine étudié pour obtenir les formulations faibles du problème de la cristallisation induite :

$$\int_{\Omega} \phi^* \left[ \partial_{\tilde{t}} \phi - \tilde{\Delta} \phi + q'(\phi) - \left( a_1 + a_2 \tilde{\underline{\underline{\sigma}}} : \tilde{\underline{\underline{\Sigma}}} - \beta_v \text{tr} \left( \tilde{\underline{\underline{\sigma}}} \right) \right) p'(\phi) \right] d\Omega = 0 \quad (4.42)$$

$$\int_{\Omega} \underline{\underline{\Sigma}}^* (\tilde{\Theta}_{eq} \partial \tilde{\underline{\underline{\Sigma}}} / \partial \tilde{t} + \tilde{\underline{\underline{\Sigma}}} + 2\tilde{\eta} \phi p'(\phi) \beta_v \underline{\underline{I}} - 2\tilde{\eta}_{eq} \tilde{\underline{\underline{\varepsilon}}}) d\Omega = 0 \quad (4.43)$$

$$\int_{\Omega} \underline{\underline{V}}^* \text{div}(\tilde{\underline{\underline{\Sigma}}} - \tilde{p}_v \underline{\underline{I}}) d\Omega = 0 \quad (4.44)$$

Après intégration par parties et en choisissant une fonction test  $\underline{\underline{V}}^*$  qui s'annule sur les bords  $\partial\Omega$ , l'équation (4.44) peut écrire :

$$\int_{\Omega} \nabla \underline{\underline{V}}^* (\tilde{\underline{\underline{\Sigma}}} - \tilde{p}_v \underline{\underline{I}}) d\Omega = 0 \quad (4.45)$$

### Discrétisation spatiale

La discrétisation spatiale de formulation faible du champ de phase est présentée dans le Chapitre II (cf. Chapitre II.2.1). Nous nous concentrons sur celle de la partie mécanique. Selon l'hypothèse de contraintes planes 2D, en utilisant l'approximation spatiale de méthode éléments finis et la notation de Voigt, les fonctions de test et des solutions dans un élément  $\Omega_e$  sont données par

$$\begin{aligned} \underline{\underline{V}}(\underline{\underline{x}}, t) &\approx [N_V^e] \{V^e\} & \underline{\underline{V}}^*(\underline{\underline{x}}, t) &\approx [N_V^e] \{V^{*e}\} \\ \underline{\underline{\Sigma}}(\underline{\underline{x}}, t) &\approx [N_{\Sigma}^e] \{\Sigma^e\} & \underline{\underline{\Sigma}}^*(\underline{\underline{x}}, t) &\approx [N_{\Sigma}^e] \{\Sigma^{*e}\} \end{aligned} \quad (4.46)$$

$\{V^e\}$  et  $\{\Sigma^e\}$  sont les valeurs nodales dans l'élément  $\Omega_e$  à l'instant t.  $[N_V^e]$  et  $[N_{\Sigma}^e]$  ont les formes ci-dessous :

$$[N_V^e] = \begin{bmatrix} N_1^e & 0 & N_2^e & 0 & N_3^e & 0 \\ 0 & N_1^e & 0 & N_2^e & 0 & N_3^e \end{bmatrix} \quad (4.47)$$

$$[N_{\Sigma}^e] = \begin{bmatrix} N_1^e & 0 & 0 & N_2^e & 0 & 0 & N_3^e & 0 & 0 \\ 0 & N_1^e & 0 & 0 & N_2^e & 0 & 0 & N_3^e & 0 \\ 0 & 0 & N_1^e & 0 & 0 & N_2^e & 0 & 0 & N_3^e \end{bmatrix}$$

$N_1^e$ ,  $N_2^e$  et  $N_3^e$  sont les fonctions de forme. Comme nous traitons le cas 2D, nous pouvons considérer  $D_{xx} + D_{yy} = \text{div}(\underline{V})$ . Les champs de gradient ou divergence sont approchés par :

$$\begin{aligned} \nabla \underline{V}(\underline{x}, t) &\approx [B_V^e] \{V^e\} \\ \nabla \cdot \underline{V}(\underline{x}, t) &\approx \{d\} [B_V^e] \{V^e\} \\ \{d\} &= [1 \quad 1 \quad 0] \end{aligned} \quad (4.48)$$

$[B_V^e]$  a la forme :

$$[B_V^e] = \begin{bmatrix} \partial_x N_1^e & 0 & \partial_x N_2^e & 0 & \partial_x N_3^e & 0 \\ 0 & \partial_y N_1^e & 0 & \partial_y N_2^e & 0 & \partial_y N_3^e \\ \partial_y N_1^e & \partial_x N_1^e & \partial_y N_2^e & \partial_x N_2^e & \partial_y N_3^e & \partial_x N_3^e \end{bmatrix} \quad (4.49)$$

Nous pouvons écrire la solution du problème sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} [K_{VV}] & [K_{V\Sigma}] \\ [K_{\Sigma V}] & [K_{\Sigma\Sigma}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \{\tilde{V}\} \\ \{\tilde{\Sigma}\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{F_V\} \\ \{F_{\Sigma}\} \end{bmatrix} \quad (4.50)$$

A partir des approximations qu'on a présentées au-dessus, les matrices  $[K_{VV}]$ ,  $[K_{V\Sigma}]$ ,  $[K_{\Sigma V}]$  et  $[K_{\Sigma\Sigma}]$  peuvent s'exprimer :

$$[K_{VV}] = \sum_{e=1}^n \int_{\Omega_e} [B_V^e]^T \{d\}^T \frac{2\tilde{\eta}_{eq} \Delta \tilde{t}}{\tilde{\Theta}_{eq} + \Delta \tilde{t}} \{d\} [B_V^e] d\Omega_e \quad (4.51)$$

$$[K_{V\Sigma}] = \sum_{e=1}^n \int_{\Omega_e} [B_V^e]^T [N_{\Sigma}^e] d\Omega_e \quad (4.52)$$

$$[K_{\Sigma V}] = - \sum_{e=1}^n \int_{\Omega_e} [N_{\Sigma}^e]^T 2\tilde{\eta}_{eq} [B_V^e] d\Omega_e \quad (4.53)$$

$$[K_{\Sigma\Sigma}] = \sum_{e=1}^n \int_{\Omega_e} [N_{\Sigma}^e]^T \left( \frac{\tilde{\Theta}_{eq}}{\Delta \tilde{t}} + 1 \right) [N_{\Sigma}^e] d\Omega_e \quad (4.54)$$

Par suite, les vecteurs  $\{F_V\}$  et  $\{F_{\Sigma}\}$  ont les formes :

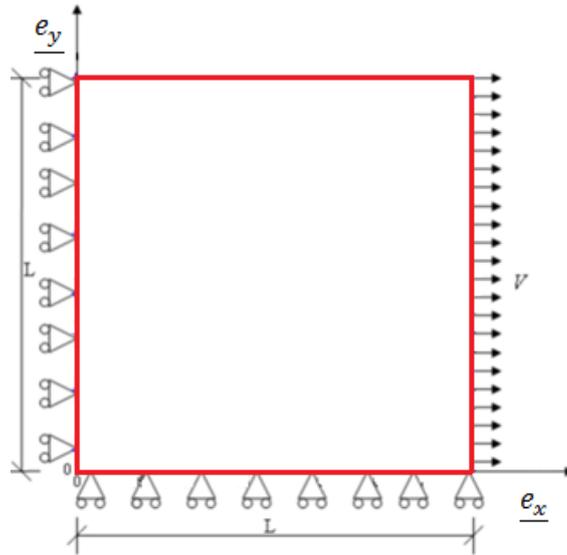
$$\{F_V\} = \sum_{e=1}^n \int_{\Omega_e} [B_V^e]^T \left( \frac{\tilde{\Theta}_{eq} \tilde{p}_v^t - 2\tilde{\eta}_{eq} \dot{\phi} p'(\phi) \beta_v \Delta \tilde{t}}{\Delta \tilde{t} + \tilde{\Theta}_{eq}} \right) \{d\} d\Omega_e \quad (4.55)$$

$$\{F_\Sigma\} = \sum_{e=1}^n \int_{\Omega_e} [N_\Sigma^e]^T \left( \frac{\tilde{\Theta}_{eq}}{\Delta \tilde{t}} [N_\Sigma^e] \{\tilde{\Sigma}^e\} + 2\tilde{\eta}_{eq} \dot{\phi} p'(\phi) \beta_v \{d\} \right) d\Omega_e \quad (4.56)$$

## IV. 2. Cristallisation induite simplifiée : cas homogène

Dans un premier temps, nous allons utiliser la méthode de champ de phase en considérant que la phase cristalline et la phase amorphe ont le même comportement mécanique afin de tester les tendances.

### IV.2.1. Phase de traction homogène



**Figure IV.2 :** Représentation de la traction simple avec une vitesse constante suivant  $\underline{e}_x$  en 2D.

Avant de simuler avec le champ de phase, nous allons discuter l'effet de la partie mécanique dans l'équation d'évolution du champ de phase. La *Figure IV.2* représente la géométrie de l'éprouvette PET pendant les essais de traction simple. L'échantillon est soumis à une vitesse constante  $V$  sur l'axe  $\underline{e}_x$  et laisse la contraction libre sur l'axe  $\underline{e}_y$ . Nous supposons que  $V = \beta L_0$ ,  $L_0$  est la longueur initiale d'échantillon.  $\beta$  est la vitesse de déformation nominale

constante, alors, la vitesse de déformation dans la direction de la traction varie au cours du temps suivant la relation :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\beta}{1 + \beta t} \quad (4.57)$$

Compte tenu que le matériau est incompressible et soumis à une traction uniaxiale, nous avons la contrainte et le taux de déformation :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma & & \\ & 0 & \\ & & 0 \end{bmatrix} \quad \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} = \begin{bmatrix} \dot{\varepsilon} & & \\ & -\dot{\varepsilon}/2 & \\ & & -\dot{\varepsilon}/2 \end{bmatrix} \quad (4.58)$$

Ici, nous supposons que le matériau est viscoélastique et que les deux phases ont les mêmes caractéristiques mécaniques (viscosité  $\eta$ , temps de relaxation  $\Theta$ ). Donc, l'équation (4.32) se simplifie et donne l'équation de Maxwell:

$$\Theta \dot{\underline{\underline{\Sigma}}} + \underline{\underline{\Sigma}} = 2\eta \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} \quad (4.59)$$

La solution analytique de l'équation (4.59) s'exprime à partir de fonctions définies par des intégrales (fonctions Ei) s'écrit :

$$\begin{aligned} \Sigma_{xx} &= \frac{2\eta}{\Theta} \left( e^{-\frac{\beta t + 1}{\Theta\beta}} \left( Ei\left(\frac{\beta t + 1}{\Theta\beta}\right) - Ei\left(\frac{1}{\Theta\beta}\right) \right) \right) \\ \Sigma_{yy} &= -\frac{\eta}{\Theta} \left( e^{-\frac{\beta t + 1}{\Theta\beta}} \left( Ei\left(\frac{\beta t + 1}{\Theta\beta}\right) - Ei\left(\frac{1}{\Theta\beta}\right) \right) \right) \end{aligned} \quad (4.60)$$

Nous avons  $\Sigma_{yy} = p_v$ , car  $\sigma_{yy} = 0$ , alors la contrainte de Cauchy s'écrit:

$$\sigma_{xx} = \Sigma_{xx} - \Sigma_{yy} \quad (4.61)$$

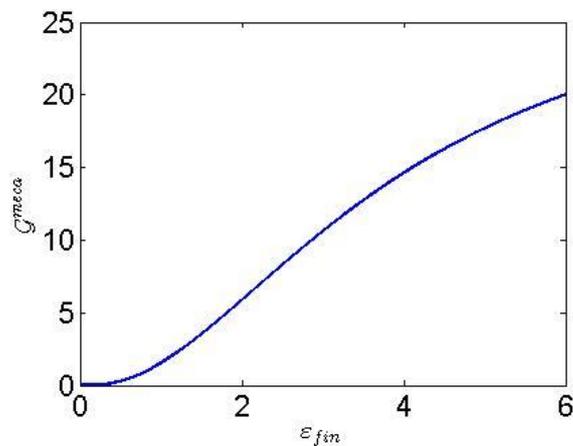
Donc, nous pouvons déduire le terme mécanique de l'équation d'évolution du champ de phase qui vaut :

$$\int_{\Omega} \Delta g^{meca} d\Omega = \int_{\Omega} \frac{1}{\mu} \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\Sigma}} d\Omega = \int_{\Omega} \frac{\sigma_{xx} \Sigma_{xx}}{\mu} d\Omega \quad (4.62)$$

L'équation (4.62) représente l'énergie reçue du système à l'instant  $t$ , nous faisons l'intégration sur  $[0, t_f]$  pour obtenir l'énergie totale dans le système  $\mathcal{G}^{meca}$  au cours de la traction.

L'évolution de l'énergie reçue permet de nous aider à comprendre les effets mécaniques sur le champ de phase.

Dans les études suivantes, nous avons étudié l'influence de différents sollicitations. Premièrement, nous testons l'influence de l'amplitude de la déformation sur le taux de cristallinité. Les éprouvettes sont étirées à une vitesse constante ( $\beta = 4 \text{ s}^{-1}$ ). L'énergie provenant de la mécanique peut se calculer par l'intégrale de l'équation (4.62) sur le temps de traction. Sa tendance de variation en fonction de la déformation finale  $\varepsilon_{fin}$  est présentée dans la *Figure IV.3*.



**Figure IV.3** : Evolution de l'énergie mécanique fonction de la déformation finale  $\varepsilon_{fin}$

Nous voyons que l'énergie reçue augmente lorsque nous étirons plus longtemps. Un autre facteur affecte la cristallisation, c'est la vitesse de déformation. Donc, nous étirons l'éprouvette à la même déformation ( $\varepsilon_{fin}=2.5$ ) à différentes vitesses pour tester cette influence. Nous supposons la viscosité  $\eta = 4$  (MPa.s) et le temps caractéristique de relaxation  $\theta = 0.5$  (s). *Figure IV.4* montre l'énergie reçue du système en fonction de la vitesse de déformation  $\beta$ .

D'après la *Figure IV.4*, nous constatons que l'énergie reçue par le système au cours de la traction diminue lorsque la vitesse de déformation augmente, sauf dans le domaine où la vitesse de déformation est basse ( $\beta < 2.5 \text{ s}^{-1}$ ) où on observe une augmentation.

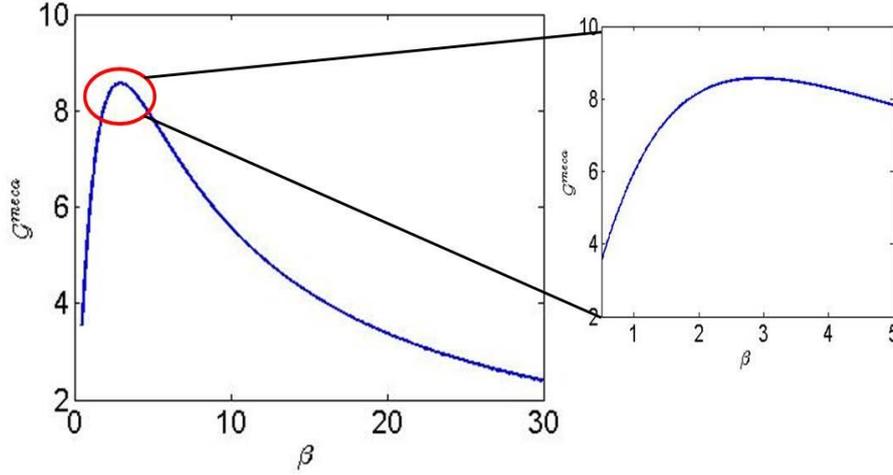


Figure IV.4 : Energie reçue par le système en fonction de la vitesse de déformation  $\beta$

#### IV.2.2. Influence des conditions de sollicitation

D'après les résultats analytiques de l'énergie reçue par le système en présentant dans la section précédente, nous savons les tendances de  $\mathcal{G}^{meca}$  sous différents conditions de sollicitation. Ensuite, nous allons utiliser la méthode de champ de phase en considérant que la phase cristalline et la phase amorphe ont la même comportement mécanique afin de tester la relation entre le champ de phase et la contribution de mécanique.

##### Influence de la déformation finale $\epsilon_{fin}$

En conséquence, nous faisons des simulations par éléments finis sur un système plus complexe pour vérifier cette influence de la déformation finale  $\epsilon_{fin}$  sur le taux de cristallinité. Dans nos simulations, la viscosité  $\eta$  égale à 4 (Mpa.s), le temps caractéristique de relaxation  $\Theta$  égale à 0.5 (s). La température au cours de la traction est fixée à 363 (K). Les formulations faibles du modèle simplifié s'écrivent :

$$\int_{\Omega} \phi^* \left[ \partial_{\tilde{t}} \phi - \tilde{\Delta} \phi + q'(\phi) - \left( c_f a_1 + a_2 \tilde{\underline{\underline{\sigma}}} : \tilde{\underline{\underline{\Sigma}}} \right) p'(\phi) \right] d\Omega = 0 \quad (4.63)$$

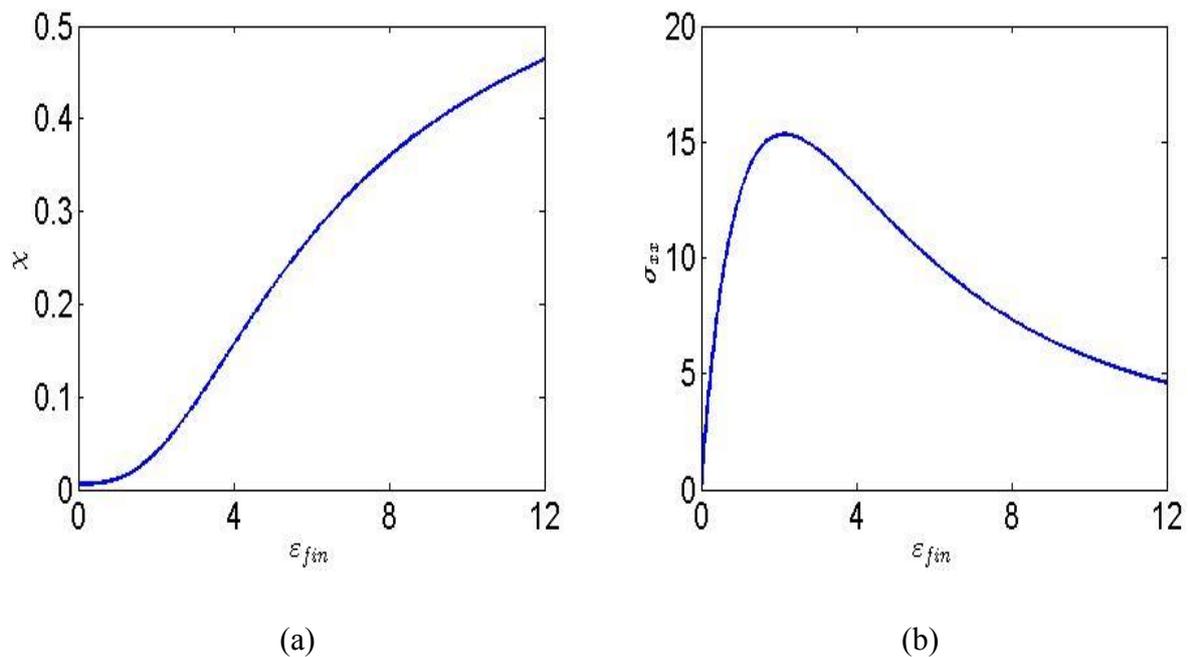
$$\int_{\Omega} \underline{\underline{\Sigma}}^* (\tilde{\Theta} \partial \tilde{\underline{\underline{\Sigma}}} / \partial \tilde{t} + \tilde{\underline{\underline{\Sigma}}} - 2\tilde{\eta} \tilde{\underline{\underline{\epsilon}}}) d\Omega = 0 \quad (4.64)$$

$$\int_{\Omega} \underline{\underline{V}}^* \text{div}(\tilde{\underline{\underline{\Sigma}}} - \tilde{p}_v \underline{\underline{I}}) d\Omega = 0 \quad (4.65)$$

où  $c_f$  est un coefficient qui représente la différence entre la cinétique de cristallisation sous condition thermique et la cinétique sous condition mécanique. Nous savons qu'il n'y a pas de cristallisation quand la température est très proche de la température de transition vitreuse, alors ici, nous prenons une valeur très petite ( $c_f = 10^{-3}$ ) pour reproduire ce phénomène.

$a_2 = \frac{H}{4\mu}$ .  $H = \frac{\sigma_f}{\lambda_q W_\phi}$ , les valeurs de  $\sigma_f$  et  $\lambda_q$  sont donnée dans le *Tableau II.1*, nous choisissons  $W_\phi = 0.1$  ( $\mu m$ ). Le pas d'espace adimensionnel égale 0.5 et le pas de temps adimensionnel égale  $0.005/\tau$ . Les conditions aux limites sont comme la *Figure IV.2*, l'éprouvette est étirée à une vitesse constante ( $\beta = 4 s^{-1}$ ) suivant la direction x.

Les évolutions du taux de cristallinité et de la contrainte sont présentées dans la *Figure IV.5*. Nous voyons que le taux de cristallinité augmente lorsque la déformation finale est plus grande. Ainsi cela confirme que l'énergie reçue du système provenant de la mécanique favorise le taux de cristallinité. Les contraintes ont une tendance à décroître en raison de la vitesse de déformation qui décroît au cours de traction en suivant l'équation (4.57).



**Figure IV.5 :** (a). Taux de cristallinité après la traction à une vitesse constante ( $\beta = 4 s^{-1}$ ). (b). l'évolution de contrainte pendant la traction.

### Influence de la vitesse de déformation $\beta$

Selon les résultats précédents, nous savons que l'énergie reçue a une influence favorable au taux de cristallinité. Plus l'énergie reçue est importante et plus l'éprouvette cristallise. Donc, en conséquence, le taux de cristallinité va diminuer quand nous augmenterons la vitesse de déformation. Mais ces résultats sont en apparente contradiction avec les observations expérimentales. Une explication de ce désaccord est peut-être à chercher dans la relaxation qui suit la traction.

### IV.2.3. Etude de la relaxation

La cristallisation et l'orientation des cristaux dépendent de la relation entre les conditions de traction et le processus de la rétraction de chaîne moléculaire (relaxation) qui donne le caractère viscoélastique du comportement. Si la vitesse d'étirage est plus rapide que la rétraction de la chaîne, la cristallisation est retardée jusqu'à la fin de la déformation. Si la vitesse d'étirage est plus lente que la rétraction de la chaîne, alors les chaînes ont une liberté suffisante pour s'aligner cristallographiquement et activer la cristallisation pendant que la traction est encore en cours [MAHE 99, MAHE 00].

#### Influence de la déformation finale $\varepsilon_{fin}$ avec relaxation

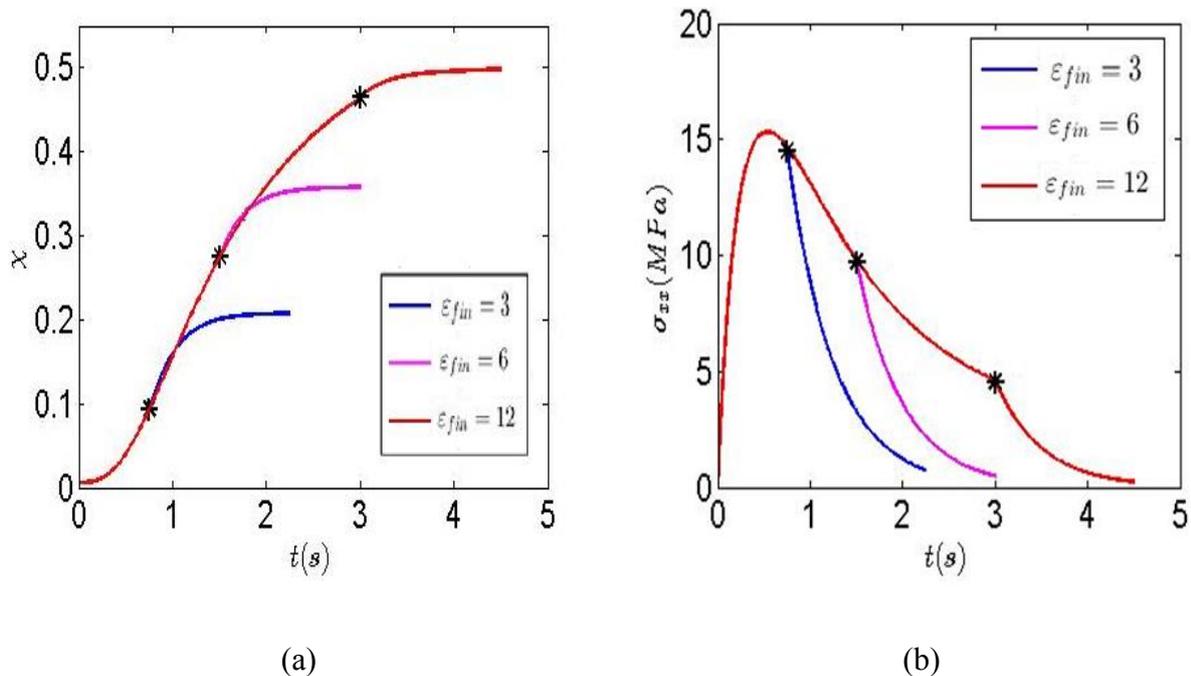
Dans un premier temps, comme précédemment, nous testons l'influence de la déformation finale  $\varepsilon_{fin}$  avec la relaxation. Nous étirons l'éprouvette avec une vitesse constante ( $\beta = 4 \text{ s}^{-1}$ ), on varie les temps de traction pour avoir différentes déformations finales ( $\varepsilon_{fin} = 3, 6, 12$ ), et puis nous nous arrêtons brutalement, la relaxation durée 1.5 secondes.

Pendant la relaxation, en prenant en compte de la déformation reste à la déformation finale, le taux de déformation est nul. Donc, les formulations faibles s'écrivent :

$$\int_{\Omega} \phi^* \left[ \partial_{\tilde{t}} \phi - \tilde{\Delta} \phi + q'(\phi) - \left( c_f a_1 + a_2 \underline{\underline{\tilde{\sigma}}} : \underline{\underline{\tilde{\sigma}}} \right) p'(\phi) \right] d\Omega = 0 \quad (4.66)$$

$$\int_{\Omega} \underline{\underline{\tilde{\sigma}}}^* (\tilde{\Theta} \partial \underline{\underline{\tilde{\sigma}}} / \partial \tilde{t} + \underline{\underline{\tilde{\sigma}}}) d\Omega = 0 \quad (4.67)$$

Toutes les valeurs des paramètres sont pareilles que celles présentées dans la section précédente. Les évolutions du taux de cristallinité et de contrainte sont présentées dans la *Figure IV.6*. Les étoiles noires indiquent le moment de la fin de traction.



**Figure IV.6 :** (a). Taux de cristallinité, (b). Evolution des contraintes avec l'effet de relaxation pour les différentes déformations finales.

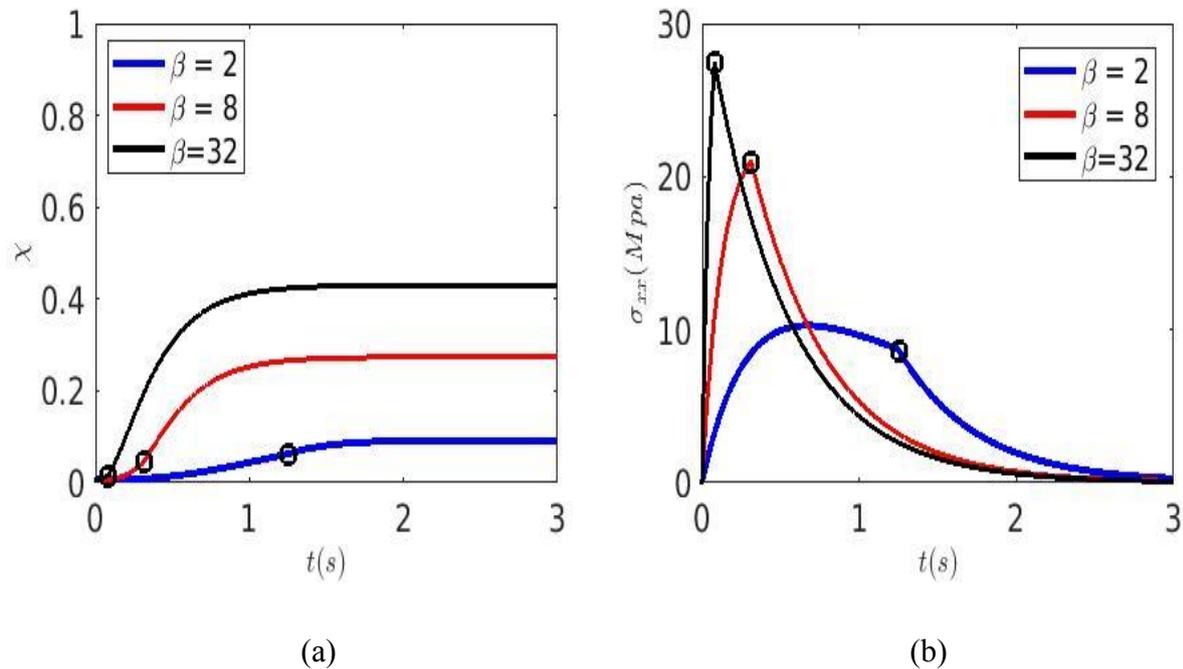
Le taux de cristallinité n'augmente pas beaucoup après la fin de traction, en plus, l'augmentation entre le cas  $\epsilon_{fin} = 6$  et le cas  $\epsilon_{fin} = 12$  est petite. Parce que les contraintes sont proches à la fin de traction.

### Influence de la vitesse de déformation $\beta$ avec relaxation

D'autres simulations avec la déformation finale constante sont faites pour tester l'effet de la vitesse de déformation  $\beta$ . Nous fixons la déformation finale à 2.5. Nous étirons l'éprouvette avec trois différentes vitesses de déformation ( $\beta = 2, 8, 32$ ), dès que la déformation finale atteint, nous arrêtons la traction immédiatement et gardons la déformation jusqu'à 3 secondes. Les évolutions du taux de cristallinité et de contrainte sont illustrées dans la *Figure IV.7*. Les points noirs représentent le moment de la fin de traction.

Avant le point noir, nous voyons le taux de cristallinité est plus petit quand la vitesse de déformation est plus grande conformément à la solution analytique de la section précédente. Pendant la relaxation à l'issue des vitesses de déformations les plus rapides ( $\beta = 8, 32$ ) la cristallisation continue alors que pour la vitesse de déformation la plus lente, la cristallisation est presque finie à l'issue de la traction. A la fin de l'expérience, la plus rapide traction

correspond au plus grand du taux de cristallinité et ces résultats sont conformes avec les résultats présentés dans l'article de A. Mahendrasingam [MAHE 00].



**Figure IV.7 :** (a). Taux de cristallinité, (b). Evolution des contraintes avec l'effet de relaxation en atteint de la même déformation finale ( $\epsilon_{fin}=2.5$ ) pour différentes vitesses de déformation.

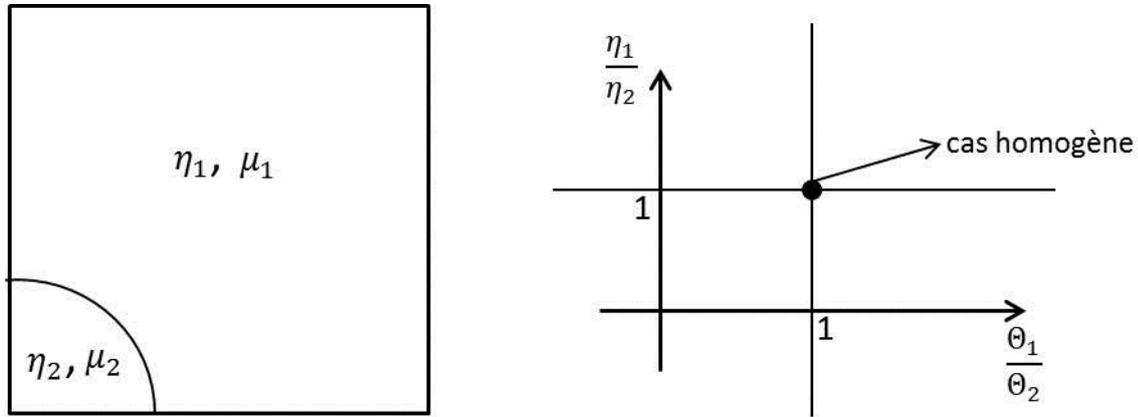
### IV. 3. Cristallisation induite : modélisation par le champ de phase

Dans second temps, nous chercherons à mettre en évidence les influences de la différence comportement mécanique des deux phases.

#### IV.3.1. Influence de traction

Dans la section précédente (cf. section IV. 2), nous avons évalué les tendances des différents paramètres mécaniques, déformation et vitesse de déformation, sur la cristallisation induite en considérant un champ de phase homogène. En réalité, le comportement des deux phases est différent. La phase semi-cristalline est plutôt élastique alors que la phase amorphe est plutôt visqueuse. Donc, nous allons définir des propriétés mécaniques différentes pour distinguer les deux phases.

Initialement, nous supposons qu'il y a une zone cristalline située au coin de la boîte (voir *Figure IV.8*). Les propriétés mécaniques du grain sont : viscosité  $\eta_2$  et élasticité  $\mu_2$  ; pour la phase amorphe on note  $\eta_1$  et  $\mu_1$ .

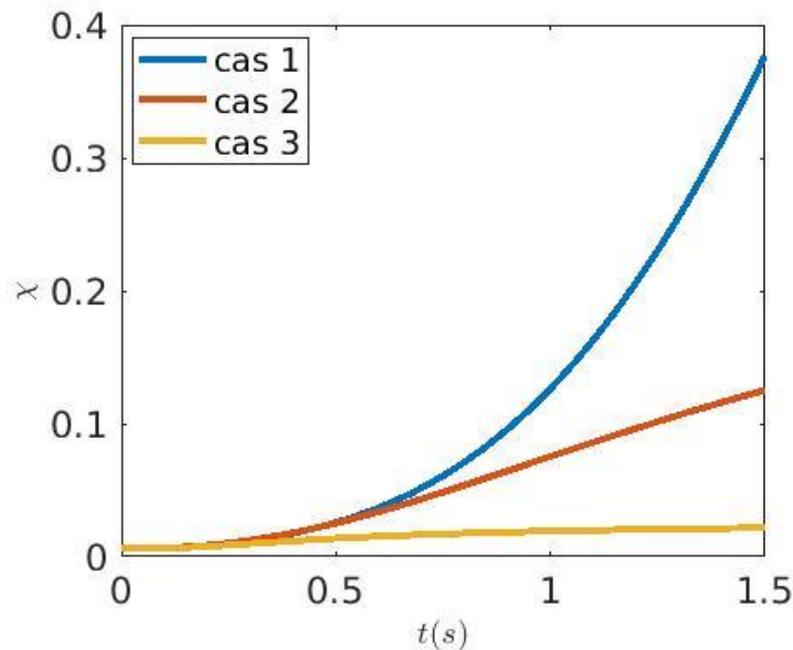


**Figure IV.8 :** Représentation schématique du problème testé

Les formulations faibles pour simuler la cristallisation induite en prenant en compte la différence entre les deux phases sont présentées dans la section IV.1.3 (les équations (4.42), (4.43) et (4.44)). Les simulations sont faites avec trois cas différents (voir *Tableau IV.1*) pour tester la sensibilité à la proportion des viscosités  $\eta_1/\eta_2$  et à celle des modules de cisaillement  $\mu_1/\mu_2$ . Quand les deux proportions sont égales à 1, on revient au cas homogène présenté dans la section précédente. Nous fixons la viscosité de la phase semi-cristalline  $\eta_2$  à 4 MPa.s et le module de cisaillement  $\mu_2$  à 8 MPa. Les autres paramètres sont ajustés pour obtenir plusieurs rapports. Les valeurs étudiées sont récapitulées dans le *Tableau IV.1* qui donne aussi le taux de cristallinité atteint en fin d'étirage et l'évolution du taux de cristallinité présenté dans la *Figure IV.9*.

$\beta = 8 \text{ s}^{-1}$	$\eta_1/\eta_2$	$\mu_1/\mu_2$	$\theta_1/\theta_2$	$\chi_{fin} (\%)$
Cas homogène	1	1	1	82.9
Cas 1	0.8	0.2	4	37.7
Cas 2	0.8	2/3	1.2	12.5
Cas 3	0.1	0.2	0.5	2.2

**Tableau IV.1 :** Taux de cristallinité de fin de traction pour trois proportions de propriété mécanique différentes sous la vitesse de déformation  $\beta = 8 \text{ s}^{-1}$ .



**Figure IV.9 :** Evolution du taux de cristallinité pour différentes propriétés mécaniques lorsque la durée de traction est 1.5 seconds.

En comparant les trois cas, nous observons que le taux de cristallinité augmente lorsque la viscosité et le module de cisaillement de la phase amorphe agrandissent. C'est-à-dire plus la capacité de la phase amorphe à s'écouler est difficile, plus grand est le taux de cristallinité.

### IV.3.2. Influence de relaxation

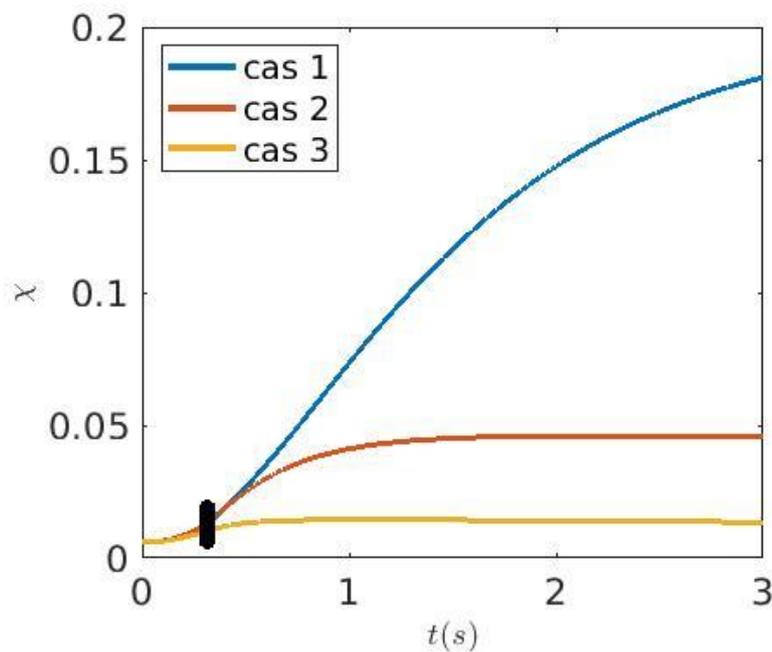
Cette section est consacrée à l'influence de la relaxation en prenant en compte les différences de propriétés mécaniques de chaque phase. La relaxation d'éprouvette démarre lorsque la déformation atteint 2.5, et la durée totale du test est de 3 s. Les proportions de propriété mécanique sont pareilles que la section précédente. Les taux de cristallinités du dernier instant présente dans le *Tableau IV.2*.

La *Figure IV.10* présente les évolutions du taux de cristallinité en cas de la relaxation. La barre noire correspond au moment de la fin de traction. Nous constatons que la cristallisation est terminée après environ 1 s pour les cas 2 et cas 3. En revanche, celle du cas 1 augmente sans arrêt jusqu'à la fin de la simulation et se stabilisera à une valeur plus élevée. De plus, il y a peu de différence sur le taux de cristallinité avant le démarrage de la relaxation. En

comparant les données des cas 1 et 2, on note que seul le module de cisaillement de la phase amorphe est différent, ce qui a un effet sur le temps de relaxation. Alors, nous pouvons conclure de là que plus le module de cisaillement petit, plus lente la relaxation de contrainte.

$\beta = 8 \text{ s}^{-1}$	$\eta_1/\eta_2$	$\mu_1/\mu_2$	$\Theta_1/\Theta_2$	$\chi_{fin} (\%)$
Cas homogène	1	1	1	27.3
Cas 1	0.8	0.2	4	18.8
Cas 2	0.8	2/3	1.2	4.6
Cas 3	0.1	0.2	0.5	1.35

**Tableau IV.2 :** Taux de cristallinité après une relaxation de 1.5 s pour trois proportions de propriété mécanique différentes sous la vitesse de déformation  $\beta = 8 \text{ s}^{-1}$ .



**Figure IV.10 :** Evolution du taux de cristallinité pour différentes propriétés mécaniques lorsque la déformation atteint de 2.5.

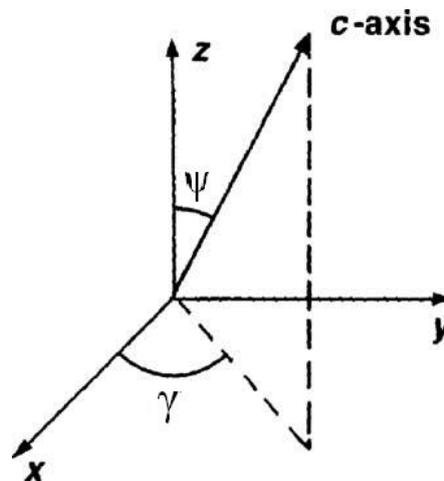
### IV.3.3. Orientation des cristaux

Chevalier *et al.* [CHEV 99, CHEV 01] précise que le taux de cristallinité seul ne permet pas d'effectuer la corrélation entre les modules élastiques induits par des tractions uni ou bi-

axiales aux conditions proches de celles du soufflage par bi-orientation. D'autres facteurs doivent être pris en compte pour quantifier l'anisotropie induite, notamment l'orientation moléculaire. La *Figure IV.11* illustre l'orientation d'une chaîne macromoléculaire par rapport à une direction de référence z. L'orientation est décrite par deux angles  $\psi$  et  $\gamma$ .  $\psi$  est l'angle entre l'axe c d'un maillon de la chaîne et l'axe de référence z, l'orientation de la projection de l'axe c dans le plan orthogonal (x, y) est l'angle  $\gamma$ . Généralement, nous pouvons mesurer les valeurs moyennes d'orientation  $\langle \cos^2 \gamma \rangle$  par dichroïsme infra rouge. La fonction d'orientation pour le cas 2D peut se définir [SAMU 81] par :

$$f_{ori} = 2\langle \cos^2 \gamma \rangle - 1 \quad (4.68)$$

- Pour une orientation aléatoire des chaînes :  $f_{ori} = 0$ .
- Pour une orientation parfaite suivant une direction donnée :  $f_{ori} = 1$ .
- Pour une orientation parfaitement orthogonale à la direction donnée :  $f_{ori} = -1$ .

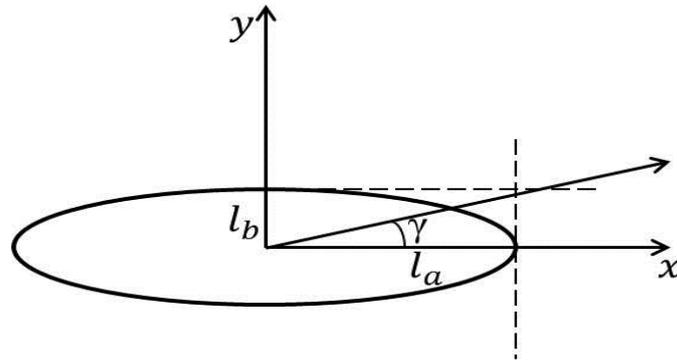


**Figure IV.11 :** Paramétrage de l'orientation macromoléculaire.

Dans nos résultats de simulations, la zone semi-cristalline a une allure d'ellipse après déformation. Si on considère qu'il y a beaucoup des chaînes macromoléculaires dans l'ellipse, la valeur moyenne d'orientation correspond à l'angle  $\gamma$  dans la *Figure IV.12*.

$$\tan \gamma = \frac{l_b}{l_a} \quad (4.69)$$

où  $l_a$  est la moitié de la longueur du grand axe et  $l_b$  est la moitié de la longueur du petit axe.



**Figure IV.12 :** Représentation schématique de l'orientation moyenne des chaînes macromoléculaires.

Nous pouvons réécrire l'équation (4.68) en fonction de  $l_a$  et  $l_b$  :

$$f_{ori} = \frac{c_\gamma^2 - 1}{c_\gamma^2 + 1} \quad (4.70)$$

avec  $c_\gamma = l_a/l_b$ . Si la zone semi-cristalline a une allure cercle ( $l_a = l_b$ ), la fonction d'orientation égale à zéro. Ce cas ressemble à l'essai de traction bi-axiale. Si la zone semi-cristalline a une allure ellipse allongée ( $l_a \gg l_b$ ), alors la fonction d'orientation tend vers à 1. Ce cas ressemble à l'essai de traction uniaxiale.

D'abord, nous testons l'influence de déformation finale sur la fonction d'orientation avec les différentes propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques sont les mêmes que celles dans la section IV.3.1. Les résultats sont donnés dans le *Tableau IV.3*.

Traction simple ( $t = 1.5$ s)				
$\beta = 2 \text{ s}^{-1}$	$f_{ori}$		$\beta = 8 \text{ s}^{-1}$	$f_{ori}$
Cas 1	0.958		Cas 1	0.998
Cas 2	0.969		Cas 2	0.999
Cas 3	0.939		Cas 3	0.972

**Tableau IV.3 :** Valeurs de fonction d'orientation obtenues sous les différentes vitesses de déformation avec différents ratios de propriétés mécaniques. La durée de traction est 1.5 secondes.

En comparant les résultats des deux vitesses de déformation nominale, nous constatons que la vitesse de déformation nominale a une influence favorable à l'orientation. Plus nous étirons vite, plus la phase cristalline est parfaitement orientée. En comparant les différentes propriétés mécaniques, la fonction d'orientation diminue lorsque la viscosité de la phase amorphe augmente ou lorsque le module de cisaillement de la phase amorphe diminue.

Ensuite, nous étudions le cas de la relaxation pour lesquels des résultats sont montrés dans le *Tableau IV.4*.

Relaxation ( $\varepsilon_{fin} = 2.5, t = 3 \text{ s}$ )				
$\beta = 2 \text{ s}^{-1}$	$f_{ori}$		$\beta = 8 \text{ s}^{-1}$	$f_{ori}$
Cas 1	0.928		Cas 1	0.956
Cas 2	0.922		Cas 2	0.936
Cas 3	0.479		Cas 3	0.779

**Tableau IV.4 :** Valeurs de fonctions d'orientation sous les différentes vitesses de déformation avec différents ratios de propriétés mécaniques. La relaxation démarre quand la déformation atteint 2.5. Le temps total est de 3 s.

A l'issue de la phase de relaxation, la vitesse de déformation nominale a le même effet que dans le cas de la phase de traction. Mais quand les viscosités sont identiques, avec un module de cisaillement de la phase amorphe plus petit, les chaînes sont plus orientées suivant la direction de la traction. Nous pouvons aussi conclure que la relaxation a un effet de désorientation en comparant les trois cas de traction et de relaxation en même vitesse.

#### IV. 4. Conclusion partielle

Une première série de simulations de champ de phase couplé avec la mécanique a été réalisée par la méthode des éléments finis. Le modèle local est issu de la thermodynamique des milieux continus. Nous simulons la traction uniaxiale avec une vitesse de déformation nominale constante. Les influences de la déformation finale  $\varepsilon_{fin}$  et de la vitesse de déformation nominale  $\beta$  sont étudiées dans le cas d'une traction suivie d'une relaxation. Dans ces deux cas, le taux de cristallinité augmente avec la vitesse de déformation nominale ou avec la déformation finale. L'influence de la différence de propriétés mécaniques entre les

deux phases sur le taux de cristallinité est aussi étudiée. Nous trouvons que le taux de cristallinité augmente lorsque la phase amorphe est initialement plus visqueuse.

Un autre facteur contrôle la propriété mécanique induite par l'étirage du PET, l'orientation cristaux. Grâce à nos simulations, on peut estimer cette orientation par un modèle qui simplifie la zone semi-cristalline en une ellipse. La fonction d'orientation  $f_{ori}$  peut alors être évaluée à l'aide de la longueur du grand axe et du petit axe de l'ellipse. Nos résultats sont accord avec ceux de Chevalier *et al.* [CHEV 01].

# Conclusions et perspectives

## 1. Conclusion

Nous avons présenté l'utilisation de la méthode des champs de phase pour simuler l'évolution de la microstructure pendant la cristallisation du PET. La méthode du champ de phase, basée sur l'équation de Ginzburg-Landau, donne l'évolution du champ de phase à partir de l'énergie libre. Un paramètre d'ordre  $\phi$ , fonction du temps et de l'espace, qui varie entre 0 et 1 est utilisé pour décrire l'état du matériau sans être obligé de suivre l'interface (remaillages complexes). Il est ainsi possible reproduire la croissance des sphérolites qui apparaissent lors d'une cristallisation induite par la température.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur la cristallisation activée thermiquement. Des simulations d'évolution du champ de phase dans le cas isotrope, tel que la croissance de sphérolite, ont été réalisées par la méthode d'éléments finis. La taille critique du germe pour activer la cristallisation a été validée. Le coefficient cinétique a été identifié en comparant avec les données expérimentales de la littérature [ANTW 72].

En introduisant un modèle du champ de phases multiples (the MPF model) nous avons pu simuler l'évolution de plusieurs sphérolites et gérer la jonction lorsque 2 sphérolites se rencontrent. La croissance et la jonction des sphérolites ont été modélisées par la méthode d'éléments finis qui reproduit parfaitement l'évolution expérimentale d'une cristallisation isotherme.

Nous avons ensuite étudié les dispersions de la constante d'Avrami,  $K(T)$  en fonction des fluctuations des conditions initiales (positions et taille des germes). Ces fluctuations, comparées aux résultats expérimentaux de la littérature sur diverses nuances du PET indiquent que nos résultats de simulation et leur dispersion sont compatibles avec les valeurs de la littérature.

Finalement, la cristallisation induite par déformation a été étudiée dans le dernier chapitre. Le modèle qui décrit la loi de comportement viscoélastique avec un couplage du champ de phase est proposé à partir des principes thermodynamiques. L'influence, sur le taux de cristallinité final, de la déformation finale et de la vitesse de la déformation nominale a été étudiée dans le cas d'une traction simple suivie d'une la relaxation. Ainsi nous avons pu conclure que : (i) plus la déformation de traction est grande plus le taux de cristallinité final est grand et (ii)

plus grande est la vitesse de déformation et plus le taux de cristallinité est grand lui aussi. De même pour l'orientation des cristaux, les chaînes macromoléculaires sont de plus en plus orientées dans la direction de la traction quand, soit (i) la déformation est grande ; soit la déformation est plus rapide.

## **2. Perspectives**

Dans la forme actuelle, notre modèle du champ de phase ne peut simuler que des croissances sphérolitiques, éventuellement allongées sous l'effet de sollicitations mécaniques. Un modèle plus complet de champ de phase peut permettre d'affiner les simulations des morphologies des sphérolites pendant la cristallisation depuis le fondu en donnant une information complémentaire sur le ratio « cristallin / amorphe » au sein même du sphérolite. Ce type de modèle permettrait aussi de simuler une cristallisation suivant les directions des sollicitations mécaniques. Pour cela, il faut introduire un terme d'anisotropie dans la partie de l'énergie surfacique. Ce terme doit permettre au champ de phase d'évoluer différemment suivant la direction du gradient de température que dans la direction où  $T=$  constante pour plusieurs directions privilégiées [PROV 11, KARM 98, KOBÄ 93]. Ainsi le cas de la cristallisation activée thermiquement donnera une représentation plus réaliste de la microstructure induite.

Notre modèle couplage de la mécanique est réalisé dans le cas de petites rotations, il ne prend pas en compte l'utilisation d'une dérivée convective qui induit, en traction, un phénomène de durcissement qui peut modifier les conclusions qualitatives du dernier chapitre. En complément de l'étude sur la traction uniaxiale avec et sans relaxation, la traction bi-axiale peut aussi être simulée pour mieux comprendre l'évolution du PET pendant les processus industriels de biétirage de film ou de soufflage par bi-orientation.

Au niveau numérique, le temps de calcul peut être encore diminué par l'utilisation d'une méthode de raffinement de maillage adaptatif (AMR). En effet, les zones qui ont besoin de plus de détail et qui impactent la précision du calcul, sont proche de l'interface. Alors que dans la phase amorphe ou la phase cristalline les déformations sont assez homogènes. Pour cette raison, nous n'avons pas besoin d'un maillage très fin partout ainsi nous pourrions garder la même précision globale avec un temps de calcul réduit.

## Annexes

### Calcul de l'évolution du modèle multi champs de phase (MCP) :

$$\frac{\delta \mathcal{G}_{ik}}{\delta \phi_i(\underline{x}, t)} = \frac{\partial \mathcal{G}_{ik}}{\partial \phi_i} - \nabla \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_{ik}}{\partial \nabla \phi_i} \quad (\text{A.1})$$

On suppose que  $\mathcal{G}_{ik}$  contient deux parties :  $f_1$  et  $f_2$ .

$$f_1 = \frac{\sigma_f W_\phi}{2\lambda_q} |\phi_k \nabla \phi_i - \phi_i \nabla \phi_k|^2 \quad (\text{A.2})$$

$$f_2 = \frac{1}{4a_{ik}} \left[ \phi_i^2 \phi_k^2 - m_{ik} \left( \frac{1}{3} \phi_i^3 + \phi_i^2 \phi_k - \frac{1}{3} \phi_k^3 - \phi_k^2 \phi_i \right) \right]$$

L'équation (A.1) peut réécrire :

$$\frac{\delta \mathcal{G}_{ik}}{\delta \phi_i(\underline{x}, t)} = \frac{\partial f_1}{\partial \phi_i} + \frac{\partial f_2}{\partial \phi_i} - \nabla \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \nabla \phi_i} - \nabla \cdot \frac{\partial f_2}{\partial \nabla \phi_i} \quad (\text{A.3})$$

On peut savoir que le dernier terme est nul, parce que  $f_2$  ne dépend pas de  $\nabla \phi_i$ .

$$\frac{\partial f_1}{\partial \phi_i} = \frac{\sigma_f W_\phi}{\lambda_q} (\phi_k \nabla \phi_i - \phi_i \nabla \phi_k) \left( \frac{\partial \phi_k}{\partial \phi_i} \nabla \phi_i - \nabla \phi_k \right) \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial \nabla \phi_i} = \frac{\sigma_f W_\phi}{\lambda_q} (\phi_k \nabla \phi_i - \phi_i \nabla \phi_k) \left( \phi_k - \phi_i \frac{\partial \nabla \phi_k}{\partial \nabla \phi_i} \right) \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \phi_i} = \frac{\phi_i \phi_k}{2a_{ik}} (\phi_k - \phi_i - 2m_{ik}) \quad (\text{A.6})$$

En utilisant les équations (3.7), (3.8), les équations (A.4) et (A.5) peuvent simplifier comme la suite :

$$\frac{\partial f_1}{\partial \phi_i} = \frac{\sigma_f W_\phi}{\lambda_q} (\phi_k \nabla \phi_i - \phi_i \nabla \phi_k) (-\nabla \phi_i - \nabla \phi_k) \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial \nabla \phi_i} = \frac{\sigma_f W_\phi}{\lambda_q} (\phi_k \Delta \phi_i - \phi_i \Delta \phi_k) (\phi_k + \phi_i) \quad (\text{A.8})$$

Selon l'hypothèse qu'il n'y a pas triple point sur l'interface des phases, on sait qu'il n'y a que deux phases présentés : phase i et phase k. Donc, on a  $\phi_k + \phi_i = 1$  et  $\nabla \phi_i = -\nabla \phi_k$ . Alors, l'équation (A.7) égale à zéro. En résumé :

$$\frac{\delta G_{ik}}{\delta \phi_i(\underline{x}, t)} = -\frac{\sigma_f W_\phi}{\lambda_q} (\phi_k \nabla \phi_i - \phi_i \nabla \phi_k) + \frac{\phi_i \phi_k}{2a_{ik}} (\phi_k - \phi_i - 2m_{ik}) \quad (\text{A.9})$$

## Références bibliographique

- [AJJI 96] A. Ajji, J. Guèvremont, K.C. Cole and M.M. Dumoulin, Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, Vol. 37, pp. 3707-3714, 1996.
- [ANTW 72] F.V. Antwerpen and D.W.V. Krevelen, Influence of crystallization temperature, molecular weight, and additives on the crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci.*, Vol. 10(12), pp. 2423-2435, 1972.
- [ANAN 09] S. Anantawaraskul, S. Ketdee and P. Supaphol, Stochastic simulation for morphological development during the isothermal crystallization of semicrystalline polymers: a case study of syndiotactic polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 111, pp. 2260-2268, 2009.
- [AIMU 07] A. Al-Mulla, Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) and poly(methyl methacrylate) blends, *Expr. Polym. Lett.*, Vol. 1, pp. 334-344, 2007.
- [ALLE 79] S.M. Allen and J.W. Cahn, A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening, *Acta. Metall.* Vol. 27, pp. 1085-1095, 1979.
- [AVRA 39] M. Avrami, General theory. Kinetics of phase change. I, *J. Chem. Phys.*, Vol. 7 (12), pp. 1103-1112, 1939.
- [AVRA 40] M. Avrami, Transformation-time relations for random distribution of nuclei. Kinetics of phase change. II, *J. Chem. Phys.*, Vol. 8(2), pp. 212-224, 1940.
- [AVRA 41] M. Avrami, Granulation, phase change, and microstructure. Kinetics of phase change. III, *J. Chem. Phys.*, Vol. 9(2), pp. 177-184, 1941.
- [BALL 81] R.C. Ball, M. Doi, S.F. Edwards and M. Warner, Elasticity of entangled networks, *Polymer*, Vol. 22, pp. 1010-1018, 1981.
- [BARA 70] V.G. Baranov, A.V. Kenarov and T.I. Volkov, Morphology and kinetics studies of spherulitization of polyethylene terephthalate, *J. Polymer. Sci., Part C*, Vol. 30, pp. 271-282, 1970.
- [BARA 95] G. Barakos and E. Mitsoulis, A convergence study for numerical simulation of IUPAC-LDPE extrusion experiments, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* Vol. 58, pp. 315-329, 1995.
- [BARR 08] J.W. Barrett, H. Garcke and R. Nürnberg, On the parametric finite element approximation of evolving hypersurfaces in  $\mathbb{R}^3$ , *J. Comput. Phys.*, Vol. 227(9), pp. 4281-4307, 2008.

- [BASS 94] D.C. Bassett, F.C. Frank and A. Keller, Lamellar and their organization in melt-crystallized polymers, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, Vol. 348 (1686), pp. 29-43, 1994.
- [BECK 35] R. Becker and W. Döring, Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Gebilden (Kinetic theory for nucleation of supersaturated structures), *Ann. Phys.*, Vol. 24, pp. 719-752, 1935.
- [BENA 98] A. Benard and S.G. Advani, An analytical model for spherulitic growth in fiber reinforced polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 70, pp. 1677-1687, 1998.
- [BILL 89] N. Billon and J.M. Haudin, Overall crystallization kinetics of thin polymer films: general theoretical approach, I. Volume nucleation, *Colloid. Polym. Sci.*, Vol. 267, pp. 1064-1076, 1989.
- [BILL 93] N. Billon and J.M. Haudin, Determination of nucleation rate in polymers using isothermal crystallization experiments and computer simulation, *Colloid. Polym. Sci.*, Vol. 271, pp. 343-356, 1993.
- [BILL 94] N. Billon, C. Magnet, J.M. Haudin and D. Lefebvre, Transcrystallinity effects in thin polymer films: experimental and theoretical approach, *Colloid. Polym. Sci.*, Vol. 272, pp. 633-654, 1994.
- [BOET 02] W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann and A. Karma, Phase-field simulation of solidification, *Annu.Rev. Mater. Res.*, Vol. 32, pp. 163-194, 2002.
- [BORD 09] M. Bordival, Modélisation et optimisation numérique de l'étape de chauffage infrarouge pour la fabrication de bouteilles en PET par injection-soufflage, Thèse de doctorat, 2009.
- [BOTT 06] B. Bottger, J. Eiken and I. Steinbach. Phase field simulation of equiaxed solidification in technical alloys, *Acta. Mater.*, Vol. 54, 2697-2704, 2006.
- [BOUR 86] G. L. Bourvellec, L. Monnerie and J.P. Jarry, Amorphous orientation in induced crystallization in uni-axially stretched poly(ethylene terephthalate glycol), *Polymer*, Vol. 27, pp. 856-860, 1986.
- [BOUR 87] G. L. Bourvellec, L. Monnerie and J.P. Jarry, Kinetics and induced crystallization during stretching and annealing of Poly(ethylene terephthalate) films, *Polymer*, Vol. 28, pp. 1712-1716, 1987.
- [BOUR 90] G.L. Bourvellec and J. Beautemps, Stretching of PET films under constant load. II. Structural analysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 39, pp. 329-339, 1990.
- [BOWD 74] P.B. Bowden and R.J. Young, Review : deformation mechanisms in crystalline polymers, *Polym. Mat. Sci.*, Vol. 9, pp. 2034-3051, 1974.

- [BRAS 08T] M. Brassel, Instabilités de forme en croissance cristalline, Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.
- [BRON 91] L. Bronsard and R.V. Kohn, Motion by mean curvature as the singular limit of ginzburg-landau dynamics, *J. Differential Equations*, Vol. 90(2), pp. 211-237, 1991.
- [BUCK 95] C.P. Buckley and D.C. Jones, Glass-rubber constitutive model for amorphous polymers near the glass transition, *Polymer*, Vol. 36, pp. 3301-3312, 1995.
- [CAHN 57] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system I: interfacial free energy, *J. Chem. Phys.* Vol. 28, pp. 258-267, 1957.
- [CAHN 58] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy, *J. Chem. Phys.*, Vol. 28(2), pp. 258-267, 1958.
- [CAHN 61] J.W. Cahn, On spinodal decomposition, *Acta Metall.* Vol. 9(9), pp. 795-801, 1961.
- [CAKM 86] M. Cakmak, J.L. White and J.E. Spruiell, Structural characterization of crystallinity and crystalline orientation in simultaneous biaxially stretched and annealed poly(ethylene terephthalate) films, *J. of Polymer Engineering*, Vol. 37, pp. 291-312, 1986.
- [CHAA 03] F. Chaari, M. Chaouche and J. Douet, Crystallization of poly(ethylene terephthalate) under tensile strain : crystalline developpement versus mechanical behaviour, *Polymer*, Vol. 44, pp. 473-479, 2003.
- [CHAN 93] H. Chang, J.M. Schultz and R.M. Gohil, Morphology of Biaxially Stretched Poly(ethylene terephthalate) films, *J. Macromol. Sci. –Phys.*, Vol. B32 (1), pp. 99-123, 1993.
- [CHEN 91] L.Q. Chen and A.G. Khachaturyan, Computer simulation of structural transformations during precipitation of an ordered intermetallic phase, *Acta. Mater.*, Vol. 39, pp. 2533-2551, 1991.
- [CHEN 92] X. Chen, Generation and propagation of interfaces for reaction-diffusion equations, *J. Differential Equations*, Vol. 96, pp. 116–141, 1992
- [CHEN 93] Y. Wang, L.Q. Chen and A.G. Khachaturyan, Kinetics of strain-induced morphological transformation in cubic alloys with a miscibility gap, *Acta. Mater.*, Vol. 41, pp. 279-296, 1993.
- [CHEN 95] L.Q. Chen, A novel computer-simulation technique for modeling grain growth, *Scripta. Metall. Mater.*, Vol. 32, pp. 115-120, 1995.
- [CHEV 99a] L. Chevalier, Influence of microstructure evolution on mechanical strength of blown polyethylene terephthalate, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, Vol. 28, pp. 385-392, 1999.

- [CHEV 99] L. Chevalier, Influence of microstructure evolution on mechanical strength of blown polyethylene terephthalate, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, Vol. 28, pp. 385-392, 1999.
- [CHEV 01] L. Chevalier, Y. Marco and G. Regnier, Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET, *Mécanique & Industries*, Vol. 2, pp. 229-248, 2001.
- [CHEV 06] L. Chevalier and Y. Marco, Identification of a strain induced crystallization model for PET under uni- and bi-axial loading: influence of temperature dispersion, *Mech. Mater.*, Vol. 39, pp. 596-609, 2006.
- [COMB 05] P. ComBette and I. Ernoult, *Physique des polymers*, Isabelle Ernoult, Editions Herman, Paris, 2005.
- [DAUB 54] R.deP. Daubeny and C.W. Bunn, The crystal structure of polyethylene terephthalate, *Proc. Roy.Soc.*, Vol. A226, pp. 531, 1954.
- [DECK 99] K. Deckelnick and G. Dziuk, Discrete anisotropic curvature flow of graphs. *M2AN Math. Model. Numer. Anal.*, Vol. 33, pp. 1203-1222, 1999.
- [DETR 08T] F. Détrez, *Nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristallins : étude in situ par microscopie à force atomique et modélisation*, Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2008.
- [DETR 11] F. Detrez, S. Cantournet and R. Séguéla, Plasticity/damage coupling in semi-crystalline polymers: micromechanisms and damage law identification, *Polymer*, Vol. 52, pp. 1998–2008, 2011.
- [DOUF 00a] A.K. Doufas, A.J. McHugh and C. Miller, Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization: Part I, Model development and predictions, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol. 92, pp. 27-66, 2000.
- [DOUF 00b] A.K. Doufas, A.J. McHugh, C. Miller and A. Immaneni, Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization: Part II, Quantitative comparisons with industrial spinline data, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol. 92, pp. 81-103, 2000.
- [DURI 15] A.Durin, J.L.Chenot, J.M.Haudin, N.Boyard and J.L.Bailleul, Simulating polymer crystallization in thin films: Numerical and analytical methods, *Eur. Polym. J.*, Vol. 73, pp. 1-16, 2015.
- [DZIU 94] G. Dziuk, Convergence of semi-discrete scheme for the curve shortening flow. *Math. Mldels. Methods. Appl. Sci.*, Vol.4, pp. 589-606, 1994.

- [EDER 90] G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl and S. Liedauer, Crystallization processes in quiescent and moving polymer melts under heat transfer conditions, *Prog. Polym.Sci.*, Vol. 15, pp. 629-714, 1990.
- [EDER 97] G. Eder, Mathematical modelling of crystallization processes as occurring in polymer processing, *Nonlinear Anal Theory Methods Appl.*, Vol. 30, pp. 3807-3815, 1997.
- [ETIE 02] S. Etienne, *Introduction à la physique des polymères*, editor. Dunod, 2012.
- [EVAN 45] U.R. Evans, The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 41, pp. 365-374, 1945.
- [FELI 15] C.A. Felippa, Q. Guo and K. C. Park, Mass matrix templates: General description and 1d examples, *Arch. Comput. Meth. Eng.*, Vol.22(1), pp. 1-65, 2015.
- [FISH 07] J. Fish and T. Belytschko, *A first course in finite elements*, editor. John Wiley & Sons, 2007.
- [FLOR 47] P.J. Flory, Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. crystallization induced by stretching, *J. Chem. Phys.*, Vol. 15, pp. 397-408, 1947.
- [FRIE 83] K. Friedrich, Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics, *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 52-53, pp. 225-274, 1983.
- [GAGE 93] M.E. Gage, Evolving plane curves by curvature in relative geometries, *Duke Math. J.*, Vol. 72(2), pp. 441-466, 1993.
- [GARC 99] H. Garcke, B. Nestler and B. Stoth, A multiphase field concept: numerical simulations of moving phase boundaries and multiple junctions, *SIAM J. Appl. Math.*, Vol. 60(1), pp. 295-315, 1999.
- [GAYL 76] R.J. Gaylord and D.J. Lohse, Morphological changes during oriented polymer crystallization, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 16(3), pp. 163-167, 1976.
- [GRAB 07] L. Grabasy, T. Pusztai, D. Saylor and J. Warren, Phase field theory of heterogeneous crystal nucleation, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 98(3), pp.35703:1-4,2007.
- [GRAN 04] L. Gránásy, T. Pusztai, T. Börzsönyi, J.A. Warren and J.F. Douglas, A general mechanism of polycrystalline growth, *Nat. Mater.*, Vol. 3(9), pp. 645-650, 2004.
- [GRAN 05] L. Gránásy, T. Pusztai, G. Tegze, J. A. Warren and J. F. Douglas, Growth and form of spherulites, *Phys. Rev. E*, vol. 72, pp.011605, 2005.
- [GRAY 87] M.A. Grayson, The heat equation shrinks embedded plane curves to round points, *J. Differential Geom.*, Vol. 26, pp. 285-314, 1987.

- [HALP 74] B. Halperin, P. Hohenberg and S.K. Ma, Renormalization-group methods for critical dynamics: I. Recursion relations and effects of energy conservation, *Phys. Rev. B*, Vol. 10(1), pp. 139-153, 1974.
- [HERM 30] K. Hermann, O. Gerngross and W.Z. Abitz, *phys. Chem. B*, Vol. 10, pp. 371-1930.
- [HIEB 95] C.A. Hieber, Correlations for the quiescent crystallization kinetics of isotactic polypropylene and poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, Vol. 36, pp. 1455-1467, 1995.
- [HOFF 58] J.D. Hoffman, Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes, *J. Chem. Phys.*, Vol. 29, pp. 1192-1193, 1958.
- [HOFF 64] J.D. Hoffman, Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: bulk polymers, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 4, pp. 315-362, 1964.
- [HOFF 97] J.D. Hoffman and R. L. Miller, Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment, *Polymer*, 1997.
- [HOHE 77] P.C. Hohenberg and B.I. Halperin, Theory of dynamic critical phenomena, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 49(3), pp. 435-479, 1977.
- [HUIS 84] E. Huisken, Flow by mean curvature of convex surfaces into spheres, *J. Differential Geom.*, Vol. 20, pp. 237-266, 1984.
- [JABA 92] S.A. Jabarin, Strain induced crystallization of poly(ethylene Terephthalate), *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 32, pp. 1341-1349, 1992.
- [JANS 07] K.G.F. JANSSENS, D. RAABE, E. KOZESCHNIK, M.A. MIODOWNIK and B. NESTLER, *Computational Materials Engineering*, Chapter 7, Phase-field modeling, editor. Academic Press, 2007.
- [JAYF 99] F. Jay, J.M. Haudin and B. Monasse, Shear-induced crystallization of polypropylenes : effect of molecular weight, *J. Mater. Sci.*, Vol. 32, pp. 2089-2102, 1999.
- [KARM 98] A. Karma and W.J. Rappel, Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions, *Phys. Rev. E*, Vol. 57(4), 4323-4349, 1998.
- [KARM 01] A. Karma, D.A. Kessler and H. Levine, Phase-field model of mode III Dynamic fracture, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87(4), pp. 045501:1-4, 2001.
- [KAVE 70] S. Kavesh and J.M. Schultz, Lamellar and interlamellar structure in melt-crystallized polyethylene. I. Degree of crystallinity, atomic positions, particle size, and lattice disorder of the first and second kinds, *J. Polym. Sci.*, Vol. 8 (2), pp. 243-276, 1970.

- [KHAN 87] S.A. Khan and R.G. Larson, Comparison of simple constitutive equations for polymer melts in shear and biaxial and uniaxial extensions, *J. Rheol.*, Vol. 31(3), pp. 207-234, 1987.
- [KOBA 93] R. Kobayashi, Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth, *Physica D*, Vol. 63, pp. 410-423, 1993.
- [KOBA 98] R. Kobayashi, J.A. Warren, and W.C. Carter, Vector-valued phase field model for crystallization and grain boundary formation, Vol. 119, pp. 415-423, 1998.
- [KOBA 00] R. Kobayashi, J.A. Warren, and W.C. Carter, A continuum model of grain boundaries, Vol. 140, pp. 141-150, 2000.
- [KOLM 37] A.A.N. Kolmogorov, A statistical theory for the recrystallization of Metals, *Izv. Akad.Nauk SSSR. Neorg.Mater.Inorg.Mater.(USSR)*, Vol. 1, pp. 355-359, 1937.
- [KREV 09] V.D.W. Krevelen and K.T. Nijenhuis, Properties of polymers : their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, editor, Elsevier B.V., 2009.
- [LAGH 14T] R. Laghmach, Modélisation de la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique par champ de phase, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2014.
- [LAGH 15] R. Laghmach, N. Candau, L. Chazeau and E. Munch, Phase field modeling of strain induced crystal growth in an elastic matrix, *J. Chem. Phys.*, Vol. 142, pp. 244905, 2015.
- [LAGN 99] A.E. Langroudi, Etude de la deformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 1999.
- [LAND 36] L. Landau, The theory of phase transitions, *Nature*, Vol. 138(3498), pp. 840-841, 1936.
- [LAND 37] L. Landau, On the theory of phase transitions, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, Vol. 1(7), pp. 19-32, 1937.
- [LAPE 91] P. Lapersonne, J.-F. Tassin, L. Monnerie, J. Beutemps, Uniaxial planar deformation of poly(ethylene terephthalate) films : 1. Characterization of the crystalline phase, *Polymer*, Vol. 32, pp. 3331-3339, 1991.
- [LAPE 92] P. Lapersonne, D.I. Bower, and I.M.Ward, Molecular orientation and conformational changes due to uniaxial-planar deformation of PET, *Polymer*, Vol. 92, pp. 1277-1283, 1992.
- [LAUN 86] H.M. Laun, Prediction of elastic strains of polymer melts in shear and elongation, *J.Rheol.*, Vol. 30, pp. 459, 1986.

- [LAUR 59] J.I.Jr. Lauritzen and J.D. Hoffman, Formation of polymer crystals with folded chains from dilute solution, *J. Chem. Phys.*, Vol. 31, pp. 1680-1681, 1959.
- [LUOY 12T] Y.M. Luo, Modélisation thermo-visco-hyperélastique du comportement du PET dans les conditions de vitesse et de température du procédé de soufflage, Thèse de Doctorat, Université Paris Est, 2012.
- [MAGI 64] J.H. Magill, Crystallization of Poly-(Tetramethyl-p-Silphenylene)-Siloxane Polymers, *J. Appl. Phys.*, Vol. 35, pp. 3249-3259, 1964.
- [MAHE 99] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D.J. Blundell, R.J. Oldman, J.L. Harvie, D.H. MacKerron, C. Riekel and P. Engström, Effect of draw ratio and temperature on the strain-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) at fast draw rates, *Polymer*, Vol. 40, pp. 5553-5565, 1999.
- [MAHE 00] A. Mahendrasingam, D.J. Blundell, C. Martin, W. Fuller, D.H. MacKerron, J.L. Harvie, R.J. Oldman and C. Riekel, Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) during fast drawing, *Polymer*, Vol. 41, pp. 7803-7814, 2000.
- [MAND 54] L. Mandelkern, F.A. Quinn Jr. and P.J. Flory, Crystallization kinetics in high polymers. I. bulk polymers, *J. Appl. Phys.*, Vol. 25, pp. 830-839, 1954.
- [MAND 04] L. Mandelkern, Crystallization of polymers, Second edition, Vol. 2, editor. Cambridge, 2004.
- [MARC 02a] Y. Marco, L. Chevalier, G. Régnier and A. Poitou, Induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during uniaxial and biaxial elongation, *Macromol. Symp.*, Vol. 185, pp. 15-34, 2002.
- [MARC 02b] Y. Marco, L. Chevalier and M. Chaouche, WAXD study of induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during biaxial elongation, *Polymer*, Vol. 43, pp. 6569-6574, 2002.
- [MARC 04] Y. Marco, L. Chevalier and M. Chaouche, Cristallisation et orientation induites du PET sous sollicitations biaxiales, *Mécanique & Industries*, Vol. 5, pp. 497-505, 2004.
- [MARC 03T] Y. Marco, Caractérisation multi-axiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : application au cas du PET, Thèse de Doctorat, ENS Cachan, 2003.
- [MARC 05] V.I. Marconi and E.A. Jagla, Diffuse interface approach to brittle fracture, *Phys. Rev. E*, Vol. 71(3), pp. 036110:1-9, 2005.

- [MART 02] D.G. Mart Martínez-Vázquez, F.J. Medellín-Rodríguez, P.J. Phillips and S. Sanchez-Valdes, Heterogeneous nucleation of Nylon 6 and PET with selected inorganic compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 88, pp. 360-368, 2002.
- [MATT 00] R.G. Matthews, A. Ajji, M.M. Dumoulin and R.E. Prud'homme, The effects of stress relaxation on the structure and orientation of tensile drawn poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, Vol. 41, pp. 7139, 2000.
- [MCHU 01] A.J. McHugh and A.K. Doufas, Modeling flow-induced crystallization in fiber spinning, *Compos. part a-appl. s.*, Vol. 32, pp. 1059-1066, 2001.
- [MISR 79] A. Misra and R.S. Stein, Stress-induced crystallization of poly(ethylene Terephthalate), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, Vol. 17, pp. 235-257, 1979.
- [MOLI 98] C.H. Molinuevo, G.A. Mendez and A.J. Müller, Nucleation and crystallization of PET droplets dispersed in an amorphous PC matrix, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 70, pp. 1725-1735, 1998.
- [MOTT 89] P. de Mottoni and M. Schatzman, Évolution géométrique d'interfaces, *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. I Math.*, Vol. 309(7), pp. 453–458, 1989.
- [MOTT 95] P. de Mottoni and M. Schatzman, Geometrical evolution of developed interfaces, *Trans. Amer. Math. Soc.*, Vol. 347, pp. 1533–1589, 1995.
- [NAKA 72] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama and T. Amano, Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 16(5), pp. 1077-1091, 1972.
- [NGUY 16] T.T. Nguyen, J. Yvonnet, Q.-Z. Zhu, M. Bornert and C. Chateau, A phase-field method for computational modeling of interfacial damage interacting with crack propagation in realistic microstructures obtained by microtomography, *Comput. Methods. Appl. Mech. Eng.*, Vol. 312, pp.567-595, 2016.
- [NISH 93] Y. Nishikawa, H. Kawada, H. Hasegawa and T. Hashimoto, Grain boundary morphology of lamellar microdomains, *Acta. Polymerica.*, Vol. 44, pp. 192-200, 1993.
- [NOBB 76] J.H. Nobbs, D.I. Bower and I.M. Ward, A study of molecular orientation in drawn and shrunk poly(ethylene terephthalate) by means of birefringence, polarized fluorescence and X-ray diffraction measurements, *Polymer*, Vol. 17, pp.25-36,1976.
- [OSHE 88] S. Osher and J.A. Sethian, Fronts Propagating with curvature dependent speed: Algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations, *J. Comput. Phys.*, Vol. 79, pp. 12-49, 1988.

- [OZAW 71] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, Vol. 12(3), pp. 150-158, 1971.
- [PALY 80] L.H. Palys and P.J. Phillips, Microkinetics of crystallization in poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci.*, Vol. 18(4), pp. 829-852, 1980.
- [PENR 90] O. Penrose and P.C. Fife, Thermodynamically consistent models of phase-field type for the kinetic of phase transitions, *Phys. D*, Vol. 43, pp. 44-62, 1990.
- [PETE 79] J. Petermann, W. Kluge and H. Gleiter, Electron microscopic investigation of the molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene and isotactic polystyrene crystals, *J. Polym. Sci.*, Vol. 17, pp. 1043-1051, 1979.
- [PICA 08T] M. Picard, Evolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage ; corrélation au durcissement structural, Thèse de Doctorat, école nationale supérieure des mines de paris, 2008.
- [PINN 66] P.R. Pinnock and I.M. Ward, Stress-optical properties of amorphous polyethylene terephthalate fibres, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 62, pp. 1308-1320, 1966.
- [PIOR 06] E. Piorkowska, A. Galeski and J.M. Haudin, Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 31, pp. 549-575, 2006.
- [PIOR 13] E. Piorkowska and G.C. Rutledge, Handbook of polymer crystallization, Chapter 4, polymer nucleation, editor. John Wiley & Sons, 2013.
- [PLAP 10] M. Plapp, Phase field simulations of crystal growth, *AIP Conf. Proc.* Vol. 1270, pp. 247-254, 2010.
- [POIT 03] A. Poitou, A. Ammar, Y. Marco, L. Chevalier and M. Chaouche, Crystallization of polymers under strain: from molecular properties to macroscopic models, *Comput. Method. Appl. M.*, Vol. 192, pp. 3245-3264, 2003.
- [POPL 00] J.A. Pople, G.R. Mitchell, S.J. Sutton, A.S. Vaughan and C.K. Chai, The development of organized structures in polyethylene crystallized from a sheared melt, analyzed by WAXS and TEM, *Polymer*, Vol. 40, pp. 2769-2777, 2000.
- [PROV 11] N. Provatas and K. Elder, Phase-field methods in materials science and engineering, Chapter 5, Introduction to phase field modeling: solidification of pure materials, editor. John Wiley & Sons, 2011.
- [PRUD 16] R.E. Prud'homme, Crystallization and morphology of ultrathin films of homopolymers and polymer blends, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 54-55, pp. 214-231, 2016.

- [PUEL 05] F. Puel, D. Mangin and S. Veessler, *Cristallisation : aspects theoriques*, editor, Techniques Ingénieur. Génie des procédés, Vol. JB2 (J2710), pp. 1-13, 2005.
- [RAAB 04] D. Raabe, Mesoscale simulation of spherulite growth during polymer crystallization by use of a cellular automaton, *Acta. Materialia*, Vol. 52, pp. 2653-2664, 2004.
- [RAHE 94] I.A.M.A. Raheil, Morphology and crystallization of poly(ethylene terephthalate), *Polym. Int.*, Vol. 35, pp. 189-195, 1994.
- [ROOZ 17] P.C. Roozmond, M.V. Drongelen and G.W.M. Peters, Modeling flow-induced crystallization, *Adv. Polym.Sci.*, pp. 243-294, 2017.
- [ROSS 75] G.S. Ross and L.J. Frolen, Homogeneous nucleation in polyethylene : molecular weight dependence, *J. Res. Nat. Bur. Stand, Sect. A*, Vol. 79 A (6), pp. 701-711, 1975.
- [RUAN 12] C. Ruan, J. Ouyang and S. Liu, Multi-scale modeling and simulation of crystallization during cooling in short fiber reinforced composites, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Vol. 55, pp. 1911-1921, 2012.
- [SALE 92] D.R. Salem, Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of strain rate, *Polymer*, Vol. 33, pp. 1382-1388, 1992.
- [SALE 94] D.R. Salem, Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of temperature on strain-rate/draw-time superposition, *Polymer*, Vol. 35, pp. 771-776, 1994.
- [SALE 95] D.R. Salem, Crystallization during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film : influence of deformation mode, *Polymer*, Vol. 36, pp. 3605-3608, 1995.
- [SALE 98] D.R. Salem, Microstructure development during constant-force drawing of poly(ethylene terephthalate) film, *Polymer*, Vol. 39, pp. 7067-7077, 1998.
- [SAMU 81] R.J. Samuels, Infrared dichroism, molecular structure and deformation mechanisms of iPP, *Macromol. Chem. Suppl.* Vol. 4, pp. 241-270, 1981.
- [SHEN 91] D. Shen, F. Long, Z. Wen and R. Qian, Conformational changes of amorphous poly(ethylene terephthalate) films during uniaxial stretching, *Makrom. Chem.*, pp. 301-307, 1991.
- [SPIB 92] S. Spiby, M.A. O'Neil, R.A. Duckett and I.M. Ward, An infra-red study of conformational changes occurring during the drawing of PEMT, PET and PEMT/PET copolymers, *Polymer*, Vol. 33, pp. 4479-4485, 1992.
- [STEI 73] R.S. Stein and A. Misra, Kinetics of growth of developing spherulites, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, Vol. 11, pp. 109-116, 1973.

- [STEI 96] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G.J. Schmitz and J.L.L. Rezende, A phase field concept for multiphase systems, *Physica D*, Volume 94, pp. 135-147, 1996.
- [STEI 99] I. Steinbach and F. Pezzolla, A generalized field method for multiphase transformations using interface fields, *PhysicaD*, Vol. 134, pp. 385-393, 1999.
- [STEI 09] I. Steinbach, Phase-field models in materials science, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 17(7), pp. 3001-3032, 2009.
- [STRI 01] N. Stribeck, G. Krosigk, R. Kolb, C. Wutz and C. Riekkel, Investigation of secondary crystallization of polymers by means of microbeam x-ray scattering, *Polymer*, 2001.
- [SUNT 84] Sun T., Perriera J. and Porter R. S., Crystallization kinetics for PET oriented by solidstate coextrusion, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, Vol. 22, pp. 1163-1171, 1984.
- [SUNT 88] T. Sun, A. Zhang, F.M. Li and R.S. Porter, Crystal lattice deformation and the mesophase in poly(ethylene terephthalate) uniaxially drawn by solid-state coextrusion, *Polymer*, Vol. 29, pp. 2115-2120, 1988.
- [TEGZ 05] G. Tegze, T. Pusztai and L. Granasy, Phase field simulation of liquid phase separation with fluid flow, *Mat. Sci. Eng. A.*, Vol. 413-414, pp. 418-422, 2005.
- [TITO 97] G. Titomanlio, V. Speranza, V. Brucato, On the simulation of thermoplastic injection moulding process, *Intern. Polym. Processing*, Vol. 12, pp. 45-53, 1997.
- [TURN 49] D. Turnbull and J.C. Fisher, Rate of nucleation in condensed systems, *J. Chem. Phys.*, Vol. 17, pp. 71-73, 1949.
- [TURN 50] D. Turnbull, Kinetics of heterogeneous nucleation, *J. Chem. Phys.*, Vol. 18, pp. 198-202, 1950.
- [UEHA 07] T. Uehara, T. Tsujino and N. Ohno, Elasto-plastic simulation of stress evolution during grain growth using a phase field model, *J. Cryst. Growth*, Vol. 300, pp. 530-537, 2007.
- [VONK 88] C.G. Vonk, The determination of the lamellar thickness in semi-crystalline polymers by small-angle scattering, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* Vol. 15, pp. 215-222, 1988.
- [WANG 93] S.-L. Wang, R.F. Sekerka, A.A. Wheeler, B.T. Murray, S.R. Coriell, R.J. Braun and G.B. McFadden, Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification, *Physica D*, Vol. 69, pp. 189-200, 1993.

- [WANG 00] Z.G. Wang, B.S. Hsiao, E.B. Sirota, P. Agarwal and S. Srinivas, Probing the early stages of melt crystallization in polypropylene by simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering and laser light scattering, *Macromolecules*, Vol. 33, pp. 978-989, 2000.
- [WANG 13] X.D. Wang, J. Ouyang, J. Su and W. Zhou, A phase-field model for simulating various spherulite morphologies of semi-crystalline polymers, *Chin. Phys. B*, Vol. 22, pp. 106103, 2013.
- [WARR 03] J.A. Warren, R. Kobayashi, A.E. Lobkovsky and W.C. Carter, Extending phase field models of solidification to polycrystalline materials, *Acta. Mater*, Vol.51, pp.6035-6058, 2003.
- [WEEK 63] J.J. Weeks, Melting temperature and change of lamellar thickness with time for bulk polyethylene, *J. Res. Natl. Stand, Sec A*, Vol. 67A, pp. 441-451,1963.
- [WEND 11] F. Wendler, C. Mennerich and B. Nestler, A phase-field model for polycrystalline thin film growth, *J. Cryst. Growth*, Vol. 327(1), 189-201, 2011.
- [WOOD 46] L.A. Wood and N. Bekkedahl, Crystallization of unvulcanized rubber at different temperatures, *J. Appl. Phys.*, Vol. 17, pp. 362-375, 1946.
- [WUND 76] B. Wunderlich, *Macromolecular physics, Volume 2, Crystal nucleation, growth, annealing*, chapter 6.3 Melt crystallization of macromolecules, editor. Academic press, 1976.
- [XFLU 01] X.F. Lu, J.N. Hay, Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, Vol. 42, pp. 9423-9431, 2001.
- [XUHI 06] H.J. Xu, H.W. Chiu, Y. Okabe and T. Kyu, Breakup of spiral and concentric ringed spherulites in polymer crystallization, *Phys. Rev. E*, Vol. 74, pp. 011801, 2006.
- [YEHG 79] G.S.Y. Yeh and K.Z. Hong, Strain-induced crystallization, Part III :Theory, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 19(6), pp. 395-400, 1979.
- [YOUT 01] Youtube video, Polyethylene Oxide Isothermal Crystallization, <https://www.youtube.com/watch?v=a4VtJieJ-ug>.