50376
1985
281

50376
1985
281

N° d'ordre 16

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCE DES MATERIAUX

par

Philippe STEER

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

VISCOPLASTICITE DYNAMIQUE DU POLYCARBONATE AUX GRANDES VITESSES DE SOLLICITATION

Soutenue le 16 Septembre 1985

SOMMAIRE

CHAPITRE I : INTRODUCTION : GENERALITES SUR LE COMPORTEMENT DES POLYMERES AUX GRANDES VITESSES DE SOLLICITATION.

I.1 : Généralités.
I.2 : Classification des essais.
I.3 : Objectifs du travail.

CHAPITRE II : PRINCIPES DU DISPOSITIF A BARRES D'HOPKINSON ET ANALYSE DE LA METHODE.

II.1 : Historique des dispositifs par barres d'Hopkinson.
II.2 : Dispositifs par barres d'Hopkinson.
II.2.1 : Principe de la barre d'Hopkinson.
II.2.2 : Hypothèses émises.
II.3 : Théorie unidimensionnelle.
II.3.1 : Equations générales.
II.3.2 : Transmission et réflexion des ondes.
II.3.2.1 : Transmission d'un milieu dans un autre.
II.3.2.2 : Réflexion sur une extrémité libre.
II.4 : Contraintes et déformations dans l'échantillon.
II.5 : Analyse de la méthode.
II.5.1 : Propagation des ondes élastiques dans un barreau: Equations de Pochammer-Chree.
II.5.2 : Prise en compte des conditions de contact.
II.5.3 : Essais en température.

CHAPITRE III : COMPORTEMENT THERMOMECANIQUE DES POLYMERES A L'ETAT SOLIDE.

III.1 : Caractères phénomènologiques de la déformation des polymères.
III.2 : Caractère général de la déformation plastique des polymères à l'état vitreux ($T < T_g$).
III.3 : Approches moléculaires de la déformation plastique.
III.3.1 : Modèle de ROBERSTON.
III.3.2 : Modèle d'EYRING-BAUWENS.
III.3.3 : Analyse thermodynamique et cinétique de la déformation plastique : modèle d'ESCAIG.

III.4 : Présentation du polycarbonate.
III.4.1 : Matériau.
III.4.2 : Transitions du matériau: relations avec le comportement au choc.
III.5 : Vieillissement physique du polycarbonate.
III.5.1 : Origine et aspects qualitatifs du vieillissement physique des polymères amorphes.
III.5.2 : Paramètres physiques du polycarbonate affectés par les traitements thermiques.
III.5.3 : Relaxation d'enthalpie.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS.

IV.1 : Procédures expérimentales.
IV.1.1 : Elaboration des échantillons.
IV.1.2 : Traitements thermiques de recuit.
IV.1.3 : Essais mécaniques.
IV.1.3.1 : Essais quasi-statiques de compression à température ambiante.
IV.1.3.2 : Essais quasi-statiques de compression en [illegible] température.
IV.1.3.1 : Essais de compression aux grandes vitesses de déformation.
IV.2 : Influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique du polycarbonate: résultats généraux.
IV.2.1 : Essais quasi-statiques de compression.
IV.2.1.1 : Influence de la vitesse de déformation à température ambiante.
IV.2.1.2 : Influence de la température d'essais.
IV.2.2 : Essais de compression aux barres d'Hopkinson.
IV.2.2.1 : Influence de la de déformation à température ambiante.
IV.2.2.2 : Influence de la température d'essais.
IV.2.3 : Couplage thermomécanique aux grandes vitesses de déformation
IV.2.4 : Discussion.

IV.3 : Influence des traitements thermiques sur le comportement mécanique du polycarbonate.

IV.3.1 : Analyse enthalpique différentielle.

IV.3.2 : Influence des traitements de recuit sur le comportement en compression du polycarbonate.

IV.3.2.1 : Essais quasi-statiques de compression.

IV.3.2.2 : Essais de compression aux barres d'Hopkinson.

IV.3.2.3 : Influences conjuguées des traitements de recuit et du vieillissement à température ambiante aux grandes vitesses de déformation.

IV.3.2.4 : Influence de l'ambiance de recuit.

IV.3.3 : Discussion.

IV.4 : Analyse de la déformation plastique aux grandes vitesses de déformation.

IV.4.1 : Modèle d'EYRING-BAUWENS.

IV.4.2 : Modèle d'ESCAIG.

IV.4.2.1 : Détermination des paramètres d'activation.

IV.4.2.2 : Résultats.

IV.4.3 : Discussion.

CHAPITRE V : CONCLUSION.

ANNEXE I : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DES BARRES D'HOPKINSON EN COMPRESSION.

ANNEXE II : ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES.

ANNEXE III : THERMODYNAMIQUE DE LA DEFORMATION THERMIQUEMENT ACTIVEE.

ANNEXE IV : ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE.

BIBLIOGRAPHIE.

CHAPITRE I : INTRODUCTION :

GENERALITES SUR LE COMPORTEMENT DES POLYMERES

AUX GRANDES VITESSES DE SOLLICITATION

I.1 - Généralités

Depuis quelques décennies, les progrès accomplis dans de nombreux domaines (propulsion, aéronautique, plasturgie...) amènent industriels et constructeurs à employer des matériaux aux limites de leurs performances. Les habitudes, mais le plus souvent le manque de renseignements sur les caractéristiques des matériaux soumis à des vitesses de sollicitation élevées (appelées par extension : sollicitations dynamiques), conduisent l'ingénieur à utiliser les données statiques pour ces processus dynamiques. En exemple, on peut mentionner qu'un acier soumis à une vitesse de déformation de 10^3 s^{-1} voit son seuil d'écoulement plastique doublé et que le moulage par injection du caoutchouc met en jeu des vitesses de cisaillement de l'ordre de 3000 s^{-1}. Sans vouloir être exhaustif, les domaines dans lesquels peuvent intervenir de telles préoccupations peuvent couvrir des secteurs d'activités aussi variés que :

- l'aéronautique (pales de rotors, aubes de réacteurs heurtées à très grande vitesse par des grêlons ou des corps étrangers...)
- l'aérospatiale (ogives de fusées...)
- industrie automobile (casques motocyclistes, tableaux de bord, pare-chocs...)
- construction navale (risques d'endommagement des coques sur les quais, chocs divers,...) .
- métallurgie (formage à chaud et à froid...)
- génie civil (ponts, voies,..., sollicités par des charges roulantes, des tremblements de terre)
- plasturgie (injection, extrusion, etc...)
- industrie textile (étirage des fibres, bobinages...)
- armement (blindages, boucliers, corps de propulseurs...)

Par soucis d'optimisation des objets manufacturés, soumis à des régimes de sollicitation élevée (100 s^{-1} à 5000 s^{-1}) et, tenant compte du caractère particulièrement labile des matériaux polymériques, il est indispensable de mettre en place une méthodologie adaptée à leur champ d'utilisation, aidant à la compréhension et à l'identification des mécanismes élémentaires mis en jeu.

I.2 - Classification des essais

Pour un corps solide, les essais les plus répandus sont ceux qui ont pour objectif la détermination d'une relation univoque entre la contrainte σ et la déformation induite ε, à une température donnée et pour une vitesse de déformation

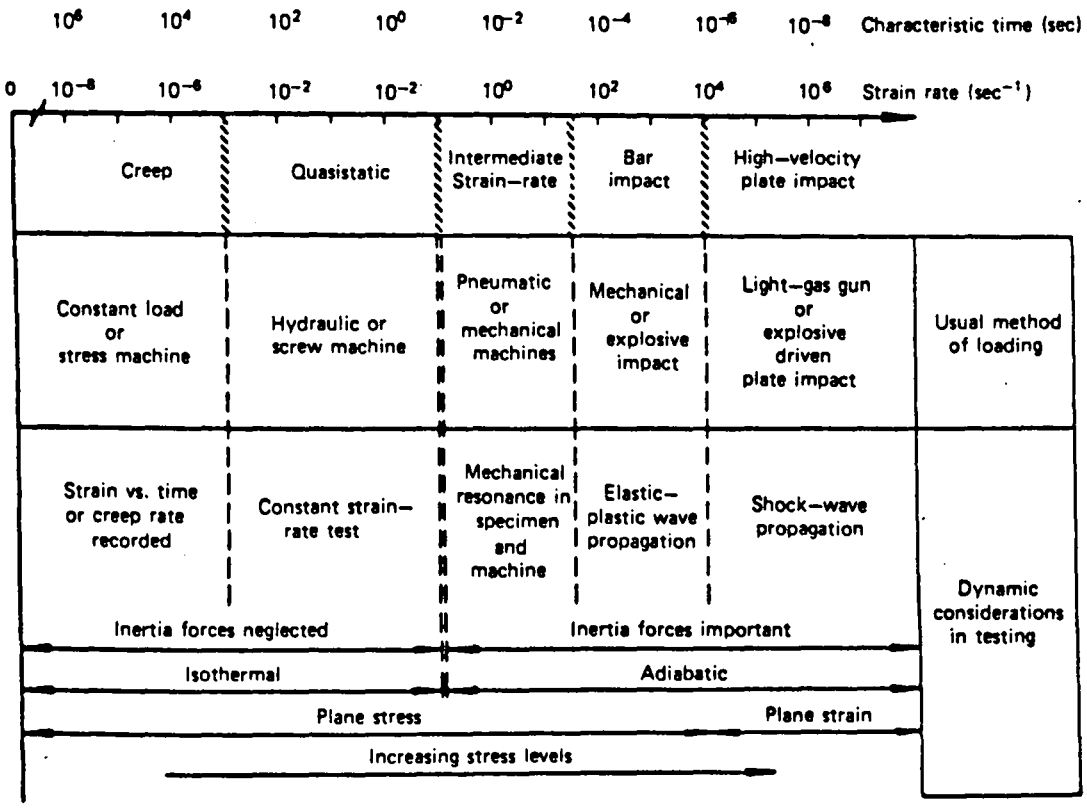
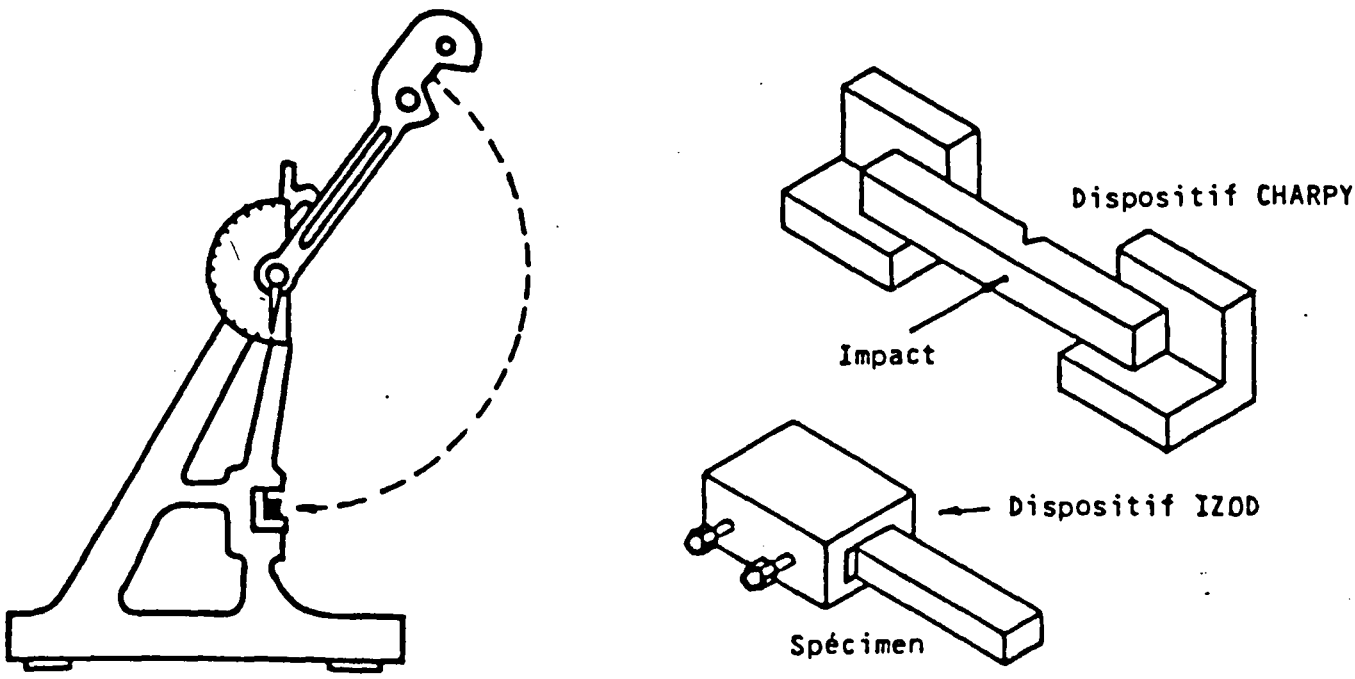


Tableau I.1 : Classification des essais mécaniques [LINDHOLM (1971)]



Mouton-pendule
CHARPY-IZOD

Figure I.1 : Tests de chocs

approximativement constante. Lorsque cette dernière représente une variable expérimentale, les techniques utilisées dépendent de la gamme de vitesses de sollicitation à atteindre. Pour illustrer ce propos, reprenons la classification des essais, proposée par LINDHOLM en 1971 [1] (cf tableau n°I.1).

- A des vitesses de déformation $\dot{\varepsilon}$, inférieures à 10^{-4} s^{-1}, le comportement du matériau est souvent appréhendé par des lois de fluage, alors que dans une plage comprise entre 10^{-4} et 10^{-1} s^{-1}, l'expérimentateur aura recours aux courbes contraintes-déformation, usant de tests quasi-statiques de chargement uniaxial de compression ou de traction.

Le domaine de vitesses de déformation ($\dot{\varepsilon} < 1$ s^{-1}) est souvent qualifié de "statique" ou "quasi-statique" par les mécaniciens, alors que le terme de "vitesses intermédiaires" est utilisé pour des vitesses comprises entre 1 s^{-1} et 100 s^{-1} ; la plage des "grandes vitesses" restant réservée aux valeurs comprises entre 100 s^{-1} et 5000 s^{-1}. Dans cette dernière zone, les différentes techniques utilisées nécessitent la mise en oeuvre d'essais de choc. HAMDY [2] distingue parmi ceux-ci les essais technologiques et les essais fondamentaux.

Parmi les premiers, on peut citer les essais de flexion dynamique (mouton pendule Charpy, figure I.1) ou ceux mettant en oeuvre le phénomène de rebondissement d'un projectile sur une cible éprouvette. Si ces investigations présentent l'intérêt d'être proches des conditions d'utilisation réelles, les champs de contraintes ou de déformation induits dans ces conditions sont trop complexes pour pouvoir être déterminés avec une précision suffisante.

Par contre, les essais fondamentaux peuvent développer des champs de contrainte (ou de déformation) à la fois homogènes et uniformes. Si ceux-ci sont théoriquement bien définis, les conditions aux limites ne sont que rarement celles postulées. Cependant comme nous le verrons au chapitre II, quelques précautions élémentaires expérimentales permettent de s'en affranchir.

Dans le cas où il est nécessaire de simuler de grandes vitesses de chargement un des moyens d'essais dynamiques de cette catégorie s'offrant à l'expérimentateur est celui basé sur le système de barres d'Hopkinson. Il permet en général d'obtenir des vitesses de déformation comprises entre 10^2 s^{-1} et 5×10^3 s^{-1}, et les déformations atteintes sont souvent importantes et comparables à celles mises en jeu lors de processus d'élaboration tels que le laminage, la mise en forme par emboutissage et lors de situations liées à des sollicitations de très brève durée (chocs).

Jusqu'à présent les plus importantes investigations menées avec ce type d'appareillage avaient pour but d'étudier la réponse des matériaux métalliques, La littérature à ce sujet est abondante et on pourra faire mention par exemple, aux travaux de synthèse de HARDING [3] et de STELLY [4].

Les matériaux polymériques, quant à eux ont fait l'objet de peu d'études dans ce domaine de sollicitations. Le tableau n° I.2, extrait des travaux de SEMIDOR-SIGNORET [5], fait apparaître les résultats les plus connus relatifs à la compression de polymères à grande vitesse, avec pour objectif essentiel une comparaison à la température ambiante des caractéristiques statiques et dynamiques. Ainsi, comme dans le cas des métaux, le seuil de plasticité dynamique est très supérieur au seuil de plasticité statique.

On peut signaler les travaux de DAVIES et HUNTER qui fait en 1963 une communication sur des essais effectués à l'ambiante à des vitesses de déformation comprises entre $1,5 \times 10^3\ s^{-1}$ et $6 \times 10^3\ s^{-1}$, pour des matériaux polymériques aussi variés que le PMMA, le PVC, le Polyéthylène, le PTFE, le caoutchouc filé, le Nylon 6 et certains métaux. Dans leur démarche, ils introduisent une relation concernant la géométrie de l'échantillon permettant de négliger les effets d'inertie radiale et axiale (voir Chapitre II).

On peut noter également les travaux de BILLINGTON et BRISSENDEN [7] dont les résultats mettent en évidence un comportement pouvant correspondre à un phénomène de thixotropie ; ou ceux de CHOU, ROBERTSON et RAINEY [8] qui insistent sur l'importance de l'élévation de température au sein de l'échantillon lors des essais en dynamique, phénomène devant être pris en compte lors de l'étude de chocs, de vibrations de structure, déformage à froid...(processus adiabatiques).

Les premières tentations traduisant des lois de comportement sont présentées par CHASE et GOLDSMITH [9] en 1974, puis BRINSON et DASCUPTA [10] en 1975, qui proposent une modélisation rhéologique du comportement non linéaire élastoviscoplastique d'un copolymère polyesterstyrène pour les premiers et d'un polycarbonate pour les seconds.

Plus récemment HAMDY [2], modélise le comportement d'un PE haute densité d'un homopolymère et d'un copolymère de polypropylène dans la gamme $10^2\ s^{-1} - 10^3\ s^{-1}$ à l'aide d'un modèle de MAXWELL-BINGHAM à plusieurs paramètres SEMIDOR-SIGNORET [5] rend compte des effets non linéaires de la réponse du polystyrène choc et d'acétate de cellulose à partir d'une approche fonctionnelle issue de la théorie de GREEN et RIVLIN.

AUTEUR	DATE	MATERIAUX	VITESSE DE DEFORMATION	TEMP °K
BACK CAMPBELL	1957	phenol formaldehyde	500 s^{-1}	ambiante
		phenol formaldehyde	500 s^{-1}	
		composite	500 s^{-1}	
RIPPERGER	1958	polyethylene	2 200; 5 500 s^{-1}	210, 300, 340
		P.T.F.E.	2 200 s^{-1}	300
		nylon	2 200 s^{-1}	300
		CAB (tenite M)	2 200 s^{-1}	300
		CAB (tenite H)	2 200 s^{-1}	300
		polystyrene	2 200 s^{-1}	300
		polyvinylidene chloride	2 200 s^{-1}	300
TARDIF				
MARQUIS	1963	P.M.M.A.	150-590 s^{-1}	ambiante
		polycarbonate	327-1 028 s^{-1}	
		nylon	500; 860 s^{-1}	
		polyacetal	450; 670 s^{-1}	
		P.T.F.E.	570; 1 420 s^{-1}	
		epoxy	150-690 s^{-1}	
DAVIES				
HUNTER	1963	P.M.M.A.	1 550; 5 600 s^{-1}	ambiante
		nylon 6	2 000; 8 000 s^{-1}	
		polyethylene	1 270; 3 700 s^{-1}	
		P.T.F.E.	1 430 s^{-1}	
		P.V.C.	1 250 s^{-1}	
LINDHOLM	1964	epoxy	930 s^{-1}	ambiante
MAIDEN				
GREEN	1966	P.M.M.A.	0.005-1 210 s^{-1}	ambiante
CHIU, NEUBERT	1967	CA, CAE, Tenite II	160-320 s^{-1}	ambiante
HOLT	1968	P.M.M.A.	10^{-5}-2 000 s^{-1}	273-388
WASLEY				
HOGE	1969	explosifs T.N.T.	100-1 000 s^{-1}	ambiante
HOGE	1970	explosifs	100-1 000 s^{-1}	ambiante
BILLINGTON				
BRISSENDEN	1971	P.M.M.A.	1 000 s^{-1}	ambiante
		polyoxyuréthylene	1 000 s^{-1}	ambiante
		polypropylene	1 000 s^{-1}	ambiante
		polycarbonate	1 000 s^{-1}	ambiante
		polycaprolactan	1 000 s^{-1}	ambiante

CHRISTENSEN, SWANSON				
BROWN	1972	roche	100-1 000 s^{-1}	ambiante
CHOU, ROBERTSON				
RAINEY	1973	P.M.M.A.	100-1 000 s^{-1}	ambiante
		cellulose acétate butyrate	100-1 000 s^{-1}	ambiante
		polypropylene	100-1 000 s^{-1}	ambiante
		nylon 6-6	100-1 000 s^{-1}	ambiante
CHASE				
GOLDSMITH	1974	copolymère polyester-styrene	1 000-10 000 s^{-1}	ambiante
BRINSON				
DAS CUPTA	1975	polycarbonate	100-1 000 s^{-1}	ambiante
HAMDY LATAILLADE	1980	P.E.h.d.	100-3 000 s^{-1}	ambiante
SEMIDOR-SIGNORET	1981	acétate de cellulose P.M.M.A., PS CHOC	100-3 000 s^{-1}	300-390

Tableau n°I.2 : Résultats bibliographiques sur la compression des polymères aux grandes vitesses de déformation (extrait des travaux de SEMIDOR-SIGNORET [5]).

Cependant on peut regretter qu'aucune approche, liant les propriétés microstructurales aux caractéristiques macroscopiques n'ait été développée dans ce domaine de vitesses de déformation.

Qu'ils soient amorphes ou cristallins, les polymères présentent une très grande sensibilité aux vitesses de sollicitation ou de manière équivalente aux fréquences de sollicitation, du fait de leur structure : macromolécules enchevêtrées en désordre statistique dans le cas des polymères amorphes, zones amorphes et cristallites dans le cas des semi-cristallins. Selon la nature des sollicitations (amplitude-durée) différents types de comportements peuvent être appréhendés selon que en moyenne toute la chaîne ou seulement une partie (mouvements coopératifs locaux) participe à la déformation.

Les travaux de CHOU, ROBERTSON et RAINEY [8] montrent que des matériaux tels que le polycarbonate (figure I.2) conservent à des vitesses de déformation de l'ordre de 10^3 s^{-1}, une de leurs propriétés reconnue de longue date, à savoir la capacité de subir des déformations plastiques importantes. Aux faibles vitesses de déformation la compréhension de la nature de cette déformation non élastique, caractéristique de la limite élastique macroscopique a suscité l'élaboration de deux approches fondamentales distinctes dont l'une privilégie le caractère intramoléculaire des intéractions régissant chaque processus élementaire ; l'autre envisage (en analogie avec les concepts de dislocations) la nucléation d'un germe de plasticité et les interactions matrice "défaut", sont alors de nature intermoléculaire. Ces différents modèles feront l'objet d'une présentation plus détaillée au chapitre III. Ceux-ci ont en commun le concept de réarrangements locaux d'un petit nombre de segments macromoléculaires dont l'évolution des configurations accomode la déformation imposée.

Ces modèles ont été développés pour rendre compte de la sensibilité à la température et à la vitesse de déformation de la contrainte à la limite élastique σ_y, mais la gamme de vitesses de déformation explorée ne dépasse guère 10 s^{-1} [2].

Lorsque dans la gamme de température explorée le matériau possède une transition secondaire β, les travaux de BAUWENS [11] sur le PVC, de BAUWENS-CROWET [12] sur le PMMA ou ceux de ROETLING [13] sur le PMMA également, ont montré que l'étude de la contrainte à la limite élastique σ_y en fonction de la température absolue et de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$, révélait l'existence d'une vitesse de déformation critique $\dot{\varepsilon}_c$. En deçà de $\dot{\varepsilon}_c$, la déformation au seuil d'écoulement est gouvernée essentiellement par la relaxation α (relaxation principale) du matériau, alors qu'au delà le processus α est subordonné à la libération préalable des modes locaux de relaxation β (relaxation secondaire). Cette vitesse de déformation critique est corrélée à la transition secondaire β du matériau (température T_β).

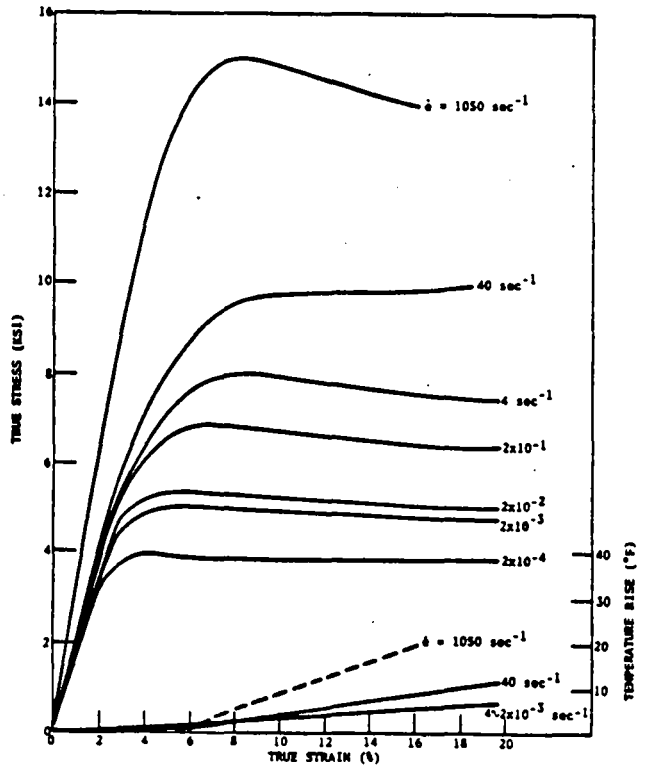


Figure I.2 : Courbes contrainte-déformation et élévation de température-déformation de polycarbonate à différentes vitesses de déformation à 1'ambiante [8].

Dans la même gamme de température et de vitesses de déformation, ESCAIG [14] et LEFEBVRE [15] ont transporté au cas des polymères amorphes vitreux 1'analyse thermodynamique et cinétique de la plasticité des solides cristallins. Les résultats expérimentaux de LEFEBVRE sur des PMMA et PEMA montrent 1'existence de deux mécanismes de déformation : 1'un thermiquement activé à basse température analogue au glissement des dislocations dans les solides cristallins, 1'autre étant à caractère diffusionnel à plus haute température.

Ce dernier mécanisme est caractérisé par une énergie d'activation sensiblement constante. La température critique T_c de transition entre les deux modes est identifiée à 1'activation de la relaxation secondaire β.

Indépendamment du caractère moléculaire des mécanismes mis en jeu, 1'étude d'un matériau polymérique dans une large gamme de températures et de vitesses de déformation est donc susceptible de révéler les transititons caractéristiques de celui-ci, transitions exprimées en termes de vitesse de déformation critique ou de température critique.

I.3 - Objectifs du travail

Cette étude représente la phase exploratoire d'un programme plus vaste visant à appréhender le comportement de différents matériaux utilisés dans les structures susceptibles d'être soumises à des solliciations transitoires brèves, voire impulsionnelles. Entrent dans cette catégorie les matériaux polymériques utilisés dans les blindages transparents. Notre travail a donc plus particulièrement porté sur l'étude du polycarbonate, polymère technique déjà largement utilisé pour ses bonnes caractéristiques au choc (verrières de cockpit, boucliers de protection, visières de casques, etc...)

L'un des premiers objectifs de cette étude a tout d'abord consisté à réaliser et à rendre opérationnel un appareillage de barres d'Hopkinson adapté à l'étude de polymères rigides dans la gamme $10^2\ s^{-1}$ -$10^4\ s^{-1}$. Le chapitre II décrit les principes fondamentaux du dispositif à barres d'Hopkinson et expose une analyse critique de la méthode.

Dans le Chapitre III, nous présentons les modèles moléculaires établis pour dégager les influences respectives de la température et de la vitesse de déformation sur la limite élastique des polymères vitreux, par le biais de l'analyse de la déformation en tant que processus thermiquement activé. L'influence des traitements de recuit, qui se manifeste par la modification des propriétés mécaniques du matériau et par le phénomène de relaxation enthalpique, est également examinée dans ce chapitre.

Le chapitre IV présente les résultats expérimentaux obtenus sur le polycarbonate à des vitesses de déformation comprises entre 500 s^{-1} et 3200 s^{-1}, dans la gamme de température -20°C, +150°C. Nous examinons l'influence des traitements de recuit à 110°C, 120°C et 130°C pour différents temps de maintien. La maîtrise des programmes de vitesses de déformation par l'utilisation de la technique des barres d'Hopkinson permet de révéler des transitions de comportement du polycarbonate, mises en évidence dans les études à basses températures et basses vitesses de déformation, et par là même de tester la validité des modèles exposés au chapitre III. Nous montrons comment la compréhension des mécanismes élémentaires mis en jeu impose de déterminer les paramètres d'activation de la déformation.

CHAPITRE II

PRINCIPES DU DISPOSITIF

A BARRES D'HOPKINSON ET ANALYSE DE LA METHODE

II.1 - Histoire des dispositifs

Les premiers essais mécaniques, aux grandes vitesses de déformation, datent de 1914 lorsque B. HOPKINSON mit au point une expérience qui pour la première fois permit d'examiner en détail le profil d'une onde se propageant le long d'un barreau cylindrique [16]. Ce montage (figure II.1) donnait accès à des informations telles que l'amplitude maximale et la durée d'une impulsion. Pour un spécimen très court, celles-ci sont données par les relations :

$$\sigma_{max} = \frac{1}{2} \rho C_o V \qquad (II.1)$$

$$T = \frac{2L_o}{C_o} \qquad (II.2)$$

où ρ est la masse volumique du spécimen, L_o sa longueur, V sa vitesse de déplacement et C_o la célérité des ondes longitudinales dans le matériau.

La relation (II.1) est à la base de toutes les expérimentations. Cependant ces informations ne permettaient pas de décrire la forme de l'onde.

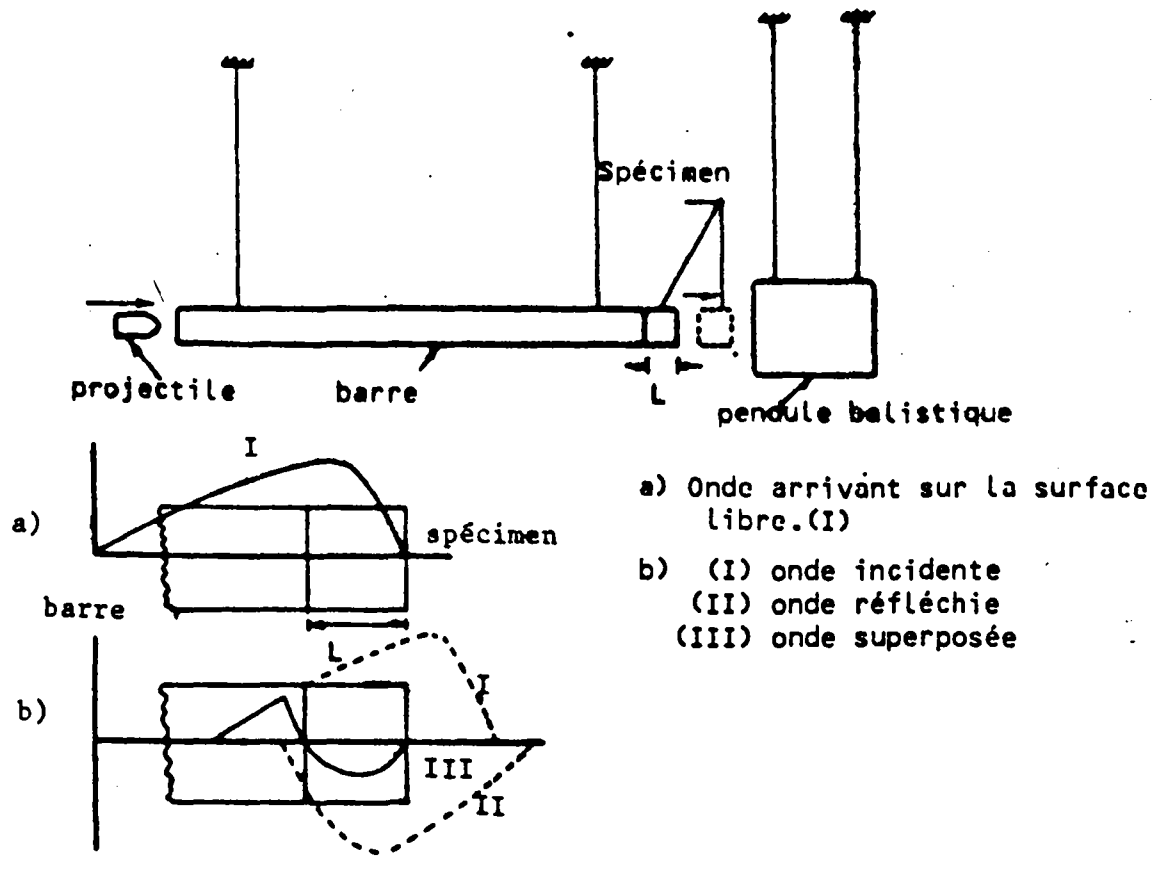


Figure II.1 : Montage original de HOPKINSON [17].

Les premières améliorations de l'appareillage ont porté sur l'adjonction de matériel électronique ou photographique afin de faciliter l'acquisition et le dépouillement des résultats. Des enregistrements quasiment continus du régime transitoire dynamique sont alors obtenus, permettant de préciser la forme de l'impulsion induite. Cependant, la première amélioration significative fut apportée par DAVIES en 1948 [18]. Celui-ci proposa un montage éléctrique qui permit d'enregistrer de façon continue le déplacement longitudinal de l'onde de pression à l'extrémité libre de la barre (figure II.2). En outre, il mit au point une technique de mesure du déplacement en utilisant la barre comme masse d'un condensateur à plateaux parallèles (longitudinal) ou à anneaux concentriques (radial).

La technique de DAVIES permit alors la caractérisation de la loi de comportement déplacement-temps, et par différenciation celle du couple contrainte-temps. De plus, la mesure du déplacement radial en n'importe quel point du barreau conduit à l'expression de la contrainte longitudinale en fonction du temps grâce à la loi de HOOKE :

$$\sigma = \frac{E}{\nu a} u_r .$$

où E est le module d'YOUNG, ν le module d'YOUNG, a le rayon de la barre et u_r le déplacement radial.

Si les travaux de DAVIES ont montré les limites d'application de l'appareillage d'HOPKINSON, le principe mécanique de base reste le même que celui conçu par HOPKINSON.

C'est en 1949 que KOLSKY [19] perfectionne ce système dont dérivent tous les systèmes de chargement uniaxes utilisés pour l'étude des sollicitations aux grandes vitesses de déformation. Dans le système de KOLSKY, l'échantillon de faibles dimensions est intercalé entre deux barres de grande longueur. Celles-ci servent autant au chargement de l'échantillon qu'à la mesure des forces appliquées sur les faces d'échantillon en contact avec les barres.

Le premier montage destiné à des essais de compression a ensuite été diversifié pour des applications plus spécifiques, comme le montre la figure ci-dessous (figure II.3).

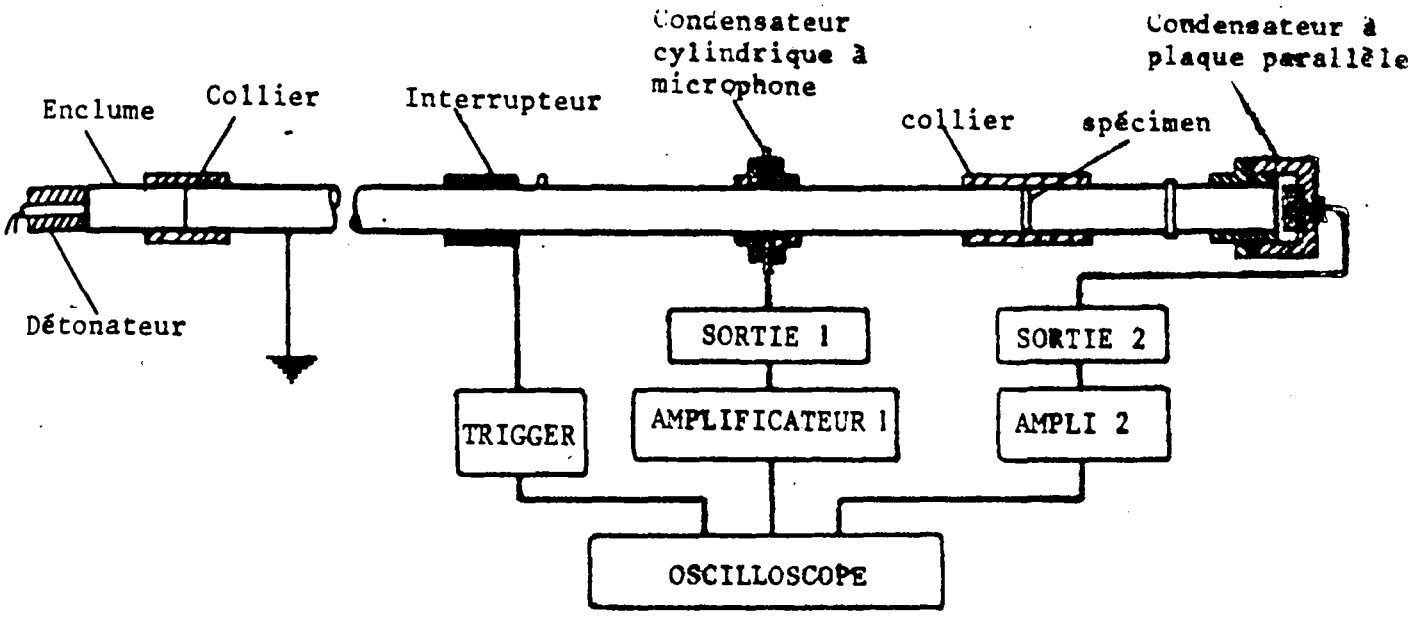


Figure II.2 : Montage de DAVIES

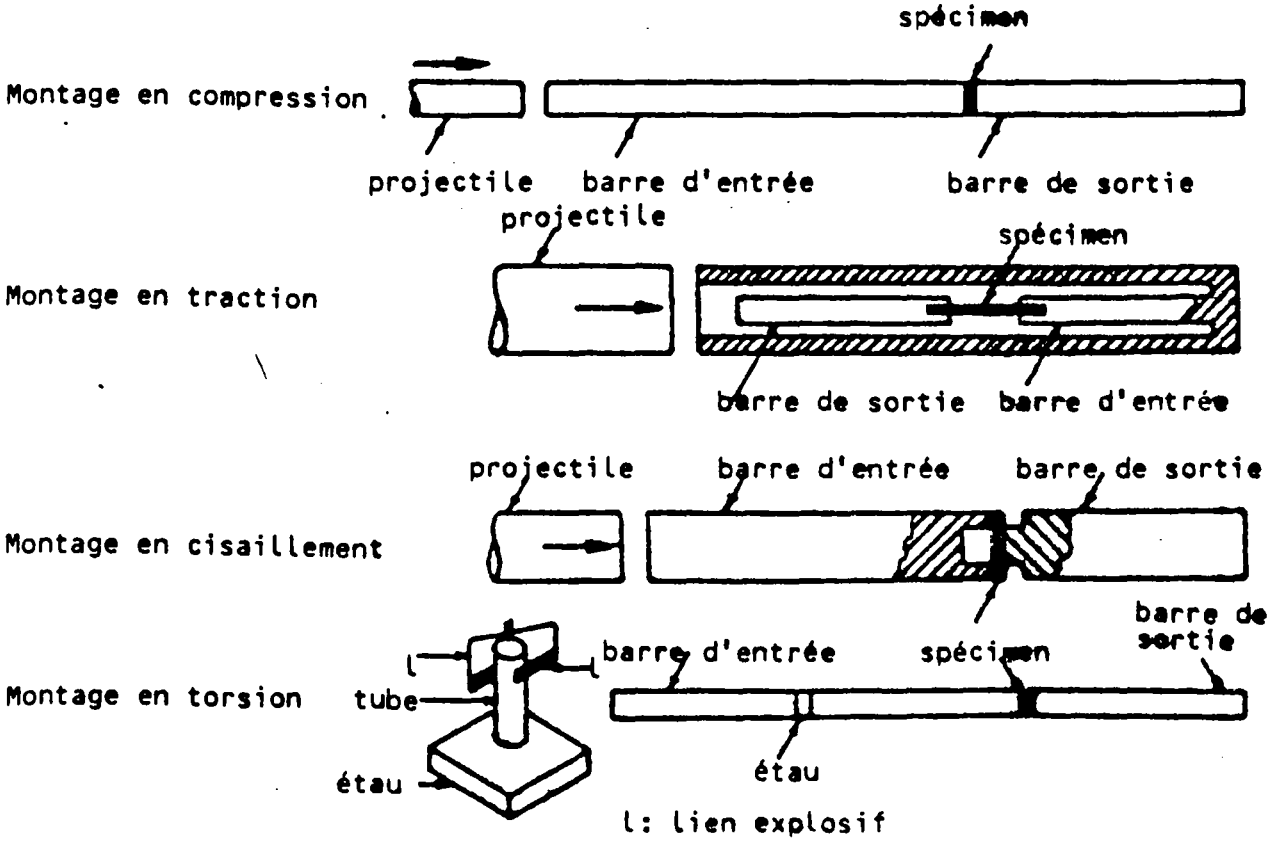


Figure II.3 : Différents types de montages inspirés de la barre de HOPKINSON

II.2 - Dispositif par barres d'HOPKINSON

II.2.1 - Principe de la barre d'HOPKINSON

Le schéma de principe de ce montage est représenté sur la figure II.4. Dans ses travaux d'origine, KOLSKY, pour générer l'onde de choc incidente, a mis en place un détonateur explosif en contact direct avec une enclume elle-même reliée à la barre d'entrée. Pour des raisons de sécurité, nous avons préféré retenir un système utilisant l'impact d'un projectile propulsé par un canon à air comprimé. Ce projectile, de même section et de même nature que les barres frappe à la vitesse V_p l'extrémité de la barre d'entrée, créant de ce fait une perturbation de contrainte dont le niveau σ_I et la durée T sont déterminés respectivement par la vitesse du projectile et sa longueur, suivant les relations suivantes :

$$\sigma_I = \frac{1}{2} \rho_b C_b V_p \qquad (II.3)$$

$$T = \frac{2L}{C_b} \qquad (II.4)$$

où V_p est la vitesse du projectile, L longueur, p_b masse volumique, C_b est la célérité des ondes longitudinales. Cette impulsion de contrainte se propage le long de la barre d'entrée, et du fait de la désadaptation d'impédance mécanique à l'interface barre-échantillon, une partie de l'onde est réfléchie et remonte la barre d'entrée (niveau σ_r), l'autre partie est transmise à travers l'échantillon, à la barre de sortie (niveau σ_T).

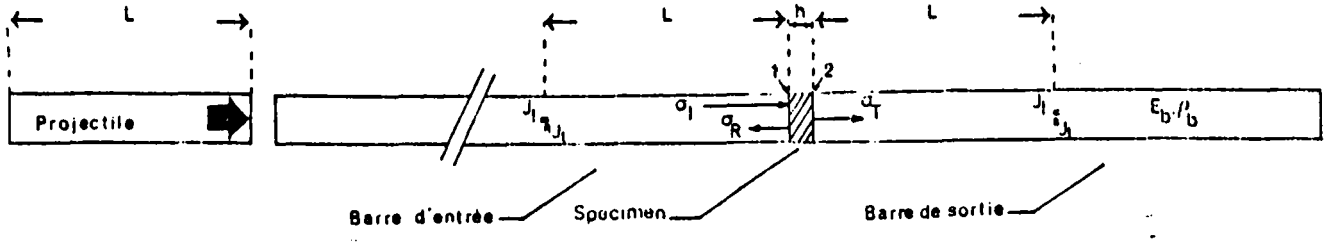


Figure II.4 : Principe du montage de HOPKINSON [5].

II.2.2 - Hypothèses émises :

Un certain nombre d'hypothèses simplificatrices que nous discuterons par la suite, régissent l'utilisation de cet appareillage :

- Tout d'abord, les barres doivent être sollicitées dans leur domaine d'élasticité linéaire ($\sigma_I < \sigma_E$) pour qu'une relation linéaire entre les contraintes de sollicitation et les déformations mesurées sur les barres puisse être retenue. A partir de la relation (II.3), on peut ainsi déterminer, pour des caractéristiques données d'une barre, la vitesse maximale du projectile admissible :

$$V_{pmax} = \frac{2\sigma_E}{\rho_b C_b} \qquad (II.5)$$

- La propagation de l'onde de choc est supposée non dispersive et se fait par ondes planes dont la célérité C_p est très peu différente de la célérité C_o dans une barre de dimension infinie :

$$C_o = \sqrt{\frac{E_b}{\rho_b}} \qquad (II.6)$$

Cette propagation est régie par les équations de la théorie élastique unidimensionnelle (§ II.3).

- Les dimensions de l'échantillon ne sont pas quelconques :

  . Le diamètre de l'échantillon doit être légèrement inférieur à celui des barres afin d'assurer un champ de contraintes réparties de façon uniforme sur toute la section active de l'échantillon.

  . L'épaisseur h, doit être suffisamment faible pour produire une déformation uniforme, dans le sens de la sollicitation de l'échantillon. En outre, si celui-ci a une épaisseur suffisamment faible par rapport à la longueur d'onde la plus courte du spectre du signal correspondant à la contrainte subie par l'échantillon, on peut admettre l'hypothèse d'un état quasi-statique de propagation dans le milieu polymérique (ceci revient à ignorer la propagation dans l'échantillon).

Dans ces conditions, la vitesse de déformation axiale est supposée être identique en tout point de l'échantillon et le champ de contrainte induit est supposé être uniaxial.

Cependant, de par sa faible épaisseur, une telle éprouvette est très sensible au phénomène de frottement aux interfaces barres-échantillon et aux effets d'inertie radiale et axiale.

Dans ses premières démarches, KOLSKY [19] utilise des éprouvettes dont le rapport longueur sur diamètre est de l'ordre de 0,05. Du fait de l'existence de contraintes tangentielles, il introduit dans les équations un terme correctif tenant compte de l'inertie radiale. Celle-ci est en effet responsable d'une contrainte apparente plus importante qu'elle n'est en réalité et la contrainte vraie, s'exprime alors sous la forme :

$$\sigma_s = \sigma_b - \frac{1}{8} \nu_s^2 \, d^2 \, \rho_s \, \frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} \qquad \text{(II.7)}$$

où σ_b est la contrainte moyenne mesurée sur les deux barres, ν_s, ρ_s, d et ε sont respectivement le coefficient de Poisson, la masse volumique, le diamètre et la déformation axiale de l'échantillon.

Cependant KOLSKY ne fait pas intervenir le phénomène de friction aux interfaces dans son critère. DAVIES et HUNTER [6] font une analyse plus générale tenant compte de ces effets. Pour calculer la dimension de leurs échantillons, ils s'appuient sur le résultat d'une étude de SIEBEL (1923) qui considère que les effet de frottement peuvent être négligés si :

$$\frac{\mu \, d}{3 \, h} \ll 1$$

où μ représente le coefficient de friction de Coulomb.

DAVIES et HUNTER introduisent dans leur équation, à la fois les termes correctifs de l'inertie axiale et de l'inertie radiale. La contrainte vraie est alors donnée par :

$$\sigma_s = \sigma_b + \rho_s \left(\frac{h^2}{6} - \frac{\nu_s^2 \, d^2}{8}\right) \frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} \qquad \text{(II.8)}$$

où σ_b est la contrainte à l'inertie échantillon-barre de sortie, le terme $\left(\rho_s \frac{h^2}{6} \frac{d^2\varepsilon}{dt^2}\right)$ correspond à la correction due à l'inertie axiale.

La forme de cette équation suggère un critère géométrique qui permet d'éliminer ces termes correctifs :

$$h = \nu_s \sqrt{3} \frac{d}{2} \qquad \text{(II.9)}$$

qui suppose une loi à caractère élastique, pour les effets transversaux, du fait de l'existence d'un coefficient de Poisson, qui pour les polymères rigides est égal à 0,31 environ.

L'une des investigations les plus détaillées sur ces problèmes est celle de BERTHOLF et KARNES [20] qui font une analyse bidimensionnelle à l'aide d'un code de calcul aux différences finies en utilisant un modèle élastique-plastique. Les effets de frottement aux interfaces et l'influence du rapport longueur sur diamètre d'échantillon sont ainsi examinés en détail. La figure (II.5) permet de comparer les courbes contraintes-déformations calculées et les résultats expérimentaux d'échantillons soit collés, soit testés avec ou sans lubrifiant.

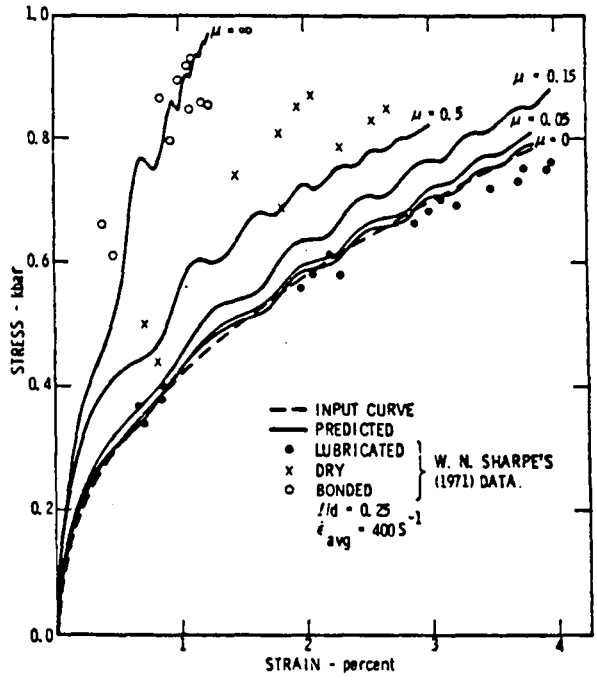


Figure II.5 : Comparison of calculated response for various friction coefficients and experimental data for different interface conditions [20].

Ces résultats font apparaître une incidence du frottement sur l'inertie radiale et sur l'inertie axiale. Mais si on minimise ces frottements en lubrifiant soigneusement les faces de l'échantillon le critère de DAVIES et HUNTER (équation II.9) est alors recevable comme le montre la figure II.6.

La partie supérieure de cette figure ($1/d > \nu_s \sqrt{3/4}$) correspond à la région où l'inertie axiale prédomine. Inversement pour des échantillons de géométrie $1/d < \nu_s\sqrt{3/4}$, l'inertie radiale est le facteur correctif le plus important.

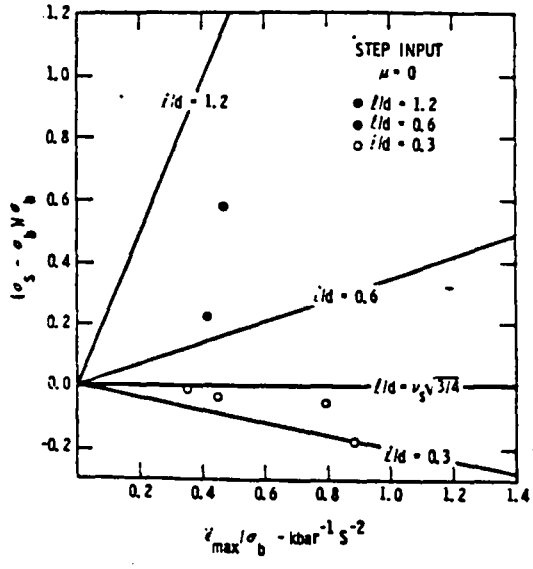


Figure II.6 : Comparison of the magnitude of the approximate inertia correction to the calculated errors due to inertia [20].

Enfin KLEPACZKO et MALINOWSKI [21] complètent les études précédentes en faisant une évaluation du coefficient de frottement à introduire dans les équations. Pour cela, ils utilisent une méthode énergétique incrémentable qui tient compte de l'influence du frottement sur l'inertie radiale d'une part et sur l'inertie axiale d'autre part il ressort de cette étude que le coefficient de frottement dynamique n'est que légèrement supérieur au coefficient de frottement quasi-statique. L'erreur commise sur l'évaluation des termes correctifs en utilisant les valeurs de coefficient quasi-statique, comme l'ont fait DAVIES et HUNTER, est donc négligeable.

En conclusion, les hypothèses précédemment émises seront recevables si l'on prend la précaution d'utiliser des échantillons dont la géométrie respecte le critère de DAVIES et HUNTER, et en polissant et lubrifiant soigneusement les faces en contact.

II.3 - Théorie unidimensionnelle

II.3.1 - Equations générales

L'équation unidimensionnelle de propagation d'une onde longitudinale le long d'un barreau cylindrique se déduit de l'équilibre des forces agissant sur un élément de section A et de longueur dx (figure II.7).

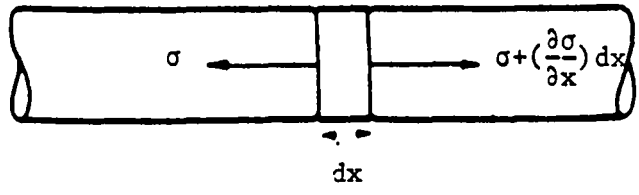


Figure II.7 : Elément de barreau

Cette relation implique qu'une section plane reste plane, que la distribution des contraintes est uniforme sur cette section et que l'inertie radiale peut être négligée (onde non dispersive).

$$A \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx = A\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} dx \qquad (II.10)$$

soit

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2}$$

la déformation élastique longitudinale $\frac{\partial u_x}{\partial t}$ est donnée par :

$$\sigma = E \frac{\partial u_x}{\partial x} \text{ soit } \frac{\partial \sigma}{\partial x} = E \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}$$

L'équation (II.10) s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \cdot \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} = C_L^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} \qquad \text{(II.11)}$$

avec : $C_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = C$

La solution générale de l'équation (II.11) s'écrit :

$$u_x(x,t) = f(x - Ct) + F(x + Ct) \qquad \text{(II.12)}$$

f et F sont deux fonctions arbitraires indépendantes.

f représente une onde se propageant selon un axe positif à la vitesse constante C, et F une onde se propageant dans la direction opposée à la même célérité. En conséquence, la solution générale de l'équation (II.11) est la somme de deux ondes se propageant à la même vitesse C dans des directions opposées.

En différenciant l'équation (II.12) par rapport à x ou à t, on obtient l'expression de la déformation ε, de la contrainte σ, et de la vitesse particulaire $\dot{u}_x$.

$$\varepsilon = \frac{\partial u_x}{\partial x} = f'(x - Ct) + F'(x + Ct) \qquad \text{(II.13)}$$

$$\sigma = E\varepsilon = E\ f'(x - Ct) + F'(x + Ct) \qquad \text{(II.14)}$$

$$\dot{u}_x = \frac{\partial u_x}{\partial t} = C\ -f'(x - Ct) + F'(x + Ct) \qquad \text{(II.15)}$$

Dans le cas où l'onde ne propage que dans une seule direction ($f(x,t) = 0$ ou $F(x,t) = 0$), ces équations montrent l'existence d'une relation linéaire entre contrainte et vitesse particulaire.

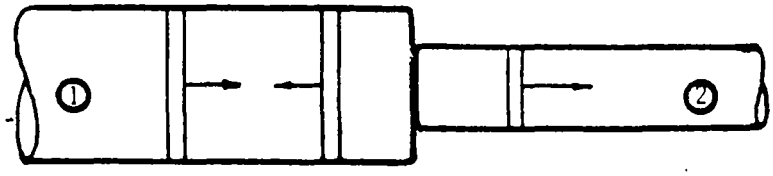
$$|\sigma| = \rho C \dot{u} = Z \dot{u} \qquad \text{(II.16)}$$

Le terme Z ($= \rho C$) représente l'impédance mécanique du matériau.

II.3.2 - Transmissions et réflexions des ondes

II.3.2.1 - Transmission d'un milieu dans un autre

En présence d'une discontinuité d'impédance telle qu'elle est représentée sur la figure II.8.



MILIEU 1 :		MILIEU 2
section droite :	A_1	A_2
masse volumique :	ρ_1	ρ_2
célérité des ondes longitudinales :	C_1	C_2

Figure II.8 : Discontinuité d'impédance

Les relations générales précédentes doivent satisfaire aux conditions de continuité cinématique et de conservation des forces telles que :

$$\dot{u}_I + \dot{u}_R = \dot{u}_T \qquad \text{(II.17)}$$

$$A_1 (\sigma_I - \sigma_R) = A_2 \sigma_T \qquad \text{(II.18)}$$

Les indices I, R, T définissent les composantes incidente, réfléchie et transmise. Compte tenu de l'équation (II.16), on peut écrire :

$$\sigma_R = \frac{A_2 Z_2 - A_1 Z_1}{A_1 Z_1 + A_2 Z_2} \sigma_I \qquad \text{(II.19)}$$

$$\sigma_T = \frac{2 A_2 Z_2}{A_1 Z_1 + A_2 Z_2} \sigma_I \qquad \text{(II.20)}$$

Dans le cas des barres d'HOPKINSON, la situation est similaire : à l'interface barre échantillon, l'onde de compression (σ_I) est réfléchie partiellement (σ_R) et l'autre partie est transmise à la barre de sortie à travers l'échantillon (σ_T). Si Z_s et Z_b représentent respectivement les impédances mécaniques du spécimen et de la barre, on retrouve les équations précédentes :

$$\sigma_R = \frac{A_s Z_s - A_b Z_b}{A_s Z_s + A_b Z_b} \sigma_I \text{ et } \sigma_T = \frac{2 Z_s A_s}{A_s Z_s + A_b Z_b} \sigma_I$$

Comme $Z_s < Z_b$, σ_R et σ_I sont de signe opposé.

II.3.2.2 - Réflexion sur une extrémité libre

Sur une surface libre, $A_2 = 0$, les équations de continuité sont réduites à :

$$\dot{u}_r + \dot{u}_I = 0 \qquad \text{(II.21)}$$

$$\sigma_I - \sigma_R = 0 \qquad \text{(II.22)}$$

Ces équations montrent que la forme de l'onde réfléchie est la même que celle de l'onde incidente mais de signe opposé : une onde de compression est réfléchie sous forme d'onde de traction et inversement. Il est à noter qu'un tel résultat permet d'envisager la réalisation d'essais de traction à partir de systèmes initialement prévus pour les tests de compression. Ceci a été mis en application par ELWOOD, GRIFFITHS et PARRY [22] comme l'illustre la figure II.9.

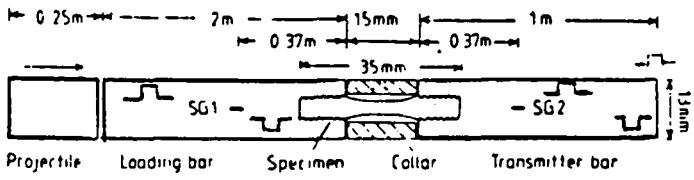


Figure II.9 : The tensile system. SGI and SG2 are strain gauges [22].

II.4 - Contraintes et déformations dans l'échantillon

La figure II.10 représente de manière schématique l'appareillage au niveau de l'échantillon.

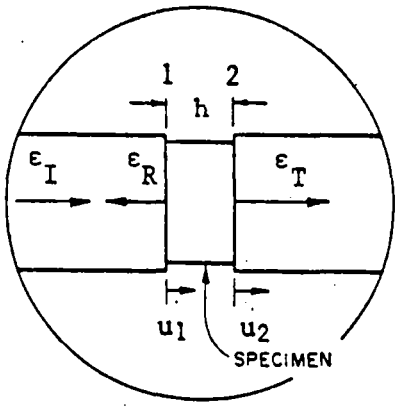


Figure II.10 : Interfaces barres-échantillon

Les déplacements de chacune des faces de l'échantillon repérées par les indices 1 et 2 sont donnés par :

$$u_1 = \int_o^t C_b \, (\varepsilon_i - \varepsilon_r) dt \qquad \text{(II.23)}$$

$$u_2 = \int_o^t C_b \, \varepsilon_t \, dt \qquad \text{(II.24)}$$

Où C_b est la vitesse de propagation des ondes dans les barres.

La déformation moyenne de l'échantillon s'exprime alors par :

$$\varepsilon_s = \frac{u_1 - u_2}{h}$$

ou encore :

$$\varepsilon_s = \frac{C_b}{h} \int_o^t (\varepsilon_i - \varepsilon_r - \varepsilon_t)\, dt \qquad \text{(II.25)}$$

Les forces s'exerçant sur chacune des faces :

$$P_1 = E_b \frac{A_b}{A_s} (\varepsilon_i + \varepsilon_r) \qquad \text{(II.26)}$$

$$P_2 = E_b \frac{A_b}{A_s} \varepsilon_T \qquad \text{(II.27)}$$

La force moyenne subie par l'échantillon est alors :

$$P = \frac{P_1 + P_2}{2} = \frac{E_b A_b}{2A_s} (\varepsilon_i + \varepsilon_r + \varepsilon_t) \qquad \text{(II.28)}$$

Si on admet l'hypothèse d'équilibre des forces sur chacune des faces, c'est-à-dire $P_1 = P_2$ (état de contrainte uniforme) alors les relations (II.26) et (II.27) se réduisent à :

$$\varepsilon_I + \varepsilon_r = \varepsilon_T \qquad \text{(II.29)}$$

Dans ce cas, la contrainte σ_s, la déformation ε_s, et la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_s$ de l'échantillon, s'expriment par les relations simples suivantes :

$$\varepsilon_s = \frac{-2C_b}{h} \int_o^t \varepsilon_r\, dt \qquad \text{(II.30)}$$

$$\sigma_s = E_b \frac{A_b}{A_s} \varepsilon_t \qquad \text{(II.31)}$$

$$\dot{\varepsilon}_s = \frac{-2C_b}{h} \varepsilon_r \qquad \text{(II.32)}$$

L'hypothèse simplificatrice (II.29) postulée a priori peut être vérifiée à postériori. En effet, on peut constater que lorsque ε_r s'annule, l'onde incidente ε_I et l'onde transmise ε_I prennent la même valeur (figure II.11).

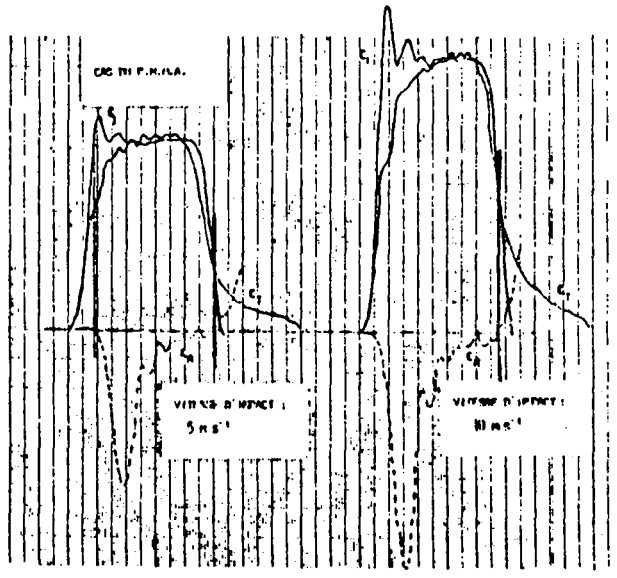


Figure II.11 : Vérification expérimentale de la condition (II.29)

Les valeurs déterminées par les équations (II.30),(II.31),(II.32) ne tiennent pas compte de la variation géométrique de l'échantillon lors de l'essai. En faisant l'hypothèse d'une déformation à volume constant, la déformation vraie est donnée par :

$$\varepsilon^*_s = \text{Ln}\ (1 + \varepsilon_s) = \text{Ln}\ (1 - |\varepsilon_s|) \qquad \text{(II.33)}$$

d'où les expressions définissant contrainte vraie, σ^*_s, vitesse de déformation vraie, $\dot{\varepsilon}^*_s$:

$$\sigma^*_s = \sigma_s\ (1 + \varepsilon_s) = \sigma_s\ (1 - |\varepsilon_s|) \qquad \text{(II.34)}$$

$$\dot{\varepsilon}^*_s = \frac{\dot{\varepsilon}}{1 + \varepsilon_s} = \frac{\dot{\varepsilon}_s}{1 - |\varepsilon_s|} \qquad \text{(II.35)}$$

En conclusion, l'enregistrement des signaux (figure II.12) recueillis à partir des ponts de jauges placés sur la barre d'entrée et sur la barre de sortie permet de :

1 - Calculer la contrainte dans l'échantillon à chaque instant à partir du signal transmis ε_T (t).
2 - Calculer la vitesse de déformation de l'échantillon à chaque instant à partir du signal réfléchi ε_r (t).
3 - Calculer la déformation correspondante de l'échantillon au même instant t par intégration du signal réfléchi ε_r (t).

C'est ce qui fait l'intérêt du montage des barres d'HOPKINSON.

Le lecteur trouvera dans l'annexe I un descriptif détaillé de l'appareillage réalisé et en annexe II une présentation de la chaîne d'acquisition et de traitement des données.

Figure II.12.a: Signal Transmis.

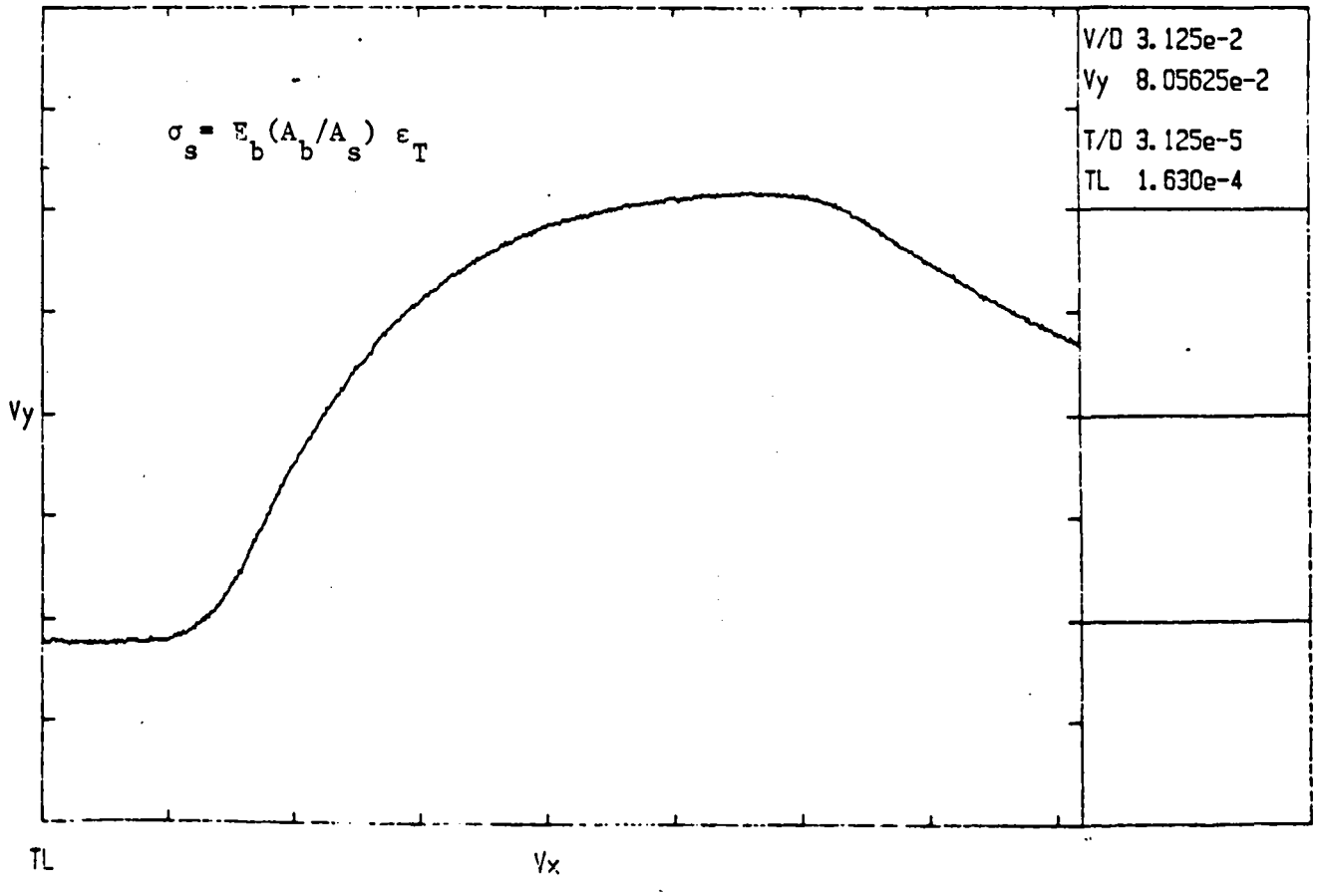
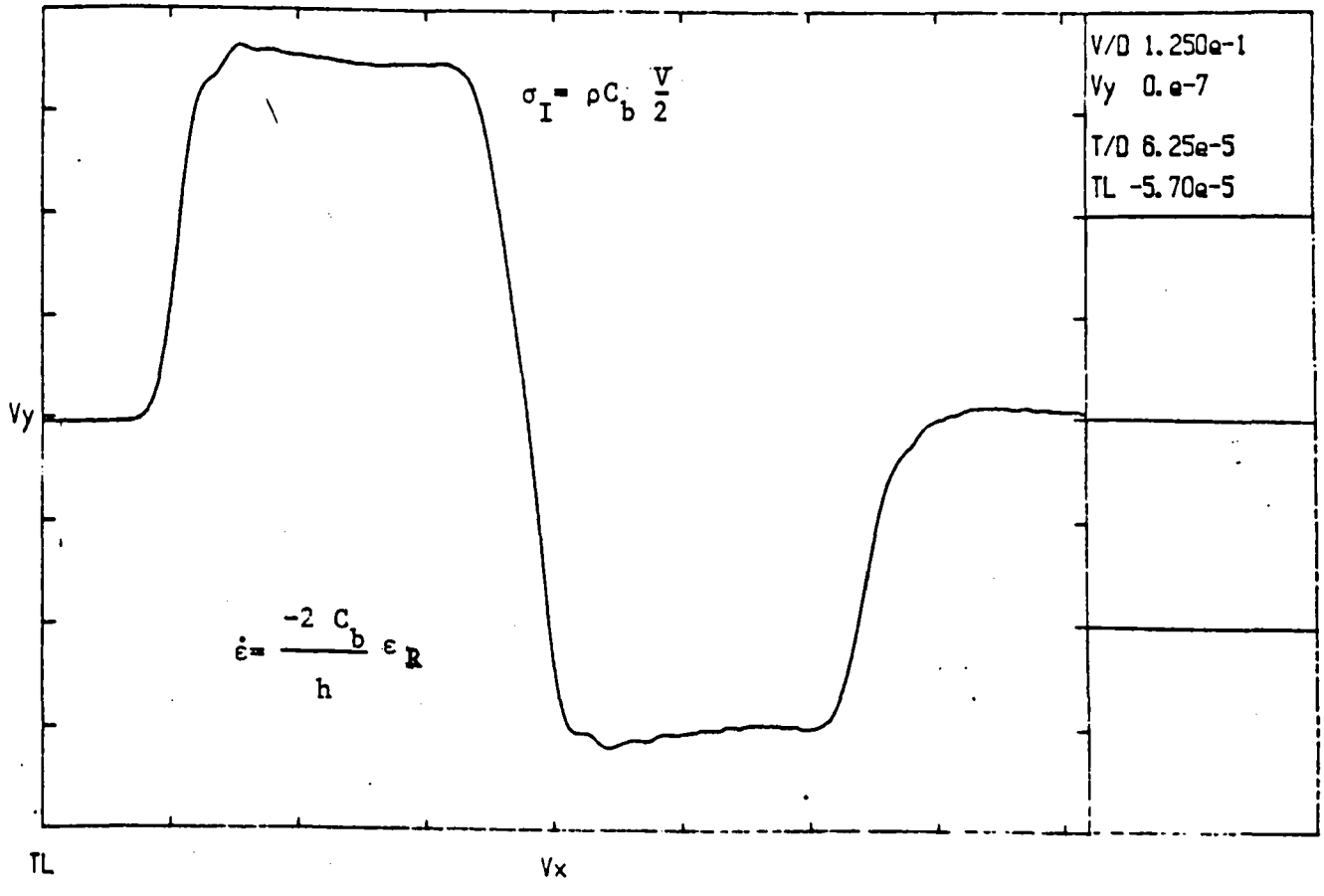


Figure II.12.b: Signaux incident et réfléchi.



II.5 - Analyse de la méthode

Les hypothèses émises précédemment sout souvent invalidées par le fait qu'elles ne rendent pas compte de l'allure réelle de l'impulsion. C'est pourquoi nous analyserons les conditions réelles de propagation et nous montrerons comment, par une adaptation géométrique de l'appareillage et de l'échantillon, on peut éliminer les phénomènes parasites se juxtaposant à la propagation de l'onde longitudinale.

II.5.1 - Propagation des ondes élastiques dans un barreau cylindrique. Equations de POCHAMMER-CHREE

L'étude de la propagation des ondes élastiques dans un barreau cylindrique est un problème fondamental de la théorie de l'élasticité et a fait l'objet de nombreux travaux. Les premiers sont dus à POCHAMMER (1876) qui a étudié la propagation des ondes harmoniques dans une barre cylindrique. Il donne les équations en fréquence des ondes de compression, de flexion et de torsion lors de la propagation d'une onde élastique dans une barre cylindrique homogène et isotrope de longueur infinie.

Considérons le barreau représenté sur la figure II.13 :

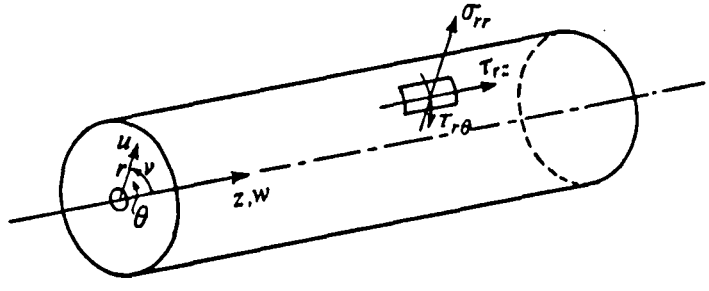


Figure II.13 : Barre cylindrique homogène et isotrope

Les trois équations de propagation en coordonnées cylindriques sont données par les relations suivantes [24] :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = (\lambda + 2G) \frac{\partial e}{\partial r} - \frac{2G}{r} \frac{\partial \omega_z}{\partial \theta} + 2G \frac{\partial \omega_\theta}{\partial z}$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t^2} = (\lambda + 2G) \frac{1}{r} \frac{\partial e}{\partial \theta} - 2G \frac{\partial \omega_r}{\partial z} + 2G \frac{\partial \omega_z}{\partial r} \qquad \text{(II.36)}$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = (\lambda + 2G) \frac{\partial e}{\partial z} - 2G \frac{\partial}{\partial r} (r\omega_\theta) + \frac{2G}{r} \frac{\partial \omega_r}{\partial \theta}$$

Où u, v, w représentent les déplacements dans les directions r, θ, z respectivement et e est la dilatation, qui, en coordonnées cylindriques s'écrit :

$$e = \frac{1}{r}\ \frac{\partial}{\partial r}\ (ru) + \frac{1}{r}\ \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{\partial w}{\partial z} \qquad \text{(II.37)}$$

Les trois rotations ω_r, ω_θ, ω_r ont pour valeurs :

$$\omega_r = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial w}{\partial \theta} - \frac{\partial v}{\partial z}\right)$$

$$\omega_\theta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial r}\right) \qquad \text{(II.38)}$$

$$\omega_z = \frac{1}{2r}\left(\frac{\partial (rv)}{\partial r} - \frac{\partial u}{\partial \theta}\right)$$

La surface de la barre est libre de toute contrainte ce qui se traduit par :

$$\sigma_{rr} = \tau_{r\theta} = \tau_{rz} = 0 \qquad \text{(II.39)}$$

D'où les contraintes et les déplacements, liés entre eux par la loi de HOOKE :

$$\sigma_{rr} = \lambda e + 2G\,\frac{\partial u}{\partial r}$$

$$\tau_{r\theta} = \left[\frac{1}{r}\ \frac{\partial u}{\partial \theta} + r\,\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v}{r}\right)\right]\cdot G \qquad \text{(II.40)}$$

$$\tau_{rz} = G\left[\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r}\right]$$

POCHAMMER et CHREE (1889) ont montré que les équations précédentes de propagation et les conditions aux limites pouvaient être satisfaites en considérant la propagation d'un train d'ondes sinusoïdales, les déplacements étant donnés par les composantes :

$$u = U.\ \exp\left[i\,\frac{2\pi}{\lambda}\,(Z + C_p t)\right]$$

$$v = U.\ \exp\left[i\,\frac{2\pi}{\lambda}\,(Z + C_p t)\right] \qquad \text{(II.41)}$$

$$w = W.\ \exp\left[i\,\frac{2\pi}{\lambda}\,(Z + C_p t)\right]$$

Où λ et C_p représentent la longueur d'onde et la vitesse de phase respectivement. U, V, W sont uniquement reliés aux variables r et θ. Un choix particulier de ces fonctions fournit l'expression des ondes longitudinales et transverses dans le barreau.

Dans le cas des ondes longitudinales, où chaque élément se déforme dans la direction de propagation des ondes, on admet que V = 0 et qu'il existe une symétrie par rapport à l'axe z de la barre : U et W sont ainsi uniquement fonction de r.

Les solutions des équations (II.41) font apparaître des fonctions de Bessel de première espèce d'ordre zéro et d'ordre un pour lesquelles un développement en série permet d'aboutir à une relation approchée de la forme :

$$\frac{C_p}{C_o} = 1 - \nu^2 \pi^2 \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \qquad \text{avec } C_o = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \qquad \text{(II.42)}$$

Où :

C_p : vitesse de phase
a : rayon du barreau
λ : longueur d'onde
ν : coefficient de Poisson

L'équation (II.42) montre bien que la propagation de l'onde est dispersive. La vitesse à laquelle se déplacent les ondes, dépend de leur fréquence, les ondes courtes se déplacent les plus lentement. Quand le second terme de l'équation (II.42) est négligeable : $\frac{a}{\lambda} << 1$, la propagation peut être considérée comme non dispersive.

Par contre, lorsqu'on ne fait plus d'approximation dans le développement en série des fonctions de Bessel, on obtient une équation beaucoup plus complexe. La résolution de cette équation possède plusieurs solutions correspondant à différents modes de vibrations. Leurs valeurs ont été calculées numériquement par DAVIES [18] dans le cas d'un acier (ν = 0,29) ; la variation de la vitesse de phase C_p en fonction de a/λ est représentée sur la figure II.14 pour les trois premiers modes.

Des solutions théoriques moins rigoureuses ont été proposées afin de simplifier la résolution mathématique de l'équation en fréquence. Ainsi la théorie de RAYLEIGH (1906) aboutit à une solution semblable à celle de l'équation (II.42)

De nombreuses difficultés demeurent cependant dans la recherche des solutions exactes des équations de propagation des ondes dans les solides de dimensions finies. Les équations de POCHAMMER-CHREE ne satisfont pas les conditions aux limites et leur forme très compliquée rend extrémement difficile l'analyse du problème de choc par cette méthode.

Les travaux de SKALAK [26] , CONWAY et JAKUBOWSKI [27] montrent qu'un régime oscillatoire de haute fréquence se superposent à la valeur moyenne de signal, SKALAK a abordé le problème de l'impact de deux barres semi-infinies au moyen des équations tridimensionnelles de l'élasticité. Le résultat obtenu [25] est présenté sur la figure (II.16) où l'on voit l'évolution du front d'onde en fonction du temps.

Dans le cas où $a/\lambda << 1$. Les résultats de RAYLEIGH reportés sur la figure II.15 montrent que cette théorie représente correctement la réalité tant que $a/\lambda < 0,7$ [25] .

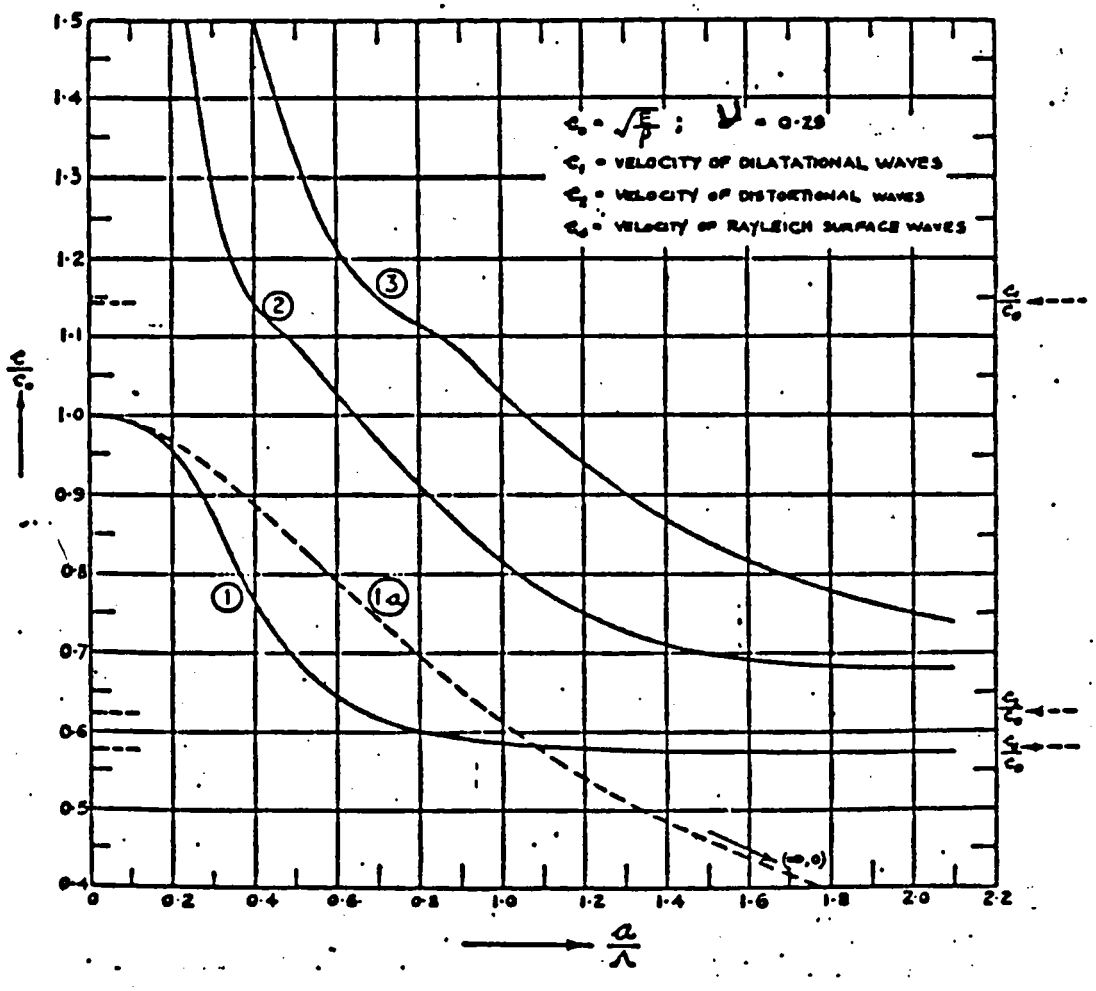


Figure II.14 : Variation de la vitesse de phase en fonction $\frac{a}{\lambda}$

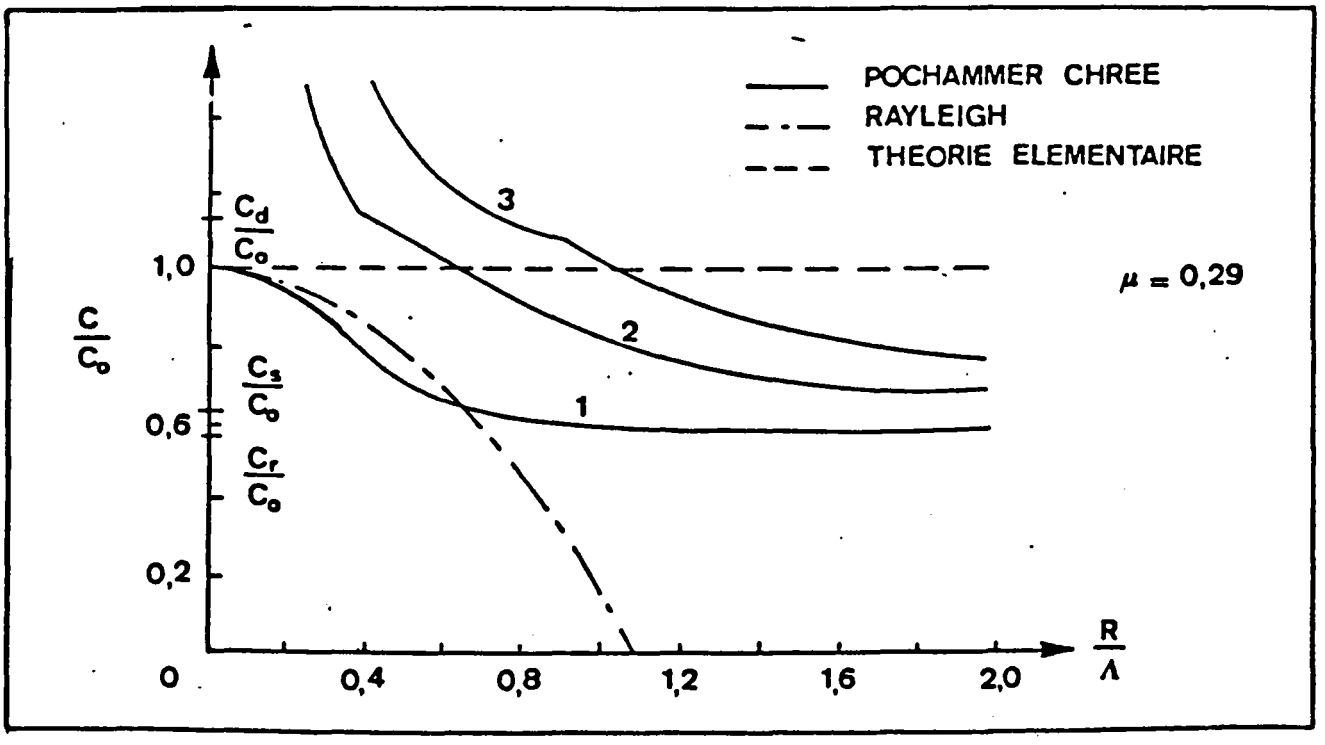


Figure II.15 : Courbes montrant la validité de la théorie de RAYLEIGH

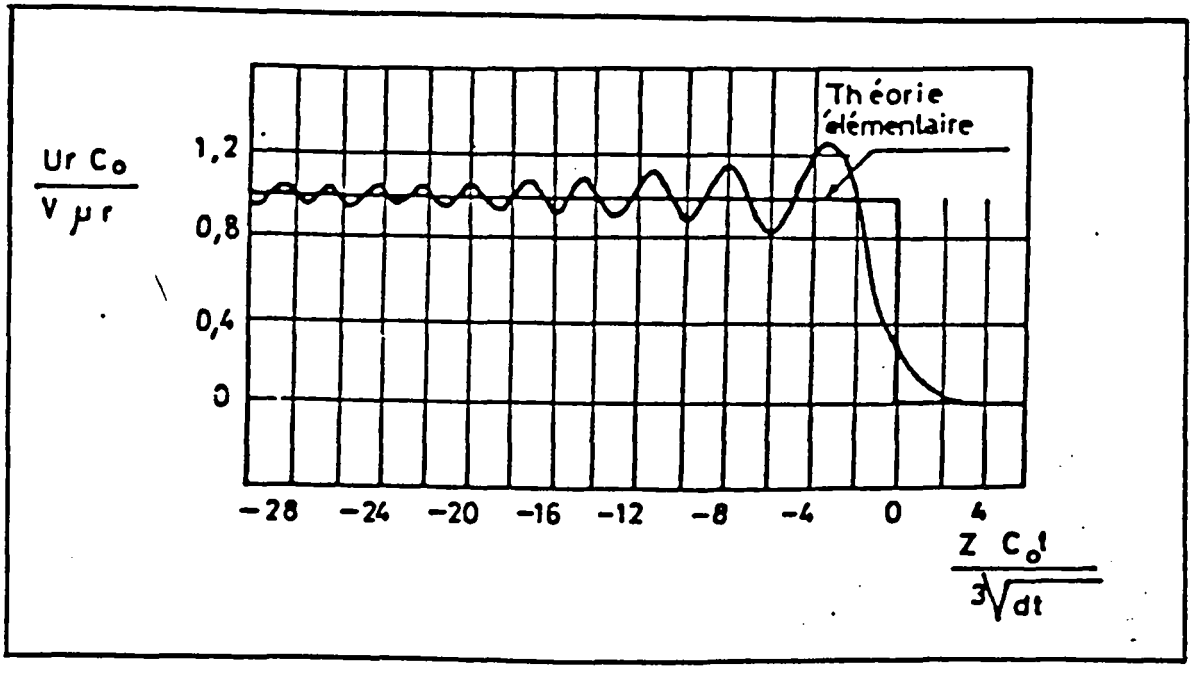


Figure II.16 : Evolution du front d'onde en fonction du temps

CONWAY et JAKUBOWSKI ont étudié le choc de deux barres cylindriques courtes et leur analyse fondée sur la théorie de LOVE montre également l'existence de sur-oscillations se supporposant au signal principal (figure II.17).

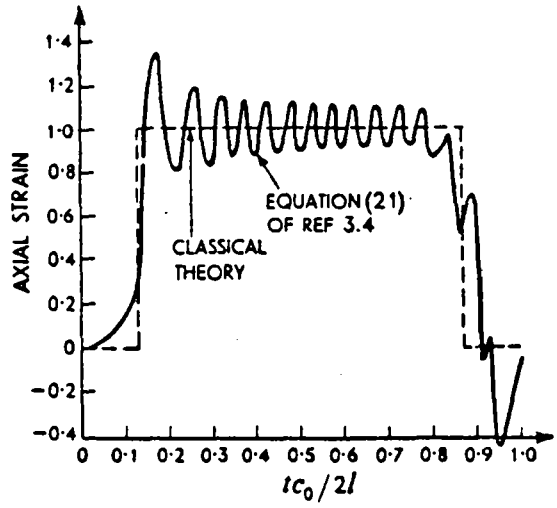


Figure II.17 : Résultats de CONWAY et JAKUBOWSKI

Partant de la théorie élémentaire unidimensionnelle, DAVIES [18] a pris en compte les effets de l'inertie radiale pour parvenir à une équation de propagation de la forme :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \nu^2 \frac{I}{A} \frac{\partial^4 u}{\partial x^2 \partial t^2} = C_o^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad \text{(II.43)}$$

Où I est le moment d'inertie par rapport à l'axe de la barre.

Si une barre de longueur L, de section A et de moment d'inertie I est brusquement soumise à une contrainte de compression $-\sigma_o$ aux points x = L (l'extrémité x = 0 étant libre) la solution de l'équation (II.43) satisfaisant les conditions aux limites s'écrit :

$$u = -\left[\frac{\sigma_o t^2}{2\rho L} + \frac{2\sigma_o L}{\pi^2 E} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i^2} \left(1 - \cos \frac{i \pi C_o t}{(\sqrt{1 + i^2\alpha^2})L}\right) \cos \frac{i \pi x}{L}\right] \qquad \text{(II.44)}$$

avec $\alpha^2 = \frac{\pi \nu}{L} \sqrt{\frac{I}{A}}$

Les résultats de DAVIES montrent que l'inertie radiale est responsable de la dispersion du front d'onde et des oscillations qui perturbent le signal principal. Cet effet est pris en compte par l'équation (II.42).

En conclusion on peut donc considérer que la théorie élémentaire unidimenssionnelle constitue une bonne approche du problème de la propagation d'une onde longitudinale dans un barreau.

II.5.2 - Prise en compte des conditions de contact

Dans les différentes analyses précédentes, le problème du contact interfacial entre barre d'entrée et projectile n'a pas été évoqué. En effet, il est très difficile de réaliser un parallélisme idéal des faces en contact, et au moment du choc l'une des conséquences induites est l'apparition de vibrations de flexion parasites qui perturbent le signal principal de compression. Afin de minimiser ces effets, l'une des faces du projectile est généralement usinée selon une calotte sphérique d'un rayon de courbure de 2 mètres. Dans ces conditions, le contact projectile-barre d'entrée est mieux défini même si, en contrepartie, l'analyse rigoureuse du problème doit alors prendre en compte les plastifications locales inévitables au moment du choc. Une discussion détaillée de ce problème a été effectuée par GOLDSMITH [17].

D'un point de vue expérimental, on retiendra que ces conditions de contact même si elles minimisent les vibrations parasites, augmentent en contrepartie le temps de montée de l'impulsion Δt (figure II.18).

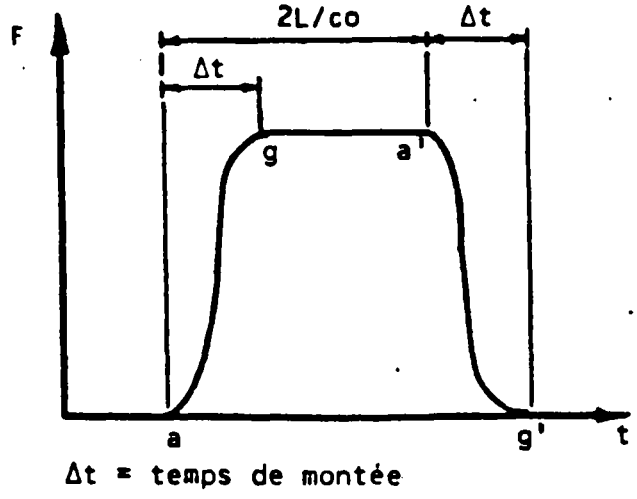


Figure II.18 : Temps de contact

II.5.3 - Essais en température

La réalisation d'essais en température aux barres d'HOPKINSON crée des problèmes plus complexes que dans le cas d'essais quasi-statiques.

Plusieurs méthodes peuvent être envisagées [24] mais la plus sérieuse et la plus fiable consiste à chauffer l'échantillon en place sur l'appareillage.

Cependant, si sa mise en oeuvre est simple cette technique présente l'inconvénient majeur de provoquer un échauffement des extrémités des barres de mesure provoquant l'apparition d'un gradient de température.

Or la variation de température des barres de mesure a pour conséquence de modifier leurs propriétés mécaniques (σ_y, E, C_b) et donc leur impédance. La variation d'impédance due à la présence d'un gradient de température provoque des réflexions multiples et une dispersion de l'onde incidente, rendant le signal inexploitable.

Plusieurs solutions ont été proposées pour tenter de résoudre cet inconvénient. Ainsi DUFFY et ELEICHE [27] ont utilisé dans un montage d'HOPKINSON en torsion des barres à section variable afin de maintenir leur impédance mécanique constante. En torsion, celle-ci est égale à : $J \rho_b C_b$ où ρ_b est la densité de la barre, C_b la vitesse des ondes de torsion et J le moment d'inertie de la barre. En admettant que la densité ne varie pas avec la température, la célérité des ondes est donnée par la relation :

$$C(x) = \frac{G(x)}{\rho_b} \qquad \text{(II.45)}$$

Où G représente le module de cisaillement de la barre.

La variation de C le long de la barre est gouvernée par la variation de G avec la température, variation qui dépend du profil du gradient de température. La valeur de J dépend uniquement du diamètre de la barre et peut être choisie judicieussement pour maintenir constante l'impédance mécanique, quel que soit le profil du gradient de température. Cette méthode peut aussi être transposée dans le cas d'essais de compression. Cependant, sa mise en oeuvre nécessite des moyens expérimentaux importants puisqu'un jeu de barres différentes est nécessaire pour chaque température d'essai.

Pour les essais en température, STELLY et DORMEVAL [24] utilisent des barres de mesures en PER 2U, alliage réfractaire de nickel à 20 % en chrome, 20 % de cobalt et 0,10 % de carbone (désignation AFNOR : NC20K20 Fe 4 T 2A). Les caractéristiques mécaniques de ce matériau varient peu avec la température et restent suffisamment élevées afin de ne pas trop résduire la gamme de vitesse d'impact.

On peut aussi envisager une correction sur les résultats qui tient compte du gradient de température. MALVERN [28] obtient ainsi, dans le cas d'ondes présentant un front de montée instantané, les relations suivantes :

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_o} = \left(\frac{E_i}{E_o}\right)^{1/4} \qquad \text{(II.46)}$$

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_o} = \left(\frac{E_i}{E_o}\right)^{-3/4} \qquad \text{(II.47)}$$

Où l'indice i désigne l'interface barre-échantillon ($x = 0$) à la température $T = T_i$ et l'indice o la position de la jauge de déformation à $x = x_o$ et à la température ambiante T_o.

Si l'on considère que le module de YOUNG varie linéairement avec la température (la densité est supposée constante) :

$$E_i = E_o\,(1 - C\alpha) \qquad \text{(II.48)}$$

avec $C_\alpha = \alpha\,(T_i - T_o)$

(α est le coefficient de dilatation linéaire).

Alors on obtient les facteurs de correction suivants :

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_o} = (1 - C_\alpha)^{-3/4} \qquad \text{(II.49)}$$

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_o} = (1 - C_\alpha)^{1/4} \qquad \text{(II.50)}$$

Dans le cas de barres d'acier ($\alpha = 12 \times 10^{-6}\ K^{-1}$), et pour des températures ne dépassant pas 160°C (433K) les corrections à effectuer sont négligeables.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT THERMOMECANIQUE

DES POLYMERES A L'ETAT SOLIDE

Lorsqu'on s'attache à décrire le comportement mécanique des polymètres à l'état solide, deux démarches sont généralement suivies, la première consiste à décrire d'un point de vue phénomènologique le comportement macroscopique du matériau. Bien que purement descriptive, elle permet d'illustrer les différents comportements que présentent les matériaux polymétriques.

La seconde a pour objet de proposer une interprétation du comportement observé en termes de modifications structurales physiques ou chimiques, qui permet ainsi de relier la sensibilité du matériau à la température et à la vitesse de déformation.

III.1 - Caractéristiques phénomènologiques de la déformation des polymères

Il est bien connu que les caractéristiques physiques d'un matériau polymérique dépendent essentiellement de la température et de la vitesse de sollicitation. Ainsi un polymère peut tout à la fois présenter le comportement d'un solide vitreux, d'un solide caoutchoutique ou d'un liquide visqueux selon les conditions expérimentales mises en oeuvre. La figure III.1 illustre le caractère générale de comportement, à différentes températures lors d'un essai de chargement uniaxial, et à vitesse de déformation imposée. La courbe D correspond à un essai effectué à température supérieure à la température de transition vitreuse alors que les courbe A, B, C illustrent cette réponse dans le domaine vitreux ($T < T_g$).

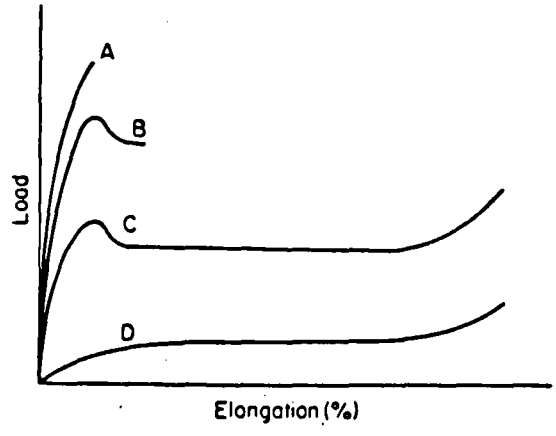


Figure III.1 : Comportements mécaniques d'un polymère solide

Pour $T \geq T_g$, le matériau est déformé de manière homogène selon une courbe caractéristique de la déformation d'un caoutchouc dont l'extensibilité est souvent importante, la rupture n'intervenant qu'à des taux de déformation de l'ordre de 500 à 1000 %.

Dans le domaine vitreux, le matériau polymérique présente les différentes facettes d'un solide rigide. Ainsi aux basses températures ($T << T_g$), il exhibe un caractère fragile (courbe A) caractérisé par un module d'élasticité très élevé, de l'ordre de 10^3 à 10^4 MPa et une rupture intervenant à des déformations inférieures à 5%. Pour des températures plus élevées, ce comportement sera illustré par les courbes B et C, où le matériau présente un caractère viscélastique marqué caractérisé par un maximum de contrainte correspondant à un phénomène d'instabilité plastique (yield point) suivi de la rupture du matériau ou d'un écoulement stationnaire s'achevant par un durcissement structural du matériau.

Il convient cependant de noter que l'interprétation ou la formulation de ces différents comportements dépend essentiellement de la zone de température explorée Les approches théoriques développées jusqu'alors tiennent compte de l'activation thermique mise en jeu et des différents mouvements moléculaires induits dans ces différents processus de déformation.

Considérons à présent l'influence de la vitesse de sollicitation ou de manière équivalente celle du temps de mesure. La figure III.2 représente l'évolution du module de relaxation en fonction du temps de mesure, à une température donnée. Les mêmes caractères de comportement peuvent être identifiés sur ce graphe. Le matériau présente un comportement de solide vitreux rigide pour des temps d'observation très courts alors que pour les temps très longs, il a les caractéristiques d'un caoutchouc voire celui d'un liquide visqueux. Entre ces deux domaines la zone de comportement viscoélastique est traduite par une chute rapide du module d'élasticité.

Changer l'échelle des temps de sollicitation est donc aquivalent à une translation de l'échelle des températures (principe d'équivalence temps-température). En d'autres termes, aux grandes vitesses de sollicitations le matériau devrait présenter un comportement analogue à celui enregistré aux basses températures.

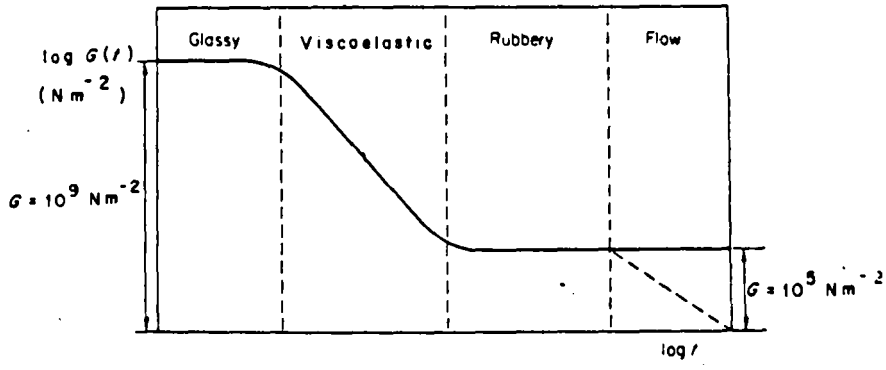


Figure III.2 : Variation du module de cisaillement du polymère solide en fonction du temps de sollicitation.

III.2 - Caractère général de la déformation plastique des polymères à l'état vitreux ($T < T_g$)

Comme nous l'avons vu précédemment (courbe C), les polymères vitreux au dessous de la température de transition vitreuse peuvent subir dans certaines circonstances des déformations plastiques importantes. Celles-ci se manifestent par l'apparition de bandes de cisaillement lors d'essai de compression, ou par initiation et propagation d'une striction dans le cas de la traction. Ces déformations relativement importantes sont cependant recouvrables après un temps de vieillissement qui dépend de la température. Cette anélasticité ou pseudo-plasticité est de nature entropique et fait intervenir des dépliements de chainons à l'intérieur des bandes de cisaillement. Toutefois, une vraie plasticité d'écoulement caractérisée par une déformation non recouvrable (déplacement des centres de gravité des pelotes polymèriques) peut également exister dans des conditions particulières, par exemple en extrusion ou les vitesses de déformation en cisaillement sont importantes.

Cependant si le temps de recouvrement de la déformation est très long, ce qui est couramment le cas des thermoplastiques et des résines, le comportement anélastique ressemble fortement à une apparente plasticité. En effet, même si l'état vitreux ne correspond pas à un état d'équilibre thermodynamique, le polymère peut être considéré comme se trouvant dans une configuration moléculaire gelée analogue à un état métastable puisque les temps de relaxation caractéristiques de la restauration structurale sont beaucoup plus grands que les temps de réponse associés aux mécanismes de déformation [28].

La compréhension de la nature de cette déformation non élastique caractéristique de la limite élastique macroscopique à suscité l'élaboration de modèles moléculaires traduisant la germination d'une zone déformée dans le matériau afin de rendre compte de la sensibilité à la température et à la vitesse de déformation de la contrainte à la limite élastique. Ces modèles physiques ont en commun l'idée de réarrangements moléculaires locaux mettant en jeu un petit groupe de segments dont l'évolution des configurations accomode la déformation imposée. En effet des mouvements coopératifs de larges parties de la chaîne macromoléculaire à l'état vitreux ne sont pas envisageables, car ces mouvements impliquent une liberté rotationnelle très grande que ne permet pas leur environnement. Seule une mobilité locale résiduelle dépendant de la structure moléculaire, du passé thermomécanique, de la gamme de températures et de fréquences considérées autorise le mouvement cohérent de proche en proche de petits groupes d'atomes dans un volume restreint. Ces modifications structurales élémentaires vont engendrer l'état de déformation macroscopique [15].

Différents modèles ont été présentés dans la littérature. Notre but n'est pas d'en faire une revue exhaustive et nous renvoyons le lecteur à des articles de synthèse comme ceux présentés à l'Ecole Internationale de Printemps des Houches en Avril 1982. (PEREZ J. in [30]). Cependant parmi les modèles de déformation plastique proposés pour les polymères amorphes à l'état vitreux, deux démarches sont envisagées. L'une privilégie le caractère intramoléculaire des interactions (ROBERSTON - 1966) alors que l'autre introduit la notion de défaut en analogie avec les concepts de dislocations développés dans les solides cristallins. LES interactions sont alors de nature intermoléculaires. Nous illustrerons notre propos en développant trois approches différentes.

III.3 - Approches moléculaires de la déformation plastique

III.3.1 - Modèle de ROBERTSON [31]

Robertson envisage pour la rotation d'une chaîne autour d'une liaison covalente, figure III.3, l'existence de deux configurations macromoléculaires d'énergies différentes, les états "cis" et "trans", respectivement de haute et basse énergie. La différence d'énergie entre les deux états est ΔE.

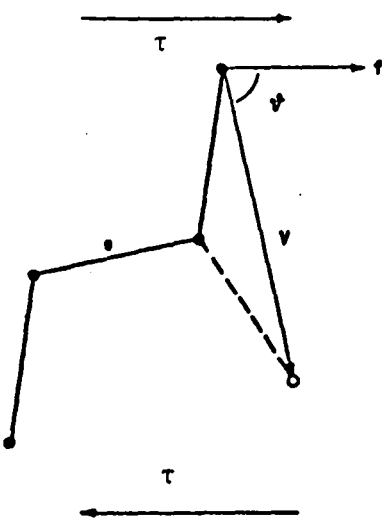


Figure III.3 : Modèle de ROBERTSON : pliage d'une macromolécule

La population de segments "cis" présente à l'état vitreux est la fraction en équilibre à $\theta_g = T_g$ gelée au refroidissement, la fraction χ_i de liaisons "cis" est exprimée par :

$$\chi_i = \exp - \frac{\Delta E}{k\theta_g}\left[1 + \exp - \frac{\Delta E}{k\theta_g}\right]^{-1} \qquad \text{(III.1)}$$

L'application d'une contrainte de cisaillement va accroître suffisamment la population de conformation "cis", aux dépens de la population de plus basse énergie pour aboutir à la limite élastique à $T < T_g$. Celle-ci est atteinte lorsque la population $\chi_{max.}$ est équivalente à celle que l'on trouverait à l'état fondu, à une température $\theta_1 > T_g$.

$$\chi_{max} = \chi_{\theta_1} = \exp - \frac{\Delta E}{k\theta_1}\left[1 + \exp - \frac{\Delta E}{k\theta_1}\right]^{-1} \qquad \text{(III.2)}$$

Si l'on exprime χ_{max} comme une fonction de T, θ_g, ΔE, v et τ (avec v = volume d'une unité monomère, et τ = contrainte de cisaillement) :

$$\chi_{max} = \frac{kT}{2v\tau}\left[\text{Ln}\ \frac{1 + \exp\left[-(\Delta E - vf)/kT\right]}{1 + \exp\left[-\Delta E/k\theta_g\right]} + \left(\frac{v\tau}{kT} + \frac{\Delta E}{kT} - \frac{\Delta E}{k\theta_g}\right)\frac{\exp\left[-\Delta E/k\theta_g\right]}{1 + \exp\left[-\Delta E/k\theta_g\right]}\right] \qquad \text{(III.3)}$$

Ces deux équations permettent de déterminer θ_1. La viscosité η du polymère à la température θ_1 est exprimée au moyen de l'équation de WILLIAMS, LANDEL et FERRY (WLF) [32].

$$\eta^{-1} = \eta_g^{-1} \exp\left[-\Delta G\,(\theta_1)/kt\right] \qquad \text{(III.4)}$$

avec :

$$\Delta G\ (\theta_1) = \frac{2{,}303\ C_1\ C_2\ k\theta_1}{\theta_1 - T_g + C_2}$$

Où C_1 et C_2 sont les constantes de WLF et η_g la viscosité "universelle" à Tg.

La vitesse de déformation plastique est alors donnée par :

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta}$$

Les seuls paramètres du modèle sont v et ΔE.

Bien que mettant en jeu des évènements strictement intramoléculaires, ce modèle rend compte de façon relativement satisfaisante du comportement au seuil de plasticité d'un certain nombre de polymères amorphes (PMMA, PS, PC, PPO, PEMA) dans une gamme de températures pas trop éloignées de T_g et pour des vitesses de déformation suffisamment basses [32]. La prédiction de l'augmentation de population cis a reçu une confirmation expérimentale car en effet, des conformation de type liquide ont été mises en évidence à partir du seuil de plasticité, par transformée de Fourier infrarouge (FTIR), d'un PVC déformé à température ambiante. (THEODOROU M. et al, 1982 cité par LEFEBVRE [15]). Ce modèle ne rend cependant pas compte du comportement plastique des polymères vitreux à basse température.

III.3.2 - Modèle d'Eyring [33,15]

Comme l'illustre la courbe C de la figure III.1, le seuil d'écoulement correspond à une déformation sans variation de contrainte, c'est-à-dire à un écoulement visqueux dont plusieurs auteurs ont rendu compte à partir de l'analyse d'Eyring. Celle-ci fut la première à traiter des écoulements visqueux thermiquement activés à l'aide de la théorie des vitesses absolues de réactions. Les segments moléculaires sont considérés individuellement dans des positions d'équilibre et le passage d'une position à une autre suppose l'acquisition de l'énergie d'activation nécessaire au franchissement d'une barrière de potentiel E_o. En l'absence de force appliquée, la vitesse absolue de transition est proportionnelle à $\exp - \frac{Eo}{kt}$. L'effet de la contrainte τ est de réduire la hauteur de cette barrière dans le sens de son application et de l'augmenter dans le sens opposé d'une quantité $v.\tau$.

La vitesse de déformation en cisaillement est alors exprimée par l'équation :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_o \exp - \frac{Eo}{kt} \sinh \frac{v\tau}{2kt} \qquad \text{(III.5)}$$

La grandeur v ainsi définie est le volume d'activation qui indique l'extension spatiale du phénomène élémentaire.

La contrainte d'écoulement s'obtient en inversant cette expression soit :

$$\tau = \frac{2kT}{v} \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_o} \exp \frac{E_o}{kT} \right] \qquad \text{(III.6)}$$

A grandes vitesses et basses températures, c'est à dire pour une valeur élevée du terme entre crochets : $\sinh^{-1} [-] \sim \text{Log} [-]$.

Soit :

$$\frac{\tau}{T} = \frac{2k}{v} \left(\frac{E_o}{kT} + \text{Log} \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_o} \right) \qquad \text{(III.7)}$$

Ceci traduit le fait que les sauts en retour sont négligeables.

A faibles vitesses et hautes température, c'est à dire à faibles contraintes d'écoulement l'expression (III.7) peut être linéarisée et l'on obtient :

$$\tau \sim \dot{\gamma} \qquad \text{(III.8)}$$

En fait une description plus détaillée du comportement des polymères amorphes dans une large gamme de températures et de vitesses de déformation nécessite l'intervention de plusieurs mécanismes de manière additive. Ainsi BAUWENS et alt. [11,12] ont montré que lorsque le matériau possède une transition secondaire β, dans la zone de température explorée, l'équation liant la limite élastique σ_y à la vitesse de déformation est plus complexe. Elle est donnée par :

$$\frac{\tau_y}{T} = A_\alpha \left(\log 2C_\alpha \dot{\varepsilon} + \frac{Q_\alpha}{RT} \right) + A_\beta \sinh^{-1} \left(C_\beta \dot{\varepsilon} \exp \frac{Q_\beta}{RT} \right) \qquad \text{(III.9)}$$

Où les paramètres A_α, A_β, C_α et C_β sont des caractéristiques du matériau.

Q_α et Q_β sont les énergies d'activation des mouvements moléculaires de la transition vitreuse (ou relaxation α) et de la première relaxation secondaire β. Ces différents paramètres sont des constantes ajustées mathématiquement aux données expérimentales.

Une relation de ce type a pu être identifiée dans le cas d'un PVC sollicité en traction dans la plage de températures (-50°C, + 70°C) et dans le cas d'un PMMA testé en compression entre -20°C et +100°C comme l'illustrent les figures III.4 et III.5. Les courbes en trait plein sont calculées à partir de l'équation (III.9).

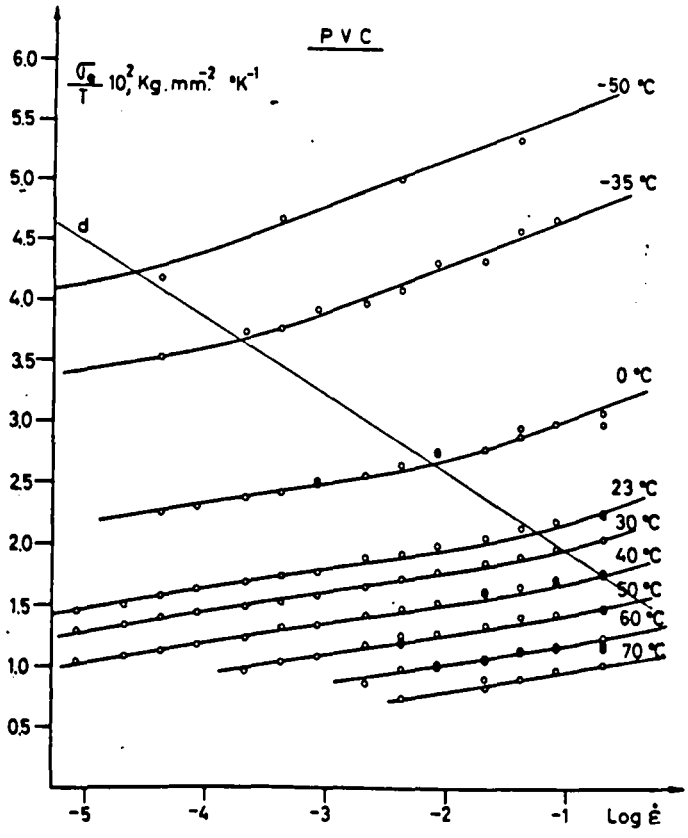


Figure III.4 : Variation de la limite élastique en fonction de la vitesse de déformation et de la température. Cas du PVC.

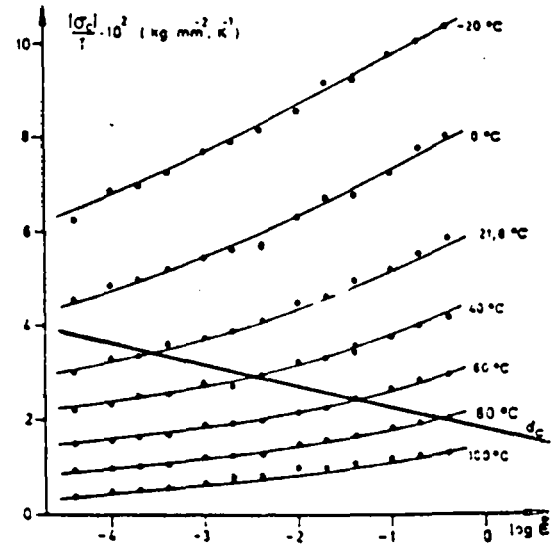


Figure III.5 : Variation de la limite élastique en fonction de la vitesse de déformation et de la température. Cas du PMMA.

Les résultats expérimentaux peuvent se regrouper sur une courbe maîtresse ramenée à une température de référence de 100°C dans le cas du PMMA (figure III.6).

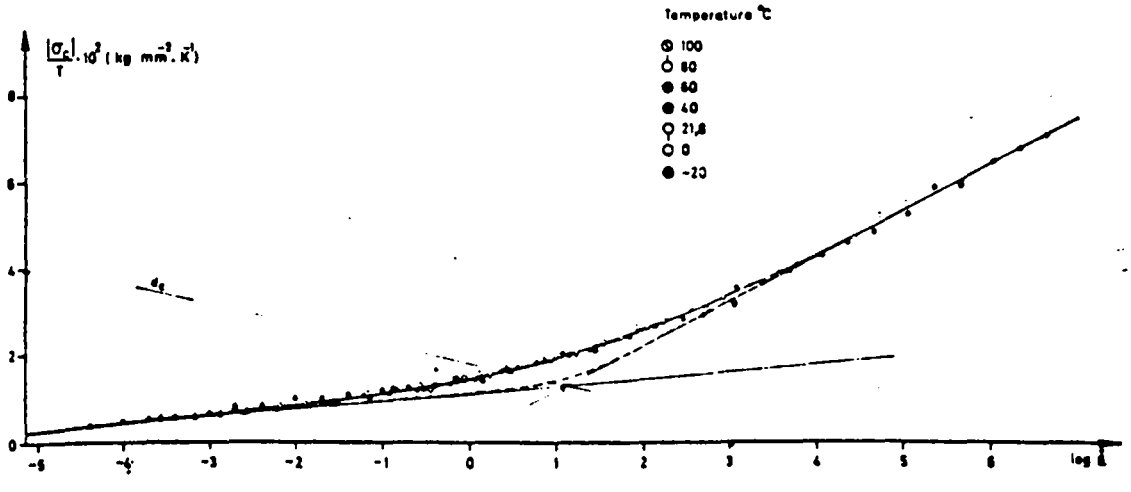


Figure III.6 : Courbe maîtresse de variation de la limite élastique en fonction de la vitesse de déformation et de la température ramenée à 100°C. Les courbes en traits pointillés sont calculées à partir de l'équation III.9

Ceci fait apparaître l'existence d'une vitesse de déformation critique $\dot{\varepsilon}_c$ qui obéit à la relation :

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{1}{2C_\beta} \exp - \frac{Q_\beta}{RT} \qquad \text{(III.10)}$$

En deçà de $\dot{\varepsilon}_c$, la déformation est gouvernée par la relaxation α du PMMA, au delà le processus α est subordonné à la libération préalable des modes locaux de relaxation β.

Ces auteurs ont également utilisé le même modèle pour rendre compte du comportement du polycarbonate sollicité en traction et en compression, dans le domaine vitreux et à des températures supérieures à la température de transition vitreuse [34, 35, 36].

Dans le domaine vitreux, la description de l'évolution de la limite élastique ne nécessite que de faire intervenir l'activation du mécanisme de type α, la zone de vitesse de déformation explorée ($\dot{\varepsilon} < 10^{-1}$ s^{-1}) ne mettant pas en évidence l'existence d'une vitesse de déformation critique (figure III.7).

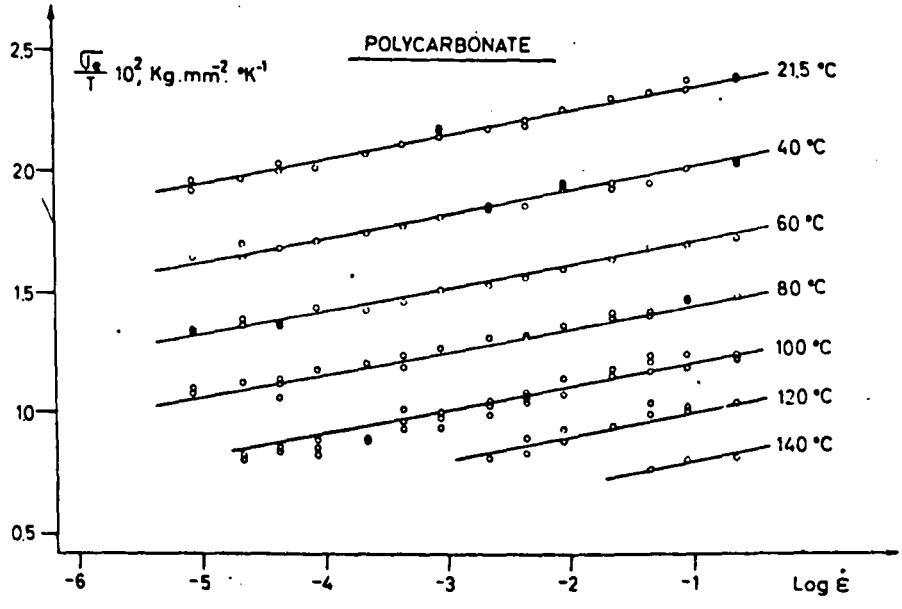


Figure III.7 : Variation de la limite élastique du polycarbonate en fonction de la vitesse de déformation et de la température.

Dans ce cas, l'équation d'Eyring s'écrit simplement :

$$\frac{\sigma_y}{T} = A_\alpha \left(\text{Log } 2C_\alpha \dot{\varepsilon} + \frac{Q_\alpha}{RT} \right) \qquad \text{(III.11)}$$

La figure III.8. montre que dans la zone de transition vitreuse et au delà la déformation au seuil d'écoulement implique l'existence de deux mécanismes de déformation [11, 36]. Sous contraintes élevées en dessous de T_g, le mécanisme le plus probable est celui de l'écoulement visqueux d'Eyring. La limite élastique obéit à la relation précédente. Sous faibles contraintes au dessus de T_g, les mouvements moléculaires sont analysés par la théorie de BUECHE reposant sur le concept de volume libre. BAUWENS montre alors que l'évolution de la limite élastique obéit aux lois d'équivalence temps-température (équation WLF). Cependant il suggère que pour des vitesses suffisamment élevées, le mécanisme d'Eyring redevient prédominant (figure III.9.).

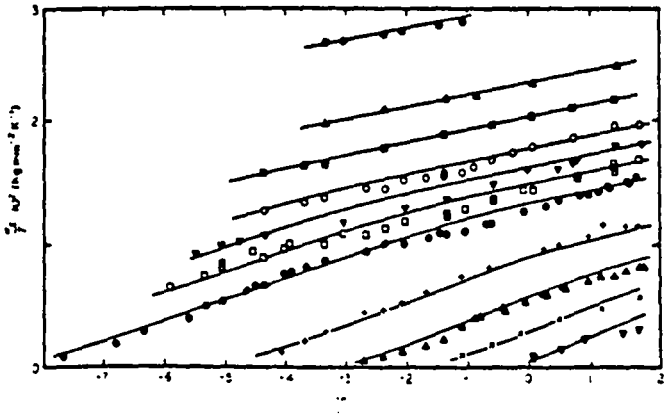


Figure III.8 : Variation de la limite élastique du polycarbonate en fonction de la vitesse de déformation dans la zone de transition vitreuse.

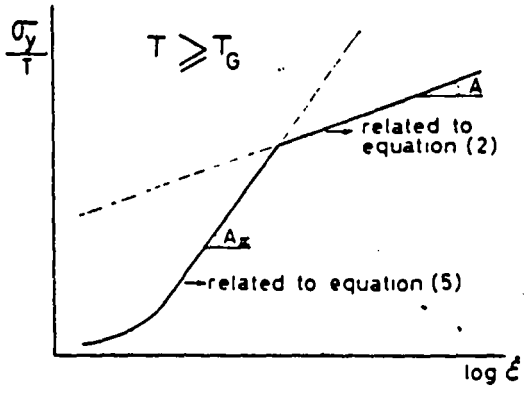


Figure III.9 : Illustration des deux mécanismes de déformation du polycarbote à $T > T_g$.

III.3.3 - Analyse thermodynamique et cinétique de la déformation plastique : Modèle d'Escaig [14, 15, 28]

Nous rappelions précédemment que la déformation plastique des polymères vitreux se manifeste par l'apparition de bandes de cisaillement lors d'un essai de compression uniaxiale. Le front de telles bandes a été analysé en termes de défauts moléculaires porteurs de la déformation, celle-ci étant contrôlée par la dépendance en contrainte et en température de la germination et de la croissance des défauts.

Partant de cette notion de défauts, encore appelés germes de plasticité, ESCAIG et LEFEBVRE ont transposé aux cas des polymères amorphes vitreux l'analyse thermodynamique et cinétique de la plasticité des solides cristallins. Le germe de

plasticité est décrit comme une zone cisaillée de petit volume v qui se forme à l'aide des fluctuations thermiques. Sous l'action des contraintes appliquées, la déformation plastique se développe à partir des germes qui ont atteint une taille critique instable v_c.

Le caractère localisé de tels défauts rendant facile l'activation thermique de leur croissance, ESCAIG et LEFEBVRE ont développé une analyse thermodynamique de la déformation en tant que processus thermiquement activé. Elle permet de déterminer les deux paramètres de cette activation : l'énergie libre d'activation ΔG_a et le volume d'activation V_a.

La vitesse de déformation plastique macroscopique, produite par le développement statistique des germes critiques de cisaillement s'écrit :

$$\dot{\varepsilon} = N \varepsilon_o R \qquad \text{(III.12)}$$

Où N est le nombre de sites actifs, ε_o la déformation moyenne, et R le taux d'activation, c'est-à-dire la fraction de germes qui réussissent l'expansion par unité de temps.

R s'exprime encore par :

$$R = \nu_N \exp - \frac{\Delta G_a (\sigma,T)}{kT} \qquad \text{(III.13)}$$

ν_N est un facteur de fréquence qui reflète la fréquence d'attaque des vibrations corrélées dans le germe, le second terme exprime la probabilité d'une fluctuation thermique d'énergie plus grande que la barrière ΔG_a à T et P fixés. (Voir figure III.10).

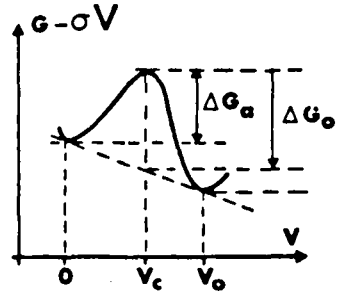


Figure III.10 : Définition des paramètres de la barrière ; ΔG_a : énergie d'activation ; ΔG_o : hauteur de la barrière.

La vitesse de déformation s'exprime alors sous la forme :

$$\dot{\varepsilon} = N\, \varepsilon_o\, \nu_N \exp - \frac{\Delta G_a\ (\sigma,T)}{kT} = \dot{\varepsilon}_o \exp - \frac{\Delta G_a\ (\sigma,T)}{kT} \qquad \text{(III.14)}$$

L'énergie d'activation s'obtient en inversant cette équation :

$$\Delta G_a = kT \operatorname{Log} \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_o} = \alpha kT \qquad \text{(III.15)}$$

Ceci montre que, lorsqu'un seul mécanisme contrôle la déformation, ΔG_a est directement proportionnelle à la température.

Le taux d'activation R peut être considéré comme la fréquence caractéristique du processus de nucléation ν_{def}.

$$R = \nu_{def} = \nu_N \exp - \alpha \qquad \text{(III.16)}$$

La détermination des paramètres d'activation et leurs relations avec les quantités expérimentales sont détaillées dans l'annexe III.

Les résultats expérimentaux de LEFEBVRE [15, 37] différencient deux comportements en déformation :

1) Un mécanisme thermiquement activé, unique, qualitativement analogue au glissement des dislocations dans les solides cristallins qui rend compte des résultats aux basses températures avec une cinétique de la forme de l'équation (III.14) :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o \exp - \frac{\Delta G_a\ (\sigma,T)}{kT}$$

2) A plus haute température, l'énergie d'activation est sensiblement constante et est caractéristique d'un mécanisme diffusionnel contrôlé par des phénomènes de migration moléculaire. Il est nécessaire d'introduire une dépendance en contrainte dans le terme préexponentiel, soit l'expression :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o\, (\sigma_a - \sigma_i)^n \exp - \frac{\Delta G_m}{kT} \qquad \text{(III.17)}$$

σ_i est la contrainte interne et représente l'influence de l'état microstructural.

Ces conclusions sont illustrées par les figures III.11 et III.12 qui représentent respectivement les résultats obtenus sur le PMMA à $\dot{\varepsilon} = 3{,}5 \times 10^{-5}$ sec^{-1} et sur le PS à $\dot{\varepsilon} = 2 \times 10^{-4}$ sec^{-1}.

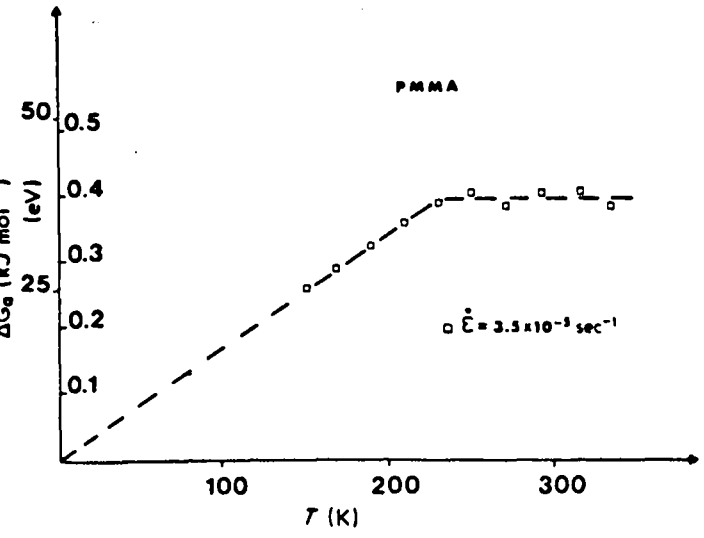


Figure III.11 : Variation de l'énergie d'activation ΔG_a en fonction de la température. Cas du PMMA.

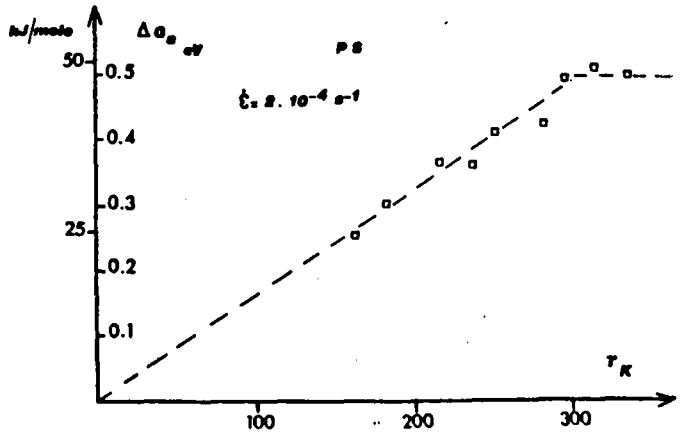


Figure III.12 : Variation de l'énergie d'activation ΔG_a en fonction de la température. Cas du PS.

La température de transition T_c entre les deux modes est corrélée à l'activation de la relaxation secondaire β. La formulation de la loi de comportement pour $T = T_c$ permet de calculer l'évolution de ce paramètre critique avec la vitesse de déformation si l'on suppose le terme $\dot{\varepsilon}_o$ constant.

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o \exp - \frac{\Delta G_m}{kT_c} \qquad \text{(III.18)}$$

La figure III.13 représente la variation du logarithme de $\dot{\varepsilon}_p$ avec l'inverse de la température T_c pour le PMMA. Sont regroupés sur ce graphe, les résultats de l'analyse appliquée aux données de BAUWENS-CROWET [12]. La pente expérimentale obtenue, sensiblement différente de ΔG_m, reflète une influence de la microstructure qui intervient dans le terme $\dot{\varepsilon}_o$.

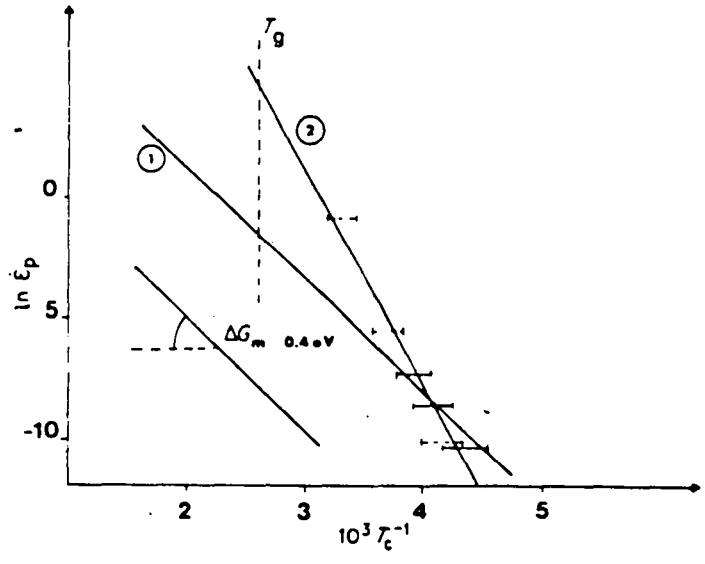


Figure III.13 : Variation de T_c avec la vitesse de déformation. Cas du PMMA. (—— : résultats de LEFEBVRE ; ----- : résultats de BAUWENS-CROWET [12])

III.4 - Présentation du polycarbonate

III.4.1 - Matériau

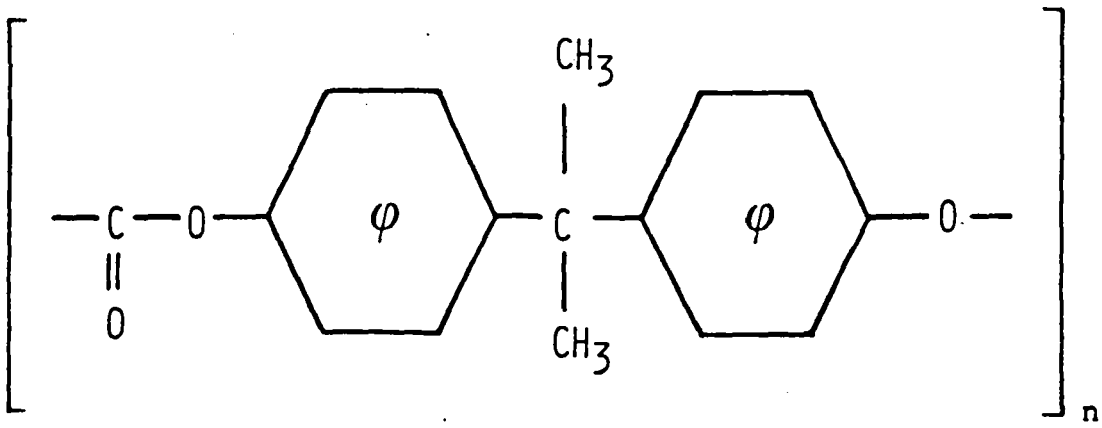
Le matériau utilisé est le polycarbonate de bisphénol A, Lexan de Général Electrics. La figure III.14 représente la structure du monomère de masse moléculaire de 254g/mole et de densité 1,19g/l.

Ce polymère est produit par la phosphogénation du bisphénol A qui donne la structure linéaire des macromolécules. Il peut être considéré comme un polyester linéaire de l'acide carbonique.

Ce matériau nous a été livré sous forme de plaques extrudées de 4 mm d'épaisseur.

Ses propriétés physiques exceptionnelles en font un polymère technique de choix dans les applications où sont requises une excellente tenue au choc, une bonne tenue thermique et la transparence dans une large plage de température. La résistance au choc de ce matériau est telle que des éprouvettes non entaillées ne se rompent pas lors d'un essai de choc CHARPY à -100°C. A 23°C, une éprouvette entaillée présente une résistance au choc 15 à 20 fois plus élevée que celle du PMMA.

Le polycarbonate est un matériau amorphe mais un recuit prolongé sous azote à 190°C peut donner naissance à une cristallisation du matériau qui peut atteindre 17 % après 11 jours de recuit [39].



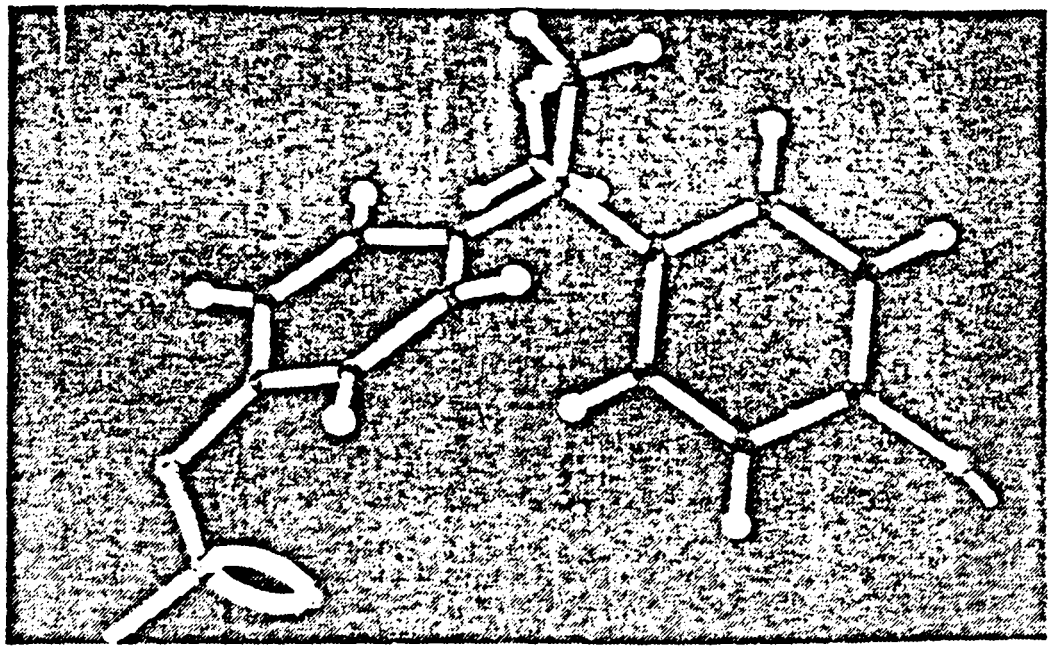


Figure III.14 : Structure du polycarbonate de bisphénol A [38].
Masse moléculaire d'un monomère = 254.

III.4.2 - Transitions du matériau

La figure III.15. illustre la réponse mécanique dynamique du polycarbonate Lexan obtenue au pendule de torsion. (torsiomètre automatique Brabender). La fréquence de sollicitation est de 7,8 Hz. Les échantillons ont une longueur de 60 mm, pour une largeur de 10 mm et une épaisseur de 2 mm.

Les différentes transitions du matériau sont repérées par les maxima de tg δ (tangente de l'angle de perte). La transition principale ou transition vitreuse est située à θ = 150°C. Le matériau présente un pic de relaxation secondaire très large dont le sommet est située à θ = -85°C. Entre ces deux transitions est situé un pic intermédiaire localisé à θ = 72°C. Ce maxima est le sujet de nombreuses controverses. Des techniques expérimentales aussi diverses que la mesure des pertes mécaniques (pendule, DMA) [39, 40], des pertes diélectriques [41, 42] ou du courant de décharge thermiquement stimulé (TSD) [43] le mettent en évidence. BAUWENS [39] a montré que ce pic disparaissait sur la courbe (tg δ) d'un échantillon recuit 3 heures à 80°C alors qu'il était toujours présent pour un échantillon trempé. VARADARAJAN et BOYER [40] considère que cette relaxation précédant la transition vitreuse résulte de mouvements locaux de la chaine principale impliquant plusieurs unités de répétition (mouvements coopératifs). Le recuit provoquant une diminution du volume libre, cette mobilité locale est alors réduite et le pic disparait alors.

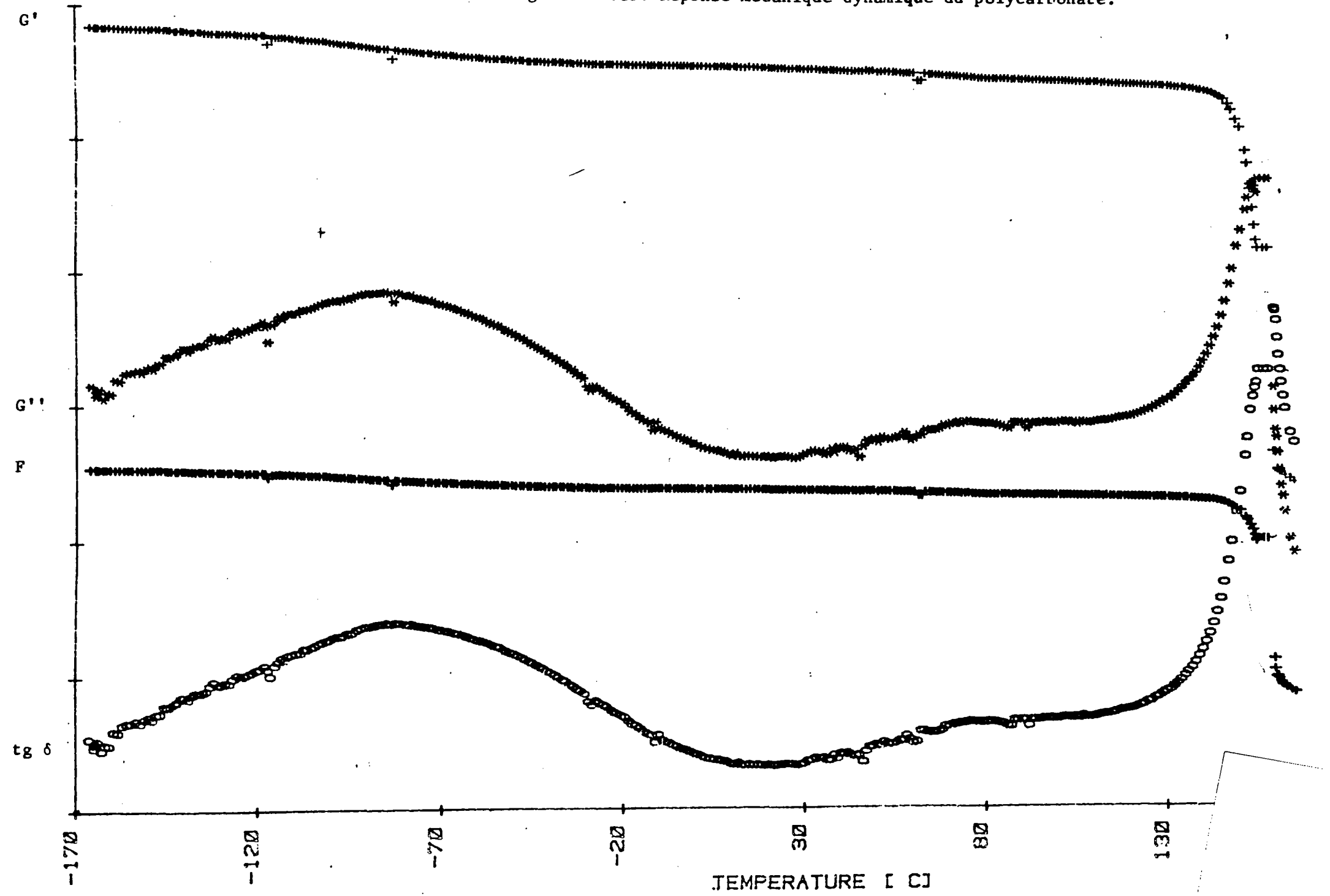
J.HONG et J.O. BRITTAIN [43] observent par la technique de TSD que ce pic réapparaît après déformation d'une échantillon recuit. Ils en concluent que l'origine de celui-ci vient d'une désorientation locale des segments de chaîne, induite par les processus de mise en oeuvre. Cette hypothèse a également été avancée par WATTS et PERRY [41].

SACHER [42] rapporte d'autre part qu'à des fréquences de sollicitation supérieures à 10^4 Hz, ce pic est localisé à des températures supérieures à la température de transition vitreuse.

Comme on peut le constater, la nature exacte de cette transition est loin d'être parfaitement éclaircie.

La transition localisée à θ = - 85°C a été par contre parfaitement identifiée. Elle est souvent rapportée dans la littérature comme la transition β bien que certains auteurs [42, 40] l'identifie comme la relaxation γ. Cette transition a fait l'objet de nombreuses investigations aussi bien en mesures diélectriques

Figure III.15: Réponse mécanique dynamique du polycarbonate.



(SACHER [42]) que par la technique de TSD (AOKI et BRITTAIN [44]). Ce pic large asymétrique résulte en fait de la convolution de 3 maxima qui ont été identifiés par AOKI et BRITTAIN [44] notamment. Dans l'ordre des températures décroissantes, le premier se situe à 193 K (- 80°C) et l'énergie d'activation associée est de 0.47 eV (∿ 45,2 kJ/mde). Il correspond aux mouvements des groupements phenyls dans la chaine principale.

L'interaction des groupements carbonate et phenyl adjacents donne naissance au deuxième maxima situé à 141 K (-142°C), l'énergie associée étant de 0,27 eV (∿ 26 kJ/mde). Ceci a été illustré par SACHER [42], figure III.16, ou la rotation du groupement phenyl adjacent est limitée par le "wagging" (littéralement : "remuer de la queue") du groupement carbonate.

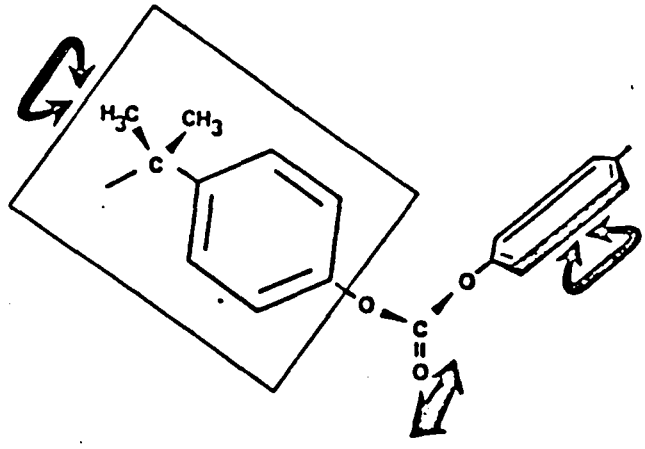


Figure III.16 : Mouvements des différents groupements du polycarbonate donnant naissance à la relaxation β [42].

Le dernier pic situé à 121 K (-152°C) et d'énergie 0,24 eV (23 kJ/mde) trouve son origine dans la modification des déplacements angulaires du groupement methyl.

Les deux premières transitions ont également été identifiées par LOCATI et TOBOLSKY (cités par BRITTAIN) à partir d'essais de relaxation de contraintes. Ces auteurs localisent les transitions à 190 K et 150 K, leurs énergies d'activation étant respectivement de 0,35 eV (∿ 33,6 kJ/mde) et 0,56 eV (∿ 54 kJ/mde) ce qui est cohérent avec les résultats de AOKI et BRITTAIN.

C'est à ces mouvements localisés de la chaine principale que sont généralement attribuées les bonnes propriétés au choc exhibées par le matériau dans la

plage (-200°C, 150°C). D'un point de vue qualitatif, la résistance à l'impact s'explique par la capacité du matériau à absorber l'énergie du choc. Plus la mobilité moléculaire est importante, plus le matériau pourra dissiper cette énergie par le biais des mouvements localisés de la structure. HARTMANN et LEE [45] ont montré que la résistance au choc est maximale à la température de - 75°C ce qui coincide à la température de transition secondaire, déterminée à la fréquence de l'essai de choc (200 Hz) par un principe d'équivalence temps-température. Ces mêmes auteurs soulignent l'existence d'une transition ductile-fragile du matériau à la température de -130°C.

Comme nous l'avons vu précédemment les théories moléculaires établies pour rendre compte de la sensibilité à la température et à la vitesse de déformation de la limite élastique font intervenir la contribution de la relaxation β aux mécanismes d'écoulement. En conséquence, tout décalage sur l'échelle des températures de la transition β engendré par des fréquences de sollicitation élevées aura pour conséquence une modification de la réponse du matériau sollicité.

K. VENKATASWAMY [46] a publié des résultats de relaxations diélectriques montrant le décalage de la relaxation secondaire avec la fréquence de sollicitation (figure III.17.) L'amplitude du pic augmente avec la fréquence, et pour des fréquences supérieures à 100 kHz, le T_β doit être situé à des températures proches de l'ambiante. HARTMANN et LEE indique par ailleurs que T_β atteint la valeur de 20°C pour une fréquence de 7 MHz .

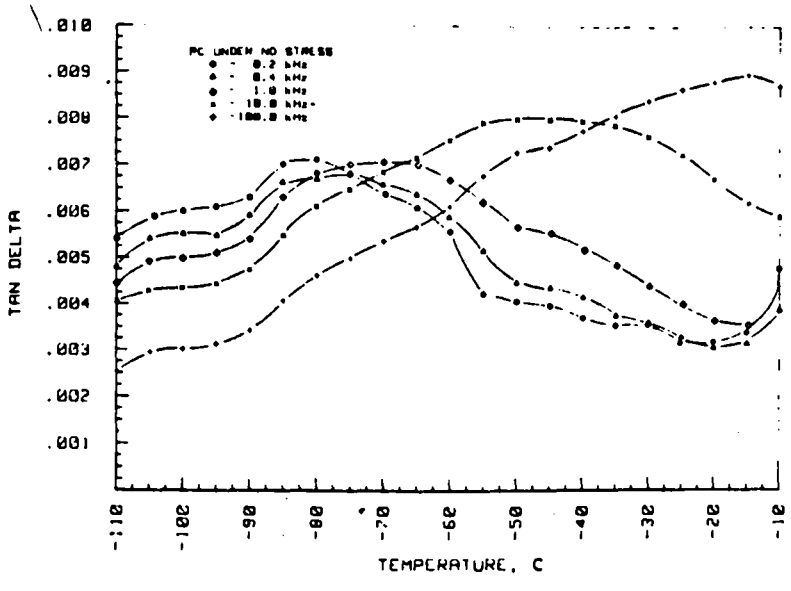


Figure III.17 : Variation du pic de relaxations diélectriques en fonction de la température pour différentes fréquences de mesure.

III.5 - Vieillissement physique du polycarbonate

III.5.1 - Origine et aspects qualitatifs du vieillissement physique des polymères amorphes

Lors du refroidissement à vitesse finie d'un polymère amorphe depuis son état fondu, la température de transition vitreuse notée T_g est caractéristique du ralentissement brutal du réarrangement des configurations moléculaires, qui se produit lorsque la mobilité atomique n'est plus suffisante pour maintenir le matériau en équilibre avec la température (par exemple, pour maintenir son volume aux valeurs d'équilibre successives correspondantes). Il en résulte la mise hors d'équilibre du solide amorphe au dessous de T_g.

L'état vitreux n'est donc pas un état d'équilibre thermodynamique ; les polymères amorphes à toute température inférieure à T_g continuent d'évoluer (de façon compatible avec T et P) vers leur configuration d'équilibre et sont le siège de lents processus moléculaires (réarrangements des unités structurales). Cette évolution progressive du solide vitreux, due à une mobilité atomique qui n'est pas strictement nulle (c'est-à-dire la diffusion des chaînons) est appelée vieillissement physique qui doit être distingué du vieillissement chimique (dégradation, photo-oxydation,...).

STRUIK [47] a étudié les effets du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques, à petites déformations, de nombreux matériaux et montre que ce phénomène est dominant dans un intervalle de température situé essentiellement entre T_β et T_g où similairement les phénomènes de transport atomique (diffusion de chaînons à courtes distances) sont encore possible.

D'autre part, il est bien connu que le comportement ductile des plastiques industriels correspond qualitativement au même domaine de température. Cette corrélation peut s'expliquer puisque la ductilité et le vieillissement nécessitent tous deux l'activation de mobilités moléculaires.

D'un point de vue pratique, le phénomène de vieillissement qui affecte tous les verres indépendamment de leur nature chimique est d'une importance particulière pour les polymères car les conditions d'utilisation de ces matériaux (température d'emploi proche de l'ambiante qui est généralement comprise entre T_β et T_g) coïncident avec les conditions d'un vieillissement actif ; celui-ci devient alors un facteur essentiel dans la prédiction du comportement mécanique des polymères amorphes.

L'étude du vieillissement physique est expérimentalement abordée par les traitements thermiques que BAUWENS [48] classe en trois catégories : la trempe, le recuit et le vieillissement physique plus particulièrement.

La trempe consiste à refroidir rapidement (dans de l'eau glacée par exemple) un échantillon maintenu durant plusieurs heures à une température supérieure à T_g d'une vingtaine de degrés.

Le recuit concerne les traitements thermiques effectués à une température comprise entre T_g et T_g - 50°C alors que le vieillissement physique couvre les conditionnements thermiques ayant lieu approximativement à une température inférieure à T_g - 50°C. Ce distinguo repose sur la différence d'évolution des propriétés physiques observée.

Ainsi, un échantillon de polycarbonate recuit pendant une heure à 140°C après trempe présente un seuil d'écoulement plus élevé, alors que celui d'un échantillon vieilli trois ans à température ambiante reste inchangé. Le vieillissement affecte par contre le domaine de faibles contraintes (domaine élastique) ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation au seuil d'écoulement (BAUWENS).

Les traitements de recuit induisent des variations importantes de propriétés mécaniques et calorimétriques. Ainsi le polycarbonate a fait l'objet de nombreuses investigations afin de mieux comprendre l'origine physique des évolutions microstructurales au cours du temps en fonction passé thermomécanique de ce produit.

III.5.2 - Paramètres physiques du polycarbonate affectés par les traitements thermiques

Parmi les paramètres physiques affectés par les traitements de recuit, on peut citer le volume spécifique, la résilience, les pertes mécaniques dynamiques et le seuil d'écoulement plastique.

On sait depuis longtemps que la densité à l'état vitreux est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est élevée. Les travaux de KOVACKS (cité par BAUWENS [48]) ont montré qu'il se produit en dessous de T_g une contraction isotherme d'autant plus lente que la température est basse. LEGRAND [49] a mesuré la variation de densité du polycarbonate au cours de différents traitements de recuit et celle-ci n'excède pas un millième (figure III.18).

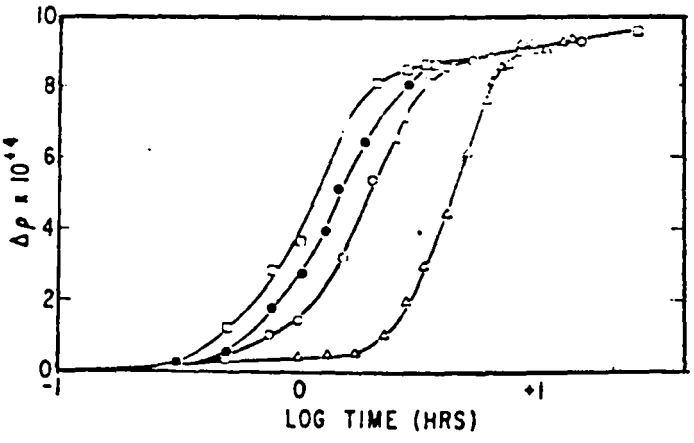


Figure III.18 : Variation de la densité du polycarbonate en fonction de la durée de recuit à □) 125°C, ●) 122°C, ○) 120°C, △) 110°C

La résilience est également très sensible au traitement thermique. Le recuit fragilise les polymères ductiles ainsi que le montrent les mesures de LEGRAND [49] qui font apparaître une transition ductile-fragile (fig. III.19). A cette transition correspond une différence de morphologie qui a été mise en évidence par ADAM, CROSS et HAWARD [50] (p.1586) ; les éprouvettes non traitées présentent une fracture entièrement ductile alors que seule l'amorce de la fracture des éprouvettes recuites manifeste une légère ductilité.

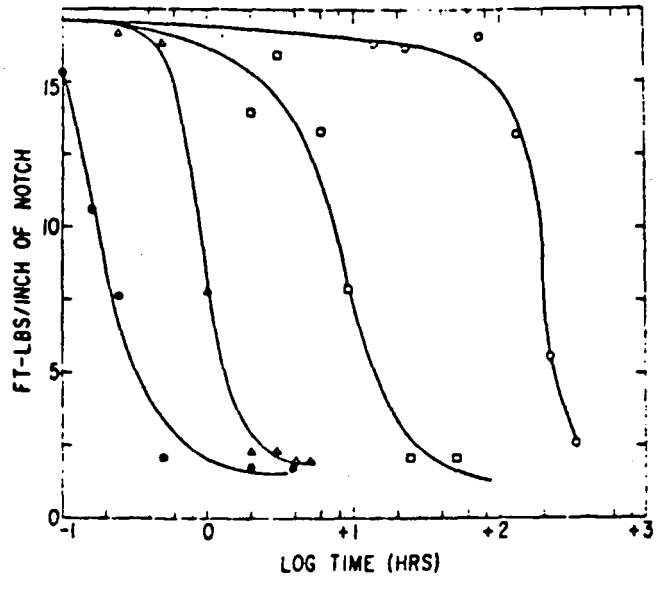


Figure III.19 : Effet du recuit sur la réponse en choc IZOD.
○) 100°C, □) 115°C, △) 125°C, ●) 130°C

Les pertes mécaniques dynamiques sont aussi affectées par les traitements thermiques. C'est ainsi que BAUWENS [39] montre que les différences de pertes mécaniques qui se manifestent en dessous de la transition vitreuse et du pic correspondant sont plus élevées et débutent à plus basse température pour les échantillons trempés que pour les échantillons non traités ou recuits (figure III.20). Le

pic intermédiaire (β') (voir § III.4.2) localisé à 80°C pour le polycarbonate non traité est déplacé vers les basses températures (50°C) pour les échantillons trempés alors qu'il a disparu sur la courbe des échantillons recuits.

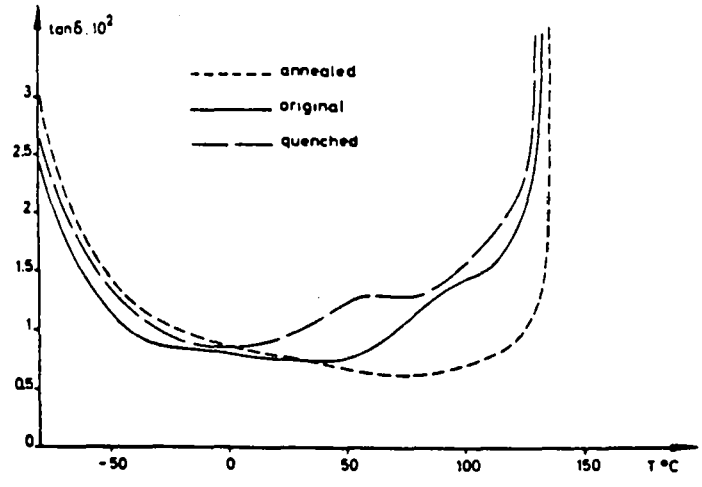


Figure III.20 : Pertes mécaniques à 1 Hz (pendule de torsion) d'échantillons de polycarbonate ayant subi différents traitements thermiques.

La transition β est également affectée comme le montrent les résultats de NEKI et GEIL [51]. Les différentes relaxations moléculaires dont résulte le pic β apparaissent sous la forme d'épaulements situés de part et d'autre du pic principal. (figure III.21)

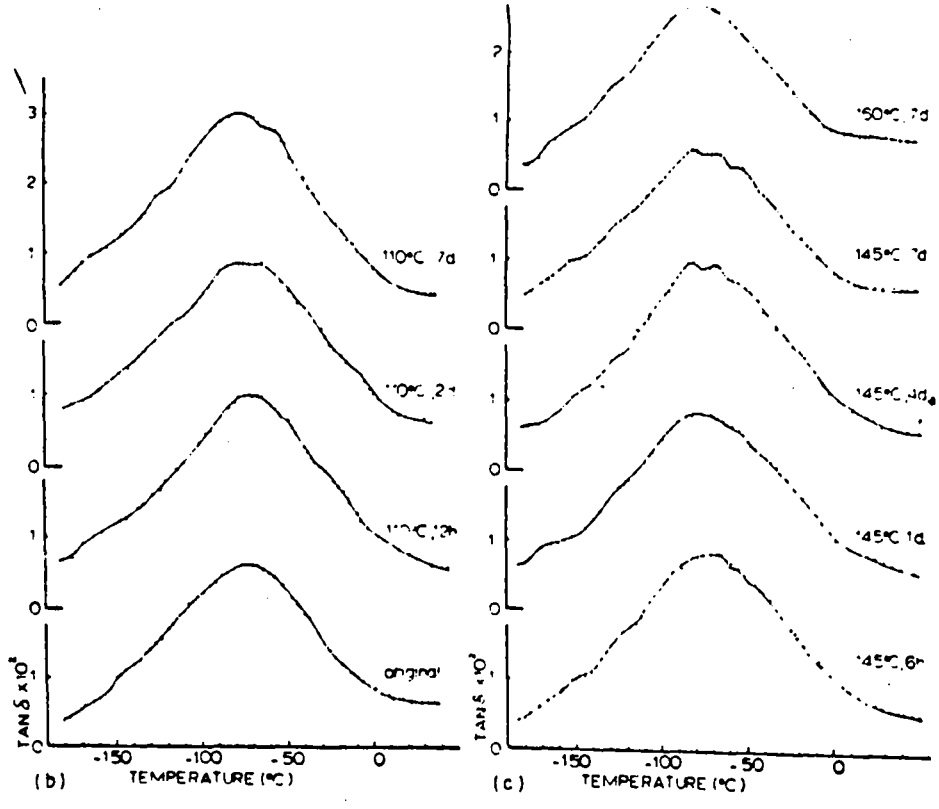


Figure III.21 : Transition secondaire d'échantillons de polycarbonate recuits pendant différentes durées.

Les résultats obtenus par BAUWENS [39] en traction montrent que la limite élastique (ou le seuil d'écoulement) est très sensible aux traitements thermiques : la trempe diminue la limite élastique alors que le recuit a un effet inverse (figure III.22).

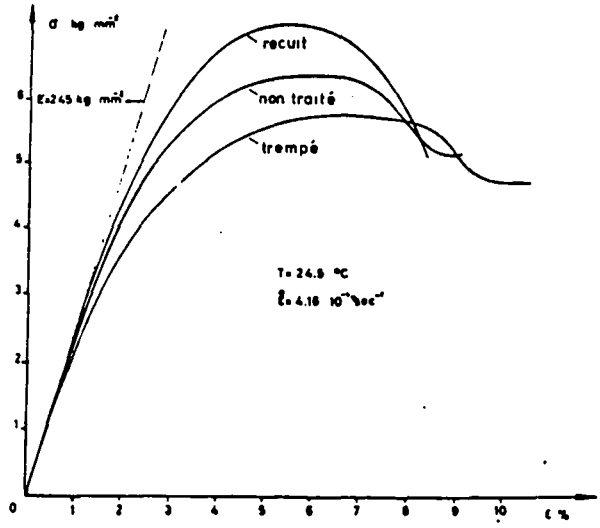


Figure III.22 : Courbes de traction d'éprouvettes de polycarbonate ayant subi différents traitements thermiques. Température d'essai : 21°C, vitesse de traction : 1 mm/mn.

Se basant sur l'hypothèse que la même énergie libre est mise en jeu dans les mouvements moléculaires aboutissant à la déformation plastique du matériau d'une part, comme dans ceux responsables de la densification du matériau lors du recuit, BAUWENS a proposé un modèle permettant de prévoir l'augmentation de contrainte à la limite élastique par le biais de la combinaison d'une équation d'Eyring et de l'équation W.L.F. les modifications structurales dues au recuit sont traduites par le biais d'une température de structure θ qui caractérise alors l'état de chaque échantillon. Cette température est celle à laquelle la structure devrait être à l'équilibre thermodynamique. Tenant compte des variations de l'entropie de configuration, l'augmentation de contrainte $\Delta\sigma_y$ due au recuit s'exprime alors par :

$$\Delta\sigma_y = \sigma_y(\theta) - \sigma_y(\theta i) = A.T.\ (\theta-\theta i)\left(\frac{M.\Delta Cp}{RT} - \frac{40}{51{,}6+(\theta-\theta i)}\right) \quad (III.19)$$

T étant la température d'essai, ΔCp la variation de chaleur spécifique due au recuit, θi la température de structure de l'échantillon non recuit.

Les résultats expérimentaux obtenus par BAUWENS montrent que le traitement thermique n'influe ni sur l'énergie d'activation, ni sur le volume d'activation du processus de déformation plastique.

La concentration de lacunes n'est pas une grandeur directement mesurable. On peut cependant déterminer quantitativement les changements d'état reposant sur un changement de la concentration de lacunes par un effet de surchauffe provoqué par la relaxation d'enthalpie. Cet effet se matérialise par un maximum endothermique dans les mesures calorimétriques différentielles lors du passage de la transition vitreuse.

LAGASSE [52, 53] a montré que la technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet de caractériser avec grande précision la mesure de l'enthalpie de relaxation, à condition toutefois d'effectuer le traitement thermique de l'échantillon dans l'appareil lui-même. Le principe de la mesure de relaxation d'enthalpie est illustré par la figure III.24.

Initialement, l'échantillon est à l'état fondu à une température T_h supérieure à la température de transition vitreuse, où le matériau est dans un état d'équilibre thermodynamique caractérisé par l'enthalpie $H_e(T_h)$. Il est ensuite refroidi à vitesse constante jusqu'à la température de recuit T_a inférieure à T_g où il est maintenu pendant un temps t. Le but est de mesurer la différence d'enthalpie ΔH :

$$\Delta H = H_o(T_a) - H_t(T_a) \qquad \text{(III.20)}$$

où $H_o(T_a)$ est l'enthalpie de l'état initial après refroidissement à T_a et $H_t(T_a)$ est l'enthalpie après recuit à T_a pendant t. $H_e(T_a)$ représente la valeur de l'enthalpie à l'équilibre à T_a).

L'équation III.20 s'écrit encore :

$$\Delta H = H_o(T_a) - H_t(T_a) - [H_e(T_h) - H_t(T_a)] - [H_e(T_h) - H_o(T_a)] \qquad \text{(III.21)}$$

Chaque terme entre crochets s'exprime en fonction des capacités calorifique ce qui donne :

$$\Delta H = H_o(T_a) - H_t(T_a) = \int_{T_a}^{T_h} C_t dT - \int_{T_a}^{T_h} C_o dT \qquad \text{(III.22)}$$

où C_o est la capacité calorifique pour l'état initial à T_a et C_t est la capacité calorifique mesurée après recuit à T_a pendant un temps t.

Cette augmentation de contrainte due au recuit est d'autant plus importante que la température de recuit est proche de T_g et que la durée du recuit est longue. Les mesures de NEKI et GEIL [51] représentées sur la figure III.23 font apparaître un accroissement de contrainte pouvant atteindre 12 % après 7 jours de recuit à 110°C ou 125°C alors qu'à 145°C pour la même durée de recuit, l'augmentation atteint 32 %.

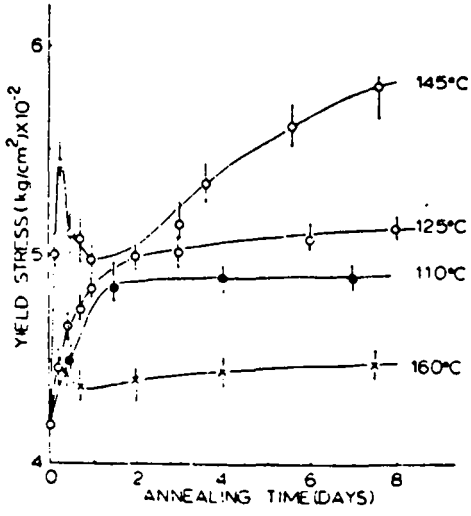


Figure III.23 : Variation de la limite élastique du polycarbonate pour différents temps et températures de recuit

III.5.3 - Relaxation d'enthalpie

Comme nous le rappelions précédemment, l'état vitreux est un état instable qui dépend étroitement du cycle thermomécanique précédant l'obtention du verre organique. La conséquence est que l'enthalpie du verre est d'autant plus faible à une température donnée T (inférieure à la température de transition vitreuse T_g) que la transition vers l'état vitreux est effectuée lentement et que le verre est maintenu (ou recuit) plus longtemps au dessous de T_g. La décroissance d'enthalpie en fonction du temps à une température inférieure à Tg est appelée relaxation d'enthalpie. Elle provient du fait que, lors du refroidissement à partir de l'état fondu ($T > T_g$), la concentration élevée de lacunes que l'on rencontre à la transition vitreuse est gelée, par suite de la diminution de la mobilité moléculaire, dans les limites du temps fixé par la vitesse de refroidissement. Avec un recuit ultérieur, les lacunes en excès diffusent progressivement à nouveau hors du polymère ; il en résulte donc que l'on se rapproche de la concentration lacunaire d'équilibre afférente à la température de recuit T. La vitesse de ce processus de relaxation sera d'autant plus élevée que $T_g - T$ est petite.

Chaque intégrale peut facilement être évaluée par réchauffement à partir de T_a d'un échantillon recuit et d'un échantillon non recuit. En effet par DSC, on mesure la puissance P nécessaire pour chauffer un échantillon de masse M à une vitesse de chauffe constante q. Sa capacité calorifique est alors donnée par :

$$C = \frac{P}{qM} \qquad \text{(III.23)}$$

Il est donc en principe facile d'évaluer ΔH par calcul de C. Or le problème pour mesurer C vient du fait qu'il faut toujours un certain temps pour que s'établisse un régime d'équilibre thermique au sein de l'échantillon lors d'un processus de chauffage à partir de T_a (régime transitoire de t_o à t_1).

Tant que ce régime d'équilibre n'est pas atteint, l'augmentation de température au sein de l'échantillon ne peut être caractérisée par la vitesse de chauffe q, donc on ne peut calculer C. Ceci est illustré sur la figure III.25.

En fait puisqu'en DSC, on mesure la puissance P nécessaire pour chauffer un échantillon d'un état isotherme à T_a à un état isotherme à T_h, la variation d'enthalpie s'exprime alors par :

$$H_e(T_h) - H_o(T_a) = \frac{1}{M} \int_o^{\tau_h} P_o \, d\tau \qquad \text{(III.23)}$$

où τ_h est le temps au bout duquel l'échantillon atteint l'équilibre thermique à T_h.

De même après recuit isotherme à T_a pendant t, on obtient :

$$H_e(T_h) - H_t(T_a) = \frac{1}{M} \int_o^{\tau_h} P_t \, d\tau \qquad \text{(III.24)}$$

L'équation III.20 s'écrit alors :

$$\Delta H = H_o(T_a) - H_t(T_a) = \frac{1}{M} \int_o^{\tau_h} (P_t - P_o) \, d\tau \qquad \text{(III.25)}$$

Pratiquement, ΔH peut être mesuré directement par l'aire entre les deux traces, obtenues à partir du même échantillon qui est soumis aux cycles thermiques suivants (figure III.26).

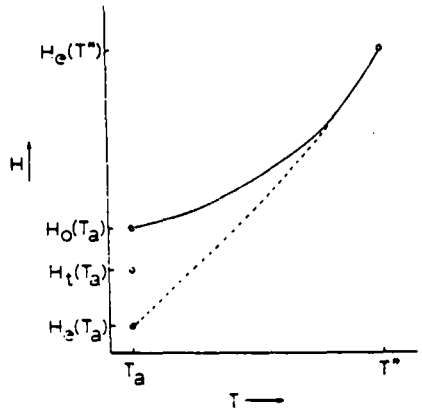


Figure III.24: Principe de la mesure de relaxation d'enthalpie.

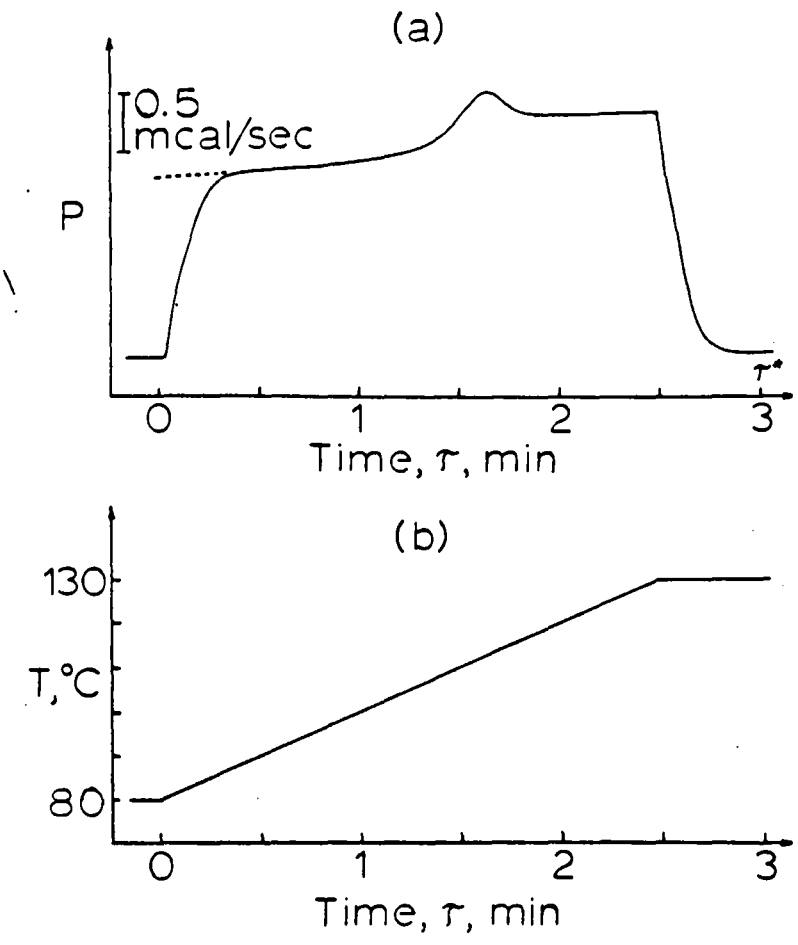


Figure III.25: Mesure calorimétrique en DSC.

a: Puissance de chauffage en fonction du temps.

b: Vitesse de chauffage en fonction du temps.

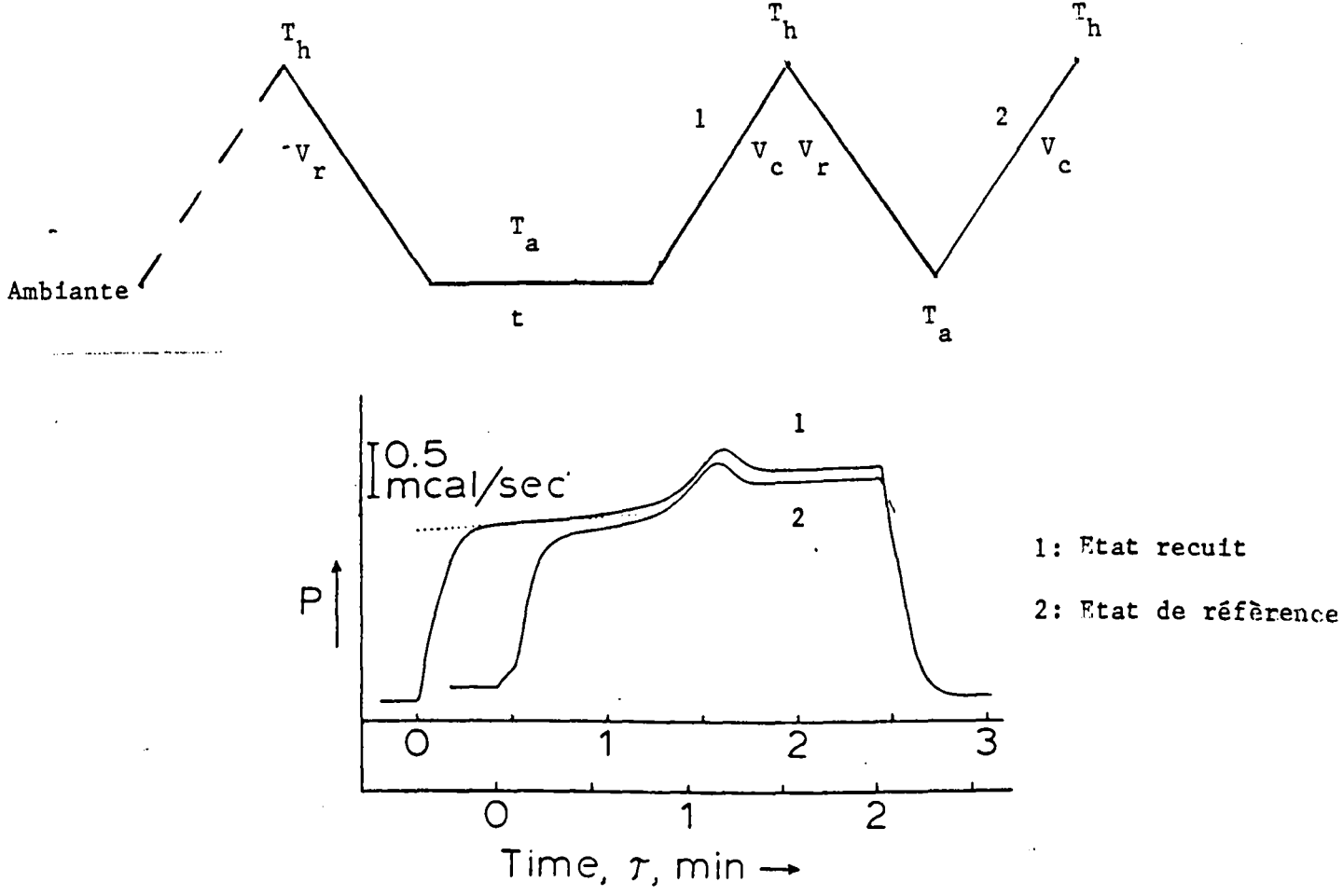


Figure III.26 - Procédure expérimentale de détermination de l'enthalpie de relaxation

Cette méthode présente plusieurs avantages. Tout d'abord l'état de référence et l'état recuit sont définis à partir du même échantillon ayant subi au préalable un passage au-dessus de la transition vitreuse (chemin ambiante - T_h) afin d'effacer son passé thermomécanique. Les vitesses de refroidissement V_r et de chauffage V_c sont les mêmes pour chaque cycle, ce qui évite d'introduire un supplément endothermique due à une différence des vitesses de chauffage comme l'ont montré RICHARDSON et SAVILL [54].

ALI et SHELDON [54] ont d'autre part montré que l'aire du pic était indépendante de la vitesse de chauffe appliquée qui peut être ainsi choisie arbitrairement.

La maîtrise des vitesses de refroidissement permet de déterminer parfaitement l'état de référence, contrairement à la trempe pour laquelle la cinétique de refroidissement, qui n'est jamais instantanée, est difficilement contrôlable.

La méthode est valable pour une grande gamme de températures et permet d'envisager l'examen de l'influence des cinétiques de refroidissement et de chauffage sur un même échantillon.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

IV.1 - Procédures expérimentales

IV.1.1 - Elaboration des échantillons

Les échantillons utilisés pour les tests de compression quasi-statiques et dynamiques ont été usinés par tournage à partir d'une plaque commerciale de léxan extrudé de qualité optique. L'épaisseur des plaques est de 3,75 mm et pour respecter le critère de DAVIES et HUNTER, leur diamètre est de 13,90 ± 0,02 mm. La valeur du coefficient de Poisson est prise égale à 0,31, valeur communément adoptée pour les thermo plastique. Pour les essais quasi-statiques en température, les dimensions du montage ont nécessité d'utiliser des éprouvettes d'épaisseur 2,5 mm et diamètre 9,6 mm.

Les échantillons destinés à l'analyse enthalpique différentielle sont extraits à l'aide d'un emporte-pièce d'une plaque de lexan de 1 mm d'épaisseur. Cette plaque a été obtenue par fraisage à partir de la plaque de 3,75 mm.

IV.1.2 - Traitement thermique de recuit

Nous avons évoqué au chapitre précédent les conditions opérationnelles des traitements thermiques de recuit, notamment les cinétiques de chauffe et de refroissement appliquées aux échantillons traités. Nous avons vu que l'histoire thermique conduisant au passage du matériau à l'état vitreux conditionne (avant tout traitement de recuit), le comportement mécanique du produit obtenu. Selon les conditions de refroidissement (trempe ou refroidissement lent), le verre aura ainsi des propriétés physiques bien différentes.

De plus, un post-traitement thermique de recuit modifie également le comportement du verre obtenu selon que la température du recuit θ_r est plus ou moins proche de T_g et que le temps de maintien t_r à cette température est plus ou moins long.

Vouloir dégager l'influence de ces derniers paramètres sur la réponse mécanique d'un matériau, implique tout d'abord une bonne définition de l'état de référence, c'est-à-dire à partir d'un état thermodynamiquement stable. Il est donc indispensable avant tout traitement thermique d'effacer le passé thermomécanique de l'échantillon par un rajeunissement à $T \gg T_g$.

Puis contrôlant les cinétiques de passage à l'état vitreux on peut alors, examiner l'influence de chacun des paramètres (θ_r, t_r) lors des traitements thermiques envisagés.

Certains auteurs prennent comme état de référence celui d'un échantillon trempé à partir de l'état fondu, la trempe étant effectuée dans un bain d'eau glacée. Cependant les vitesses de refroidissement n'étant jamais instantanées, l'état trempé s'avère être très sensible à la vitesse à laquelle s'effectue cette trempe, particulièrement lorsque le volume des échantillons est important. Pour cette raison, d'autres auteurs préfèrent prendre comme état de référence, l'état originel du matériau, c'est-à-dire en fait celui de la plaque ou du rondin dont on a extrait les échantillons d'essais. L'état de référence dépend alors des conditions de mise en oeuvre du matériau (extrusion, injection) donc du passé thermomécanique du matériau.

Le comportement dépend alors autant du traitement de recuit effectué que du passé thermique de l'échantillon, sans que l'on puisse dégager de manière univoque les influences respectives de chacune des contributions.

Pour palier à ces inconvénients, nous avons choisi d'appliquer aux échantillons destinés aux tests mécaniques et d'analyse enthalpique différentielle, des cycles thermiques de recuit aussi semblable que possible.

Le but poursuivi est double. Tout d'abord, avant d'examiner l'influence que peut avoir le temps de maintien t_r et une température θ_r de recuit donnée sur la réponse mécanique du polycarbonate, il est intéressant d'étudier leur influence sur la structure du verre obtenu. Dans un deuxième temps, nous désirions examiner la corrélation éventuelle pouvant exister entre l'enthalpie de relaxation et la variation des caractéristiques mécaniques des échantillons recuits.

Les traitements thermiques de recuit des échantillons destinés aux tests mécaniques ont été effectués dans une étuve de laboratoire dont la précision de régulation est de $\pm$ 1°C. Les échantillons sont maintenus entre deux plaques d'acier de 2 mm d'épaisseur, une feuille de polyester étant intercalée entre les plaques et les éprouvettes afin de préserver l'état de surface de ces dernières.

Le rôle de ces plaques est de compenser la modification géométrique des échantillons lors de leur passage au-dessus de la température de transition vitreuse. Le relachement des contraintes internes, induites par l'extrusion et le calandrage des plaques de lexan, s'effectue alors tout en gardant aux échantillons leurs dimensions initiales.

D'autre part, pour éviter l'apparition de bulles de dégazage lors d'un séjour prolongé à $T \gg Tg$, les échantillons ont été préalablement étuvés à la température de 100°C pendant une durée de 24 heures.

Le contrôle des températures dans le montage est effectué à l'aide de 2 thermocouples : le premier thermocouple est installé au coeur d'une des plaques d'acier ; le second, dans un échantillon témoin de lexan, placé au centre du montage. L'inertie thermique de ce dernier est alors suivie avec précision.

Le cycle thermique appliqué à l'échantillon est représenté sur la figure IV.1.

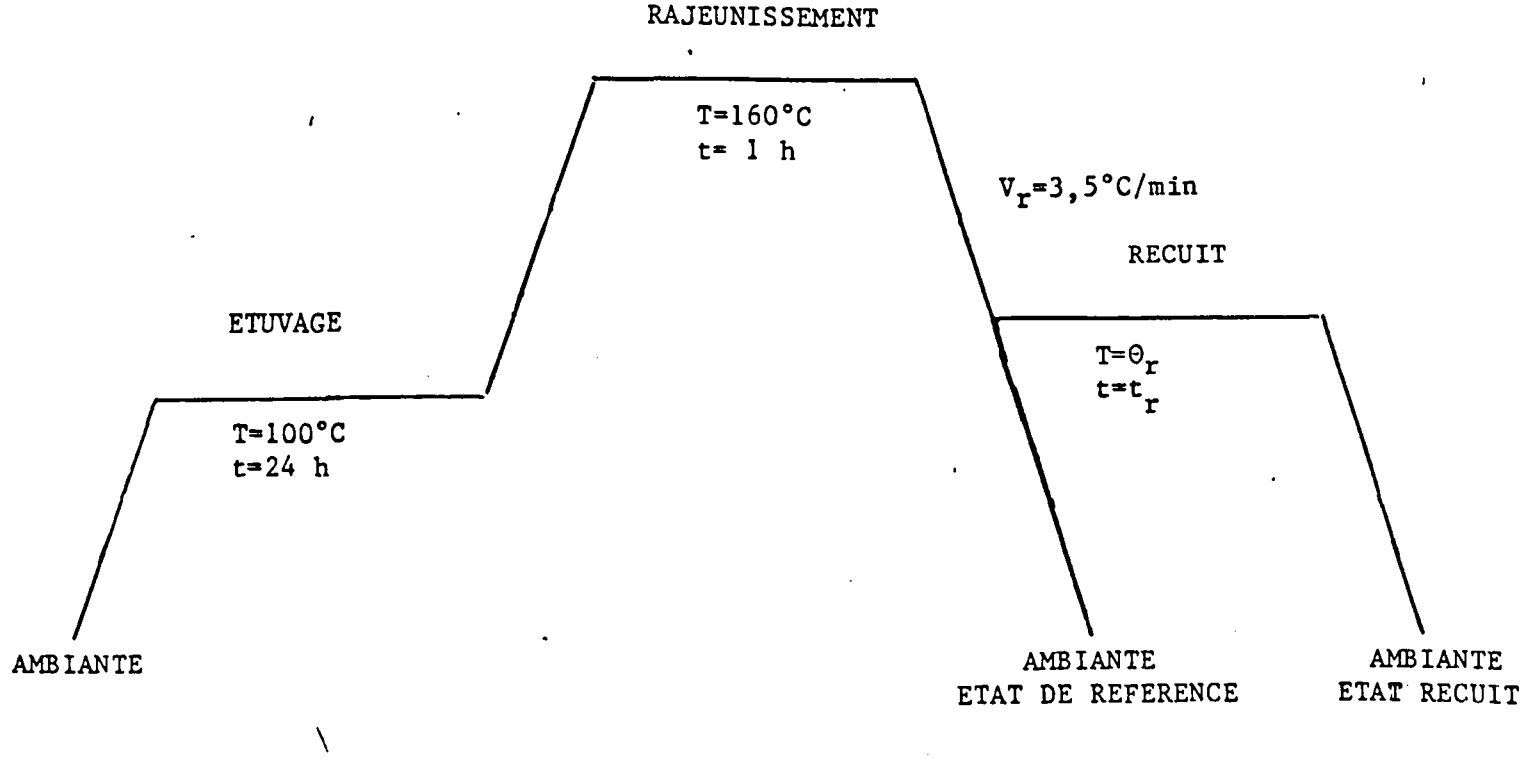


Figure IV.1 : Cycle thermique des échantillons destinés aux tests mécaniques

Après rajeunissement à 160°C (Tg + 15°C) pendant 1 heure, les échantillons sont ensuite refroidis à la vitesse de 3,5°C/min. Cette vitesse correspondant à la vitesse la plus rapide autorisée par notre matériel, est obtenue en arrêtant l'étuve et en ouvrant la porte de celle-ci. Pour les échantillons de référence, le refroidissement est ainsi poursuivi jusqu'à la température ambiante. Pour les échantillons destinés aux traitements de recuit, l'étuve est remise en marche, porte fermée, lorsqu'ils atteignent la température θ_r choisie. Nous avons pris pour θ_r les valeurs de 110°C, 120°C et 130°C. Les échantillons sont recuits à ces températures pendant une durée t_r variant de 3 heures à 7 jours. Après recuit les échantillons sont refroidis à température ambiante suivant la même séquence que les échantillons de référence.

Ils sont ensuite stockés dans un dessicateur puis testés après différents temps de séjour à l'ambiante (de 1 heure à 3 mois) afin d'examiner si le temps de séjour à température ambiante induit des modifications des propriétés mécaniques du matériau.

L'influence des ambiances de recuit a également retenu notre attention puisque quelques traitements thermiques d'une durée de 24 heures à 130°C ont été effectués sous vide et sous argon.

Pour les mesures de relaxation enthalpique, la méthode de LAGASSE exposée au chapitre III a été utilisée, les cycles thermiques utilisés étant identiques à ceux de la figure III.26. La température d'équilibre T_h ($\nearrow$Tg) est égale à 180°C, ceci afin de pouvoir obtenir l'enregistrement complet des thermogrammes. La vitesse de refroidissement V_r est de 4°C/min, similaire à celle utilisée lors du traitement des échantillons destinés aux tests mécaniques. La vitesse de chauffe utilisée lors de l'enregistrement des thermogrammes est de 16°C/min et la sensibilité de 3,2 mcal/sec.

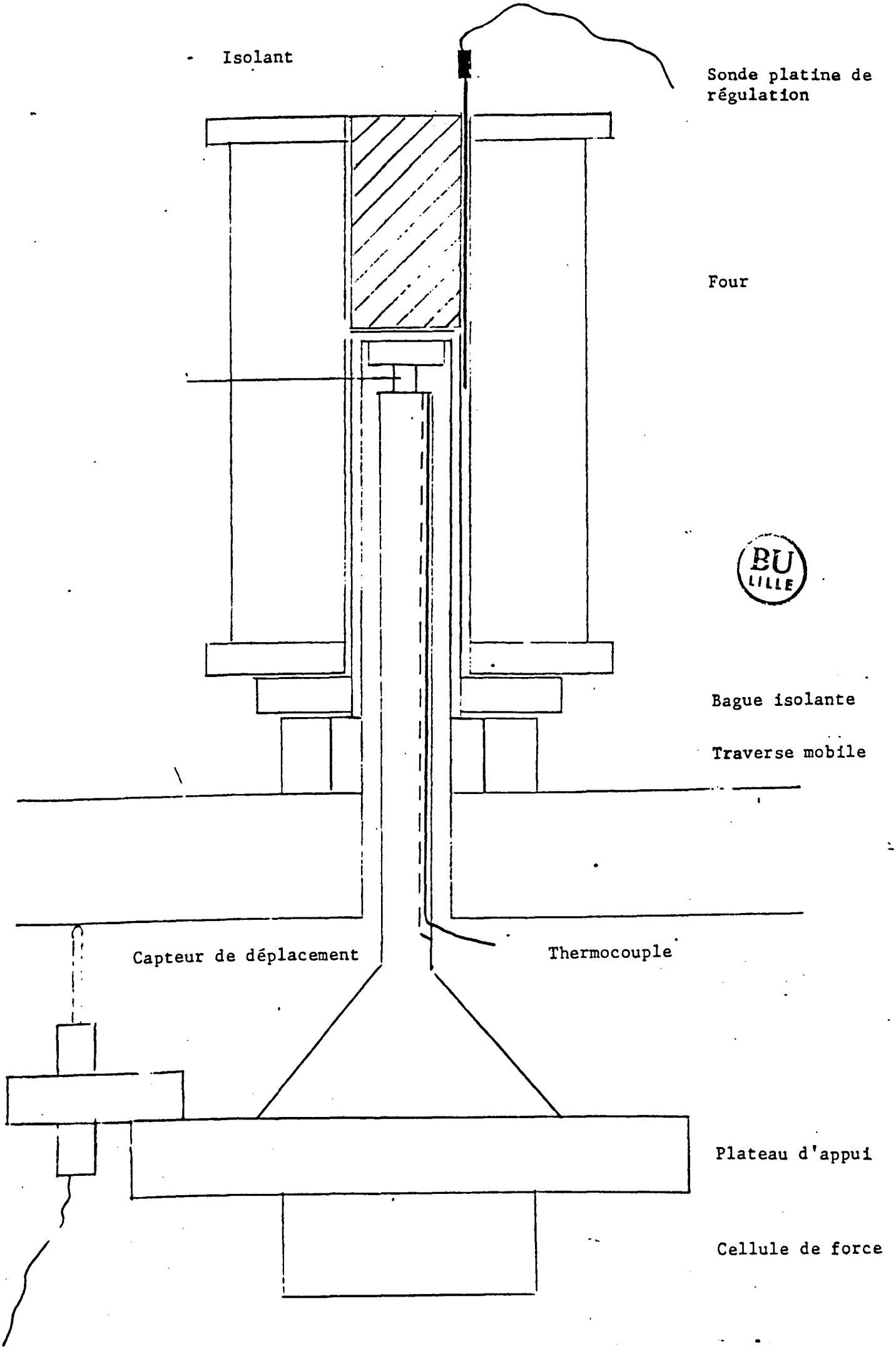
La faible masse des échantillons utilisés (environ 40 mg) permet un temps de séjour à 180°C de 10 minutes, suffisant pour atteindre l'équilibre thermique. Les températures de recuit sont les mêmes que précédemment et les temps de recuit varient de 1 heure à 3 jours.

IV.1.3 - Essais mécaniques

IV.1.3.1 - Essais quasi-statiques de compression à température ambiante

Les essais statiques à température ambiante ont été réalisés à l'aide d'une machine hydraulique MTS de capacité 10000 daN asservie en déplacement. Le montage utilisé est représenté sur la figure IV.2. Les deux tas de compression comportent des bagues d'appui permettant d'utiliser des capteurs de déplacement inductifs ou à lames indifféremment. Le tas de compression supérieur est articulé sur une rotule afin de parfaire l'alignement du montage. Au cours du positionnement de l'éprouvette, celle-ci subit une précharge de 60 daN (~ 4MPa) afin de bloquer l'ensemble et de permettre la mise en place du capteur à lames MTS. Après essai la planéité des échantillons est vérifiée et ceux qui n'ont pas été comprimés de manière uniaxiale sont éliminés. La machine étant asservie à la réponse du capteur de déplacement, les essais ont été menés dans le domaine de réponse linéaire de ce dernier. Les vitesses de déformation maximale atteintes sont de l'ordre de $1s^{-1}$.

Figure IV.3: Montage de compression statique en température-Machine Instron



BU LILLE

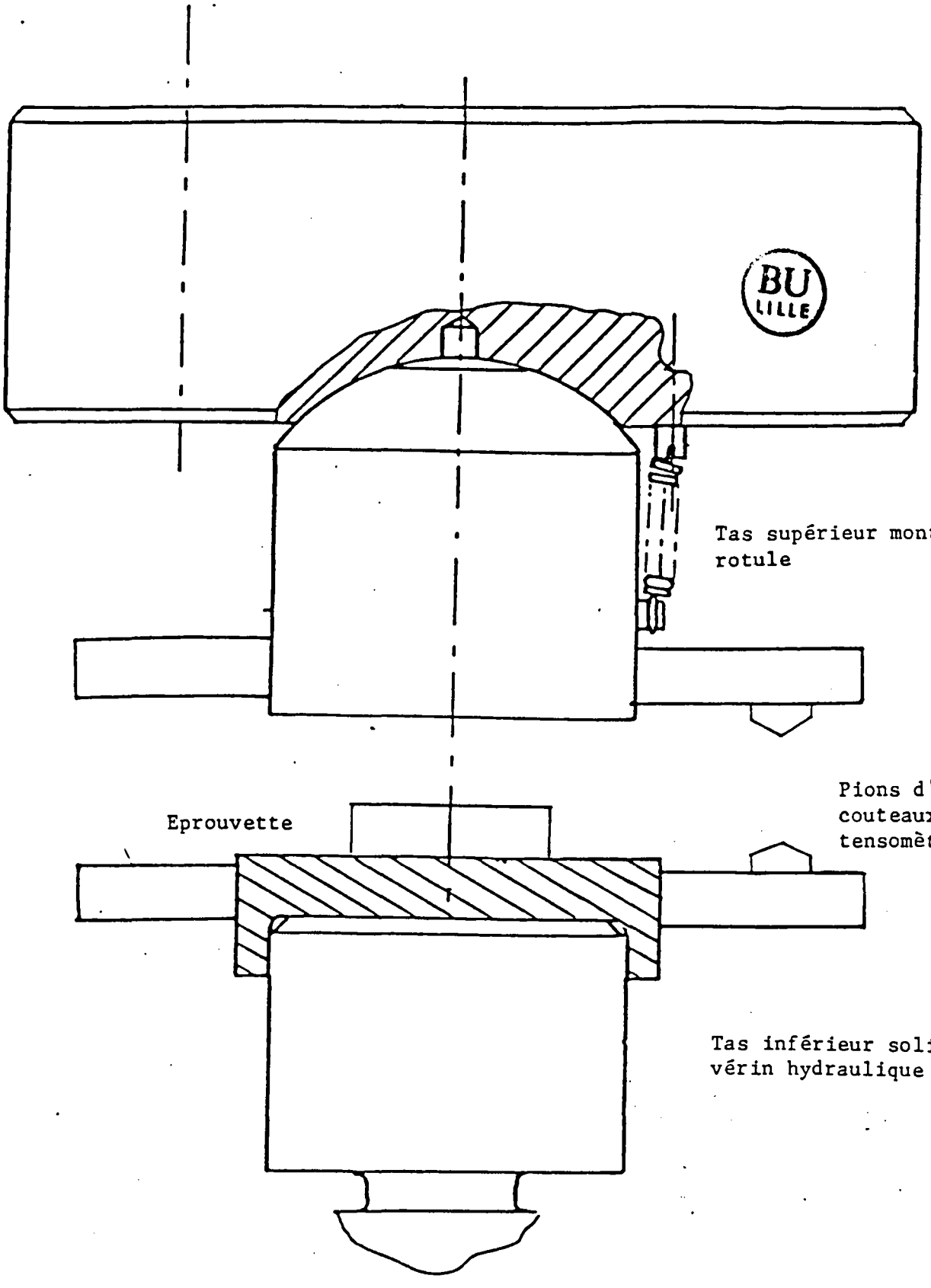


Figure IV.2: Montage de compression- Machine MTS

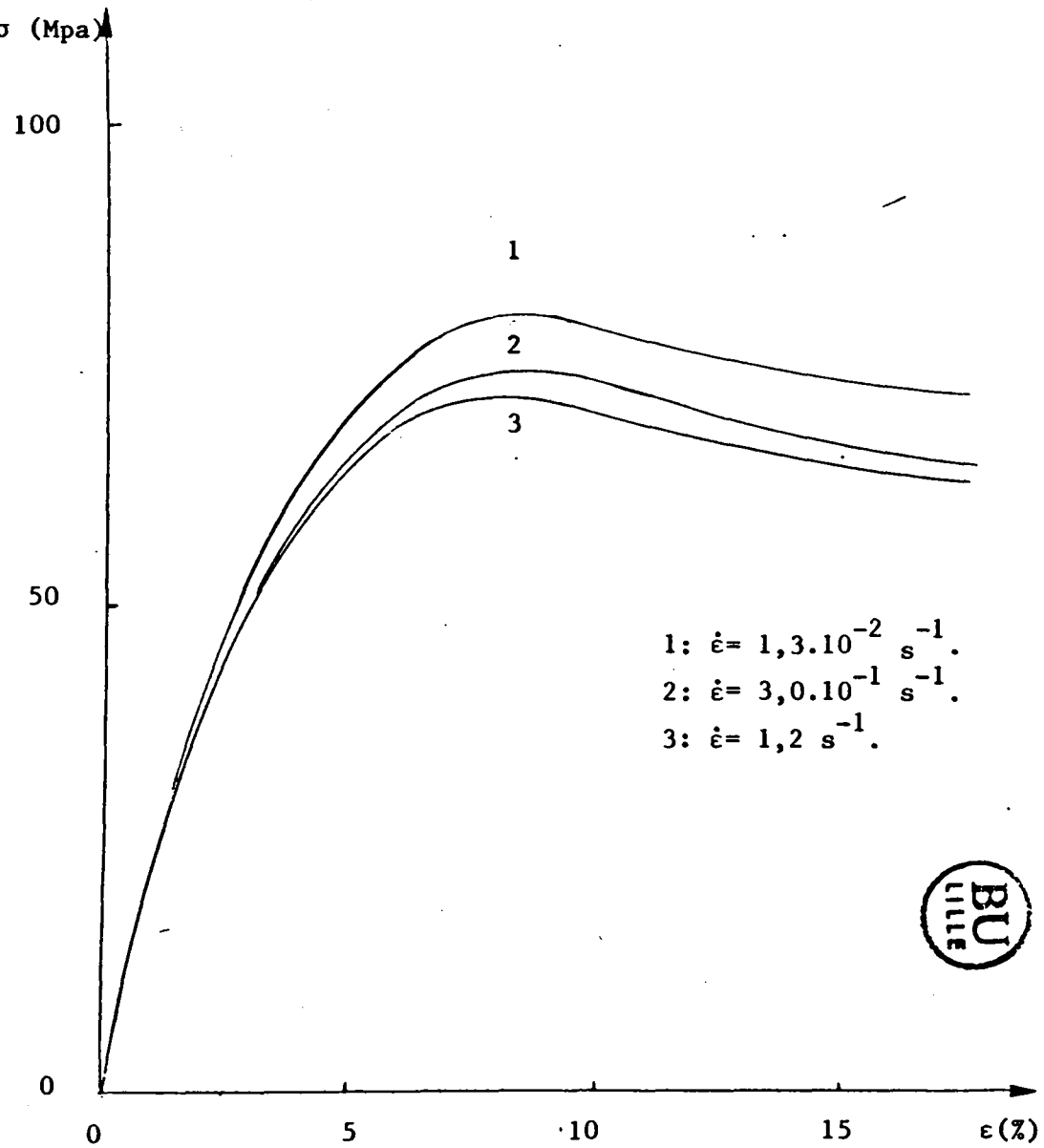


Figure IV.4: Influence de la vitesse de déformation sur la réponse du polycarbonate en compression quasi-statique à température ambiante.

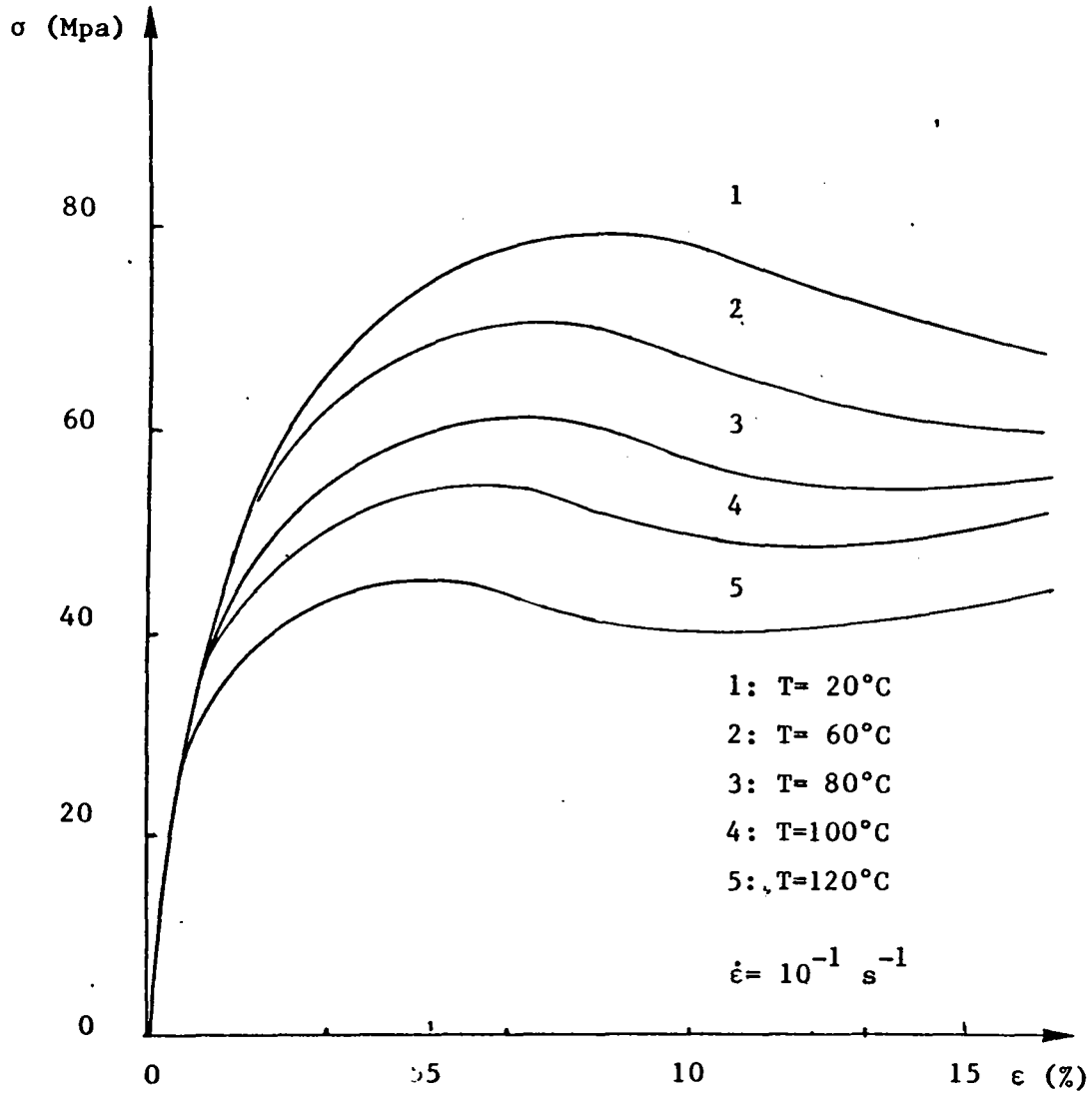


Figure IV.5: Influence de la température d'essai sur la réponse du polycarbonate en compression quasi-statique.

BU LILLE

IV.1.3.2 - Essais quasi-statiques de compression en température

Ne disposant pas d'enceinte thermique pour la machine MTS, nous avons utilisé la machine INSTRON de traction-compression du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de l'Université de LILLE. Celle-ci permet en effet de travailler en température à l'aide d'un montage original réalisé au sein de ce laboratoire (figure IV.3).

L'échantillon est placé au sommet d'une colonne solidaire d'une embase conique reposant sur la cellule de mesure. Une rainure permet d'insérer un thermocouple afin de mesurer la température à proximité de l'échantillon. L'ensemble est introduit dans un fourreau boulonné à la traverse mobile de la machine.

Le déplacement de la traverse entraîne la mise en compression de l'échantillon. Un four tubulaire concentrique au fourreau est ensuite mise en place et permet de mettre en température le montage. Le contrôle de température est effectué par une régulation PID. Le déplacement de la traverse est mesuré à l'aide d'un capteur extensométrique inductif solidaire de l'embase fixe du montage. Des essais préliminaires à l'ambiante ont permis de montrer le bon accord des résultats obtenus à l'aide des deux machines.

IV.1.3.3 - Essais de compression aux grandes vitesses de déformations

L'annexe I présente un descriptif du montage expérimental de barres d'Hopkinson réalisé pour notre étude. Les techniques utilisées pour travailler à températures inférieure et supérieure à la température ambiante sont également rapportées. Enfin nons illustrons par un exemple la procédure de dépouillement des essais de compression réalisés avec cet appareillage.

IV.2 - Influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique du polycarbonate : résultats généraux

IV.2.1 - Essais quasi-statiques de compression

IV.2.1.1 - Influence de la vitesse de déformation à température ambiante

Les essais on été réalisés à l'aide de la machine hydraulique MTS de traction-compression, la gamme de vitesses de déformation couverte variant de $1,3 \times 10^{-2} s^{-1}$ à $1,2 s^{-1}$.

Pour chaque vitesse d'essais, 3 échantillons on été testé. La figure IV.4 représente la réponse du polycarbonate pour 3 vitesses de déformation couvrant la gamme explorée.

Les courbes présentent l'allure générale d'un comportement élastovisco-plastique. Jusqu'à des déformations de 2,5 à 3 % le matériau développe une réponse élastique caractérisée par la linéarité entre contrainte et déformation. Au-delà de 3 %, le matériau présente un caractère viscoélastique jusqu'au seuil d'écoulement qui correspond à l'initiation de la plasticité, ce niveau de courbe correspond au maximum de contrainte (dans la zone de déformation reproduite ici) et c'est généralement à ce stade de déformation que de nombreux auteurs situent la limite élastique macroscopique. Au delà le matériau s'écoule plastiquement et la déformation résultant de cet écoulement présente un caractère "irréversible" dans la limite du temps accessible à l'expérience (à température ambiante).

On constate que la contrainte à la limite élastique τ_y est un paramètre sensible à la vitesse de déformation puisque, pour un saut de 3 décades, elle varie de 80 MPa à la vitesse de $1,3 \times 10^{-2} s^{-1}$ pour atteindre 86 MPa à la vitesse de $1,2 s^{-1}$.

Le module élastique par contre, est peu sensible à la vitesse de déformation et sa valeur est de l'ordre de 2300 ± 50 MPa.

Ces premiers résultats montrent que le domaine d'élasticité linéaire est peu sensible à la vitesse de déformation alors que le domaine pré-plastique et la limite élastique sont les plus affectés par ce paramètre expérimental.

IV.2.1.2 - Influence de la température d'essai

Les essais ont été effectués à l'aide d'une machine INSTRON de traction-compression. Les essais de compression à différentes vitesses de déformation quasi-statiques ont été réalisé dans la gamme de température comprises entre 60°C et 120°C.

La figure IV.5 illustre les réponses obtenues à ces températures pour une vitesse de déformation de $10^{-1}s^{-1}$.

L'effet de la température d'essai se traduit par une chute des propriétés mécaniques. De nouveau, la contrainte à la limite élastique s'avère être plus sensible à la température que le module élastique. A priori si l'on fait le parallèle entre la variation de ce dernier paramètre et celle du module de cisaillement avec la température (voir figure III), le module élastique varie peu dans le domaine vitreux et ne doit chuter que dans un domaine de température très proche de la température de transition vitreuse.

IV.2.2 - Essais de compression aux barres d'Hopkinson

IV.2.2.1 - Influence de la vitesse de déformation à température ambiante

Pour chaque condition d'essai, 3 échantillons ont été testés et la dispersion des résultats est inférieure à 5 %. La figure IV.6 représente la synthèse de 3 essais réalisés dans les mêmes conditions de sollicitation à grande vitesse permettant d'apprécier la bonne reproductibilité des résultats. Les vitesses de déformation indiquées sont des valeurs moyennes calculées sur toute la durée de l'essai, abstraction faite des 20 premières micro-secondes qui correspondent au temps d'initiation de la sollication.

La figure IV.7 illustre l'influence de la vitesse de déformation sur la réponse en compression du polycarbonate à température ambiante.

Les 3 courbes supérieures représentent les résultats obtenus aux barres d'Hopkinson alors que la courbe inférieure correspond à la gamme de vitesses de déformation quasi-statiques. On observe que même aux grandes vitesses de déformations le matériau présente le caractère élastoviscoplastique observé à vitesse de déformation plus faible. Il n'y a pas d'évolution de la réponse du matériau vers un comportement de type fragile. Les résultats obtenus aux grandes vitesses de déformation sont en accord avec ceux de CHOυ et al[8] (voir figure I.2) et PÄÄKKÖNEN et al[56] entre autres.

La figure IV.7 confirme ce que nous avions déjà observé précédemment, à savoir que la contrainte au seuil d'écoulement (ou limite élastique σ_y augmente avec la vitesse de déformation alors que le module élastique reste apparemment insensible à la vitesse.

La précision expérimentale de ce dernier paramètre aux grandes vitesses de sollicitation est liée à l'incertitude de contrôler les conditions initiales, correspondant à la phase transitoire des premiers instants de chargement (temps de montée de l'appareillage). Néanmoins ces valeurs comprises entre 2000 et 3000 MPa sont analogues à celles habituellement déterminées en chargement quasi-statique.

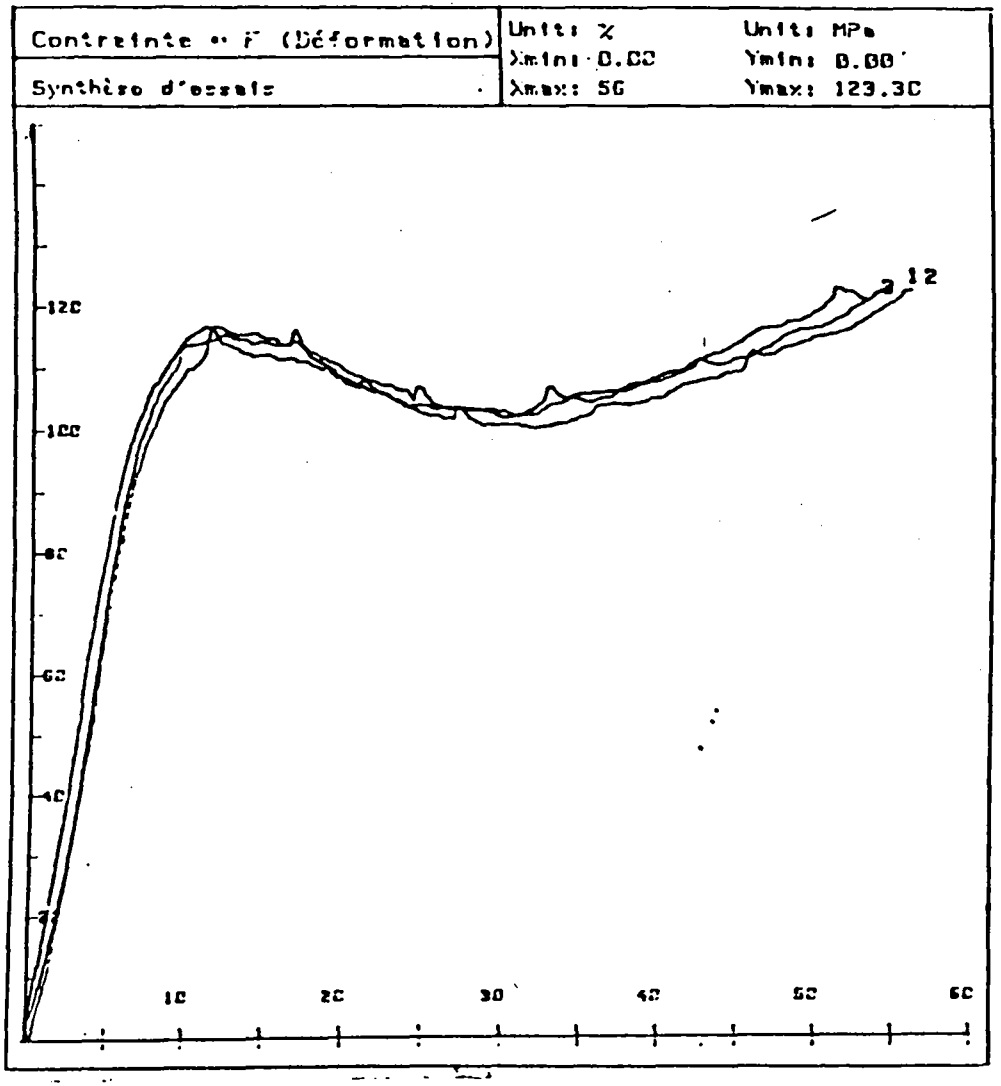
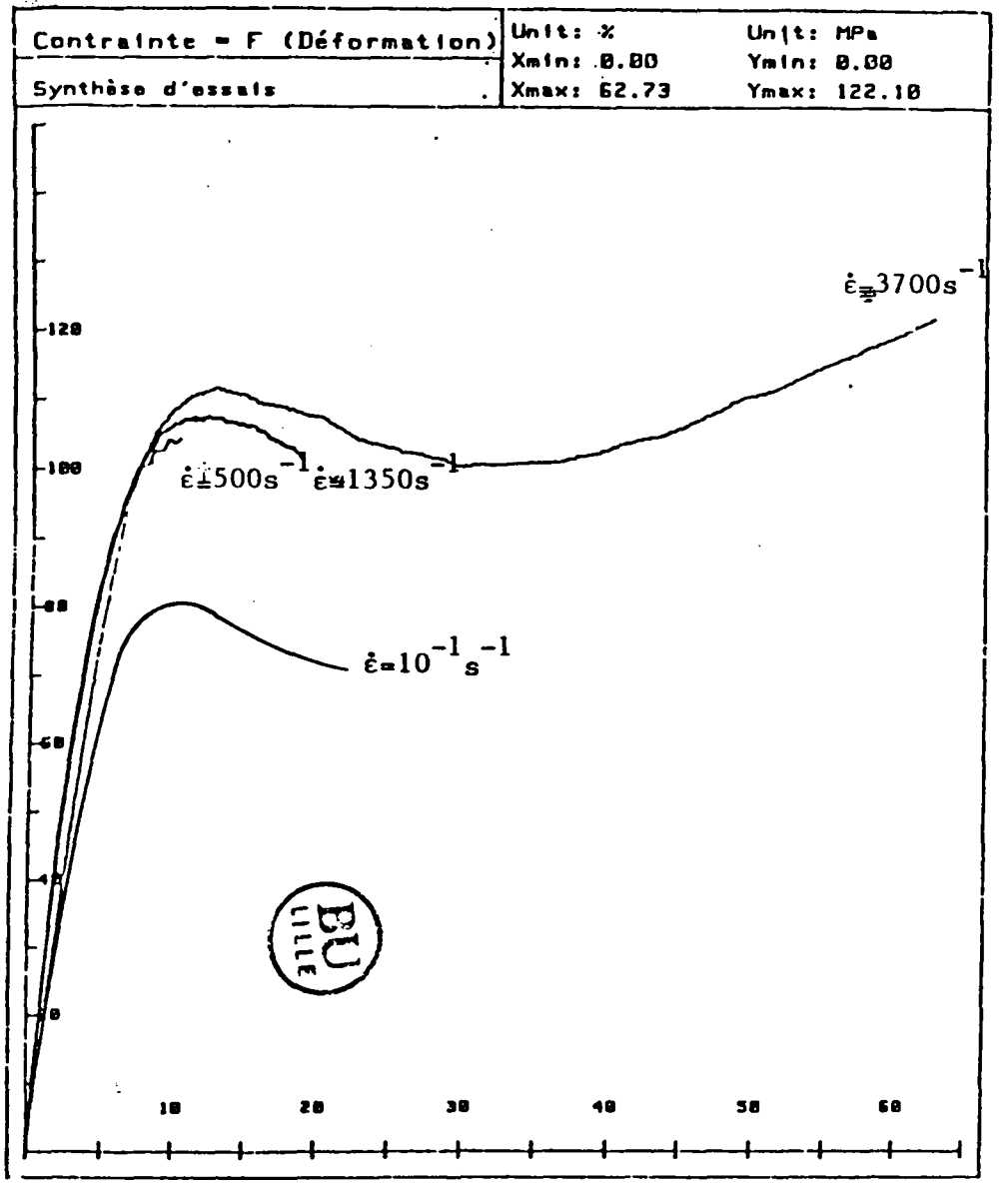


Figure IV.6: Dispersion des résultats-$\dot{\varepsilon}$=3200s^{-1}



BU LILLE

Figure IV.7: Influence de la vitesse de déformation sur le Léxan non recuit à température ambiante.

Les courbes ne montrent pas de saut de contrainte marqué (yield drop) et au delà du seuil d'écoulement plastique le matériau présente le phénomène de rhéodurcissement (élévation de la contrainte accompagnant la production de déformations permanentes).

Aux grandes vitesses de déformation le temps de sollication étant constant, la déformation maximale des échantillons augmente avec la vitesse de déformation.

La sollication des échantillons s'accompagne d'une élévation de température d'autant plus importante que la déformation plastique atteinte est élevée.

Le caractère adiabatique de la déformation des polymères vitreux aux grandes vitesses de déformation a déjà été souligné par les auteurs cités précédemment ainsi que VINH [57], HAYASHI [58] et MARCHAND [59]. Ces derniers auteurs utilisent la technique de thermographie infrarouge pour mesurer l'élévation de température à la surface de l'échantillon lors d'essais réalisés à des vitesses de déformation supérieures à $100s^{-1}$.

Avant de nous intéresser à ce phénomène, examinons tout d'abord l'influence de la température d'essai.

IV.2.2.2 - Influence de la température d'essai aux grandes vitesses de déformation

Les figures IV.8 et IV.9 illustrent la réponse du polycarbonate déformé à la vitesse de $2300s^{-1}$ pour des températures variant de - 20°C à + 145°C. Ces figures mettent en évidence l'influence de la température d'essai qui a pour conséquence de faire chuter les porpriétés mécaniques. On peut cependant apporter les remarques suivantes.

De - 20°C à + 60°C, l'allure des courbes correspond à l'allure générale enregistrée à température ambiante. A partir de 80°C jusqu'à 145°C, les courbes présentent un saut de contrainte plastique marqué dont l'amplitude augmente avec la température. A ce phénomène est conjugué l'apparition d'un rhéodurcissement croissant du matériau qui n'existe pas à température inférieure à 60°C pas plus qu'à 145°C où l'écoulement plastique du matériau est stationnaire.

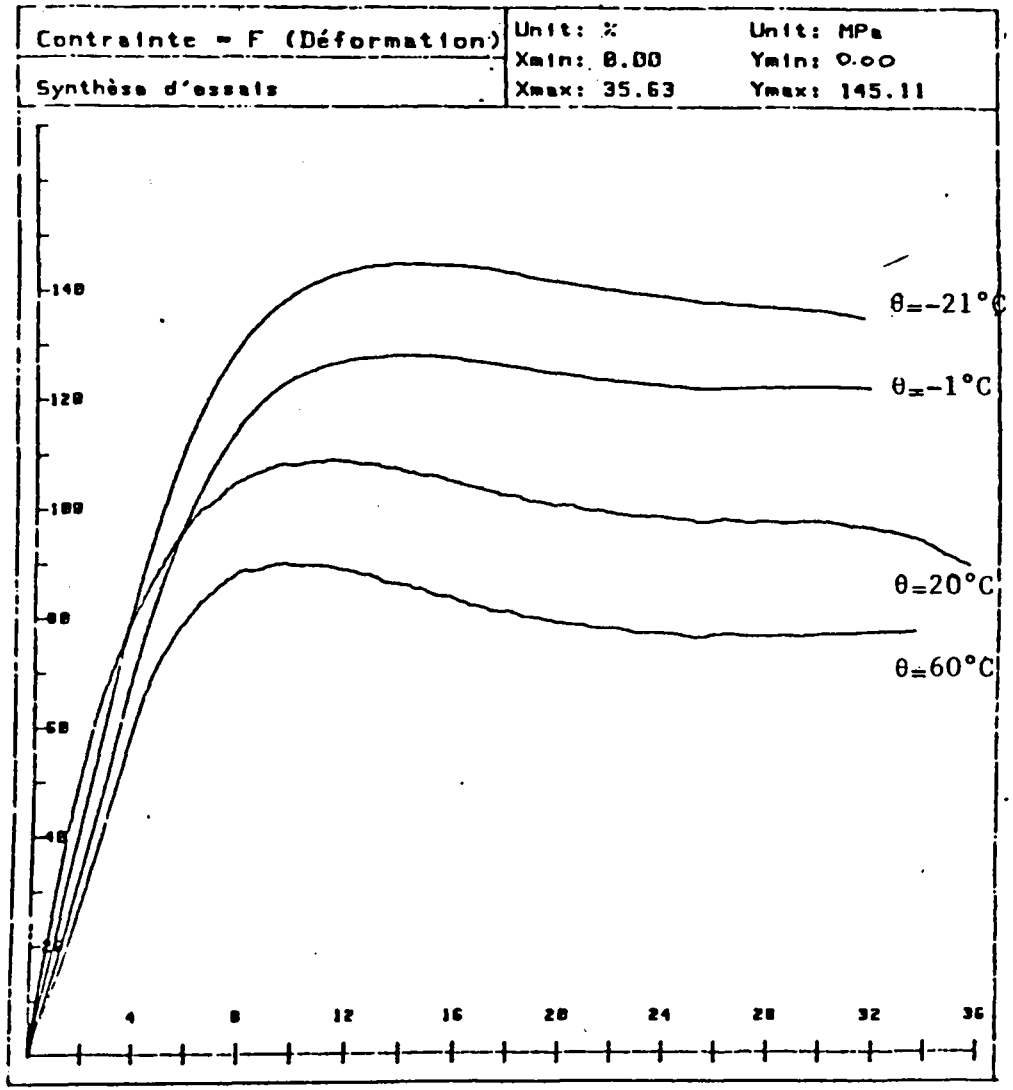


Figure IV.8: Influence de température d'essai.Lexan non recuit.$\dot{\varepsilon}$=2300s^{-1}.(θ<60°C)

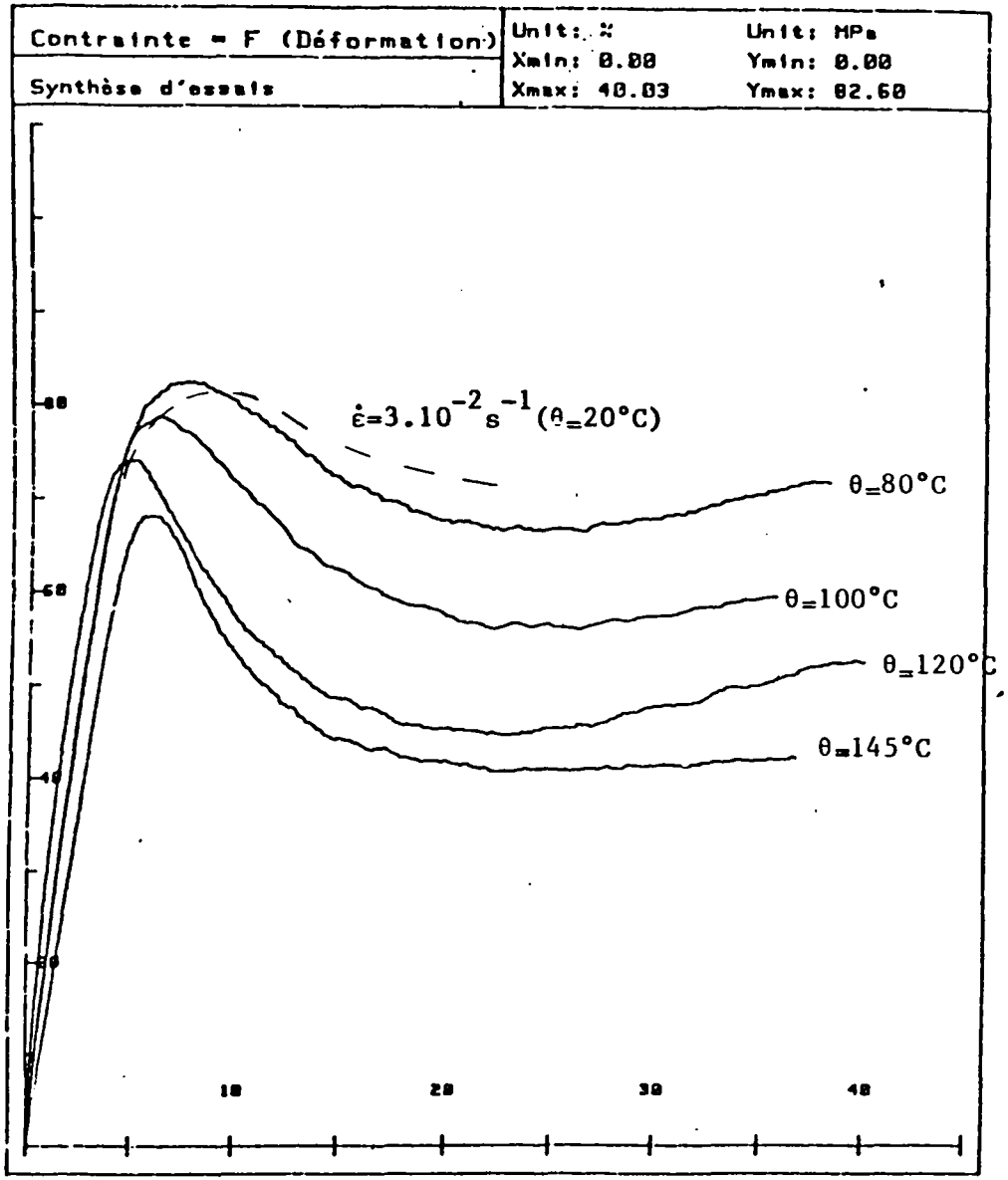


Figure IV.9: Influence de la température d' essai.Lexan non recuit.$\dot{\varepsilon}$=2300s^{-1}.(θ>60°C)

On peut noter que la limite élastique prise comme étant la contrainte maximale de la courbe contrainte-déformation, décroit rapidement de - 21°C à + 60°C, d'environ 55 MPa pour un intervalle de température de 80°C, alors que sa valeur ne varie que de 15 MPa entre 80°C et 145°C.

Nous avons reporté sur la figure IV.9, la courbe d'un essai quasi-statique réalisé à la température ambiante à la vitesse de 3 $x10^{-2}s^{-1}$ et l'on notera l'analogie de comportement entre cet essai et ceux réalisés à $2300s^{-1}$ aux températures de 80°C et 100°C. De toute évidence l'examen de la variation de τ_y avec la vitesse de déformation et la température, caractéristique mécanique la plus sensible à ces deux paramètres expérimentaux devrait permettre de dégager une équivalence temps-température (ou vitesse de déformation-température). Nous examinerons ce problème au paragraphe IV.4.

IV.2.3 - Couplage thermomécanique aux grandes vitesses de déformation

Comme nous le soulignions précédemment la déformation plastique du polycarbonate aux grandes vitesses de déformation est de nature adiabatique.

Nous avons entrepris de mesurer l'élévation de température au sein d'échantillons déformés à différents taux et vitesses de déformation à température ambiante.

Pour ce faire nous avons constitué des échantillons dans lesquels est inséré un thermocouple Chromel-Alumel de 0,5 mm de diamètre suivant un rayon perpendiculaire à la génératrice du cylindre. La comparaison des signaux d'essais réalisés avec des échantillons munis et dépourvu de thermocouple a montré que la présence de ce dernier n'altérait pas la propagation du signal au sein de l'échantillon.

Nous avons mesuré l'élévation de température ΔT à des vitesses de déformation de $730s^{-1}$ et $2200s^{-1}$, les mesures étant faites à des taux de déformation correspondant aux valeurs maximales atteintes à la fin du temps de sollicitation.

Retenant l'hypothèse d'adiabaticité, nous pouvons calculer l'élévation de température au sein de l'échantillon déformé à une valeur ε_p par l'équation de propagation de la chaleur, si l'on suppose en première approximation que l'énergie mécanique de déformation est transformée en énergie calorifique :

$$\frac{\Delta W(\varepsilon)}{V} = \rho C_v \Delta T = \int_0^{\varepsilon p} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \qquad \text{(IV.1)}$$

soit

$$\Delta T = \frac{1}{\rho C_v} \int_0^{\varepsilon p} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \qquad \text{(IV.2)}$$

où p : densité du matériau

c_v : capacité calorifique à volume constant

La surface de la courbe (σ, ε) nous permet d'évaluer, pour une déformation ε_p, l'énergie de déformation par unité de volume $\Delta W(\varepsilon_p)/V$ et par le biais de l'équation IV.2 l'élévation de température ΔT dans l'échantillon.

Par ailleur, si l'on considère que le régime de déformation viscoélastique est isotherme, c'est-à-dire que le stade de déformation précédant le seuil d'écoulement ne donne lieu à aucun échauffement du matériau alors la borne inférieure de l'intégrale n'est autre que la déformation au seuil d'écoulement ε_y. L'équation IV.2 s'écrit alors :

$$\Delta T = \rho\, C_V \int_{\varepsilon_y}^{\varepsilon_p} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \qquad \text{(IV.3)}$$

Nous avons souhaité vérifié ce point en mesurant l'élévation de température sur des échantillons ayant été déformés jusqu'au seuil d'écoulement aux deux vitesses de déformation précédemment choisies. A $730s^{-1}$, la déformation au seuil d'écoulement ε_y coïncide avec la déformation totale de l'échantillon alors que pour une vitesse de $2200s^{-1}$ nous avons utilisé un système de bague d'arrêt afin de limiter la déformation de l'échantillon.

Celle-ci consiste en une couronne de diamètre extérieur égal à celui des barres. Le diamètre intérieur est de 15,4 mm et son épaisseur de 3,35 mm afin de permettre à l'échantillon de ne se déformer que d'environ 10-11 %, valeur de la déformation à la limite élastique. Lorsque l'échantillon atteint ce taux de déformation, la barre d'entrée est mise en contact avec la barre de sortie et l'échantillon n'est plus sollicité.

L'ensemble des résultats est regroupé sur le tableau IV.1

$\dot{\varepsilon}$ s^{-1}	ε_t %	ΔT mesuré °C	ΔT calculé °C	ε_y%	ΔT mesuré °C
730	10,50	2,8	6,15	10,50	2,8
2200	31,90	32	21,85	11,00	4,75

Tableau IV.1 : Mesure d'élévation de la température

L'écart entre les valeurs calculées et mesurées devient significatif pour des valeurs de déformation importantes. Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène.

La première est liée au temps de réponse du thermocouple qui est essentiellement fonction de sa géométrie. En effet plus le diamètre de celui-ci est faible, plus le temps de réponse est court. Bien que notre thermocouple ait un diamètre de 0,5 mm, son temps de réponse est peut être trop grand compte tenu du temps de sollicitation de l'échantillon (160μs). Il y aurait donc un décalage entre la mesure effectuée et l'échauffement réel au sein de l'échantillon. Ceci expliquerait que les élévations de température mesurées au seuil d'écoulement soient plus faibles que celles calculées. Néammoins compte tenu des valeurs obtenues, l'hypothèse du caractère isotherme du régime viscoélastique est tout à fait justifiée.

La deuxième hypothèse à retenir concerne le problème de friction aux interfaces. En effet bien que les faces de l'échantillon en contact avec les barres de mesures soient lubrifiées, un phénomène de friction peut naître lorsque l'échantillon se déforme de manière importante. Compte tenu de la faible épaisseur de l'échantillon (3,75 mm) les frottements engendrent un échauffement important de l'échantillon, échauffement pris en compte par le thermocouple. La température mesurée est alors plus élevée, comme le montrent les résultats obtenus à une vitesse de déformation de 2200s^{-1} pour une déformation de 32 %.

Dans le cadre de cette étude, ces mesures n'ajoutent rien à la caractérisation mécanique du produit testé. Cependant l'établissement d'une loi de comportement aux grandes vitesses de déformation devra comptabiliser le couplage thermomécanique enregistré. Ceci impose alors d'utiliser des moyens de mesure plus précis permettant d'effectuer la mesure sans contact avec l'échantillon testé. Ainsi MARCHAND [59] a utilisé la technique de thermographie infra-rouge pour mesurer l'échauffement d'éprouvettes de polycarbonate sollicité en torsion à grande vitesse. Il a ainsi montré que, pour une vitesse de déformation donnée, l'élévation de température de l'échantillon est une fonction quasi-linéaire de la déformation. Le comportement du polycarbonate en torsion à grande vitesse est alors décrit à l'aide d'un modèle de NORTON-HOFF modifié, modèle suggéré à l'origine par VINH [57].

Bien que nous ayons utilisé un moyen de mesure moins performant, les valeurs obtenues sont en accord avec celles de MARCHAND [59].

IV.2.4 - Discussion

Les résultats obtenus confirment l'évolution importante des caractéristiques mécaniques du polycarbonate lorsque la vitesse de déformation varie de plusieurs décades. Ainsi la contrainte à la limite élastique augmente de 50 % lorsque la vitesse de déformation est multipliée par 10000. Les essais aux températures supérieure et inférieure à la température ambiante, confirment la tendance générale du comportement enregistré à température ambiante.

Nos valeurs expérimentales sont en accord avec celles obtenues par d'autres auteurs ayant utilisé soit le même protocole expérimental de compression [8, 56, 58], soit un appareillage de chargement par torsion permettant d'atteindre les mêmes vitesses de déformation. La figure IV.10, extraite des travaux de MARCHAND [58], montre la réponse du polycarbonate pour ce mode de sollicitation dans une gamme de vitesse qui correspond au domaine inférieur des vitesses de déformation accessibles par notre appareillage.

Les relations relient la contrainte de compression τ_c à la contrainte de cisaillement τ, et la déformation ε au glissement γ sont les suivantes :

$$\sigma_c = \frac{\sqrt{3}}{2}\left(\frac{\lambda+1}{\lambda}\right)\tau \qquad \text{(IV.4)}$$

$$\text{et } \varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\gamma$$

λ est le rapport de la contrainte de vraie compression à la contrainte vraie de traction et a pour valeur 1,11.

Nous pouvons ainsi étalonner les axes de la figure IV.10 en contrainte-déformation.

Ces relations découlent du critère de Von-Mises et l'on néglige le caractère biaxial de la sollicitation en torsion (le terme diagonal du tenseur des contraintes est pris égal à zéro).

On peut constater que ce mode de sollicitation permet d'atteindre des taux de déformation plus importants qu'en compression.

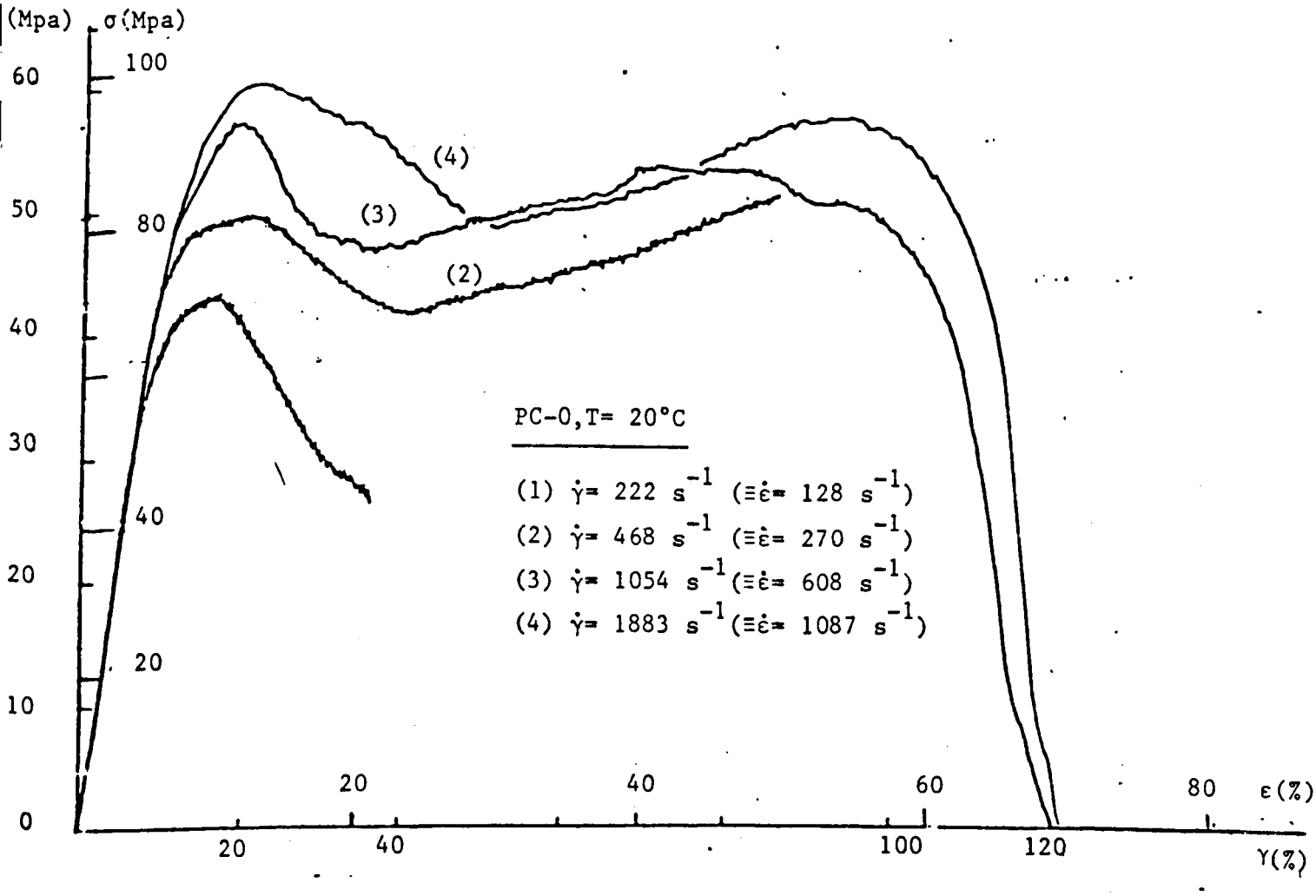


Figure IV.10 : Influence de la vitesse de déformation sur la réponse du polycarbonate sollicité en cisaillement à grande vitesse [58]

L'expérience prouve aussi que la déformation plastique aux grandes vitesse de déformation induit un transfert thermique d'origine adiabatique. Les échauffements sont d'autant plus importants que la déformation plastique est importante : ainsi à des vitesse de déformation de $3500s^{-1}$ les déformations correspondantes sont d'environ 60 % et l'échauffement atteint aisément les 90°C !. Cependant, on notera que ces élévations de température importantes n'engendrent pas d'écoulement irréversible au sein du matériau (par rupture de chaînes par exemple) puisque un "rajeunissement" à $T > Tg$ les restaure parfaitement dans leur géométrie initiale.

Quant à la nature du matériau, elle n'a pas d'influence majeure sur les propriétés mécaniques enregistrées. En effet on peut déjà souligner que nos résultats en sollicitation quasi-statiques sont similaires à ceux obtenus par BAUWENS et al [34] sur un polycarbonate MAKROLON.

Quelques essais à grande vitesse avec ce même matériau nous ont d'ailleurs conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus sur le Lexan. Les qualités des produits commerciaux étant similaires d'un producteur à l'autre, il serait intéressant à l'avenir de travailler avec des produits purs et d'examiner quelle serait l'influence des masses et distributions moléculaires sur les propriétés mécaniques des produits testés.

IV.3 - Influence des traitements thermiques sur le comportement mécanique du polycarbonate

IV.3.1 - Analyse enthalpique différentielle

La figure IV.11 illustre un exemple des thermogrammes enregistrés à chacun des passages de l'état vitreux à l'état fondu. Les courbes correspondent aux enregistrements obtenus après recuit pour différents temps de maintien aux températures de recuit considérées. La transition vitreuse s'accompagne du pic endothermique caractéristique du phénomène de relaxation d'enthalpie. Ce pic est d'autant plus important que le temps de maintien à la température de recuit est long.

Après traitement (voir figure III.26), l'échantillon est maintenu quelques minutes à 180°C pour effacer l'histoire du recuit. Il est ensuite refroidi à la vitesse de 4°C/min jusqu'à la température de recuit précédente. Quand celle-ci est atteinte, il est immédiatement réchauffé à la vitesse de 16°C/min jusqu'à 180°C et le passage de la transition vitreuse est à nouveau enregistré. Le thermogramme obtenu correspond à la trace supérieure de la figure IV.13 qui sert à définir l'état de référence du matériau non recuit. On constate d'ailleurs que la transition vitreuse est alors athermique.

Généralement, on observe une augmentation de la température de transition vitreuse après recuit. Compte tenu des temps de recuit appliqués dans nos essais, les valeurs du tableau IV.2 montrent que celle-ci n'est pas significative et qu'elle peut être négligée. La température de transition vitreuse est déterminée comme indiqué sur la figure IV.12. Sa valeur de référence indiquée dans le tableau IV.2 correspond à la moyenne de toutes les valeurs de référence mesurée.

Afin de déterminer l'énergie relaxée, les enregistrements sont superposés en faisant coïncider les lignes de base précédant et suivant la transition vitreuse. La procédure est illustrée par la figure IV.13. L'aire entre les 2 courbes est ensuite mesurée à l'aide d'un planimètre. Compte tenu des conditions opératoires retenues (vitesse de chauffe de 16°C/min et sensibilité de 3,2mcal/s) la précision sur les résultats est de ± 25mcal/sec.

Θ_r (°C) / t_r (h)	110	120	130	Réfèrence
1	149	149	151,5	
3	149	150,5	152	
9	150	151	152,5	150±1
24	151	152	152	
48	151,5	152	152	
72	152,5	152	153	

Tableau IV.2: Températures de transition vitreuse après recuit

Figure IV.12: Détermination de la température de transition vitreuse

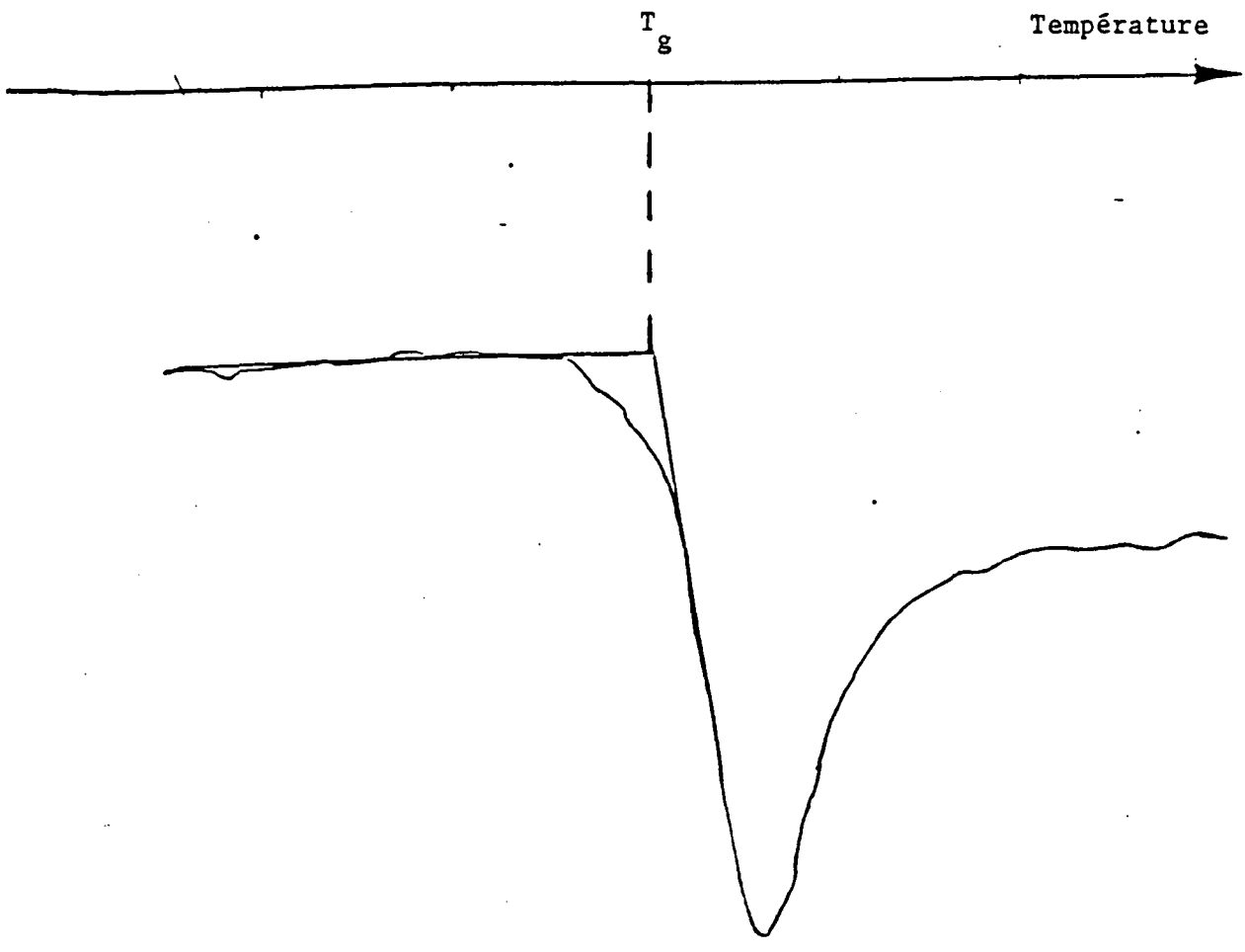
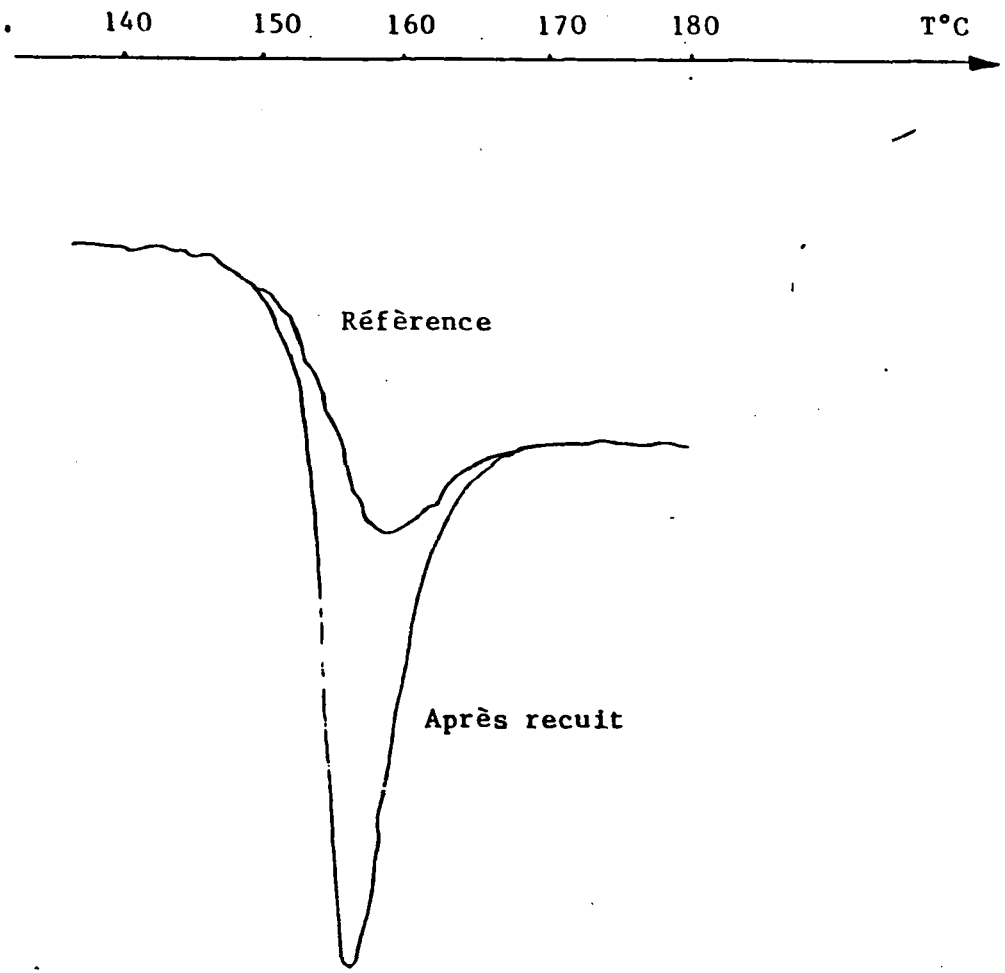


Figure IV.13: Détermination de l'énergie relaxée

θ_r=120°C, t_r=40h



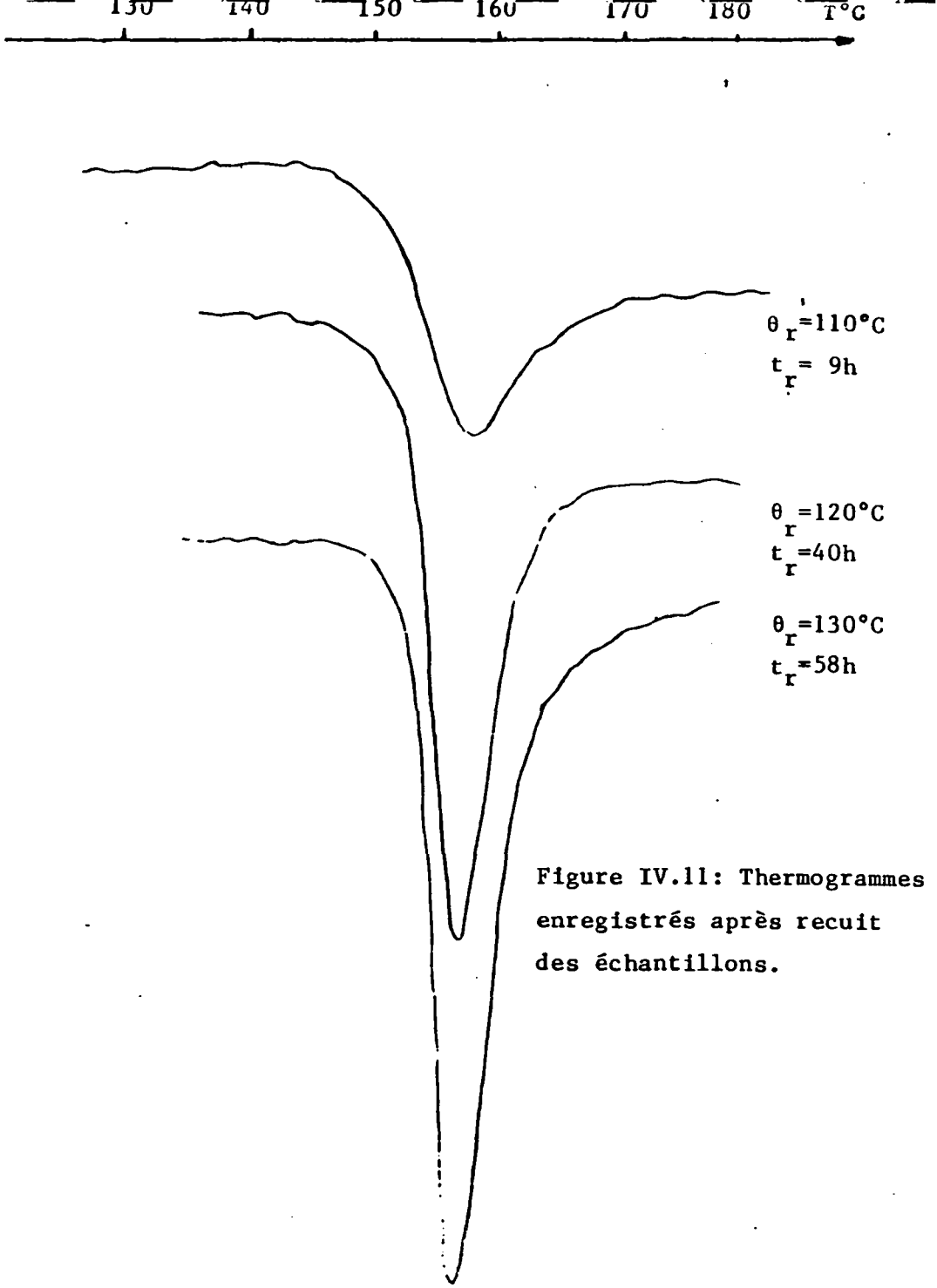
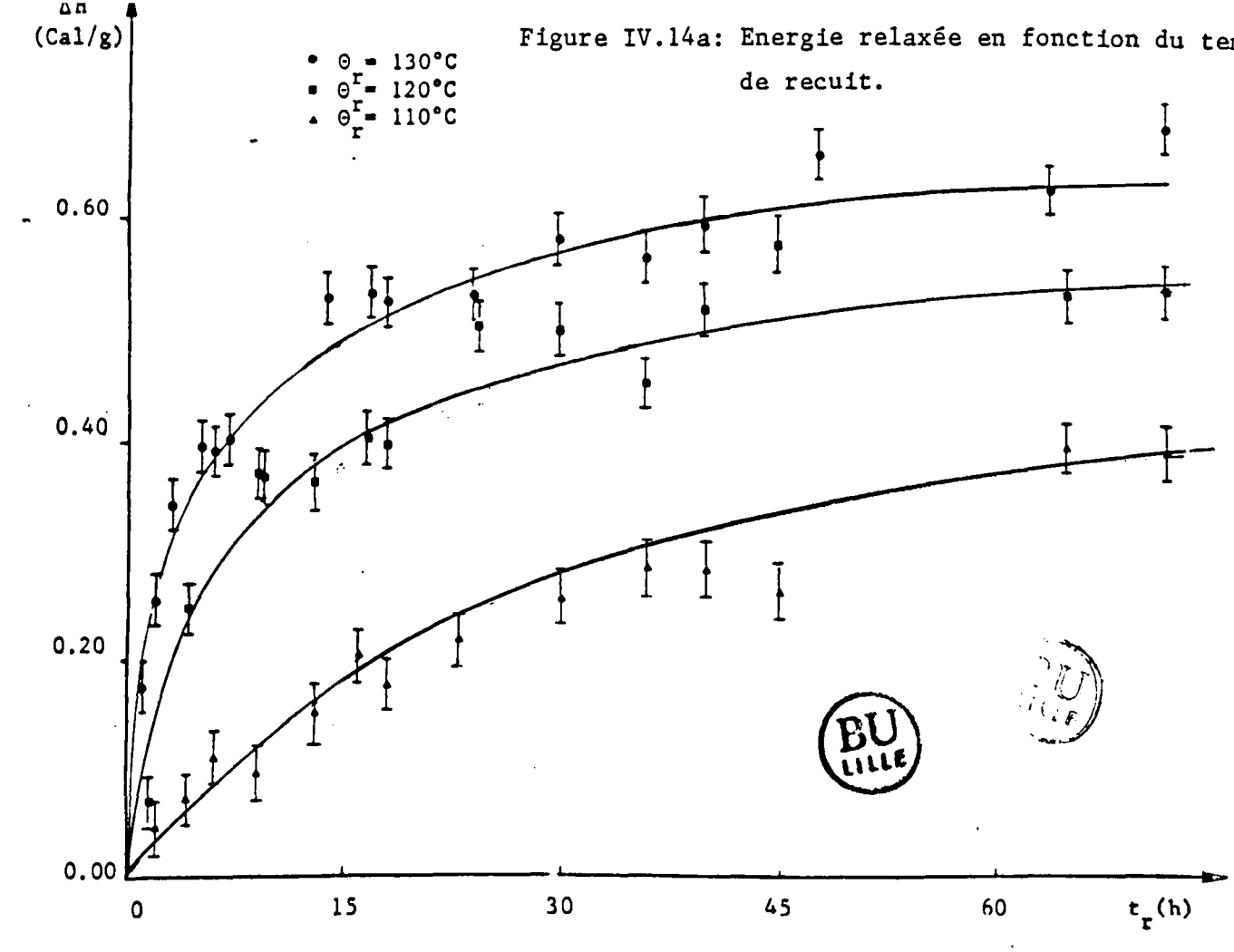


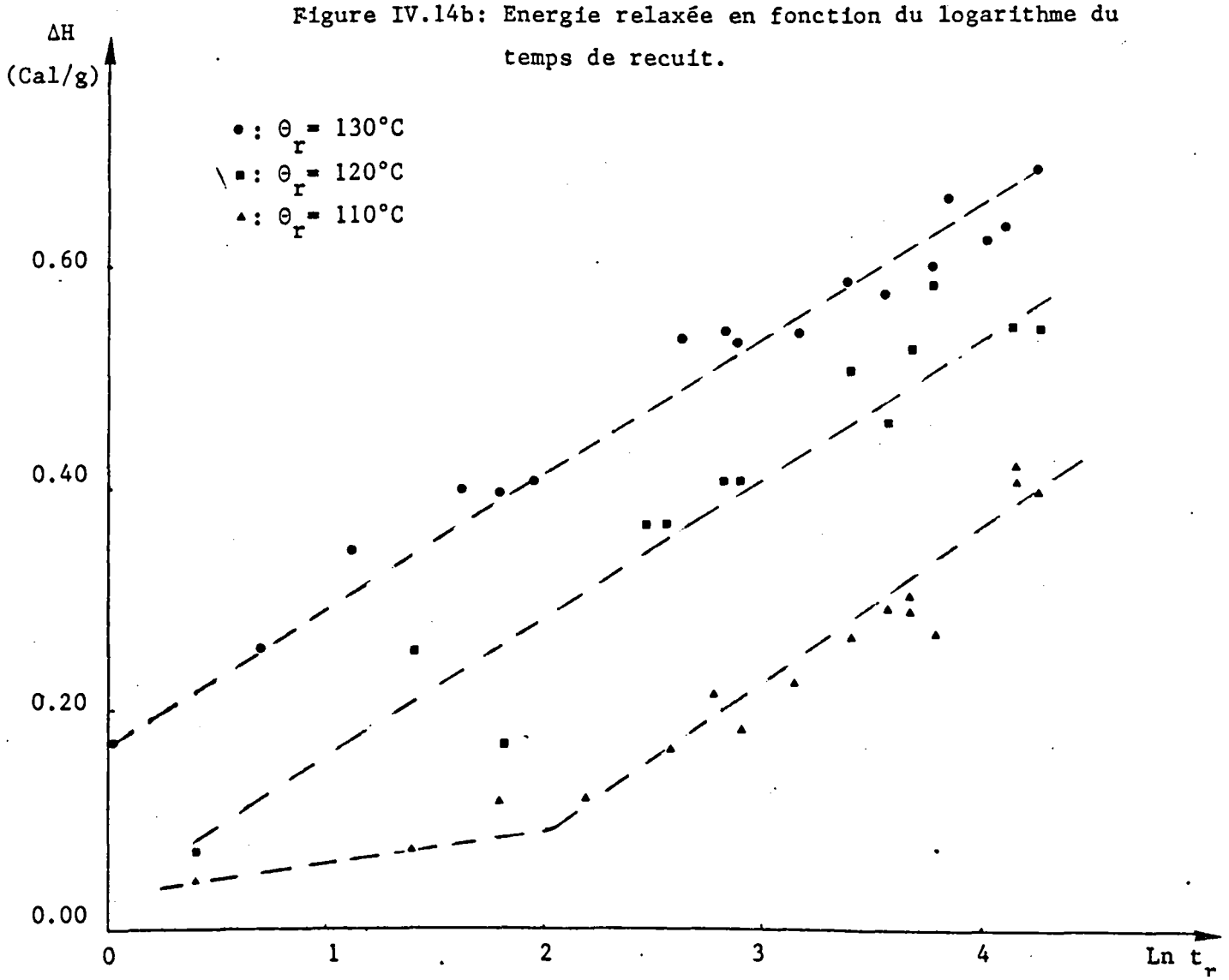
Figure IV.11: Thermogrammes enregistrés après recuit des échantillons.

Figure IV.14a: Energie relaxée en fonction du temps de recuit.



BU LILLE

Figure IV.14b: Energie relaxée en fonction du logarithme du temps de recuit.



Les figures IV.14 a et IV.14 b représentent la variation de ΔH en fonction respectivement du temps de recuit et du logarithme népérien du temps de recuit.

La figure IV.14 b montrent que ΔH est une fonction linéaire croissante de Log t_r à température de recuit donnée.

Pour les température de 120°C et 130°C, les courbes de la figure IV.14 a montrent que la variation d'énergie relaxée est très rapide pendant les premières heures de recuit alors qu'à 110°C aux mêmes durées de recuit l'évolution de ΔH est beaucoup plus lente.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de BAUWENS [60].

D'une manière générale, plus le recuit est effectué à une température voisine de T_g pour une durée de recuit donnée, plus l'énergie relaxée est importante. Cependant on peut noter que dans la gamme de temps de recuit explorée ($t_r < 72$ h), l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint puisque ΔH ne présente pas de valeur limite.

A ce titre les résultats de MARSHALL et PETRIE [61] montrent que l'équilibre est atteint à des temps beaucoup plus importants. Ces auteurs ont étudié en fonction de la température de recuit T_a et du temps de recuit t, la variation de ΔH exprimée comme $H_t(T_a)-H_e(T_a)$ c'est-à-dire la différence à T_a entre l'enthalpie du matériau recuit pendant t à T_a et l'enthalpie d'équilibre. Leurs résultats, pour le polycarbonate, représentés sur la figure IV.15 montrent que les temps de retour à l'équilibre sont extrêmement long, même lorsque les recuits sont effectués à 15°C seulement au dessous de la température de transition vitreuse. Ainsi à 129°C, l'équilibre ne serait atteint qu'après des durées de recuit de 6 mois !!.

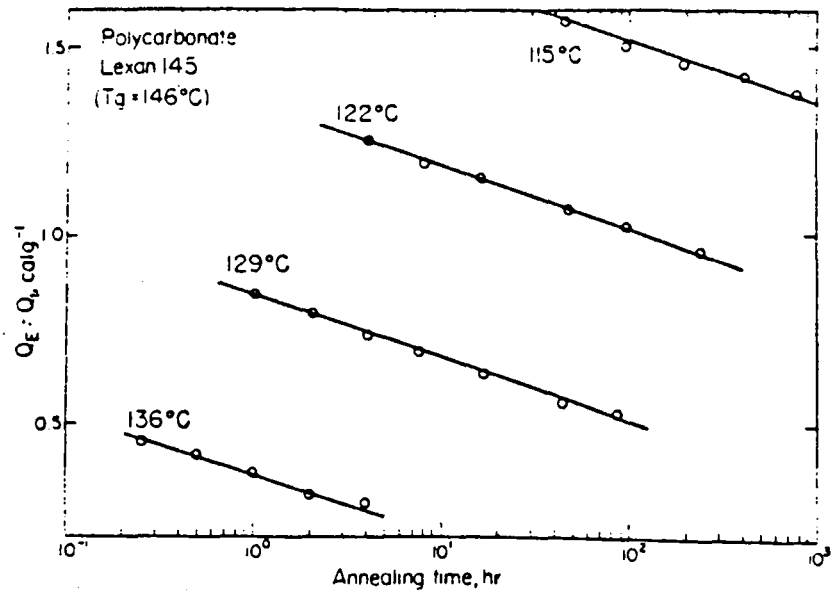


Figure IV.15 : *Enthalpy-relaxation data for PC at various temperatures*

IV.3.2 - Influence des traitements de recuit sur le comportement en compression du polycarbonate

Nous avons testé des échantillons ayant été recuits aux températures précédentes pendant des durées de 3 heures, 18 heures, 45 heures et 8 jours.

Les essais de compression sont réalisés en sollicitation quasi-statique à la vitesse de $3 \times 10^{-2} s^{-1}$ sur des échantillons recuits à 110°C et 120°C.

Les essais de compression aux barres d'Hopkinson sont effectués aux vitesses de $1100 s^{-1}$, $2200 s^{-1}$ et $3200 s^{-1}$ sur des échantillons recuits à 110°C, 120°C et 130°C.

Tous les essais de compression sont réalisés à température ambiante.

IV.3.2.1 - Essais quasi-statique de compression

- Influence de la température de recuit

Les figures IV.16 et IV.17 illustrent, pour des durées de recuit de 3 heures et 7 jours l'influence de la température de recuit sur la réponse du polycarbonate par rapport à celle d'un échantillon de référence (rajeuni uniquement à 160°C).

On constate que pour une durée de recuit donnée la contrainte à la limite élastique augmente avec la température de recuit ce qui est en accord avec ce qui a été observé par d'autres auteurs (?). Le module élastique n'est par contre pas affecté par les traitements de recuit.

Les valeurs de contrainte à la limite élastique sont indiqués dans le tableau IV.3.

- Influence du temps de recuit

Les figures IV.18 et IV.19 reproduisent les réponses des échantillons recuits à 110°C et 120°C respectivement.

Nous appuyant sur les valeurs du tableau IV.3, nous constatons que la contrainte à la limite élastique σ_y (θ_r, t_r) augmente avec la durée du recuit. Compte tenu de la précision des mesures qui, rappelons-le, est inférieur à 5 %, l'augmentation est significative.

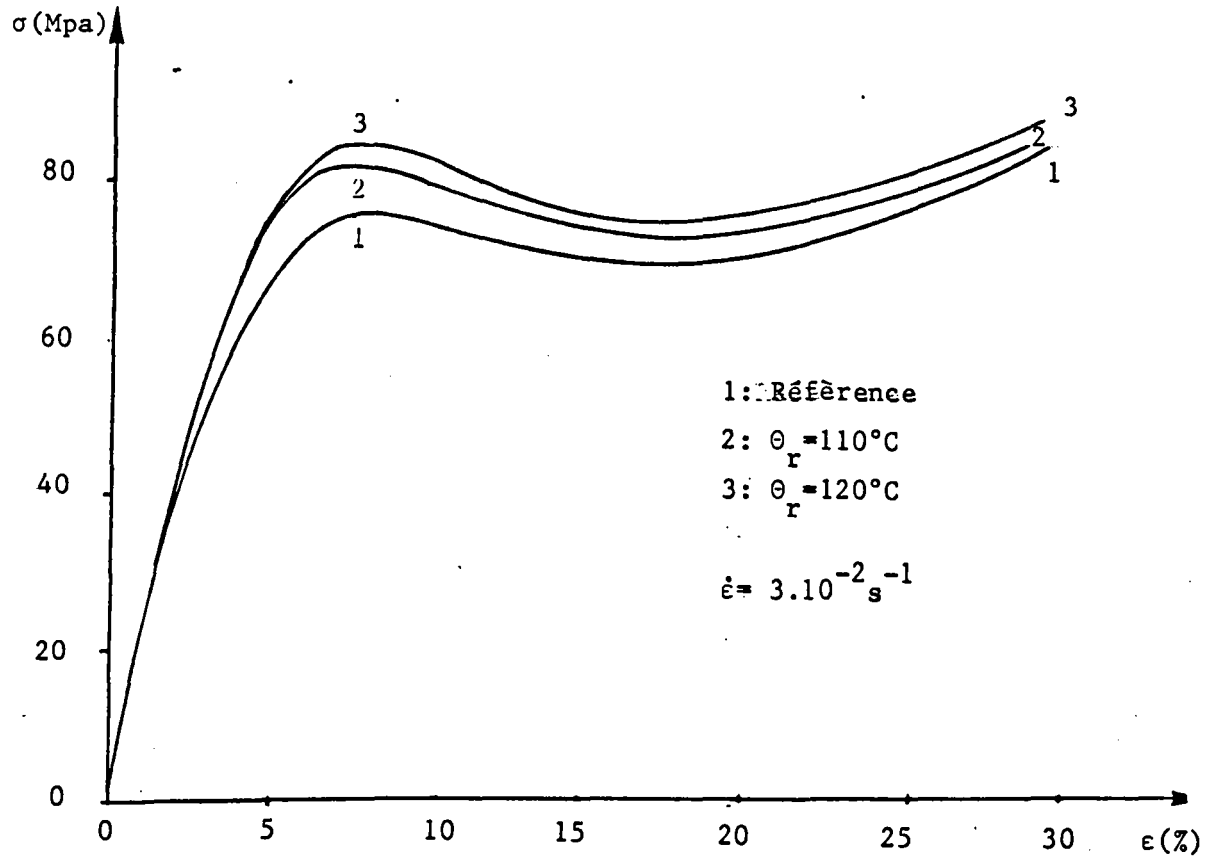


Figure IV.16: Influence de la température de recuit (t_r= 8jours)

BU LILLE

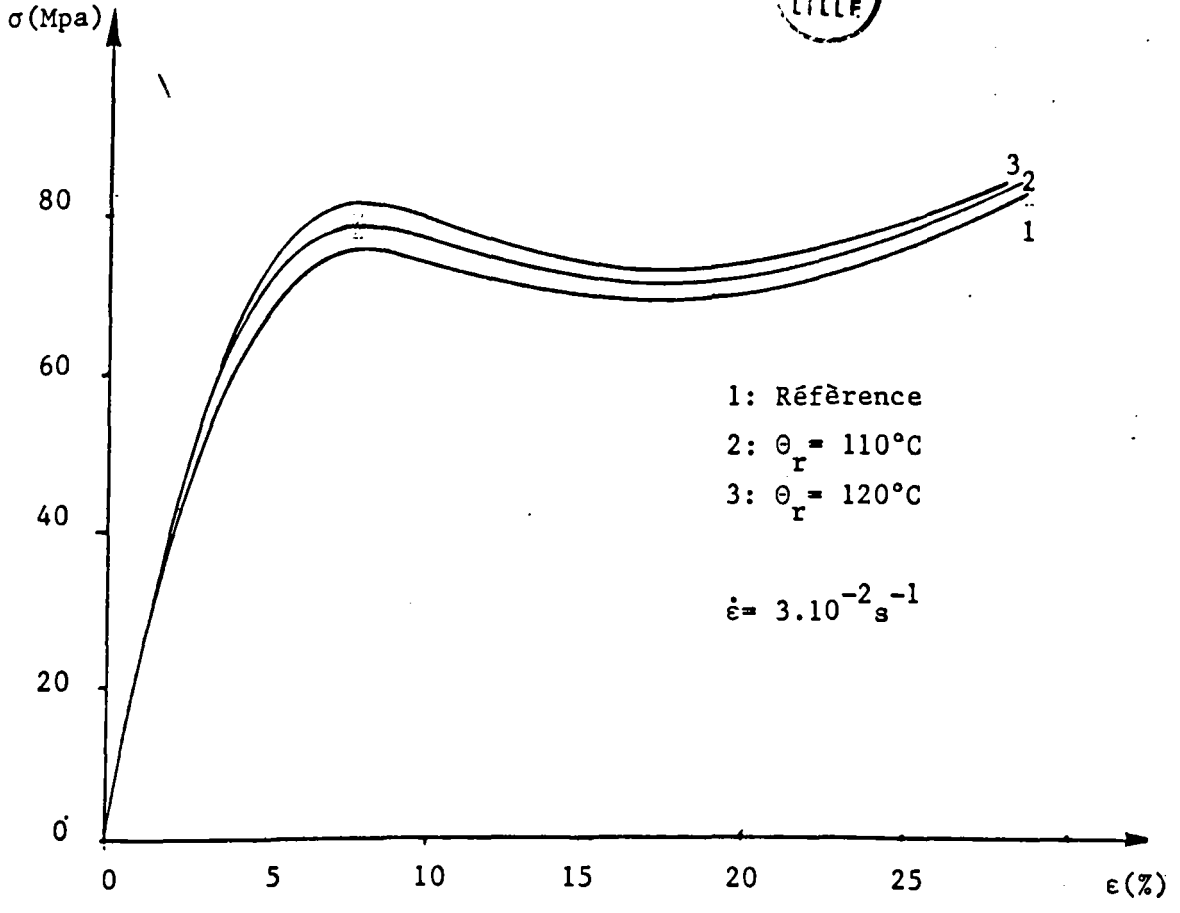


Figure IV.17: Influence de la température de recuit (t_r= 3h)

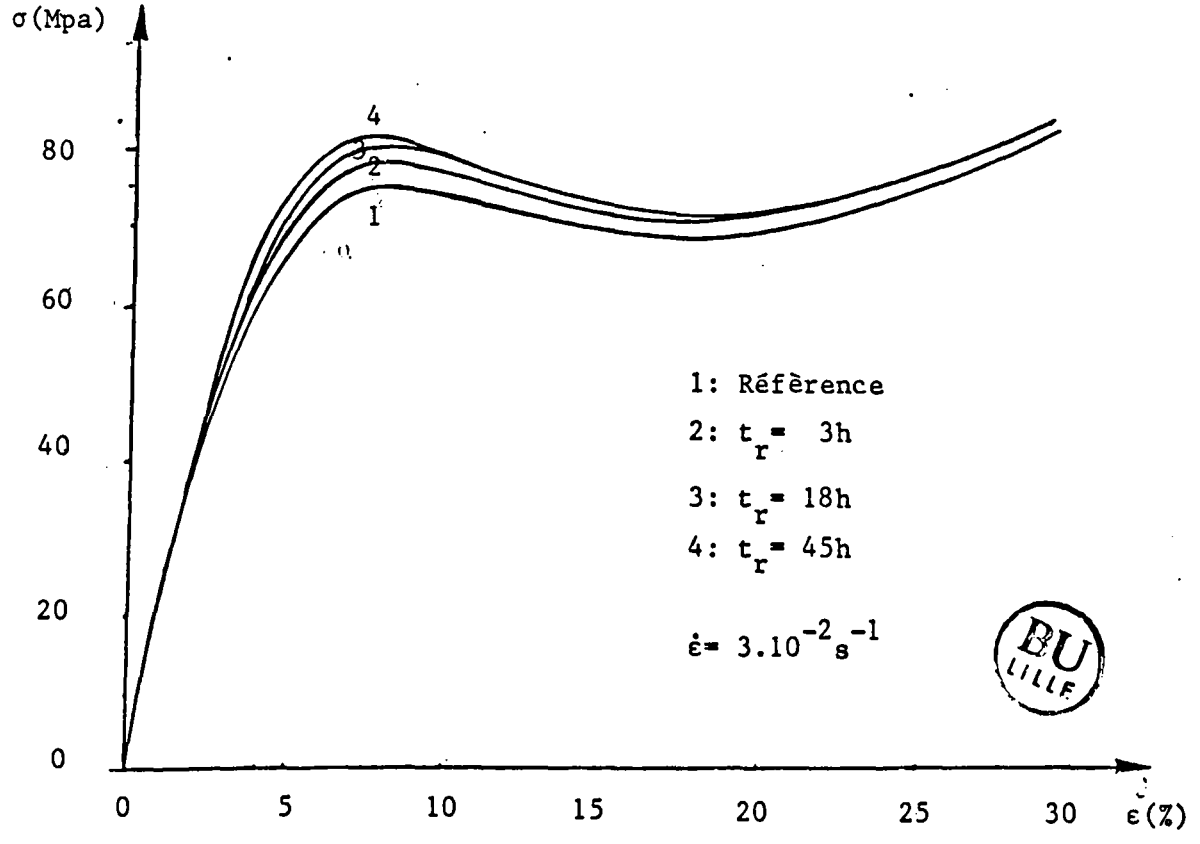


Figure IV.18: Influence du temps de recuit. Θ_r = 110°C.

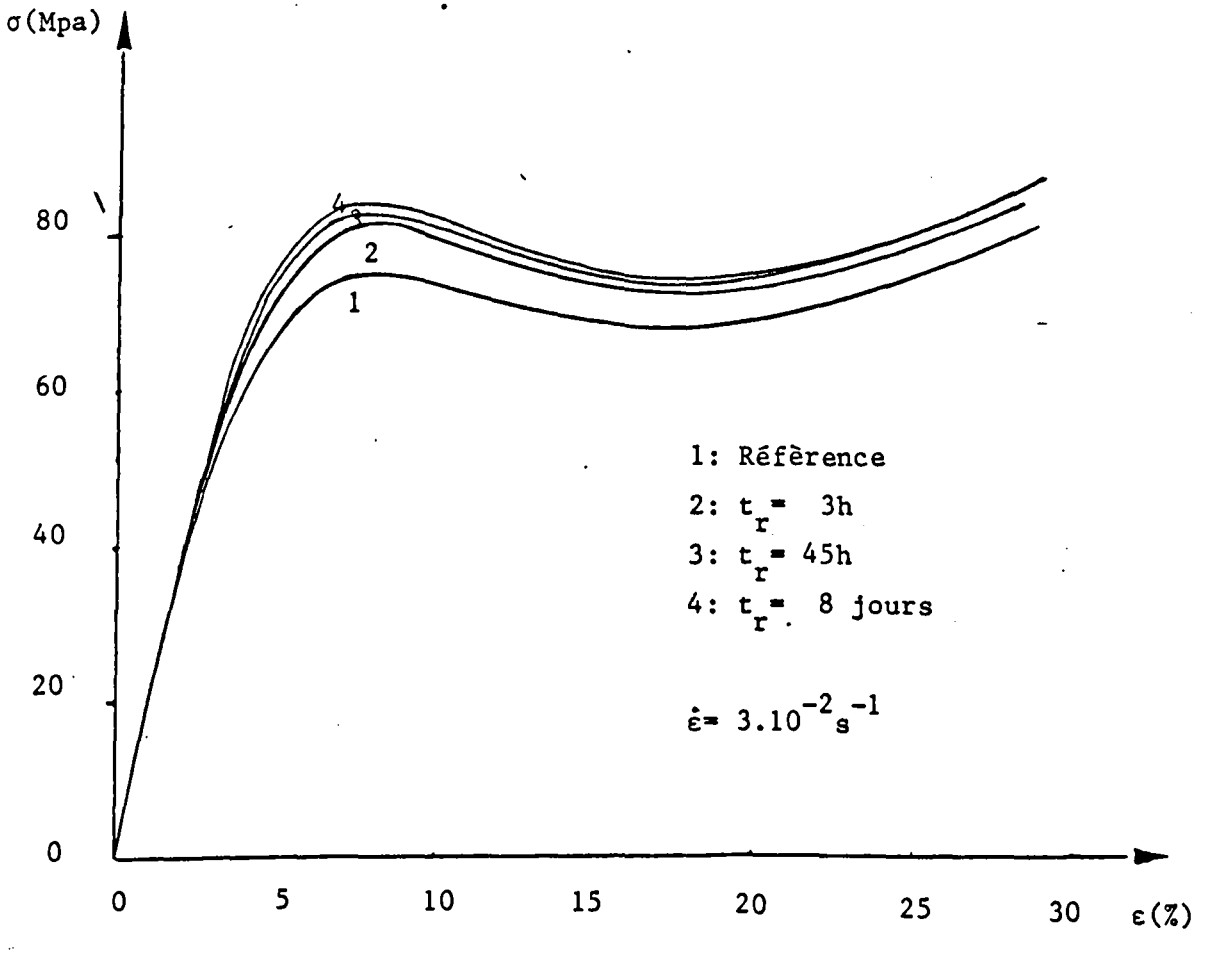


Figure IV.19: Influence du temps de recuit. Θ_r = 120°C.

La figure IV.20 représente la variation de $\Delta\sigma = \sigma_y(\theta_r, t_r) - \sigma_y$ (ref.) avec le logarithme du temps de recuit. Compte tenu du faible nombre de points expérimentaux, la variation de la limite élastique avec ce paramètre semble être indépendante de la température de recuit considérée. Ce dernier paramètre pour un temps de recuit donné, ne modifie que l'amplitude de l'écart des contraintes. Plus la température de recuit est proche de T_g, plus l'augmentation de contrainte à la limite élastique est importante comme nous l'avons observé sur la figure IV.19.

La comparaison des figures IV.14 b et IV.20 montre que l'enthalpie relaxée et l'augmentation des contraintes à la limite élastique présentent une évolution similaire en fonction des paramètres de recuit.

Ainsi ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle les phénomènes physiques observés par des procédures expérimentales différentes, ont tous deux pour origine les modifications structurales (diminution du volume libre, modification de l'entropie de configuration) induites par le recuit.

La corrélation est encore plus significative lorsqu'on examine les résultats de ADAMS et al [ ]. Ces auteurs ont observés à partir de mesures effectuées par DSC sur des échantillons recuits que le pic endothermique disparaissait après déformation plastique. De plus l'énergie thermique associée à ce pic correspond à l'augmentation d'énergie mécanique due au recuit lors d'essais de compression. Les faibles valeurs obtenues semblent indiquer que seules des modifications localisées de la structure sont responsables des phénomènes observés.

D'autre part il faut souligner que nos résultats sur le lexau sont en parfait acoord avec ceux de BAUWENS [60], obtenus sur le Makrolon déformé en traction. L'accord est d'autant plus satisfaisant que les conditions expérimentales sont différentes des nôtres (état de référence, cycles thermiques, essais mécaniques de déformation). Compte tenu de ces remarques, ceci prouve donc la validité du modèle prévisionel de BAUWENS exposé au paragraphe 5.2 du chapitre III et que la même énergie libre est associée aux mouvements moléculaires se produisant lors de la déformation à la limite élastique et lors de la densification du matériau pendant le recuit.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la vitesse de refroidissement à partir de $T \gtrsim Tg$ d'une part, et les premiers instants du traitement thermique d'autre part, conditionnent de manière primordiale l'évolution du matériau lors du conditionnement thermique de recuit plus que la durée du recuit elle-même. Il s'avère donc indispensable dorénavant d'examiner l'influence de ces paramètres sur le comportement du matériau et de clarifier l'importance relative de chacun des paramètres du traitement thermique sur les modifications structurales résultantes.

t_r (h) / Θ_r (°C)	3	18	45	192
110	78,70	80,40	80,60	82,10
120	81,80	83,30	83,30	84,40
Réf.	75,50	75,50	75,50	75,50

Tableau IV.3: Valeurs de contraintes à la limite élastique σ_y du polycarbonate testé après recuit à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 3.10^{-2}\ s^{-1}$. ($\sigma_y$ en Mpa)

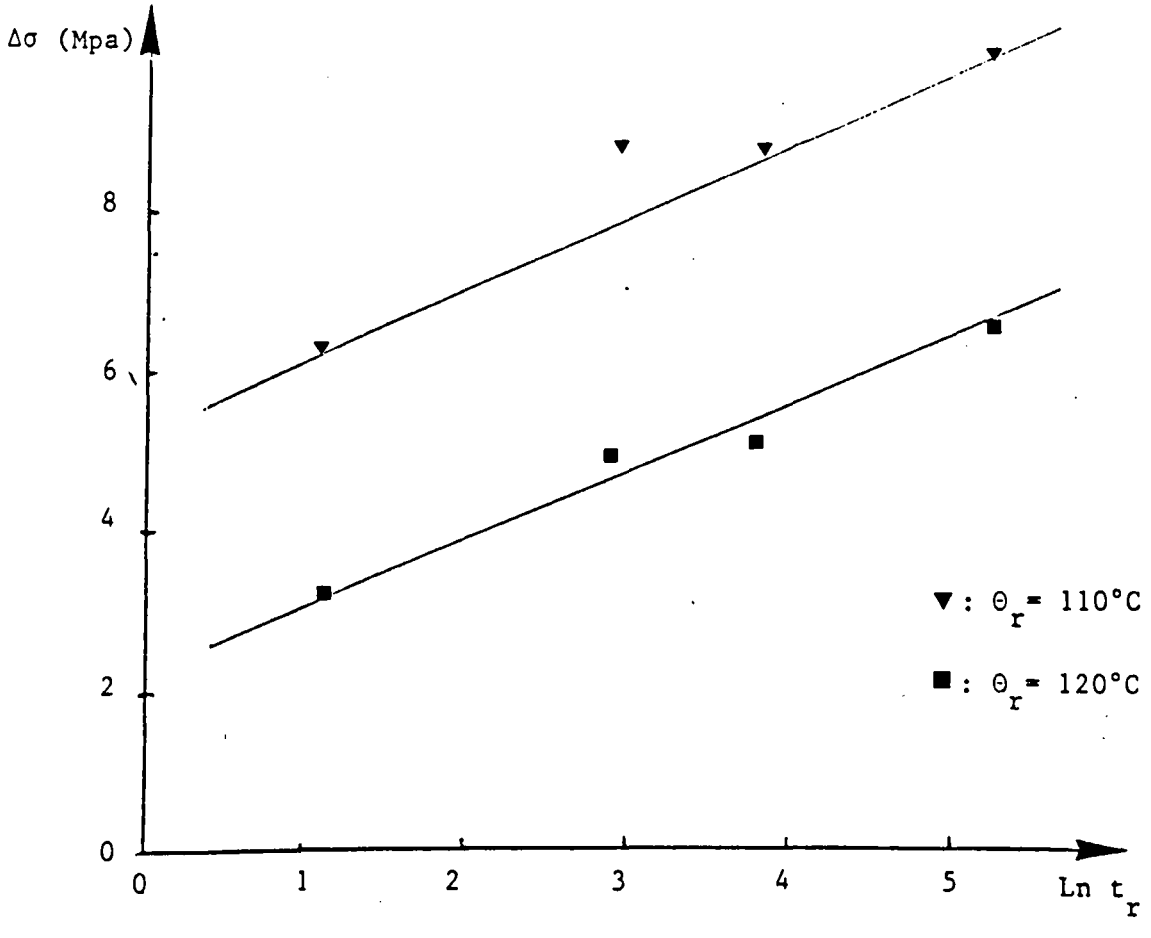


Figure IV.20: Variation de l'écart de contrainte à la limite élastique avec le logarithme népèrien du temps de recuit. $\dot{\varepsilon} = 3.10^{-2} s^{-1}$.

IV.3.2.2 - Essais de compression aux barres d'Hopkinson

Nous avons vu que lors d'essais quasi-statiques de compression sur les échantillons recuits la contrainte à la limite élastique σ_y est le paramètre le plus affecté par les traitements thermiques.

Nous appuyant sur les valeurs expérimentales de ce paramètre groupées dans le tableau IV.4, pour les vitesses de sollicitation explorées, nous pouvons montrer qu'aux grandes vitesses de déformation les traitements thermiques de recuit ne modifient pas la réponse du matériau. Seules les conditions d'obtention du verre (vitesse de refroidissement) modifient le comportement du matériau.

Les figures IV.21 et IV.22 illustrent la réponse d'échantillons recuits pendant 3 heures aux différentes températures de recuit, testés à la vitesse de $1100s^{-1}$ (figure IV.21) ou recuit pendant 45 heures et testés à $3200s^{-2}$ (figure IV.22). Compte tenu de la précision des résultats [$(\Delta\sigma/\sigma = 5\ \%)$, on ne peut dégager d'influence notable des températures] de recuit à temps de maintien et vitesses de déformation fixées. Ces deux figures ne sont que l'illustration de la tendance générale observée sur toutes les gammes de vitesses de déformation et de conditions de recuit explorées.

De même si l'on examine l'influence du temps de recuit, les deux autres paramètres expérimentaux étant constants (θ_r et ε, aucun effet du traitement thermique ne peut être mis en évidence (figures IV.23, IV.24, IV.25, IV.26). Pour quelques échantillons des recuits d'une durée de 8 jours à la température de 120°C ont été réalisés. La figure IV.27 montre que même pour des temps de recuit aussi long, la limite élastique ne varie pas.

Ces quelques résultats, choisis parmi les nombreux essais effectués, nous amènent à la conclusion que, compte tenu des cycles thermiques adoptés, les traitements de recuit n'ont aucune influence la réponse du polycarbonate dans la gamme de vitesses de déformation explorée ($500s^{-1} \lesssim \varepsilon \lesssim 3500s^{-1}$).

Cependant si l'on change les conditions de refroidissement du verre, la figure IV.28 montre que la réponse mécanique de celui-ci est alors affectée. La trempe pour effet, comme aux basses vitesses de déformation, de faire chuter les caractéristiques mécaniques. Pour la même vitesse de déformation, qui est pour cet essai de $2200s^{-1}$ la limite élastique atteinte après trempe a pour valeur 106 MPa alors qu'elle est de 116 MPa lorsque l'échantillon est refroidi depuis 165°C à la vitesse de 3,5°C/min.

Tableau IV.4:
Valeurs de contraintes à la limite élastique σ_y du polycarbonate testé après recuit aux grandes vitesses de déformation. (σ_y en Mpa)

REFERENCE	
$\dot{\varepsilon}$ (s^{-1})	σ_y (Mpa)
1100	109
2200	116
3200	120

$\dot{\varepsilon}$= 1100 s^{-1}			
Θ_r (°C) \ t_r (h)	3	18	45
110	112	113	114
120	113	114	115
130	110	114	114
$\dot{\varepsilon}$= 2200 s^{-1}			
Θ_r (°C) \ t_r (h)	3	18	45
110	120	121	119
120	121	119	119
130	118	119	122
$\dot{\varepsilon}$= 3200 s^{-1}			
Θ_r (°C) \ t_r (h)	3	18	45
110	117	121	119
120	122	122	121
130	117	121	122

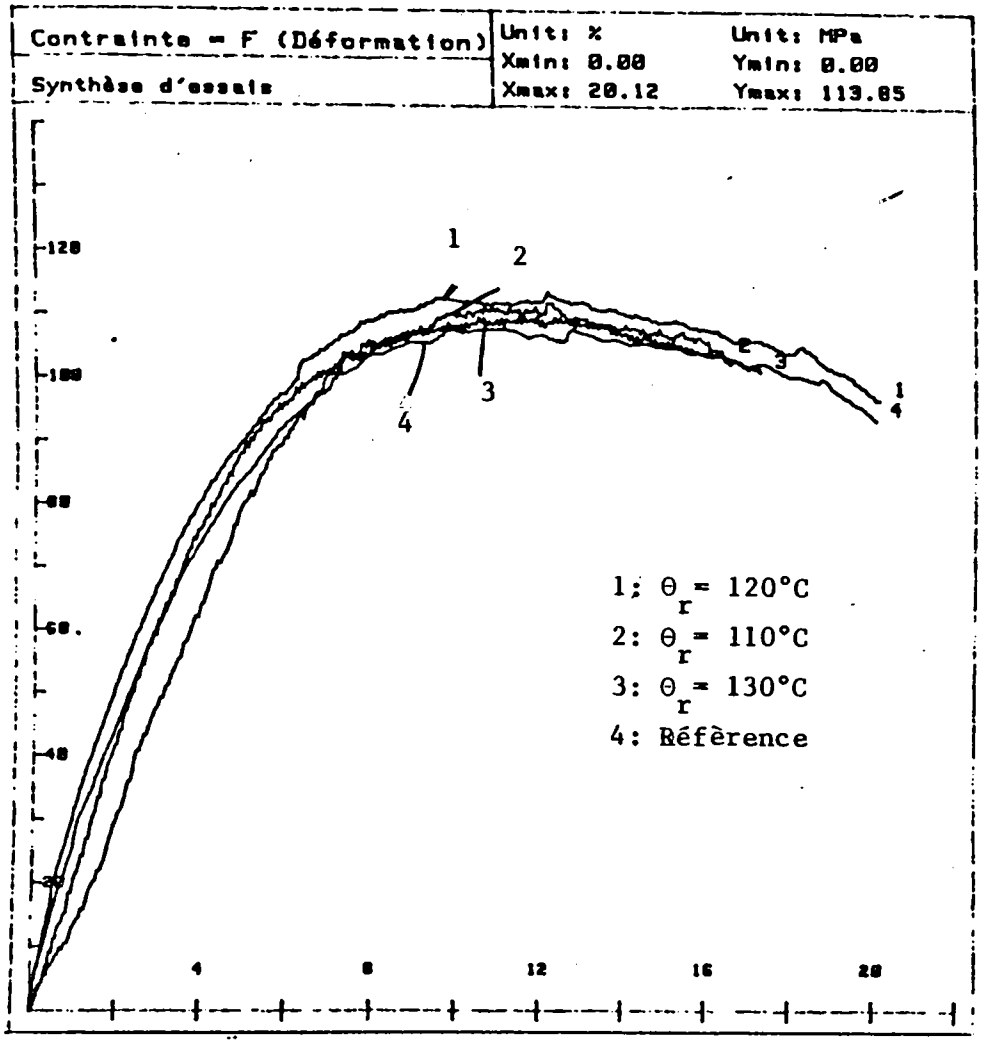


Figure IV.21: Effet de la température de recuit. t_r = 3h, $\dot{\varepsilon}$= 1100s^{-1}.

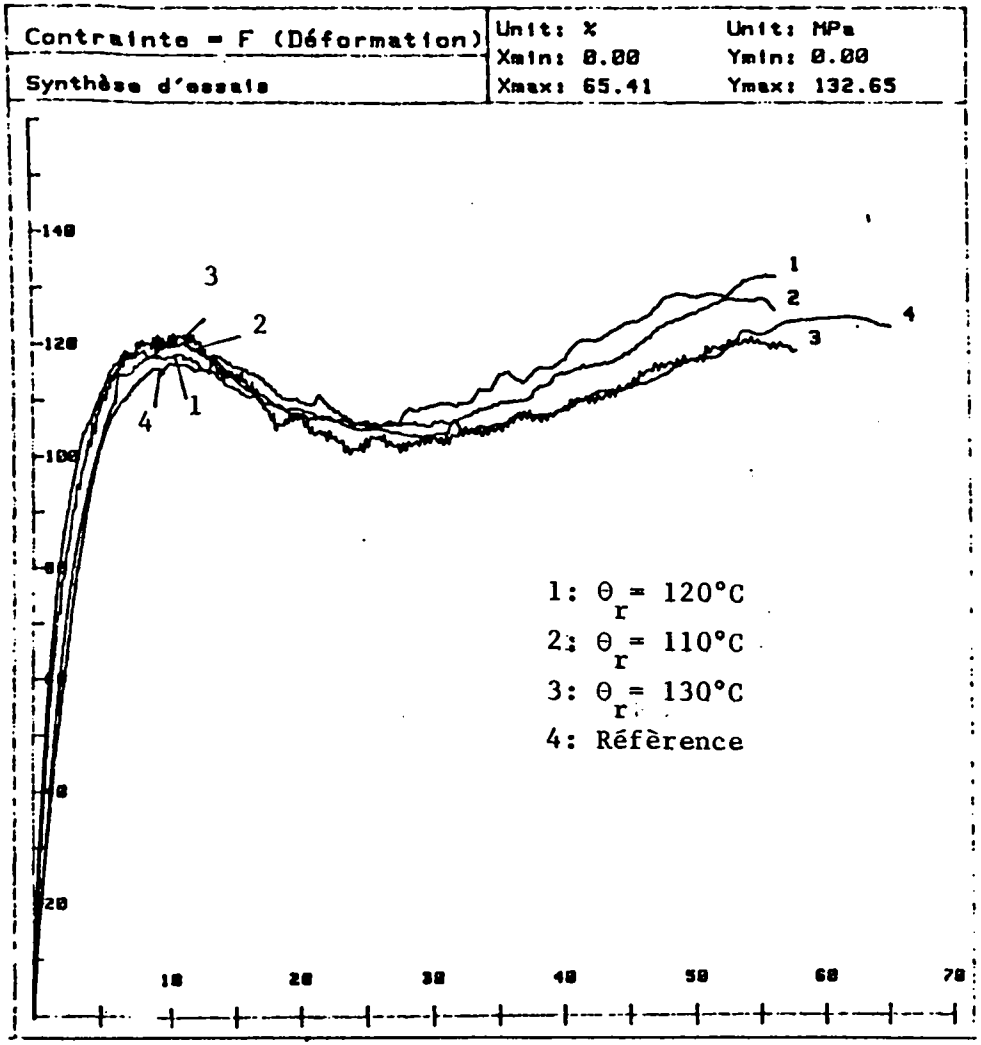


Figure IV.22: Effet de la température de recuit.t_r = 45h, $\dot{\varepsilon}$= 3200s^{-1}.

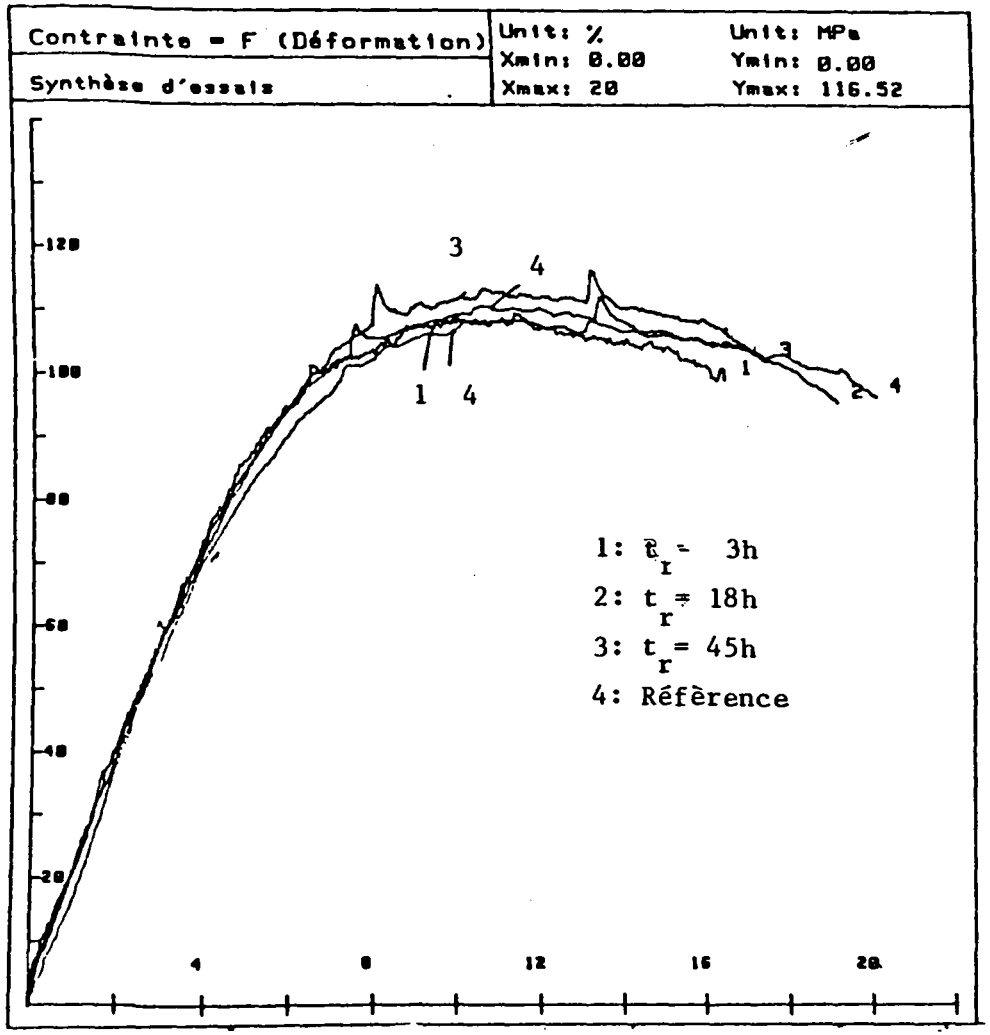


Figure IV.23: Effet du temps de recuit. θ_r=110°C, $\dot{\varepsilon}$=1100s^{-1}.

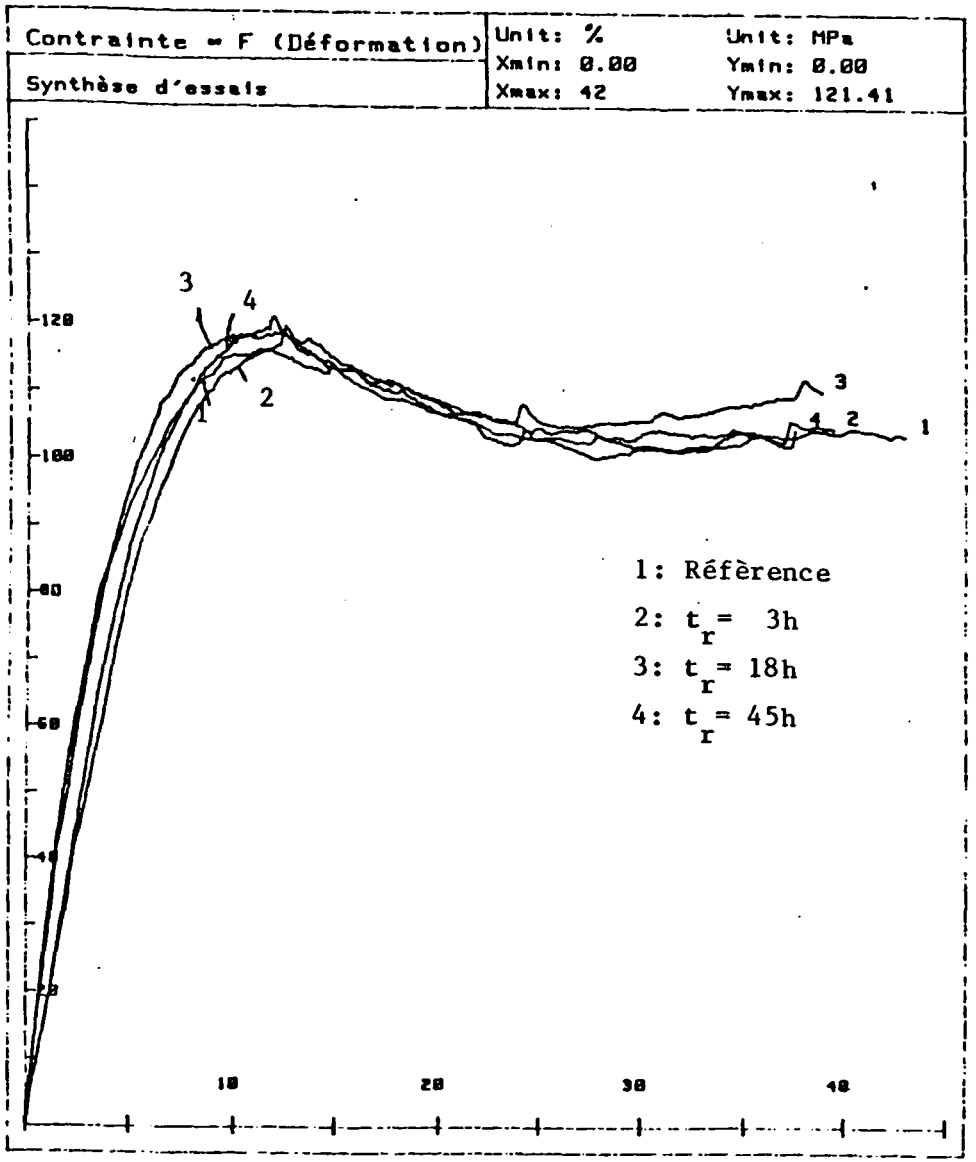


Figure IV.24: Effet du temps de recuit. θ_r=110°C, $\dot{\varepsilon}$=2200s^{-1}.

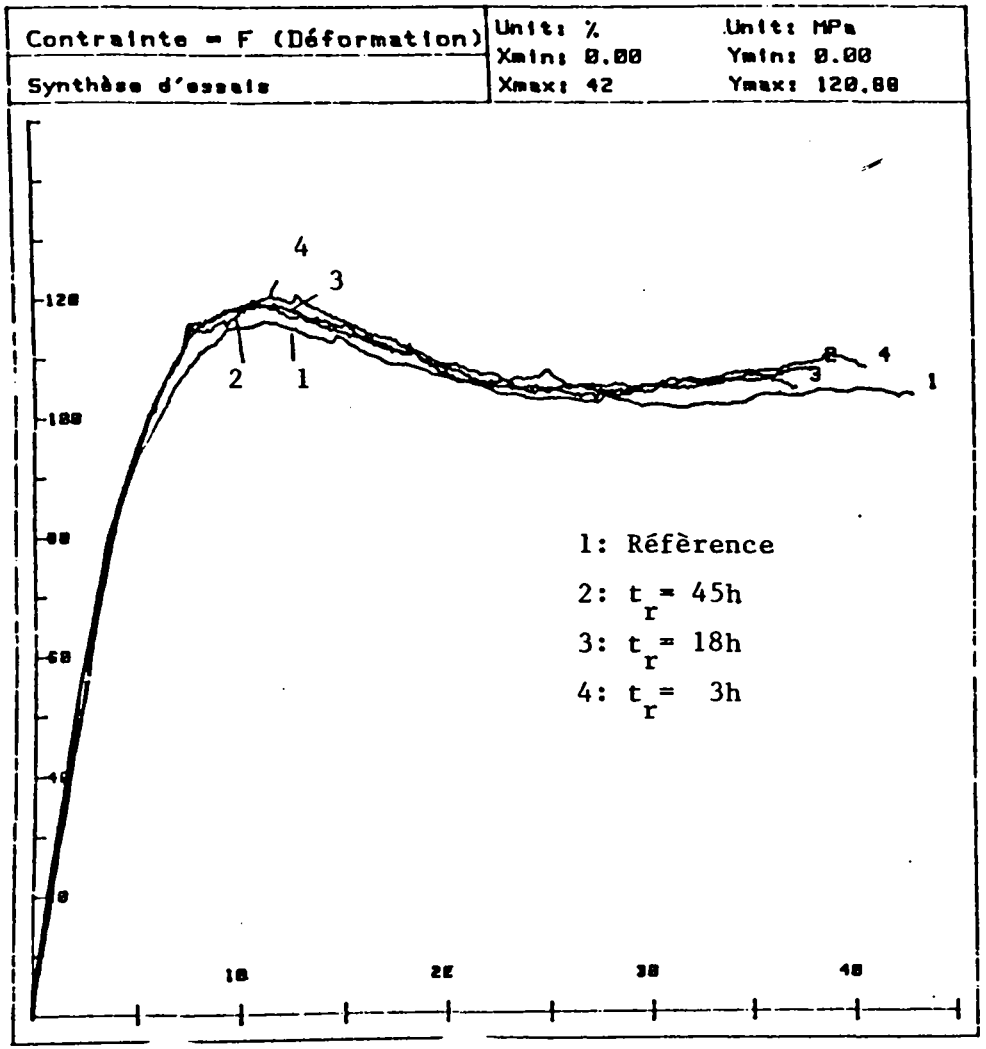


Figure IV.25: Effet du temps de recuit. θ_r = 120°C, $\dot{}$=2200s^{-1}.

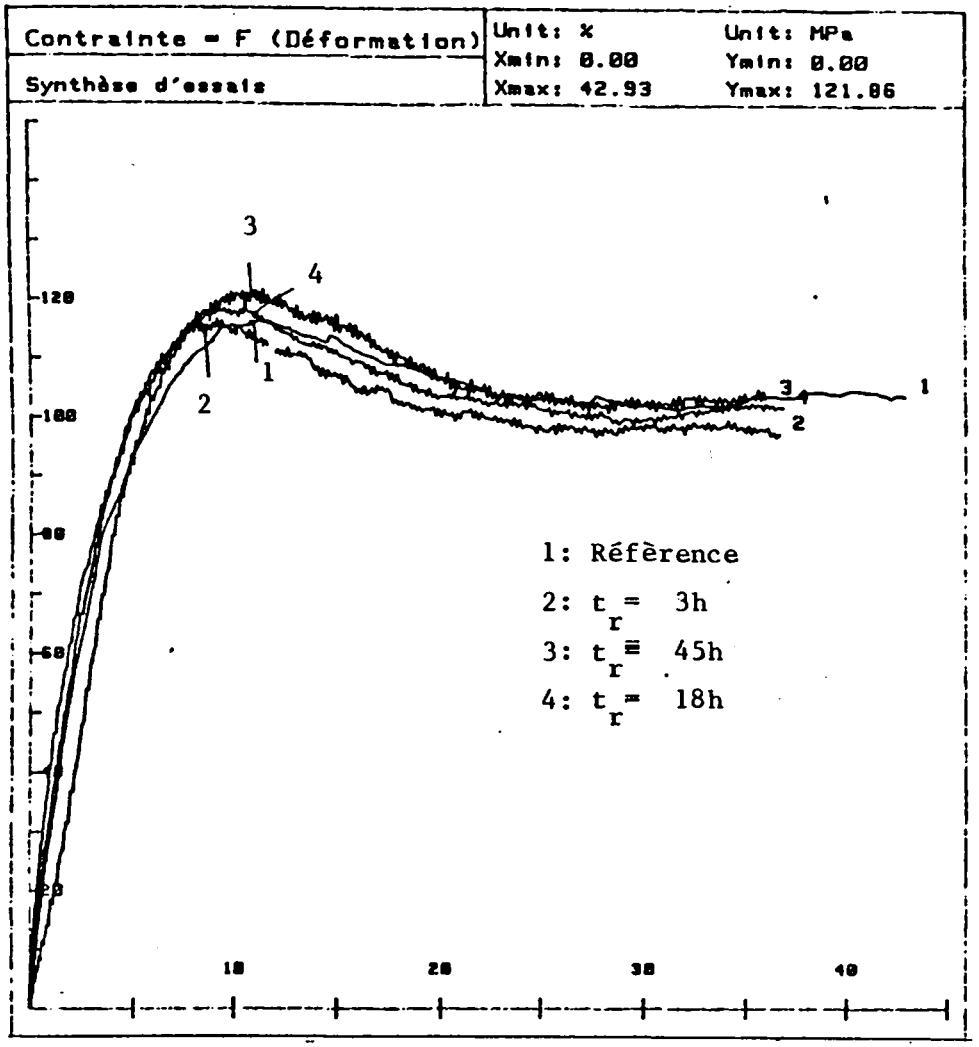


Figure IV.26: Effet du temps de recuit. θ_r=130°C, $\dot{}$=2200s^{-1}.

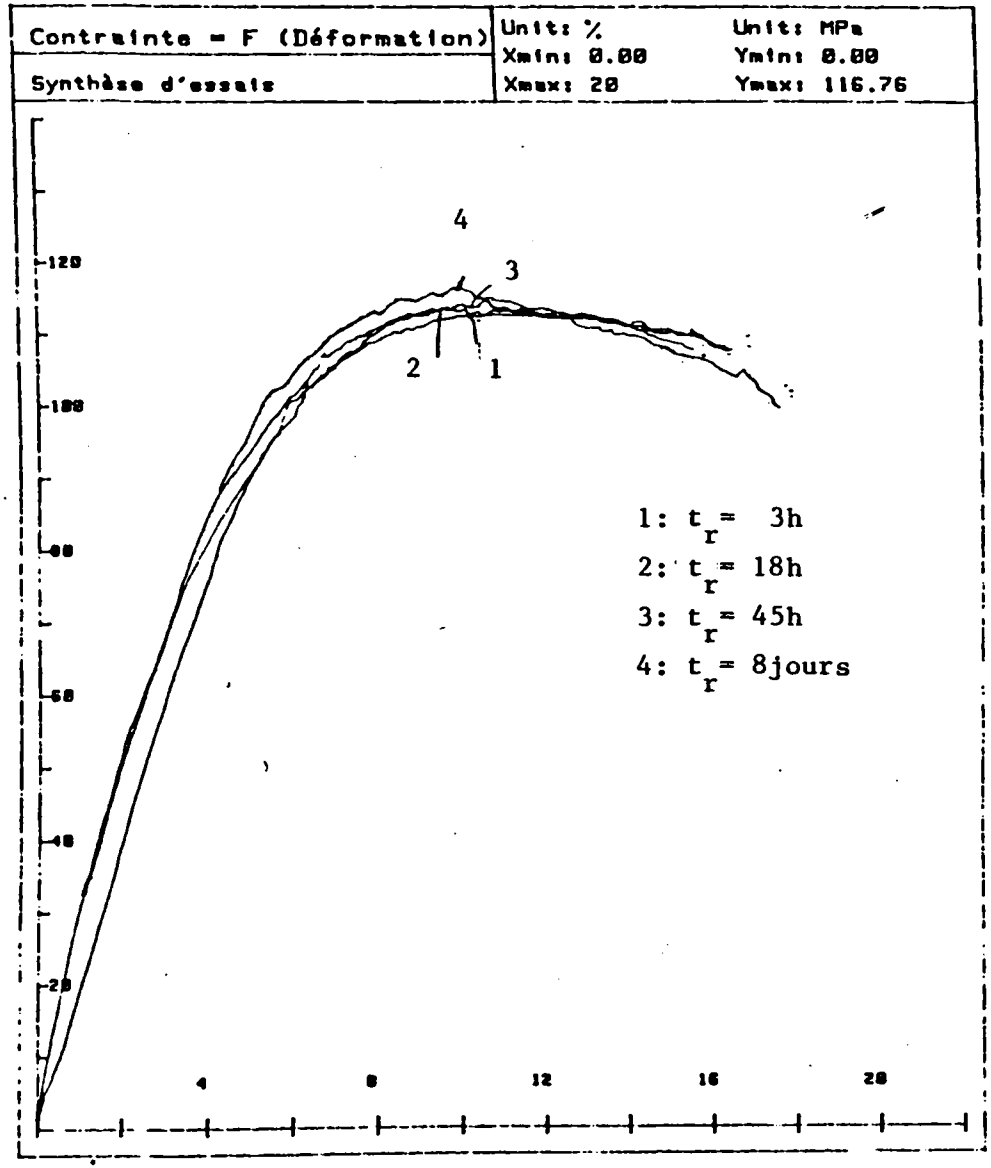


Figure IV.27: Effet du temps de recuit. θ_r=120°C. $\dot{\varepsilon}$=1100s^{-1}.

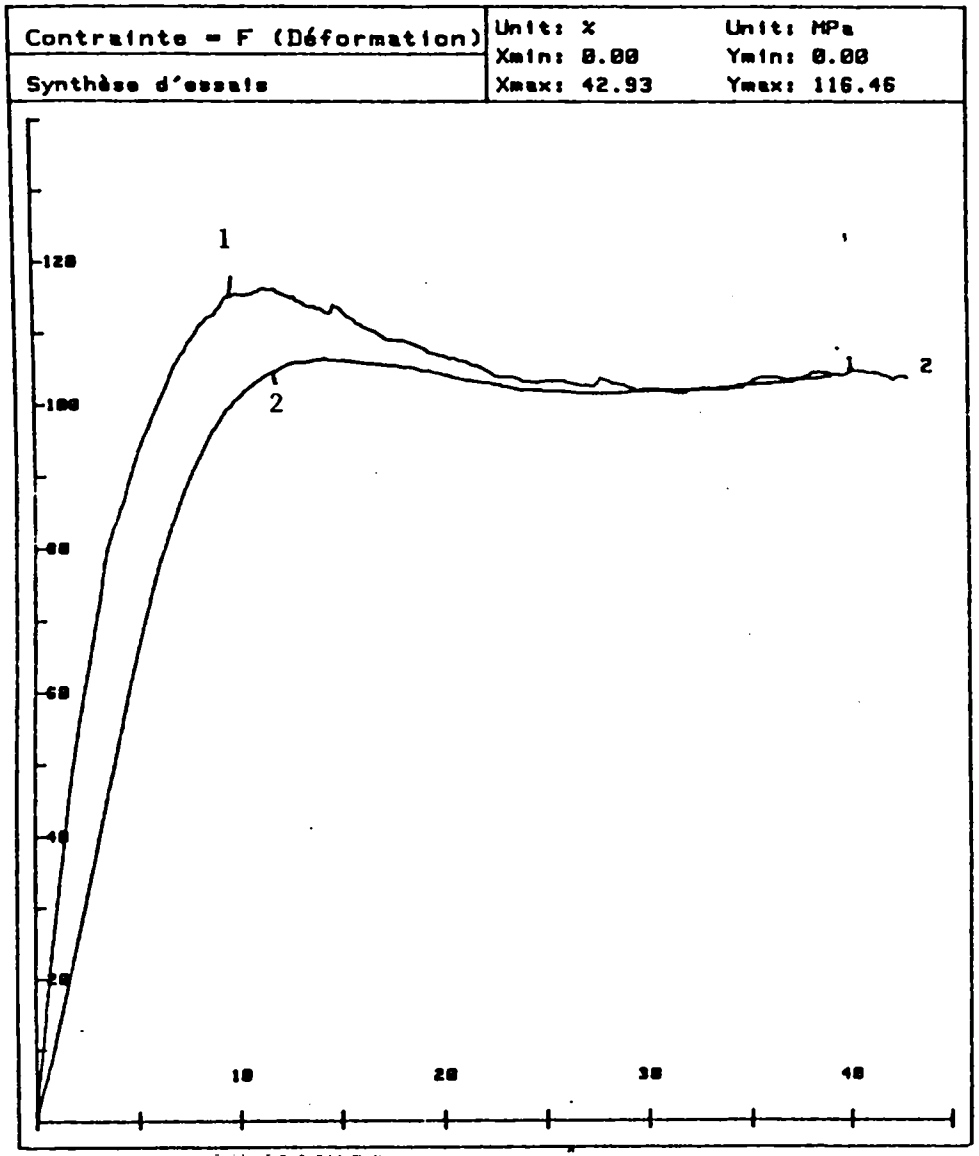


Figure IV.28: Effet de la vitesse de refroidissement.

1: Echantillon refroidi à 3,5°C/min.

2: Echantillon trempé dans l'eau glacée.

IV.3.2.3 - Influence conjuguée des traitements de recuit et du vieillissement à température ambiante aux grandes vitesses de déformation

Nous avons examiné l'influence du temps de séjour à température ambiante sur des échantillons de référence et sur des échantillons recuits 24 heures à 130°C.

Les échantillons de référence ont été testés après des durées respectives de 24 heures, 7 jours et 3 mois de séjour à température ambiante. Ceux recuits l'ont été après des séjours à température ambiante de 2 heures, 1 journée et 6 jours respectivement.

La réponse des différents lots d'échantillons est illustrée sur les figures IV.29 et IV.30 pour la vitesse de déformation de $1100s^{-1}$. Là encore, nous n'enregistrons aucune différence dans le comportement du matériaux indépendemment du temps de séjour à température ambiante.

IV.3.2.4 - Influence de l'ambiance de recuit

Des recuits d'une durée de 24 heures à 130°C ont été effectué sous vide et en présence d'argon. La comparaison des réponses des matériaux ainsi recuits avec un matériau recuit 24 heures à 130°C sans air est illustré sur la figure IV.31. Tous trois présentent des comportements identiques.

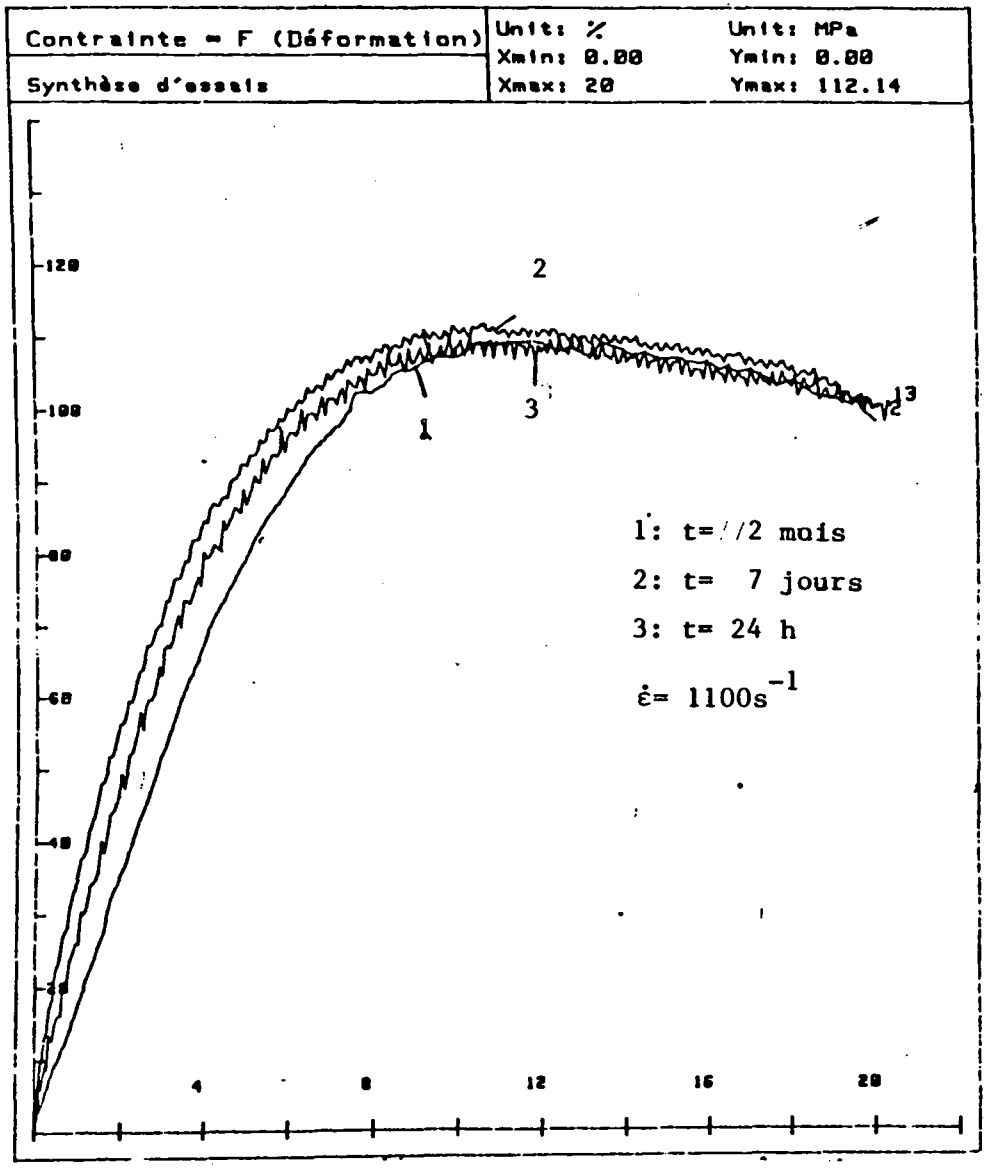


Figure IV.29.a: Influence du temps de séjour à température ambiante sur des échantillons de réfèrence.

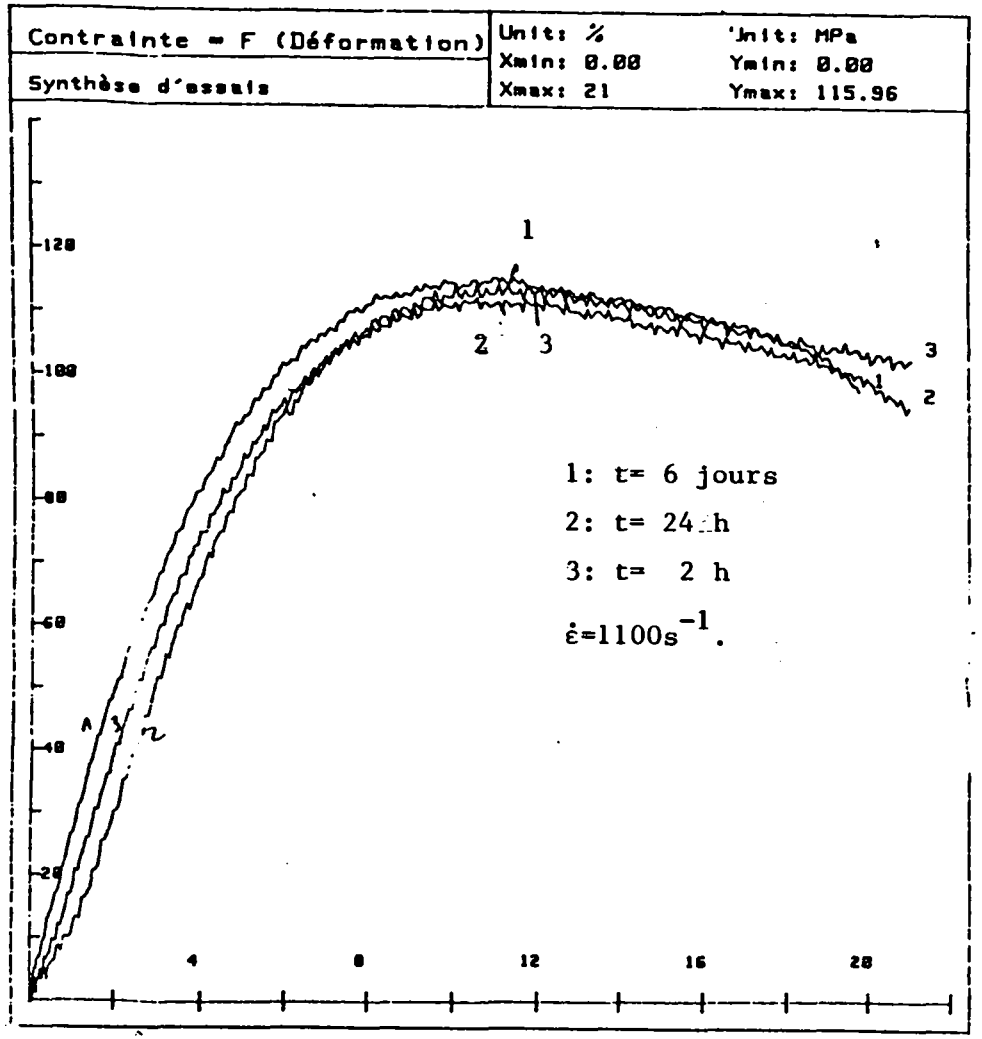


Figure IV.29.b: Influence du temps de séjour à température ambiante sur des échantillons recuits 24h à θ_r = 130°C.

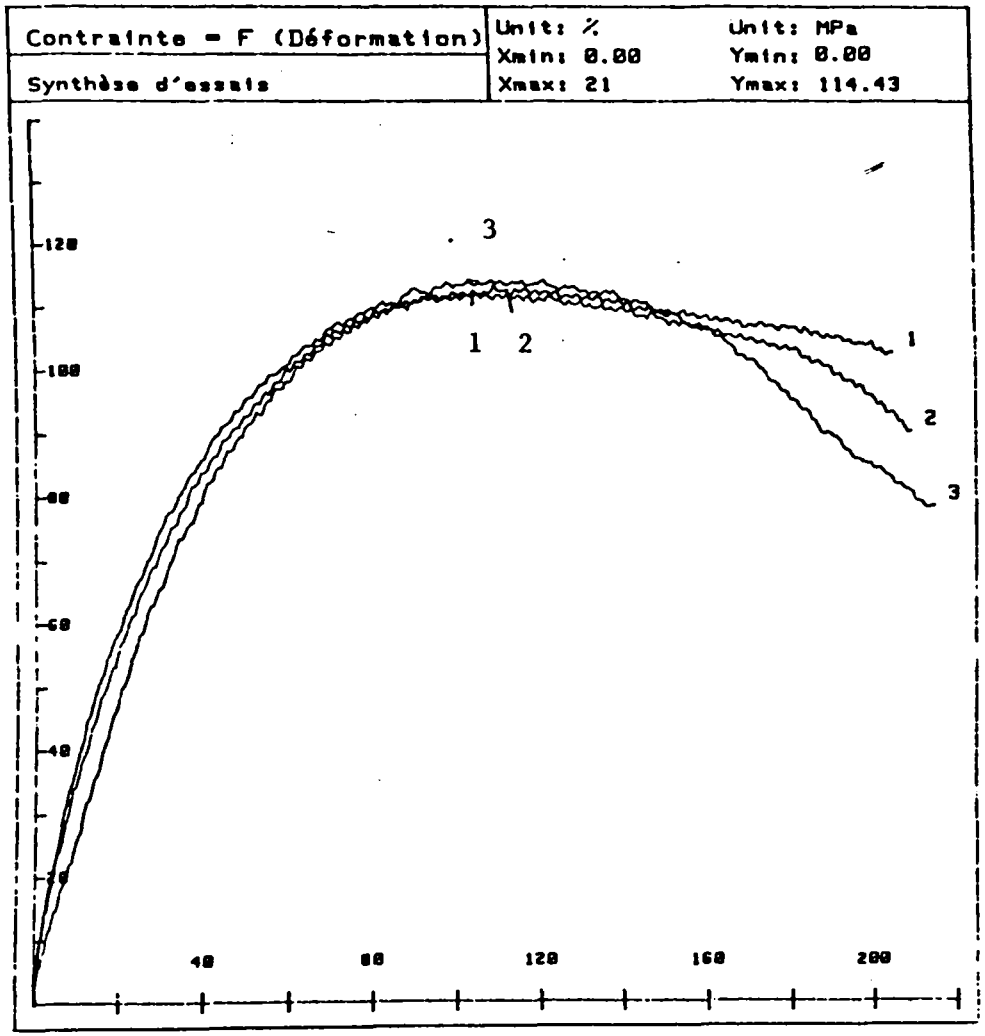


Figure IV.30: Influence de l'ambiance de recuit sur des échantillons recuits 24h à θ_r=130°C.$\dot{\varepsilon}$= 1100s^{-1}.

1: Recuit sous vide.

2: Recuit sous argon.

3: Recuit sous air.

IV.3.3 - Discussion

L'un des résultats significatifs de cette étude est que le recuit du polycarbonate sollicité en compression à des vitesses de déformation supérieures à $1000s^{-1}$ n'induit plus d'augmentation des caractéristiques mécaniques comme nous avions pu l'observer à partir de résultats d'essais quasi-statiques.

Les seules différences significatives de comportement sont enregistrées entre les échantillons pour lesquelles les conditions d'obtention du verre ont été différentes. Ainsi, pour une même vitesse de déformation, un matériau trempé et un matériau refroidi présentent des variations de contraintes à la limite élastique importantes (figure IV.28).

Ceci conforte l'observation faite à partir de résultats d'essais quasi-statiques de compression d'une part et de mesures calorimétiques d'autre part, qui montraient que l'évolution des caractéristiques mécaniques et calorimétiques est plus conditionnée par la vitesse de refroidissement et les premiers instants du traitement de recuit que par la durée de celui-ci. Cette sensibilité de la réponse mécanique du polymère est analogue à celle illustrée par le volume libre qui, comme l'a montré STRUIK ([61] page 22 et 23), est un paramètre qui présente une grande sensibilité aux vitesses de refroidissement, plus qu'à la durée du recuit. Aux grandes vitesses de déformation, la réponse mécanique du matériau dépend essentiellement de la structure du verre obtenu.

Les travaux de STRUIK [61] suggèrent également que le fait que le polycarbonate ne présente pas d'effets liés aux traitements de recuit aux grandes vitesses de déformation, puisse s'expliquer par un effet d'équivalence temps-température. En effet STRUIK a observé que l'effet des traitements thermiques (recuit ou vieillissement) disparait lorsque l'on sollicite le matériau à des températures inférieur à T_β. Ceci conduit à admettre que le comportement du polycarbonate aux grandes vitesses de déformation est équivalent à celui que l'on enregistre aux basses vitesses dans un domaine de température proche ou inférieur à T_β. Cela implique aussi que les mécanismes structuraux élémentaires engendrant l'état de déformation plastique macroscopique soient modifiés avec la vitesse de déformation comme ils le sont de manière équivalente avec la température à plus basse vitesse. Indépendamment du caractère moléculaire des mécanismes mis en jeu, l'étude du comportement du polycarbonate dans la large gamme de températures et de vitesses de déformation explorée est donc susceptible de révéler des transitions du matériau.

Les résultats expérimentaux sur la réponse mécanique du polycarbonate obtenu par le système de barres d'Hopkinson constituent un ensemble de données nouvelles qui vont pouvoir être comparées aux prévisions des modèles proposés pour rendre compte de la sensibilité à la température et à la vitesse de déformation de la limite élastique des polymères.

IV.4 - Analyse de la déformation plastique du polycarbonate

IV.4.1 - Modèle d'EYRING - BAUWENS

Nous avons déjà souligné le bon accord entre nos résultats d'essais quasi-statiques de compression avec ceux obtenus par BAUWENS [34, 35] dans une gamme de température et de vitesses de déformation similaires. Ceci est encore mieux mis en évidence lorsque l'on trace la variation de la contrainte vraie réduite σ_y/T, en fonction de la vitesse de déformation en échelle logarithmique, où Test la température d'essai exprimée en degrés kelvin. Cette variation pour différentes températures comprises entre 20°C et 120°C est représentée sur la figure IV.31.

L'évolution de la limite élastique du matériau examiné peut être décrite comme l'a proposé BAUWENS [34], par une équation d'Eyring similaire à l'équation III.11 :

$$\sigma_y/T = A_\alpha \left[\text{Log } (2C_\alpha \dot{\varepsilon}) + Q_\alpha/RT\right] \qquad \text{(IV.6)}$$

La description de l'évolution de la limite élastique du lexan ne nécessite de faire intervenir l'activation que d'un seul mécanisme de déformation, de mode α, correspondant au saut d'une position d'équilibre à une autre, de segments élémentaires de la chaîne macromoléculaire, sous l'action conjuguée de la contrainte appliquée et de l'activation thermique.

Les paramètres de cette équation sont des constantes que l'on détermine de manière graphique à partir de la figure IV.31.

Nous avons représenté sur cette figure les résultats de BAUWENS déterminés à partir des données de la référence [34]. Les contraintes calculées à partir de ces données sont corrigées pour les exprimer en contraintes vraies, en considérant une déformation à la limite élastique de 10 %. Le grand nombre de résultats expérimentaux que nous avons obtenu par un balayage aussi fin que possible à température ambiante montre le bon accord avec l'évolution observée par BAUWENS pour le MAKROLON. Bien que les essais en température n'aient été réalisés que pour 3 vitesses de déformation différentes, là encore nos résultats sont en bon accord avec les prévisions du modèle de BAUWENS.

En conclusion, l'évolution de la limite élastique du lexan, dans la gamme de température et de vitesse de déformation explorées est décrite par l'équation d'Eyring [équation IV.6] qui prévoit un faisceau de droites parallèles permettant de déterminer les paramètres de l'équation.

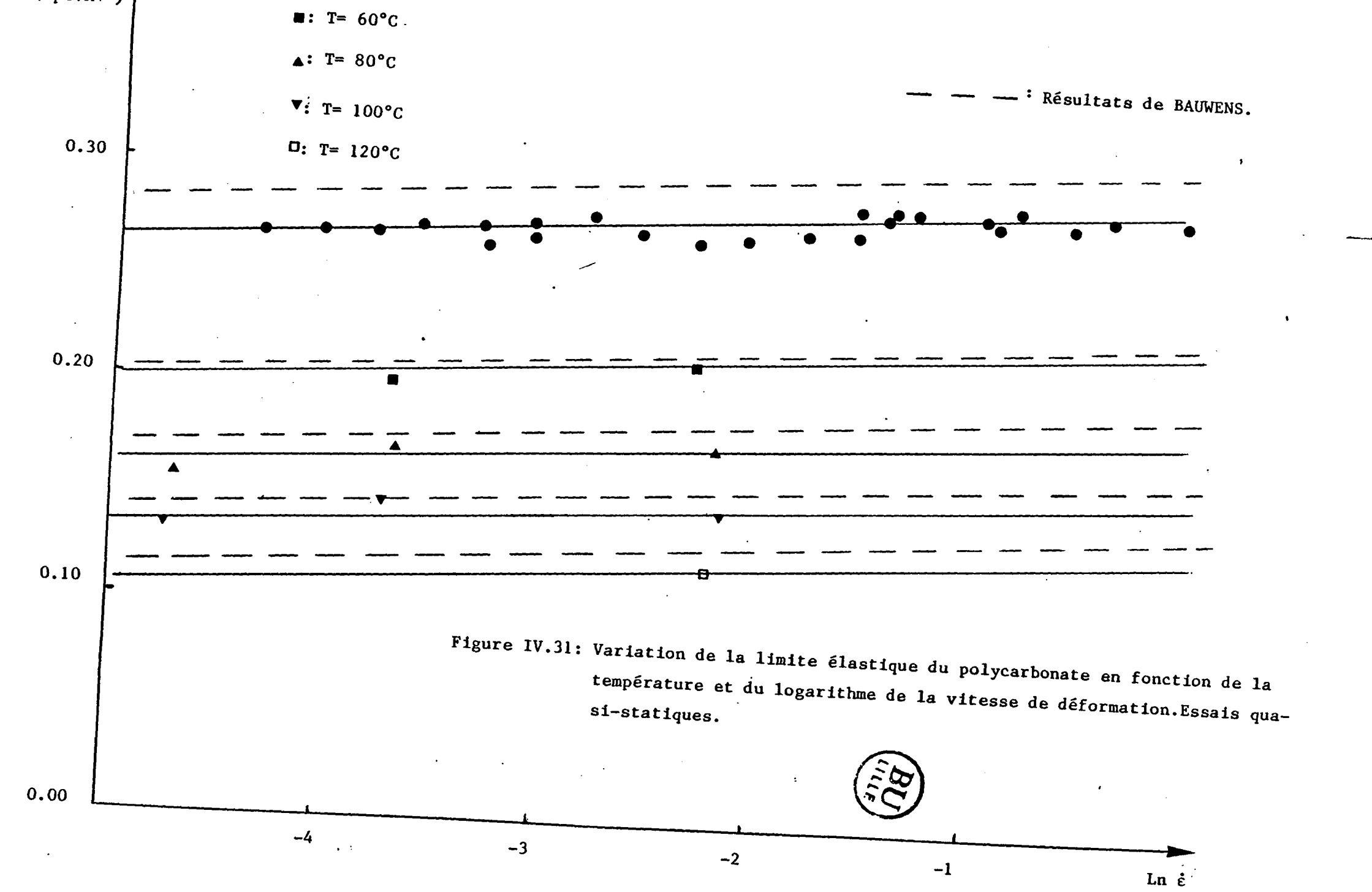


Figure IV.31: Variation de la limite élastique du polycarbonate en fonction de la température et du logarithme de la vitesse de déformation. Essais quasi-statiques.

BU LILLE

La pente des droites déterminée par régression linéaire à partir des résultats à température ambiante, conduit à :

$$A_{c\alpha} = 0{,}0046 \text{ MPa.K}^{-1}$$

Les paramètres C_α et Q_α caractérisés à partir de l'écart des droites pour une vitesse de déformation de $10^{-1}s^{-1}$ ont pour valeurs :

$$C_\alpha = 18 \times 10^{-31} \text{ sec}^{-1} \qquad Q_\alpha = 328 \text{ KJ/mole} = 78{,}5 \text{ kcal/mole}$$

L'énergie d'activation ainsi calculée est similaire à celle déterminée par BAUWENS (Q_α = 75,4 kcal/mole).

La figure IV.32 représente la variation de σ_y/T en fonction du logarithme de la vitesse de déformation pour des températures d'essai comprises entre - 20° et + 145°C, pour des vitesses de déformation variant de $400s^{-1}$ à $3600s^{-1}$. La variation de σ_y/T en fonction de ln ε reste linéaire pour chaque température d'essai et obéit à une équation d'Eyring de la forme :

$$\sigma_y/T = a \log \overset{o}{\varepsilon} + b \qquad \text{(IV.7)}$$

Le tableau IV.5 montre que la pente des droites vari très sensiblement avec la température. L'allure "en éventail" des droites de la figure IV.32 a été observée par ailleurs par MARCHAND sur le polycarbonate (page 94, référence [59]) et par SEMIDOR-SIGNORET [5] sur l'acétate de cellulose et le polystyrène choc testés en compression à grande vitesse.

La figure IV.33 regroupe les résultats expérimentaux des figures IV.31 et IV.32. Les droites en pointillés ont été calculées aux températures de - 21°C, - 1°C et 145°C pour la gamme de vitesses quasi-statiques à partir des constantes déterminées précédemment. L'extrapolation à ces températures est légitime puisqu'elle correspond au domaine de validité de l'équation (IV.6).

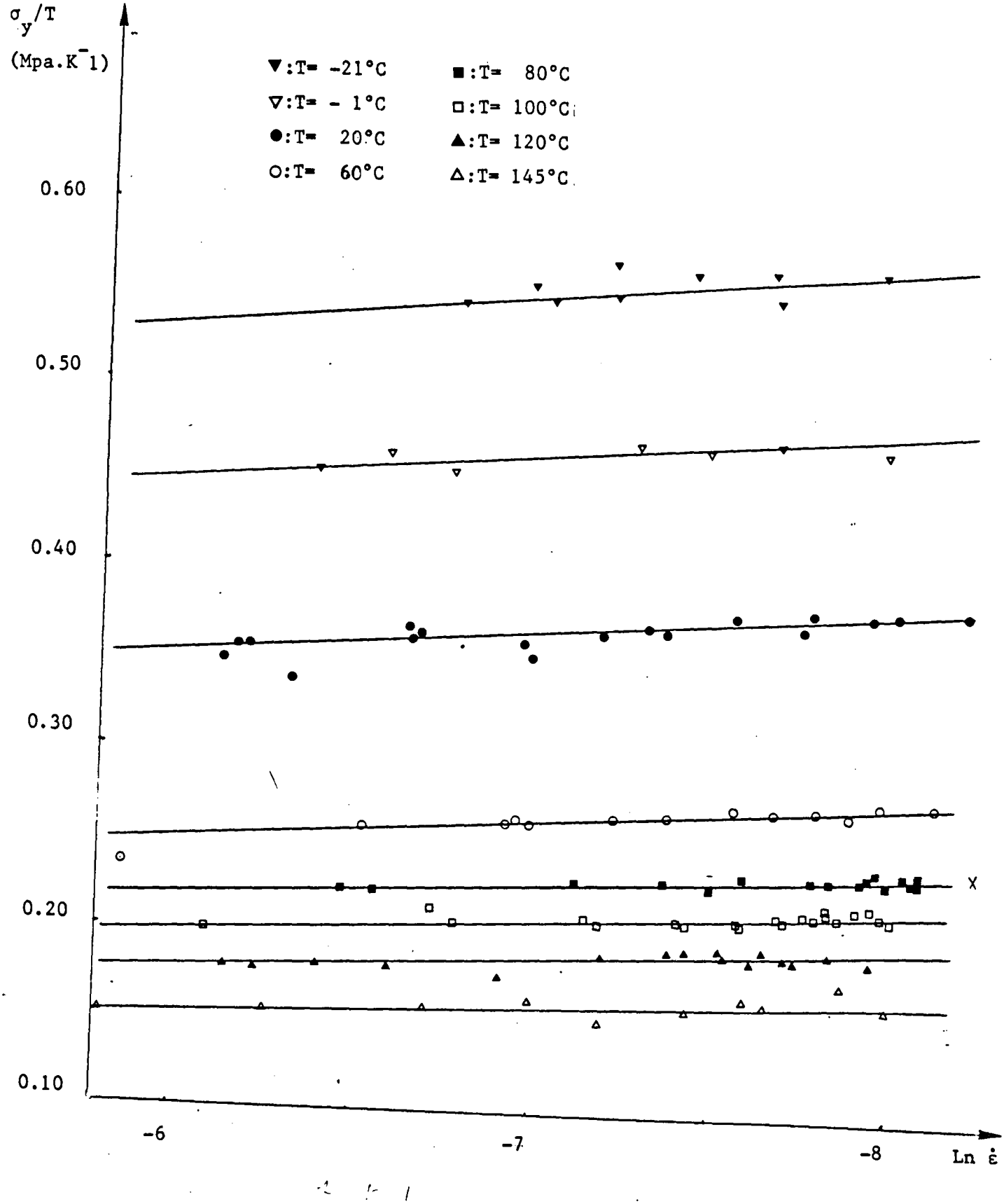


Figure IV.32: Variation de la limite élastique du polycarbonate en fonction de la température et du logarithme de la vitesse de déformation. Essais aux barres d'Hopkinson.

T	252	272	293	333	353	373	393	418
a	0,0171	0,0148	0,0145	0,0124	0,0091	0,0084	0,0087	0,0069
b	0,4303	0,3576	0,2648	0,1757	0,1639	0,1475	0,1253	0,1095
~	0,96	0,97	0,96	0,95	0,94	0,91	0,77	0,83

Tableau IV.5 : Paramètres des droites de la figure IV.32 calculés par régression linéaire

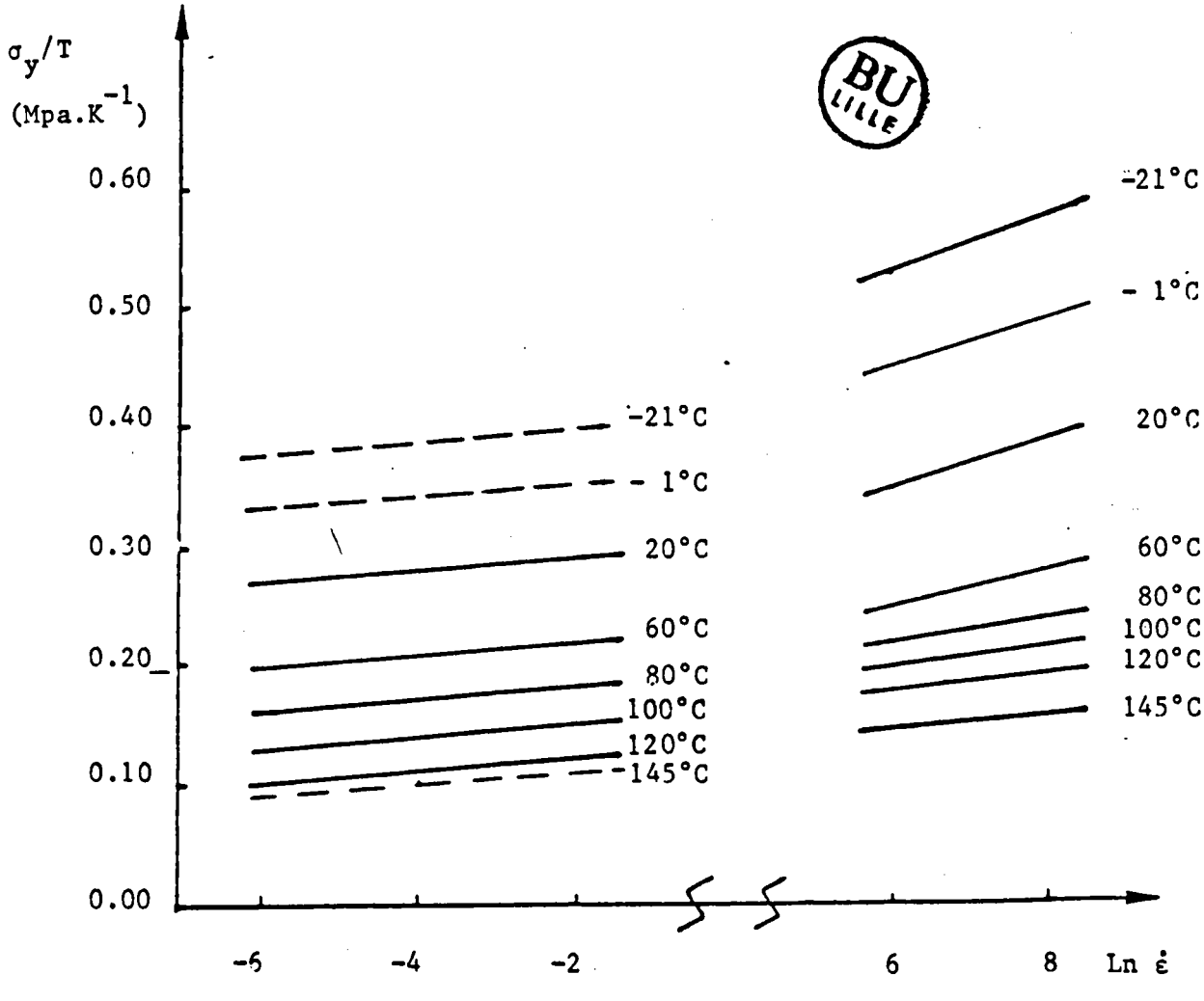


Figure IV.33 : Variation de la limite élastique avec la vitesse de déformation et de la température. Synthèse des figures IV.31 et IV.32

Nous constatons que si le comportement du polycarbonate peut être décrit à l'aide d'une équation d'Eyring celle-ci doit faire intervenir plusieurs mécanismes de déformation pour décrire d'une manière globale la réponse du polymère dans chaque gamme de vitesses de déformation.

Si l'on admet que le comportement aux grandes vitesses de déformation est similaire à celui enregistré à basses températures et basses vitesses, le parallèle peut être fait avec les résultats de BAUWENS obtenus à des températures inférieures à - 50°C sur des échantillons de polycarbonate testés en traction et en compression (voir référence [34]). BAUWENS montre alors que le comportement du polymère dans une zone de température proche et inférieure à T_β nécessite de faire intervenir de manière additive deux mécanismes de déformation. L'activation des mécanismes du mode α est subordonnée à la libération préalable des mécanismes du mode β qui correspondent à des mouvements très localisés de la structure macromoléculaire (groupements latéraux). En raison de la mobilité réduite de ces groupements, l'activation des mécanismes β nécessite l'apport d'une énergie supplémentaire, se traduisant par une augmentation de la contrainte appliquée. Si l'on considère que cette contrainte appliquée est la somme de 2 contributions α et β, l'équation d'Eyring s'écrit alors sous une forme similaire à l'équation III.9 :

$$\sigma_y/T = Ac_\alpha \left(\text{Log } 2C_\alpha \dot{\varepsilon} + \frac{Q\alpha}{RT} \right) + A_{c\beta} \sinh^{-1} \left(C_\beta \dot{\varepsilon} \exp \frac{Q\beta}{RT} \right) \qquad \text{(IV.8)}$$

Comme dans le cas d'essais quasi-statiques nous avons tracé la représentation graphique de cette équation à partir des données de la référence [34] soit :

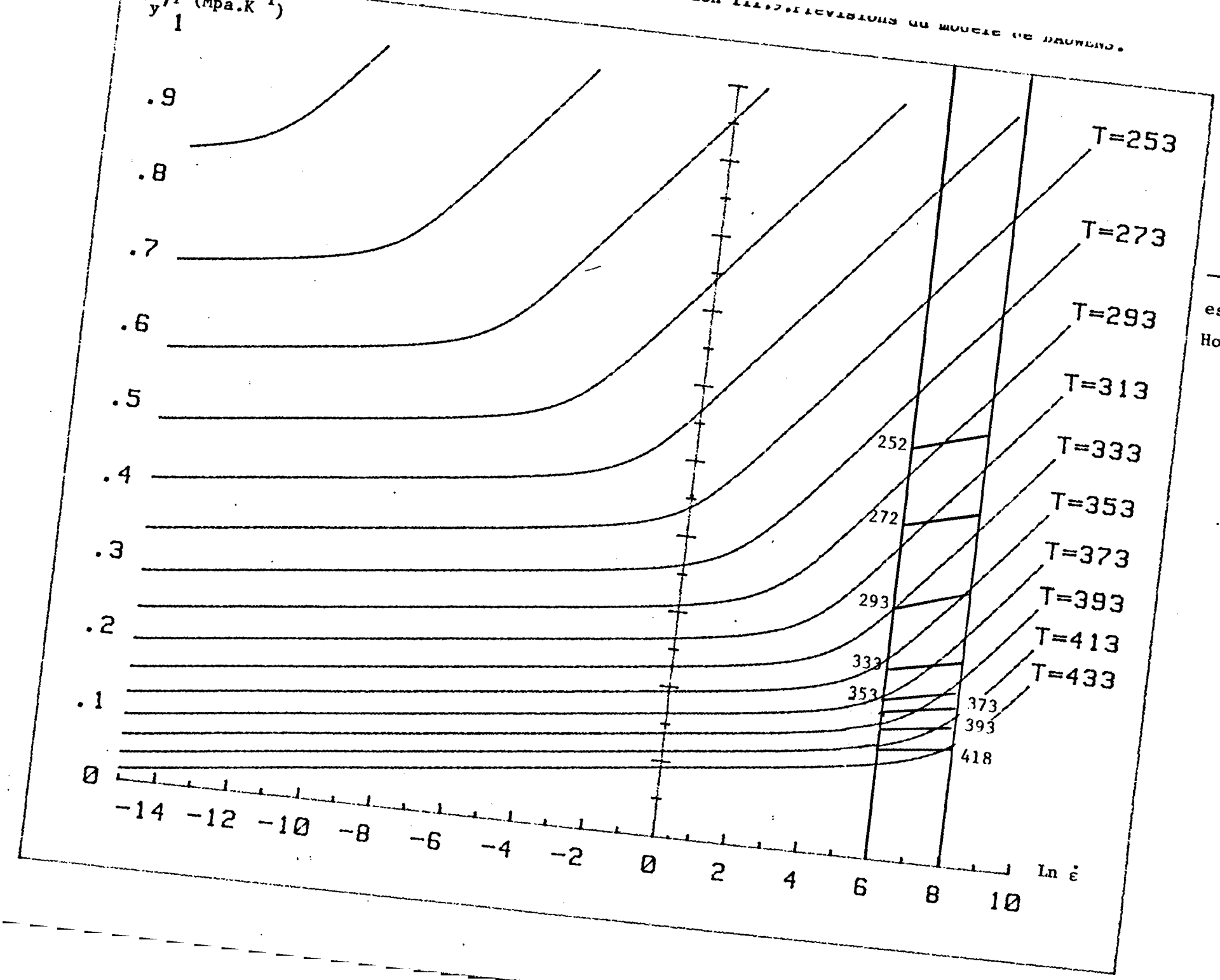
$A_{C\alpha} = 5,7 \times 10^{-3}$ MPa.K^{-1} — $A_{C\beta} = 55,7 \times 10^{-3}$ MPa.K^{-1}

$C_\alpha = 2,40 \times 10^{-31}$ sec — $C_\beta = 2,76 \times 10^{-9}$ sec

$Q_\alpha = 315,60$ kJ.mole^{-1} — $Q_\beta = 40$ kJ.mole^{-1}

Celle-ci est illustrée par la figure IV.34, où nous avons également porté nos valeurs expérimentales d'essais aux grandes vitesses de déformation.

On constate que les prévisions du modèle établi à partir de résultats d'essais à basses températures et faibles vitesses de déformation, divergent notablement avec les résultats expérimentaux obtenus aux grandes vitesses de déformation.



——— : Résultats d
essais aux barres
Hopkinson.

Les valeurs de contraintes, à la limite élastique diffèrent d'un facteur 1,5 à 2 selon la température et la vitesse de déformation considérées, avec celles déterminées expérimentalement par nos essais. De plus, ce modèle prévoit des variations de contrainte en fonction de la vitesse de déformation (Log $\dot{\varepsilon}$) devant être linéaires et de pentes constantes pour les températures inférieures à 333K. Au-delà et jusqu'à 433K l'évolution des courbes s'écarte de la linéarité en raison de la forme de la fonction exprimée par l'équation (IV.8) et des constantes expérimentales utilisées.

Nos résultats conduisent à des variations linéaires comme en témoignent la figure IV.32 et les valeurs des coefficients de corrélation du tableau IV.5, mais les pentes diffèrent selon la température d'essais et augmentent quand celle-ci diminue. Etant donnée que la plage de vitesses de déformation couvre à peine une décade, on pourrait considérer que nous examinons la partie de la fonction correspondant à la zone transitoire entre les deux mécanismes de déformation (zone correspondant au "coude" de la figure IV.34). Mais compte tenu de la large plage de températures explorée (- 21°C à + 148°C), les variations de pente devraient être d'un facteur 10 comme le prévoit le modèle, alors que le tableau IV.5 indique que la pente à - 21°C n'est que de 2,5 fois plus forte qu'à 148°C. Cette hypothèse est donc peu vraisemblable.

La figure IV.33 révèle l'existence de transitions du matériau, exprimées en termes de vitesses critiques, situées dans une gamme de vitesses intermédiaires ($1s^{-1} < \dot{\varepsilon} < 100s^{-1}$) non explorée par notre étude. Celles-ci sont déterminées par extrapolation des droites, de chaque domaine de vitesses, permettant ainsi d'examiner leur évolution avec la température d'essais, comme l'illustre la figure IV.34 bis. Dans la plage de températures - 21°C à 80°C, la vitesse de déformation critique obéit à l'équation III.10 prévue pour la théorie D'EYRING - BAUWENS.

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{1}{2C_\beta} \exp \frac{Q_\beta}{RT}$$

La valeur d'énergie d'activation Q_β déterminée dans cette plage de température, est de 67 kJ/mole, valeur bien supérieure à celle déterminée par BAUWENS [34], mais néanmoins du même ordre de grandeur que les valeurs d'énergie d'activation de la relaxation secondaire β livrées dans la littérature (voir Chapitre III).

D'autre part, si l'on tient compte du résultat de BAUWENS [34] ; la transition du matériau étant exprimée de manière équivalente en terme de température critique T_c ($\dot{\varepsilon} = 4{,}16\ 10^{-3}\ s^{-1}$, $T_c = T_\beta = -80°C$), on peut dès lors envisager que les paramètres liés à l'activation du mécanisme β évoluent avec la température.

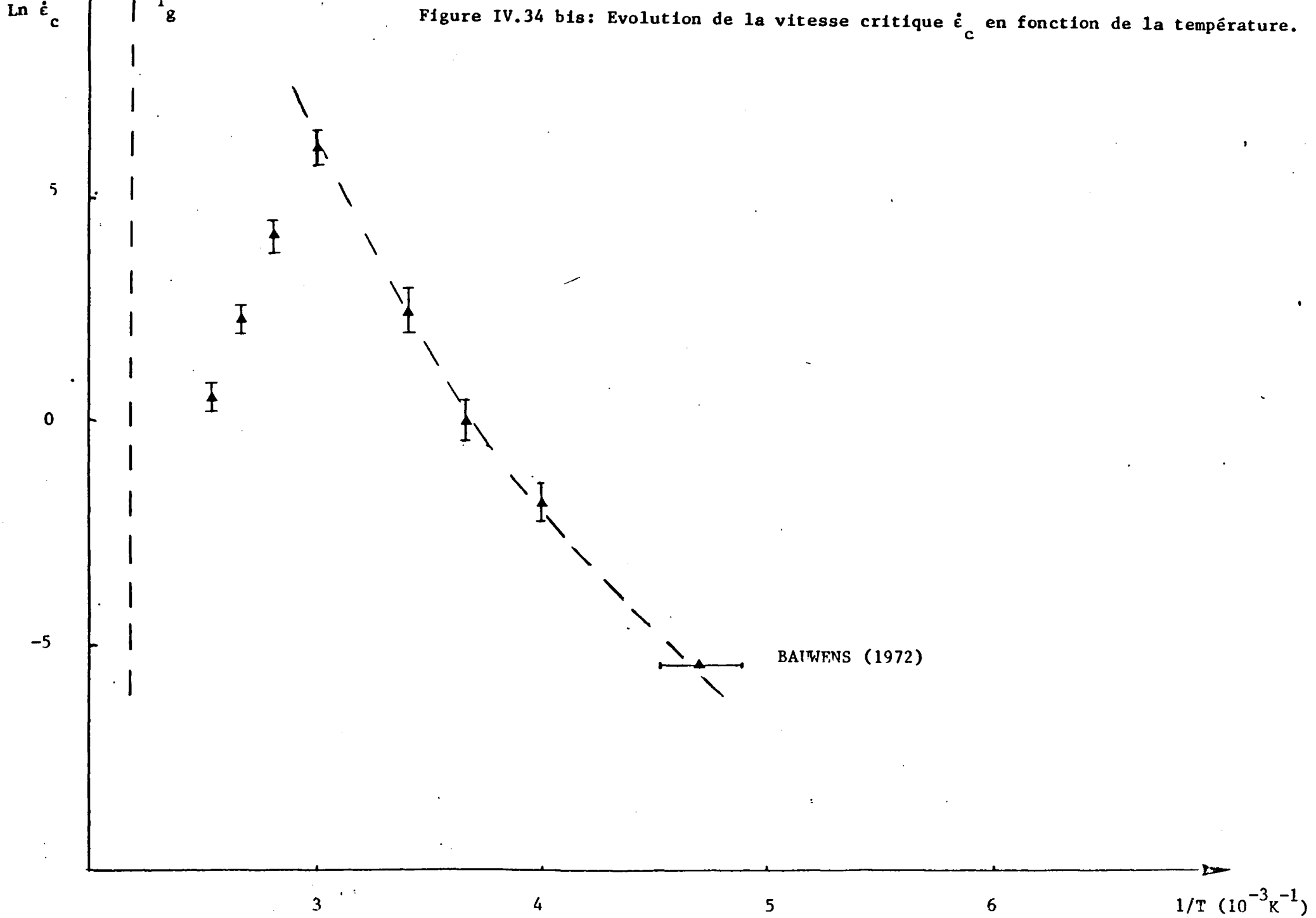


Figure IV.34 bis: Evolution de la vitesse critique $\dot{\epsilon}_c$ en fonction de la température.

D'autre part, l'évolution de la vitesse critique, au-delà de 60°C n'est plus décrite par l'équation précédente et semble indiquer que le mécanisme de déformation à considérer diffère très nettement d'un processus de mode β.

Ainsi, l'évolution de la limite élastique du polycarbonate, à 145°C, est décrite dans les deux domaines de vitesses de déformation par la même équation d'Eyring faisant intervenir l'activation d'un mécanisme de mode α. Pour les température de 80°C, 100°C et 120°C, les résultats expérimentaux sont en discordance complète avec les prévisions théoriques faisant intervenir les relaxations conjuguées des modes α et β (figures IV.33 bis et IV.34). Une équation, ne faisant intervenir qu'un seul mécanisme de déformation ne peut donc décrire le comportement du matériau dans chaque gamme de vitesses de déformation. Ceci suppose alors l'existence d'un mécanisme intermédiaire entre ceux décrits précédemment (α, α+β), et dont la nature reste à définir.

Le désaccord entre la prévision du modèle de BAUWENS et nos résultats expérimentaux n'exclut cependant pas l'hypothèse d'un mécanisme de déformation aux grandes vitesses lié à la relaxation secondaire du matériau.

Par contre, nos investigations expérimentales tendent à montrer que les paramètres de l'équation d'Eyring liés à ce mécanisme ne sont pas constants dans la plage de vitesses de déformation et de température explorée

Dans cette gamme de vitesses de déformation, l'analyse de la déformation du polycarbonate en tant que processus thermiquement activé nécessite alors la détermination des paramètres de cette activation, respectivement le volume et l'énergie libre par le biais d'une autre analyse.

IV.4.2 - Modèle d'ESCAIG

L'analyse thermodynamique et cinétique de la plasticité des polymères amorphes vitreux développée par ESCAIG et LEFEBVRE [14, 15, 28] a été présentée au paragraphe 3.3 du chapitre III.

Nous rappelons simplement quelques résultats.

IV.4.2.1 - Détermination des paramètres d'activation

Le volume d'activation apparent V_0 est défini par :

$$V_0 = kT \left(\frac{\partial \, Ln\dot{\varepsilon}}{\partial \sigma} \right)_{T,Str} \qquad (IV.9)$$

Il représente la sensibilité de la contrainte à la limite élastique à la vitesse de déformation. Il est déterminé expérimentalement à partir des pentes des droites de la figure IV.32.

Afin de s'assurer que l'on mesure bien un vrai volume d'activation, (c'est-à-dire $V_0 = V_a$), il suffit de comparer les valeurs de l'énergie libre ΔG_a obtenues par mesure de l'enthalpie et par intégration du volume apparent.

La première détermination est effectuée à partir de l'expression de l'énergie libre ΔG_{a1}:

$$\Delta G_{a1} = \left(\Delta H_0 + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma V_0 \right) \left(1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \right)^{-1} \qquad (IV.10)$$

avec

$$\Delta H_0 = -TV_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\dot{\varepsilon},Str} \qquad (IV.11)$$

ΔH_0 est l'enthalpie apparente d'activation et mesure la sensibilité de la contrainte à la température à vitesse de déformation constante. On notera que ΔH_0 et V_0 font intervenir un terme de structure (Str) étant donné que les termes $\frac{\partial \ln\dot{\varepsilon}}{\partial \sigma}$ et $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ doivent être mesurées sur un même échantillon dans le même état de déformation. Le problème est résolu en prenant pour σ la valeur de la contrainte à la limite élastique σ_y.

ΔH_0 est déterminé à partir de la figure IV.35 qui représente pour la vitesse de $2000s^{-1}$ la variation de la contrainte à la limite élastique avec la température.

Dans l'expression de ΔGa_1, le terme $\frac{d\mu}{dT}$ représente la variation du module de cisaillement avec la température.

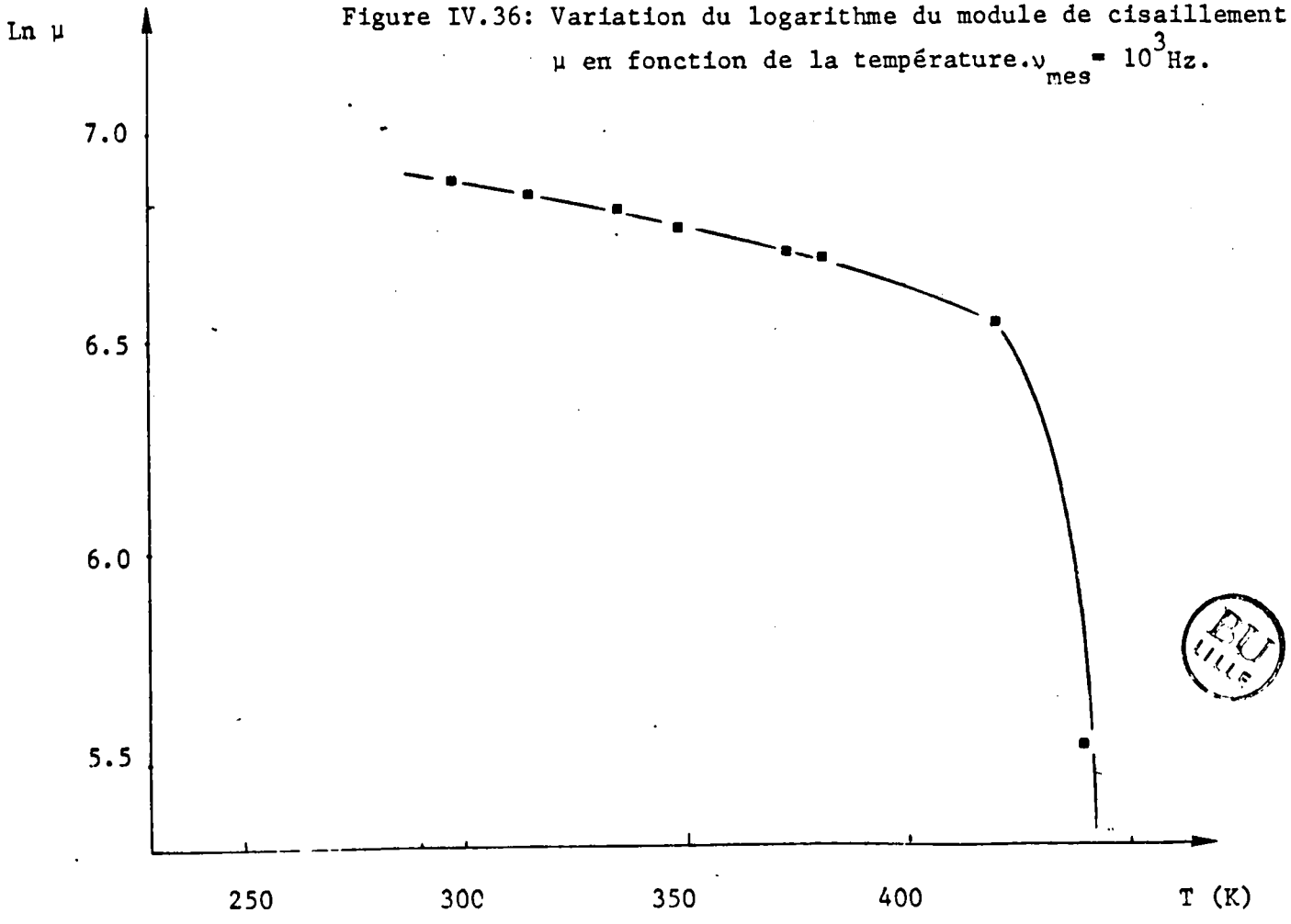


Figure IV.36: Variation du logarithme du module de cisaillement μ en fonction de la température. $\nu_{mes} = 10^3$ Hz.

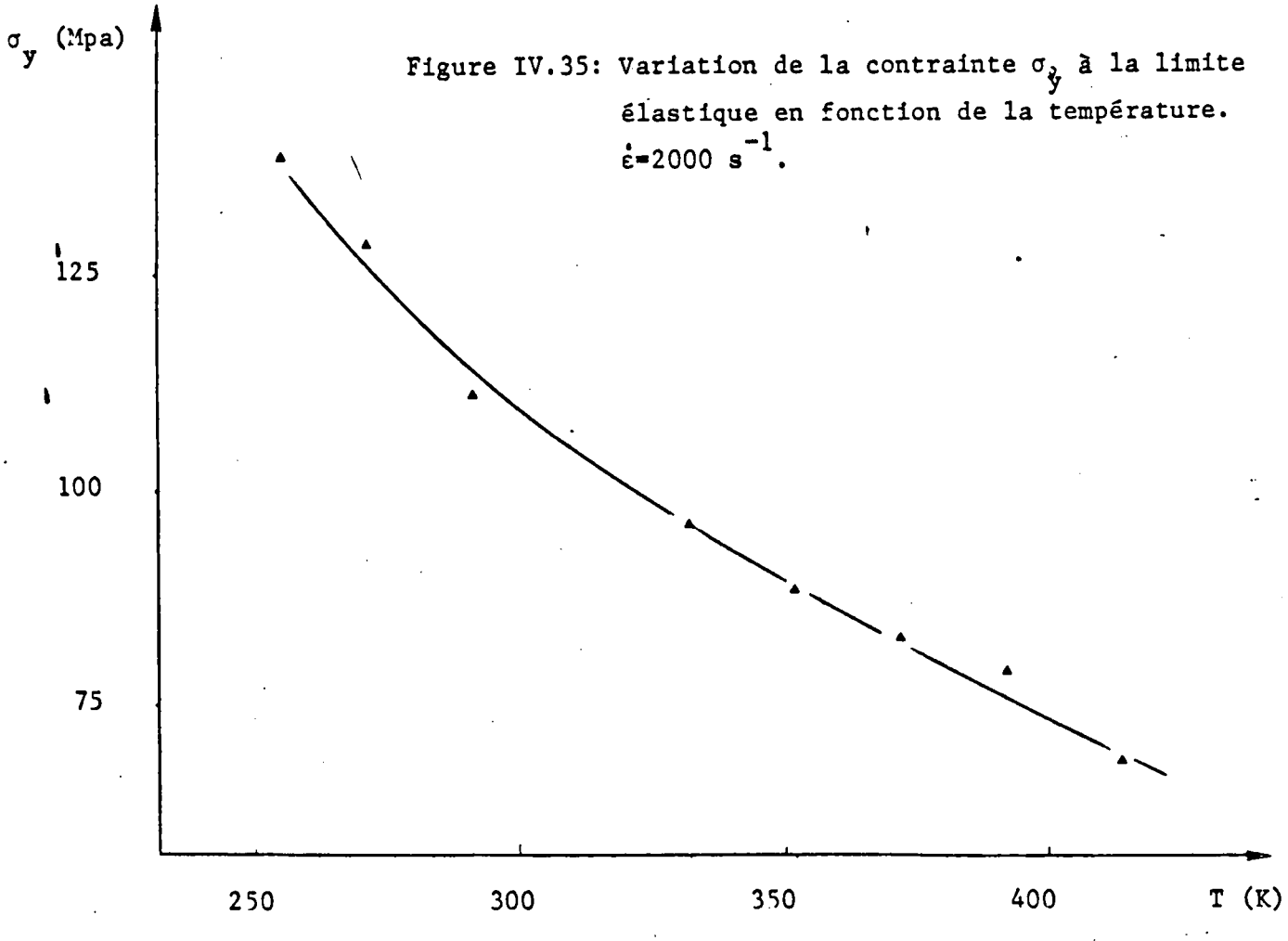


Figure IV.35: Variation de la contrainte σ_y à la limite élastique en fonction de la température. $\dot{\varepsilon}=2000\ s^{-1}$.

L'autre détermination de l'énergie libre ΔG_{a2} par intégration du volume apparent est obtenue par :

$$\Delta G_{a2} = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau_m} V_a(\tau) d\tau \qquad \text{(IV.12)}$$

où $\tau_m = \sigma_m$, contrainte d'écoulement à la température de zéro kelvin.

Nous levons la difficulté liée à une extrapolation imprécise de τ_y au zéro absolu en faisant coïncider le point qui correspond à la plus basse température accessible (T = 252K) avec la courbe ΔGa_1 (T) obtenue par la méthode précédente.

Dans ce cas l'expression de ΔGa_2 peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta Ga_2 = A + B \text{ avec } A(T) = \frac{\mu(t)}{\mu(0)} \int_{\tau(252)}^{\tau_m} V_a(\tau) d\tau$$

et

$$B(T) = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau(252)} V_a(\tau) d\tau$$

avec

$$\Delta Ga_1 \text{ (252K)} = A(252K)$$

soit

$$\Delta Ga_1 \text{ (252K)} \times \frac{\mu(T)}{\mu(252)} = A(T)$$

La détermination de ΔGa_1 (252K) permet donc le calcul de A(T) soit de ΔGa_2 (T) ; B(T) est obtenu par intégration graphique de la courbe $V_0(\tau)$ en fonction de la variable réduite $\tau = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma$

Les deux déterminations de l'énergie libre d'activation nécessitent la connaissance de la variation du module de cisaillement μ en fonction de la température. Celle-ci est déterminée par la mesure du module d'Young E de 20°C à 190°C en utilisant un viscoélastique METRAVIB à la fréquence de 1 kHz.

La théorie de l'élasticité linéaire dans le cas d'un corps isotrope relie le module de cisaillement $\mu(T)$ au module d'Young E et au coefficient de poisson υ par la relation :

$$\mu(T) = \frac{E(T)}{2(1+\upsilon)}$$

La pente de la courbe Ln (μ) = f(T) représentée sur la figure IV.36 caractérise la quantité $\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT}$ pour le calcul de $\Delta Ga_1(T)$.

De même pour la détermination de l'énergie libre ΔGa_2 par la méthode d'intégration du volume d'activation, nous avons extrapolé le module de cisaillement aux températures de 252K, 272K, et 0K.

IV.4.2.2 - Résultats

La variation du volume d'activation apparent en fonction de la température V_0, est représentée par la figure IV.37.

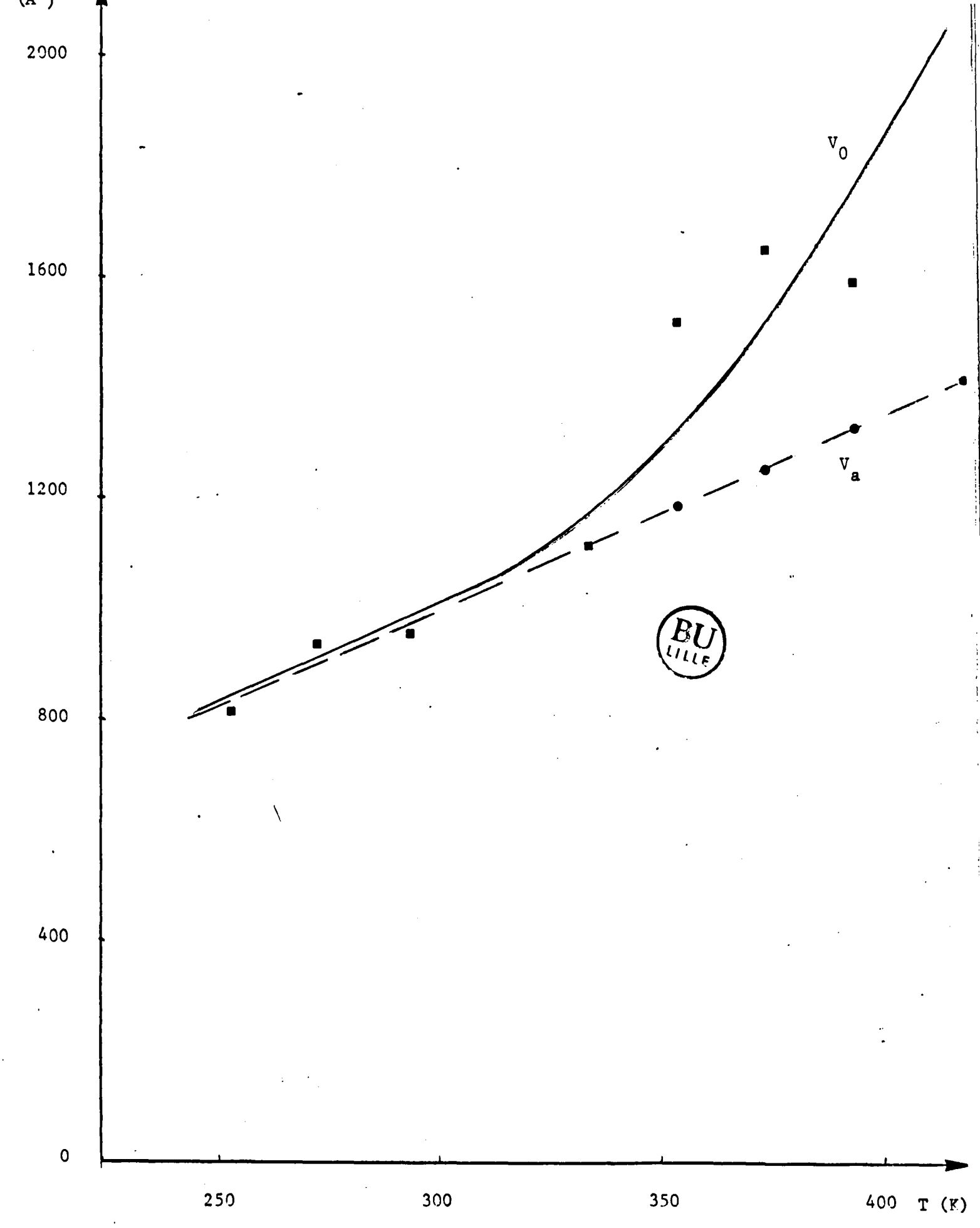
La comparaison entre les deux déterminations de l'énergie d'activation est représentée sur la figure IV.38.

En deçà d'une température critique T_c, de l'ordre de 333-353K, l'accord entre les deux démarches est satisfaisant. Il montre que le volume V_0 mesuré est un volume d'activation vrai, c'est-à-dire qu'il représente la dérivée partielle de l'énergie libre par rapport à la contrainte. D'autre part les résultats obtenus s'alignent sur une droite passant pas l'origine, d'équation $\Delta Ga = \alpha kT$. La variation de la vitesse de déformation avec la température T et la contrainte σ peut être représentée par une équation d'Eyring faisant intervenir un seul mécanisme de déformation thermiquement activé :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o \exp - \frac{\Delta G_a(\sigma,T)}{kT} \qquad \text{(IV.13)}$$

La dépendance en contrainte de la vitesse de déformation est alors essentiellement exponentielle.

Au delà de T_c, les deux déterminations de l'énergie libre ne conduisent plus aux mêmes résultats. Ce qui signifie que le terme préexponentiel ε_0 varie avec la contrainte de façon non négligeable. En d'autres termes, la dépendance en contrainte de la vitesse de déformation n'est plus plus essentiellement exponentielle. La question se pose alors de pouvoir découpler dans le volume d'activation apparent V_0, la contribution du paramètre d'activation vrai V_a de celle du terme préexponentiel.



BU LILLE

Figure IV.37: Variation du volume d'activation apparent V_0 en fonction de la température.

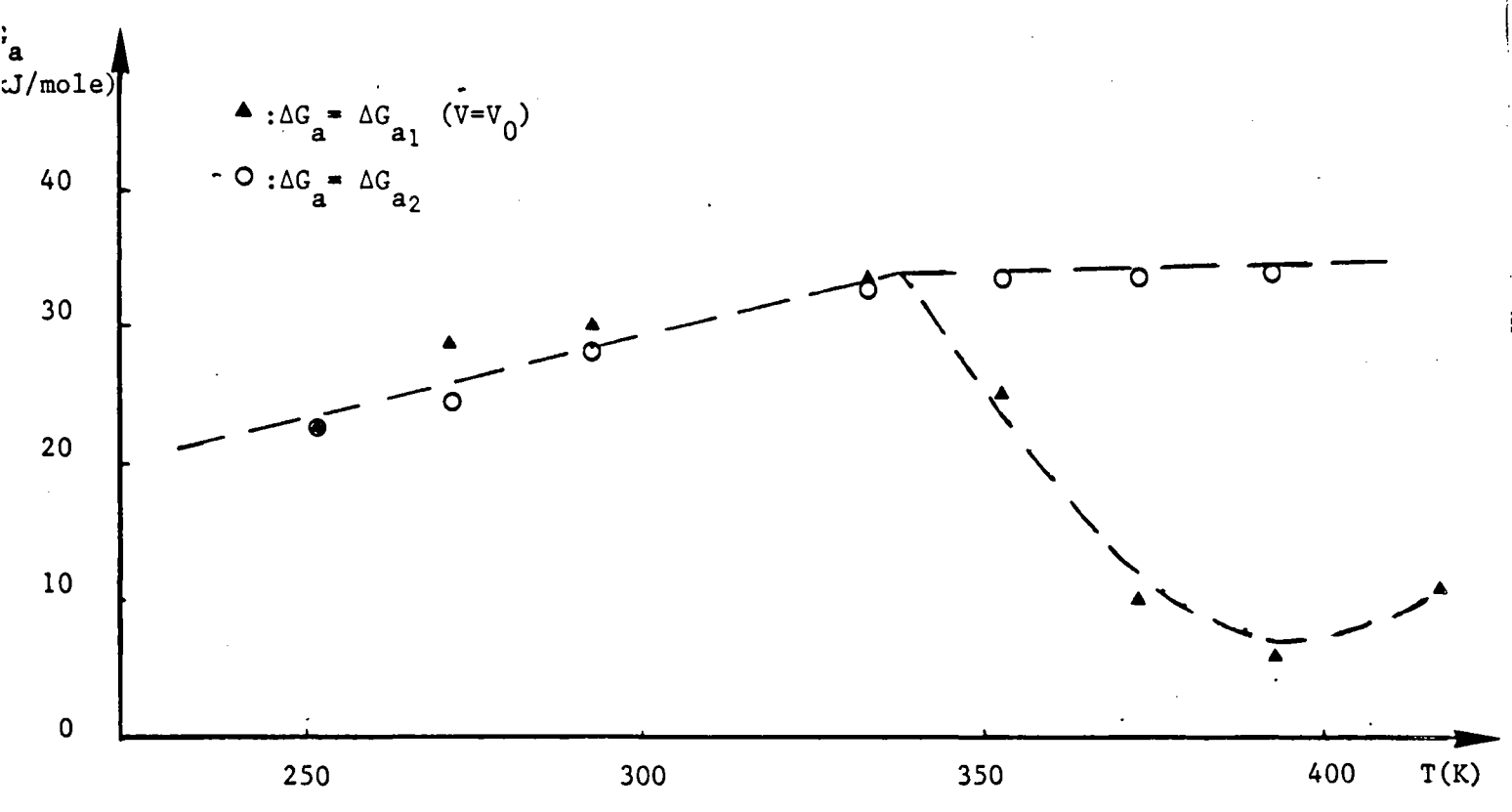


Figure IV.38: Variation de l'énergie libre d'activation en fonction de la température.
$\dot{\varepsilon}$= 2000 s^{-1}.

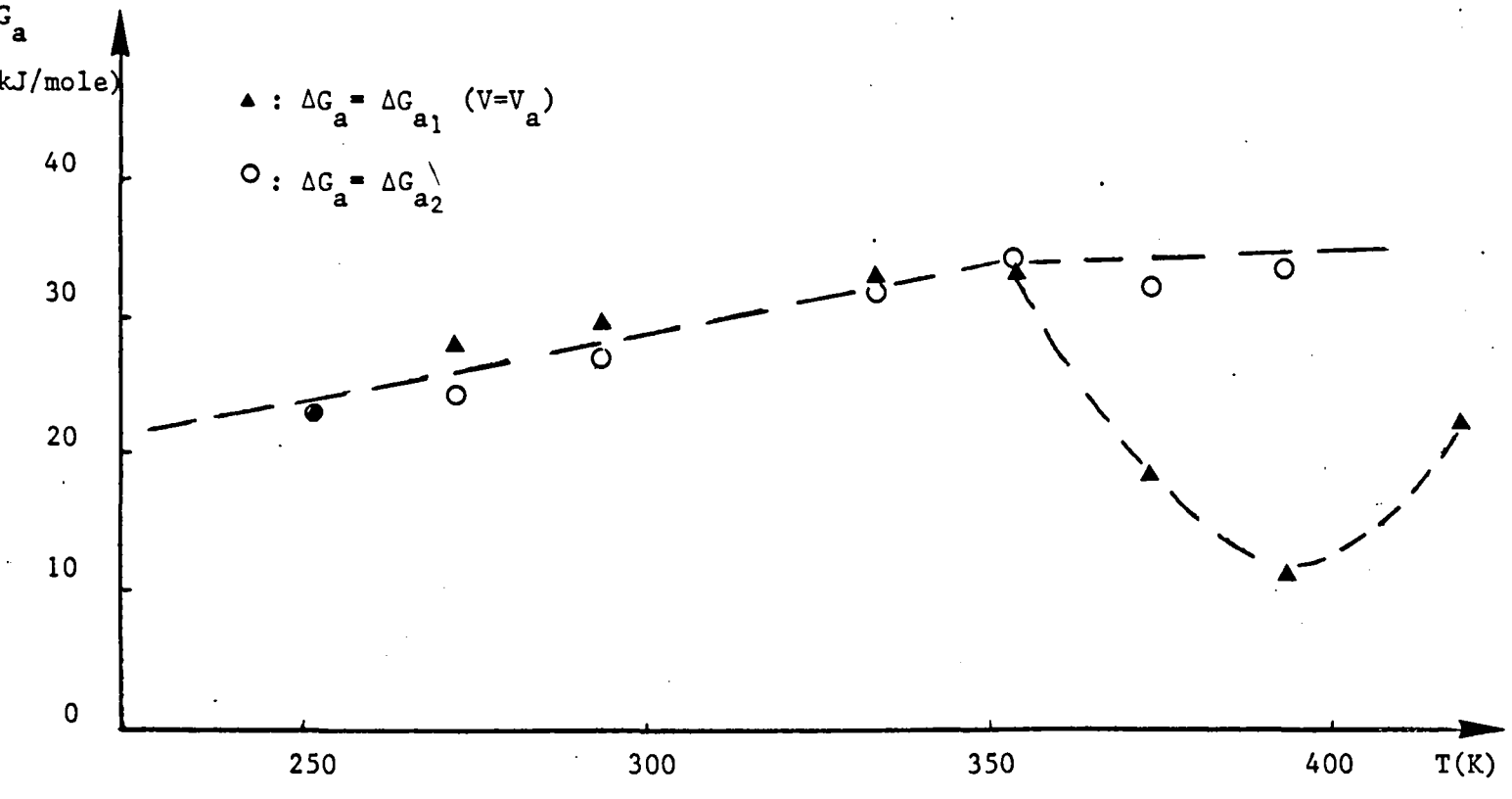


Figure IV.39: Variation de l'énergie libre d'activation en fonction de la température.
$\dot{\varepsilon}$= 2000 s^{-1}.

Par simplification, nous avons choisi d'évaluer V_a au delà de T_C selon la méthode développée par LEFEBVRE [15], par extrapolation linéaire de la variation $V_a(T)$ en dessous de T_c (tracé en pointillé sur la figure IV.37). Disposant ainsi de valeurs de V_a dans tout le domaine de température, la détermination de l'énergie libre peut ainsi être reconsidérée en introduisant dans l'équation IV.10 les valeurs Va(T) et non plus V_o. On obtient la figure IV.39 qui indique encore deux comportements distincts :

(i) En deçà d'une température critique T_c = 353±10K, l'énergie d'action est représentée par une équation d'Arrhénius représentant l'activation d'un seul mécanisme de déformation :

$$\Delta Ga = 11,6\ kT$$

Il est possible de rendre compte de la cinétique de déformation par une équation de la forme :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o \exp - \frac{\Delta G_a(\sigma,T)}{kt}$$

Ce mode apparaît similaire à celui de la plasticité par activation thermique du glissement dans les solides cristallins. ESCAIG montre que le volume d'activation correspond alors au volume critique V_c qui est le siège de mouvements corrélés d'unités structurales lors de l'événement élémentaire. Si l'on se réfère aux bandes de cisaillement situées à 45° de l'axe de compression, le volume d'activation de cisaillement caractéristique du phénomène vaut deux fois le volume mesuré en compression. V_c est donc de l'ordre de 2100Å^3 et le volume d'un monomère étant de 352Å^3, V_c rend compte du caractère local des processus d'activation, environ 6 éléments monomères.

Le terme préexponentiel $\dot{\varepsilon}_0$ s'exprime en fonction des paramètres cinétiques [15] :

$$\dot{\varepsilon}_0 = \rho \cdot \Omega \cdot \Delta e_o \cdot \upsilon_N = \dot{\varepsilon}_p \exp \alpha \qquad (IV.14)$$

où Ω est le volume du germe de plasticité totalement développé ($\Omega \gg V_C$), ρ est la densité de sites actifs, Δe_o est le cisaillement élémentaire (de l'ordre de l'unité), υ_N est la fréquence d'attaque des vibrations corrélées dans le germe ($\upsilon_N \simeq 10^{12} s^{-1}$).

$\dot{\varepsilon}_p$ est la vitesse de déformation macroscopique égale ici à $2000s^{-1}$. Nous pouvons alors calculer la densité de germes de cisaillement en prenant pour valeur minimale de Ω la valeur de V_c.

Avec une valeur de α égale à 11,6 nous avons :

$$\rho\Omega \simeq 10^{-4} \text{ soit } \rho \lesssim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Dans les solides cristallins la densité de défauts est généralement exprimée en longueur de dislocations par unité de volume ρ_F. La longueur ρ_F équivalente au réseau de boucles de densité ρ_B est $\rho_F \simeq \rho_B^{2/3}$.

La valeur précédente correspond à une longeur de dislocations $\rho_F \lesssim 4 \times 10^{10}$ cm^{-2}, qui est typique de la limite élastique de cristaux covalents où la résistance au glissement est constituée par les liaisons atomiques dans le réseau cristallin lui-même.

Ce mode de déformation à $T \lesssim 353K$, apparaît donc en tous points similaire à la plasticité par activation thermique du glissement dans les solides cristallins.

ii) Au delà de T_c, la description du matériau doit faire intervenir un mécanisme de déformation différent.

Le problème qui se pose tout d'abord est de savoir comment évolue l'énergie d'activation. La figure IV.39 montre en effet que la détermination de l'énergie d'activation par le biais de l'équation IV.12 (intégration du volume apparent) nous donne une énergie d'activation constante alors que l'équation IV.10 (mesure de l'enthalpie) conduit à une évolution de l'énergie d'activation différente.En réalité ce résultat pose un problème de méthode. En effet la détermination de l'énergie d'activation par le biais de l'équation IV.10 fait intervenir la variation relative du module de cisaillement avec la température $\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT}$. La cohérence des résultats de l'analyse nécessite de déterminer ce terme à une fréquence de mesure ν_{mes} aussi proche que possible de la fréquence caractéristique des processus élémentaires ν_{def}. Malheureusement ν_{def} ne peut être connu à priori car elle dépend du nombre de défauts qui lui non plus en général n'est pas connu.

Les résultats de l'analyse cinétique de l'écoulement plastique [15] indiquent que ν_{def} est liée à la fréquence ν_N par l'équation :

$$\nu_{def} = \nu_N \exp -\alpha \quad (\gamma_N = 10^{12} s^{-1}) \qquad \text{(IV.15)}$$

Dans notre cas, la valeur de α est égale à 11,6 ce qui donne $\nu_{def} = 10^7 Hz = 10$ GHz.

La cohérence des résultats nous imposeraient donc de redéterminer l'énergie libre d'activation par le biais de l'équation IV.10 en y introduisant la valeur de $\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT}$ déterminée à 10GHZ.

Nous sommes ici confrontés au manque de données expérimentales car il faudrait disposer de mesures de modules dynamiques dans ce domaine de fréquence. La littérature indique que ce type d'informations est obtenu par des méthodes de résonnance longitudinale et ultrasonique mais nos recherches bibliographiques dans cette direction n'ont pas abouti.

Néanmoins on peut raisonnablement penser que l'utilisation de valeurs de $\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT}$ obtenues à la fréquence de 10 GHz aura pour effet d'accroître les valeurs de l'énergie d'activation pour aboutir à une évolution similaire à celle déterminée par la méthode d'intégration du volume apparent. Ce fait s'appuie sur les résultats de LEFEBVRE obtenus sur le PMMA et le polystyrène.

Il faut d'ailleurs souligner que la démarche de LEFEBVRE propose pour la première fois une formulation cohérente de la fréquence caractéristique des processus élémentaires lors d'un essai à une vitesse de déformation donnée.

Nous appuyant donc sur les résultats d'énergie d'activation obtenues par intégration du volume apparent, on peut considérer qu'au delà de la température critique $T_c = 353 \pm 10K$, l'énergie libre d'activation est sensiblement constante et vaut :

$$\Delta G_a = \Delta G_M = 34 \pm 3,4 \text{ kJ/mole}$$

La description du comportement du polycarbonate au delà de T_c fait alors intervenir une équation différente. La dépendance en contrainte dans le terme préexponentiel est introduite sous la forme d'une loi puissance comme :

$$\dot{\varepsilon}_p = A(\sigma - \sigma_i)^n \exp - \frac{\Delta G_M}{kt} \qquad \text{(IV.16)}$$

Une telle formulation est habituellement rencontrée en plasticité cristalline lorsque la déformation est contrôlée par des phénomènes de diffusion. Le problème se pose alors de relier les valeurs constantes de l'énergie d'activation ΔG_M à des caractéristiques intrinsèques du matériau. D'autre part, la formulation du terme préexponentiel fait intervenir la notion de contrainte interne σ_i, qui en première approximation représente la dépendance structurale des paramètres d'activation et pose le problème de sa détermination.

Un autre problème à résoudre est celui de la corrélation de T_c avec une température caractéristique du polymère. La variation de T_c avec la vitesse de déformation peut être déduite des équations IV.13 et IV.16, ce qui donne :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o \exp - \frac{\Delta GM}{kT_c} \qquad \text{(IV.17)}$$

La prédiction de la valeur de T_c pour une $\dot{\varepsilon}_p$ donnée s'en déduit sous réserve de faire l'hypothèse d'une $\dot{\varepsilon}_o$ constante.

La variation de T_c avec la vitesse de déformation peut-être mise en évidence expérimentalement comme l'illustre la figure IV.40.

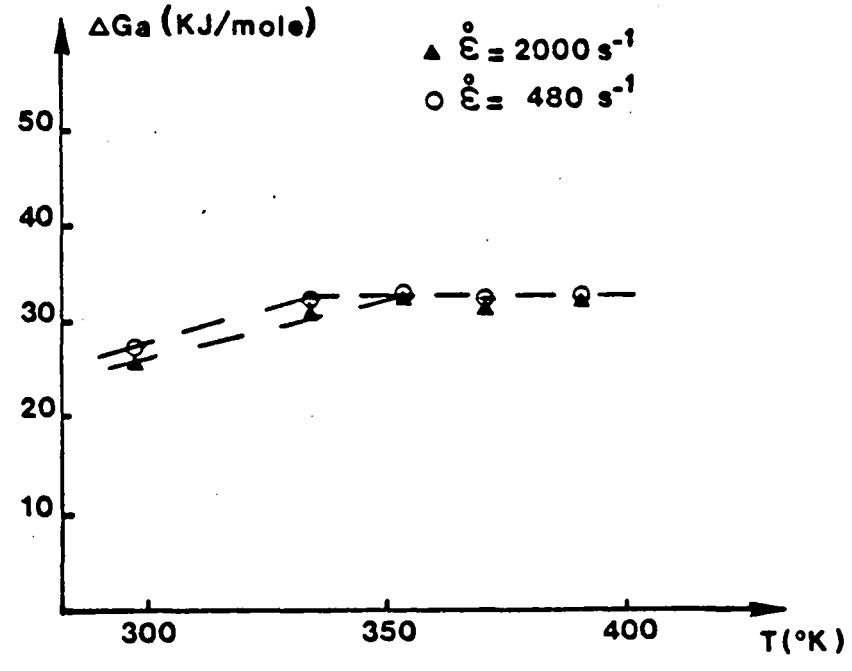


Figure IV.40 :

Cette figure représente la variation de l'énergie libre d'activation pour les vitesses de $2000s^{-1}$ et $480s^{-1}$. Pour cette dernière vitesse, l'analyse du comportement du matériau conduit aux même conclusions que celles tirées à partir des résultats obtenus à la vitesse de déformation de $2000s^{-1}$.

On remarque sur cette figure que la température de transition entre les deux modes est déplacée vers les basses températures lorsque la vitesse décroit et que d'autre part l'énergie d'activation ΔG_M du mode de "haute température" ($T > T_C$) est identique pour les deux vitesses.

Les résultats à $480s^{-1}$ conduisent à :

$\Delta G_a = 13\ kT \quad T < T_C$

$\Delta G_a = \Delta G_M = 35,4 \pm 3,54\ kJ/mole \quad (T > T_c)$

$T_c = 333 \pm 10\ K$

En conclusion, l'analyse thermodynamique et cinétique des polymères vitreux différencie deux comportements du polycarbonate testés en compression aux grandes vitesses de déformation :

- Un mécanisme thermiquement activé unique, phénoménologiquement analogue au glissement des dislocations dans les solides cristallins, rend compte des résultats de basse température ($T < T_C$) avec une cinétique de la forme :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o \exp - \frac{\Delta G_a(\sigma,T)}{kT}$$

- A plus haute température, on note la transition de ce mécanisme vers un comportement à caractère diffusionnel, cette dénomination étant retenue en raison de la constance de l'énergie d'activation typique d'un processus contrôlé par des phénomènes de migration moléculaire. Il est nécessaire d'introduire une dépendance en contrainte dans le terme préexponentiel soit l'expression :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o (\sigma - \sigma_c)^n \exp - \frac{\Delta G_M}{kT}$$

Le comportement du polycarbonate est en tout point analogue aux comportements des PMMA et PEMA et PS testés à basses vitesses de déformation et basses températures (région du T_β). Le comportement des méthacrylates (PMMA et PEMA) a d'ailleurs permis de mettre en évidence la corrélation de la température T_c de transition entre les deux modes avec l'activation de la relaxation secondaire β.

La valeur de l'énergie d'activation du mode diffusionnel (ΔG_M = 35 kJ/mole) est similaire aux valeurs d'énergie d'activation de la relaxation secondaire β rapportées dans la littérature ce qui indique que le mode de déformation à T > T_c doit faire intervenir l'activation de mouvements moléculaires locaux typiques de la relaxation β.

IV.4.3 - Discussion

Les résultats expérimentaux obtenus sur le polycarbonate, dans une large gamme de températures et de vitesses de déformation, ont montré que la compréhension des modifications de comportement du matériau nécessite de déterminer les mécanismes moléculaires mis en jeu.

L'analyse de la déformation plastique du polycarbonate en tant que processus thermiquement activé nous a amené à confronter les résultats expérimentaux aux approches théoriques développées par BAUWENS et al d'une part, et par ESCAIG et al d'autre part, pour rendre compte de la sensibilité à la vitesse de déformation et à la température de la contrainte à la limite élastique.

Bien que différentes, ces analyses de la déformation des polymères vitreux apportent chacune des résultats originaux et intéressant. L'approche de BAUWENS montre que la réponse du polycarbonate aux basses vitesses de déformation peut être modélisée par une relation d'Eyring faisant intervenir un seul mécanisme de déformation, corrélé à la transition principale du matériau. La description du comportement aux grandes vitesses de déformation nécessite de faire intervenir un second mécanisme lié à la transition secondaire β du polymère mais les résultats expérimentaux obtenus montrent que les paramètres du modèle couplés à ce second mécanisme ne sont pas constants dans toute la plage de vitesses et de température explorée.

En effet si pour des températures inférieures à 80°C, la formulation d'une transition définissant la frontière entre les mouvements de relaxation α et α + β parait qualitativement correspondre aux mécanismes moléculaires impliqués dans cette gamme de vitesses de sollicitation, ni les niveaux de contrainte développés dans le régime dynamique, ni la valeur de l'énergie d'activation déduite de l'évolution de la vitesse critique avec la température ne sont en accord avec les prévisions théoriques. D'autre part, à des températures supérieures à 80°C, les résultats expérimentaux mettent en évidence une transition progressive des modes de relaxation, dans le régime dynamique, vers un mode unique (à T ⩾ 145°) (relaxation principale α) couvrant toute la plage de vitesses de sollicitation explorée.

L'analyse d'ESCAIG confirme une telle prévision et différencie deux modes de déformation du polycarbonate aux grandes vitesses de déformation en fonction de la température. En deçà d'une température critique T_c, la déformation plastique du polymère est gouvernée par un mécanisme unique thermiquement activé analogue au glissement des dislocations dans les solides cristallins. Au delà de T_c , la constance de l'énergie d'activation est caractéristique de la déformation contrôlée par des mécanismes diffusionnels liés à l'activation de la relaxation secondaire β.

Chaque modèle révèle l'existence de transitions du matériau exprimées soit en termes de vitesses critiques $\dot{\varepsilon}_c$, soit en termes de températures critiques T_c.

La figure IV.41 rassemble l'évolution de ces paramètres déterminés expérimentalement. Il est remarquable de constater que, jusqu'à la température de 80°C ceux-ci s'alignent sur la même courbe dont l'équation est analogue à l'équation IV.17 soit:

$$\dot{\varepsilon}_c = \dot{\varepsilon}_0 \exp - \frac{\Delta G_M}{kT_c} \qquad \text{(IV.18)}$$

Dans le modèle de BAUWENS, les vitesses de déformation critique $\dot{\varepsilon}_c$ sont liées à l'activation de la transition β et compte tenu de la figure IV.41, on peut conclure sans ambiguité que les températures de transition T_c déterminées pour le polycarbonate sont également liées à la transition secondaire du matériau.

Nous avons reporté sur la figure IV.41 la valeur ΔG_M déterminée précédemment pour les 2 vitesses de 480 s^{-1} et 2000 s^{-1}, soit 35 kJ/mole. L'évolution des paramètres critiques diffère notablement de la droite de réfèrence. Cependant l'équation précédente reste valide si l'on tient compte de l'équation IV.16 qui montre que le terme préexponentiel $\dot{\varepsilon}_0$ reflète l'évolution de la microstructure et de ce fait ne peut plus être considéré comme constant dans toute la plage de température explorée.

Au-delà de 80°C, l'équation IV.18 ne reflète plus l'évolution des transitions de comportement du polycarbonate.

Si l'on se réfère aux résultats expérimentaux obtenus pour la plus basse vitesse de déformation dynamique ($480s^{-1}$) accessible par notre appareillage, on constate (figure IV.40) que l'analyse par l'approche d'ESCAIG montre que le mécanisme de déformation est de type "basse température" jusqu'à une température de 60°C. Au delà le mécanisme de déformation est de type diffusionnel (mode "haute température").

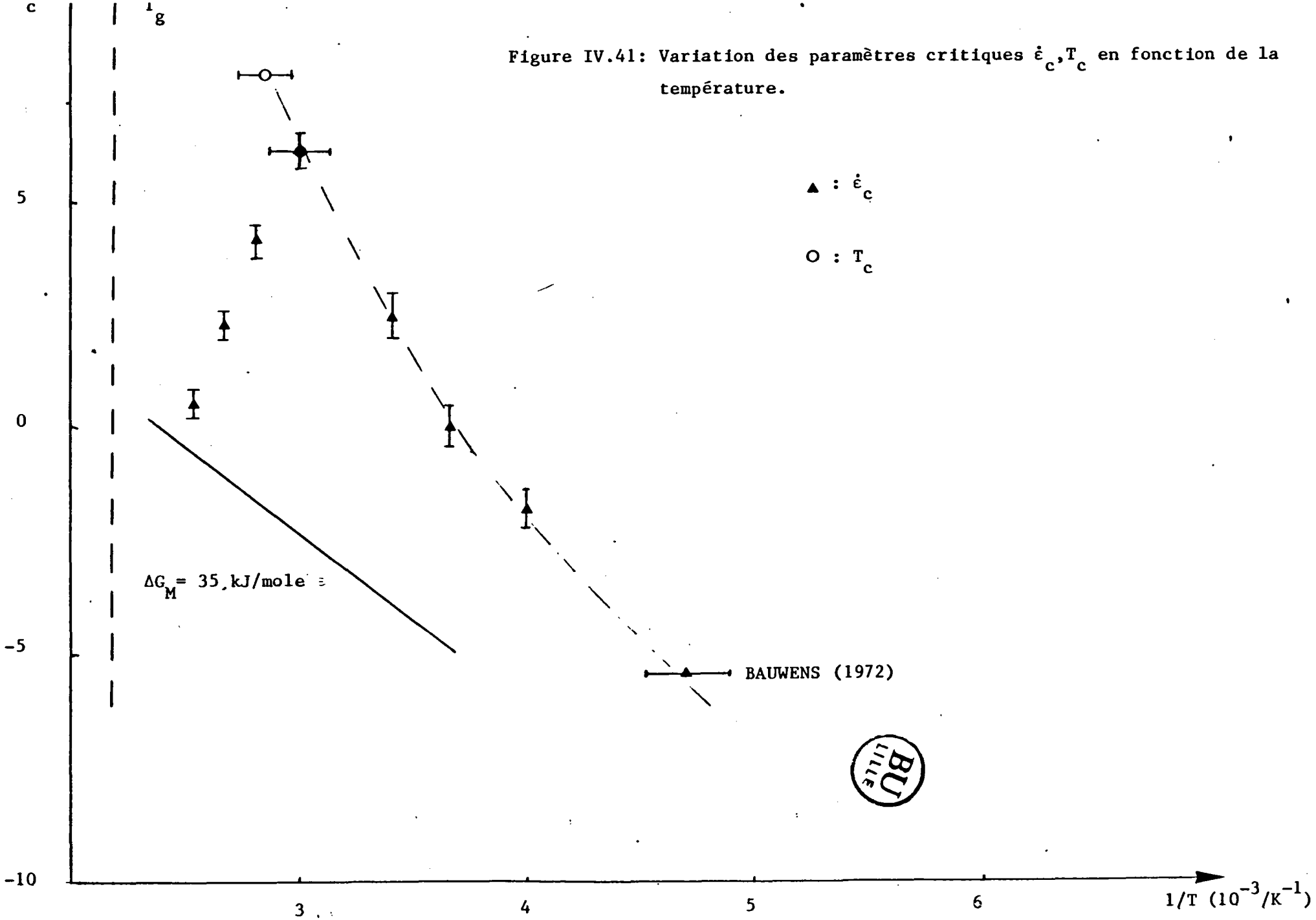


Figure IV.41: Variation des paramètres critiques $\dot{\varepsilon}_c$, T_c en fonction de la température.

BU LILLE

Il est remarquable de noter que ce point correspond, dans l'analyse des résultats par l'approche de BAUWENS, à la modification du mécanisme de déformation qui ne peut plus être décrit par une contribution de type α ou par l'additivité des contributions de type α et de type β.

On peut dès lors penser, sans vouloir faire l'amalgame entre les deux démarches, que la description du comportement du polycarbonate aux grandes vitesses de déformation entre 60°C et 145°C par le modèle de BAUWENS doit faire intervenir un mécanisme de déformation correspondant à une mobilité moléculaire qui résulte de l'interaction des mécanismes α et β suivant un autre schéma que celui de processus additifs.

D'autre part l'absence d'effet mécanique des traitements de recuit sur la réponse du polycarbonate testé aux grandes vitesses de déformation à température ambiante peut alors s'expliquer. Pour les viteses de déformation utilisées, le mécanisme de déformation du matériau correspond à un mécanisme de "basse température". Or les travaux de HAUSSY et al [62] et ceux de BULTEL [63] sur du PMMA recuit testé en compression à basses vitesses de déformation et basses températures ont montré que l'effet des traitements thermiques sur la réponse mécanique du polymère n'est sensible que dans le mode de haute température. Ce contraste dans les comportements souligne que les mécanismes de diffusion moléculaire par lesquels une certaine mobilité moléculaire modifie la plasticité, ne sont vraiment actifs qu'entre la température T_c, proche de T_β, et T_g. Il est remarquable que ce domaine coïncide avec celui où les phénomènes de vieillissement sont également observés de manière générale. Ceci suggère au moins des processus élémentaires communs aux deux phénomènes.

V - CONCLUSION

CONCLUSION

L'étude du comportement en compression du polycarbonate aux vitesses de déformation comprises entre 500 s^{-1} et 3500 s^{-1} montre la faisabilité de la technique des barres d'Hopkinson pour l'étude des matériaux polymériques dans une gamme de vitesses de sollicitation représentative de leurs conditions d'utilisation.

Nous montrons comment, en prenant, certaines précautions expérimentales des essais de chargement uniaxiaux de compression à vitesses de déformation constantes peuvent être réalisés dans la gamme des grandes vitesses de sollicitation.

L'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique du polymère est mis en évidence par la comparaison des courbes contraintes-déformation obtenues à vitesses de déformation dans des conditions d'essais quasi-statiques ($\dot{\varepsilon} < 1\ s^{-1}$) et d'essais aux grandes vitesses de déformation ($\dot{\varepsilon} > 100\ s^{-1}$). L'effet de la température dans une gamme comprise entre - 21°C et + 145°C est également examiné. L'ensemble des résultats expérimentaux montrent que la limite élastique σ_y est le paramètre mécanique macroscopique le plus sensible à la vitesse de déformation et à la température. La déformation des échantillons au-delà de la limite élastique s'accompagne d'une élévation de température importante. Les mesures effectuées indiquent le caractère adiabatique de la déformation.

L'effet des traitements thermiques de recuit à des températures inférieures à la température de transition vitreuse est analysé par deux voies expérimentales différentes. Tout d'abord, l'évolution de la structure du verre lors du recuit est mise en évidence par la technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC). Nous mesurons la relaxation enthalpique liée à la densification du matériau lors du recuit et nous montrons l'importance de la définition de l'état de référence du polymère qui suppose un effacement préalable de son passé thermomécanique avant toute mesure. Nous montrons que la quantité d'énergie relaxée croît avec le logarithme du temps de recuit et que le retour à l'équilibre thermodynamique du verre est très long même lorsque le traitement thermique est effectué à des températures proches de la transition vitreuse.

La réponse mécanique d'échantillons ayant subi des conditionnements de recuit identiques à ceux utilisés en DSC, est examinée à vitesse de déformation quasi-statique et aux grandes vitesses de déformation. L'augmentation de la contrainte à la limite élastique après recuit en compression quasi-statique est identique à celle mesurée par BAUWENS par rapport à des échantillons de référence n'ayant subi aucun rajeunissement préalable. Par contre ni la température de recuit, ni le temps de recuit ne modifient la réponse aux grandes vitesses de déformation. Seules les conditions de refroidissement du verre à partir de l'état fondu modifient la limite élastique du polymère.

La sensibilité de la limite élastique à la vitesse de déformation et à la température nous conduit en particulier à tenter de cerner la nature des mécanismes élémentaires de déformation mis en jeu suivant les mobilités moléculaires présentes dans les gammes de températures et de vitesses de déformation explorée Nous confrontons les données expérimentales à deux modèles moléculaires décrivant les processus élémentaires de déformation en termes de mécanismes de déformation thermiquement activés.

Le premier, issu des travaux de BAUWENS, montre que la déformation plastique du polycarbonate aux basses vitesses de déformation dans la plage de température explorée (- 21°C, 145°C) est gouvernée par les mouvements de grande amplitude de la chaîne macromoléculaire caractéristique de la relaxation α du polycarbonate. Aux grandes vitesses de déformation, l'activation de ces mécanismes (mode α) est subordonnée à la libération préalable des mouvements localisés de la structure, caractéristiques de la relaxation secondaire β du matériau (mode β). Jusqu'à une température de 80°C, ces processus interviennent de manière additive. A des températures supérieures à 80°C, les résultats expérimentaux mettent en évidence une transition progressive des modes de relaxation α et β vers un mode unique (mode α) à $T > 145°C$, couvrant toute la plage de vitesses de déformation explorée.

La transposition de l'analyse thermodynamique et cinétique de la plasticité des solides cristallins aux cas des polymères amorphes vitreux développée par ESCAIG permet de caractériser les mécanismes élémentaires par l'énergie libre d'activation ΔGa d'une part, et par l'extension spatiale du phénomène, le volume d'activation d'autre part. Nous montrons que cette analyse met également en évidence l'existence de 2 mécanismes de déformation du polycarbonate aux grandes vitesses de déformation. Jusqu'à une température de

l'ordre de 70°C, la déformation du polycarbonate est gouvernée par un mécanisme unique thermiquement active caractérisé par une énergie libre d'activation proportionnelle à la température. Ce mécanisme est analogue au glissement des dislocations dans les solides cristallins. Au-delà de 70°C, la constance de l'énergie d'activation caractérise un mécanisme de déformation de type diffusionnel par migration lacunaire.

Ces deux approches bien que divergentes dans leurs hypothèses mettent en évidence l'existence de transitions du matériau exprimées en termes de vitesse critique $\dot{\varepsilon}_c$ ou de température critique T_c liées à l'activation des mouvements moléculaires locaux typiques de la relaxation secondaire β.

Enfin dans les perspectives ouvertes par ce travail, il serait intéressant d'un point de vue fondamental de confronter les résultats de cette caractérisation mécanique à des informations obtenues au niveau de la macromolécule par la technique de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) comme cela fut fait de manière fructueuse par LEFEBVRE [15]. Cette technique d'analyse permettrait alors de mieux cerner les mécanismes élémentaires dans chaque mode de déformation à l'échelle macromoléculaire.

ANNEXES

ANNEXE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL DES BARRES D'HOPKINSON EN COMPRESSION

I.1 - Dispositif expérimental

Le montage expérimental dont le schéma de principe est illustré sur la figure I.1, est représenté sur la photo I.1.

Celui-ci est composé d'une partie mécanique comprenant :

. un banc support modulaire
. un éjecteur pneumatique
. un système de barres de mesures
. un dispositif d'amortissement

d'un ensemble de mesure et d'enregistrement :

. de la vitesse du projectile
. des signaux électriques issus des ponts de jauges des barres de mesure.

Un accent particulier a été mis sur la sécurité de manipulation de l'appareillage. Le tir ne peut en effet être déclenché que lorsque tous les capots de protection de l'appareillage sont vérouillés. Ces capots en polycarbonate ont été installés aux endroits présentant un risque pour le manipulateur (points de contact entre les barres, sortie de canon amortisseur). Leur vérouillage entraîne, par l'intermédiaire de contacteurs électromagnétiques, la fermeture du circuit électrique d'alimentation de la console de tir qui permet de démarrer les différentes phases du tir.

I.1.1 - Ejecteur pneumatique

I.1.1.1 - Description du lanceur

L'ensemble du lanceur pneumatique est représenté sur la photo I.2.

Le projectile est propulsé à l'aide d'un canon à gaz (AZOTE) comportant une réserve de gaz sous pression (1), des électrovannes à ouverture rapide (2) et un tube éjecteur de 1,60 m de long (3) la pression maximale admissible dans l'enceinte est de 20 bars. L'ouverture et la fermeture des électrovannes de remplissage et de libération de la pression de la capacité (1) sont commandées à partir de la console de tir représentée sur la photo I.3.

I.1.1.2 - Projectiles

Le lanceur pneumatique permet de propulser des projectiles dont la longueur est comprise entre 250 mm et 400 mm ce qui permet d'obtenir des temps de

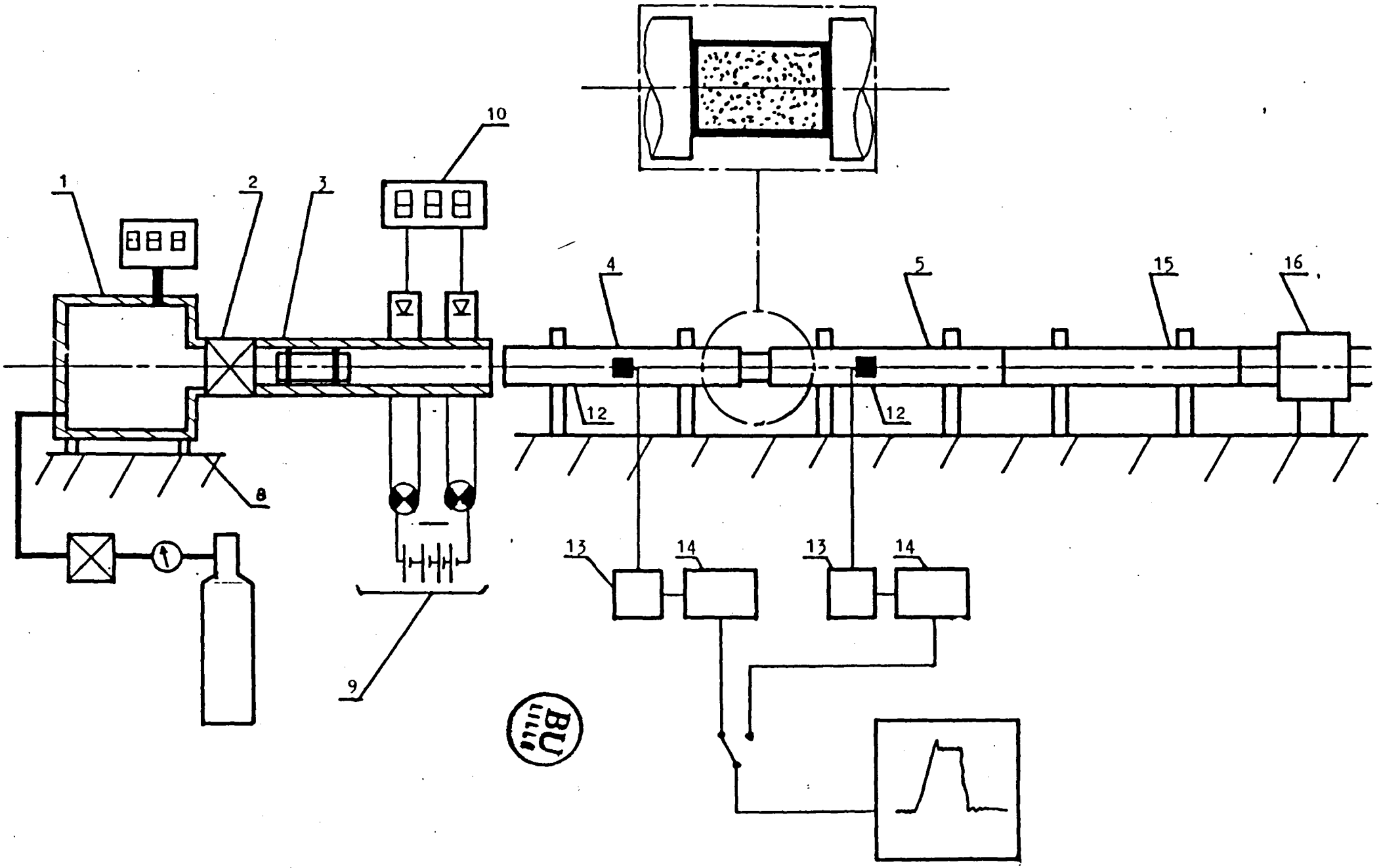


Figure I.1: Schema de principe de l'appareillage.

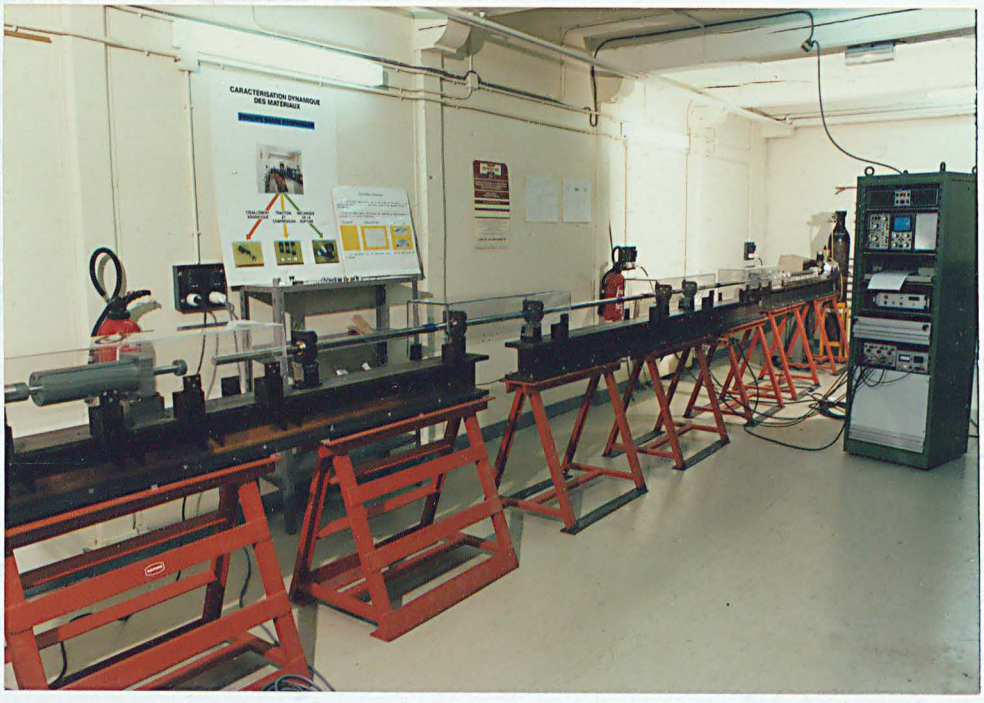


PHOTO I.1: Vue d' ensemble du dispositif des barres d'Hopkinson en compression.

BU
LILLE

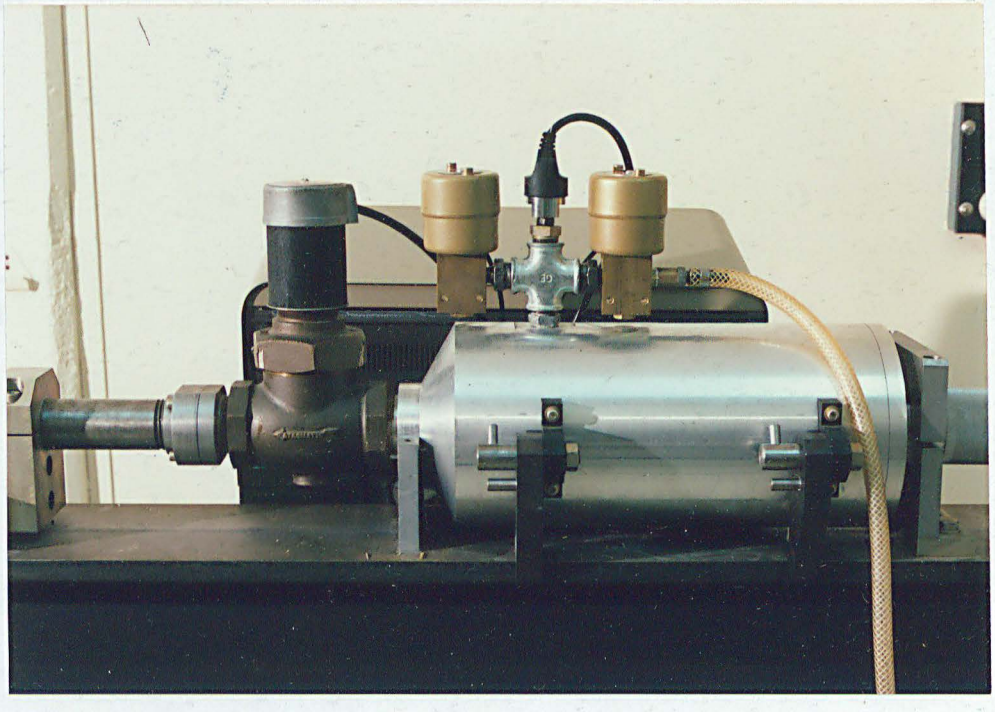


PHOTO I.2: Lanceur pneumatique.

sollicitation ($T = \frac{2L}{C}$) compris entre 100 µs et 160 µs. Le matériau qui constitue les projectiles est de même nature que les barres de mesure. Le guidage des projectiles dans le canon est assuré par des bagues de teflon. La face avant est hémisphérique ce qui permet de mieux définir les conditions du contact projectile-barre d'entrée lors de l'impact (voir § II.5.2).

I.1.1.3 - Mesure des vitesses et étalonnage du canon

La chaine de mesure de la vitesse V du projectile représentée sur la photo I.4 est constituée de deux faisceaux lumineux de 1 mm de diamètre et espacés de 100 mm, chacun de ces faisceaux (9) excite en permanence un photo-transistor.

Au passage du projectile, les faisceaux sont interrompus successivement, et provoquent le déclenchement et l'arrêt d'un compteur à quartz (10). L'ensemble est mobile afin de permettre le rechargement du projectile après le tir.

Pour chaque longueur de projectile, un étalonnage donnant la vitesse de projectile en fonction de la pression de tir a été réalisé. La figure I.2 illustre celui obtenu par le projectile de 400 mm utilisé lors de nos essais sur le Lexau.

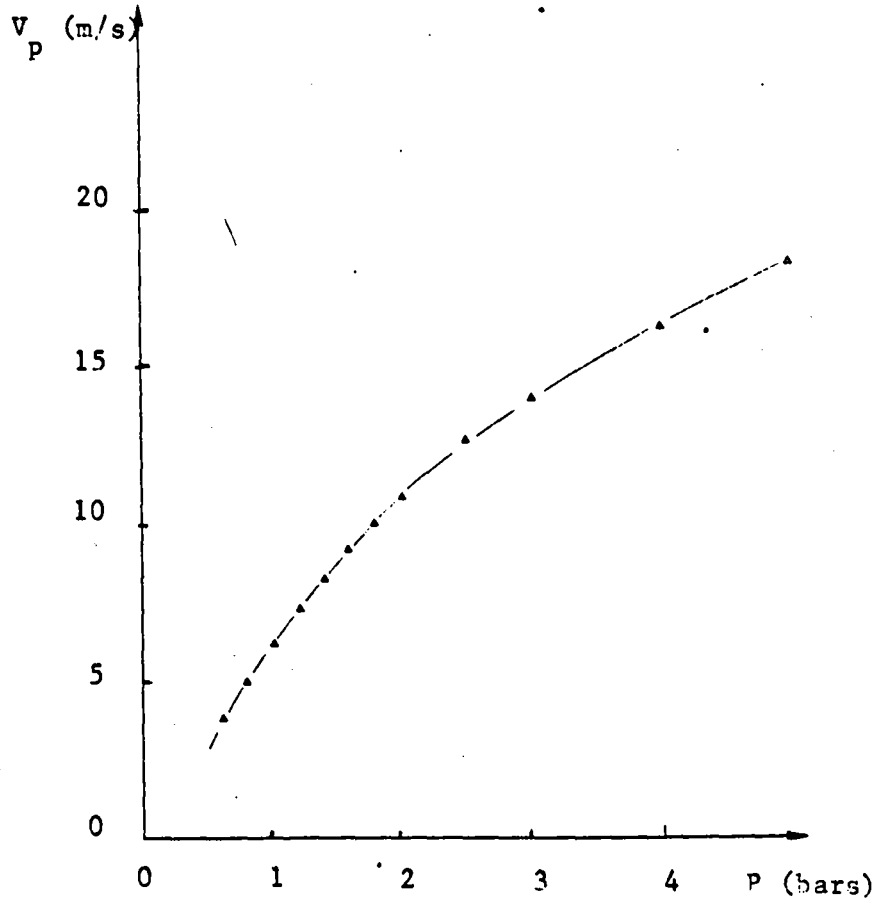


Figure I.2: Etalonnage du canon pour le projectile de 400 mm.

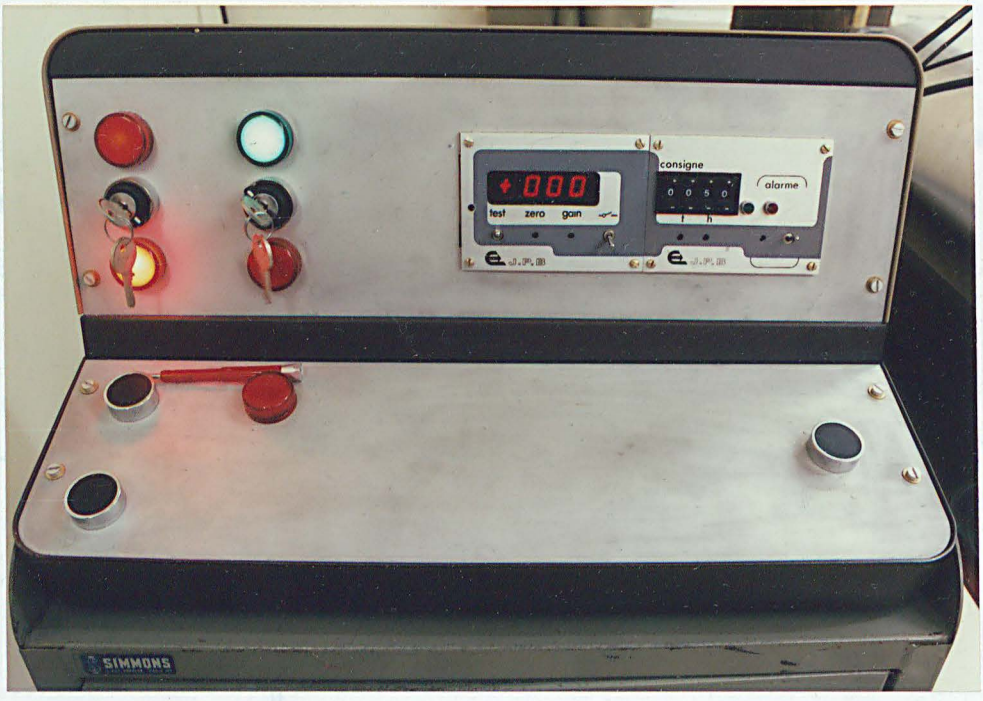


PHOTO I.3: Console de tir.

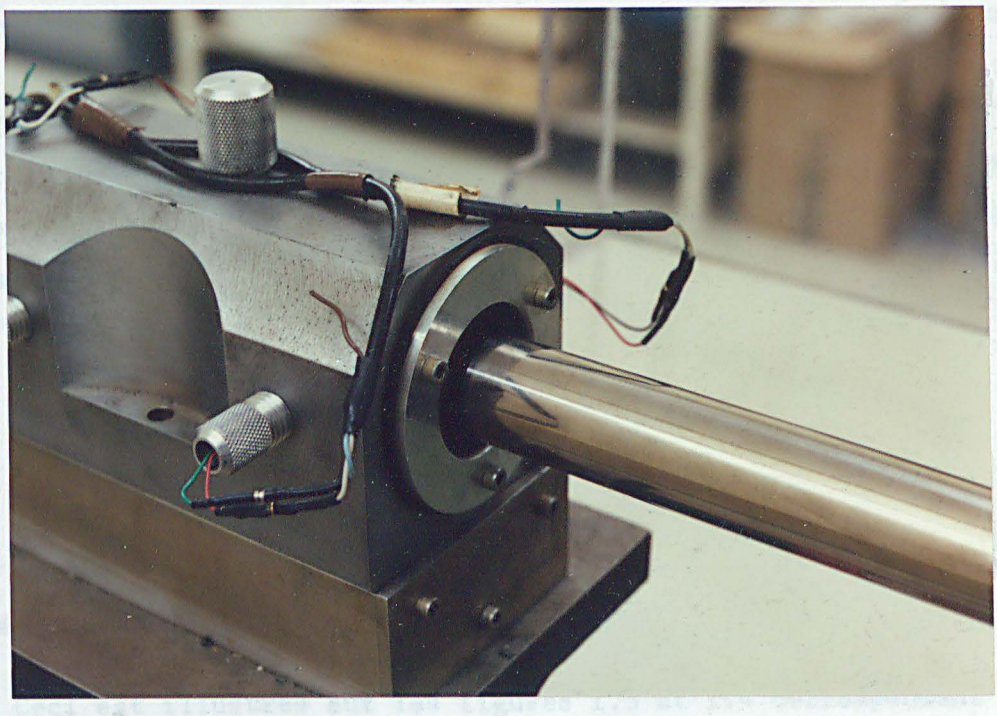


PHOTO I.4: Chaîne de mesure de la vitesse du projectile.

I.1.2 - Banc de mesures en compression

I.1.2.1 - Caractéristiques des barres

Les barres de mesures, d'entrée (4) et de sortie (5), ont une longueur de 2m et un diamètre de 30 mm. Elles sont réalisées en acier rapide à haute limite d'élasticité.

Nous avons vu au paragraphe II.5.1 que la théorie élémentaire de propagation des ondes élastiques est applicable si l'appareillage respecte le critère de RAYLEIGH $a/\lambda << 1$ avec a, le diamètre des barres et λ (lambda), la longueur d'onde.

Par définition, on a :

$$\lambda = C_b T = C_b \frac{2L}{C_b} = 2L$$

où L : longueur du projectile

comme L varie de 250 mm à 400 mm, on a ainsi :

$$3{,}75 \times 10^{-2} < \frac{a}{\gamma} < 6{,}00 \times 10^{-2} \text{ soit } \frac{a}{\gamma} << 1$$

L'utilisation de la théorie élémentaire est donc parfaitement justifiée.

Chaque barre est instrumentée de manière identique à l'aide de jauges de déformation (12) de 350 Ω diamètralement opposées et montées en demi-ponts de WHEASTONE. Leur emplacement sur la barre d'entrée est déterminé par la longueur du projectile le plus long. En effet la distance entre les jauges et l'extrémité de la barre (coté échantillon) doit être supérieure à la longueur du projectile le plus long augmentée du demi-produit de la vitesse de l'onde incidente par le temps de monté du choc afin que le front de l'onde réfléchie ne vienne pas perturber la queue de l'onde incidente (cf figure II.18 ; paragraphe II.5.2).

On a ainsi : $L_{max} = 400$ mm

$\Delta t = 20$ µs

Le pont de jauges de la barres d'entrée doit donc se situer au minimum à 450 mm de l'interface barre-échantillon.

Ceci est illustrée sur les figures I.3 et I.4 correspondant à des tirs effectués avec des projectiles de 250 mm et 400 mm de largeur.

Le même montage est utilisé pour la barre de sortie.

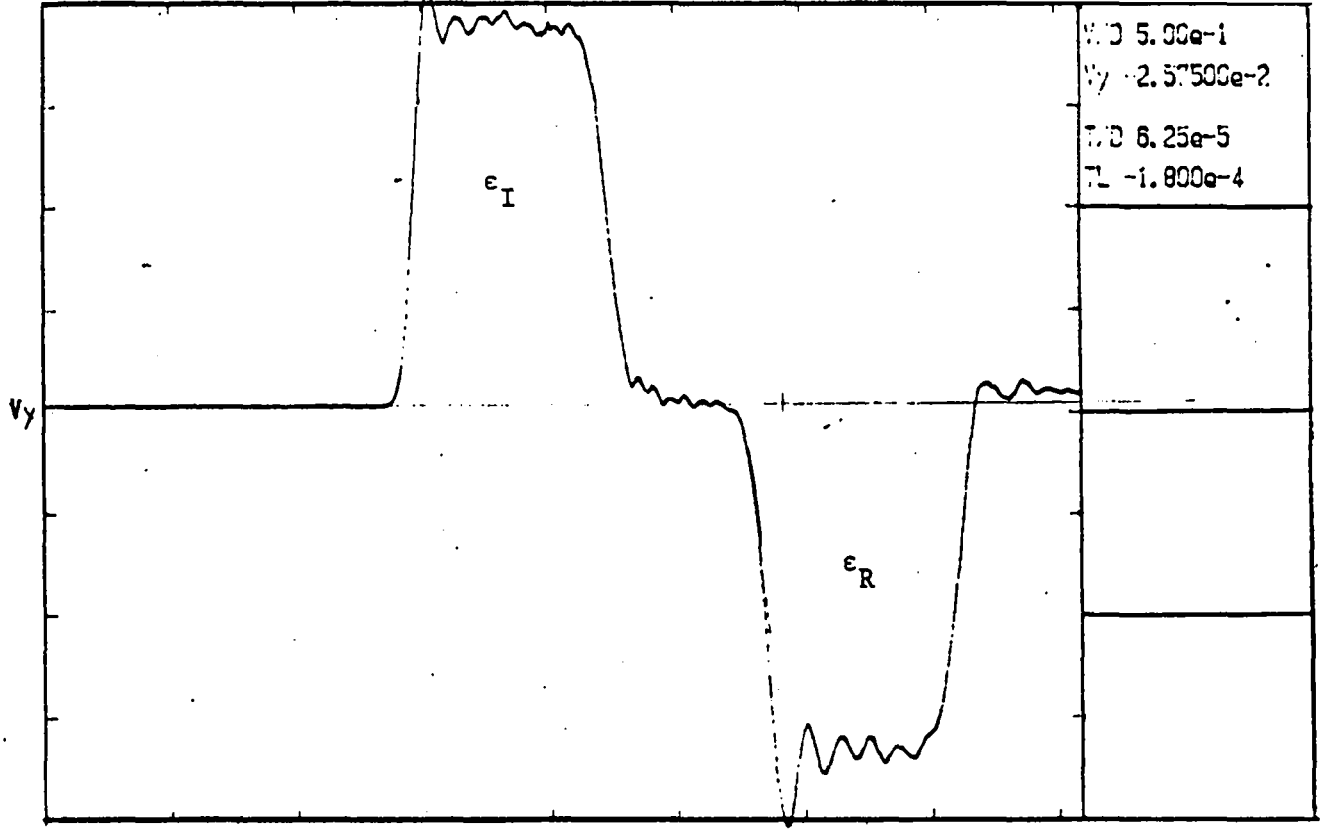


Figure I.3: Tir effectué avec un projectile de 250 mm.Signaux de la barre d'entrée.

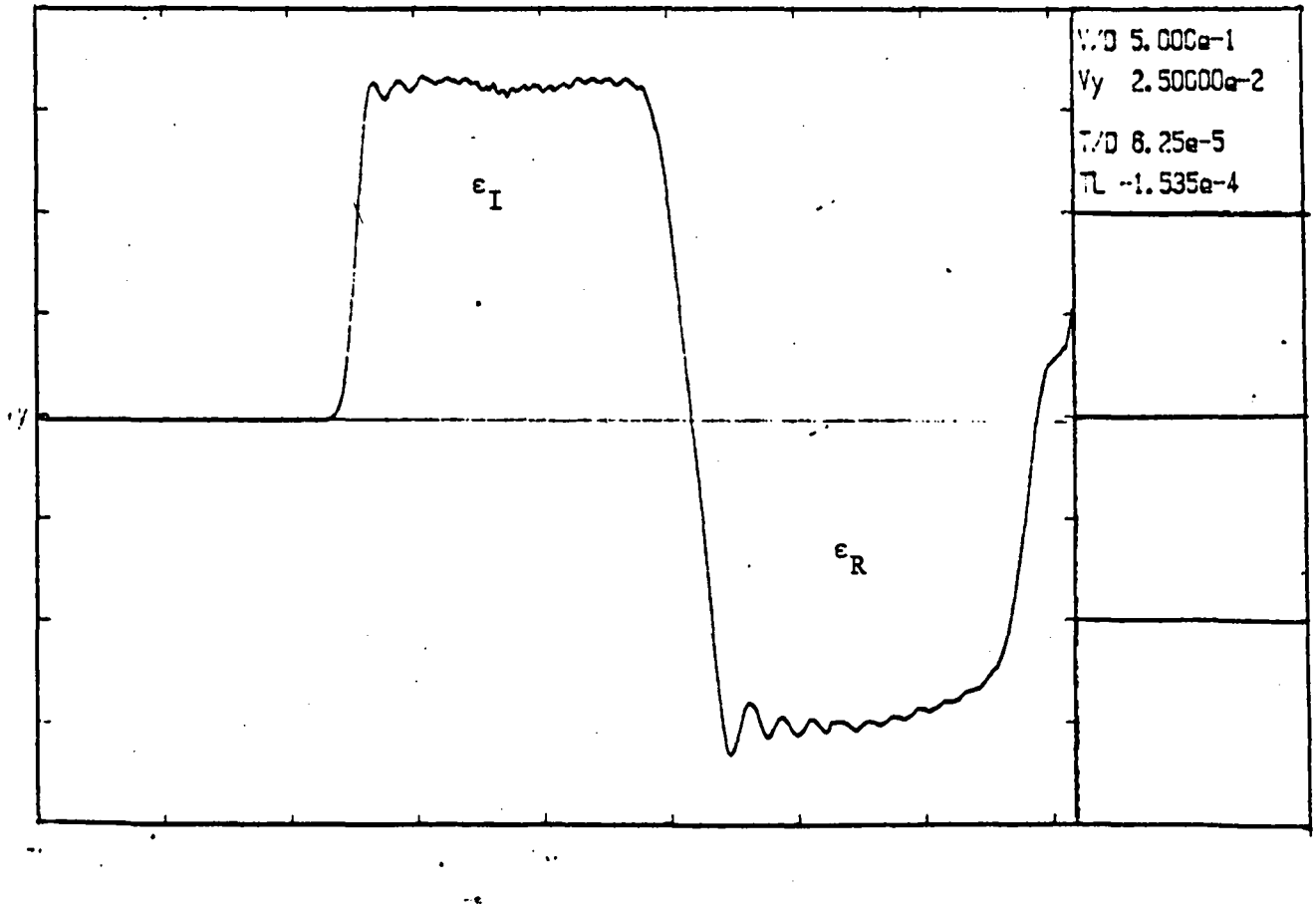


Figure I.4: Tir effectué avec un projectile de 400 mm.Signaux de la barre d'entrée.

I.2.2.2 - Fixation et système d'alignement des barres

L'ensemble du montage est installé sur un banc modulaire en acier (8). Un système de 6 lunettes réglables (photo I.5) munies de paliers en bronze, permet d'obtenir l'alignement des barres de mesure. Les faibles tolérances demandée pour l'usinage du banc, des barres, lunettes et paliers permettent d'obtenir, par construction, un alignement et une rigidité correcte de l'ensemble. L'alignement du montage a été réalisé, avant l'installation des barres de mesure à l'aide d'un laser, les lunette de support ayant été munies de paliers autocollimateurs.

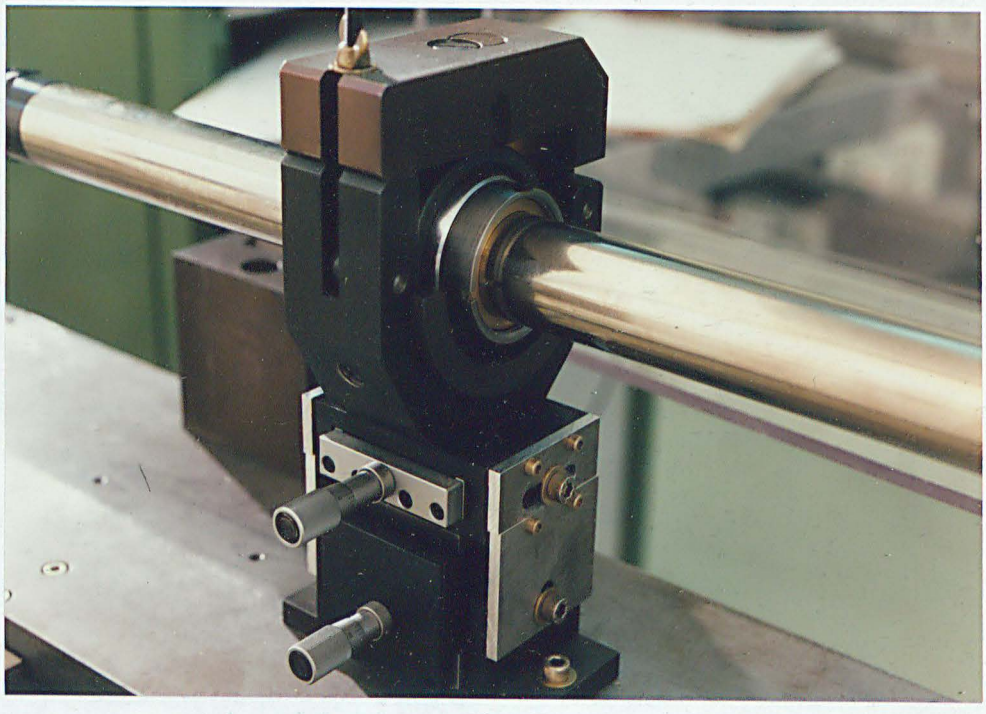


Photo I.5 : Lunette de tir réglable

I.1.2.3 - Absorption du choc

Le dispositif d'amortissement (16) représenté sur la photo I.6, permet d'absorber l'énergie cinétique du projectile emmagasinée dans la troisième barre appelée barre d'amortissement (15). Grâce à ce dispositif, les barres de mesure bougent très peu au cours de l'essai. Seule la barre d'amortissement est éjectée et est stoppée sans rebondissement par l'amortisseur hydraulique.

Le rôle de la troisième barre est mis en évidence sur les figures I.5.a et I.5.b qui représentent les signaux recueillis sur la barre de sortie après un tir sans échantillon, barre d'entrée et barre de sortie étant en contact. Sur la figure I.5.a, la barre d'amortissement n'a pas été mise en place et l'on constate la présence de nombreuses réflexions dans la barre de sortie. Sur la figure I.5.b celles-ci ont disparu et seule subsiste l'onde de compression transmise à la barre de sortie. Sur cette figure, les petites réflexions qui accompagnent le signal principal sont dues à un mauvais contact entre les barres de sortie et d'amortissement.

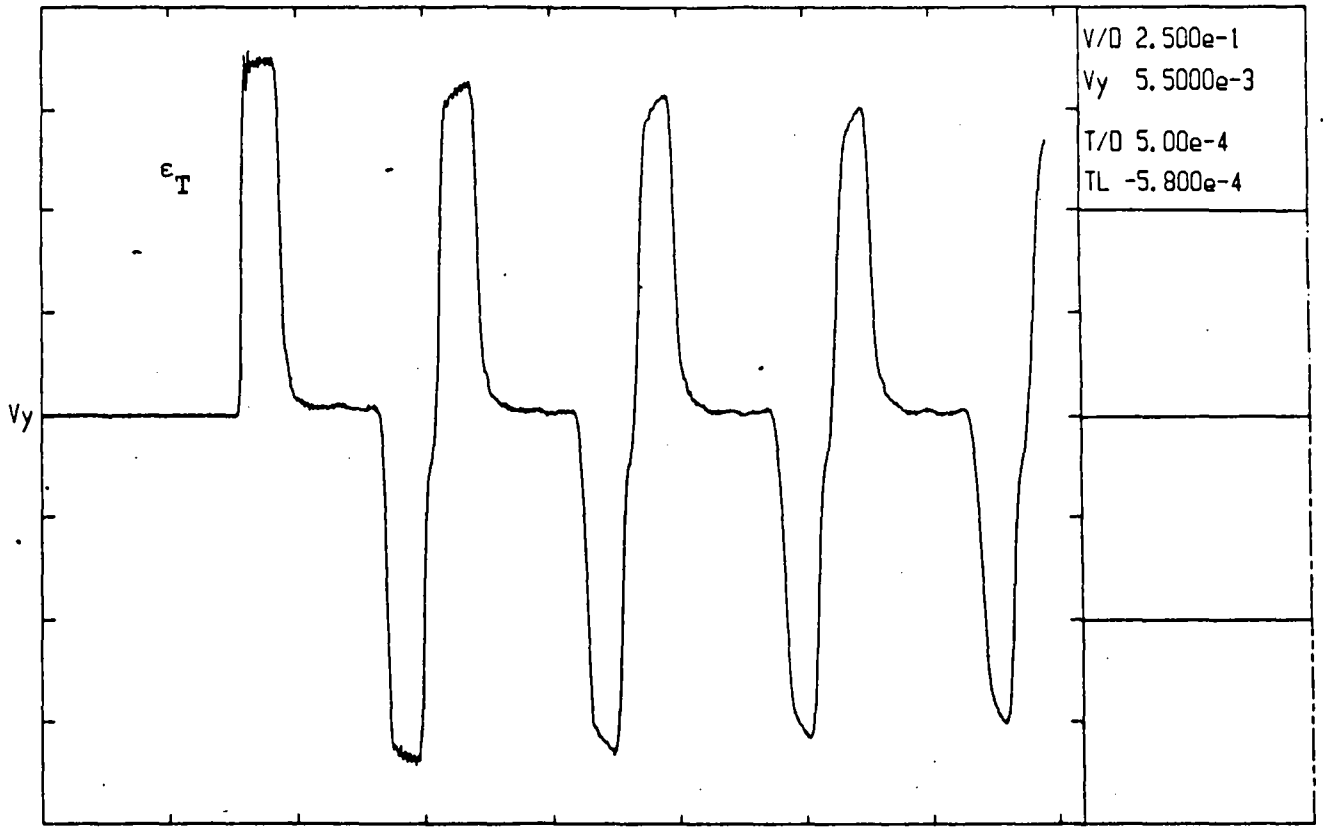


Figure I.5a: Tir barre contre barre sans barre d'amortissement. Signal transmis.

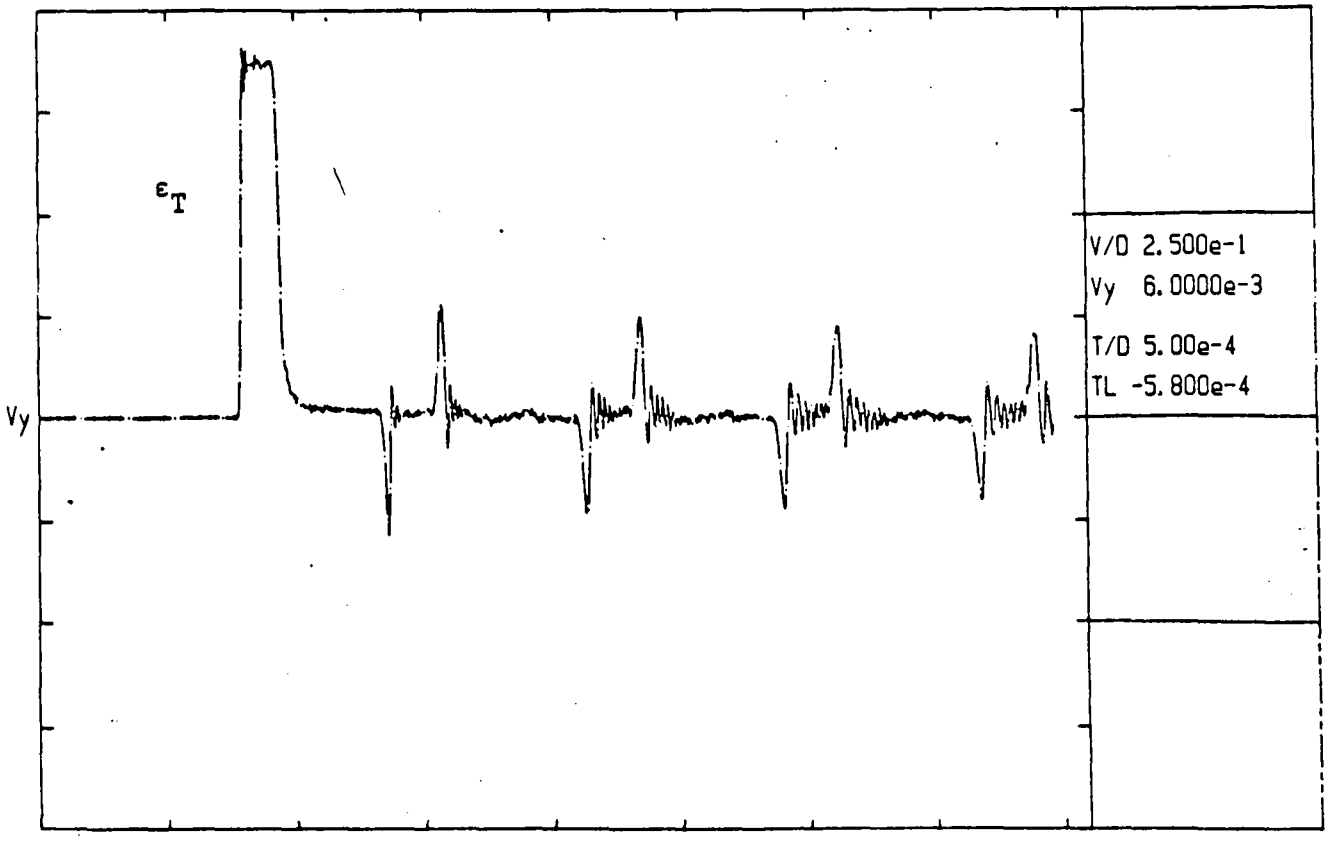


Figure I.5b: Tir barre contre barre avec barre d'amortissement. Signal transmis.

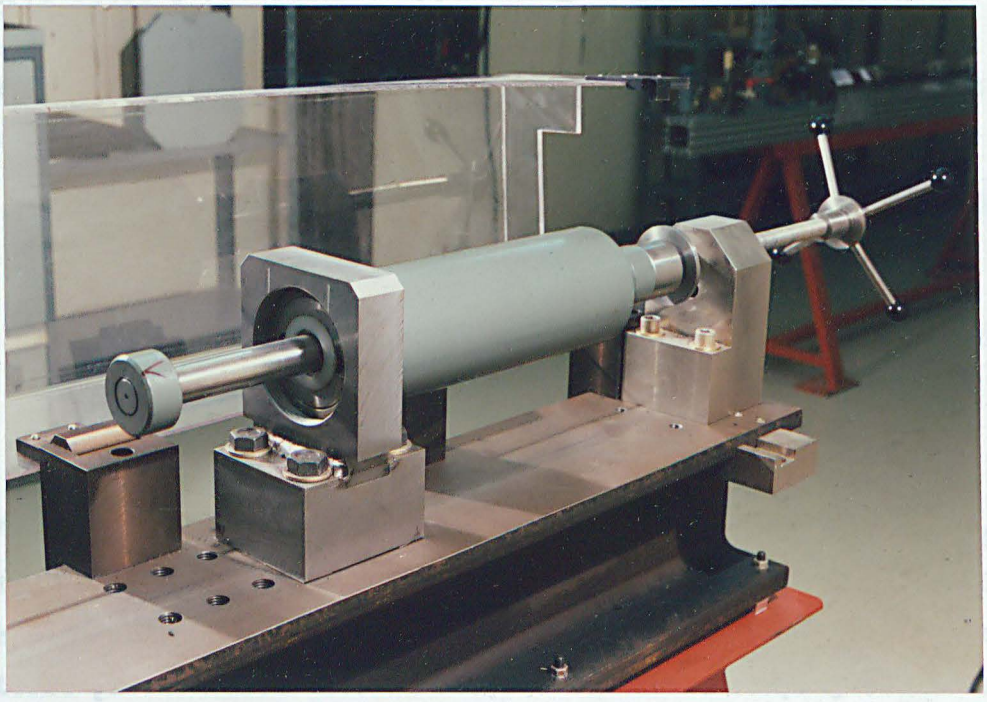


PHOTO I.6 : Amortisseur de choc

I.2 - Diagramme de marche des ondes dans les barres de mesure

DORMEVAL et STELLY [24] ont examiné le cheminement des ondes dans les barres de mesure et dans l'échantillon et nous reprendrons trois résultats de leurs travaux pour illustrer ce paragraphe.

Nous allons examiner la propagation des ondes élastiques dans les barres de mesure en envisageant tout d'abord le cas où les barres sont en contact sans échantillon. Ensuite nous verrons comment la présence de l'échantillon modifie la propagation et nous analyserons le chargement de celui-ci dans l'hypothèse d'une déformation élastique.

I.2.1 - Montage sans échantillon

Le diagramme de marche est représenté sur la figure I.6. Le projectile est dans nos essais toujours plus court que les barres de mesures de longueur 2L et pour simplifier le raisonnement nous prendrons une longueur de projectile égale à L.

Juste avant l'impact l'état initial des différentes barres est le suivant :

. le projectile est animé d'une vitesse V (la vitesse particulaire v est égale à V) et n'est soumis à aucune contrainte : $\sigma = 0$

. les barres incidente, transmise et d'amortissement sont au repos $v = 0$,

$2 \times 1/2$

$\sigma = 0$

$- t = 0$

L'impact donne naissance à deux ondes de compression se propageant dans la barre d'entrée ($x > 0$) et dans le projectile ($x < 0$). En écrivant les équations d'équilibre des vitesses particulaires et des contraintes à l'interface, on déduit que la vitesse particulaire dans la barre d'entrée et le projectile est :

$$v = \frac{V}{2}$$

et les niveaux de contraintes sont :

$$\sigma = \rho C \frac{V}{2}$$

Nous avons montré au paragraphe II.3.1, l'existence de la relation linéaire entre la contrainte et la vitesse particulaire (équation II.16).

$$- t = \frac{L}{C}$$

L'onde se propageant dans le projectile atteint l'extrémité libre et s'y réfléchit intégralement en onde de traction : la superposition de l'onde de compression et de l'onde de traction réfléhcie provoque la décharge du projectile ($V = 0$, $\sigma = 0$).

Cette onde de décharge atteindra la barre d'entrée au temps $t = \frac{2L}{C}$ et la barre de sortie au temps $t = \frac{4L}{C}$. Par ailleurs la propagation de l'onde de compression initiale dans la barre de sortie puis dans la barre d'amortissement montre qu'au temps $t = \frac{7L}{C}$, il y a séparation entre ces deux barres, l'une ayant une vitesse particulaire nulle, l'autre une vitesse particulaire V.

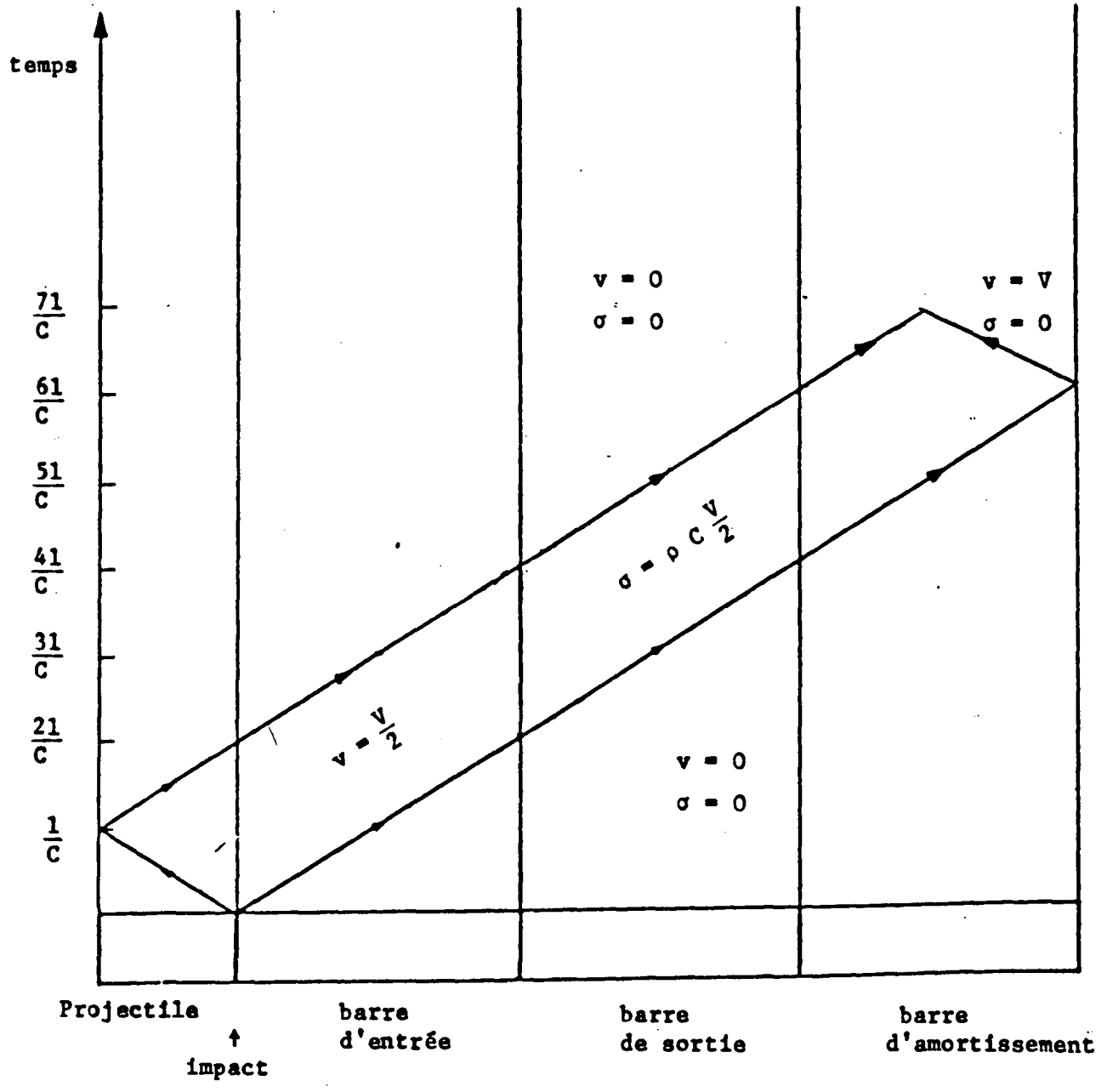


Figure I-6 : Diagramme de marche des ondes lors d'un essais sans échantillon

La barre d'amortissement emmagasine donc toute l'énergie de la barre d'impact : au temps $t = \frac{7L}{C}$ elle est éjectée à la vitesse V, les barres de mesure ne bougeant pas durant tout l'essai.

I.2.2 - Montage avec échantillon

Plaçons maintenant entre la barre d'entrée et la barre de sortie un échantillon en supposant que :

- son épaisseur est faible pour négliger le temps mis par l'onde à la traverser ;
- en raison de la différence d'impédance entre les barres et l'échantillon, ce dernier ne laisse passer qu'une partie m du signal dans la barre de sortie.

Le diagramme de marche présente l'allure de la figure I.7.

Jusqu'au temps $t = \frac{2L}{C}$, l'onde de compression générée à l'impact s'est propagée dans le projectile. Elle a atteint la face libre de celui-ci au temps $t = \frac{L}{C}$ et sa réflexion provoque la décharge du barreau impacteur.

Dans la barre d'entrée, l'onde incidente atteint l'échantillon : toute la barre d'entrée est alors sous contrainte, $\sigma = \rho C \frac{V}{2}$, $v = \frac{V}{2}$.

Entre l'instant $\frac{2L}{C}$ et l'instant $\frac{3L}{C}$, l'onde incidente s'est en partie réfléchie et en partie transmise dans la barre de sortie tandis que l'onde de décharge a progressé dans la barre d'entrée dont une partie est sous contrainte nulle.

Au temps $t = \frac{3L}{C}$, la situation est donc la suivante :

- la moitié de la barre d'entrée est déchargée : $\sigma = 0$, $v = 0$,
- l'autre moitié est sous contrainte : $\sigma = \rho C m \frac{V}{2}$, $v = (2 - m) \frac{V}{2}$,
- la moitié de la barre de sortie est sous contrainte : $\sigma = \rho C m \frac{V}{2}$, $v = m \frac{V}{2}$

Au temps $t = \frac{4L}{C}$, une onde de contrainte de niveau : $\sigma = \rho C(m - 1)\frac{V}{2}$ se propageant à la vitesse $v = (1 - m) \frac{V}{2}$ atteint l'échantillon et la barre de sortie et provoque à cet endroit une discontinuité des vitesses particulaires :

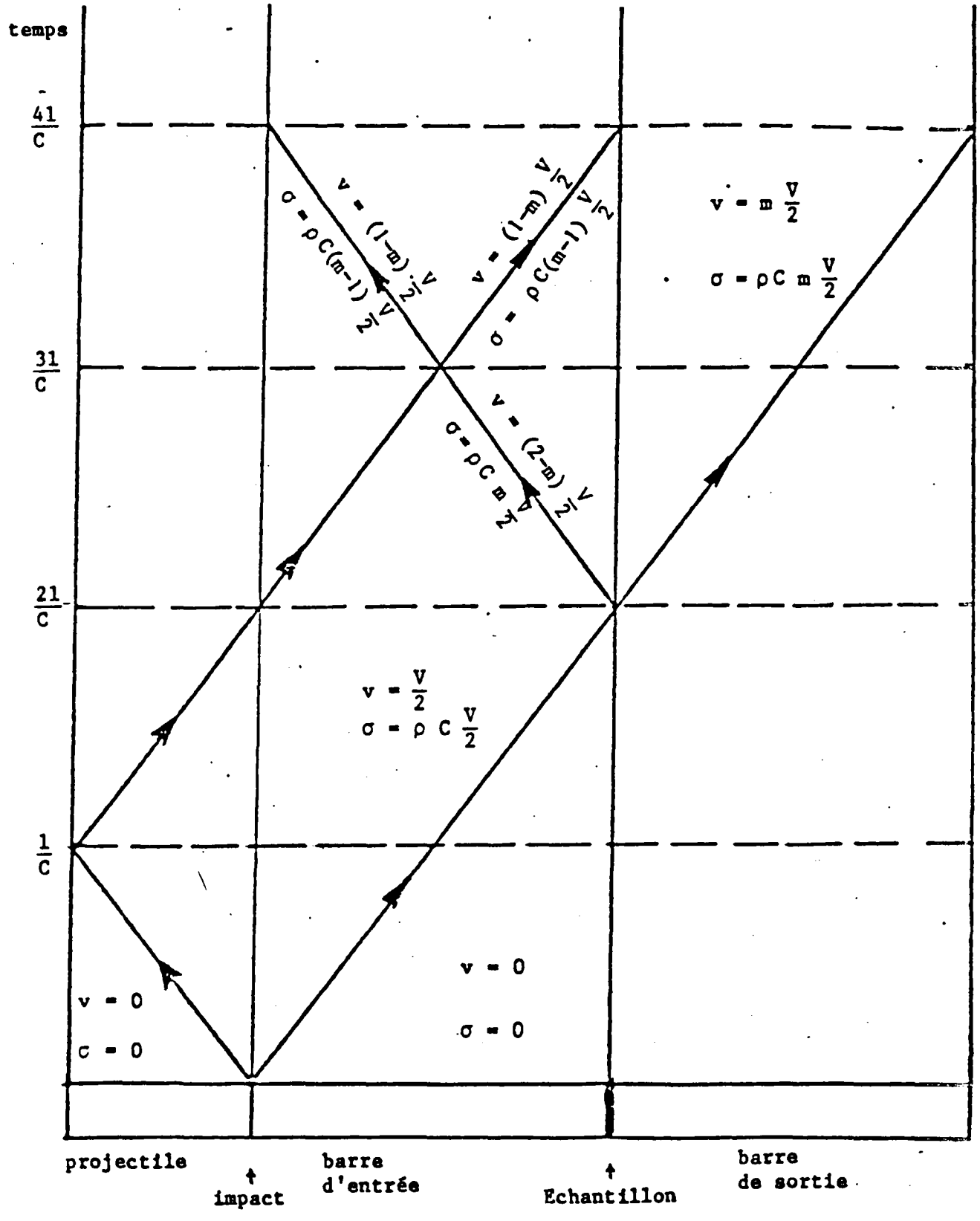


Figure I-7 : Diagramme de marche des ondes lors d'un essai avec échantillon

- barre d'entrée : $\sigma = \rho\, C(m-1)\frac{V}{2}$, $v_1 = (1-m)\frac{V}{2}$

- barre de sortie : $\sigma = \rho\, C\, m\frac{V}{2}$, $v_2 = m\frac{V}{2}$

Si le coefficient m est supérieur à 1/2, la barre de sortie va plus vite que la barre d'entrée : ces deux barres se séparent et l'essai est terminé. La durée de cet essai est bien $T = \frac{2L}{C}$.

Si le coefficient m est inférieur à 1/2, la barre d'entrée va plus vite que la barre de sortie : un nouvel impact se produit. Le projectile étant déchargé et séparé de la barre d'entrée, il faut noter qu'il y a cette fois impact direct de la barre d'entrée sur l'échantillon.

I.2.3 - Propagation des ondes dans l'échantillon

La figure I.8 schématise la propagation des ondes dans l'échantillon et dans les barres de mesure.

Quand l'onde incidente $\overset{\circ}{\sigma}_1$ arrive sur le pont de jauges 1 (barre d'entrée), celui-ci enregistre une contrainte de niveau $\rho_1 C_1 \frac{V}{2}$. L'onde se propage jusqu'à l'interface avec l'échantillon où elle se réfléchit partiellement en onde de traction ($\bar{\sigma}_1$) et est en partie transmise dans l'échantillon ($\overset{\circ}{\sigma}_2$). Quand l'onde de traction réfléchie atteindra le pont 1, il y aura une brutale diminution du niveau de contrainte qui sera égale à ($\overset{\circ}{\sigma}_1 + \bar{\sigma}_1$). Pendant ce temps, l'onde ($\overset{\circ}{\sigma}_2$) transmise à l'échantillon va atteindre le deuxième interface et s'y réfléchir en partie sous forme d'onde de compression (σ_2^1), l'impédance des barres étant supérieure à celle de l'échantillon ; l'autre partie sera transmise dans la barre de sortie ($\overset{\bullet}{\sigma}_3$). L'onde réfléchie ($\sigma_2^1$) va revenir vers le premier interface où elle sera à nouveau en partie transmise (σ_1^1) et en partie réfléchie sous forme d'une onde de compression (σ_2^2). De cette façon, l'échantillon est soumis en permanence à des ondes de compression dont les parties transmises aux barres sont enregistrées sur les ponts de jauges. Le temps entre chaque onde transmise est t : $\frac{2\,l_o}{C_2}$; l_o étant la longueur de l'échantillon et C_2 la vitesse du son dans le matériau considéré.

On peut calculer théoriquement l'évolution des courbes force-temps. Pour cela il faut revenir aux équations (II.14) qui relient les contraintes transmises et réfléchie à la contrainte incidente. A titre d'exemple, nous reprenons les calculs développés par DORMEVAL et STELLY [24] dans le cas où l'échantillon reste élastique. Dans le cas d'une déformation plastique, le même raisonnement est applicable mais les calculs deviennent plus longs et plus complexes.

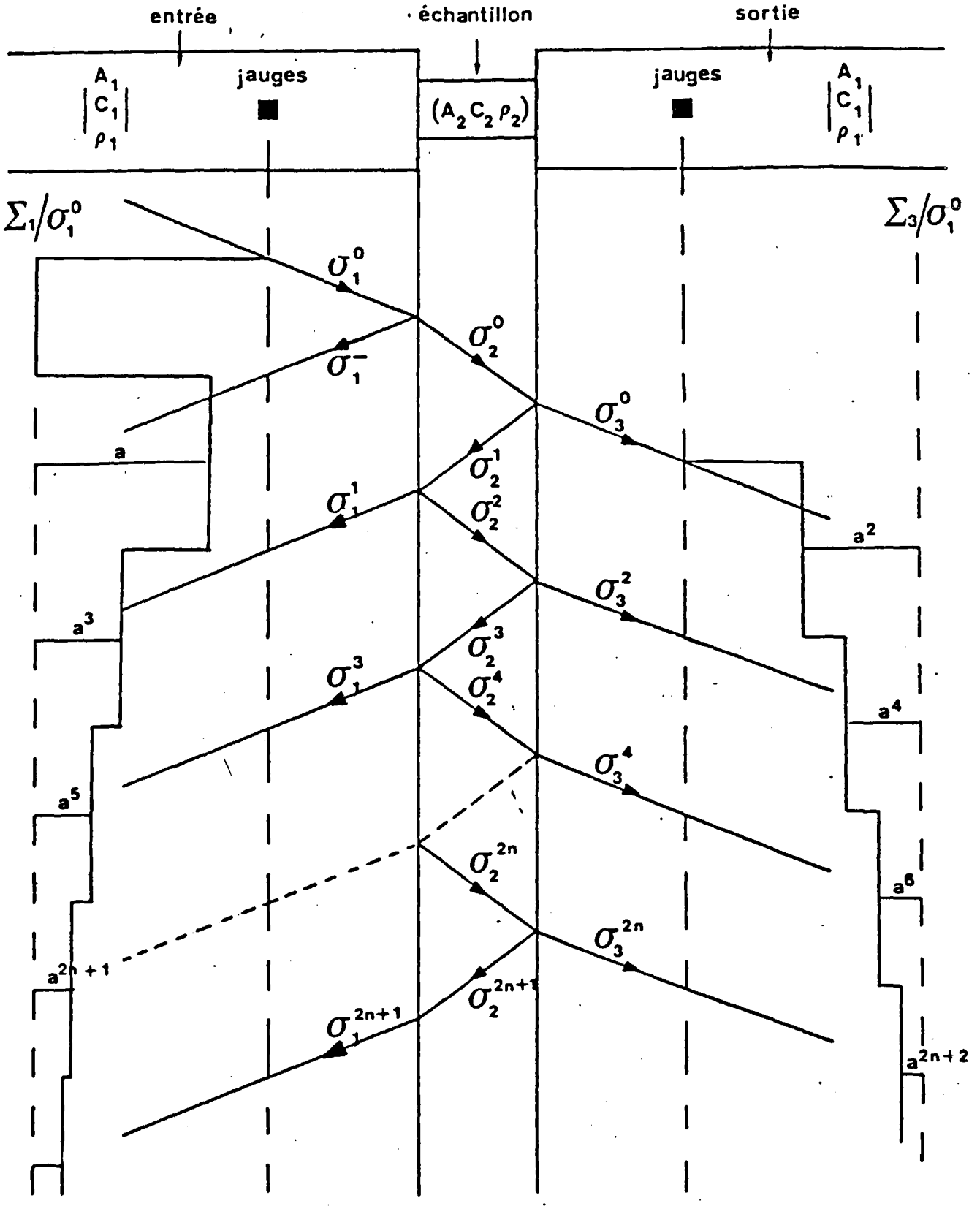


Figure I.8: Propagation des ondes dans l'echantillon. [24]

Posons :

$$a = \frac{\rho_1 C_1 A_1 - \rho_2 C_2 A_2}{\rho_1 C_1 A_1 + \rho_2 C_2 A_2} \quad b = \frac{2 \rho_1 C_1 A_2}{\rho_1 C_1 A_1 + \rho_2 C_2 A_2} \quad c = \frac{2 \rho_2 C_2 A_1}{\rho_1 C_1 A_1 + \rho_2 C_2 A_2}$$

On peut écrire :

$$\frac{\sigma_2^{\,0}}{\sigma_1^{\,0}} = c, \quad \frac{\sigma_1^{\,-}}{\sigma_1^{\,0}} = a, \quad \frac{\sigma_3^{\,2n}}{\sigma_2^{\,2n}} = b, \quad \frac{\sigma_1^{\,2n+1}}{\sigma_2^{\,2n+1}} = b, \quad \frac{\sigma_2^{\,p+1}}{\sigma_2^{\,p}} = a$$

Ces relations permettent d'écrire :

$$\sigma_2^{\,p} = \sigma_2^{\,0}\, a^p = \sigma_1^{\,0} c\, a^p$$

$$\sigma_1^{\,2n+1} = \sigma_2^{\,2n+1}\, b = \sigma_1^{\,0} c\, b\, a^{2n+1}$$

$$\sigma_3^{\,2n} = \sigma_2^{\,2n}\, b = \sigma_1^{\,0} c\, b\, a^{2n}$$

Les contraintes totales s'écriront :

$$\sum_1^{2n+1} = \sigma_1^{\,0} + \sigma_1^{\,-} + \sigma_1^{\,1} + \sigma_1^{\,3} + \ldots\ldots\ldots + \sigma_1^{\,2n+1}$$

$$\sum_3^{2n} = \sigma_3^{\,0} + \sigma_3^{\,2} + \ldots\ldots + \sigma_3^{\,2n}$$

La contrainte totale Σ va donc monter par paliers chaque fois qu'une onde σ atteindra les ponts de jauges :

$$\Sigma_1^{\,0} = \sigma_1^{\,0}$$

$$\Sigma_1^{\,-} = \sigma_1^{\,0} + \sigma_1^{\,-} = \sigma^{\,0}(1 - a)$$

$$\begin{aligned}
\Sigma_1^{\,2n+1} &= \Sigma_1^{\,-} + \sum_{p=0}^{n} (\sigma 1^{2p+1}) \\
&= \sigma_1^{\,0}\left((1 - a) + c\, b \sum_{p=0}^{n} (a^{2p+1})\right) \\
&= \sigma_1^{\,0}\left((1 - a) + (1 - a^2)\, \frac{a(1 - a^{2n+2})}{(1 - a^2)}\right) \quad (\text{car } bc = 1 - a^2) \\
&= \sigma_1^{\,0}(1 - a^{2n+3})
\end{aligned}$$

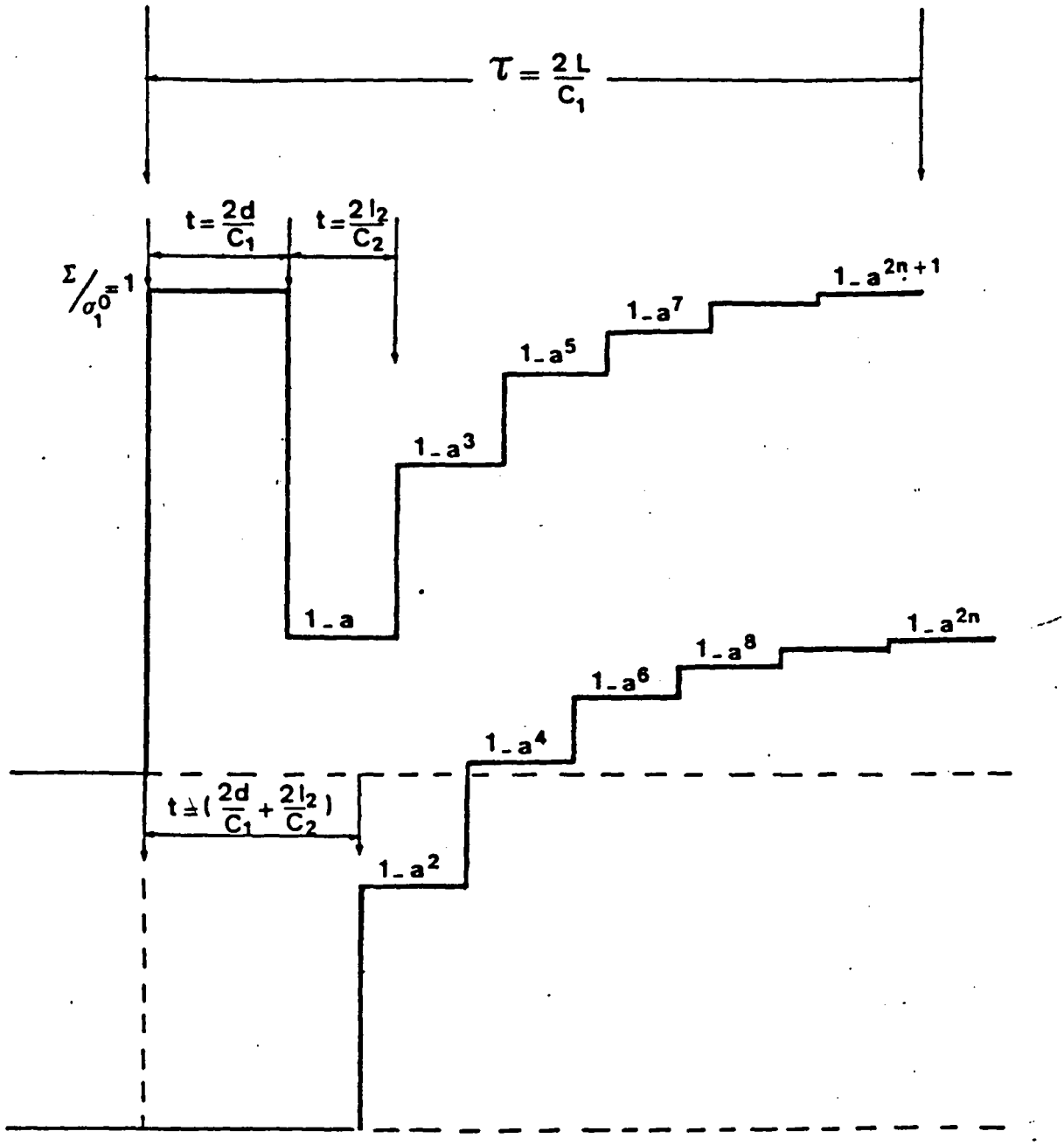


Figure I.9: Allure des courbes théoriques calculées dans le cas d'un chargement élastique de l'échantillon. [24]

$$\Sigma_3^{2n} = \sum_{p=0}^{n} \sigma_3^{2n} = \sigma_1^0 (1 - a^2) \sum_{p=0}^{n} (a^{2p}) = \sigma_1^0 (1 - a^2) \frac{(1 - a^{2n+2})}{(1 - a^2)}$$

$$= \sigma_1^0 (1 - a^{2n+2})$$

Les courbes contrainte-temps enregistrées auront l'allure de celles présentées sur la figure I.9.

En réalité les paliers ne sont jamais observés sur les enregistrements obtenus en raison de l'inertie radiale des barres qui provoque comme nous l'avons vu au paragraphe II.5.1 un régime d'oscillations qui se superposent au signal et masque l'allure théorique des courbes (oscillations de POCHAMMER-CHREE). Cependant des essais effectués avec des barres de mesure en béryllium ($\nu = 0$) ont permis de les mettre en évidence.

I.3 - Essais en température

I.3.1 - Températures supérieures à l'ambiante

Le four utilisé pour nos expériences est représenté sur la photo I.7. Sa plage d'utilisation s'étend de 0°C à 500°C, un autre four identique à celui-ci permet de travailler jusqu'à 1000°C. Cet appareillage permet d'obtenir un chauffage uniforme avec, au centre, une zone à gradient nul ; leur système de régulation bien qu'élémentaire est très précis et permet d'atteindre la température de consigne à ± 1°C.

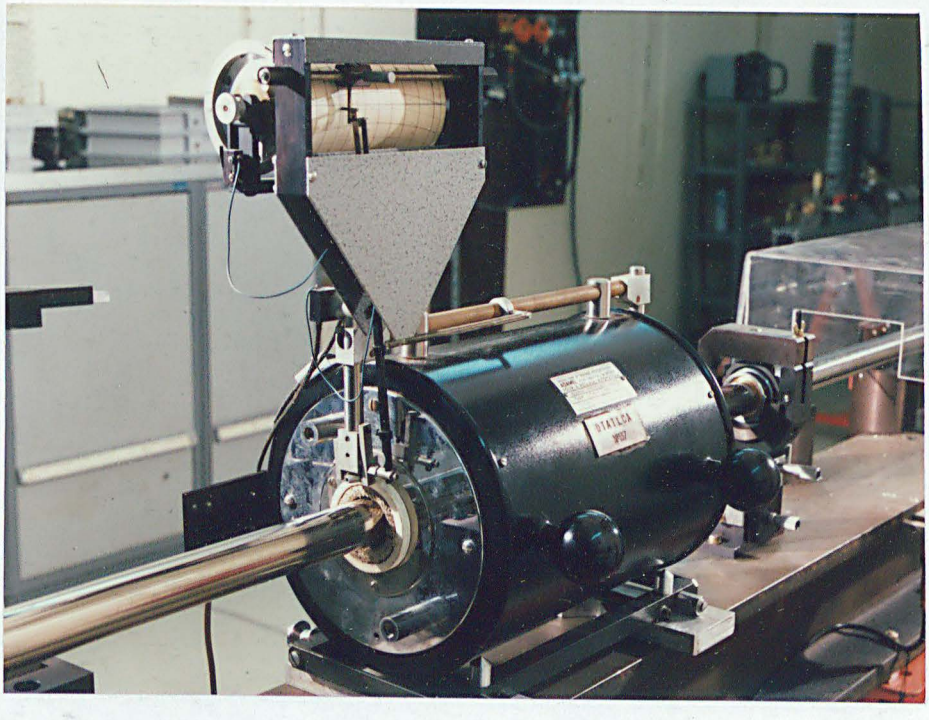
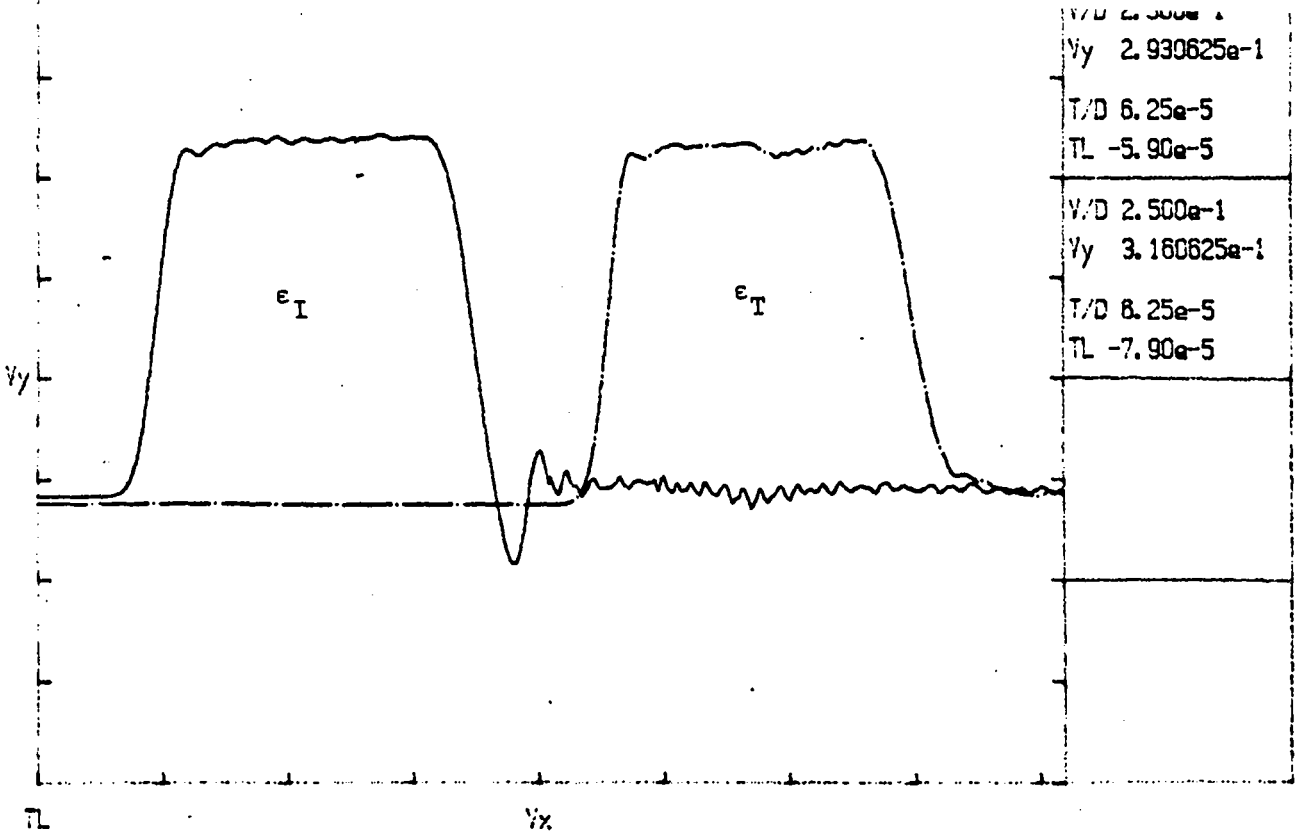


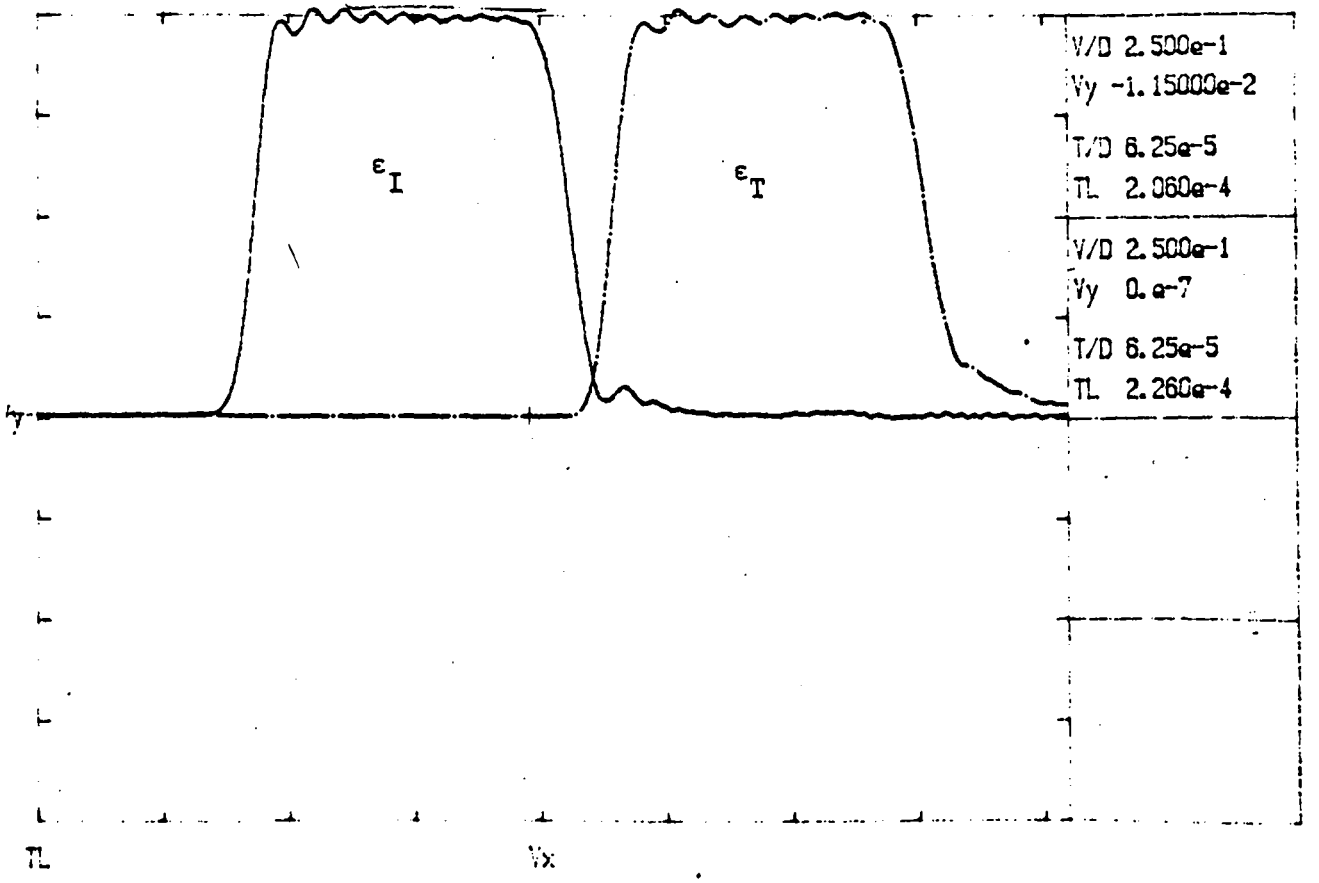
PHOTO I.7: Four.

Des tirs barre contre barre sans échantillon effectués à différentes températures permettent de vérifier que le gradient de température dans les barres mesure n'affecte pas la propagation des ondes de contrainte.

Ainsi la figure I.10 montre deux exemples d'essais : l'un à la température ambiante et l'autre à 130°C. On constate que les signaux sont identiques dans les deux cas et qu'à 130°C, le signal transmis n'est pas altéré par la présence du gradient de température.



a) Θ = 20°C



b) Θ = 130°C

Figure I.10: Essais de tir barre contre barre sans échantillon en température.

La figure I.11 représente la courbe d'étalonnage du Lexan. Celle-ci est réalisée en utilisant un échantillon témoin dans lequel est inséré un thermo-couple Chromel-Alumel de 0,5 mm de diamètre. Un autre tehrmo-couple situé dans le four à proximité de l'échantillon permet de mesurer la température ambiante et sa stabilité au cours du temps. On détermine ainsi pour chaque température de consigne affichée sur le tambour de régulation, la température d'échantillon correspondante. L'enregistrement de la température d'ambiance en cours d'essais de tirs permet de s'affranchir ainsi du contrôle de la température des échantillons testés.

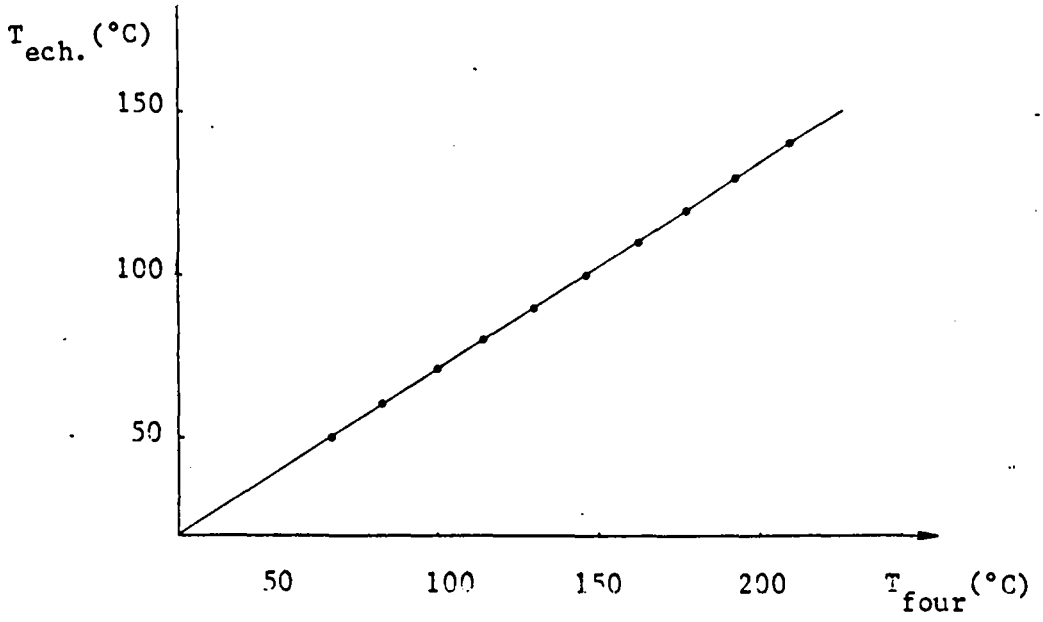


Figure I.11 : Etalonnage du four.Echantillon de Lexan.

L'avantage d'effectuer un étalonnage pour chaque matériau étudié, est de déterminer pour chaque température d'essai le temps de séjour minimal au bout duquel la température est homogène au coeur de l'éprouvette. Auxtempératures les plus élevées (≥ 150°C) le conditionnement thermique nécessaire est de l'ordre d'une heure. Pour accélérer la procédure les échantillons sont d'abord préchauffés en étuve à la température d'essai pendant unedemi-heure, puis placés rapidement dans le four d'essai ou le conditionnement en température est achevé. Le four coulisse sur des rails afin de faciliter la mise en place de l'échantillon.

Dans cette procédure, il est indispensable d'éviter l'échauffement des ponts de jauges par conduction dans les barres. Cette précaution nécessite souvent l'utilisation de refroidisseur entre le four et les ponts de mesures. Il s'avère qu'en cours d'étalonnage, nous avons constaté que ce rôle était rempli par les deux lunettes de tir placées avant chaque pont de jauges . Les élevations de températures mesurées à l'aide d'un thermocouple placé sur la surface des barres à proximité des jauges ne dépassent pas 4°C à 5°C pour une température d'essai de 150°C.

I.3.2 - Températures inférieures à la température ambiante

Les essais aux températures de -1°C et -21°C ont été réalisés à l'aide d'un montage comprenant une enceinte cylindrique concentrique aux barres, de 150 mm de diamètre. Celle-ci est reliée à un générateur d'air froid de 150 litres de capacité permettant d'atteindre des température de -40°C.

Un étalonnage préalable du montage a été réalisé en utilisant la même procédure que pour les essais à haute température. La précision de la régulation est de ± 1°C.

ANNEXE II

ACQUISITION ET TRAITEMENTS

DES DONNEES

II.1 - Description de la chaîne de mesure

L'ensemble de la chaîne de mesure est représenté sur la photo II.1.

Les signaux électriques recueillis à partir des ponts de jauges des barres d'entrée et de sortie sont amplifiés à l'aide d'amplificateurs grand gain, large bande, puis envoyés sur un enregistreur numérique de phénomènes transitoires NICOLET EXPLORER [09].

Les signaux sont visualisés instantanément sur l'écran de l'oscilloscope et peuvent être restitués sur table traçante. Ils sont ensuite sauvegardés sur disquettes magnétiques, avant d'être transférés vers l'unité de traitement informatique.

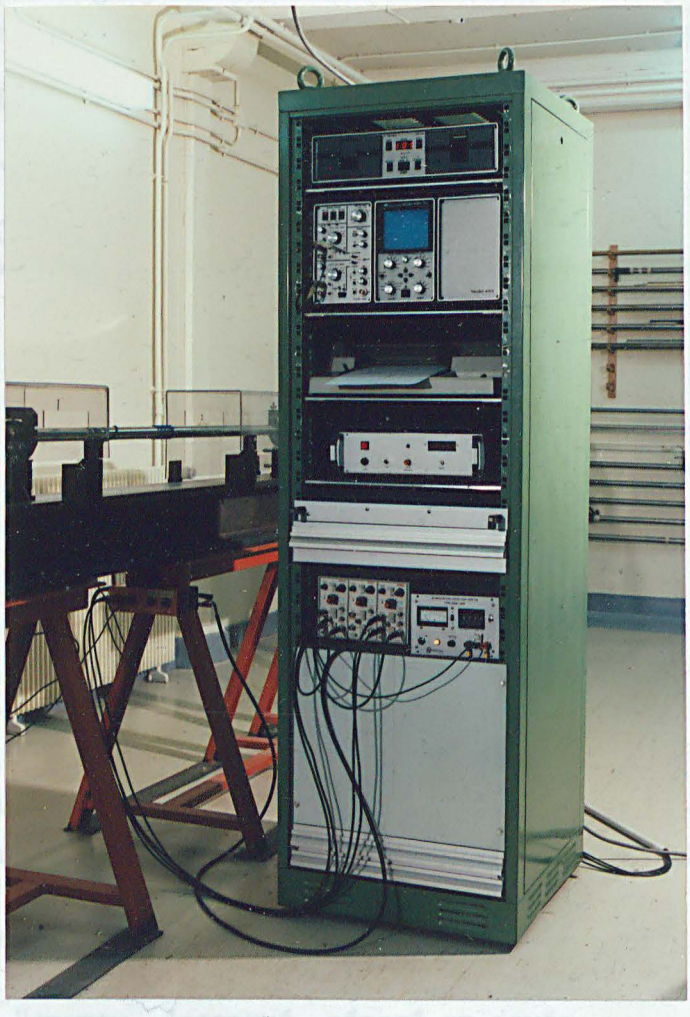


PHOTO II.1: Vue d'ensemble de la chaîne de mesure.

II.2 - Acquisition et traitement des données

Le schéma d'acquisition des données issues de l'enregistreur NICOLET est représenté sur la figure II.1.

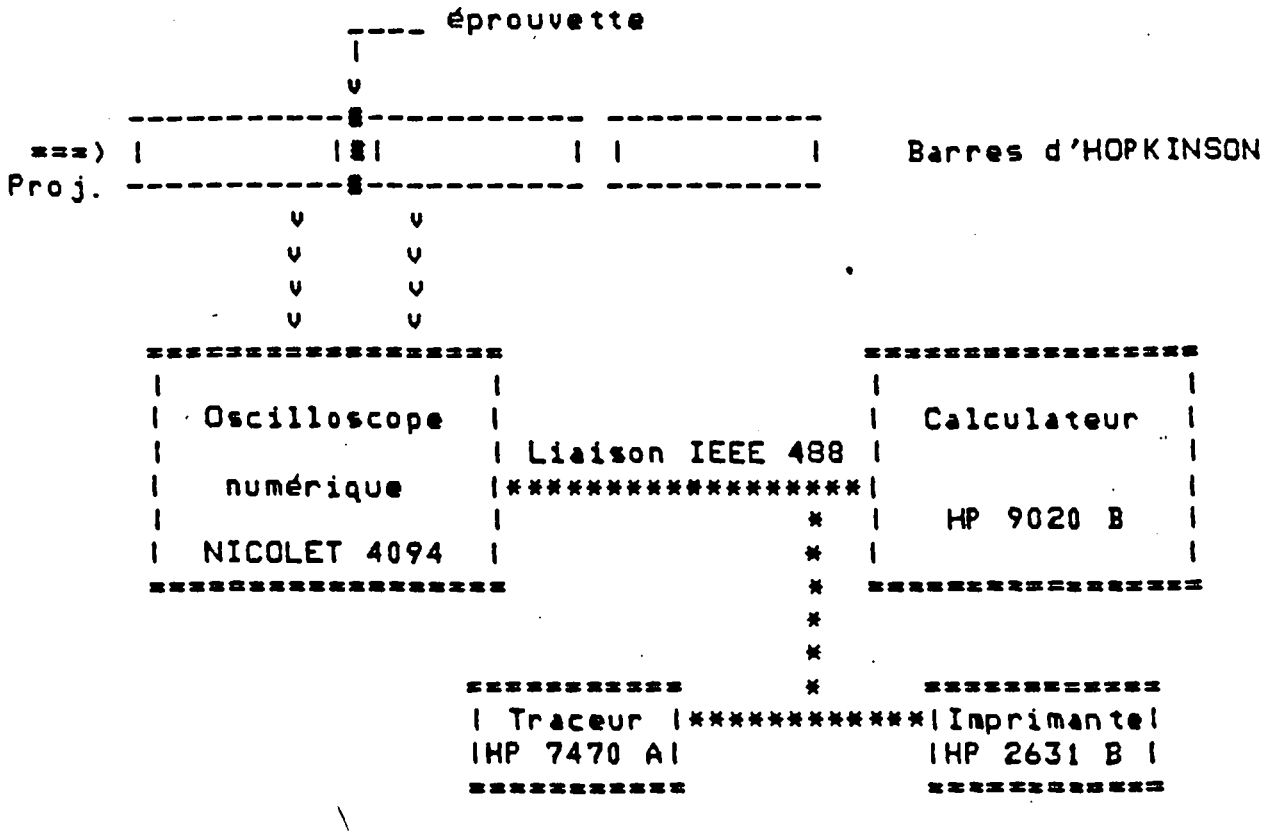


Figure II.1 : Acquisition des données

Les signaux sont transférés de la mémoire de l'oscilloscope numérique vers celle du calculateur HEWLETT-PACKARD 9020 B par liaison IEEE 488.

Les caractéristiques techniques du calculateur sont les suivantes :

- clavier "azerty" accentué, séparé en pavés,
- lecteur de disquettes 5 pouces,
- disque Winchester 10 M,
- écran monochrome,
- carte d'entrée/sortie IEEE 488 (ou HPIB).

- 1 MO de mémoire centrale
- système d'exploitation SUN et programmation en BASIC (occupent environ 700 Ko),

Le programme BASIC de traitement des signaux, dont l'organigramme est représenté sur la figure II.2, effectue le calcul et l'édition numérique sur imprimante, et graphique sur table traçante, des paramètres suivants :

- vitesse de déformation en fonction du temps,
- déformation en fonction du temps,
- contrainte en fonction du temps,
- énergie de déformation en fonction du temps,
- contrainte en fonction de la déformation.

Mises à part les fonctions de calcul et d'édition des résultats, le système gère les fichiers d'essais qui sont de deux types :

- les fichiers sur disquettes 5 pouces où l'on enregistre les signaux issus du NICOLET avec les caractéristiques définies par l'utilisateur (20 essais par disquettes, 250 Ko environ),

- les fichiers sur le disque dur où sont stockés les résultats d'essais après traitement. Ceci permet d'effectuer des comparaisons entre les différents résultats. Un fichier peut contenir jusqu'à 90 essais traités soit une occupation d'environ 2,3 Mo.

Enfin quelques chiffres pour souligner la rapidité d'éxécution du calculateur. Le transfert des différents signaux ne nécessite que 10 secondes environ et leur traitement (calcul), 45 secondes !

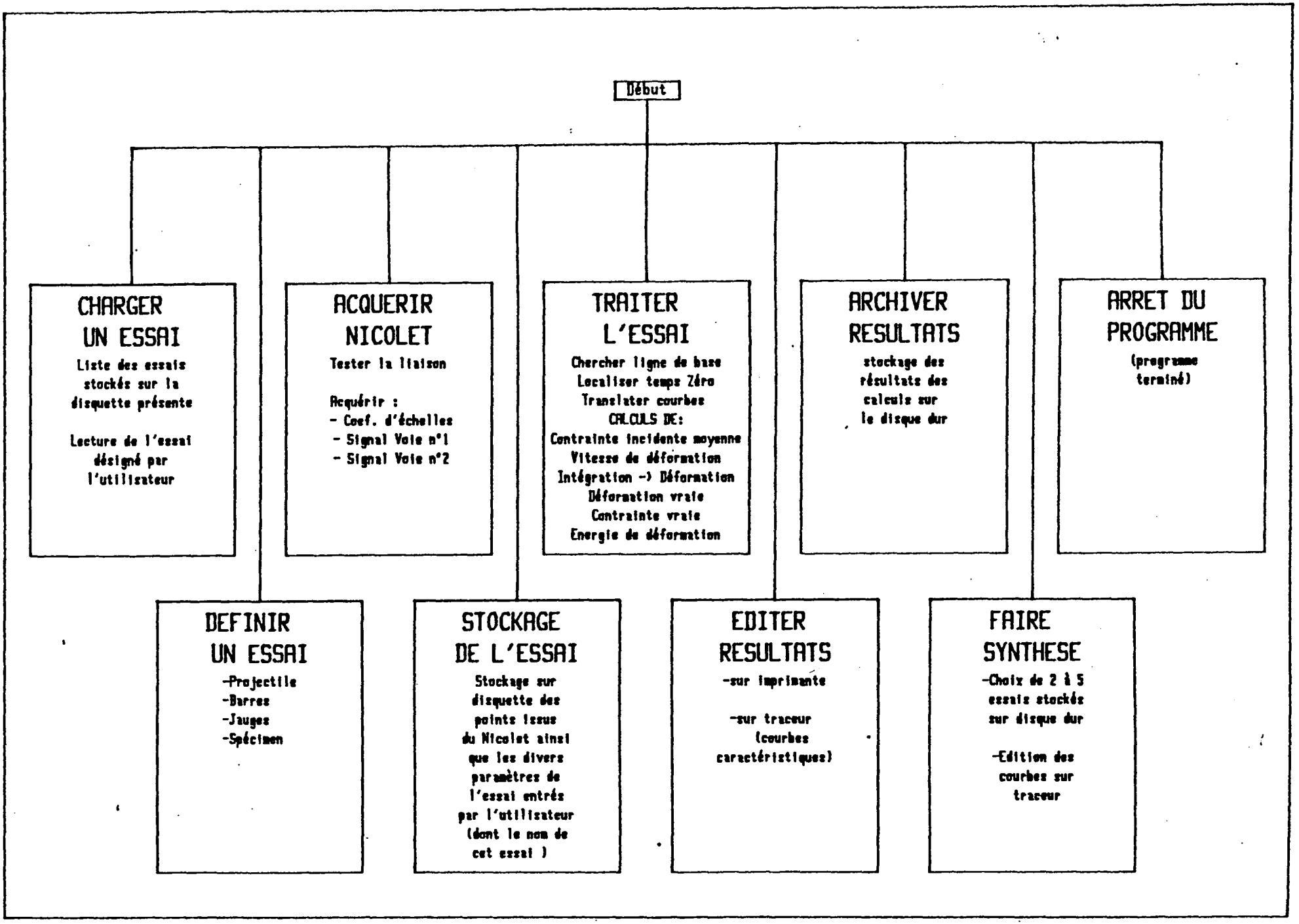
Globalement, pour chaque essai, le temps écoulé entre le déclenchement du tir et la fin d'édition des résultats n'excède pas 13 minutes.

II.3 - Exemple de traitement d'un essai sur le lexan

Nous présentons un exemple de résultats obtenus en compression à température ambiante sur le lexan.

Les figures II.3a et II.3b représentent respectivement les signaux recueillis par l'oscilloscope numérique à partir des ponts de jauges de la barre d'entrée (figure II.2) et de la barre de sortie (figure II.3). Le projectile utilisé dans cet

Figure II.2: Organigramme du programme de traitement des signaux.



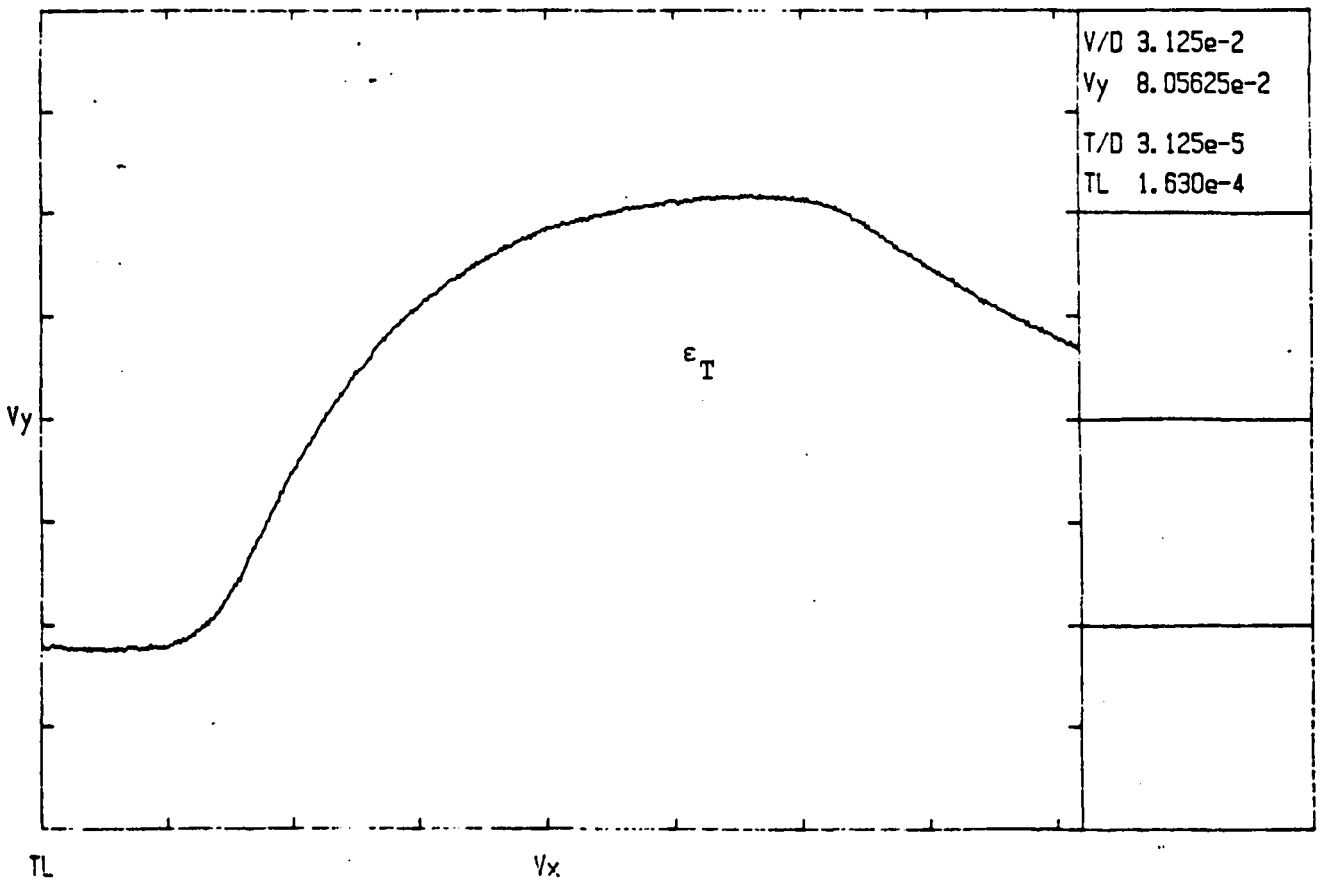


Figure II.3b: Signal enregistré par l'oscilloscope numérique à partir du pont de jauges de la barre de sortie.

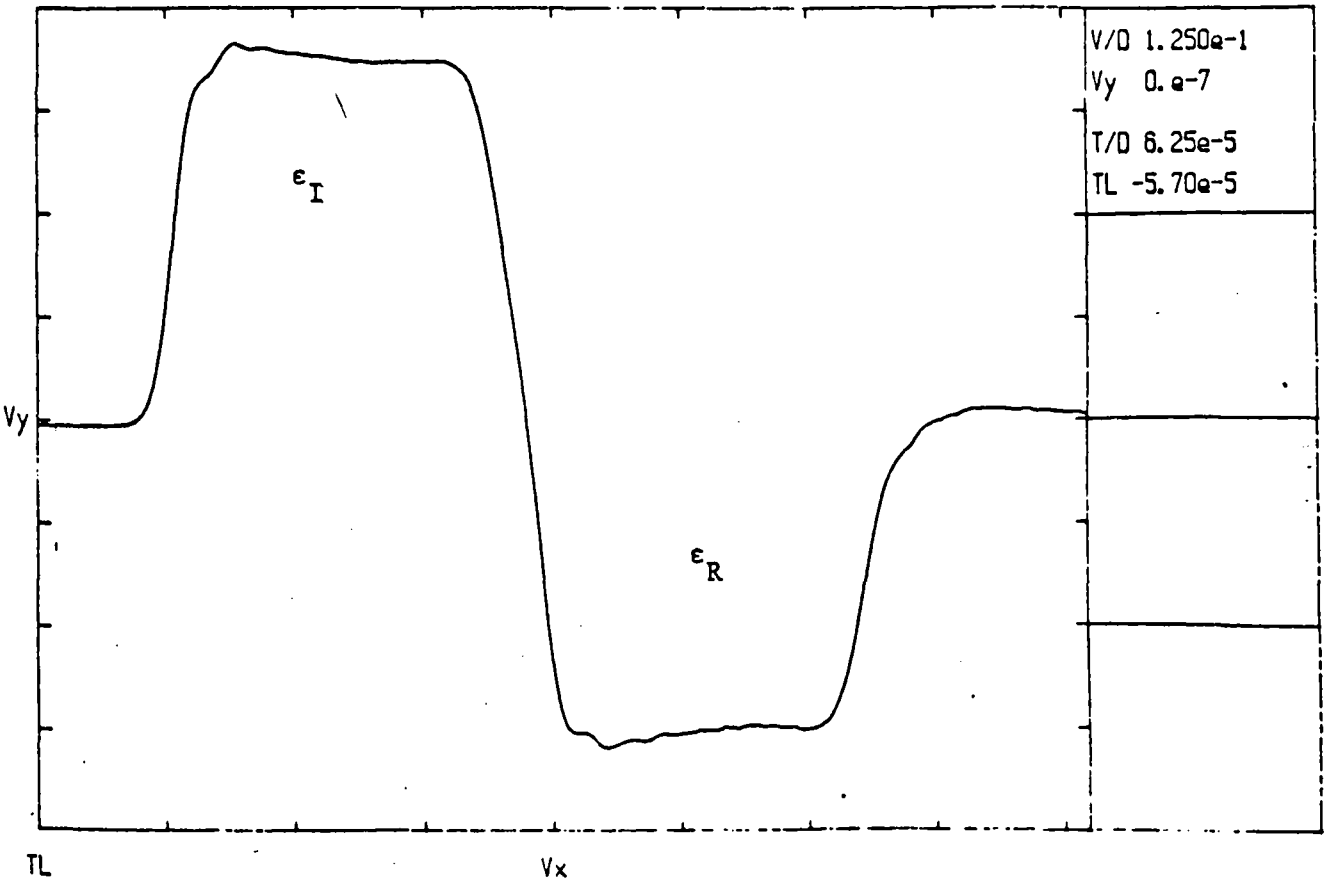


Figure II.3a: Signaux enregistrés par l'oscilloscope numérique à partir du pont de jauges de la barre d'entrée.

essai est un projectile de 400 mm de longueur à tête hémisphérique. On peut noter l'absence d'oscillations parasites se superposant au signal principal.

Après transfert vers le calculateur, les signaux sont ensuite traités. Le signal réfléchi et le signal transmis sont recalés par rapport à la même origine sur l'axe des temps. Par application des équations et compte tenu des données de l'essai (caractéristiques mécaniques et géométriques des barres de mesure et de l'échantillon) le signal réfléchi ε_R nous permet de déterminer en fonction du temps l'évolution de la vitesse de déformation, et par intégration, la variation de la déformation (figures II.4 et II.5). Le signal transmis nous donne la courbe de contrainte en fonction du temps (figure II.6) et par élimination de ce dernier paramètre, on obtient l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation (figure II.7).

A partir de cette dernière courbe est calculée par intégration l'énergie de déformation dont la variation au cours de l'essai est représentée sur la figure II.8.

Les valeurs numériques des paramètres σ, $\dot{\varepsilon}$, ε sont calculées pour chaque intervalle de temps (0,5 µs) et imprimées sur listing permettant ainsi une exploitation ultérieure des différents résultats.

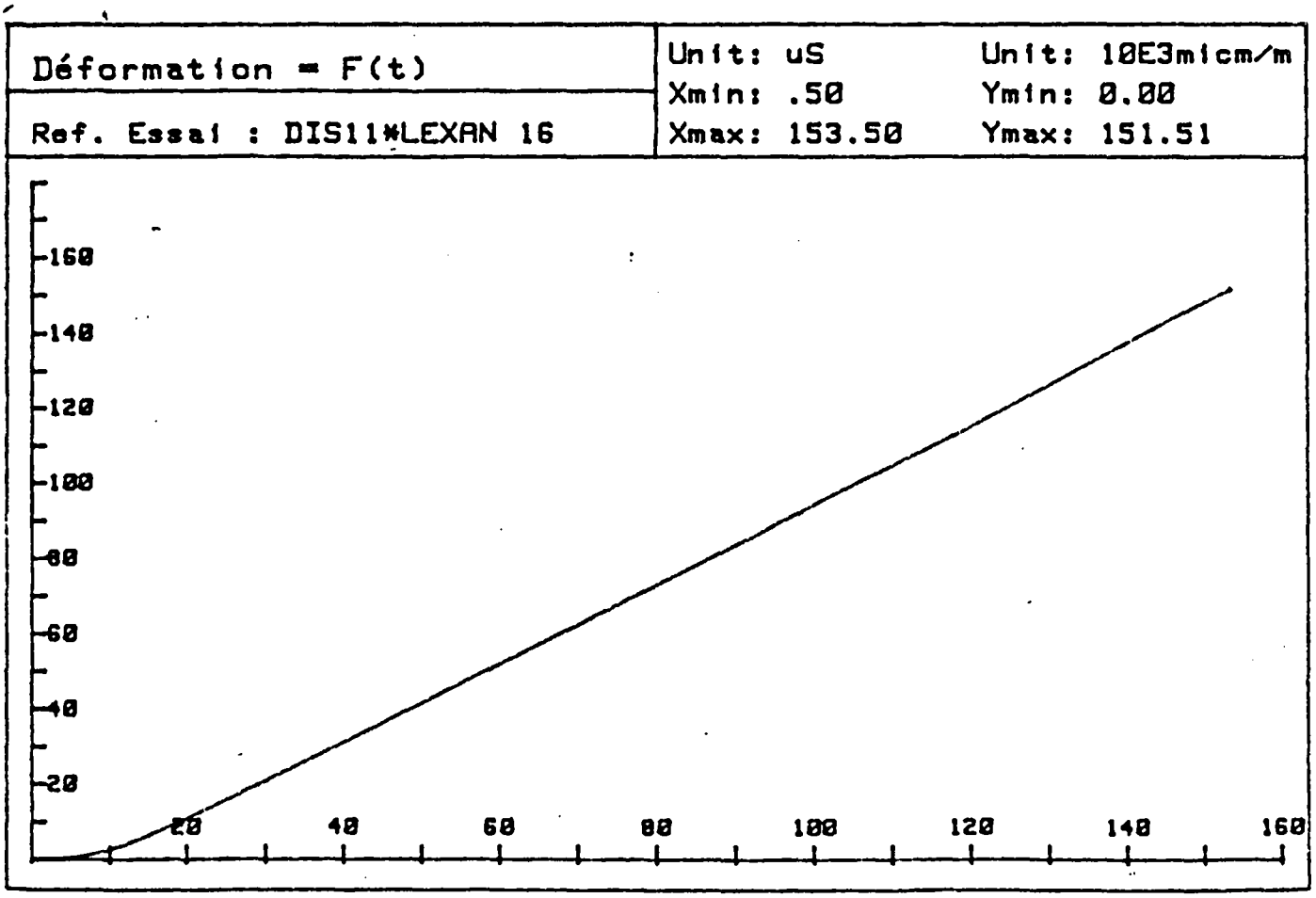


Figure II.5

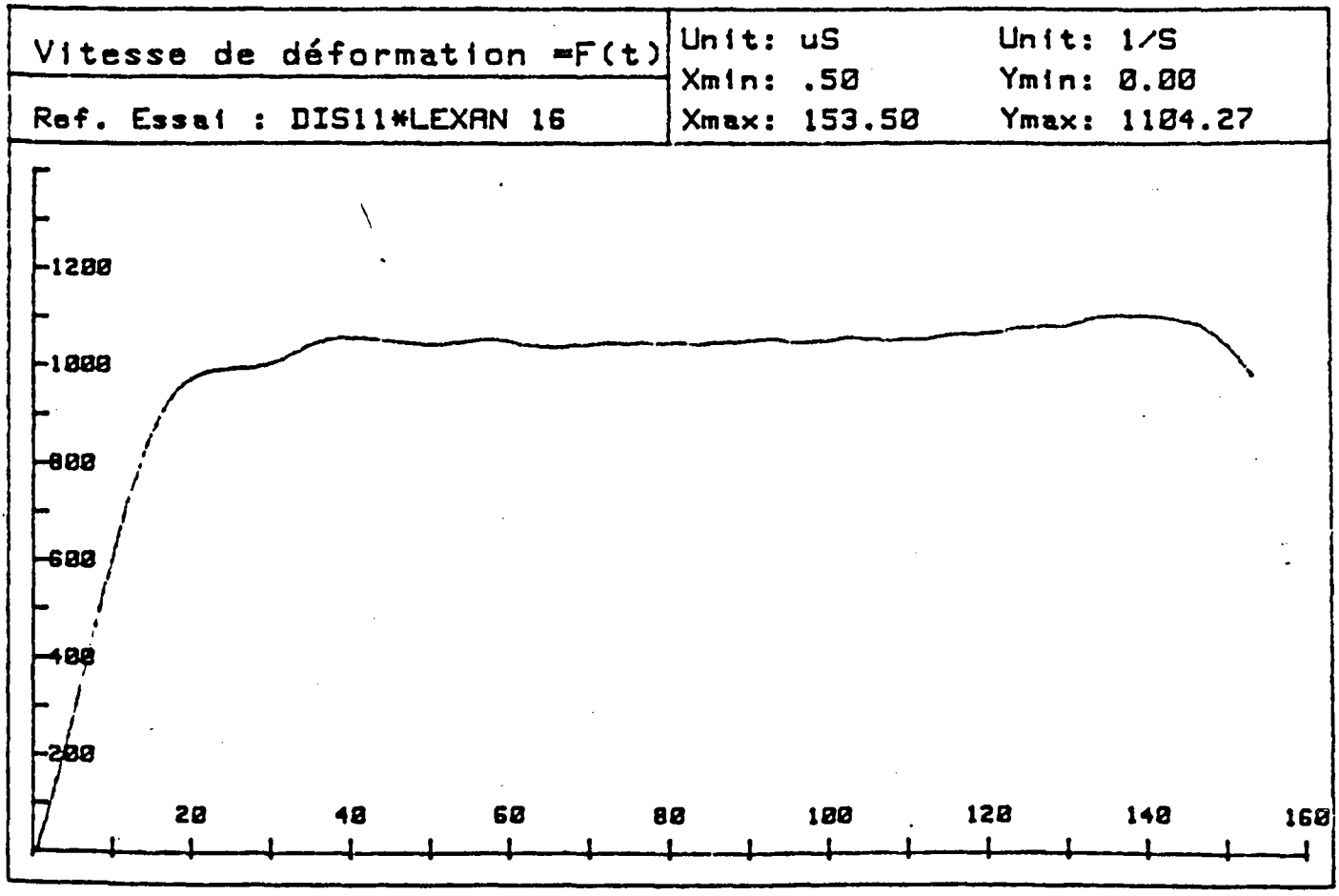


Figure II.4

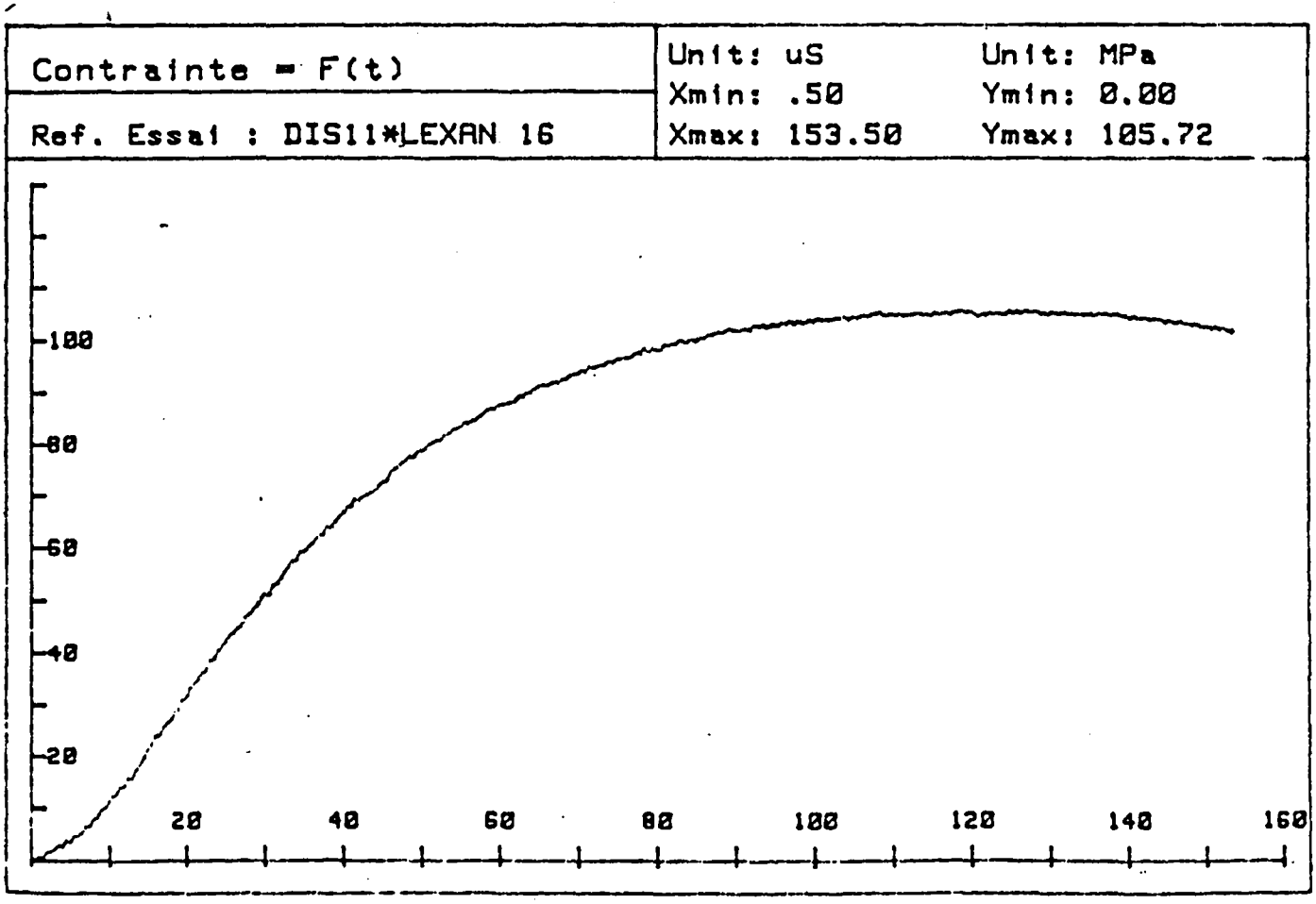


Figure II.6

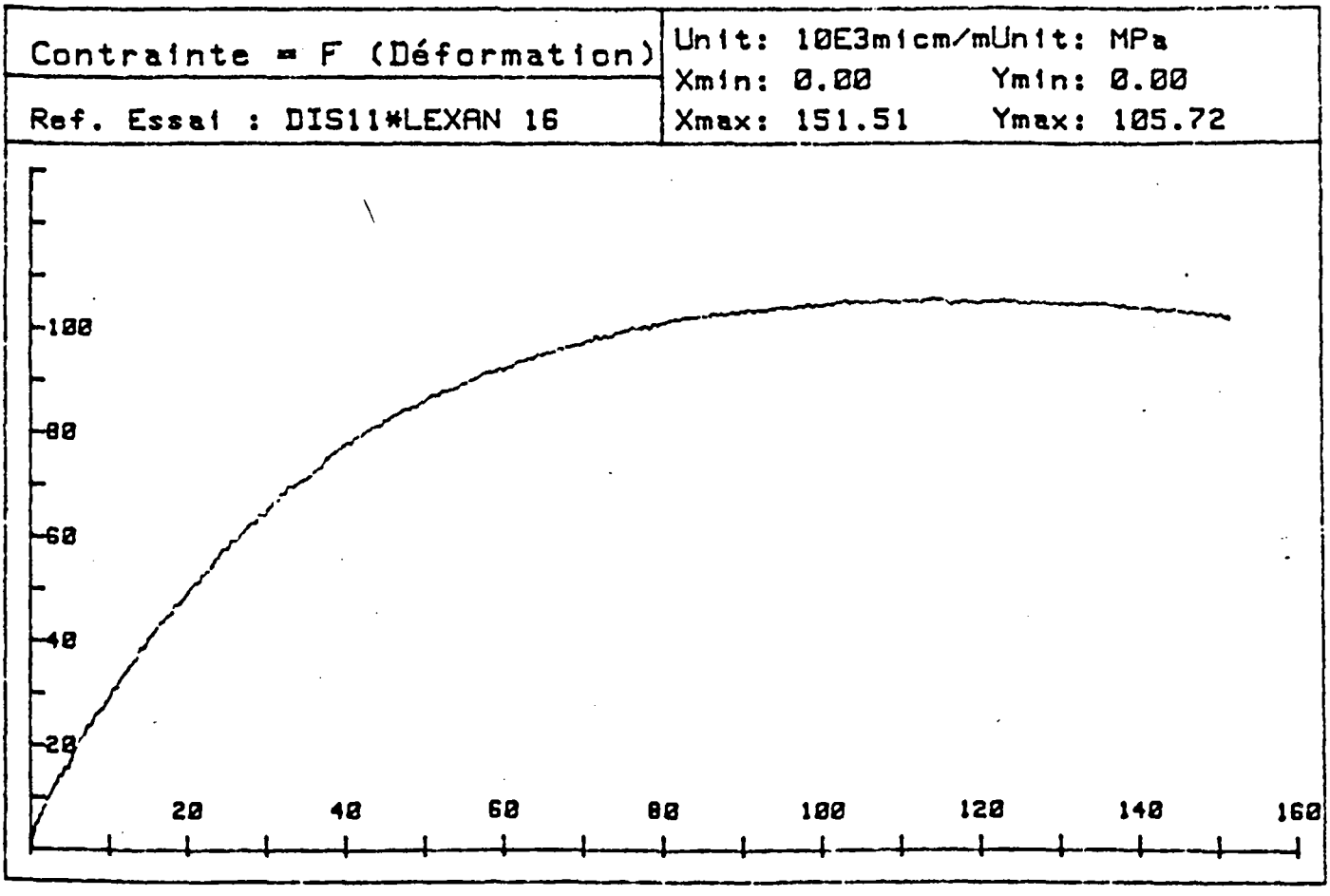


Figure II.7

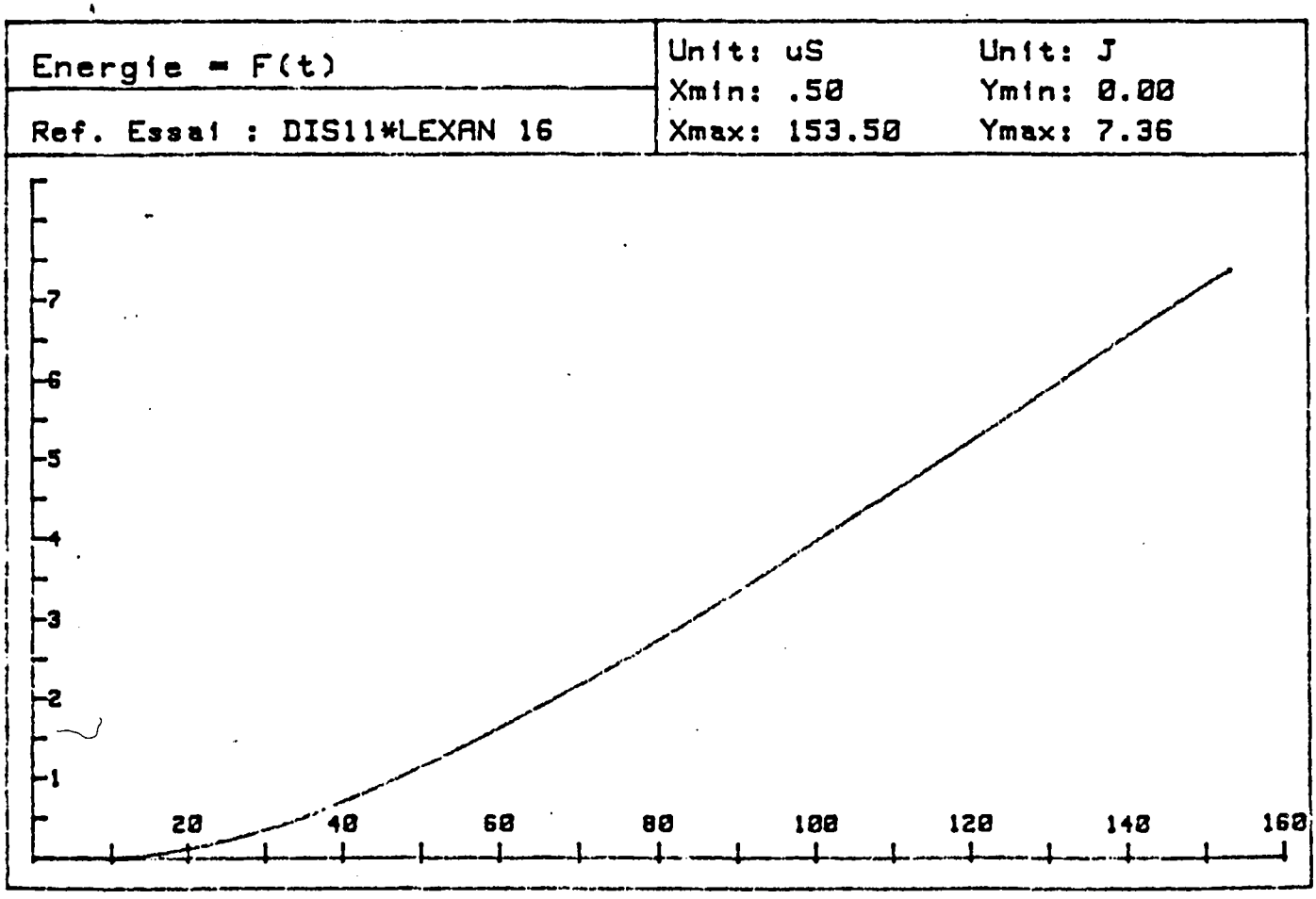

Energie = F(t)
Ref. Essai : DIS11*LEXAN 16
Unit: uS
Xmin: .50
Xmax: 153.50
Unit: J
Ymin: 0.00
Ymax: 7.36
7
6
5
4
3
2
1
20
40
60
80
100
120
140
160

Figure II.8

ANNEXE III

THERMODYNAMIQUE DE LA

DEFORMATION THERMIQUEMENT ACTIVEE

Nous rappelerons ici succintement l'extension au cas des polymères de l'analyse thermodynamique et cinétique de la plasticité des solides cristallins développée par ESCAIG et LEFEBVRE [14, 15, 28].

A.III.1 - Détermination des paramètres d'activation

Selon l'analyse thermodynamique développée dans le cas des cristaux, l'énergie libre d'activation ΔG_a du processus de déformation est uniquement fonction de la contrainte appliquée σ et de la température T pour une pression et une structure (caractérisée en première approximation par le terme σ_i) données :

$$d(\Delta G_a) = \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T}\right)_{P,\sigma,Str.} dT + \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma}\right)_{P,T,\ Str} d\sigma \qquad (A.III.1)$$

Les paramètres qui décrivent la structure de l'échantillon sont difficiles à appréhender car ceux-ci dépendent de toute l'histoire thermomécanique de l'échantillon.

Les dérivées partielles de l'énergie libre d'activation par rapport à la contrainte appliquée et à la température sont respectivement le volume d'activation V_a et l'entropie d'activation ΔS_a soit :

$$V_a = -\left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma}\right)_{T,Str} \qquad (A.III.2)$$

$$\Delta S_a = -\left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T}\right)_{\sigma,Str} \qquad (A.III.3)$$

V_a est directement lié au volume critique V_c du germe de plasticité. C'est un paramètre caractéristique du precessus élémentaire qui reflète l'extension spatiale de la zone où les segments ont des fluctuations thermiques corrélées.

Dans les cristaux, il existe plusieurs contributions à ΔS_a mais la plus importante provient de la variation du module de cisaillement avec la température du/dT. Dans le cas des matériaux polymériques, il existe une contribution spécifique à la chute du module de cisaillement avec la température due à la présence de mouvements moléculaires locaux correspondant à l'activation des relaxations secondaires (relaxations β, γ, etc...). Ces transitions secondaires contribuent à un terme d'entropie beaucoup plus élevé que dans la plupart des matériaux.

Lorsqu'on suppose que l'énergie de la barrière locale est simplement proportionnelle aux constantes élastiques, le terme entropique ΔS_μ lié à la variation de celles-ci avec la température s'écrit :

$$\Delta S_\mu = -\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT}\frac{\Delta H_a + \sigma V_a}{1 - \frac{T}{\mu}\frac{d\mu}{dT}} \qquad \text{(A.III.4)}$$

Où ΔH_a est l'enthalpie d'activation définie par $\Delta H_a = \Delta G_a + T\Delta S_a$, σ est la contrainte appliquée.

Dans les polymères apparaît également un terme entropique supplémentaire ΔS_{el} lié à la diminution d'entropie due à l'orientation des segments moléculaires pendant la déformation. Ce terme négatif peut être évalué à partir des théories de l'élasticité caoutchoutique soit :

$$\Delta S_{el} = -\frac{k\,\nu_e\,V_a\,\Delta e_o}{2} \qquad \text{(A.III.5)}$$

Où ν_e est le nombre de chaines actives par unité de volume et ΔG_o représente la déformation dans la zone cisaillée dont la valeur est probablement de l'ordre de l'unité.

L'énergie libre d'activation s'exprime cette fois sous la forme :

$$\Delta G_a = \Delta H_a = T\Delta S_a = \Delta G_\mu + \Delta G_{el} \qquad \text{(A.III.6)}$$

avec

$$\Delta G_\mu = \frac{\Delta H_a + \frac{T}{\mu}\frac{d\mu}{dT}\sigma V_a}{1 - \frac{T}{\mu}\frac{d\mu}{dT}}$$

Cette dernière relation permet de calculer l'énergie libre ΔG_a à partir des grandeurs accessibles à l'expérience T, σ, ΔH, V et μ (T).

Il existe une seconde méthode de détermination de Δg_a basée sur la variation du volume d'activation avec la contrainte. ΔG_a ne peut être calculé cependant par intégration de la fonction $V(\sigma)$ puisque que ΔG_a est fonction de deux variables indépendantes σ, T et que sa dépendance en température cpar l'intermédiaire du terme ΔS_a n'est pas négligeable dans le cas des polymères comme nous l'avons souligné précédemment.

CAGNON ([38] cité par LEFEBVRE) a montré que l'introduction de la variable réduite $\tau = \frac{\mu(o)}{\mu(T)}\sigma$ où $\mu(o)$ est le module de cisaillement à température nulle permet de construire une nouvelle fonction à une seule variable qui est indépendante de la température. On obtient alors :

$$\Delta G_a = \frac{\mu(T)}{\mu(o)}\int_\tau^{\tau_M} V_a(\tau)\,d\tau \qquad \text{(A.III.9.)}$$

Avec $\tau_M = \sigma_M$, contrainte d'écoulement à zéro Kelvin.

Cette méthode suppose comme précédemment que la contribution entropique provient de la seule variation thermique des constantes élastiques et que la contribution énergétique d'origine caouthcoutique soit négligeable.

La méthode consiste donc à mesurer le volume d'activation à chaque température et donc à chaque valeur correspondante de la contrainte σ, puis à calculer la valeur $\tau = \frac{\mu(o)}{\mu(T)} \sigma$ puis à intégrer graphiquement la courbe $V(\tau)$ pour obtenir l'énergie libre d''activation.

A.III.2 - Relations avec les grandeurs expérimentales

Les grandeurs thermodynamiques V_a, ΔG_a et ΔH_a ne sont pas accessibles directement par l'expérience. Les seuls paramètres que donnent les méthodes expérimentales sont les dépendances en contrainte et en température de la vitesse de déformation (grandeurs apparentes) :

$$V_o = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma} \right)_{T,Str} \qquad \text{(A.III.10)}$$

$$\Delta H_o = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma,Str,} \qquad \text{(A.III.11)}$$

Le volume d'activation apparent V_o apparait comme une mesure de la sensibilité de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation. C'est une grandeur importante dont la valeur est susceptible de fournir des renseignements sur le mécanisme de déformation .

A.III.2.2 - Relations entre V_o et V_a - ΔH_o et ΔH_a

D'une façon générale, la vitesse de déformation plastique peut s'écrire sous la forme :

$$\dot{\varepsilon} = A'(\sigma - \sigma_i)^m \exp \frac{\Delta G_a}{kT} (\sigma - \sigma_i, T) = \dot{\varepsilon}_o \exp - \frac{\Delta G_a}{kT} (\sigma - \sigma_i, T) \qquad \text{(A.III.12)}$$

Le volume d'activation défini par la relation vaut :

$$V_a = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma} \right)_{T,\sigma_i} - \frac{mkT}{\sigma - \sigma_i} \qquad \text{(A.III.13)}$$

Soit $V_o = V_a + \frac{mkT}{\sigma - \sigma_i}$

Le volume d'activation V_a ne peut être connu du volume apparent V_o que si la quantité $\frac{mkT}{\sigma-\sigma_i}$ est négligeable devant V_a, c'est-à-dire lorsque le véritable volume d'activation représente la contribution majeure de la sensibilité de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ à la contrainte ou encore que cette dépendance en contrainte est essentiellement exponentielle.

Afin de s'assurer que l'on mesure bien un vrai volume d'activation (c'est à dire $V_o = V_a$) il suffit de comparer les valeurs de l'énergie libre ΔG_a obtenues par mesure de l'enthalpie et celles qui sont obtenues par intégration du volume apparent. Si ces deux méthodes de détermination de ΔG_a ne conduisent pas au même résultat, cela signifie que le terme préexponentiel $\dot{\varepsilon}_o$ varie avec la contrainte de façon non négligeable. Le volume d'activation apparent V_o est alors difficilement reliable à V_a.

D'autre part, si le terme préexponentiel ne dépend pas explicitement de la température, l'enthalpie apparente ΔH_o est égale à l'enthalpie d'activation véritable ΔH_a soit :

$$\Delta H_o = \Delta H_a = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma, Str} \qquad \text{(A.III.14)}$$

A.III.2.2 - Détermination expérimentale de V_o et ΔH_o

ΔH_o peut être déterminée de deux façons différentes. Lors d'une expérience de fluage, un saut de température rapide de quelques degrés modifie la vitesse de déformation. Si l'on suppose que le saut est assez rapide pour ne pas entraîner de modifications structurales de l'échantillon alors :

$$\Delta H_o = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_p}{\partial T} \right)_{\sigma_a,\ Str} = kT^2 \frac{\ln(\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1)}{T_2 - T_1} \qquad \text{(A.III.15)}$$

ΔH_o peut également être déterminée à partir d'un essai de déformation à vitesse imposée constante. $\dot{\varepsilon}_p$ étant fonction des seules variables σ_a et T, nous écrivons :

$$d \ln \dot{\varepsilon}_p = \left[\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_p}{\partial} \right]_{\sigma_a,\ Str} dT + \left[\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_p}{\partial \sigma} \right]_{T,\ Str} d\sigma$$

Ce qui s'écrit encore :

$$d \ln \dot{\varepsilon}_p = \frac{-\Delta H_o}{kT^2} dT + \frac{V_o}{kT} d\sigma$$

A vitesse constante, il vient :

$$\frac{\Delta H_o}{kT^2} dT + \frac{V_o}{kT} d\sigma = 0$$

Ce qui donne :

$$\Delta H_o = - TV_o \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\dot{\varepsilon}_p,\ Str} \qquad \text{(A.III.16)}$$

Dans les expériences de LEFEBVRE [15], BULTEL [63], et HAUSSY [62], la détermination de V_o se fait par des essais de relaxation de contraintes.

Lorsque la vitesse de déformation devient importante, il n'est plus possible de déterminer V_o par ce protocole expérimental. Cependant si l'on travaille dans une plage de vitesses de déformation assez large, le tracé de la courbe $\sigma = f(\ln \dot{\varepsilon})$ permet de déterminer, pour chaque température d'essai, la valeur du terme $\left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma}\right)$ et donc V_o.

La vitesse de déformation dépend naturellement aussi d'une variable de structure et les relations précédentes ne s'appliquent qu'à structure constante. Ceci oblige à mesurer $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$ et $\left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma}\right)$ donc V_o et ΔH_o sur un même échantillon dans le même état de déformation. L'une des solutions est de prendre pour σ la valeur de la limite élastique σ_y. Elle est repérée sur la courbe contrainte déformation par la contrainte maximale atteinte en l'absence de crochet de compression (yield point). Elle correspond en principe à la contrainte à laquelle le volume d'activation V_o atteint une valeur minimale constante.

ANNEXE IV

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

- Analyse enthalpique différentielle (Differential Scanning Calorimetry)

Afin de compléter l'examen des effets mécaniques liés aux traitements de recuit ($T < T_g$), nous avons étudié ce phénomène à l'aide de la technique d'analyse enthalpique différentielle ou DSC qui permet de mettre en évidence les transitions thermodynamiques fondamentales accompagnant les transformations physiques ou les réactions chimiques consécutives à une élévation de température dans un échantillon. L'une des conséquences du traitement de recuit effectué dans le domaine vitreux est la relaxation enthalpique qui se manifeste au passage de la transition vitreuse par la présence d'un pic endothermique. L'analyse enthalpique différentielle est l'outil approprié pour approfondir ce phénomène.

A.IV.1 - Principe de la DSC

L'analyse enthalpique différentielle est une méthode calorimétrique dynamique ou statique, qui consiste à annuler au moyen d'un effet compensateur (effet Joule) le déséquilibre thermique différentiel qui apparaît entre l'échantillon à étudier et une référence, lorsque ceux-ci sont placés dans une enceinte soumise à une programmation en température donnée. Par cette technique, on enregistre en fonction du temps ou de la température la puissance de compensation qui annule l'écart de température ΔT entre l'échantillon et la référence. On obtient ainsi directement la thermicité d'une réaction ou l'enthalpie d'une transformation.

L'enregistrement obtenu est représenté sur la figure (A.IV.1). Cette courbe représente la quantité de chaleur fournie par unité de temps en ordonnée, en fonction du temps t ou de la température T en abscisse.

A.IV.2 - Bilan des échanges thermiques

Le bilan des échanges thermiques au niveau de la tête de mesure à l'équilibre peut s'écrire :

- pour l'échantillon :

$$m_1 \left(C_1 + \frac{dH}{dT}\right) \frac{dT}{dt} + P'_1 = P_1 \qquad \text{(A.IV.1)}$$

- pour la référence :

$$m_2 C_2 \frac{dT}{dt} + P'_2 = P_2 \qquad \text{(A.IV.2)}$$

Les indices 1 et 2 se rapportent respectivement à l'échantillon et à la référence avec : -

- m = masse de l'échantillon
- H = chaleur mise en jeu au cours de la transformation
- C = capacité calorifique
- T = température
- P = puissance fournie
- P'= perte thermique si les conditions de travail ne sont pas adiabatiques.

Par différence des relations (A.IV.1) et (A.IV.2), il vient :

$$m_1 \frac{dH}{dt} + K_{(T)} \frac{dT}{dt} + h = \Delta P \qquad \text{(A.IV.3)}$$

- le terme $K_{(T)} \frac{dT}{dt}$ est lié à la dérive de la ligne de base, dérive qui peut être annulée soit électriquement soit en utilisant une référence de même capacité calorifique que l'échantillon.

- le coefficient d'échange, fonction de paramètres intrinsèques de la tête de mesure est caractéristique de l'appareillage.

En négligeant le terme $K_{(T)} \frac{dT}{dt}$, on peut écrire :

$$m_1 \frac{dH}{dt} + h = \Delta P \qquad \text{(A.IV.4)}$$

Au cours d'une transition, l'aire du pic $\frac{dH}{dt} = f(t)$ est donc directement proportionnelle à l'énergie mise en jeu.

L'appareil utilisé est le modèle DSC 1-B de PERKIN-ELMER représenté par la photo n°1. Il est constitué de trois parties :

(1) système de détection ou tête de mesure
(2) dispositif de chauffage ou de refroidissement à programmateur intégré
(3) enregistreur.

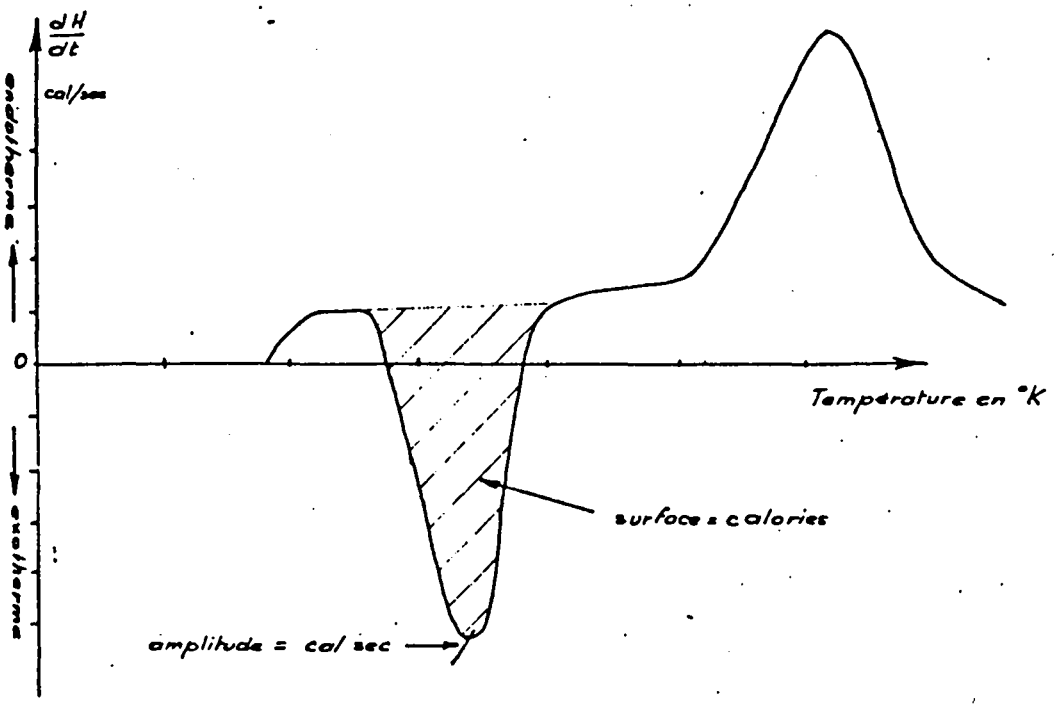


Figure IV.1: Enregistrement DSC.

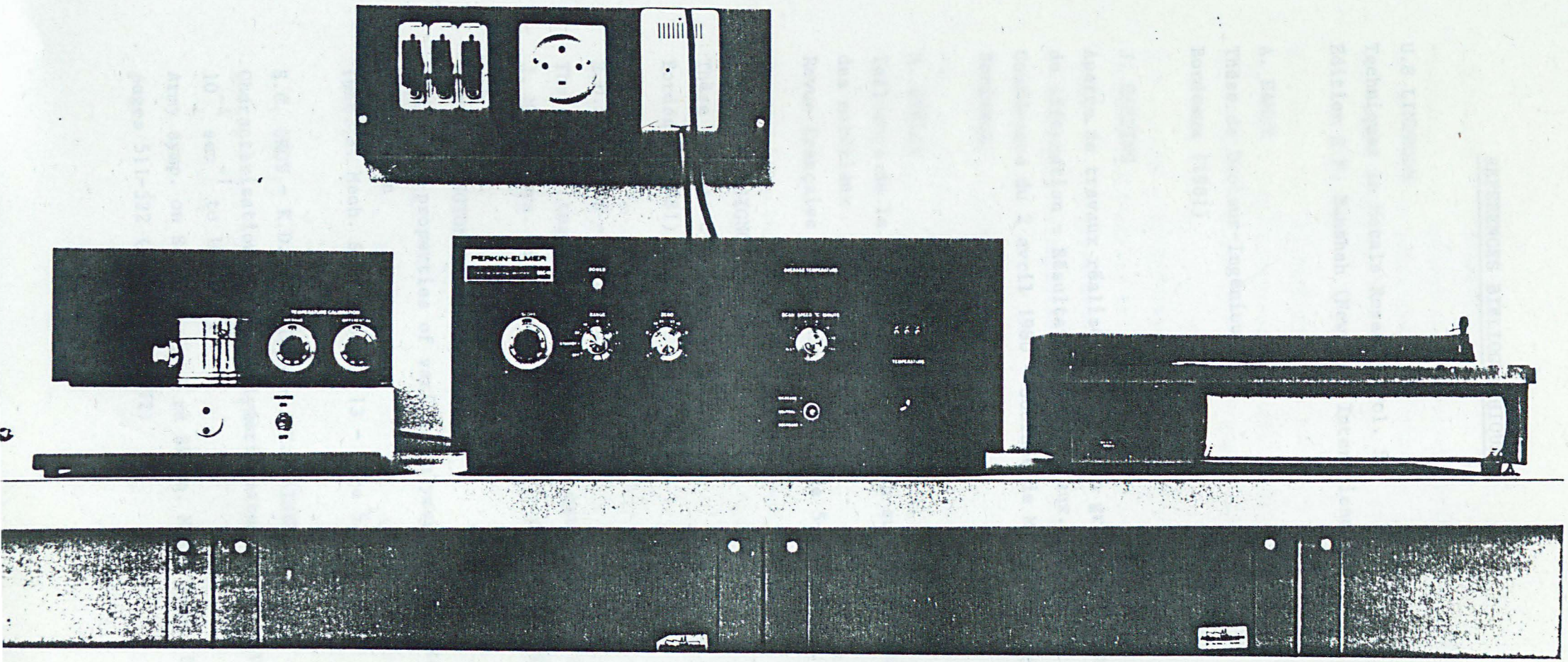


PHOTO IV.1: Appareillage d'analyse enthalpique différentielle PERKIN ELMER DSC 1-B.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] U.S LINDHOLM
Techniques in Metals Research Vol. 5
Edition R.F. Bunshah (New York Interscience)

[2] A. HAMDY
Thèse de Docteur-Ingénieur
Bordeaux (1981)

[3] J. HARDING
Aperçu de travaux réalisés à Oxford en grande vitesse de déformation - Résultats expérimentaux.
Conférence du 2 avril 1980 - Journée de Mécanique Physique
Bordeaux

[4] M. STELLY
Influence de la vitesse de déformation sur le comportement des matériaux
Revue française de mécanique n°73 page 5-17 (1980)

[5] C. SEMIDOR-SIGNORET
Thèse du 3ème cycle
Bordeaux (1981)

[6] E.D.H. DAVIES - SC HUNTER
The dynamic testing of solids by the method of the SPHB
J. Mech. Phys. of Solids - Volume 11 - page 155 (1963)

[7] E.W. BILLINGTON - C. BRISSENDEN
Mechanical properties of various polymeric solids tested in compression
Inst. J. Mech. Sci - Volume 13 - page 531 (1971)

[8] S.C. CHCU - K.D. ROBERTSON - J.H. RAINEY
Characterization of four polymeric materials at strain rates from 10^{-4} sec^{-1} to 10^{3} sec^{-1}
Army symp. on Solid Mech. 3 rd Bienn. Meet. Proc. Ocean City - pages 511-522 (Mid. Oct. 1972)

[9] K.D. CHASE - W. GOLDSMITH
Mechanical and optical characterization of an anelastic polymer at large strain rates and large strains
Exp. Mech. - Volume 14 - pages 10-18 (1974)

[10] H.F. BRINSON - A. DASGUPTA
The strain rate behaviour of ductile polymers
Exp. Mech. - Volume 15 - N°12 - pages 458-463 (1975)

[11] J.C BAUWENS - C. BAUWENS-CROWET - G. HOMES
Tensile yield-stress behaviour of poly (vinyl chloride) and polycarbonate in the glass transition region.
J of Polymer Science, Part. A2 - Volume 7 - pages 1745-1754 (1969)

[12] C. BAUWENS-CROWET
The compression yield behaviour of polymethyl methacrylate over a wide range of temperatures and strain rates
J. of Mat. Sc. - Volume 8 - pages 968-979 (1973)

[13] J.A. ROETLING
Yield stress behaviour of polymethyl methacrylate
Polymer - Volume 6 - pages 311-317 (1965)

[14] B. ESCAIG
K inetics and Thermodynamics of Plastic Flow in Polymeric glasses in International Spring School on Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials
B. ESCAIG and C. G'SELL Edition - Editions de pysique - page 187 (1982)

[15] J.M. LEFEBVRE
Thèse d'Etat, Unervisité des Sciences et Techniques de Lille (1982)

[16] R.J. WASLEY
Stress waves propagation in solids
Edit. Dekker - New York - (1973)

[17] W. GOLDSMITH
Impact
Edit. E. ARNOLD - London - (1960)

[18] R.M. DAVIES
A citical study of the Hopkinson pressure bar
Cambridge Univ. Press. - Volume 240 - page 375-457 (1948)

[19] H. KOLSKY
Stress waves in solids
N.Y. Dover Publications - Inc. - (1953)

[20] K.D. BERTHOLF - D.H. KARNES
Two dimensionnal analyses of the split Hopkinson pressure bar system
J. Mech. Phys. Solids - Volume 23 - pages 1-19 - (1975)

[21] J. KLEPACKZO - Z. MALINOWSKY
Dynamic frictionnal effects as measured from the split Hopkinson pressure bar
In High velocity Deformation fo solids - pages 403-416 - Iutam Symposium Tokio - Japan - (1977)

[22] S. ELLWOOD - L.J. GRIFFITHS - D.J. PARRY
A tensile technique for materials testing at high strain rates
J. Phys. E. Sci. Instrum. - Volume 15 - page 1169 - (1982)

[23] W. JOHNSON
Impact strength of materials
Edit. E. ARNOLD - London - (1972)

[24] R. DORMEVAL - M. STELLY
Caractérisation mécanique des matériaux aux grandes vitesses de sollicitations
Rapport CEA - R - 5044 - (1980)

[25] R. SKALAK
Longitudinal impact of a semi-infinite circular elastic bar
J. of Applied Mechanics - March - Volume 24 - pages 29-64 - (1957)

[26] H.D. CONWAY - M. JAKUBOWSKI
Axial impact of short cylindrical bars
J. of Applied Mechanics - December - Volume 36 - page 809 - (1969)

[27] I.M. WARD
Mechanical properties of solid polymers
Wiley London - (1983)

[28] B. ESCAIG - J.M. LEFEBVRE
Thermodynamic and inetic analysis of non elastic deformation in polymeric glasses
Rev. Phys. Appl. - Volume 13 - page 285 - (1978)

[29] J. HEIJBOER
The glass transition and the nature of the glassy state
Annals of the New York Academy of Science - Volume 275 - page 109 (1976)

[30] B. ESCAIG and C. G'SELL
Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials
International Spring Scool les Houches - (1982)
Ed. de Physique (1982)

[31] RE. ROBERTSON
An equation for the yield stress of a glassy Polymer
Applied Polym. Symp. - Volume 7 - pages 201-209 - (1968)

[32] J.D. FERRY
Viscoelastic Properties of Polymers
John Wiley and Sons Inc. - New York - (1965)

[33] R.REE - H. EYRING
The relaxation theory of transport phenomena
in Rheology - Volume II - Chapitre 3 - Ed. F.R. Eirich Academic Press - (1968)

[34] C. BAUWENS-CROWET - J.C. BAUWENS - G. HOMES
The temperature dependence of yield of polycarbonate in uniaxial compression and tensile tests
J. of Mat. Sc. - Volume 7 - pages 176-183 - (1982)

[35] J.C. BAUWENS
Relation between the compression yield stress and the mechanical loss peak of bisphenol A - polycarbonate in the β transition range
J. of Mat. Sc. - Volume 7 - pages 577-584 - (1972)

[36] J.C. BAUWENS
Attempt to correlate the yield processes above and below the glass transition in glassy polymers
Polymer - Volume 25 - October - page 1523 - (1984)

[37] J.M. LEFEBVRE - B. ESCAIG
Plastic deformation of glassy amorphous polymers : influence of strain rate
J. of Mat. Sc. - Volume 20 - page 438-448 - (1985)

[38] A. GOPEZ
Thèse de Docteur-Ingénieur
Nancy - (1983)

[39] C. BAUWENS-CROWET
The relationship between the effect of thermal pre-treatment and the viscoelastic behaviour of polycarbonate in the glassy state
J. of Mat. Sc. - Volume 14 - pages 1817-1826 - (1979)

[40] K. VARADARAJAN - R.F. BOYER
Effets of thermal history, crystallinity and solvent on the transitions and relaxations in Poly (bisphenol A carbonate)
J. of Polymer Sc. - Polymer Phys. Ed. - Volume 20 - pages 141-154 (1982)

[41] D.C. WATTS - E.Ph. PERRY
Dielectric relaxation behaviour and the ductile/brittle transition of polycarbonate
Polymer - Volume 19 - March - page 248 - (1978)

[42] E. SACHER
Secondary structural motions in polycarbonate
J. Macromol Sci. - Phys. - B 11 (3) - pages 403-410 - (1975)

[43] J. HONG - J.O. BRITTAIN
Thermally stimulated depolarization current studies on strain-induced relaxations in polymers
J. of Applied Polym. Sc. - Volume 26 - page 2459 - (1981)

[44] Y. AOKI - J.O. BRITTAIN
Thermally stimulated discharge current studies on low-temperature relaxation in polycarbonate
J. of Applied Polym. Sc. - Volume 20 - pages 2879-2892 - (1976)

[45] B. HARTMANN - G.F. LEE
Impact resistance and secondary transitions
J. of Applied Polym Sc. - Volume 23 - pages 3639-3650 - (1979)

[46] K. VENKATASWAMY - K. ARD - C.L. BEATTY
Use of dielectric relaxation spectroscopy to monitor deformation of polycarbonate

[47] L.C.E STRUIK
Physical Ageing in amorphous polymers and other materials
Elsevier (1978), AMSTERDAM

[48] J.C BAUWENS
Influence des paramètres structuraux sur les instabilités mécaniques des hauts polymères et la fragilisation qui en résulte
Matériaux et techniques - Avril - Mai 1979

[49] D.C LEGRAND
Crazing, yielding and fracture of polymers. I. Ductile Brittle transition in polycarbonate.
J. of Applied Polym. Sc. - Volume 13 - pages 2129 - 2117 - (1969)

[50] C.A ADAMS - A. CROSS - R.N HAWARD
The effect of thermal pretreatment on the mechanical properties of polycarbonate
J. of Mat. Sc - Volume 10 - pages 1582 - 1590 - (1975)

[51] K. NEKI - P.H GEIL
Morphology - Property studies of amorphous polycarbonate
J. Macromo. Sci. - Phys. - B8(1-2) - pages 295 - 341 - (1973)

[52] R.R LAGASSE
Improved scanning calorimetry technique for monitoring enthalpy relaxation of polymer glasses
J. Polym. Sci. Polymer. Lett. Ed - Vol 18 - page 357 - (1980)

[53] R.R LAGASSE
Improved calorimetric procedure for monitoring the approach to thermodynamic aquilibrium in glassy polymers
J. of Polym. Sc - Polym. Phys. - Ed. Vol. 20 - pages 279 - 295 - (1982)

[54] M.J RICHARDSON - N.G SAVILL
Enthalpy relaxation in amorphous polymers
Polymer Vol. 18 - page 413 - (1977)

[55] M.S ALI - R.P SHELDON
Morphology of glassy polymers
J. Polymer Sci. part C - pages 97 - 107 - (1972)

[56] E.J PAAKKONEN - V.T KUOKKALA - P. TORMALA
Studies of the dynamic and mechanical properties of thermoplastics by the Split Hopkinson pressure bar method
Acta Polytechnica Scandinavia - Ph. 30 - Appli. Phys. Series n°130 - (1981)

[57] T. VINH - A. KHALIL
Déformation et rupture à grande vitesse de déformation en torsion des polymères techniques
2ème colloque sur la mécanique de la rupture appliquée au polymères - C.E.M. - PARIS - 1982

[58] T.HAYASHI - H. YAMAMURA - Y. UEMURA - H. KONDO
Behavior of polymers under high velocity deformation
Theoretical and Applied Mechanics - Vol. 30 - Proceedings of the 30th Japan National Congress for Applied Mechanics - 1980

[59] A. MARCHAND
Thèse de docteur en génie mécanique - BORDEAUX 1984

[60] C. BAUWENS-CROWET - J.C. BAUWENS
Annealing of polycarbonate below the glass transition : quantitative interpretation of the effect on yield stress and differential scanning calorimety measurements
Polymer - Vol 23 - page 1599 - OCTOBER 1982

[61] J. HAUSSY - J.P CAVROT - B. ESCAIG - J.M LEFEBVRE
Thermodynamic analysis of the plastic deformation of glassy poly (methyl Methacrylate)
J. of polym. Sc. Polym. Phys. Ed. Vol 18 - pages 311 - 325 - (1980)

[62] C. BULTEL
Thèse de 3ème cycle - LILLE 1982

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE