



HAL
open science

Contribution à l'étude des couplages dans les interfaces, les polymères et les milieux poreux.

Laurent Cangémi

► **To cite this version:**

Laurent Cangémi. Contribution à l'étude des couplages dans les interfaces, les polymères et les milieux poreux.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Poitiers, 2023. tel-04402473

HAL Id: tel-04402473

<https://hal.science/tel-04402473>

Submitted on 18 Jan 2024

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

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

Public Domain

UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES (SFA)

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COUPLAGES DANS
LES INTERFACES, LES POLYMÈRES ET LES MILIEUX
POREUX.**

Mémoire présenté par

Laurent CANGÉMI

En vue de l'obtention d'une

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Préparée à IFP Energies nouvelles

Soutenue le 10 Mai 2023

Devant le jury composé de :

Président

M. ALLAIRE Grégoire

Professeur, Ecole Polytechnique

Rapporteurs

Mme DIANI Julie

Directrice de Recherche, École Polytechnique

M. MONERIE Yann

Professeur, Université de Montpellier

M. GIGLIOTTI Marco

Professeur, Université de Poitiers

Examineurs

M. STAINIER Laurent

Professeur, École Centrale de Nantes

M. JACQUEMIN Frédéric

Professeur, Université de Nantes

M. MARCO Yann

Professeur, ENSTA Brest

M. GRANDIDIER Jean-Claude

Professeur, ISAE-ENSMA Poitiers

Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu être mené à son terme sans l'aide d'un certain nombre de personnes - à commencer, bien entendu, par les membres de ce jury - mais aussi celles présentes autour de moi et qui m'ont soutenues tout au long de ce parcours.

Dans l'horizon de mes premières pensées, se trouve Yves Meimon, qui m'a donné l'opportunité de rentrer à l'IFP et m'a offert ce fabuleux sujet de recherche sur les polymères. D'une humanité très profonde et très rare, il a été pour moi un exemple et un modèle de personnalité scientifique. Un grand merci à toi, "Oh, Mon Capitaine!" comme disait Walt Whitman. Mais bien entendu, je ne peux passer la ligne sans remercier Jean-Claude Grandidier pour la richesse des discussions scientifiques, l'émulation et la confiance renouvelée tout au long de ces années. Nadège (Brusselle), quelle chance d'avoir pu partager tant d'idées, de pensées, de défis et de lignes de codes :). Tu es encore aujourd'hui le bras de fer dans un gant de velours dont on a tous besoin.

En remontant la ligne du temps, je souhaite également remercier Yann Monerie et Laurent Stainier qui ont accepté de faire partie de ce jury et pour qui j'ai développé une affection particulière depuis le "temps béni du doctorat", une amitié réelle, basée sur la même passion de la recherche.

C'est avec beaucoup d'humilité et de joie que je remercie également Grégoire Allaire pour sa confiance, ses encouragements et son soutien pour m'avoir proposé de me lancer dans cet exercice de l'art au combien périlleux :).

Gilles (Ferrer), tu resteras toujours la première personne que j'ai rencontrée à mon arrivée à l'IFP et mon "confident informatique", le doyen de VIScoPOL :). Marie-Hélène (Klopffer) et Jean-Charles (de Hemptinne) que d'aventures! Je n'aurais jamais compris les subtilités de la diffusion sans votre aide.

Thierry Becue, Eric Heintzé et Hélène Olivier-Bourbigou, je vous adresse mes plus sincères remerciements pour vos conseils, votre écoute et votre stimulation toujours renouvelée.

D'autres noms se redressent et se bousculent dans la sphère de mes pensées. Sur la planète IFPEN : Xavier Lefèbre, Gilles Perrin, Francis Pradel, Eléonore Roguet, Florence Richard, Habiba Boulharts, Vincent Le Corre, Olivier Vincké... Ailleurs dans la galaxie : Hervé Trumel, Sylvie Castagnet, Carole Nadot, Yann Marco... Mais aussi mes camarades du LMA, Didier, Florent, Laurence, Anne-Sophie, Frédéric, Olivier... Vous êtes les douces voix qui m'ont fait et me font aimer la recherche.

Enfin, "que serais-je sans toi qui vins à ma rencontre?" Celle qui a relu avec patience, courage et amour tant de ma prose peu littéraire, de la thèse jusqu'à cette "Hache de guerre" si collante? A Isabelle, je dédie ces premières et dernières paroles : "j'ai tout appris de toi pour ce qui me concerne".

Table des matières

Abstract	2
I PARCOURS PROFESSIONNEL ET DÉMARCHE SCIENTIFIQUE	5
1 Introduction et contexte général	6
2 Présentation des thématiques de recherche	12
II SYNTHÈSE DESCRIPTIVE DES TRAVAUX RÉALISÉS	17
3 Couplages entre plasticité-frottement et endommagement : quelques résultats sur le comportement mécanique des interfaces	18
3.1 Modélisation de la rupture interfaciale par zone cohésive : entre volume et surface	18
3.2 Analyse des couplages : entre endommagement, frottement et plasticité... .	26
3.2.1 Frottement et contact adhésif/cohésif : approche LMA	26
3.2.2 Frottement et contact adhésif/cohésif : approche de Chaboche . . .	30
3.2.3 Proposition d'une nouvelle loi de plasticité-frottement cohésif (2020-2022) : reproduction de l'effet de "pop-in".	34
4 Couplages multiphysiques dans les matériaux poreux et polymères	44
4.1 Une approche poreuse ouverte pour les polymères semi-cristallins	44
4.1.1 Un comportement mécanique spécifique	46
4.1.2 Une approche thermodynamique biphasique pour le comportement mécanique des polymères semi-cristallins	50
4.1.3 Choix d'une approche viscoplastique biphasique	56
4.1.4 Différents éléments de validation de l'approche	61
4.2 Endommagement des polymères en situation de couplage multiphysiques . .	70
4.2.1 Étude de la cavitation plastique	70
4.2.2 Extension du modèle thermodynamique initial aux couplages diffusomécaniques	82

III TRAVAUX EN COURS ET PERSPECTIVES	98
5 Vers une nouvelle approche thermodynamique pour les couplages en milieu poreux.	99
5.1 Utilisation du Principe des Vitesses Virtuelles étendu et potentiels non-linéaires	99
5.2 Cas d'applications immédiats à développer	114
5.2.1 Le séchage des pâtes d'alumine	114
5.2.2 La diffusion de gaz en milieu fortement confiné	117
6 Perspectives de développement à plus long terme	119
6.1 Poursuivre la prise en compte des phénomènes d'endom-magement et de rupture	119
6.1.1 Approfondir la modélisation de la rupture dans les polymères et composites	119
6.1.2 Couplage entre diffusion-endommagement et fissuration	120
6.2 Matériaux fonctionnels	121
Annexes	126
A Développement thermodynamique détaillé pour les transferts de masse en milieu poreux	126
A.1 Loi de conductivité hydraulique ou massique de la phase fluide α	128
A.2 Loi de conductivité thermique	128
Bibliographie	131

Première partie

**PARCOURS PROFESSIONNEL
ET DÉMARCHE SCIENTIFIQUE**

Chapitre 1

Introduction et contexte général

La première question qui m'a été posée au début de mes travaux de recherche a été la suivante : "comment coupler des phénomènes d'adhérence ou d'adhésion à des phénomènes de contact unilatéral avec frottement" ?

C'est à peu près en ces termes que m'a été présenté mon sujet de thèse, sujet qui allait occuper les premières années de mon parcours professionnel dans le domaine de la recherche appliquée en mécanique des solides. Il contenait en essence un questionnement beaucoup plus large et plus universel que le domaine des interfaces frottantes. En effet, les années passées au sein du Laboratoire de Mécanique et d'Acoustique (LMA) de Marseille ont éveillé en moi cette nécessité de fonder les développements rhéologiques issus du champ expérimental sur un cadre physique général, suffisamment puissant pour pouvoir "inventer" de nouvelles formulations du comportement mécanique de certains matériaux. J'allais découvrir que ce cadre existait bel et bien sous la forme de la thermodynamique des milieux continus et qu'il pouvait même, dans certains cas, devenir "standard". Bien que très utile dans le domaine des comportements mécaniques usuels tels l'élasticité, la plasticité ou la viscoplasticité, son existence s'avère encore plus cruciale lorsqu'on s'attache à formuler des phénomènes de couplages entre des phénomènes différents de type mécanique ou multiphysiques. Avec le recul, l'exemple du couplage entre adhésion et frottement peut simplement s'interpréter comme une loi élastoplastique avec endommagement (en faisant abstraction des nuances liées aux discontinuités d'interface). Mais le cheminement employé dans ce travail, basé sur une formulation thermodynamique de ces problèmes d'interface, m'a permis d'avancer "dans le noir", sans savoir, a priori, quel serait le résultat final et la forme définitive de la loi de comportement. Bien qu'appliquées au domaine des composites SIC/SIC, utilisés pour la navette spatiale européenne, ces problématiques d'interface sollicitées en mode de cisaillement sont communes à diverses situations : collage, génie civil, composites et, plus proche du domaine d'activité associé à la suite de mon parcours, l'intégrité des puits de production et de stockage de CO₂. En effet, à la suite de mon doctorat, j'ai été amené à "affronter" une grande diversité de sujets au sein de l'Institut Français du Pétrole, puis d'IFPEN pour les temps actuels. Au cours de cette recherche menée dans un contexte semi-industriel, cette approche de type thermodynamique n'a cessé d'entretenir mon esprit au maintien d'une cohérence scientifique au sein des études que j'ai pu mener en tant qu'ingénieur de recherche. Bien entendu, je ne ferai pas part ici de la multitudes d'études effectuées dans ce contexte, mais de certains sujets qui constituent un fil conducteur, une ligne rouge où la notion de couplage est omniprésente.

Comme évoqué au début du paragraphe, un de ces fils conducteurs concerne les phénomènes de rupture couplés à la plasticité, qu'elle soit de type "frottante surfacique" pour les interfaces ou de type "frottante volumique" pour les matériaux sensibles à la contrainte moyenne. Ce sujet fera l'objet du premier chapitre de ce document. En effet, j'ai été amené à consacrer une grande partie de mon travail au sein d'IFPEN à l'étude des polymères semi-cristallins, au travers d'une vision originale largement inspirée de la mécanique des sols (Yves Meimon). Je vais essayer de montrer, dans ce travail, que la problématique des interfaces adhésives-frottantes et celle de la rupture des polymères semicristallins (PSC), bien qu'a priori éloignées, peut s'illustrer au travers des mêmes questionnements phénoménologiques. Bien que cette interprétation du comportement viscoplastique des PSC prenne un peu à contre-pied les approches plus classiques issues de la plasticité des métaux, lesquelles sont souvent utilisées comme point de départ pour d'autres matériaux, elle nous a permis, entre autre, de garder en toile de fond une notion de cohésion qui pourrait expliquer des transitions ductiles-fragiles constatées dans certains PSC chargés ou soumis à des vieillissements physico-chimiques. En effet, une particularité de la rupture dite "ductile" des PSC est d'être sensible à la triaxialité, non pas en terme d'accélération de la cavitation au sens de Gurson, mais en terme de transition de mode de rupture. On trouve, en général, des phénomènes de cavitation plastique pouvant se développer simultanément avec un processus d'endommagement plus fragile et difficilement détectable dans des essais classiques de mécanique de la rupture. Cette cohabitation ou couplage de phénomènes proches, mais distincts, pourrait également apporter des réponses intéressantes pour expliquer la fragilisation des PSC, comme celles du PA11 soumis à de l'hydrolyse moléculaire. Nous garderons donc à l'esprit que, malgré la forte ductilité des PSC, des mécanismes d'endommagement sous-jacents (autres que la cavitation plastique) peuvent se développer si les conditions de sollicitation ou les conditions environnementales le permettent. Cette perte de cohésion liée à une propagation plus ou moins rapide d'un endommagement "non-ductile" renvoie directement à la notion de rupture adhésive, abordée sous l'angle des zones cohésives dans la première partie de mon travail de recherche.

Cette thématique du comportement viscoplastique des PSC a été développée au sein d'IFPEN dans le cadre de l'étude et de la modélisation des risers de production pour l'exploitation du domaine de l'Oil & Gas. Plus spécifiquement, une grande partie de ce travail a d'abord été consacrée à la modélisation des gaines d'étanchéité des risers flexibles dans le cadre d'une étroite collaboration avec notre partenaire Cofflexip, puis Technip et TechnipFMC. Ces gaines en polymère assurent, en effet, l'étanchéité des tuyaux flexibles constitués de plusieurs couches de fils d'acier spiralés, chaque couche possédant une fonction mécanique spécifique (reprise des efforts de traction, de pression externe et interne).

Ces gaines sont soumises à des efforts de pression très importants (jusqu'à 200 MPa) et à des environnements agressifs en terme de température (150 °C) et de physico-chimie des fluides présents (CO_2 , méthane, H_2S , eau, hydrocarbures). La température et la pression combinées induisent de grandes déformations plastiques de fluage en situation multiaxiale due aux conditions géométriques de confinement, auxquelles s'ajoutent des efforts de traction dans l'axe du flexible (tension axiale due au poids et flexions alternées dues à la houle). A mon arrivée à IFPEN, le comportement non-linéaire des polymères n'était pas très développé ni dans le domaine industriel ni même au niveau académique. La nature rhéologique de ce comportement était sujet à diverses interprétations, étant donné que ces matériaux exhibent des phénomènes à la fois élastiques en grande déformation en raison de l'évolution entropique de leur microstructure moléculaire, mais aussi des effets de



FIGURE 1.1 – Structure écorchée d'un riser de production flexible.

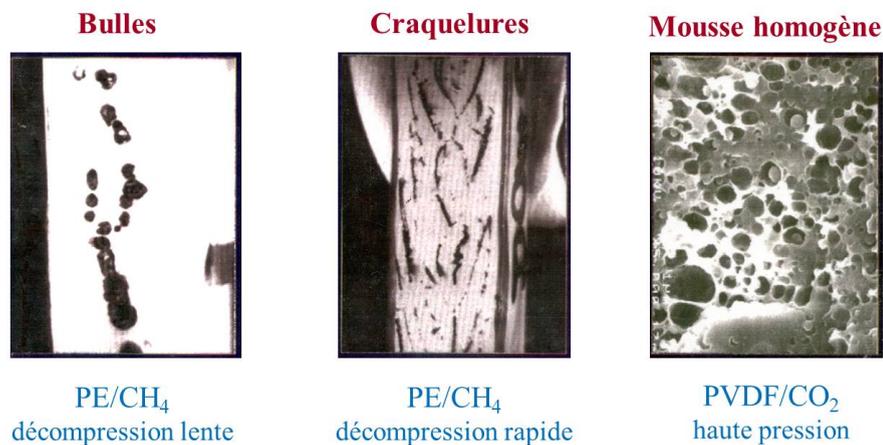


FIGURE 1.2 – Exemple de types d'endommagements obtenus suite à des décompressions explosives de gaz dans deux grades de PVDF.

viscoélasticité aux petites déformations et de viscoplasticité pour des déformations plus importantes. Nous avons pensé que le phénomène de viscoplasticité devait être la partie la plus importante au regard de l'application visée et avons choisi délibérément de suivre cette voie de modélisation. Cette complexité rhéologique n'en demeure pas moins réelle et reste d'actualité.

Au-delà de ces effets de fluage, les PSCs utilisés dans ce contexte sont soumis à des endommagements ou à des vieillissements issus de couplages avec les fluides environnants pouvant pénétrer au sein du matériau par des phénomènes de diffusion sous pression. Essentiellement, nous pouvons trouver des effets de "gonflement-cavitation" sous diffusion à haute pression de gaz et en température (à partir d'une dizaine de MPa) ou voire même d'eau à plus haute pression (à partir d'une centaine de MPa). Ce dernier point constitue le travail de thèse de Camilo Castro-Lopez [1]. Nous trouvons ci-dessous des exemples d'endommagement par décompression dite "explosive" de gaz dans certains grades de PSCs.

Nous pouvons constater que ces endommagements peuvent varier en fonction de la nature

du grade de polymère, de la vitesse de décompression, de la température, de la pression maximale de diffusion mais aussi de la nature des interactions gaz/polymère. Plus exactement, la diffusion de méthane dans du PE ne produit pas le même effet que celle du CO_2 dans du PVDF, par exemple. L'analyse des causes montre l'existence de couplages potentiels entre les effets mécaniques viscoplastiques, les cinétiques de diffusion/désorption en pression et la température. L'étude de ces couplages a été, en premier lieu, abordée dans le travail de doctorat de Gaëlle Rambert [2] pour lequel nous avons posé les bases d'une approche thermodynamique des couplages entre la température, la visocélasticité et la diffusion Fickienne au sein des polymères, au travers de la collaboration naissante avec l'équipe de Jean-Claude Grandidier à l'Université de Poitiers (L3MA), puis l'ISAE-ENSMA (LMPM puis l'Institut P'). Cette approche a été ensuite développée au sein de la thèse de Cédric Baudet [3], sous l'angle de la thermodynamique des milieux poreux ouverts, en poursuivant l'analogie de départ faite entre les PSCs et les milieux poreux de type sol.

Cette problématique de couplage entre comportement mécanique et transfert de masse au sein des PSCs a été le point de départ du second aspect scientifique de mon parcours professionnel et constituera la genèse et la trame principale du second chapitre de ce manuscrit. Nous y aborderons une approche thermodynamique qui tente de réconcilier les approches de type poreuses (notion de pression de pore) aux approches d'inspiration moléculaire de la diffusion (notion de mécanismes Fickiens et de potentiel chimique). En effet, nous avons été confrontés dès le début de notre travail à une apparente contradiction d'interprétation des phénomènes que nous cherchions à coupler. En effet, la microstructure, le comportement mécanique des PSCs et leur capacité d'échange avec leur environnement nous ont incité à adopter une approche inspirée de la thermodynamique des systèmes ouverts de type Biot-Coussy et à construire notre approche autour d'une notion de pression de phase amorphe, analogue à celle de pression de pore intervenant dans les milieux naturels. Cependant, le mécanisme physique de transfert de masse au sein des PSCs est de type moléculaire, ce qui met en avant la notion de gradient de concentration comme force motrice du phénomène plutôt que celle de gradient de pression utilisée couramment dans les milieux poreux. En réalité, cette apparente contradiction est fondée, dans les deux cas (poreux ou Fickien), sur une simplification de la notion de potentiel chimique ou plus généralement d'enthalpie libre partielle de la phase diffusant dans le matériau. Cette simplification de l'enthalpie libre partielle du fluide est clairement identifiée dans les travaux initiaux de Coussy [44], mais n'a pas pu être clairement étendue à la prise en compte des aspects physico-chimiques de façon complètement unifiée. Inversement, la communauté des matériaux fait souvent abstraction de cette notion de potentiel chimique, pour ne garder que la version Fickienne du comportement, elle-même issue d'un choix particulier d'expression de ce potentiel. Rien de mal en cela, sauf si l'on s'intéresse à des effets potentiels de couplage, par exemple entre la diffusion et la déformation des matériaux.

En réalité, les spécialistes de la diffusion distinguent différentes approches en fonction du type de matériaux étudiés. A strictement parlé, la diffusion Fickienne n'est valable que dans le cas d'une diffusion d'une espèce moléculaire unique au sein d'une phase non-confinée. Le modèle n'est pas capable de prendre en compte, par exemple, les effets d'interactions entre plusieurs molécules. Une approche de type Maxwell-Stephan [6] et [7] ou Onsager qui utilise explicitement le potentiel chimique est alors préférée ([4]). A IFPEN, ce type d'approche est étudié dans le cadre de problématiques de diffusion de molécules au sein de milieux nanoporeux constituant les supports de catalyseurs du domaine des procédés de raffinage. La nature multiéchelle de la porosité de ce type de matériaux induits des

mécanismes imbriqués de diffusion (Fig. 1.3).

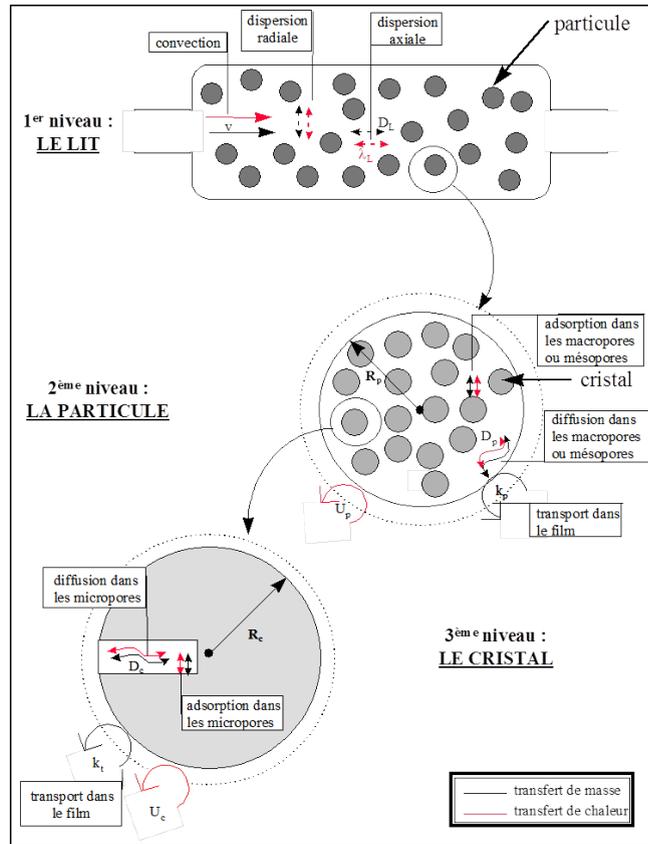


FIGURE 1.3 – Schéma des mécanismes de transfert de masse présents au sein des supports de catalyseur en zéolite, d'après ([4]).

A l'échelle la plus fine des "micropores", nous avons à faire à des phénomènes d'adsorption-diffusion fortement conditionnés par le confinement du cristal solide et éventuellement par les effets de déformation. Ces problématiques de diffusion d'espèces, au sein de milieux très finement poreux du domaine du raffinage, font ressortir la nécessité d'aborder ces notions de diffusion sous un angle théorique plus général. En effet, il s'agit clairement ici de milieux "poreux", même si l'échelle de certains de ces pores est très petite. Pourtant, la modélisation des phénomènes de diffusion et de transfert de masse n'est absolument pas abordée sous l'angle des milieux poreux dans le domaine d'ingénierie concerné. Ce à juste titre, car les effets d'interaction physico-chimique des surfaces deviennent ici prépondérants, tout comme la nature physico-chimique des interactions gaz/macromolécules rend hasardeux tout rapprochement avec la notion de transfert de masse en milieux poreux. Dans le même ordre d'idée, on peut faire une analogie avec les milieux poreux non-saturés, pour lesquels aucun cadre théorique thermodynamique n'a pu, à notre connaissance, s'imposer à ce jour et sans doute pour les mêmes raisons. Or, cette problématique se trouve également être un sujet d'importance dans le contexte de la fabrication des supports de catalyseur qui subissent une phase de séchage au cours de leur mise en forme. La poudre d'alumine initiale, à la base de la fabrication du matériau, se retrouve sous la forme d'un "gel" sursaturé en eau suite à différentes étapes de préparation. La phase finale avant calcination consiste à sécher le milieu afin de commencer à le consolider. Or, cette étape de séchage peut engendrer des phénomènes

de fissuration qui pénalisent ensuite la qualité de résistance mécanique du matériau final. La connaissance des conditions de séchage optimales constitue ainsi un enjeu industriel de premier plan. Dans le cadre de travaux de modélisation de ces phénomènes de séchage, nous avons rencontré, en toile de fond, les mêmes antagonismes qui opposent une approche poreuse, plus apte en essence à capter les couplages diffusion/déformation/fissuration, à des approches basées sur des modèles Fickiens moléculaires considérées comme plus physiques. Là encore, le manque de cohérence thermodynamique pour les milieux poreux non-saturés dans leurs formes "standard" ne permet pas d'envisager de rapprochement complet entre les deux écoles.

Nous présenterons à la fin du second chapitre un nouveau modèle thermodynamique qui n'a pas encore été publié et qui tentera d'unifier ces différents phénomènes.

Chapitre 2

Présentation des thématiques de recherche

Mes thèmes de recherche se sont développés autour de la notion générale de couplages thermodynamiques et plus spécifiquement suivant quatre thèmes principaux et complémentaires :

- **Thématique n°1** : Étude et modélisation des interfaces dans les composites ou les assemblages ciment/acier.
- **Thématique n°2** : Étude et modélisation du comportement viscoplastique des polymères en environnement agressif.
- **Thématique n° 3** : Extension du cadre thermodynamique poreux au cas général des transferts de masse saturés et non-saturés (couplages entre transferts Fickiens et transferts Darcéens).
- **Thématique n° 4** : Matériaux architecturés et multifonctionnels

Le point commun entre les trois premières thématiques est la recherche d'un cadre thermodynamique qui puisse faire un pont entre le cadre standard généralisé et la description de certains couplages liés à la plasticité et à l'endommagement, ou, de façon complémentaire, à la description des effets de vieillissement et de ruine induits par des transferts de masse.

Nous présentons ci-dessous un peu plus explicitement le contenu de ces quatre thématiques.

Thématique n°1 : Étude et modélisation des interfaces dans les composites ou les assemblages ciment/acier.

Formulation des couplages entre mécanismes frottant et rupture/endommagement des interfaces.

L'enjeu était ici de formuler un couplage entre glissement frottant et mécanismes de perte d'adhésion. L'idée a été de repartir de la notion introduite par Michel Frémond, d'interface existante en tant que système thermodynamique à part entière, et non comme une simple discontinuité entre deux volumes matériels. Cette notion de vie thermodynamique propre

aux interfaces a permis de formuler une loi de comportement nouvelle qui couple les effets de contact unilatéral à une résistance cohésive en traction et cisaillement. De la même façon, le modèle introduit également une transition progressive entre cohésion et frottement. Cette thématique a été reprise récemment (2019-2022) pour les interfaces ciment/acier dans le cadre du projet européen REX-CO2 concernant l'intégrité des puits pétroliers pour une réutilisation sous forme de stockage de CO2. Ces nouveaux résultats montrent que des mécanismes fins de couplage entre décohésion et frottement restent potentiellement difficiles à analyser et peuvent conduire à des interprétations différentes du comportement mécanique en cisaillement, et par voie de conséquence, à des évaluations différentes des grandeurs caractéristiques (énergie de rupture, coefficient de frottement variable...).

Thématique n°2 : Etude et modélisation du comportement viscoplastique des polymères en environnement agressif.

Couplage entre phase amorphe et phase cristalline, modèle viscoplastique biphasique poreux saturé & Etude et modélisation des couplages entre diffusion et endommagement dans les polymères.

En ce qui concerne cette thématique, des efforts importants ont été réalisés dans le domaine de la mécanique des polymères ou des mousses de polymère. Il s'agit ici d'un travail d'équipe (voir chapitre suivant) auquel j'ai pu contribuer de façon personnelle. Ces matériaux doivent, dans le contexte offshore, supporter des chargements élevés en termes de contrainte (jusqu'à 100 MPa) et de température (140°C). Ils sont amenés, de plus, à évoluer dans un environnement sévère d'un point de vue physico-chimique. Les principales problématiques associées à ces matériaux sont : leurs déformations visqueuses importantes par fluage, leur rupture sous contrainte mécanique, et leurs endommagements sous l'effet de la diffusion de produits extérieurs (eau, gaz, ...). L'ensemble des points évoqués nous a amené à développer une recherche approfondie dans le domaine de la modélisation mécanique des polymères et notamment des polymères semi-cristallins, ce, dans un contexte de couplage avec les effets de l'environnement. En particulier, nous nous sommes intéressés au problème de l'endommagement par décompression rapide de gaz, appelé « décompression explosive ». Il y apparaît des dommages irréversibles qui affectent la résistance mécanique et inhibent leur caractère étanche. Ces dommages sont la conséquence d'un couplage entre effets mécanique, thermique et diffusif. Ce point de départ nous a permis par la suite de comprendre et modéliser certains effets d'endommagement sous très haute pression de fluide observés lors de la mise en eau des structures utilisant ces matériaux. Afin de s'affranchir de la complexité microstructurale des polymères semi-cristallins, une approche de modélisation pragmatique a été choisie, en s'inspirant fortement des développements effectués dans le domaine de la mécanique des milieux poreux et des géomatériaux. En effet, de nombreuses similitudes existent entre les polymères semi-cristallins et les matériaux naturels. Outre leur aspect biphasique, ces derniers sont fortement sensibles à la contrainte moyenne et au confinement. Ainsi, l'approche consiste à admettre d'emblée une représentation de la microstructure hétérogène par deux phases homogènes à une échelle mésoscopique et en étroite interaction. La première phase, de rigidité élevée, est composée de lamelles cristallines entourées d'amorphe dans un état confiné. Elle constitue le squelette du matériau. La deuxième est composée d'amorphe libre et de molécules de gaz liées à la diffusion. Sa très faible rigidité permet en première approximation de l'assimiler à un pseudo-fluide.

Pour décrire leur interaction, on utilise le formalisme des milieux poreux qui consiste à décrire le comportement équivalent de ces deux phases sous la forme d'une superposition de milieux continus. Ce formalisme a été réécrit, avec l'équipe de Poitiers, sous une forme spécifique qui introduit une notion de fraction massique de gaz et permet d'introduire alors naturellement une notion de potentiel chimique simplifié au sein du tenseur des contraintes totale du matériau. Toujours dans la même thématique, et afin de pouvoir mieux accéder à la phénoménologie du processus de cavitation, nous nous sommes investis à IFPEN de façon avancée dans l'utilisation des techniques de tomographie au rayon X. Nous pensons pouvoir dire que nous avons été relativement "pionniers" dans cette démarche au niveau des matériaux polymères. L'idée principale a consisté à nous concentrer sur une analyse quantitative globale du processus de cavitation en termes de variation de densité et non sur une recherche d'imagerie précise du phénomène (taille et forme des cavités). Ce travail a également été complété au travers d'analyses plus fines réalisées à l'ESRF de Grenoble, dans le cadre d'une collaboration avec Eric Maire du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon et d'analyses au microscope électronique permettant d'accéder à une visualisation précise de la porosité du polymère étiré, à l'échelle du micron. Ainsi, nous avons été capables de quantifier l'évolution de la cavitation des matériaux soumis à une sollicitation de traction non homogène à l'aide d'éprouvettes entaillées et disposons aujourd'hui d'une base de données micro-tomographiques conséquente. Nous avons également étendu cette méthode à l'analyse de zones de cavitation localisées obtenues sur des éprouvettes soumises séquentiellement à un effort de tension suivi d'une pression hydrostatique très élevée (autour de 100 MPa), en utilisant un système de traction avec pression latérale assez unique en France. Du point de vue de la modélisation, nous avons étendu l'approche biphasique précitée à la croissance de cavité en intégrant un critère de cavitation dans l'amorphe et en modifiant de façon phénoménologique la loi d'écoulement viscoplastique afin de tenir compte d'un effet de triaxialité spécifique plutôt linéaire et identifié sur la base de travaux expérimentaux antérieurs. De façon concomitante, nous avons lancé depuis 4 ans une démarche numérique multi-échelle de type « bottom-up » sur certains matériaux d'intérêts (supports de catalyseurs et polymères), afin d'être capable in fine de relier les différentes échelles et d'améliorer les modèles existants à l'échelle macroscopique. Ce travail consiste surtout à fédérer des acteurs de disciplines différentes et complémentaires, comme des chercheurs issus de la modélisation moléculaire et des mécaniciens des solides. Bien que le passage de l'échelle moléculaire vers l'échelle macroscopique se heurte encore à des problèmes de temps de calculs, il est d'ores et déjà possible d'obtenir des informations physiques intéressantes pouvant valider ou invalider certaines hypothèses de modélisation (mécanismes de plasticité ou couplage amorphe-cristal pour les polymères semi-cristallin, existence d'une phase amorphe de transition...). L'enjeu est également de nourrir ces modèles en termes de caractéristiques, comme l'énergie d'activation de la cavitation dans la phase amorphe par exemple, ou les propriétés de sorption dans différentes gammes de pression. Notons que cette thématique pourra être de première importance pour l'étude des polymères présents dans les systèmes de stockage électrochimiques (batteries), les systèmes de stockage de l'hydrogène, ou voire les systèmes de motorisation électriques soumis à des couplages importants entre déformation, température et champ électromagnétique. Cette dernière application constitue un point d'attention particulière à l'heure actuelle à IFPEN et pourra bénéficier des avancées réalisées dans les domaines précités.

Thématique n° 3 : Extension du cadre thermodynamique poreux au cas général des transferts de masse saturés et non-saturés.

Recherche d'une approche unifiée pour le transport Fickien et le transport Darcéen dans le cadre général d'un milieu poreux ou nanoporeux.

Cette thématique consiste à proposer une formulation générale des transferts de masse en milieu poreux saturés et non-saturés en utilisant :

- 1 Une extension du Principe de Puissances Virtuelles.
- 2 Une nouvelle forme non quadratique du potentiel d'énergie libre inspiré des travaux de L. Landau.

Le domaine d'application de ce travail concerne les effets de diffusion en milieu confiné, comme certains systèmes nanoporeux (et éventuellement de faire un retour vers les couplages dans les polymères). En effet, ce cadre permet de proposer une nouvelle forme non-linéaire du potentiel chimique, plus proche de celle utilisée classiquement dans le domaine de la physico-chimie, mais intégrant en outre un couplage fort avec la déformation du matériau. Nous souhaitons vérifier la validité de cette démarche suivant deux voies distinctes. La première consistera à confronter les équations générales obtenues à des domaines pour lesquels le cadre standard actuel tend à échouer, comme :

- Le séchage et la fissuration des pâtes d'alumine pour la fabrication des supports de catalyseur, ou celui des ciments en présence de CO₂.
- La diffusion non-Fickienne et confinée dans les nanostructures cristallines des zéolites constituant certains supports de catalyseur.

En ce qui concerne la partie « séchage », nous souhaitons pour le futur, d'une part, approfondir la compréhension des mécanismes physiques existant à petite échelle grâce à des techniques d'analyse (Synchrotron, cryo-diffusion...), et d'autre part, utiliser ce cadre thermodynamique étendu, lequel introduit des non-linéarités susceptibles d'introduire des effets de tension important lors de la désaturation. En ce qui concerne la partie expérimentale, nous nous appuyerons sur l'équipe constituée d'un ensemble de chercheurs complémentaires à IFPEN et bien évidemment sur des collaborations universitaires appropriées. Pour le second point, les premières estimations sont positives et montrent que l'approche permet également de retrouver des effets « exotiques » du comportement couplé, comme l'effondrement des argiles lors de l'imbibition, ou des lois de sorption de gaz à double seuil obtenues dans les zéolites. Un point important consistera à coupler cette approche à une modélisation de l'endommagement associé et à la fissuration. La seconde voie consistera à se rapprocher de collègues thermodynamiciens, lesquels développent des approches plus physiques de type PC-SAFT qui intègrent certains mouvements moléculaires spécifiques et permettent de remonter à des lois d'état qui tiennent compte implicitement des effets de confinement et de déformation. Nous nous appuyerons également sur des approches de simulation moléculaire développées au sein d'IFPEN et en partenariat avec des acteurs universitaires.

Thématique n°4 : Matériaux architecturés et multifonctionnels.

Mise en place d'une approche d'optimisation topologique de type composites poreux pour les matériaux architecturés fonctionnels.

Ce sujet est plus récent (2019) et consiste à suivre le fil conducteur précédent des mi-

lieux poreux pour proposer des approches d'optimisation topologique multi-physiques de matériaux à usage fonctionnel (échangeurs thermiques, systèmes de batteries, moteurs électriques, ...) par changement d'échelle. Ces matériaux pouvant être alors fabriqués par impression 3D. L'idée est de choisir une classe prédéfinie (et souvent sous-optimale) d'architectures locales de matériaux présentant une géométrie régulière, afin de trouver la meilleure répartition possible de ces microstructures dans un problème multiphysique écrit à l'échelle de la structure complète. En effet, l'étude des matériaux fonctionnels se cantonne souvent à la recherche de propriétés locales susceptibles de répondre à plusieurs fonctions : résistance mécanique, perméabilité, conduction ou isolation thermique, ... Il existe cependant une marge de manoeuvre importante dans la répartition topologique de ces microstructures au sein d'un système soumis à des chargements extérieurs, lesquels constituent les conditions aux limites du problème, voire le cahier des charges. Cette approche très largement connue, et développée pour le cas de la mécanique, reste un problème encore ouvert pour le traitement des couplages entre plusieurs physiques. Des résultats prometteurs ont pu être obtenus en 2022 dans la thèse de Godfred Agyekum, concernant la résolution de problèmes couplant un comportement thermoélastique, à des équations de transport de fluide et des phénomènes thermiques conductifs et convectifs. Cependant, de nombreuses questions restent en suspens, en termes, d'analyse de l'efficacité, du poids des couplages et des simplifications associées, de la pertinence des modèles homogénéisés du point de vue de l'écoulement et de la thermique, de la prise en compte de la fissuration et de l'endommagement...

Deuxième partie

**SYNTHÈSE DESCRIPTIVE DES
TRAVAUX RÉALISÉS**

Chapitre 3

Couplages entre plasticité-frottement et endommagement : quelques résultats sur le comportement mécanique des interfaces

Ce chapitre a pour objectif de réunir les travaux de recherche que j'ai effectué dans le domaine des lois de comportement pour les interfaces, appliqués ici aux composites ou aux assemblages ciment/acier. Nous retrouvons en toile de fond la problématique volume/surface inhérente à la transition entre un milieu continu et une interface discontinue dans le cadre du phénomène plus général de la fissuration des matériaux. Mais plus spécifiquement, nous nous sommes intéressés à l'établissement de lois de comportement pour les interfaces couplant un phénomène de décohesion à de la plasticité frottante. Il s'agit d'une approche historique qui a été conduite jusqu'à son terme, avec un potentiel prédictif des transitions intéressant. Une partie de ce chapitre sera également consacrée au couplage entre les modes de sollicitation en cisaillement et en "traction" dans les phénomènes de rupture. Nous qualifierons, un peu abusivement de mode II, les sollicitations faisant intervenir les aspects déviatoriques du tenseur des contraintes ou des contraintes d'interface, et de mode I, celles liées à une traction interfaciale pure.

3.1 Modélisation de la rupture interfaciale par zone cohésive : entre volume et surface

Au commencement de mon travail de recherche dans le domaine, la notion de zone cohésive n'était pas encore réellement "démocratisée", bien que les travaux fondateurs de Barenblatt [8] et Dugdale [9], puis, Needleman [10] et Tvergaard [11] avaient posé les bases de ce concept. Nous retrouvons, d'ailleurs ici, la même problématique volume/surface, étant donné que Barenblatt avait introduit une notion de force cohésive en fond de fissure évoluant dans un matériau continu, afin de pouvoir expliquer la forme des fonds d'entaille. Dans le même ordre d'idée, mais pour décrire le comportement des interfaces, Needleman proposait une modélisation des forces de traction interfaciales inspirée des potentiels atomistiques de

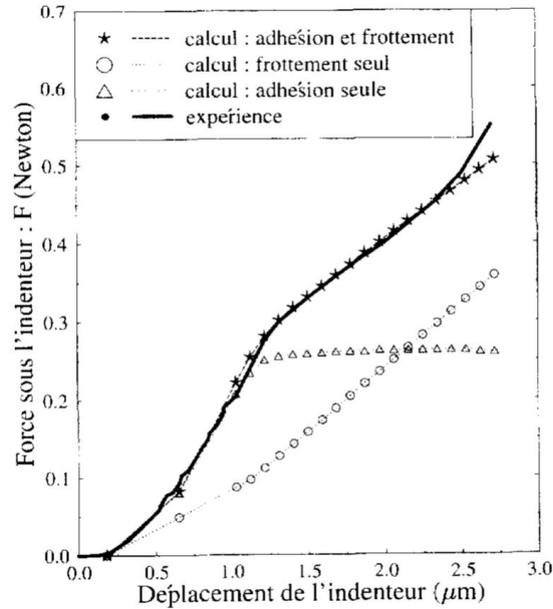


FIGURE 3.1 – Résultats expérimentaux et simulations numériques d'un essai de micro-indentation d'une éprouvette de composite SiC/SiC.

Rose. En parallèle, Frémond [12] s'intéressait aux phénomènes d'adhésion et proposait une approche originale pour décrire le comportement à la rupture des assemblage "collés", en introduisant une notion "d'intensité adhésive" supplémentaire aux variables observables classiques (déplacement et température) ainsi qu'une extension du principe des puissances virtuelles au comportement interfacial. Cette approche, fortement discontinue nécessitait l'utilisation d'une sous-différentiation locale de pseudo-potentiels thermodynamiques et ne permettait pas de décrire de façon explicite la forme des contraintes interfaciales. Mais, elle s'apparentait, en quelque sorte, à ce que nous rencontrons dans le domaine du traitement des problématiques de frottement avec contact unilatéral. Il y avait donc un foisonnement de notions, qui, je le sentais confusément, devait pouvoir être réunies au sein d'une approche intégrée, afin de pouvoir coupler les phénomènes de contact avec frottement à la rupture adhésive des interfaces. Contextuellement, il s'agissait de pouvoir expliquer le comportement non-usuel des interfaces des composites SiC/SiC en situation de microindentation Vickers. En effet, les approches de frottement usuelles n'étaient pas capable d'expliquer l'augmentation de la contrainte avant la phase de glissement interfacial, laissant suggérer qu'une notion d'adhésion était également présente (Fig. 3.1). On voit, sur cette figure, que le frottement de Coulomb sans cohésion induit une mobilisation progressive de l'interface et une réponse relativement proche d'une courbe d'indentation usuelle effectuée sur un élément de volume sans interface.

D'un point de vue physico-chimique, l'adhésion est plutôt associée à des phénomènes d'attraction de surfaces pouvant générer des efforts de traction non-négligeables caractérisant la résistance de deux surfaces au décollement. C'est ce concept physique de base qui a poussé Frémond à introduire une notion "d'intensité adhésive" β complémentaire à celle des sauts de déplacement interfaciaux. L'idée principale est de postuler qu'aucun mouvement interfaciaux macroscopique n'est toléré tant que les forces adhésives caractérisées par la variable β sont présentes :

$$[u].\beta = 0 \quad (3.1)$$

Cette condition conduit à une expression non-différentiable de l'énergie libre sous la forme de l'ajout d'une fonction indicatrice. Cette condition est proche de celle du contact unilatéral de Signorini qui ne tolère aucun déplacement d'interpénétration surfacique en compression. La solution, qui a été adoptée dans ce travail, a consisté à régulariser cette condition de compatibilité sous la forme d'une loi de compliance qui introduit une notion de raideur interfaciale, a priori absente des formulations classiques des lois de contact avec frottement. Il aurait été sans doute possible de garder la condition telle quelle, en ajoutant, par exemple, un lagrangien supplémentaire dans la résolution numérique du problème. Nous avons, cependant, préféré régulariser le problème d'adhésion afin de pouvoir donner une forme explicite au "taux de restitution de l'énergie" local qui intervient dans la loi d'évolution de la variable β (voir équation 3.13). Nous voyons donc, que les interprétations "purement" surfaciques des phénomènes interfaciaux peuvent conduire à des formulations non-régulières de leur comportement lorsqu'on cherche à éviter de décrire les formes explicites phénoménologiques des forces interfaciales. Cependant, cette notion surfacique possède un sens physique lorsque les phénomènes d'adhésion ou de contact sont générés par des champs de force de type attractifs/répulsifs. La question est alors de savoir quel champ de force utiliser afin de pouvoir retrouver la valeur mesurable de l'énergie de rupture. Xu et Needleman [13] proposent d'utiliser les travaux de Rose et al. [14] qui relie l'énergie d'adhésion à la séparation interatomique entre différentes surfaces métalliques sous la forme d'une courbe maîtresse (Fig. 3.2) et postulent une expression exponentielle d'un potentiel Φ d'énergie dont dérivent les efforts de traction et de cisaillement tangentiels :

$$T_n = \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta_n} = \frac{\phi_n}{\delta_n} \exp\left(-\frac{\Delta_n}{\delta_n}\right) \left\{ \frac{\Delta_n}{\delta_n} \exp\left(-\frac{\Delta_t^2}{\delta_t^2}\right) + \frac{1-q}{r-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta_t^2}{\delta_t^2}\right) \right] \left[r - \frac{\Delta_n}{\delta_n} \right] \right\} \quad (3.2)$$

$$T_t = \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta_t} = 2 \frac{\phi_n}{\delta_n} \left(\frac{\delta_n}{\delta_t} \right) \frac{\Delta_t}{\delta_t} \left\{ q + \left(\frac{r-q}{r-1} \right) \frac{\Delta_n}{\delta_n} \right\} \exp\left(-\frac{\Delta_n}{\delta_n}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_t^2}{\delta_t^2}\right) \quad (3.3)$$

où Δ_n et Δ_t sont les sauts de déplacement, δ_n et δ_t des longueurs caractéristiques, ϕ_n l'énergie de rupture en mode I, $q = \phi_t/\phi_n$ un paramètre de couplage entre les énergies de rupture en modes I et II et r un paramètre de couplage entre les modes I et II supplémentaire.

L'allure des forces d'adhésion normale et des forces tangentielles est donnée sur la figure (Fig. 3.3).

Cette approche, bien que physiquement basée sur des phénomènes d'interaction interatomiques surfaciques, pose cependant des problèmes importants de couplage entre les mode I et II pour certains choix des paramètres de couplage r et q , lesquels conduisent à des situation non-physiques [15]. Par ailleurs, le comportement résiduel en mode de cisaillement n'introduit pas de résistance au frottement, ce qui ne semble pas naturel. Enfin, aucun aspect dissipatif ne découle de cette formulation interatomique.

Bien que les phénomènes d'interaction surfaciques entre atomes jouent un rôle indéniable dans l'adhésion des solides, d'autres aspects peuvent intervenir en lien avec le comportement local de la matière cisailée (localisation des déformations, cavitation, dissipation visqueuse...). Il nous a donc semblé préférable de garder une forme mathématique simple pour décrire le comportement cohésif entre deux surfaces, sous la forme d'une fonction linéaire des sauts de déplacement. Cette relation peut s'interpréter, comme évoqué plus

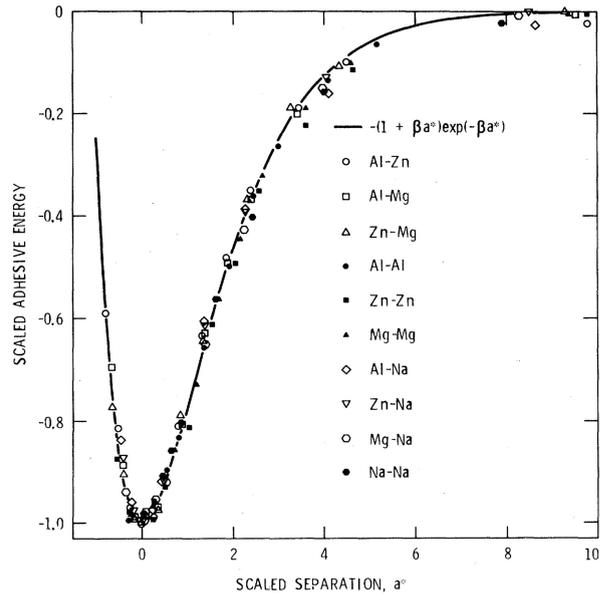


FIGURE 3.2 – Variation de l'énergie d'adhésion entre surfaces métalliques en fonction de la distance de séparation interatomique. [14]

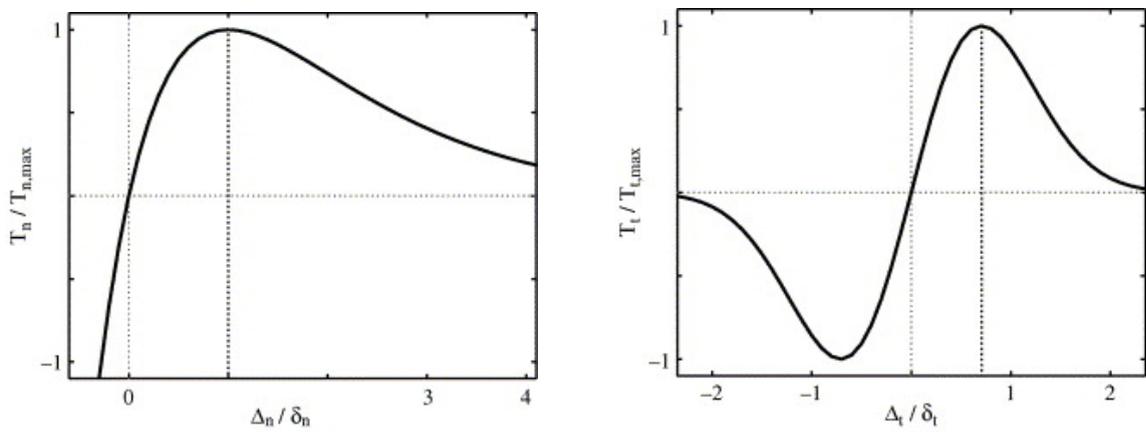


FIGURE 3.3 – Forces de séparation normale et tangentielles du modèle de Xu et Needleman [13].

haut, comme une régularisation de la condition de compatibilité de Frémond entre déplacements et intensité adhésive ou comme une simple relation d'élasticité interfaciale. En effet, la notion de raideur interfaciale cache une longueur interne qui peut être assimilée à une notion d'épaisseur de matière sur laquelle opère la zone cohésive : $C_i = E_i/h$. L'interprétation de cette longueur caractéristique n'est pas forcément évidente. Dans le cas de systèmes "collés" par un troisième matériau (joints en polymère ou en ciment, ensimage des fibres...), l'interprétation naturelle qui vient à l'esprit est de considérer que h correspond à l'épaisseur du joint. L'aspect rupture est, quant à lui, interprété comme un endommagement progressif de ce matériau, ce qui dans notre cas est similaire à la loi d'évolution de la variable β . Nous voyons donc que les interprétations surfaciques de Frémond ou Needleman ont tendance à être remplacées par une vision volumique à épaisseur finie et suffisamment petite, correspondant non pas à une interface mais à une interphase endommageable. Cette problématique surface/volume est, en fait, inhérente à la notion de rupture, même si dans le cas des assemblages entre solides, elle reste confinée dans une zone pilotée par la géométrie du problème. Dans la plupart des cas de la littérature, un choix est fait entre ces deux interprétations, avec des approches inspirées, soit de Xu et Needleman pour les tenants de l'adhésion surfacique, soit des approches d'endommagement interfacial qui permettent de reproduire un grand nombre de cas de rupture. Notons également, que la notion d'endommagement peut être facilement couplée à d'autres rhéologies afin de prendre en compte, par exemple, des effets de viscosité [16] ou des effets de frottement, comme c'est le cas dans ce travail. Nous reviendrons sur l'aspect visqueux un peu plus loin dans le cadre d'une étude réalisée à IFPEN sur la rupture différée des composites.

Cette confrontation surface/volume est cependant, à notre sens, un problème encore ouvert, notamment pour les aspects long-terme, faisant intervenir des chemins de chargement mécaniques non-monotones ou pour la modélisation des vieillissements par pénétration d'eau, par exemple. En effet, les modélisations que nous trouvons dans la littérature ne s'intéressent, en général, qu'à reproduire le comportement des interfaces/interphases sous l'effet de sollicitations extérieures purement mécaniques sur des chemins de chargement relativement monotones en traction ou traction et cisaillement pour l'étude des couplages entre modes I et II. Rares sont les études qui combinent, par exemple, des prédictions de rupture en chargement croissant monotone et des ruptures en fluage. Cet aspect du comportement long terme est pourtant crucial du point de vue de l'ingénierie.

Le cas du comportement des joints collés en environnement aqueux ou gazeux met en lumière cette problématique surface/volume. En effet, lorsque un collage est effectué correctement, les forces adhésives purement interfaciales sont suffisantes pour éviter la perte d'adhésion. La ruine de l'assemblage correspond alors à une rupture dite "cohésive" à l'intérieur du matériau de collage, ce qui milite alors pour une approche à endommagement. Mais, la pénétration d'eau induit des phénomènes de réduction des forces d'attraction atomiques aux interfaces et la rupture observées est alors "adhésive"(Fig. 3.4).

Cette compétition entre rupture adhésive et cohésive met ainsi en lumière la confrontation surface/volume que l'on rencontre, par ailleurs, dans la modélisation de la propagation de fissure dans un matériau volumique. Dans le cas des joints collés, le problème peut être masqué par la géométrie "aplatie" dans l'une des directions, mais il n'en demeure pas moins présent, si l'on souhaite obtenir des formulations plus riches et plus globales qui prennent en compte les effets de l'environnement. Bien entendu, des études plus locales prenant en compte le joint comme une structure volumique à part entière sont envisageables d'un point de vue théorique, mais sont moins adaptées aux contraintes de l'ingénieur (temps de calcul). La notion de zone cohésive pour les assemblages "collés" reste donc tout à

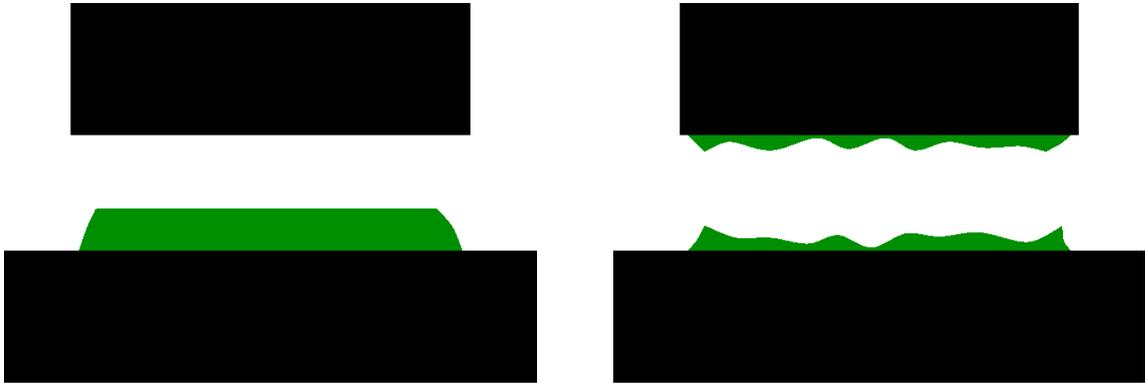


FIGURE 3.4 – Rupture adhésive et cohésive dans un assemblage collé (Par Cgay — Travail personnel, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5662499>).

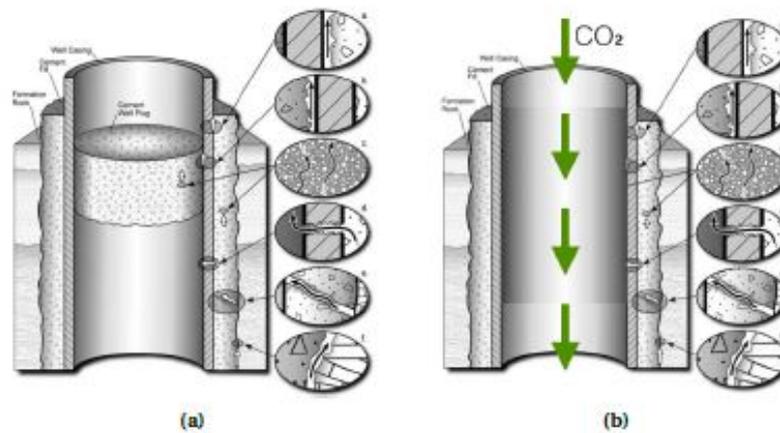


FIGURE 3.5 – (a). Représentation schématique des chemins de fuites potentiels le long d'un vieux puits fermé à l'aide d'un bouchon de ciment : a et b entre le ciment et le tubage ; c à travers le tubage ; d à travers des fissures ; e entre le ciment et la formation, d'après [18]. (b) Les mêmes vecteurs de fuites sont identifiés pour un puits injecteur de CO_2 .

fait pertinente, mais devrait être étendue à l'étude des transitions cohésives/adhésives en environnement. A IFPEN, nous retrouvons un exemple d'importance avec la problématique de la tenue de l'intégrité des puits de stockage géologique du CO_2 . Nous avons réalisé un travail collaboratif avec le LMGC de Montpellier sur cette thématique, dans le cadre de la thèse Walid Saber-Cherif [17]. Le contenu de la thèse était relativement large et comprenait également une modélisation des transferts en milieux poreux non-saturés, afin de pouvoir prendre en compte des effets de diffusion et de vieillissement du ciment en présence de CO_2 . Nous reviendrons sur ce point dans un chapitre ultérieur. L'enjeu industriel est de pouvoir donner des recommandations sur la capacité des puits à garder leur intégrité dans des temps relativement long vis-à-vis de l'échelle humaine et à pouvoir identifier des chemins de fuite préférentiels (Fig. 3.5).

Or, une réaction de carbonatation se produit lorsque le ciment entre en contact avec le CO_2 , pouvant conduire à une altération de ses propriétés mécaniques. Dans ce cadre, une étude préliminaire a été réalisée en soumettant des plots de ciment (moulés dans des petits tronçons de tube en acier) à des conditions de vieillissement dans un environnement

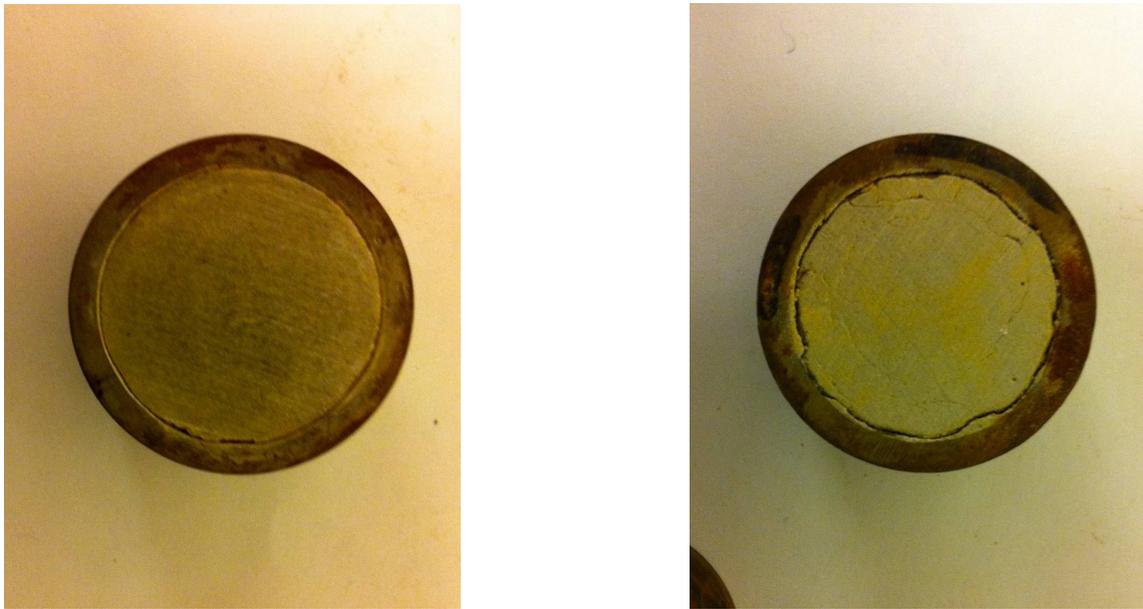


FIGURE 3.6 – Rupture adhésive du ciment en environnement d’azote et cohésive en environnement de CO_2 .

contenant du CO_2 . Deux conditions ont été évaluées, l’une correspondant à un balayage en azote sec (gaz chimiquement inerte) afin d’évaluer les effets de séchage dus à la présence de gaz et l’autre à un balayage en atmosphère humide saturée en CO_2 . Il est important de préciser que les échantillons de ciment étaient saturés en eau avant la mise en condition de vieillissement sous gaz. Les résultats sont visibles sur la figure (Fig. 3.6).

On peut constater que l’environnement en azote induit une décohésion purement adhésive de l’interface ciment/acier, tandis que celui en CO_2 humide engendre un décollement cohésif, avec certaines parties du ciment qui restent collées à l’acier. La sollicitation mécanique n’est pas directe, mais est induite par des contractions volumiques différentielles entre le ciment et l’acier sous un effet de dessiccation dû à la pénétration des gaz. Il est par contre difficile d’expliquer pourquoi le CO_2 engendre une rupture cohésive alors que l’azote produit une rupture adhésive. Des hypothèses ont été émises, comme la nécessité de prendre en compte des effets volumiques (retrait ou gonflement) supplémentaires de carbonatation dans le cas du vieillissement par CO_2 , mais aucune conclusion définitive n’a pu être établie dans le contexte de cette étude. Ce résultat laisse cependant penser que la réaction de carbonatation avec le CO_2 induit une fragilisation volumique du ciment et privilégie, de ce fait, des ruptures cohésives. Cette hypothèse est renforcée en observant attentivement la partie en ciment, laquelle présente de nombreuses fissures internes circonférentielles refermées suite à l’ouverture de la fissure principale proche de l’interface.

Ce type de transition entre rupture adhésive et cohésive sur des systèmes cimentaires en présence de CO_2 a également été observé dans le cadre d’une étude complémentaire [31]. Sans entrer dans le détail de l’étude, des essais de cisaillement sur éprouvettes à simple et double recouvrement ont été réalisés avec et sans présence de CO_2 (Fig. 3.7).

Il s’agissait ici, d’un milieu aqueux saturé en CO_2 (et non d’un ciel humide gazeux), sous une pression de 40 bars et à une température de $80^\circ C$, ce qui représente les conditions de puits à une profondeur moyenne. Les résultats montrent un passage d’une rupture adhésive vers une rupture cohésive, avec une augmentation de la contrainte de cisaillement à la rupture sous

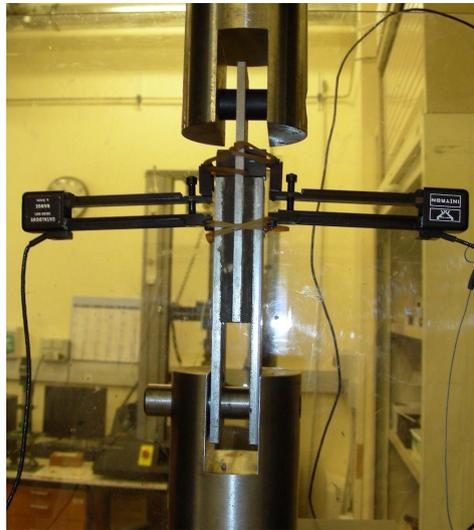


FIGURE 3.7 – Dispositif des essais de cisaillement sur éprouvette à double recouvrement.



FIGURE 3.8 – Rupture adhésive (sans CO_2 , $\tau_{max} = 376 \text{ kPa}$) et cohésive (avec CO_2 aqueux, $\tau_{max} = 628 \text{ kPa}$) d'essais de cisaillement sur éprouvettes à double recouvrement.

l'effet du "vieillessement" (Fig. 3.8). On peut également constater que cette transition a lieu dans les zones aux bords de l'échantillon correspondant à la profondeur de pénétration du CO_2 aqueux. La carbonatation induit donc bien une augmentation de l'énergie d'adhésion interfaciale sous l'effet d'une précipitation des produits de réaction. Par ailleurs, à l'inverse des essais précédents réalisés sur des plots vieillis en ciel gazeux, une augmentation de volume du ciment a été constatée alors que la littérature parle souvent de "retrait de carbonatation".

Nous voyons donc, que la modélisation du comportement mécaniques de joints cimentés en présence de CO_2 nécessite une maîtrise complète de phénomènes physiques intervenant d'une façon fortement couplés, et parfois antagoniste.

En parallèle à ces essais de cisaillement, des vieillissements identiques ont été réalisés pour des échantillons de compression simple (Fig. 3.9). Une diminution sensible de la cohésion et de la contrainte de rupture a pu être constatée au bout de 4 semaines d'exposition, ce qui laisse supposer une diminution de la résistance intrinsèque du matériau sous l'effet de la carbonatation. L'ensemble de ces résultats a tendance à montrer que l'effet d'une exposition au CO_2 induit une fragilisation du ciment en "volume", mais inversement, une



FIGURE 3.9 – Éprouvettes de compression en ciment vieilles en CO_2 aqueux.

augmentation des propriétés interfaciales. Or, la modélisation en situation pré-industrielle des puits d'injection de CO_2 correspond à des situations géométriques très élancées, pour lesquelles des approches de type coque (pour l'acier) et zone cohésive (pour le joint cimenté) pourraient être avantageuses. Dans cette perspective, il serait intéressant de développer un comportement adhésif-cohésif incluant dans sa formulation ce type de phénomènes.

3.2 Analyse des couplages : entre endommagement, frottement et plasticité...

3.2.1 Frottement et contact adhésif/cohésif : approche LMA

L'utilisation de la loi de frottement adhésive-frottante développée au LMA a été utilisée, par la suite, dans de nombreux contextes, notamment dans celui des assemblages ciment/acier et de la collaboration avec le LMGC. En définitive, cette loi consiste à introduire une forme non-régularisée des problèmes de contact et de frottement, clairement définie dans la phase qui succède à la rupture interfaciale, tout en lui associant une forme régularisée des conditions d'adhésion ou de cohésion. Ce postulat de modélisation nous a conduit à utiliser les outils thermodynamiques et variationnels du domaine du contact avec frottement, en ajoutant simplement au sein des potentiels cette partie régularisée qui caractérise de façon quantitative l'adhésion des solides [19], [20]. En accord avec le cadre standard, le potentiel d'énergie libre peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi([u], \beta) = \frac{C_N}{2}[u_N]^2\beta^2 + \frac{C_T}{2}[u_T]^2\beta^2 - w + I_{\tilde{K}}([u_N]) + I_P(\beta) \quad (3.4)$$

où C_N et C_T sont des raideurs de compliance, w , l'énergie d'adhésion.

Les fonctions indicatrices traduisent d'une part la condition de non-pénétrabilité des surfaces

en compression et la condition de bornage de la variable β entre 0 et 1 : $\tilde{K} = \{v / v \leq 0\}$ et $P = \{\gamma / 0 \leq \gamma \leq 1\}$.

D'un point de vue conceptuel, ce potentiel est donc simplement la somme de deux phénomènes : l'adhésion régularisée et le contact unilatéral (auquel on ajoute une condition pour β).¹

Le problème est ensuite complété classiquement par les lois de dissipation devant dériver d'un potentiel ou d'un pseudo-potentiel. Ici, les phénomènes dissipatifs sont dus au frottement en mode II et à la rupture du contact adhésif (en mode I et II). Nous pouvons procéder de la même manière que pour le potentiel d'énergie libre en additionnant simplement les expressions mathématiques consacrées à chaque phénomène :

$$\Phi([u_T], \dot{\beta}) = \Phi_{frottement}([u_T]) + \Phi_{adhésion}(\dot{\beta}) \quad (3.5)$$

$$= \mu |R_N - C_N [u_N] \beta^2| \cdot ||\dot{u}_T|| + \frac{b}{2} (\dot{\beta})^2 + I_{C^-}(\dot{\beta}) \quad (3.6)$$

D'un point de vue global, le couplage entre les phénomènes (glissement frottant + décohésion tangentielle et contact unilatéral + décohésion normale) est réalisé par le biais d'un couplage entre les variables observables dans l'énergie libre et dans le potentiel de dissipation. Par exemple, la variable $[u_N]$ intervient à la fois dans le terme cohésif et dans le terme de contact unilatéral de l'énergie libre. Le couplage entre frottement et cohésion résulte, quant à lui, du terme $[u_T]$ présent dans l'énergie libre et de sa vitesse, naturellement présente dans le potentiel de dissipation pour décrire les effets de plasticité-frottement.

A ce stade, nous n'avons pas postulé d'expression explicite des lois locales écrites sous une forme forte en tout point du domaine, mais seulement introduit les phénomènes que nous cherchons à coupler ; à savoir, le contact adhésif en mode I et le frottement plastique en mode II au sein des potentiels macroscopiques thermodynamiques. L'utilisation de l'outil thermodynamique, à l'aide des lois d'état et des lois complémentaires de dissipation dérivant de ces potentiels, permet d'obtenir ensuite, sans hypothèse supplémentaire, la forme forte locale du comportement adhésif-frottant :

Contact de Signorini avec adhésion

$$R_N - C_N [u_N] \beta^2 \geq 0, [u_N] \leq 0 \quad (3.7)$$

$$(R_N - C_N [u_N] \beta^2) \cdot [u_N] = 0 \quad (3.8)$$

Frottement avec adhésion

$$g_N = C_N [u_N] \beta^2, g_T = C_T [u_T] \beta^2 \quad (3.9)$$

$$|R_T - g_T| \leq \mu |R_N - g_N| \quad (3.10)$$

$$|R_T - g_T| < \mu |R_N - g_N| \Rightarrow [u_T] = 0 \quad (3.11)$$

$$|R_T - g_T| = \mu |R_N - g_N| \Rightarrow \exists \lambda > 0 / [u_T] = \lambda (R_T - G_T) \quad (3.12)$$

1. Notons que dans un contexte thermodynamique plus large et complètement différent, nous retrouvons cette idée de couplages additifs des phénomènes au sein de l'énergie libre de Helmutz, dans le cadre par exemple de l'étude de mélanges fluides de type électrolytiques, lesquels sont régis par de nombreux phénomènes d'interactions ioniques [21].

Rupture adhésive

$$\beta(0) \in [0, 1], b\dot{\beta} = -[w - (C_N[u_N]^2 + C_T[u_T]^2)\beta]^- \quad (3.13)$$

Cette série d'équations permet d'ajouter une notion de cohésion endommageable à la loi de frottement, comparable à une loi de plasticité de type frottante (sensible à la contrainte normale). Nous obtenons un couplage entre le mode I et le mode II, sachant que le déclenchement de la plasticité va nécessiter de dépenser une énergie supplémentaire de rupture, comparable à celle apparaissant en mode I, pour peu que les raideurs normales et tangentielles soient égales ($C_N = C_T$).

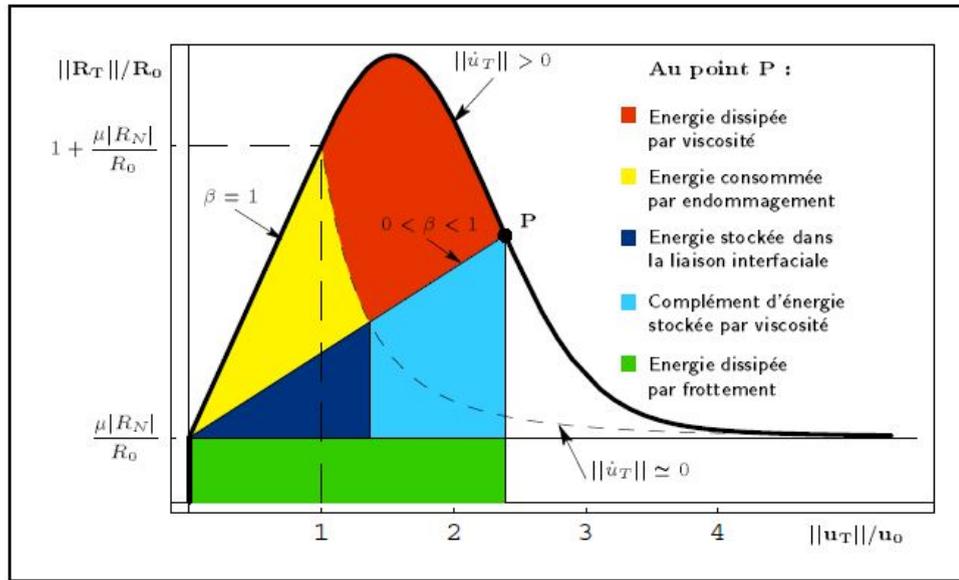


FIGURE 3.10 – Énergies mises en jeu durant le processus de décohésion interfaciale en mode II du modèle adhésif frottant [19] (D'après [22]).

Ce type de couplage entre frottement et endommagement permet de prendre en compte, de façon intrinsèque, l'effet du confinement sur la contrainte de décohésion (Fig. 3.11).

Cette approche peut ensuite être modulée de différentes façons, en introduisant, par exemple, un coefficient de frottement dépendant de la variable d'endommagement pour faire apparaître progressivement le frottement au cours de la rupture ou en modifiant la forme locale de la cinétique d'endommagement [22], [23], [25]. Le comportement rhéologique résultant est illustré sur la figure (Fig. 3.10) pour le modèle initial et sur la figure (Fig. 3.12) pour le modèle modifié par Monnerie [23].

Notons que ce modèle à frottement progressif contient intrinsèquement une interprétation physique différente du modèle initial. Ici, l'introduction d'un frottement qui se mobilise avec l'endommagement consiste à voir le frottement macroscopique comme le résultat de phénomènes locaux ayant lieu à petite échelle, au niveau des interfaces générées par l'apparition de micro-fissures. En effet, tant que l'interface n'est pas endommagée, le comportement est purement élastique et nous nous retrouvons dans le cas d'une interface cohésive classique. Au moment de l'amorçage de l'endommagement, l'idée est de dire que des micro-fissures commencent à apparaître et à se mobiliser jusqu'à obtenir une loi de type plastique parfaite caractéristique du frottement de coulomb (voir Fig. 3.12).

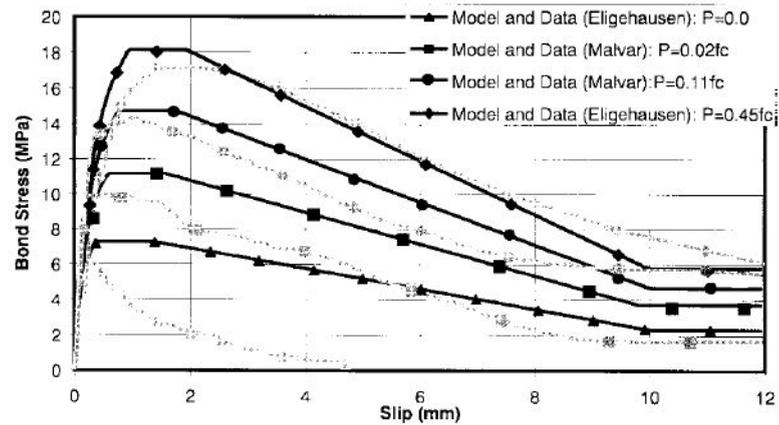


FIGURE 3.11 – Comportement en cisaillement d’un assemblage barre d’acier/béton en fonction d’une contrainte de confinement [24].

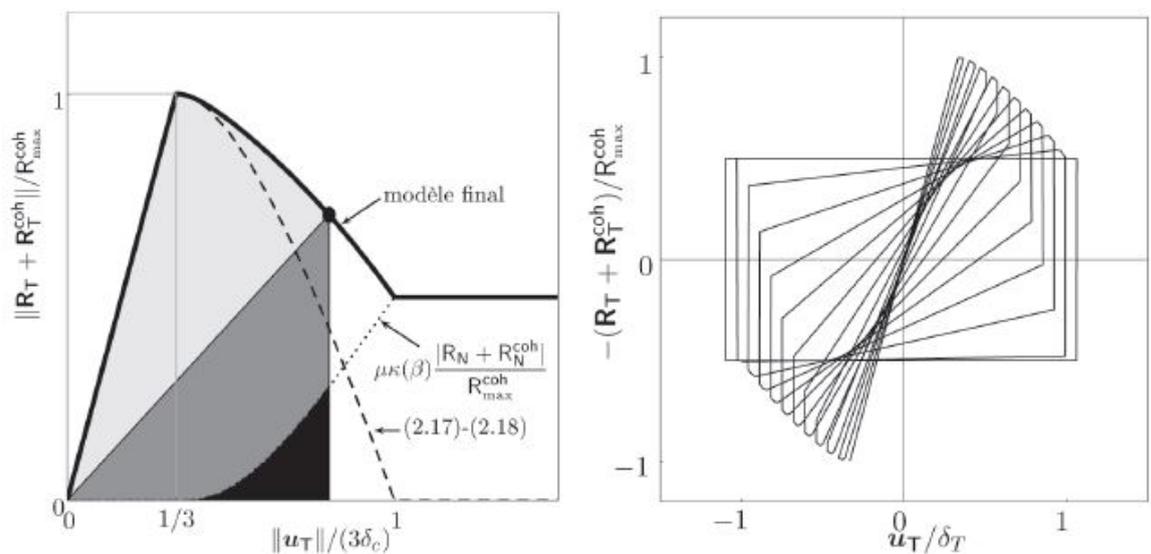


FIGURE 3.12 – Comportement tangentiel normé du modèle de zone cohésive frottante de Monnerie [23]. À gauche : sous compression normale et chargement monotone ; énergie dissipée pendant le processus de décohesion (aire gris clair), énergie stockée élastiquement (aire gris foncé), énergie dissipée par frottement (aire noire). À droite : idem sous chargement cyclé, apparition progressive du frottement.

Cette loi à frottement progressif a depuis été introduite sous une forme relativement proche dans certains logiciels commerciaux comme ABAQUS (forme régularisée).

3.2.2 Frottement et contact adhésif/cohésif : approche de Chaboche

Une autre façon de résoudre l'ambiguïté physique liée à la présence du frottement, avant ou après le processus de rupture, est de décomposer le glissement tangentiel en partie élastique et plastique en effectuant une analogie avec les comportements élastoplastiques usuels. C'est ce parallèle avec la plasticité qui a été fait au même moment par Chaboche *et al.* [26] afin de régulariser le passage d'un comportement cohésif à un comportement dit "frottant". En effet, dans l'approche cohésive-frottante initiale de Tvergaard [11], le frottement n'apparaît qu'à la fin du processus de rupture, ce qui n'est bien évidemment pas très cohérent du point de vue physique. Les auteurs proposent alors de garder la loi cohésive de Tvergaard tout en assimilant le comportement tangentiel à un comportement élastoplastique pour lequel la fonction de charge évolue selon un écrouissage cinématique dont la pente est infinie au moment du glissement :

Loi élastoplastique de Chaboche

$$T_n = [EF(\lambda_{max})H(u_n) + KH(-u_n)]\frac{u_n}{\delta_n}, T_t = [GF(\lambda_{max}) + \mu K \frac{-u_n}{\delta_n}]\frac{u_t}{\delta_t} \quad (3.14)$$

$$f = |T_t - \frac{GF(\lambda_{max}) \cdot u_t^p}{\delta_t}| \leq \mu |T_N| \quad (3.15)$$

Et après décohésion :

$$f < 0 \Rightarrow [u_T^p] = 0 \text{ et } T_t = \mu K \frac{|u_n|}{\delta_n} \frac{u_t^e}{\delta_t} \quad (3.16)$$

$$f = 0 \Rightarrow \dot{T}_t^p = -\mu K \frac{\dot{u}_n}{\delta_n} Sgn(u_T) \quad (3.17)$$

où,

$$F(\lambda) = \frac{4}{27} \sigma_{max} (1 - \lambda^2) \text{ et } \lambda = 1 - \left[1 - \sqrt{\left(\frac{u_n}{\delta_n}\right)^2 + \left(\frac{u_t}{\delta_t}\right)^2} \right] \quad (3.18)$$

Et où G , E et K sont des raideurs élastiques, μ le coefficient de frottement et δ_n et δ_t des paramètres physiques.

La loi (3.14) à (3.18), proposée par Chaboche, nous paraît être une alternative intéressante à celle que nous avons proposée au LMA, dans la mesure où elle permet d'introduire une notion de comportement élastique antérieur à la phase de frottement endommageable, sans toutefois avoir recours à un effet de frottement variable dépendant de l'endommagement (voir Fig. 3.13). En effet, dans [26], il est clairement explicité que plusieurs cas de figures peuvent apparaître en compression, en fonction de l'atteinte ou non du seuil de plasticité. Cette loi, de part sa formulation élastoplastique, permet de distinguer une phase purement élastique suivie soit, d'un frottement sans endommagement, soit d'un écoulement plastique avec endommagement. Ici, le comportement interfacial est intrinsèquement frottant dès le départ, ce qui est analogue à la loi initiale du LMA, mais possède un comportement

élastique propre à la notion de zone cohésive classique. Elle souffre, cependant, de défauts de formulation qui induisent des comportements peu orthodoxes en mode de tension-cisaillement lorsque l'on traduit la loi sous forme de critère en contrainte dans le plan (contrainte normale/contrainte de cisaillement). Nous proposerons, dans la suite de ce document, une nouvelle loi mixant certains aspects de ces deux approches (LMA et Chaboche) dans le but de mieux différencier l'endommagement fragile dû à la rupture (le plus souvent identifié en mode I) du comportement dit "ductile" correspondant à l'écoulement plastique-frottant en mode II. Nous verrons que cette nouvelle formulation permet, a priori, de reproduire des effets de propagation complexes obtenus pour des interfaces ciment/acier.

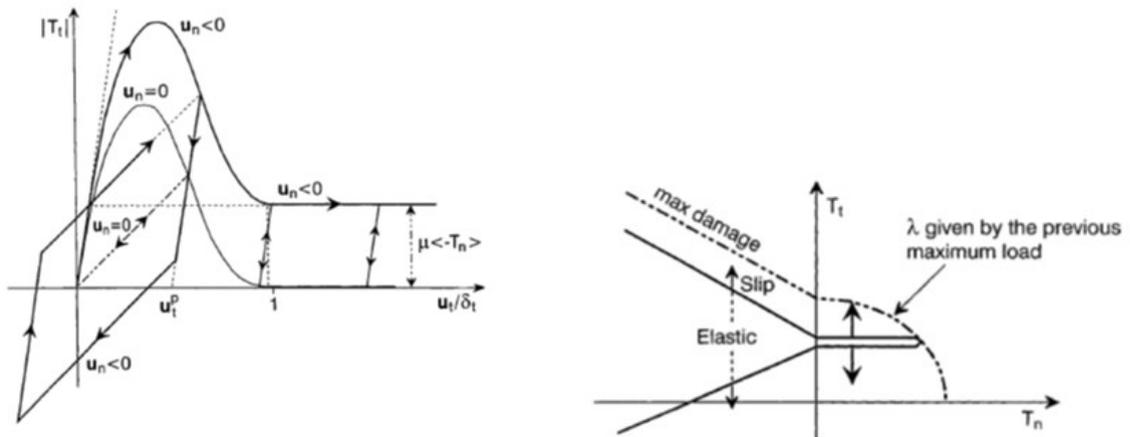


FIGURE 3.13 – Evolution du cisaillement tangentiel en compression dans la loi de Chaboche (à gauche) et critère en contrainte associé (à droite) [26].

Notons également, à titre complémentaire, que d'autres critères dits "mixtes", couplant les taux de restitution de l'énergie en mode I et mode II au sein d'une même zone cohésive ont été depuis proposés dans la littérature en mode d'ouverture (par exemple [27]), sans toutefois traiter de façon complète ces aspects liés au frottement, lesquels deviennent prépondérants en compression (Fig. 3.14).

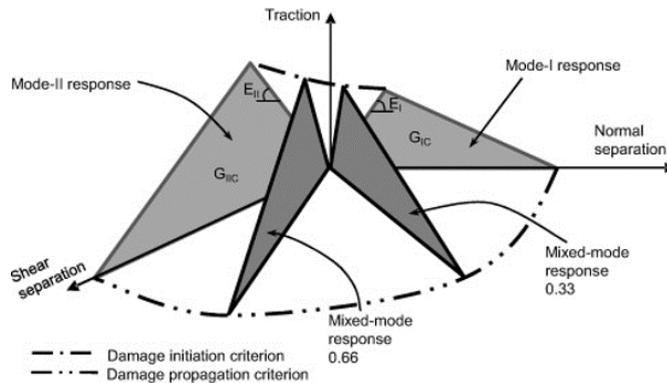


FIGURE 3.14 – Loi de traction-séparation en mode mixte, d'après [27].

Nous voyons que différentes hypothèses peuvent être faites sur le déclenchement de la plasticité-frottement au cours du processus de rupture en mode II et sur la valeur des coefficients de frottement et d'énergie de rupture. Ceci est intimement lié à la façon dont on imagine le couplage entre les mécanismes plastiques-frottants et les mécanismes de rupture.

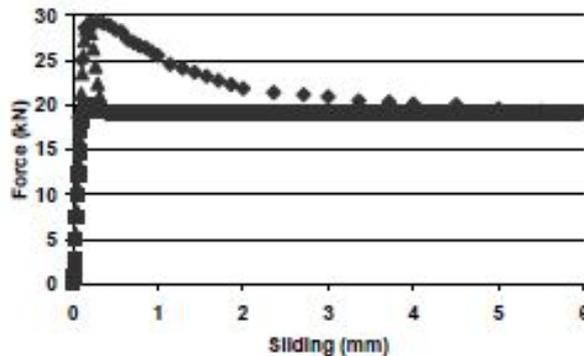


FIGURE 3.15 – Influence du paramètre de viscosité b du modèle adhésif-frottant ($\mu = 0.28$) :
 - losanges : courbe expérimentale - triangles : résultats numérique avec $b = 130 \text{ Js/m}^2$; -
 carrés : résultats numérique avec $b=0$ [28].

Il est, en effet, souvent difficile de découpler les deux phénomènes à partir d'une seule base expérimentale en cisaillement. On trouve une analyse de ce problème dans [28] pour le cas des interfaces acier/béton. L'analyse numérique d'un assemblage de tige d'acier, utilisée en renforcement du béton avec ce type de loi, indique qu'un coefficient de frottement variable est nécessaire pour reproduire les essais d'extraction de la tige. Ces essais correspondent à du mode II exclusivement et les auteurs ont choisi de fixer l'énergie d'adhésion en fonction d'une valeur donnée dans la littérature par Bazant et al. [29]. Cet article est quasiment introuvable. Nous n'avons pas pu vérifier le protocole utilisé pour la détermination de cette grandeur, donnée à 100 J.m^{-2} . Avec cette valeur, nous pouvons constater dans l'article que la force maximale tangentielle possède un maximum bien plus élevé que ne peut donner le modèle. Les auteurs ont choisi d'introduire un coefficient de frottement variable statique (assez élevé) et dynamique (plus faible) au sein de la loi afin de pouvoir reproduire les essais.

Il convient toutefois, de noter, que les tiges d'acier utilisées en génie civil dans le domaine du béton renforcé possèdent une forte ondulation structurale destinée à augmenter la résistance au glissement (Fig. 3.16). Ces effets de géométrie induisent en conséquence des phénomènes de fissuration latéraux au sein du béton. Ils pourraient également augmenter la valeur d'un coefficient de frottement apparent avant glissement. Or, les essais mentionnés utilisent, a priori, des tiges lisses, ce qui exclu ce type d'explication et fait pencher les auteurs vers l'utilisation d'un coefficient de frottement variable. Nous voyons donc que les problèmes de couplages entre des phénomènes de cohésion-rupture, usuellement identifiés en mode I, et des phénomènes de plasticité-frottement en mode II restent relativement complexes et ouverts, même avec l'utilisation de lois d'interface sophistiquées.

Pour compléter cette conclusion, et en lien avec l'étude réalisée à IFPEN sur les interfaces ciment/acier, nous avons pu constater le même type de questionnement dans le cadre de deux études successives et complémentaires.

La première étude a été faite en 2015 dans le cadre de la thèse de Walid Saber-Cherif sous la forme d'essais de push-out réalisés sur les éprouvettes de la figure (Fig. 3.6). Dans ce travail, il a été choisi d'identifier l'ensemble des paramètres de la loi adhésive-frottante à partir des seuls essais de push-out en cisaillement (Fig. 3.17). Nous n'avons pas ici, non plus, d'effet renforçant lié à la géométrie des surfaces. Il n'a pas été possible de reproduire les courbes

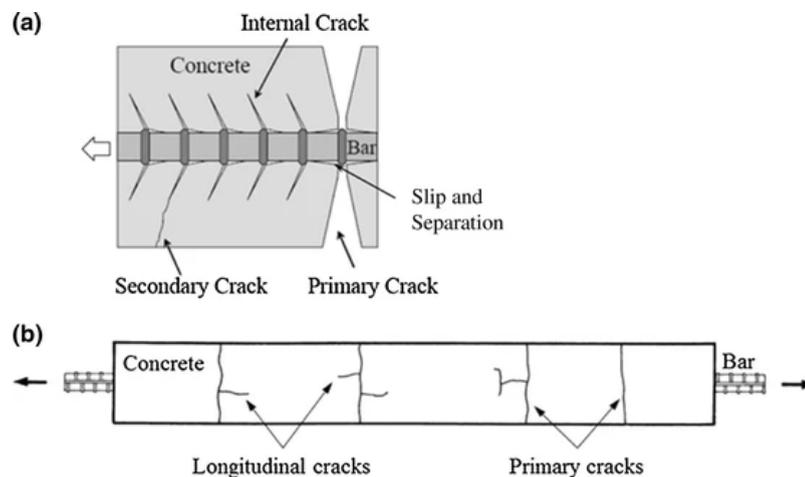


FIGURE 3.16 – Fissuration latérale induite par décohésion de l’interface acier/béton [30].

expérimentales sans augmenter considérablement les valeurs que l’on peut trouver dans la littérature concernant le coefficient de frottement et l’énergie de rupture : $w = 6650 J/m^2$ et $\mu = 1$ contre $w = 100 - 140 J/m^2$ et $\mu = 0,5$ pour des valeurs issues d’autres travaux (réalisés sur d’autres systèmes). En revanche, la loi initiale adhésive-frottante développée au LMA a été utilisée sans introduire de coefficient de frottement variable ni pendant le processus de rupture ni après pour la partie adoucissante de la courbe.

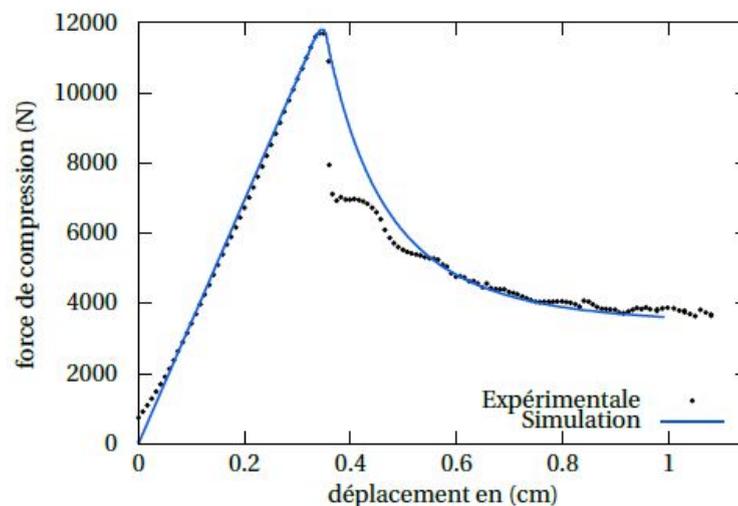


FIGURE 3.17 – Courbes de la réponse mécanique simulée et mesurée (force de compression axiale versus déplacement du piston indenteur) des essais de push-out pour des assemblage ciment/acier [17].

La valeur élevée de l’énergie d’adhésion pourrait être attribuable à l’utilisation de ciments pétroliers conçus pour résister à des situations agressives, bien que cette valeur reste quand même trop importante. En revanche, la valeur du coefficient de frottement est fortement discutable. Elle est cependant liée, dans le processus d’identification, à la force résiduelle de push-out, qui de toute évidence est assez élevée. Faut-il imaginer des effets de dilatance plastique supplémentaires, comme l’on peut trouver en plasticité des roches et des sols, ou bien une mauvaise prise en compte des effets de fretage dus à la mise en œuvre

des échantillons ? La question reste ouverte et nécessite des campagnes expérimentales supplémentaires, lesquelles ont été réalisées à IFPEN à partir de 2020, dans le cadre du projet européen *REXCO₂* sur la réutilisation et l'intégrité de puits pétroliers pour l'injection et le stockage du *CO₂* [32].

3.2.3 Proposition d'une nouvelle loi de plasticité-frottement cohésif (2020-2022) : reproduction de l'effet de "pop-in".

Bien que les approches par zones cohésives ont tendance à être supplantées par les développements convaincants des méthodes de type phase-field, elles conservent toutefois leur utilité pour deux raisons fondamentales, à savoir, leur capacité à intégrer des comportements variés, mais aussi leur pertinence pour décrire les phénomènes "interfaciaux".

Par exemple, la problématique d'interprétation et d'analyse du couplage entre décohé- sion/rupture et frottement du premier chapitre a été récemment abordée à IFPEN dans une nouvelle campagne expérimentale du projet européen *REXCO₂* que nous avons contribué à construire. Cette campagne a été conduite sur des échantillons de push-out de géométrie analogue, avec des interfaces de type ciment/acier ou ciment/roches. Ici, cependant, afin de se rapprocher de la situation géométrique des puits, le ciment est moulé entre un tube métallique externe et un plot interne (en métal ou en roche) pouvant être poussé hors du montage de façon verticale.

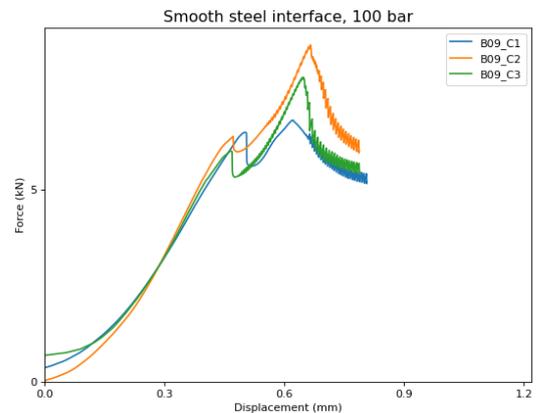


FIGURE 3.18 – Montage de Push-Out ciment/acier du projet européen *REXCO₂* (à gauche) et Courbes expérimentales des essais de Push-Out pour une prise du ciment à 100 bars (à droite).[32].

Il a été possible de montrer dans cette campagne expérimentale, que la pression de cure du ciment a un impact important sur la résistance interfaciale entre 1 bar et 100 bars, avec un effet de stabilisation entre 100 bars et 200 bars. Nous pouvons voir sur la figure (Fig. 3.19), que la pression de cure impacte à la fois la contrainte maximale de rupture et la valeur du frottement résiduel. Ce résultat indique également que la pression de cure introduit des contraintes résiduelles dans le ciment, lesquelles sont certainement à l'origine du frottement résiduel et peuvent avoir un impact sur toute la courbe de push-out.

Dans certains cas, comme celui de la figure (Fig. 3.18), on a pu remarquer également l'apparition d'un effet de pop-in, correspondant dans la littérature sur la rupture, à un premier pic d'amorçage, suivi d'une reprise des efforts jusqu'à une contrainte critique de rupture pour laquelle la force diminue continuellement. Cet effet a été observé sur des éprouvettes CT métalliques sollicitées en tension (Fig. 3.20). Plusieurs explications existent

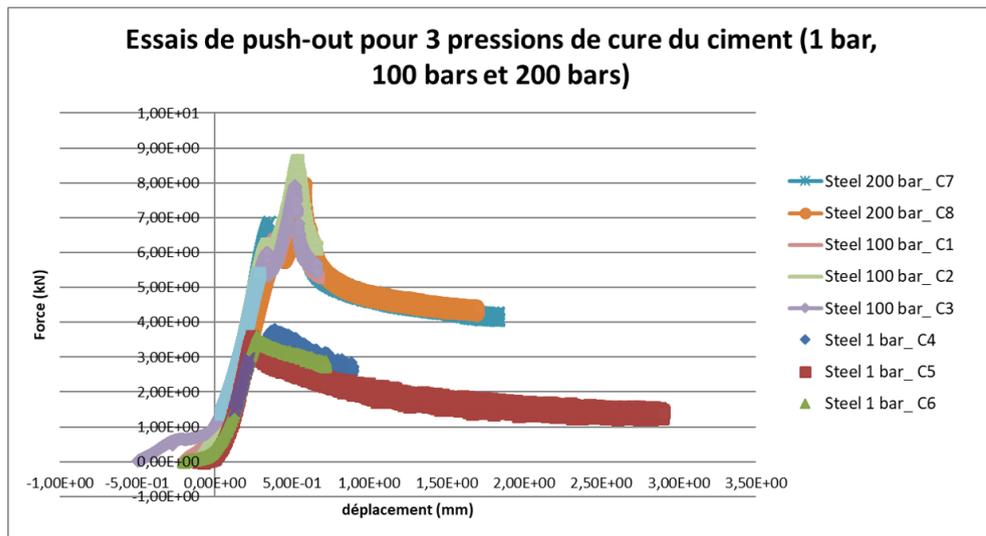


FIGURE 3.19 – Effet de la pression de cure sur la résistance en cisaillement des interfaces ciment/acier lors des essais de push-out de la campagne *REXCO₂*, pour des pressions allant de 1 bar à 200 bars [32].

à ce sujet, dont la plus répandue consiste à expliquer le phénomène d'arrêt par un effet de propagation d'onde concomitant à l'amorçage-propagation de la fissure. Cette théorie a cependant été mise en défaut, par exemple dans le travail de Toru Yagi et *al.* [34].

On peut observer que cet effet de pop-in est souvent associé, au niveau de la surface de rupture, à la coexistence de zones ductiles et fragiles, laissant penser à une éventuelle cohabitation entre un critère fragile et un phénomène de plasticité, phénomène pouvant lui-même conduire à un mode spécifique de fissuration ductile. Dans le cadre des métaux, c'est ce qui a conduit Adounai et *al.* [33] à proposer une approche basée sur une telle cohabitation. En effet, les auteurs supposent l'existence d'une zone d'amorçage de ténacité inférieure à la ténacité courante du matériau. Le pop-in est alors reproduit dans ce dernier travail en juxtaposant une loi de plasticité volumique du matériau à une zone cohésive surfacique introduite pour simuler la fissuration.

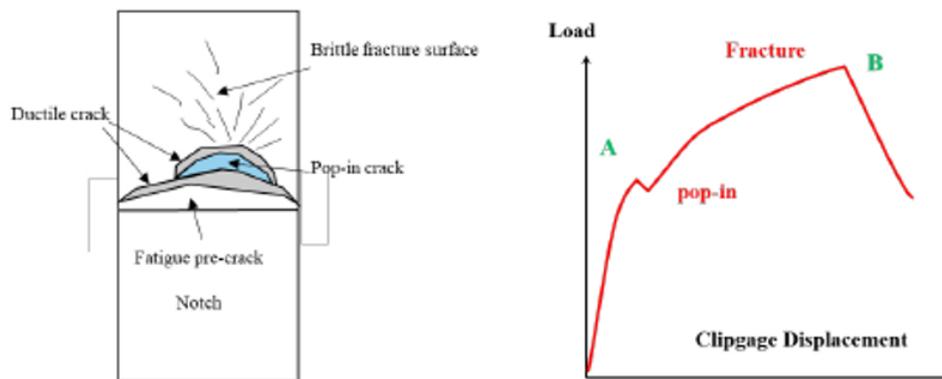


FIGURE 3.20 – Représentation du phénomène de Pop-In sur des éprouvettes en tension de type CTOD. [34]

Dans le cas de nos essais de push-out, ce parallèle entre comportement "ductile plastique"

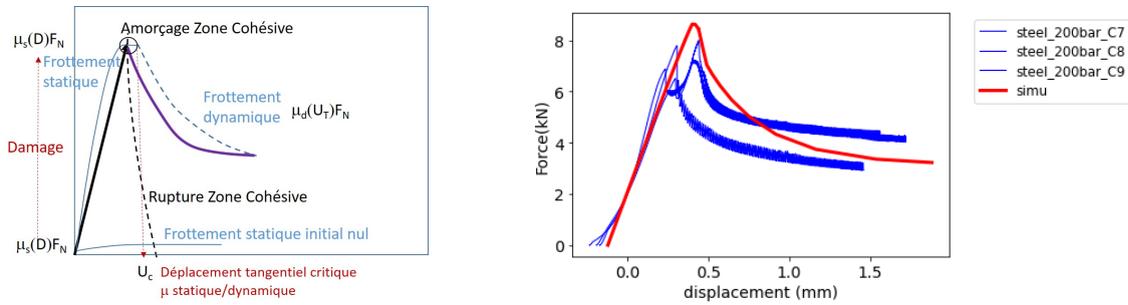


FIGURE 3.21 – Représentation graphique de la loi cohésive-frottante disponible dans ABAQUS et résultats des simulations des essais de push-out de *REXCO*₂, en ajoutant à la loi un effet de coefficient de frottement décroissant avec le déplacement tangentiel. D'après Yang Xiaoyu [32].

et "fragile cohésif" peut être réalisé en remarquant que le mode II de cisaillement interfacial implique intrinsèquement un phénomène de décohésion couplé à un phénomène de frottement plastique.

Dans ce but, une première approche utilisant la loi d'interface cohésive-frottante d'ABAQUS a été utilisée par une collègue de travail² pour simuler les essais de Puh-Out de la campagne *REXCO*₂. Cette loi traite la cohésion et le frottement de façon additive en additionnant une force de type zone cohésive élastofragile à une force de frottement, dont le coefficient augmente avec un endommagement calculé à partir de la forme de la zone cohésive choisie (triangle ou décroissance exponentielle) (Fig. 3.21). Comme évoqué précédemment, elle est très proche de la loi de Y. Monnerie. Cependant, comme dans le cas de Raous et Karray [28], il n'a pas été possible de reproduire la courbe expérimentale correctement, sans introduire un coefficient de frottement statique et dynamique, lequel décroît de façon exponentielle à partir d'une valeur critique du déplacement tangentiel (Fig. 3.21).

D'un point de vue physique, il est possible de justifier cette approche en affirmant que le coefficient de frottement augmente, dans un premier temps, en raison de l'apparition de microfissures puis décroît, dans un second temps, sous l'effet d'un phénomène de tribologie induisant un matage de la surface. Cette interprétation a, cependant, l'inconvénient de mettre la quasi-totalité des phénomènes au sein du seul coefficient de frottement, rendant par conséquent l'effet de la zone cohésive relativement secondaire. Par ailleurs, il n'a pas été possible de reproduire le phénomène de pop-in constaté sur certains essais.

Bien que tout à fait recevable d'un point de vue phénoménologique, nous proposons une voie différente de cette dernière approche de frottement variable. Cette nouvelle loi est intermédiaire entre l'approche initiale du LMA, laquelle était axée sur une vision non-régularisée du frottement de Coulomb pour les interfaces, et celle de Chaboche basée sur un comportement élastoplastique [26]. Nous allons, en fait, faire un parallèle avec les travaux de Mohr-Coulomb pour les roches qui introduit un critère de rupture plastique du même nom au sein d'une roche volumique. Remarquons, que cette idée de "plasticité intrinsèque" est également à la base de la loi de Chaboche.

Nous considérons ici des interfaces pour lesquelles au moins l'un des deux matériaux possède un comportement à plasticité frottante, comme c'est le cas pour les roches, les céramiques ou les ciments (mais aussi pour les polymères comme nous le verrons dans

2. Xiaoyu Yang, Département de Mécanique des Solides.

le chapitre suivant). Dans ce cas, il est possible d'assimiler le comportement interfacial cohésif à une rupture localisée des matériaux dans une zone de faible épaisseur autour de l'interface. L'hypothèse naturelle consiste alors à supposer que cette interphase possède un comportement intrinsèquement frottant de type plastique. Dans l'approche de rupture de Mohr-Coulomb, la localisation du volume vers la surface est bien guidée par l'angle de frottement exprimé à partir des cercles de Mohr, mais le processus d'évolution de l'endommagement conduisant à cette rupture n'est pas clairement explicité. Ainsi, nous garderons ici l'idée maîtresse d'un comportement élastoplastique à frottement interne, en ajoutant à ce comportement, un concept d'endommagement cohésif basé sur la quantité d'énergie élastique stockée dans la zone interfaciale. L'enjeu est ici de pouvoir faire un lien entre le concept de zone cohésive et la notion de cohésion qui apparaît initialement dans les modèles élastoplastiques de Mohr-Coulomb ou de Drucker-Prager.

Afin de réaliser ce développement, nous gardons l'idée de départ de Chaboche qui consiste à travailler sur les notions d'élasticité initiale et d'écrouissage cinématique d'une loi élastoplastique. Notons, que cette notion d'écrouissage cinématique était déjà présente dans la loi du LMA au travers du terme en $g_T = C_T [u_T] \beta^2$ qui intervient dans l'équation (3.9) du frottement. Ici, nous considérons que l'élasticité cohésive initiale se dégrade progressivement sous l'effet de l'endommagement, mais pour laisser place à une élasticité de frottement résiduel. Par ailleurs, lorsque la plasticité frottante est activée à l'atteinte du seuil, un écrouissage cinématique analogue à la loi initiale s'active, mais avec un module d'écrouissage élastique propre au comportement plastique. Cette notion d'écrouissage élastique signifie qu'une résistance à l'écoulement parfait se produit lorsque le seuil de plasticité est atteint. Cette résistance élastique, induite par l'écoulement plastique, est associée dans le cas classique des métaux à des phénomènes d'arrêt des dislocations aux joints de grain. Nous pouvons faire ici un parallèle en ayant à l'esprit que, dans notre cas, la nature des matériaux est intrinsèquement granulaire. Ainsi, la nature physique de la plasticité dans ce type de matériaux peut être liée, d'une part, à la propagation de dislocations au niveau du réseau cristallin des grains, et d'autre part, au frottement local des grains entre eux. Sans essayer de faire un lien direct et quantitatif avec cette échelle microscopique, il est alors aisé d'imaginer que ces phénomènes de glissements internes peuvent être réduits, au niveau de la microstructure des matériaux, par l'incompatibilité des déformations locales et générer une accumulation d'énergie élastique induite par la plasticité.

Nous effectuons une décomposition du vecteur de saut de déplacement tangentiel en partie élastique et plastique : $[\mathbf{u}_T] = [\mathbf{u}_T^e] + [\mathbf{u}_T^p]$, et introduisons l'énergie libre suivante pour l'interface :

$$\begin{aligned} \psi([\mathbf{u}], \beta) &= \frac{C_N^{Cohes}}{2} [u_N]^2 \beta^2 + \frac{\mathbf{C}_T^{Cohes}}{2} : [\mathbf{u}_T^e] \cdot [\mathbf{u}_T^e] \beta^2 + \\ &\psi_{frot}([\mathbf{u}], \beta) + \frac{\mathbf{K}_T}{2} : [\mathbf{u}_T^p] \cdot [\mathbf{u}_T^p] \beta^2 - H(w) + I_P(\beta) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Où,

$$\psi_{frot}([\mathbf{u}], \beta) = \frac{C_N^{Frot}}{2} ([u_N]^-)^2 (1 - \beta)^2 + \frac{\mathbf{C}_T^{Frot}}{2} : [\mathbf{u}_T^e] \cdot [\mathbf{u}_T^e] \frac{[u_N]^-}{|[u_N]|} (1 - \beta)^2 \quad (3.20)$$

et où, C_N^{Cohes} et \mathbf{C}_T^{Cohes} sont les raideurs cohésives initiales, C_N^{Frot} et \mathbf{C}_T^{Frot} les raideurs de contact et frottement résiduelles et \mathbf{K}_T le module d'écrouissage cinématique ; I_P la

fonction indicatrice de $P = \{\gamma / 0 \leq \gamma \leq 1\}$ et la fonction $H(w)$ est une fonction physique de l'énergie de rupture, laquelle peut dépendre des différentes variables introduites.

Dans l'équation (3.20), le contact unilatéral est pris en compte dans la seconde partie du terme $\psi_{frot}([u], \beta)$, au travers de la partie négative du saut de déplacement normal et de la valeur de l'endommagement. En d'autres termes, cette énergie s'annule lorsque l'interface se trouve en tension ($[u_N] > 0$) ou lorsque l'endommagement n'est pas actif ($\beta = 0$). Nous voyons ainsi que cette nouvelle expression nous permet de tendre progressivement vers une loi de contact avec frottement régularisée.

Cette loi s'exprime de la façon suivante à partir des lois d'état usuelles :

Composantes normale et tangentielle des contraintes

$$R_N = \frac{\partial \psi([u], \beta)}{\partial [u_N]} = C_N^{Cohes} [u_N] \beta^2 + C_N^{Frot} [u_N]^- (1 - \beta)^2 \quad (3.21)$$

$$\mathbf{R}_T = \frac{\partial \psi([\mathbf{u}], \beta)}{\partial [\mathbf{u}_T^e]} = \mathbf{C}_T^{Cohes} [\mathbf{u}_T^e] \beta^2 + \mathbf{C}_T^{Frot} [\mathbf{u}_T^e] \frac{[u_N]^-}{|[u_N]|} (1 - \beta)^2 \quad (3.22)$$

Tenseur d'écoulement cinématique et "taux de restitution de l'énergie"

$$\chi = \frac{\partial \psi([\mathbf{u}], \beta)}{\partial [\mathbf{u}_T^p]} = \mathbf{K}_T : [\mathbf{u}_T^p] \beta^2 \quad (3.23)$$

$$-G_\beta = \frac{\partial \psi([\mathbf{u}], \beta)}{\partial \beta} = H(w) - C_N^{Cohes} [u_N]^2 \beta - \mathbf{C}_T^{Cohes} : [\mathbf{u}_T^e] \cdot [\mathbf{u}_T^e] \beta - \frac{\partial \psi_{frot}([\mathbf{u}], \beta)}{\partial \beta} \quad (3.24)$$

En utilisant un pseudo-potentiel usuel, positif et nul en zéro, on peut alors écrire les lois d'évolution complémentaires :

Plasticité-frottante avec cohésion

$$|\mathbf{R}_T - \chi| \leq \mu |R_N - C| \quad (3.25)$$

$$|\mathbf{R}_T - \chi| < \mu |R_N - C| \Rightarrow [\dot{\mathbf{u}}_T] = 0 \quad (3.26)$$

$$|\mathbf{R}_T - \chi| = \mu |R_N - C| \Rightarrow [\dot{u}_T^i] = \dot{\lambda} \frac{(R_T^i - \chi^i)}{|\mathbf{R}_T|}, \quad i = 1, 2 \quad (3.27)$$

où C est la cohésion de l'interface, c'est-à-dire la contrainte critique en traction. Cette cohésion est définie par l'atteinte du critère d'endommagement (3.29) en situation de traction pure.

Rupture cohésive

$$Y = C_N^{Cohes} [u_N]^2 + \mathbf{C}_T^{Cohes} : [\mathbf{u}_T^e] \cdot [\mathbf{u}_T^e] \beta + \frac{\partial \psi_{frot}([\mathbf{u}], \beta)}{\partial \beta} \quad (3.28)$$

$$\beta \in [0, 1], \quad b\dot{\beta} = -G_\beta = [H(w) - (Y + \mathbf{K}_T : [\mathbf{u}_T^p] \cdot [\mathbf{u}_T^p] \beta)]^- \quad (3.29)$$

On peut voir dans les équations (3.28) et (3.29), que l'évolution de l'endommagement est gouvernée ici par deux entités principales indépendantes, à savoir l'énergie élastique Y stockée à l'interface et l'énergie d'écoulement élastique provenant de l'écoulement plastique, lorsque ce dernier est activé.

Cette nouvelle formulation de l'endommagement qui résulte du choix de l'énergie libre précédent peut ainsi entraîner différentes situations d'amorçage illustrées sur la figure ci-dessous.

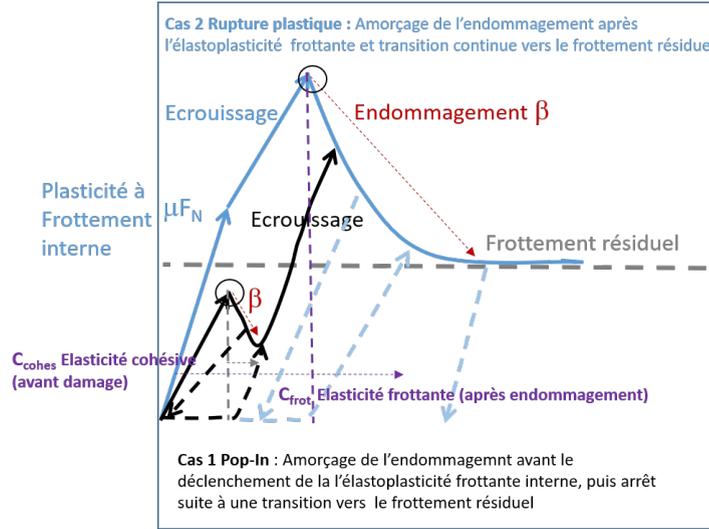


FIGURE 3.22 – Nouvelle loi IFPEN à plasticité frottante pour une sollicitation en cisaillement et compression.

En effet, nous pouvons voir sur la Fig. 3.25, que l'amorçage de l'endommagement peut se produire :

- soit après l'atteinte du seuil de plasticité et le durcissement provoqué par l'écrouissage cinématique,
- soit avant le seuil de plasticité, ce qui provoque une chute de contrainte plus ou moins importante, proportionnelle à la distance en contrainte entre les deux critères, à savoir, celui de plasticité et celui d'endommagement.

Ce mécanisme peut être mis en évidence en formulant l'amorçage de l'endommagement dans l'espace des contraintes normale et tangentielle, à partir de l'équation d'évolution (3.29). En effet, cette surface d'endommagement peut être obtenue dans le cas purement élastique, en associant l'amorçage à l'égalisation de l'énergie de rupture $H(w)$ avec l'énergie élastique et en posant $[u_N] = R_N/C_N^{Cohes}$ et $[u_T^e] = R_T/C_T^{Cohes}$ (écriture en 2D ici par souci de simplicité). On obtient alors l'expression suivante de la contrainte critique :

$$R_T^c = \sqrt{\left(H(w) - \frac{(R_N^c)^2}{C_N^{Cohes}}\right) C_T^{Cohes}} \quad (3.30)$$

L'équation (3.30) donne un critère symétrique en traction et compression pour un choix constant de l'énergie de rupture $H(w)$. Si, de plus, les raideurs normales et tangentielles sont égales, l'énergie de rupture en mode I ou mode II est identique. On obtient un critère quadratique, fermé dans l'espace des contraintes qui peut-être modulé suivant la contrainte normale et la contrainte tangentielle en fonction de la valeur des raideurs de la zone cohésive (Fig. 3.23).

Le choix d'une énergie de rupture constante donne ainsi un critère symétrique qui se referme de plus en plus vite lorsque la contrainte de rupture en mode I est faible. C'est le cas des essais de $REXCO_2$ pour lesquels une campagne a été réalisée, également en traction

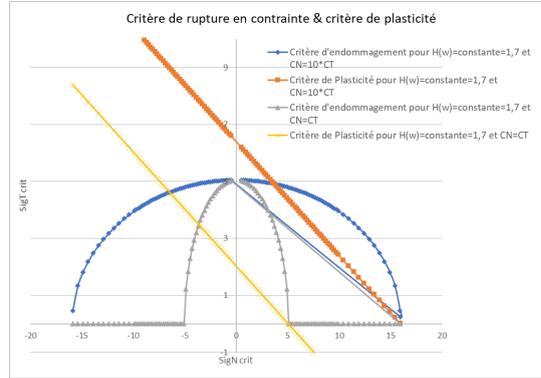


FIGURE 3.23 – Critères de rupture et de plasticité frottante de la nouvelle loi IFPEN, pour un choix de $H(w) = cste$.

pure, sur des assemblages ciment/acier. La valeur de la cohésion obtenue varie entre 1 et 4 MPa, ce qui implique une énergie de rupture en mode I assez basse et par conséquent, un critère de rupture en compression qui se referme beaucoup trop rapidement.

Les figures 3.23 ou 3.25 montrent que cette nouvelle loi est formellement très similaire aux Cap-modèles existants dans la littérature pour les milieux quasi-fragiles poreux. Nous apportons, cependant ici, un fondement physique différent basé sur l'écriture d'une loi d'endommagement complète. Cet exercice nous paraît tout à fait intéressant, dans la mesure où ce type de matériaux possède intrinsèquement un aspect fragile et plastique, spécificité à l'origine de leur dénomination de "quasifragile". Par ailleurs, l'existence d'une surface de type Cap en compression est physiquement associée à la notion de porosité du matériau. Au plus le matériau présente une porosité initiale élevée, au plus le comportement en compression se referme. Ce comportement en compression pour des valeurs élevées de la pression de confinement est alors le plus souvent associé à un effet de "crushing" ou d'effondrement intrinsèque du matériau.

En suivant ce raisonnement, il est alors possible de rendre le critère non-symétrique, en choisissant par exemple la forme suivante :

$$H(w) = w_0 + w_1(\sigma_N) = w_0 + l_1(C - C_N^{Cohes}[u_N]), \quad (3.31)$$

où C est la cohésion de l'interface et $w_0 = w_N$ l'énergie de rupture en mode I (voir ci-dessous), et w_1 une quantité d'énergie de rupture supplémentaire à donner à l'interface lorsqu'elle est sollicitée en cisaillement compressif. Cet effet nous est apparu nécessaire sur la base des données expérimentales de push-out réalisées dans *REXCO*₂. En effet, la simulation numérique de ces essais a montré qu'une énergie en mode II plus grande que celle du mode I était nécessaire. Il est tout à fait possible d'obtenir ce type d'effet en se basant sur un critère linéaire ou quadratique insensible à la contrainte de compression, en choisissant, par exemple, l'énergie libre suivante un peu différente du choix (3.19) :

$$\begin{aligned} \psi([\mathbf{u}], \beta) = & \frac{C_N^{Cohes}}{2} [u_N]_-^2 + \frac{C_N^{Cohes}}{2} \beta^2 \frac{[u_N]_+^2}{w_N} + \frac{\mathbf{C}_T^{Cohes}}{2} : \frac{[\mathbf{u}_T^e] \cdot [\mathbf{u}_T^e]}{w_T} \beta^2 + \\ & \psi_{frot}([\mathbf{u}], \beta) + \frac{\mathbf{K}_T}{2} : [\mathbf{u}_T^p] \cdot [\mathbf{u}_T^p] \beta^2 + I_P(\beta) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Dans le choix précédent, les énergies de rupture en mode I et II sont directement associées aux énergies élastiques en mode normal ou tangentiel. Une différenciation avec la traction et la compression est rendue possible grâce à l'utilisation des parties positive et négative du saut de déplacement normal $[u_N]$, ce qui induit un critère de rupture en contrainte insensible à la pression de confinement 3.24.

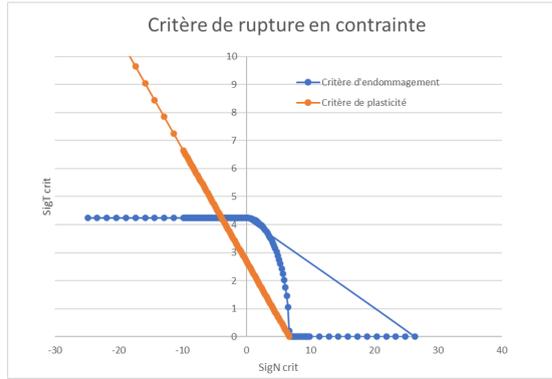


FIGURE 3.24 – Critères de rupture et de plasticité frottante insensible à la contrainte de compression, pour le choix (3.32) de l'énergie libre.

Cependant, nous avons voulu creuser davantage la piste d'un critère d'endommagement variable en compression, lequel nous semble plus représentatif d'un matériau de type poreux, comme c'est le cas pour les ciments ou les roches.

En postulant que la contrainte critique en traction $R_N^c = C_N^{Cohes}[u_N^c] = C$ et en résolvant l'équation (3.29) pour $[u_T^c] = 0$, on obtient : $R_N^c = C = \sqrt{w_0 C_N^{Cohes}} = \sqrt{w_N C_N^{Cohes}}$.

La figure ci-dessous illustre le critère de rupture obtenu dans l'espace des contraintes pour différentes valeurs de $H(w)$.

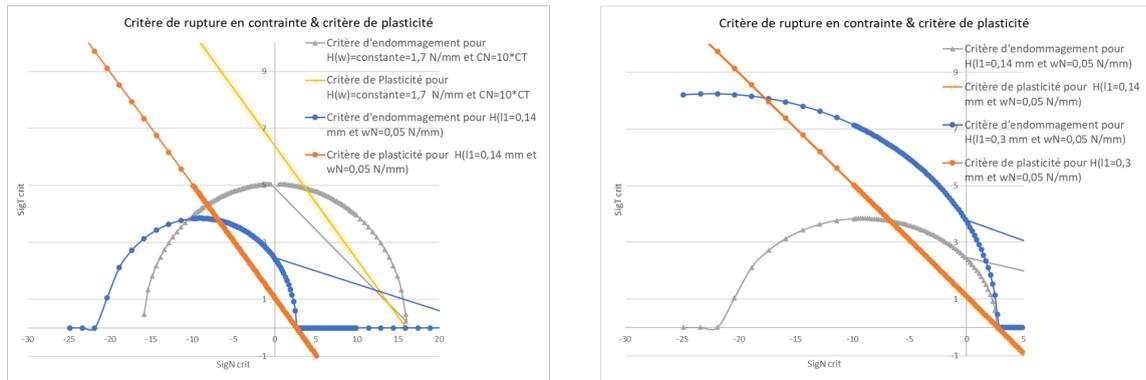


FIGURE 3.25 – Critères de rupture et de plasticité frottante de la nouvelle loi IFPEN. A gauche, comparaison entre énergie de rupture constante et variable. A droite, effet du choix de l'énergie w_N et du paramètre l_1 .

Nous pouvons constater sur la figure 3.25 qu'il est possible d'obtenir un critère de rupture plus ou moins ouvert dans le plan des contraintes, et que la position du critère de rupture par rapport au critère de plasticité-frottement sépare le plan en deux parties. Lorsque le critère de rupture est en-dessous du critère de plasticité, la réponse est d'abord endommageable,

puis frottante; tandis que lorsque le critère de rupture est au-dessus, le comportement est d'abord plastique, puis endommageable. Cette séparation du plan des contraintes pourrait-être éventuellement associée à un effet de dilatance et de contractance, comparable à ce qui existe dans les modèles de type Cam-Clay. Cependant, la différence tient ici au fait que la surface de charge plastique est assimilée à l'état dit "critique", tandis que le critère de plasticité du Cam-Clay est remplacé par un critère d'endommagement. Ainsi, la partie "contractante" pourrait être associée physiquement à un effet de "crushing", tandis que la partie "dilatante" pourrait être associée à un effet de fissuration frottante.

Cette nouvelle loi a été implémentée dans le logiciel ABAQUS au travers d'une UMAT. Remarquons que le passage à une loi régularisée pour le contact et le frottement permet une intégration relativement facile dans ce type de code commercial.

Des simulations numériques de l'essai de push-out ont été réalisées en prenant en compte la pression de cure comme une contrainte initiale. Une résolution dynamique a été choisie afin de capter au mieux les chutes de contrainte et la propagation instable de la décohésion. La figure 3.26 montre les résultats obtenus pour des essais à 100 bars de pression de cure. Une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et la simulation est obtenue pour :

- une énergie de rupture en mode I : $w_N = 0,05 \text{ N/mm}$ et $l_1 = 0,15 \text{ mm}$ (soit $H(w) = 1,7 \text{ N/mm}$ à 10 MPa de confinement),
- $\mu = 0,4$, $C_N^{Cohes} = 150 \text{ N/mm}^3$ et $C_T^{Cohes} = 15 \text{ N/mm}^3$.

Remarquons que les choix précédents donne une cohésion autour de 1 MPa, ce qui est cohérent avec les essais réalisés en tension.

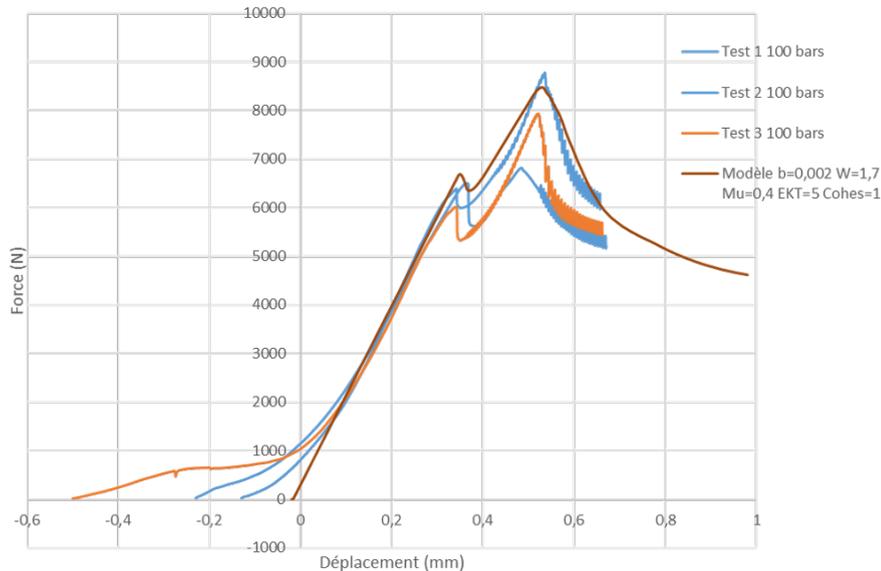


FIGURE 3.26 – Loi IFPEN. Comparaison entre simulations et essais de push-out pour une interface ciment/acier et une pression de cure de 100 MPa.

Nous pouvons voir, sur les 3.26 et 3.27, que l'effet de pop-in est obtenu et qu'il est très sensible à la valeur des paramètres de la loi. Cette sensibilité est liée au caractère instable de la propagation de l'endommagement au moment de l'amorçage, jusqu'à ce que le frottement s'active et vienne régulariser le comportement. Lorsque le frottement s'active, nous assistons en fait à une diminution de l'énergie élastique stockée à l'interface, du fait

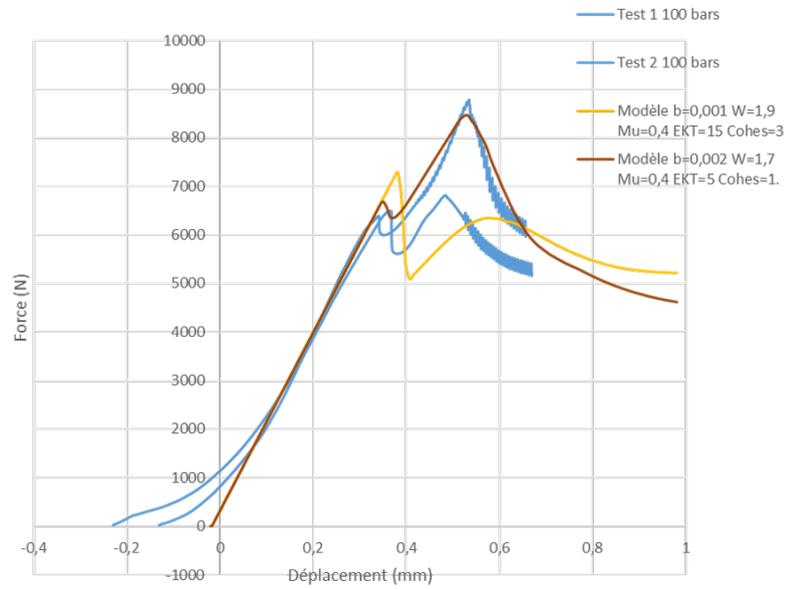


FIGURE 3.27 – Effet des paramètres de la loi sur la réponse en cisaillement lors des essais de push-out.

de la décomposition entre partie élastique et plastique. Cette diminution entraîne alors un arrêt momentané de la propagation car l'énergie élastique devient inférieure au seuil d'endommagement donnée par $H(w)$ dans l'équation d'évolution (3.29). Puis, une quantité d'énergie élastique supplémentaire est activée grâce à l'écroutissement plastique, conduisant à une reprise de l'endommagement et à une diminution ensuite progressive de la contrainte de cisaillement.

Chapitre 4

Couplages multiphysiques dans les matériaux poreux et polymères

4.1 Une approche poreuse ouverte pour les polymères semi-cristallins

La problématique du comportement mécanique des polymères semi-cristallins (PSC), introduite dans la synthèse introductive de mon parcours professionnel, a été un sujet d'importance et a été la base d'une ligne de pensée qui, je le pense encore aujourd'hui, se trouve être relativement originale dans le domaine des polymères. Cette ligne de pensée m'a été transmise par un chercheur d'IFPEN, Yves Meimon, lequel a posé les bases d'un transfert de connaissances du domaine des milieux poreux naturels vers ces matériaux macromoléculaires. Ce parallèle ne saute pas aux yeux à première vue, et une grande partie du travail réalisé avec Yves Meimon, dans les premières années, a consisté à trouver des voies d'analyse et de modélisation permettant de tenter de justifier ce postulat de base. Dans les faits, ce dernier consiste à assembler un certain nombre de comparaisons à la fois microstructurales et mécaniques entre les matériaux argileux et les PSC. En effet, nous retrouvons une similitude frappante entre les deux matériaux du point de vue de l'existence d'un réseau de lamelles cristallines constituant le fondement d'un squelette rigide (ou d'une partie de celui-ci), organisé sous forme "granulaire" ou sphérolitique. Notons que cette mésostructure sphérolitique se retrouve également dans certains clichés de milieux argileux comme la Kaolinite (voir figure ci-dessous).



FIGURE 4.1 – Exemple de structures sphérolitiques dans du trans-1, 4-poly isoprene, du PBFP et une kaolinite. D'après [35] et [36]

La première image de la figure 4.1 montre également assez clairement l'existence d'une phase

dite "amorphe" venant saturer l'espace libre existant entre les lamelles cristallines. Cette constatation permet alors d'assimiler assez naturellement la nature biphasique des PSC, constituée de lamelles cristallines et de matériau amorphe, à un système intrinsèquement poreux. En effet, ce mélange de phases s'organise à plusieurs échelles et peut être vu comme deux milieux plus ou moins distincts et évoluant en interaction lors de chargements thermiques, mécaniques ou simplement diffusifs. Ce dernier aspect constitue d'ailleurs un des points importants à la base du formalisme poreux, somme toute classique, qui sera choisi et utilisé par la suite.

Ce formalisme constitue ainsi le fondement théorique initial qui va ensuite permettre de développer deux aspects importants, à savoir :

- la formulation du comportement mécanique sous la forme d'une notion de contrainte effective permettant de coupler de façon simple les deux phases du matériaux,
- la possibilité d'aborder les problématiques de diffusion et de vieillissement au sein d'une même approche unifiée, même si des développements théoriques supplémentaires seront nécessaires.

La version de départ formalisée par O. Coussy [44] dans le cadre des systèmes poreux ouverts, peut se synthétiser de la façon suivante :

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{C}_{\text{eff}} : (\dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_p) - \mathbf{B}\dot{p} - \boldsymbol{\alpha}\dot{T}, \quad (4.1)$$

$$\dot{p} = M[-\mathbf{B}(\dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_p) + \left(\frac{\dot{m}}{\rho_0^f} - \dot{\phi}_p\right) + 3\alpha_f M\dot{T}], \quad (4.2)$$

$$\dot{s} = \dot{m}s_0 + \boldsymbol{\alpha} : (\dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_p) - 3\alpha_f M\dot{p} + C_\epsilon^0 \frac{\dot{T}}{T_0}. \quad (4.3)$$

Où m est l'apport de masse fluide, \mathbf{B} le tenseur de Biot, M le module de Biot, \mathbf{C}_{eff} le tenseur d'élasticité dit "effectif", $\boldsymbol{\alpha}$ le tenseur de thermoélasticité, p la pression de pore d'une phase liquide s'exerçant sur le squelette solide, s l'entropie du système, ϕ_p la porosité plastique (irréversible dans une transformation plastique), C_ϵ^0 la conductivité thermique, α_f le coefficient d'expansion thermique de la phase fluide et ρ_0^f .

Nous renvoyons, pour l'instant, le lecteur à [44] pour une définition exacte de l'apport de masse fluide. Nous remplacerons plus loin ce terme par la notion de fraction massique plus propice, à notre sens, à la généralisation du cadre poromécanique aux phénomènes de transferts moléculaires qui peuvent apparaître également dans les polymères.

Un autre point de comparaison entre milieux poreux frottants et polymères concerne le comportement mécanique à proprement parlé, lequel possède d'autres similitudes avec celui des argiles, notamment au travers de leurs comportements volumiques. En effet, cet aspect a fait l'objet de nombreuses discussions scientifiques dans les années 2000 au sein de la communauté du comportement mécanique des polymères, communauté regroupée assez rapidement autour de l'organisation des congrès DEPPOS. Au-delà de l'approche physique et mécanique soutenue par IFPEN, ce sujet a été porté par la nécessité de regrouper les communautés polyméristes et mécaniciennes. Le développement des polymères a été initialement porté par la science des matériaux pour des domaines où la mécanique jouait un second rôle en terme applicatif. Mais très vite, l'extension de l'utilisation de ces matériaux à des applications structurelles, a nécessité d'approfondir l'étude de leur comportement mécanique. En particulier, beaucoup de laboratoires à l'époque étudiait le

comportement sous l'angle trompeur des contraintes nominales, donnant lieu à de fausses interprétations. Les travaux conjoints de l'équipe de Metz, avec Christian G'Sell de Nancy ([37], [38]) et ceux de l'ENSMA, avec Karine Marchall et Jean-Louis Gacougnolle [39], ont joué un rôle important dans cette effervescence scientifique (au demeurant très stimulante). IFPEN a très vite fait partie de cette communauté au travers de l'application des conduites flexibles, qui constituait et constitue encore un objet d'étude industriel à la fois important et représentatif du besoin d'amélioration de la compréhension du comportement mécanique des PSC. Parmi les sujets fondamentaux, la question de la mesure de leur comportement volumique était du premier ordre, ce, afin de remonter le plus précisément possible à la contrainte vraie, vue par le matériau lors d'un chargement mécanique. Plusieurs techniques étaient mises en avant, dont la vidéo-extensimétrie de C. G'Sell et celle des mesures laser de J.L. Gacougnolle. IFPEN a contribué à différentes études conjointes avec ces deux laboratoires, notamment autour du PVDF et du PA11. Nous avons également développé une technique d'extensométrie à contact latéral qui donnait de bons résultats mais qui était trop dépendante du savoir-faire de l'expérimentateur. Globalement, l'observation attentive des différentes mesures de variation volumique laissait suggérer l'existence de domaines contractants et de domaines dilatants, propices à alimenter notre vision en cours de construction. Nous reviendrons sur ce phénomène un peu plus loin.

La figure ci-dessous résume de façon synthétique l'ensemble des indices permettant d'asseoir l'hypothèse d'un parallèle intéressant à faire entre les matériaux naturels de type argileux et les PSC.

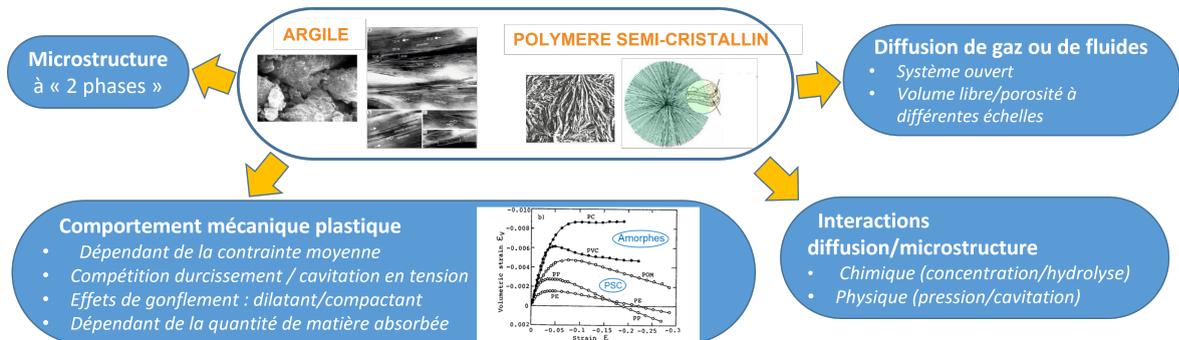


FIGURE 4.2 – Comparaison entre matériaux argileux et polymères semi-cristallins.

Une grande partie de ce travail a donc consisté à analyser en détail les différents comportements à notre disposition, notamment sur la base de grades industriels, utilisés dans les gaines des conduites flexibles. Nous tenons à souligner que ces efforts n'auraient pas pu être poursuivis sans le soutien de notre partenaire Technip(FMC) tout au long de ces années.

4.1.1 Un comportement mécanique spécifique

Les PSC présente un comportement mécanique en général très ductile en situation de traction uniaxiale pouvant aller jusqu'à 400 % d'allongement nominal. Cet allongement s'accompagne rapidement d'une striction dans le domaine plastique suivie d'un durcissement progressif dans les phases finales de la sollicitation. En réalité, comme l'ont montré les travaux précédemment cités, la phase de striction ne présente un adoucissement que du point de vue de la contrainte nominale. L'accès aux techniques de vidéotraction (et plus tard à celles d'imagerie de surface) montrent cependant que l'adoucissement au moment de la striction est structurel, sans être intrinsèque au matériau, lequel montre au contraire

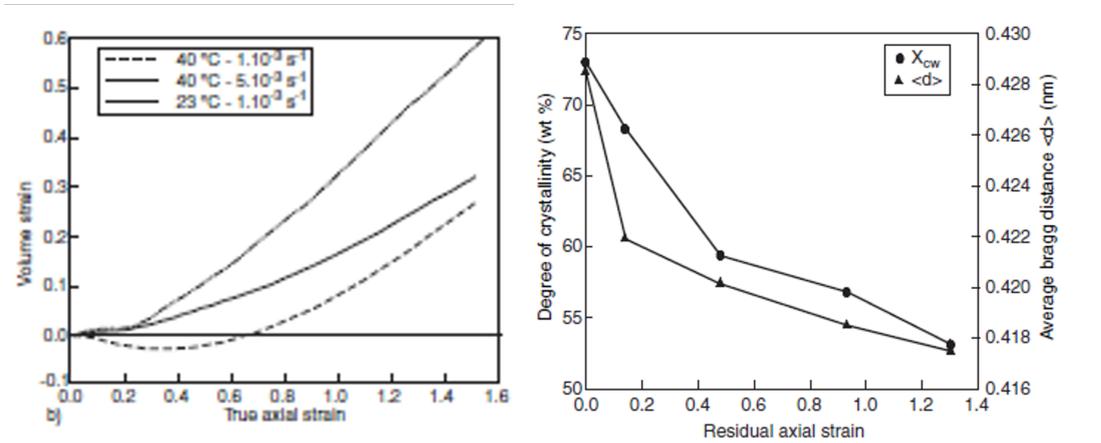
un durcissement progressif juste après l'apparition de la striction (ce qui ne veut pas dire qu'il n'existe pas d'adoucissement intrinsèque correspondant à un phénomène de cavitation plastique). Selon le schéma bien connu de Peterlin [40], cet effet de durcissement aux très grandes déformations peut-être corrélé à un phénomène d'orientation moléculaire et de transformation de la structure sphérolitique initiale en réseau fibrillaire orienté selon la direction de sollicitation.

L'étude de ce phénomène de striction à l'origine du développement des techniques de mesure de la variation de volume a été, à notre sens, le point de départ de travaux plus poussés autour du comportement des thermoplastiques, avec une focalisation sur le phénomène de cavitation dont nous reparlerons plus loin. Cependant, cela a été pour nous l'occasion d'observer ces similitudes avec les matériaux poreux argileux, comme évoqué précédemment. Bien entendu, cela demande une certaine expérience de ce type de milieu, et les démonstrations sont subtiles sans être irréprochables. Le point d'achoppement concerne, en particulier, la possible existence d'une phase de contraction volumique en tension uniaxiale, laquelle précède la phase plus admise de dilatation par cavitation plastique. Souvent passée inaperçue, voir négligeable d'un point de vue quantitatif (et donc pouvant être confondue avec des problèmes de précision expérimentale), cette première phase qui précède la dilatation cavitante révèle cependant, à notre sens, une spécificité qui mérite d'être soulignée. On trouvera dans les travaux d'Adiego et al. [38] une belle analyse de ce phénomène menée sur du PE à haute densité. Nous avons ensuite contribué à cette démarche sur la base de deux grades de PVDF [41], [42] et [43], avec une focalisation sur l'étude de la variation de volume en tension et tension-fluage. Les figures ci-dessous montrent l'apparition de ces phénomènes de contractance / dilatance respectivement sur du HDPE et du PVDF, à différentes températures, en traction simple et en traction-fluage.

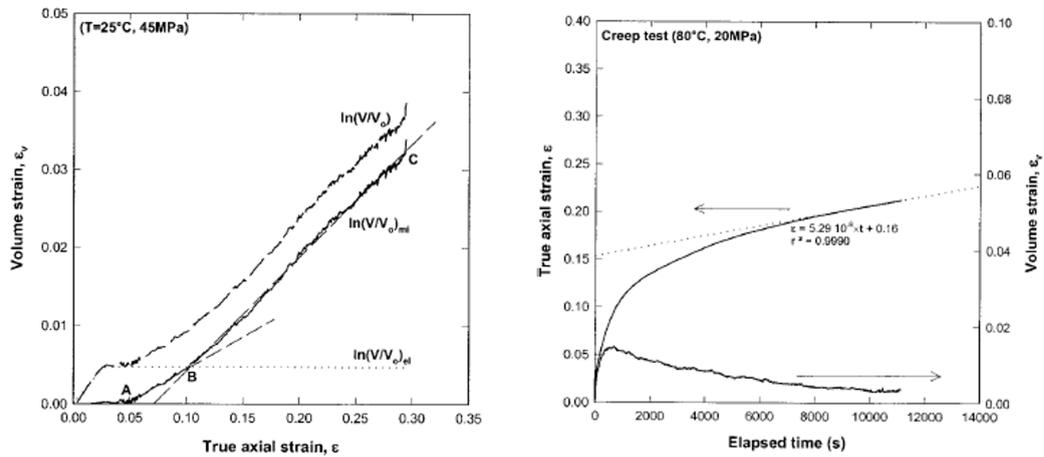
On peut constater, sur les figures précédentes, que la phase de contractance est favorisée par une augmentation de température. Elle peut ne pas être très visible en tension simple, mais se révéler de façon non-équivoque lors de sollicitations lentes comme le fluage. Les principales explications à ce phénomène concernent la diminution du taux de cristallinité, mais aussi un effet de réorganisation de la phase amorphe inter-lamellaire au cours de la traction ([45] voir la figure ci-dessus en lien avec l'indice de cristallinité et l'axe "average Bragg distance").

Du fait des faibles valeurs de compactance mesurées, cet effet est en général négligé et n'est pas pris en compte dans la plupart des modélisations mécaniques. Une analyse plus attentive de la constitution microstructurale des éprouvettes de traction, révèle l'existence d'un effet cœur/peau sur certaines éprouvettes, lequel génère une hétérogénéité des déformations [46] et remet ainsi en cause les résultats de variation de volume obtenus à partir des mesures en surface. Cependant, si cet argument est effectivement valable en tension simple, les effets mesurés en tension-fluage semblent tout de même indiquer une tendance à la contractance difficilement imputable à un phénomène purement structural. En effet, même si le chargement dans l'éprouvette est rendu hétérogène en raison de la différence microstructurale cœur-peau, il est difficile d'imaginer que cet effet de contractance ne soit pas, quelque part, intrinsèque au matériau.

On trouvera une confirmation de cet effet dans l'excellent travail réalisé en 2009 par Séverine Humbert, à l'INSA de Lyon, sur l'étude des relations structure et topologie moléculaire et propriétés mécaniques de différents grades de PE [47]. Parmi l'ensemble des techniques utilisées, l'auteure montre des résultats obtenus à partir d'un montage nommé "cavitomètre", lequel permet de mesurer une variation de volume à l'aide d'un capteur de



a) Variation de volume sur HDPE et taux de cristallinité d'après [38]



b) Variation de volume en traction et traction-fluage sur du PVDF d'après [42]

FIGURE 4.3 – Effet de compactance/dilatance obtenu sur du HWPE en tension (a), et de compactance en traction-fluage sur du PVDF (b).

pression différentiel extrêmement précis.

Cette compactance est également associée, dans ce travail, à l'aide d'une analyse WAXS, à un phénomène d'orientation des chaînes de la phase amorphe lors de la sollicitation de traction. Cette orientation pourrait éventuellement conduire à un phénomène de cristallisation induit mais sous une forme "pseudo-cristalline" difficilement observable. Il est également évoqué ici que le phénomène de contractance observé serait en concurrence avec le phénomène de dilatation par cavitation. En revanche, il semble également que la variation de volume négative soit récupérable après décharge, ce qui serait ainsi davantage associé à un phénomène physique réversible. Nous ne disposons pas d'analyse plus fine lors des décharges, mais il est fort possible que l'effet soit viscoélastique. En ce qui concerne ce dernier point, il s'agit également d'un aspect important des couplages pouvant être présents dans ce type de matériaux entre élasticité, viscoélasticité et viscoplasticité. Ainsi, différentes approches de modélisation couplant plus ou moins ces différentes rhéologies ont fleuries ces dernières années et feront l'objet d'un chapitre ultérieur.

Par ailleurs, ces effets de variation de volume "exotiques", ont également été observés en

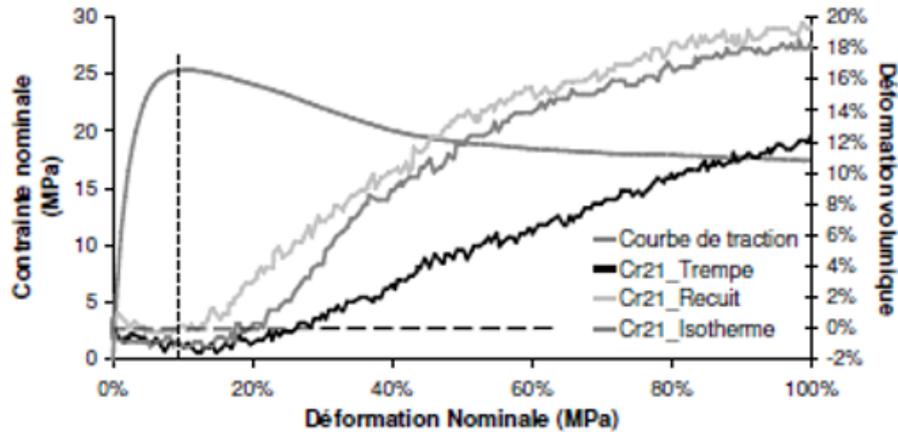


FIGURE 4.4 – Déformation volumique de 3 échantillons de HWPE Cr21 en fonction de la déformation nominales et des conditions de mise en oeuvre [47].

situation de compression par l'équipe de Masayoshi Kitagawa and Takeshi Yoneyama dans les années 90 [48] sur des plots de différents polymères. La technique choisie était proche de celle utilisée en mécanique des roches, avec le développement d'une cellule permettant d'entourer l'échantillon d'un liquide faisant office d'extensomètre volumique. Ces résultats sont peu connus de la communauté car rarement réalisés dans les laboratoires étudiant des matériaux considérés comme intrinsèquement "non-poreux".

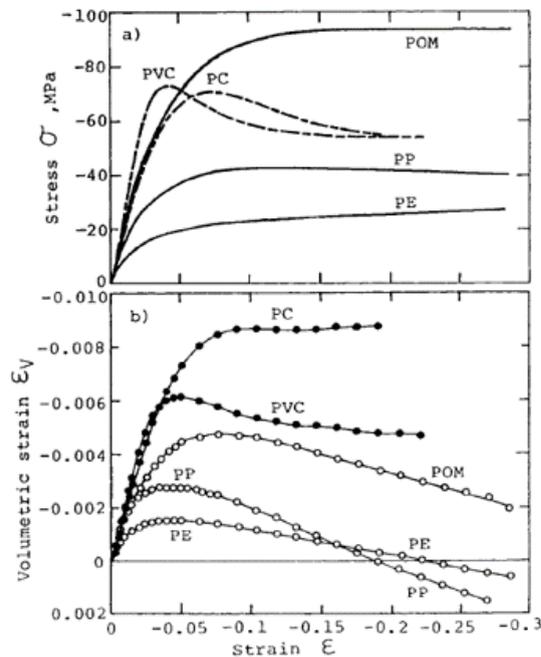


FIGURE 4.5 – Contraintes et variations de volume en compression pour différents grades de polymères [48].

La lecture de l'article montre une réalisation très minutieuse avec un souci d'évaluation des artefacts expérimentaux très développé (effet barillet, effet de température...). Malgré toutes les précautions prises au niveau expérimental, les auteurs montrent l'apparition d'une

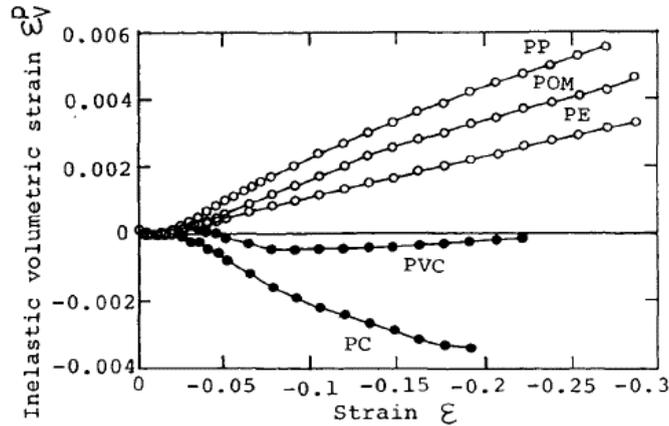


FIGURE 4.6 – Partie inélastique des variations de volume en compression [48].

phase de compactance en début d'essai, suivie d'une phase de dilatance en compression (figure 4.6).

Cet effet de dilatance en compression, au moment de l'atteinte du seuil de plasticité, conforte ainsi l'idée d'un parallèle intéressant existant entre les polymères semicristallins et les sols ou les roches. Qui plus est, cet effet n'est plus observé sur des polymères amorphes, ce qui conforte également l'origine microstructurale du phénomène. En dehors de la raison principale évoquée précédemment d'orientation des chaînes de la phase amorphe, on peut également imaginer, à partir de ces résultats, une première réorganisation locale du réseau cristallin à faible déformation (précédant la fragmentation et l'orientation aux plus grandes déformations). En effet, l'organisation sphérolitique du réseau cristallin est susceptible d'induire un effet "treillis", pouvant induire une contractance opposée à l'effet de dilatation élastique en traction, ou un effet de dilatance opposé à la contractance élastique en compression.

Les figures ci-dessous montrent les résultats obtenus sur du PA11 à IFPEN avec le même type de machine. Ici cependant, les déformations ont été mesurées à l'aide de jauges de déformations. Les résultats obtenus sont donc issus d'une déformation de surface et non pas d'une vraie mesure de volume, comme dans les essais de Kiatagawa et Yoneyama. On peut tout de même, constater à nouveau, l'apparition d'une phase de dilatance non-négligeable alors que le matériau est sollicité en compression. De plus, la figure 4.8 montre que la pression de confinement tend à diminuer cet effet de dilatance de façon analogue à ce qui est observé sur les milieux poreux naturels.

Parmi les similitudes avec les matériaux poreux frottants, nous retrouvons également une dépendance plus ou moins marquée avec le niveau de contrainte moyenne appliquée sur le matériau (voir figure précédente sur du PA11), ce qui constitue un argument supplémentaire.

4.1.2 Une approche thermodynamique biphasique pour le comportement mécanique des polymères semi-cristallins

Nous présentons, dans ce chapitre, un résumé synthétique de l'approche thermodynamique qui a été utilisée pour écrire une forme spécifique du couplage mécanique entre l'amorphe et le squelette cristallin. On trouvera une formulation détaillée de ce modèle dans [49], [50]. On trouvera également une extension ad hoc du modèle aux grandes déformations

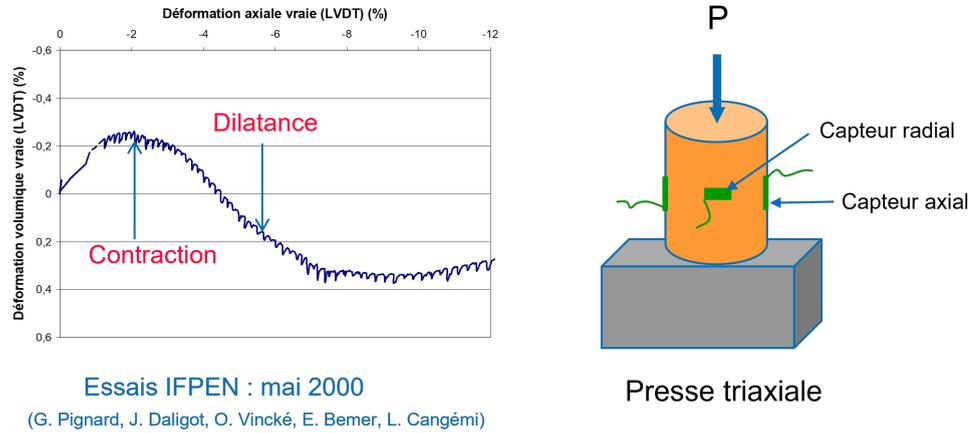


FIGURE 4.7 – Déformation volumique mesurée sur du PA11 en compression (rapport interne).

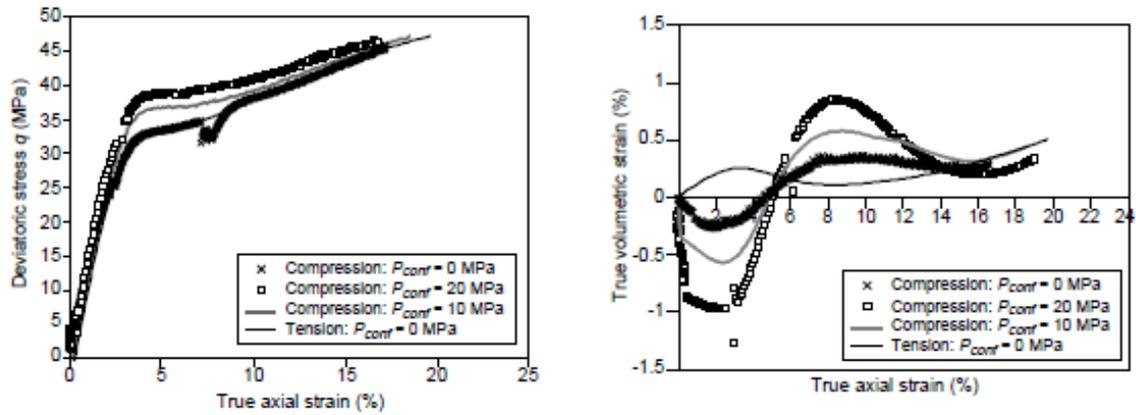


FIGURE 4.8 – Contraintes et déformations volumiques mesurées sur du PA11 en compression et en tension [49]

dans [51]. Notons, tout de même, qu'un élément important de cette approche concerne la possibilité de découpler l'amorphe du polymère en une phase amorphe liée ou confinée et une phase amorphe libre. La notion d'amorphe confinée trouve son origine dans les travaux méticuleux de Struik [52], lequel a effectué des essais de fluages spécifiques permettant de définir une notion de transition vitreuse progressive dans les élastomères chargés en noir de carbone. Il a ensuite étendu cette notion aux polymères semicristallins avec le même type d'arguments [53]. La signature de cette spécificité physique de l'amorphe correspond alors à l'obtention d'une zone de transition vitreuse étalée en température. Cette hypothèse a également été vérifiée indirectement à IFPEN sur la base d'essais de perméabilité d'eau deutérée (et d'autres molécules), en collaboration avec l'Université d'Essen en Allemagne (4.9). On peut voir, en effet, sur la figure ci-dessous que seulement 50 % de l'amorphe est accessible par les petites molécules d'eau deutérée, ce qui tend à prouver l'existence d'une phase confinée à mobilité réduite.

Cette notion d'amorphe liée a depuis lors été validée par le couplage entre diverses méthodes d'analyse [55].

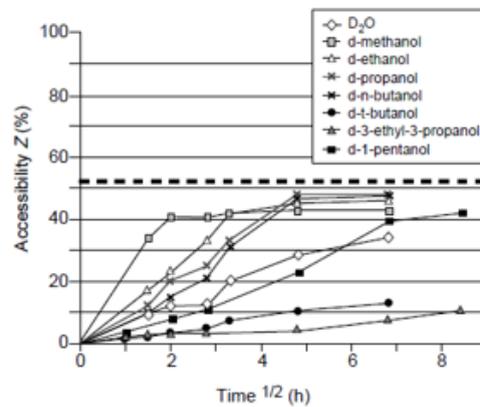


FIGURE 4.9 – Spectroscopie rhéo-optique FT-NIR du polyamide 11 (deutéié) : diagramme accessibilité/temps 1/2 à 50°C ([54]).

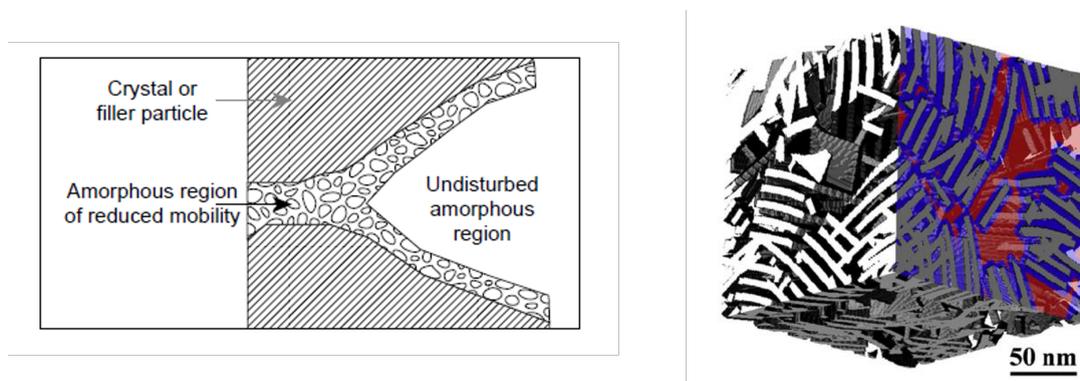


FIGURE 4.10 – À gauche, modèle original de Struik et à droite, coupe cubique de la morphologie lamellaire d'un sphérolite reconstituée numériquement après des analyses combinées SAXS et RMN. La distribution de la phase amorphe libre (rouge) et de la phase amorphe liée (bleue) est représentée sur une section transversale ([53] et [55]).

Cette analyse de la microstructure à l'échelle dite "mésoscopique", représentative de la complexité de l'arrangement cristallin et de sa relation avec la phase amorphe, nous a poussé à proposer un modèle relativement simple, mais qui pourrait permettre, a priori, de capturer les éléments essentiels du comportement mécanique des PSC. Il s'agit ici d'utiliser l'approche théorique disponible pour des milieux poreux présentant une complexité intrinsèque analogue, mise à part que la phase non-cristalline est occupée dans ce cas par une phase liquide. Notons que l'on parle d'ailleurs dans ce domaine d'eau liée et d'eau libre. L'avantage est que le saut conceptuel a déjà été réalisé par Biot et Coussy. L'idée majeure consiste à supposer que le comportement mécanique global peut-être représenté par la somme de deux milieux continus évoluant en forte interaction par le biais de coefficients de couplage. Notons qu'une objection importante consiste à dire que, dans ce cas, la phase liquide peut entrer ou sortir du milieu. Certes, mais on peut aussi affirmer que même en fermant le modèle du point de vue du transfert de masse, les équations obtenues restent valables et correspondent à ce qui est usuellement vu comme un cas "non-drainé". Dans les faits, c'est ce que nous avons supposé pour les PSC, en transposant le cadre théorique de Coussy à cet assemblage "poreux plein" de lamelles cristallines et d'amorphe. Dans

notre cas, nous considérons un premier milieu continu constitué de cristal et d'amorphe lié comme représentatif d'une notion de squelette solide. Un second milieu continu en interaction avec ce squelette est alors considéré sur la base de la partie restante, c'est-à-dire de l'amorphe libre. Cette décomposition a l'avantage de pouvoir traiter l'amorphe libre comme un milieu à faible raideur en comparaison du squelette. Cependant, d'autres choix pourraient être effectués en étendant le cadre théorique initial à la juxtaposition de deux milieux de rigidités équivalentes. Ce travail a été réalisé à l'École des Ponts pour des sols renforcés [56]. Notons également que le choix de ce cadre nous permettait d'envisager également l'introduction et le traitement des effets de perte ou d'apport de masse que l'on rencontre dans les polymères au contact d'environnements variés (eau, solvants, gaz,...). Ici cependant, il a été nécessaire d'étendre le cadre théorique initial à la notion de diffusion moléculaire. Bien que proposé également par Coussy pour les milieux naturels, nous avons développé en parallèle avec l'équipe du L3MA, puis du LMPM de l'ISAE-ENSMA de l'Université de Poitiers et Jean-Claude Grandidier, un cadre relativement original. Cet aspect fera l'objet du prochain chapitre.

La figure ci-dessous montre une représentation simplifiée de cette juxtaposition et de son interprétation théorique. Nous avons également mis en parallèle une image obtenue par AFM du milieu cristal/amorphe par Séverine Humbert [47]. Un autre point intéressant ici est que la phase amorphe semble posséder une connectivité intrinsèque (parcours en vert dans l'image 4.11), ce qui renforce son statut de "phase".

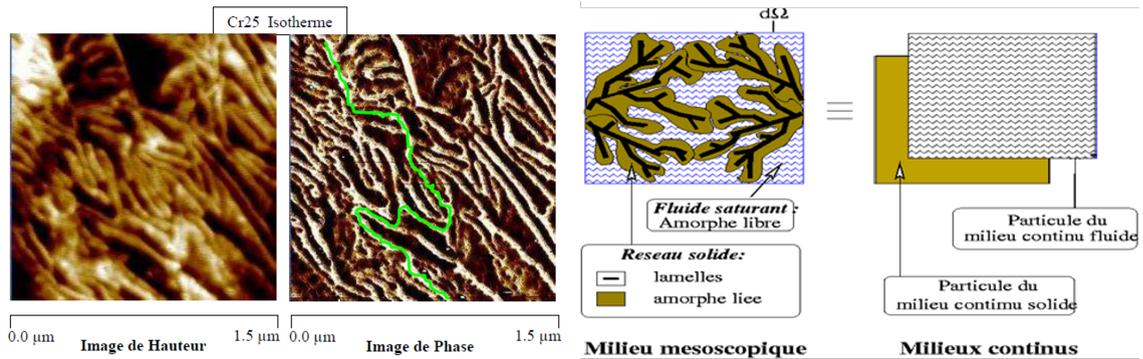


FIGURE 4.11 – A gauche, image obtenue par analyse AFM de la microstructure locale d'un HWPE et connectivité associée de la phase amorphe ([47]). A droite, représentation théorique du cadre de l'approche biphase.

Nous considérons donc le milieu constitué d'une phase solide et d'une phase amorphe comparable à un liquide dont le bilan massique sur un élément de volume peut s'écrire :

$$\tilde{\rho}_a(x(X, t), t) d\Omega = (\tilde{\rho}_a(X) + d\tilde{\rho}_a(X)) d\Omega_0 \quad (4.4)$$

où $\tilde{\rho}_a = \rho_a \cdot \phi_a$ est la concentration massique d'amorphe libre de masse volumique intrinsèque ρ_a dans le milieu de porosité ϕ_a , et $d\tilde{\rho}_a(X) d\Omega_0$ représente un apport de masse d'amorphe dans un mouvement relatif de cette phase amorphe par rapport au squelette solide. Rappelons que cette porosité correspond à l'espace microstructural au sein du réseau cristallin occupé par la matière dans son état amorphe. Bien entendu, ce mouvement doit être considéré dans un premier temps comme virtuel, au sens du concept global d'un milieu poreux ouvert solide, constitué par les lamelles cristallines et l'amorphe liée. Ce mouvement

virtuel permet tout de même de pauser les bases conceptuelles d'une interaction spécifique entre deux milieux, laquelle reste à préciser. Notons également que nous avons pu constater, dans certains cas de vieillissement par hydrolyse, que des éléments moléculaires issus du polymère initial pouvaient être récupérés dans le bain de solution. Ceci tend à démontrer que les mouvements de masse au sein du matériau se font à une échelle moléculaire (diffusion), à partir de l'interaction entre cette phase amorphe et le milieu extérieur. Comme déjà évoqué, ceci nécessite de mettre en place un nouveau cadre théorique, lequel sera développé dans le chapitre suivant.

Afin de pouvoir introduire les aspects viscoplastiques, nous séparons également la concentration massique d'amorphe en partie élastique et plastique. Dans le cas d'un système réellement ouvert, cette partie plastique correspond à la quantité non récupérable de fluide lors d'une déformation plastique du milieu. Nous verrons, par la suite, que cette variation de densité non-récupérable peut aussi correspondre, dans le cas de nos polymères, à un processus de germination de cavités à l'intérieur de l'amorphe ou à un processus de croissance de cavités provoqué par la déformation plastique du réseau cristallin.

$$\tilde{\rho}_a = \tilde{\rho}_a^e + \tilde{\rho}_a^p \quad (4.5)$$

Les différentes étapes classiques du cadre standard de la thermodynamique des milieux continus, étendues au cas d'un système ouvert par O. Coussy ([44]), conduisent alors dans le cas isotherme, à l'inégalité de Clausius-Duhem suivante :

$$\left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\epsilon}_e} \right) : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_e + \left(G_a - \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}_a^e} \right) \dot{\tilde{\rho}}_a^e + G_a \cdot \dot{\tilde{\rho}}_a^p + \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_p - \sum_j \frac{\partial \psi}{\partial \gamma_j} \cdot \dot{\gamma}_j - \mathbf{J}_a \cdot \mathbf{grad} \mathbf{G}_a \geq 0. \quad (4.6)$$

Où ψ est l'énergie libre du matériau, G_a est l'enthalpie libre de la phase amorphe, \mathbf{J}_a le flux de la phase fluide-amorphe correspondant à une variation de la concentration d'amorphe dans un mouvement relatif par rapport au squelette cristallin, et $\{\gamma_j\}$ un ensemble de variables internes.

Notons que cette expression est obtenue par O. Coussy à partir d'une utilisation de dérivées matérielles des expressions intégrales intervenants dans les lois de conservation. Nous proposerons, par la suite, une approche différente qui utilise directement une extension du principe des puissances virtuelles et conduit au même résultat. Cette nouvelle approche permet cependant de mieux clarifier les aspects de transferts de masse moléculaires.

A partir de cette formulation très générique, nous nous plaçons ensuite immédiatement dans un cas fermé, pour lequel le flux initialement introduit est considéré comme nul ($\mathbf{J}_a = 0$). Ce qui correspond au fait que la phase amorphe reste confinée dans le milieu par le biais d'une forte viscosité inhérente de molécules liens ou de molécules enchevêtrées. Bien entendu, il ne s'agit pas d'un vrai fluide, mais l'analogie reste toutefois pertinente en raison du contraste de raideur existant entre cette phase amorphe libre et le réseau solide cristallin plus amorphe lié.

Cependant, ce cadre initial assez général montre que, même dans ce cas, la notion d'enthalpie libre de la phase amorphe reste tout à fait pertinente et doit être considérée dans les

équations d'état. L'existence même de cette notion de concentration massique d'amorphe implique au travers de l'équation (4.6) l'existence d'une notion d'enthalpie libre partielle, laquelle dérive implicitement d'une dépendance de l'énergie libre à la concentration massique d'amorphe. Ceci conduit, alors naturellement, à considérer les lois d'état suivantes, lesquelles respectent l'inégalité (4.6) dans tout processus réversible :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\epsilon}_e} ; G_a = \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}_a^e} ; A_j = \frac{\partial \psi}{\partial \gamma_j} \quad (4.7)$$

Un choix quadratique de l'énergie libre permet ensuite d'obtenir les équations suivantes du comportement biphasique couplant l'amorphe et le réseau cristallin (écrites ici sous une forme hypoélastique afin de traiter plus facilement la plasticité) :

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{C}_s : (\dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_p) - \mathbf{B} \dot{G}_a, \quad (4.8)$$

$$\dot{G}_a = \frac{M}{\rho_0^a} [-\mathbf{B}(\dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_p) + (\dot{\rho}_a - \dot{\phi}_p)], \quad (4.9)$$

où \mathbf{C}_s est le tenseur de rigidité du squelette solide cristallin, M et \mathbf{B} sont des paramètres de couplage (connus comme le module et le coefficient de Biot), et ϕ_p est la porosité plastique.

Tous les développements réalisés jusqu'à présent, avec ce modèle, considèrent que la concentration massique d'amorphe $\tilde{\rho}_a$ est invariable dans le temps, ce qui conduit à supprimer ce terme de l'équation (4.9). Cependant, nous donnerons en guise de perspective, une version étendue du modèle qui permet d'intégrer des effets de germination d'un endommagement au sein de l'amorphe, de façon à aborder la rupture au-delà des effets de croissance de cavités. En fait, comme nous allons le voir par la suite, cet effet de germination a été introduit très tôt dans le modèle sous une forme simplifiée.

Afin de pouvoir fermer le modèle, il est nécessaire de donner une expression de la porosité plastique, qui tout comme dans le modèle de Gurson, sera liée à l'évolution plastique du matériau. Ici cependant, l'inégalité de Clausius-Duhem (4.6) nous oblige à respecter certaines règles qui émanent intrinsèquement de l'écriture thermodynamique. Dans les travaux précédents, nous avons fait une hypothèse simplifiée de linéarité entre la porosité plastique et la déformation volumique plastique :

$$\phi_p = \frac{\tilde{\rho}_a^p}{\rho_a^0} = \boldsymbol{\beta} : \boldsymbol{\epsilon}_p \quad (4.10)$$

Cette expression permet d'introduire des effets d'anisotropie au travers du tenseur $\boldsymbol{\beta}$, mais n'est plus correcte dès que la déformation plastique devient importante. En fait, il est possible d'écrire une forme plus générale et plus juste, en supposant que la porosité plastique est due à la croissance de cavités. Cet aspect du comportement plastique des PSC a été, pour nous, l'objet de nombreuses études menées principalement au travers de stages et de travaux réalisés dans un contexte industriel. Nous y reviendrons par la suite. Dans ce cas, il est possible de partir de l'expression de conservation du volume dans toute

évolution plastique d'une cavité de rayon R , comme cela est supposé dans l'approche de Rice et Tracey :

$$3\frac{\dot{R}}{R} = \frac{\dot{\phi}_p}{\phi_p(1 - \phi_p)} \quad (4.11)$$

Ce qui permet d'aboutir à l'expression suivante reliant la déformation volumique plastique à la porosité plastique :

$$\phi_p = 1 - (1 - \phi_0) \cdot \exp(-\epsilon_p^v) \quad (4.12)$$

où ϕ_0 est la porosité initiale et ϵ_p^v la variation de volume plastique.

En posant :

$$\beta_p = \frac{(1 - \phi_0)}{\rho_a^0} \exp(-\epsilon_p^v) \quad (4.13)$$

l'inégalité (4.6) conduit à l'expression suivant de la dissipation intrinsèque du matériau, soumis à une évolution de déformation plastique :

$$(\boldsymbol{\sigma} + \beta_p G_a \mathbf{1}) : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_p \geq 0 \quad (4.14)$$

et à une notion de contrainte effective plastique :

$$\boldsymbol{\sigma}_p = \boldsymbol{\sigma} + \beta_p G_a \mathbf{1}. \quad (4.15)$$

Notons qu'un développement d'ordre un de Taylor de l'expression (4.12) donne :

$\phi_p - \phi_0 = (1 - \phi_0)\epsilon_p^v = \beta_p \epsilon_p^v$. Ce qui permet de retrouver une forme isotrope de l'expression (4.10) pour le cas de petites déformations volumiques plastiques.

Avec l'expression (4.13), l'enthalpie libre de l'amorphe (4.9) s'écrit aussi dans le cas isotrope :

$$\dot{G}_a = -\frac{M}{\rho_0^a} [b\dot{\epsilon}_e^v + \beta_p \dot{\epsilon}_p^v + \dot{\beta}_p \cdot \epsilon_p^v]. \quad (4.16)$$

4.1.3 Choix d'une approche viscoplastique biphasique

Le paragraphe précédent a introduit les bases thermodynamiques permettant de traiter le couplage physique entre la partie d'amorphe libre du matériau et sa contrepartie solide. Cela nous a conduit à une expression spécifique de ce couplage, sous la forme d'une décomposition additive de la contrainte totale, avec une partie agissant sur le squelette solide et une autre partie résultant du comportement de la phase amorphe libre (voir équations 4.8 et 4.9 ou 4.16).

Nous abordons dans ce nouveau paragraphe le comportement viscoplastique a proprement parlé du matériau, incluant les effets de durcissement et d'orientation moléculaire aux

grandes déformations. Nous aborderons également plus loin les effets de cavitation plastique. Notons cependant, que contrairement aux élastomères, ces grandes transformations ne concernent pas la partie élastique réversible du matériau mais bien la partie viscoplastique. Cet aspect nous permet donc de simplifier l'écriture du modèle pour les grandes transformations. Nous donnons ci-dessous les principales équations du modèle de façon synthétique. Nous renvoyons aux articles précités pour plus de précision.

L'aspect principal de l'approche est lié au choix d'une surface de charge de type Hujeux/Cam-Clay, conformément au rapprochement effectué jusqu'à présent entre les polymères semi-cristallins et les matériaux argileux. Ce parallèle procède d'une logique naturaliste basée sur l'observation des microstructures respectives et du comportement viscoplastique des deux types de matériaux. Nous retrouvons ici les effets de la contrainte moyenne sur le seuil de plasticité ainsi que les effets de variation de volume. Notons que ce modèle fournit également les bases d'une prise en compte de la cavitation plastique. Dans le cas des argiles, la notion de dilatance plastique est mise en avant, et est liée à la notion d'indice des vides. Nous pouvons imaginer pour les semicristallins, que le mécanisme de séparation lamellaire décrit dans les travaux de G'Sell, par exemple, soit associé à un processus de germination et de croissance de cavités. La séparation lamellaire est ici vue comme la cause de la germination et est associée au processus initial de dilatance, tandis que la croissance plastique de cavités initiales ou germinées ne fait qu'accélérer cet effet de dilatance.

En grandes transformations, nous avons l'expression suivante du tenseur de vitesse de déformation :

$$\mathbf{D} = (\dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1})_s = (\dot{\mathbf{F}}^{(e)} \cdot \mathbf{F}^{(e)-1})_s + (\mathbf{F}^{(e)} \cdot \dot{\mathbf{F}}^{(p)} \cdot \mathbf{F}^{(p)-1} \cdot \mathbf{F}^{(e)-1})_s \quad (4.17)$$

où \mathbf{F} est le gradient de déplacement.

Sous l'hypothèse des petites déformations élastiques : $\mathbf{F}^{(e)} = 1 + \boldsymbol{\epsilon}^{(e)}$, avec $|\boldsymbol{\epsilon}^{(e)}| \ll 1$, l'expression précédente devient :

$$\mathbf{D} \approx (\dot{\mathbf{F}}^{(e)})_s + (\dot{\mathbf{F}}^{(p)} \cdot \mathbf{F}^{(p)-1})_s = \mathbf{D}^{(e)} + \mathbf{D}^{(p)}. \quad (4.18)$$

Nous choisissons ensuite la surface de charge et les lois d'écoulement suivantes :

$$f = \sigma_{eq}^s - \mu g(p_s) \text{ avec } g(p_s) = (p_s - c_s) \left(1 - b_s \ln \left[\frac{p_s - c_s}{p_c(\chi^{(p)})} \right] \right) \cdot r(\chi^{(p)}), \quad (4.19)$$

$$\mathbf{D}^{(p)} = \frac{1}{\eta} \phi(f) \cdot \Lambda(\boldsymbol{\sigma}_p), \text{ où } \phi(f) = \sinh \left(\frac{f}{k_s} \right), \quad (4.20)$$

$$\Lambda(\boldsymbol{\sigma}_p) = \frac{3}{2} \cdot \frac{\text{dev}(\boldsymbol{\sigma}_p)}{\sigma_{eq}^s} + \frac{\alpha_s}{3} \left(\mu - \frac{\sigma_{eq}^s}{p_s - c_s} \right) \mathbf{1}, \quad (4.21)$$

auxquelles s'ajoutent les lois constitutives biphasiques :

$$J_p \sigma = \sigma_s - \mathbf{B} \rho_a^0 G_a \text{ tel que } (\overset{\nabla}{\sigma}_s) = \mathbf{C}_s : [\mathbf{D} - \mathbf{D}^{(p)}] \quad (4.22)$$

$$\dot{G}_a = -\frac{M}{\rho_0^a} \left[\mathbf{B} : \dot{\mathbf{D}}^{(e)} + \dot{\mathbf{B}} : \mathbf{E}^{(e)} + \beta_p \dot{\mathbf{D}}_{vol}^{(p)} + \dot{\beta}_p \cdot \chi_{vol}^{(p)} \right]. \quad (4.23)$$

où,

$(*)$ est la dérivée de Jaumann, $\chi^{(p)} = \int_0^t (\dot{\mathbf{F}}^{(p)} \cdot \mathbf{F}^{(p)-1})_s dt$ est la déformation plastique cumulée (avec $\chi_{vol}^{(p)} = \text{trace}(\chi^{(p)})$), $\mathbf{E}^{(e)}$ la partie élastique du tenseur de déformation logarithmique \mathbf{E} et $J_p \approx \det \mathbf{F}$. Dans (4.19), $\sigma_{eq}^s = J_2(\sigma_p)$ et $p_s = J_1(\sigma_p)$.

Nous avons également introduit dans les expressions précédentes, les paramètres viscoplastiques suivants :

μ , un coefficient de dépendance à la contrainte moyenne, c_s un paramètre de cohésion en traction triaxiale (ou contrainte moyenne critique de traction), b_s un paramètre d'ouverture ou de fermeture de la surface de charge compris entre 0 et 1, η et k_s deux paramètres de viscosité.

Le modèle est enfin complété par les fonction d'écrouissage du matériau permettant d'introduire des effets de durcissement ou d'adoucissement de la contrainte en fonction des déformations plastiques. La formulation biphasique prend ici tout son sens au travers du tenseur de Biot \mathbf{B} , lequel permet d'introduire un durcissement naturel aux très grandes déformations plastiques, durcissement résultant de l'orientation moléculaire dans la direction d'étirement. La nature tensorielle de ce paramètre, associée à une fonction entropique et à une fonction d'écrouissage microstructurale, permet d'exprimer ce durcissement dû à l'élongation des chaînes macromoléculaires de façon cohérente en trois dimensions.

Nous introduisons, tout d'abord, une fonction d'écrouissage déviatorique isotrope afin de reproduire le passage progressif du domaine élastique vers le plateau de plasticité aux petites et moyennes déformations plastiques, au travers de la fonction r :

$$r(\chi^{(p)}) = \frac{\chi_d^{(p)}}{a + \chi_d^{(p)}} \quad (4.24)$$

où a est un paramètre d'écrouissage isotrope et $\chi_d^{(p)}$ est la partie déviatorique du tenseur des déformations plastiques cumulées.

Enfin, est ajouté un écrouissage microstructural phénoménologique au travers de la fonction $p_c(\chi^{(p)})$ et d'une évolution du tenseur de couplage entre l'amorphe et le réseau solide :

$$p_c(\chi^{(p)}) = p_c^{00} \exp(\beta_s \chi_{vol}^{(p)}) \cdot \exp(\beta_s \mathbf{B} : \chi_d^{(p)}) \quad (4.25)$$

$$\mathbf{B} = \sum_{i,j=1,3} b_{ij}(e_i \otimes e_j) \text{ où } b_{ij} = b_0 + \left(L^{-1} \left(\frac{\tanh\langle \chi_{ij}^p \rangle_+}{k} \right) \right)^n \text{ pour } i = j \text{ et } b_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j. \quad (4.26)$$

Dans l'équation (4.25), la première exponentielle en déformation volumique plastique cumulée introduit un effet d'adoucissement de la contrainte lorsque la matériau se dilate plastiquement, par exemple, sous l'effet de la cavitation. La seconde exponentielle traduit quant à elle le durcissement entropique dû à l'élongation et à l'orientation des chaînes en lien avec l'évolution du tenseur de couplage \mathbf{B} . Afin de traduire cette évolution entropique, nous utilisons la fonction inverse de Langevin $L^{-1}(\cdot)$, utilisée également pour décrire les effets de l'élasticité entropique dans les élastomères. Notons enfin que cet effet de texturation se retrouve également directement dans les équations de couplage entre l'amorphe libre et le squelette solide au travers des équations (4.22) et (4.23) et du tenseur \mathbf{B} .

Mise en oeuvre numérique

Le modèle peut être mis en oeuvre relativement facilement, dans n'importe quel code de calcul industriel, au travers de routines utilisateurs. A IFPEN, le code commercial ABAQUS est utilisé. Le modèle a été développé initialement sur la base d'une méthode de Runge-Kutta d'ordre 2, mais ce schéma présentait certaines instabilités et difficultés de convergence. Lors du travail postdoctoral d'Hemin Abdul-Hameed, différentes méthodes ont été testées et nous avons pu montrer qu'une approche de Runge-Kutta d'ordre 4 permettait d'avoir un bon compromis entre robustesse, rapidité de convergence et précision [58].

La figure (4.14) montre la précision du schéma de Runge-Kutta d'ordre 4, comparé à une méthode d'ordre 2 et à une méthode hybride combinant un schéma de Runge-Kutta d'ordre 2 à un schéma d'Euler explicite. Ces résultats ont été obtenus sur la base d'un essai de fluage structural (figure 4.13), suite à une première étape d'identification des paramètres du modèle sur des essais de traction simple. La figure ci-dessous montre la précision obtenue en fonction de l'écart à la hauteur de fluage entre les simulations (et schémas associés) et le résultat expérimental.

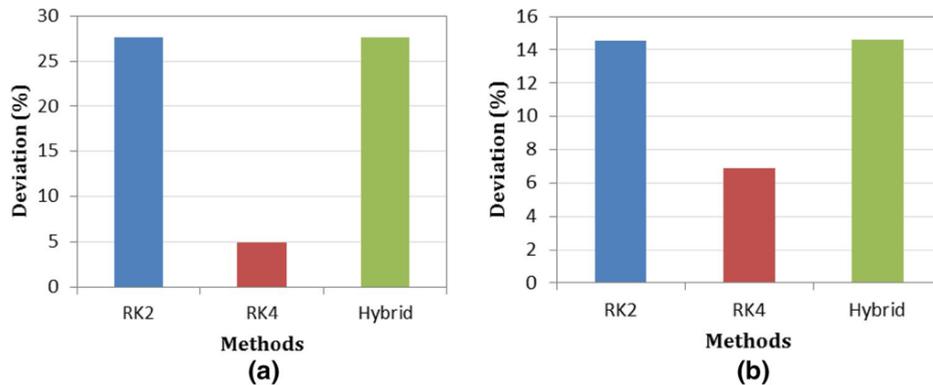


FIGURE 4.12 – Écart entre résultat expérimental et résultat de la simulation, pour différents schémas d'intégration, sous test de fluage. a) À une température de 40 °C. b) À température 90 °C [58].

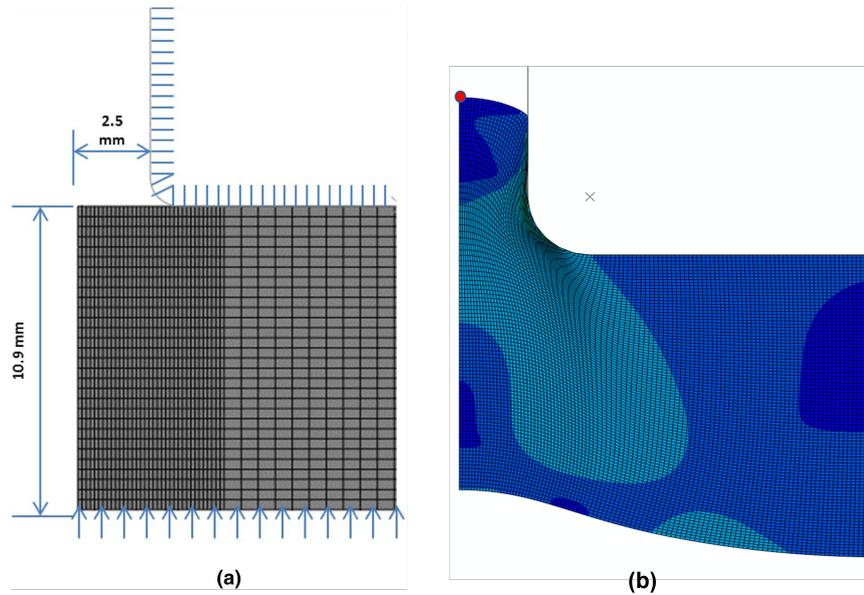


FIGURE 4.13 – Modèle axisymétrique pour la simulation de fluage. a) Dimensions et conditions aux limites du modèle. b) Évolution typique d’un matériau de type polyéthylène sous fluage selon le modèle élasto-viscoplastique biphasique. Le point rouge correspond au niveau de fluage maximal enregistré lors des expériences [58].

Nous avons également comparé les performances du schéma adopté à des méthodes d’intégration implicite, comme la méthode d’Euler implicite [59], la méthode de Kuntzmann-Butcher [60] ou le schéma SDIRK (Singly Diagonally Implicit Runge-Kutta).

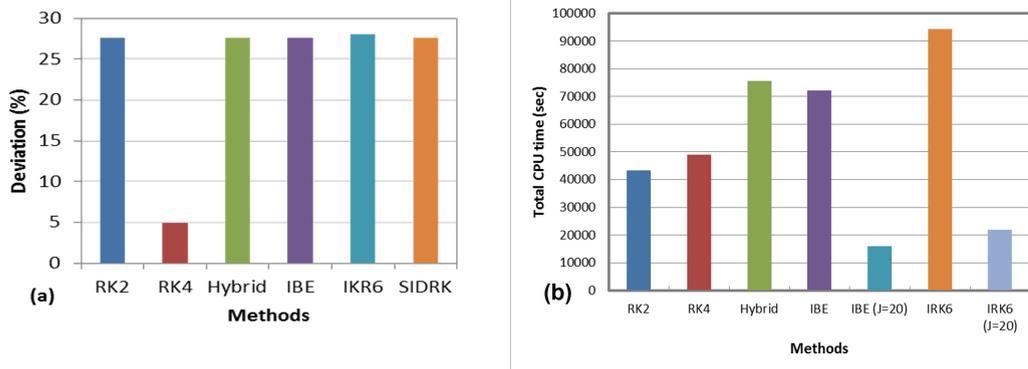


FIGURE 4.14 – a) Écart entre résultat expérimental et résultat de la simulation, pour différents schémas d’intégration, y compris avec des schémas implicites sous test de fluage. b) Temps CPU (avec différents nombre de sous-itérations d’intégration J) [58].

La figure précédente confirme que la méthode de Rung-Kutta d’ordre 4 constitue un bon compromis entre vitesse de calcul et précision.

4.1.4 Différents éléments de validation de l'approche

Validations sur éprouvettes homogènes

Une première validation de ce modèle aux grandes déformations plastiques est disponible dans [51]. Nous donnons, ci-dessous, les réponses du modèle pour du HDPE suivant différents modes de sollicitations ; réponses conformes à ce qui est observé expérimentalement, par exemple, dans [57].

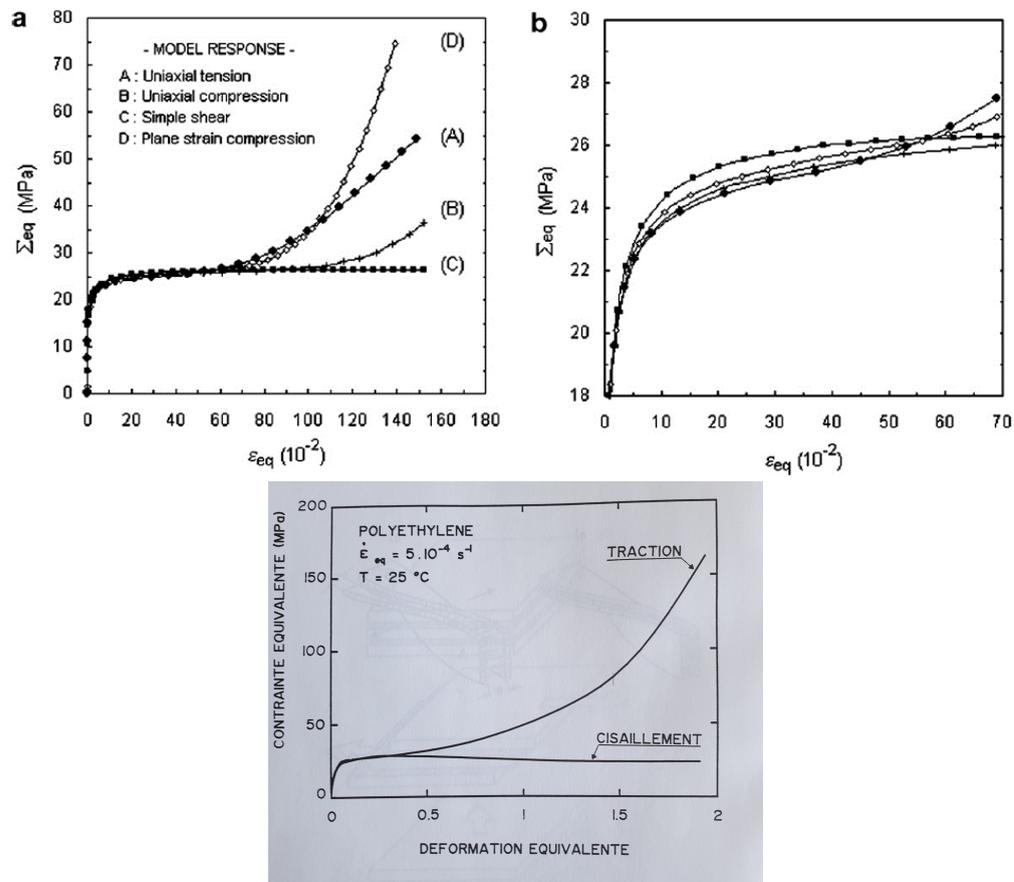


FIGURE 4.15 – Réponse du modèles aux grandes déformations plastiques pour différents modes de sollicitation ((a) et (b)) [51] et résultats expérimentaux en traction et cisaillement d'après [57].

On peut voir sur la figure précédente que le modèle reproduit bien l'absence de durcissement en cisaillement simple, ainsi qu'un maximum de durcissement en compression plane. Sur la figure b), il est également possible d'observer l'effet de l'écrouissage isotrope aux petites et moyennes déformations jusqu'à environ 50%. Notons que l'atteinte de ce plateau de plasticité aux environs de 50% est associé usuellement à un effet de striction, du moins pour les sollicitations en traction simple. Cet effet n'est pas présent ici en raison d'une représentation des résultats en contrainte vraie et d'une simulation sur un point de Gauss. Nous verrons, par la suite, que le modèle permet également de reproduire fidèlement la striction sur la base d'une simulation complète d'une éprouvette de traction. Ce résultat, issu de la thèse de Sofiane Maiza, est à notre connaissance assez unique et fait l'objet d'une communication à l'heure actuelle.

Les figures (4.16) et (4.17) donnent l'évolution des composantes du tenseur de couplage \mathbf{B} pour les différentes sollicitations ainsi que l'évolution de la surface de charge sur l'effet de la fonction d'écroissage P_c .

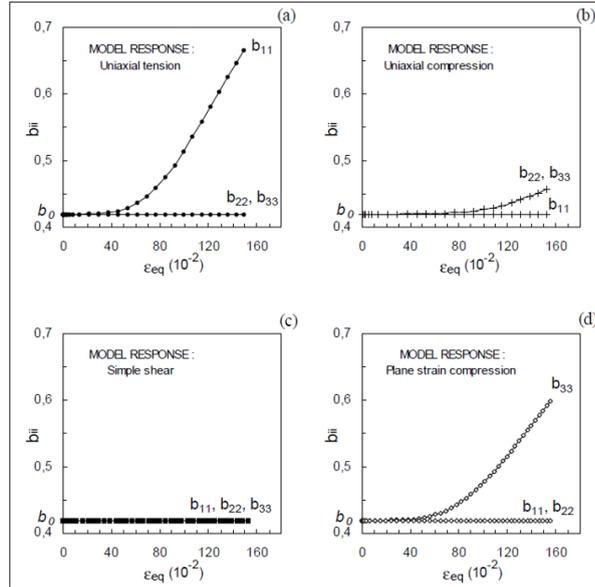


FIGURE 4.16 – Évolution d'après le modèle biphasique de l'intensité des interactions entre la phase solide et la phase amorphe libre, b_{ii} , en traction uniaxiale (a), en compression uniaxiale (b), en cisaillement simple (c), en compression plane (d). L'indice 1 correspond à la direction de l'axe de chargement pour (a), (b) et (d) [51].

Nous pouvons observer sur la figure (4.17) que la surface de charge a tendance à s'ouvrir au fur et à mesure que l'étirement macromoléculaire opère suivant la direction de sollicitation principale, au travers d'une augmentation des valeurs des composantes de couplage associées.

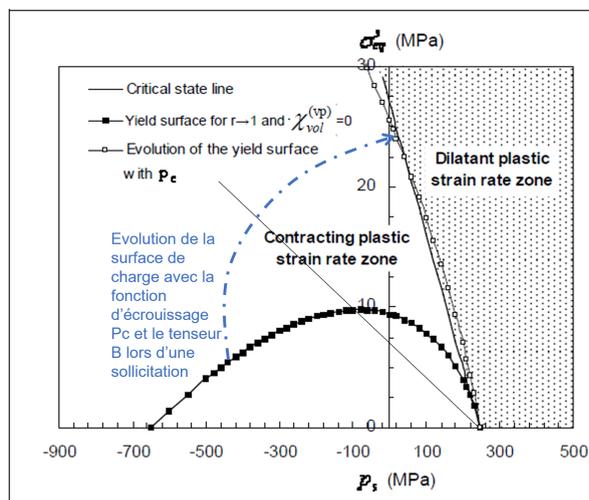


FIGURE 4.17 – Évolution caractéristique de la surface de charge de la phase solide dans le plan (contrainte moyenne, Mises) : illustration pour un grade de HDPE [51].

Cette prise en compte du couplage entre amorphe et réseau cristallin permet, en outre, de

reproduire le comportement de matériaux polymères préalablement étirés en température à l'aide d'une technique spécifique. Le matériau obtenu est de type fibrillaire, avec une organisation du réseau cristallin et de l'amorphe sous forme de fibrilles orientées selon la direction de traction (4.18) .

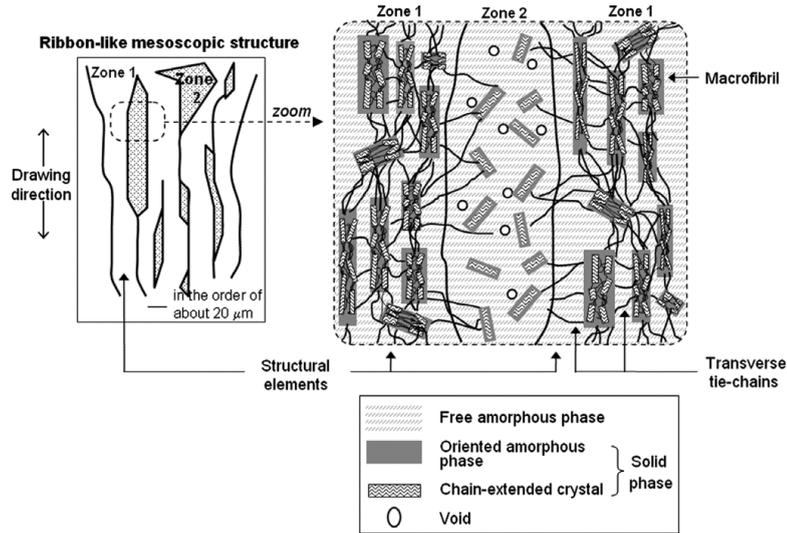


FIGURE 4.18 – Proposition d'un REV à l'échelle mésoscopique pour les PSC fortement orientés en tension uniaxiale : d'après les travaux d'Elyashevich et al. (1999) [61].

Cela se traduit simplement, dans le modèle, par un choix approprié des composantes du tenseur de couplage \mathbf{B} :

$$\mathbf{B} = \sum_{i,j=1,3} b_{ij}(e_i \otimes e_j), \quad b_{11} = 1, \quad b_{ij} \approx 0 \text{ pour } i, j \neq 1 \quad (4.27)$$

Le choix précédent traduit le fait que l'effet de structuration initiale diminue fortement les interactions latérales entre l'amorphe et le cristal dans les direction 2 et 3.

La figure (4.19) donne une comparaison des prédictions du modèle en tension uniaxiale sur ce type de matériau orienté.

Le modèle a ensuite été validé sur différents grades de polymères. Nous pouvons remarquer sur la figure (4.20), sa capacité à reproduire les réponses en contrainte à différentes vitesses de sollicitation, ainsi que la variation de volume qui présente sur ce grade un léger effet de compactance volumique.

Le modèle permet également de reproduire des effets de vitesse relativement différents en fonction des grades étudiés. Par exemple, nous pouvons voir sur la figure (4.21) les résultats obtenus sur du PA11 et du PVDF, avec la capacité de reproduire un effet de convergence de la contrainte vers un seuil unique, insensible à la vitesse de sollicitation pour le cas du PA11. Cet effet est rendu possible grâce à la notion de contractance-dilatance et à l'atteinte d'un état critique plus ou moins rapidement, en fonction des paramètres choisis pour décrire la variation de volume et la surface de charge.

Nous pouvons observer ci-dessous que le modèle est également capable de reproduire la contractance mesurée sur du PA11, suivie d'un état critique correspondant à l'atteinte du début d'un plateau de plasticité après le premier seuil, vers 20 %.

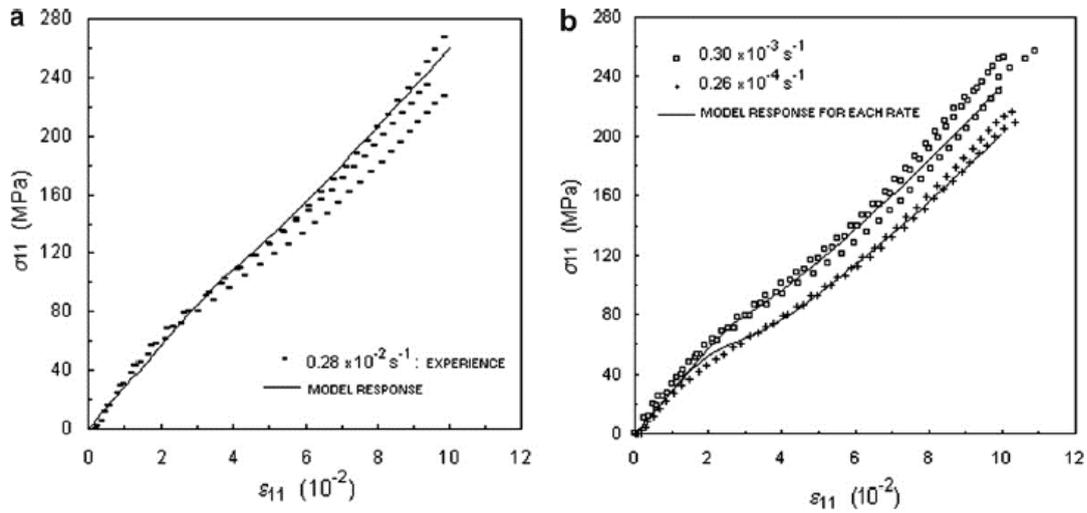


FIGURE 4.19 – Superposition des essais de traction monotone dans le sens de l’étirage à différentes vitesses de déformation sur les prédictions du modèle biphasique correspondant. (a et b) Courbes de contrainte réelle vs déformation réelle [62].

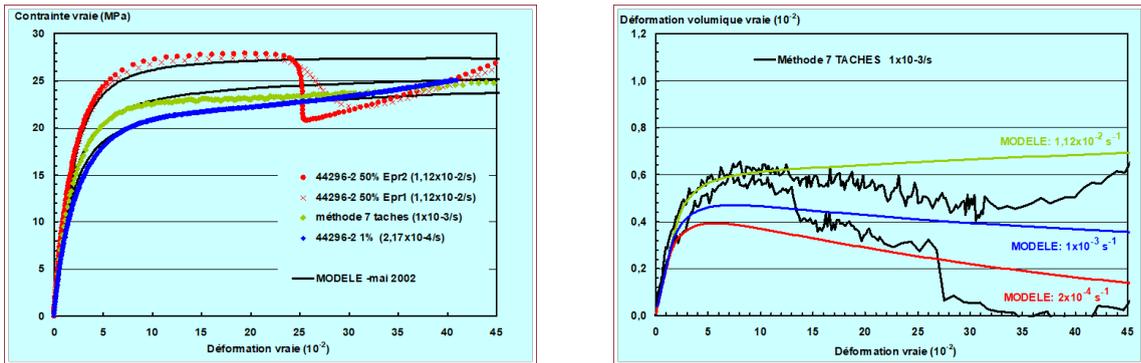


FIGURE 4.20 – Validation de l’approche biphasique sur un grade HDPE de SOLVAY.

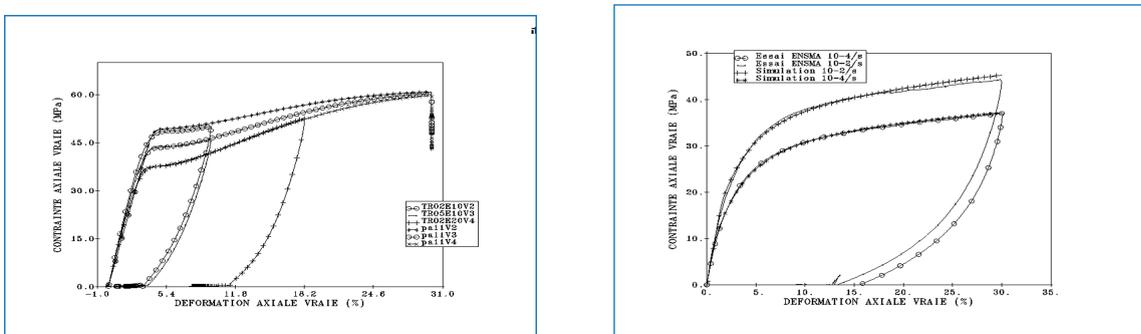


FIGURE 4.21 – Résultats sur du PA11 et du PVDF en traction simple pour des vitesses de sollicitation comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} .

Inversement, les effets de dilatance plastique observés sur du PVDF sont également bien reproduits, à la fois pour des sollicitations en traction à différentes vitesses et des sollicitations en traction-fluage à différents niveaux de contraintes (figure 4.23).

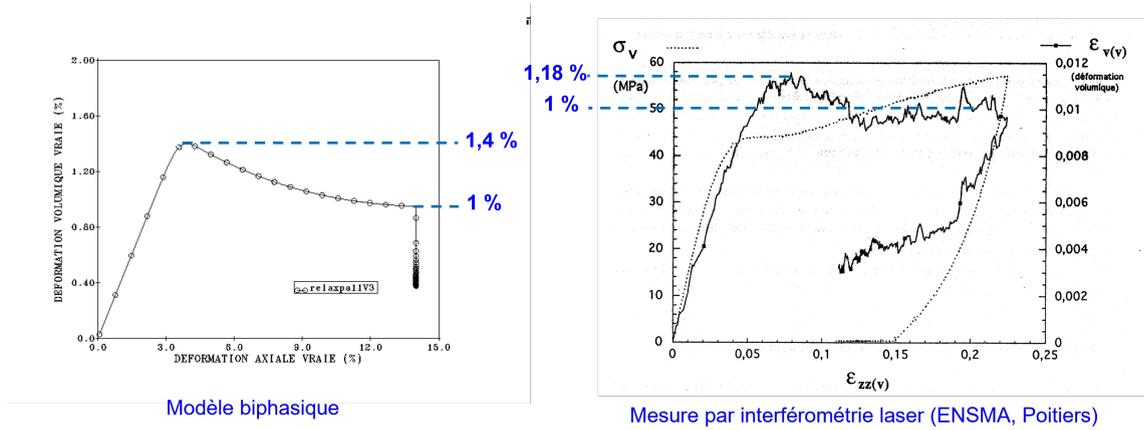


FIGURE 4.22 – Reproduction de la contractance plastique mesurée sur du PA11 par une technique d’interférométrie laser à l’ENSMA de Poitiers par Jean-Louis Gacougnolle.

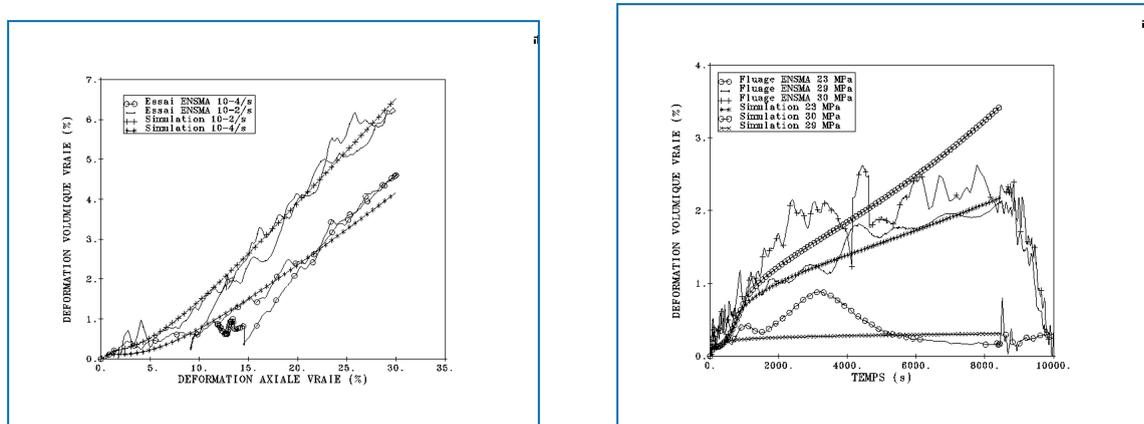


FIGURE 4.23 – Variations volumiques obtenues sur du PVDF pour des vitesses de sollicitation comprises entre 10^{-4} et 10^{-2} et en situation de fluage à différents niveaux de contrainte.

Validation en température

Du point de vue des équations constitutives de viscoplasticité, le modèle biphasique est en réalité très proche de la notion "d’overtress" introduite initialement par Krempl pour les métaux, puis par le même auteur pour les polymères [63]. Ce dernier postule, en effet, l’existence d’une contrainte d’équilibre et suppose que la vitesse d’écoulement viscoplastique est proportionnelle à l’écart entre la contrainte instantanée et cette contrainte d’équilibre. Cette différence de contrainte est appelée Overstress. Ce modèle de Krempl, dit "VBO", est souvent repris comme exemple dans la littérature. La forme générique du modèle peut s’écrire de la façon suivante :

$$\mathbf{D}^{(p)} = F \left[\frac{|\sigma - g|}{D} \right] \cdot \frac{\sigma - g}{|\sigma - g|}. \quad (4.28)$$

Ici, la fonction g représente cette contrainte d’équilibre, laquelle doit être dépassée pour provoquer un écoulement plastique. Cette contrainte d’équilibre est donc assimilable à la

notion de seuil de plasticité défini par la définition d'une surface de charge f . Les différents développements du modèle VBO portent le plus souvent sur l'écriture de cette fonction d'équilibre g , laquelle peut dépendre de différents facteurs (contrainte d'écroissage cinématique, fonction d'Overtress,...). La fonction F est définie comme une fonction croissante et D représente un paramètre visqueux nommé "Drag Stress", dont la valeur définit la résistance à l'écoulement en modulant le niveau de vitesse viscoplastique.

Dans notre approche, nous pouvons assimiler cette fonction d'équilibre au seuil de plasticité de la surface de charge (4.19). Nous pouvons écrire dans notre cas :

$$\sigma - g = f = \sigma_{eq}^s - \mu g(p_s). \quad (4.29)$$

Soit,

$$g = \mu g(p_s) = \mu(p_s - c_s) \left(1 - b_s \ln \left[\frac{p_s - c_s}{p_c(\chi^{(p)})} \right] \right) .r(\chi^{(p)}) \quad (4.30)$$

Nous avons ensuite l'équivalence suivante :

$$F \left[\frac{|\sigma - g|}{D} \right] = \frac{1}{\eta} \sinh \left(\frac{f}{k_s} \right), \quad \text{avec} \quad D = k_s. \quad (4.31)$$

Notons que cette approche de Krempl est en fait comparable aux travaux plus anciens de Perzyna [64].

Afin d'aborder les effets de température, différents auteurs se réfèrent au modèle d'Eyring [65], lequel est basé sur une notion de barrière énergétique à passer pour déclencher certains mouvements moléculaires. Ce travail original d'Eyring, pour décrire la viscosité non-Newtonienne de certains fluides, a été largement utilisé et entendu dans la littérature pour modéliser les effets visqueux des polymères ainsi que les dépendances en température. On trouvera dans [66] une synthèse de ces différents travaux. Une des principales modifications a consisté à introduire une notion de contrainte effective dans l'équation d'Eyring, en remplaçant la contrainte de plasticité σ_y par $\sigma^* = \sigma_y - \sigma_i$, où σ_i correspond à une contrainte interne :

$$\mathbf{D}^{(p)} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \exp \left(\frac{-\Delta H}{kT} \right) \cdot \sinh^n \left(\frac{(\sigma_y - \sigma_i) \cdot V}{2kT} \right), \quad (4.32)$$

V et ΔH étant respectivement un volume et une énergie d'activation.

L'expression précédente justifie sur un plan physique l'utilisation d'un sinus hyperbolique dans la fonction F du modèle de Krempl, choix que nous avons également réalisé. L'apparition d'un exposant "n" correspond à l'existence de n mécanismes de transition au niveau des mouvements coopératifs des segments de chaîne. Dans certains cas, nous avons également utilisé cette forme afin de mieux modéliser les effets de relaxation.

Nous voyons donc, que l'ensemble de ces travaux : Krempl, Perzyna et Eyring, convergent vers une forme identique de l'expression de l'écoulement viscoplastique, à laquelle s'ajoute le concept de contrainte interne, souvent utilisé pour décrire le durcissement moléculaire aux grandes déformations [67].

Notre approche biphasique a été construite suivant cette ligne de pensée, en approfondissant toutefois la notion de contrainte interne, laquelle dépend ici de plusieurs variables : contrainte moyenne p_s , cohésion c_s , déformation plastique cumulée $\chi^{(p)}$, écrouissage microstructural $p_c(\chi^{(p)})$ et évolution du couplage amorphe-cristal aux grandes déformations \mathbf{B} :

$$\sigma_i = g = \mu g(p_s) = \mu(p_s - c_s) \left(1 - b_s \ln \left[\frac{p_s - c_s}{p_c(\chi^{(p)})} \right] \right) . r(\chi^{(p)}) \quad (4.33)$$

avec,

$$p_c(\chi^{(p)}) = p_c^{00} \exp(\beta_s \chi_{vol}^{(p)}) . \exp(\beta_s \mathbf{B} : \boldsymbol{\chi}_d^{(p)}) \quad (4.34)$$

et,

$$\mathbf{B} = \sum_{i,j=1,3} b_{ij} (e_i \otimes e_j) \text{ où } b_{ij} = b_0 + \left(L^{-1} \left(\frac{\tanh\langle \chi_{ij}^p \rangle +}{k} \right) \right)^n \text{ pour } i = j \text{ et } b_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j. \quad (4.35)$$

En combinant les équations (4.19), (4.20) et (4.33), on obtient l'écriture suivante du modèle en température :

$$\mathbf{D}^{(p)} = \frac{1}{\eta} . \sinh^n \left(\frac{\sigma_{eq}^s - \sigma_i}{k_s} \right) . \Lambda(\boldsymbol{\sigma}_p), \quad (4.36)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\eta} = \dot{\epsilon}_0 . \exp \left(\frac{-\Delta H}{kT} \right) \\ k_s = \frac{V}{2kT} \\ \sigma_i = \mu(p_s - c_s) \left(1 - b_s \ln \left[\frac{p_s - c_s}{p_c(\chi^{(p)})} \right] \right) . r(\chi^{(p)}). \end{array} \right. \quad (4.37)$$

Il a été possible de montrer, sur un grade de PVDF, qu'il existe une énergie d'activation unique permettant de décrire la dépendance des paramètres élastiques et ceux de la surface de charge avec la température sous la forme d'une loi d'Arrhénius. Cette dépendance doit toutefois tenir compte de la transition haute du PVDF entre 45 °C et 80 °C, pour laquelle une évolution importante des paramètres apparaît (figure 4.21).

Cette énergie d'activation ΔH a été évaluée à 10 KJ. Le volume d'activation présent dans k_s a été évalué quant à lui à 1600 Å³. Une valeur expérimentale de 1770 Å³ a été obtenue par Sylvie Castagnet [68] sur le même grade. Notons que ce volume d'activation agit principalement sur la dépendance en vitesse de chargement en traction simple et sur le début de la courbe de relaxation à déformation imposée constante.

Nous donnons ci-dessous un ensemble de résultats permettant de valider le modèle pour du PVDF sur des éprouvettes standards, en traction simple et en relaxation.

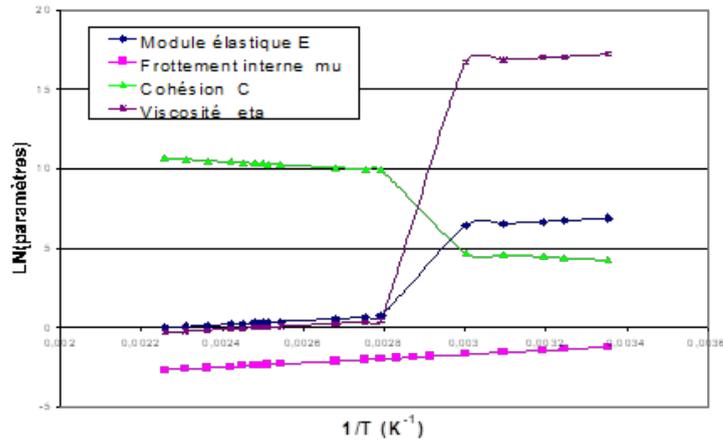


FIGURE 4.24 – Variation des paramètres de la surface de charge avec la température suivant une loi d’Arrhénius, avec saut au moment de la transition haute. $\Delta H = 10$ KJ.

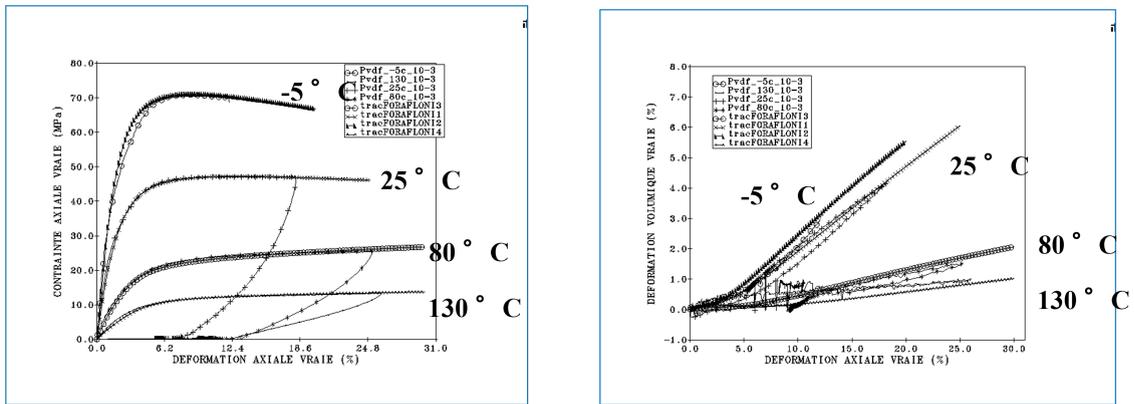


FIGURE 4.25 – Validation du modèle en température sur du PVDF en traction simple.

Nous pouvons également remarquer sur la figure (4.25) que l’évolution de la variation de volume est également reproduite sans "artifices" supplémentaires, avec un effet de dilatance croissant vers les basses températures.

Par ailleurs, l’approche a pu être validée sur des essais de fluage structuraux en température comparables à celui de la figure (4.13), voir figure ci-dessous.

Validation sur un essai de gonflement biaxial

Des essais de gonflement biaxiaux réalisés au LRCCP nous ont également permis de valider l’approche en situation de traction non-homogène pour du PVDF. L’essai consiste à appliquer une pression sous une membrane de polymère coincée dans un dispositif de mors circulaires (figure 4.28). La déflexion en fonction de la pression est mesurée.

Cet essai a été modélisé par Nadège Brusselle à IFPEN [69] et a été comparé aux prédictions du modèle (figure 4.29).

Nous pouvons constater ici une très bonne capacité du modèle à reproduire cet essai d’étirement biaxial, lequel confirme dans une certaine mesure la pertinence de couplage biphasique en situation multiaxiale.

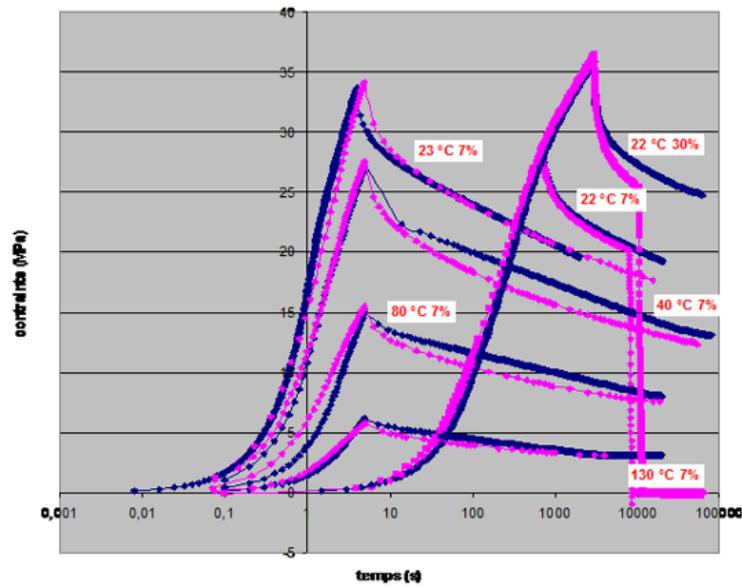


FIGURE 4.26 – Validation du modèle en température sur du PVDF en relaxation.

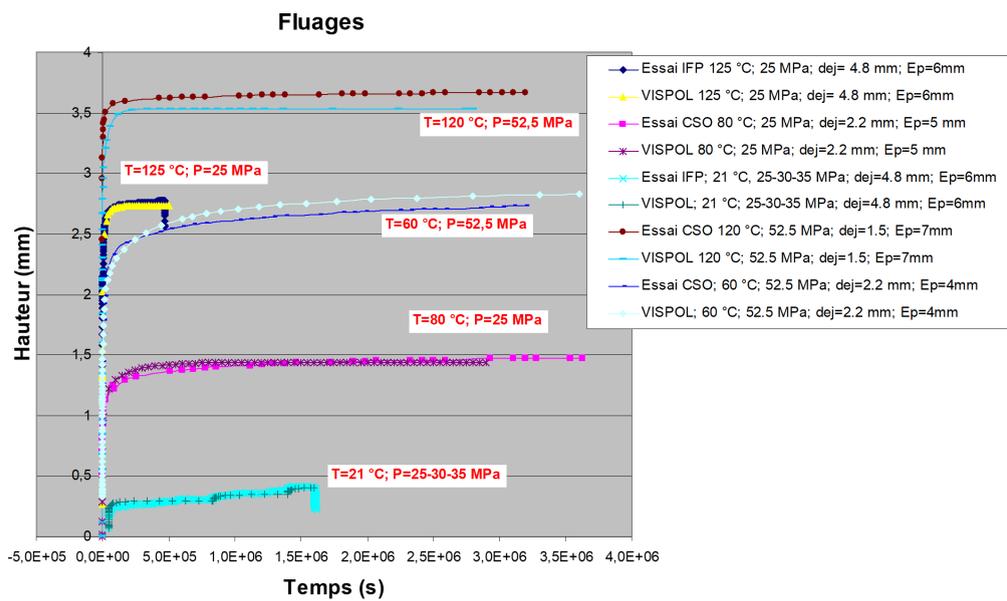


FIGURE 4.27 – Validation du modèle en température sur du PVDF en fluage structural.

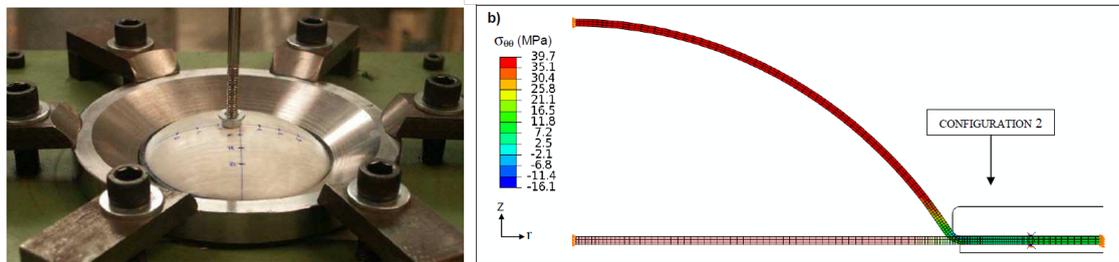


FIGURE 4.28 – Essais de gonflement biaxial du LRCCP et modélisation numérique associée [69].

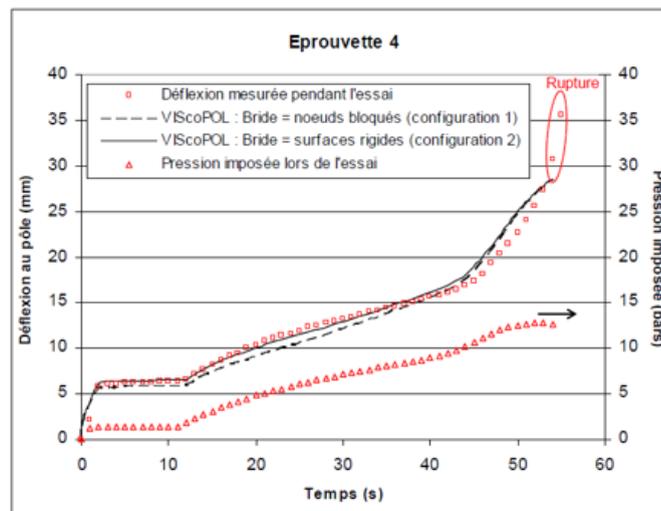


FIGURE 4.29 – Essais de gonflement biaxial du LRCCP. Comparaison prédiction numérique et hauteur de déflexion expérimentale [69].

4.2 Endommagement des polymères en situation de couplage multiphysiques

4.2.1 Étude de la cavitation plastique

Ce chapitre propose de faire une synthèse des travaux réalisés à IFPEN depuis les années 2000 sous l'initiative de Gilles Perrin, en partenariat avec Roland Piques de l'École des Mines de Paris. Nous pensons qu'il n'est pas abusif de dire que ces travaux (au demeurant non publiés) ont été à l'origine d'une grande partie de la très belle ligne d'études menées par la suite au Centre des Matériaux de l'École des Mines, notamment par Lucien Lairinandrasana (exemple [72], [73], [74]). Nous avons eu la chance, au contact des ces personnalités très inspirantes, de pouvoir participer à cette effervescence intellectuelle et à cette aventure scientifique. Lorsque nous avons commencé l'étude du comportement plastique des polymères, et plus particulièrement du PVDF, il était presque déjà admis que la déformation plastique s'accompagne d'un phénomène de cavitation. Ceci était suggéré, d'une part par la mesure de la déformation volumique (voir figure 4.23) et d'autre part par l'apparition d'un phénomène de blanchiment des éprouvettes au cours des essais de traction. Par ailleurs, les travaux de Sylvie Castagnet utilisant des techniques d'analyses indirectes combinées comme le SAXS et le WAXS ou la DMA tendaient à confirmer les faits [70].

Notons un aspect très intéressant du travail de Sylvie Castagnet qui montre l'importance de la mobilité de la phase amorphe dans le phénomène d'endommagement-cavitation des polymères semicristallins [71].

Au début des années 2000, il n'y avait pas encore de preuve directe de l'existence de ce phénomène, et les techniques de microtomographie n'étaient pas encore utilisées. Elles le furent à peu près conjointement à l'École des Mines et à IFPEN par Nadège Brusselle dans les années 2010 [75], [76].

Les premiers travaux initiés en 2000 ont été poursuivis pendant trois années sous la forme des stages de fin d'étude de Dorothée Nérot, Anne Vanara et Fahmi Bédoui. L'idée de départ était de mettre en évidence le phénomène de cavitation à l'aide d'essais de cryofracturation et d'observations au MEB.

Lors du stage de Dorothée Nérot, des essais sur éprouvettes plates ont été réalisés à plusieurs niveaux de pré-déformation. Ce protocole nous a permis de suivre l'évolution de la porosité en fonction de la déformation plastique. La figure (4.30) montre le type de faciès obtenus sur du PVDF, avec l'apparition de trois zones distinctes liées à la propagation de la fissuration : une zone ductile, une zone de transition ductile-fragile et une zone fragile au centre de l'échantillon. Notons que ces ruptures ont été obtenues à $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ par le biais de différents techniques (Charpy, traction sous Instron ou rupture manuelle au marteau), ce qui montre bien que l'amorçage de la fissuration dans ce type de sollicitation est le plus souvent ductile pour ce matériau.

Nous pouvons déjà voir, au niveau de la zone C fragile, la présence de cavités dont la taille maximale est voisine de 1 micron. Cette zone, de par sa nature fragile, n'est pas soumise à une elongation plastique. Elle permet donc de donner une estimation de la porosité initiale.

Notons, avant de passer à l'estimation de la porosité, la présence de cratères d'une taille de 50 à 100 microns dans la zone B de transition ductile-fragile. Ces cratères font penser à des structures sphérolitiques qui auraient été étirées lors du passage de la fissure. Une observation attentive des bords de ces cratères montre l'existence d'une forme de crazing-fibrillation au centre de grosses cavités. Ceci indique que le phénomène de rupture de ce type de matériaux se construit sans doute à plusieurs échelles, selon des mécanismes de cavitation variés associés à des effets d'orientation fibrillaires.

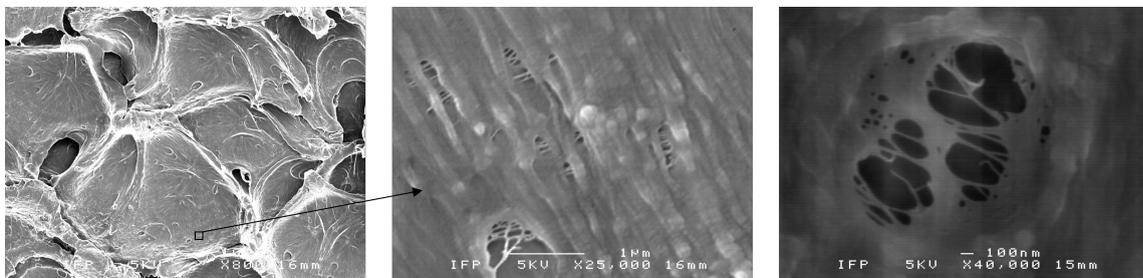


FIGURE 4.30 – Zone de transition et "cratères" obtenus sur du PVDF sur éprouvettes de traction simple à $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, lors du stage de Dorothée Nérot.

Le travail a ensuite consisté à déterminer le nombre de cavités, ainsi que leur forme et leur taille à l'aide du logiciel "Smile view" de façon semi-automatisée. Il s'agit ici des cavités les plus apparentes et présentes au centre de la zone en étoile, coeur de la propagation

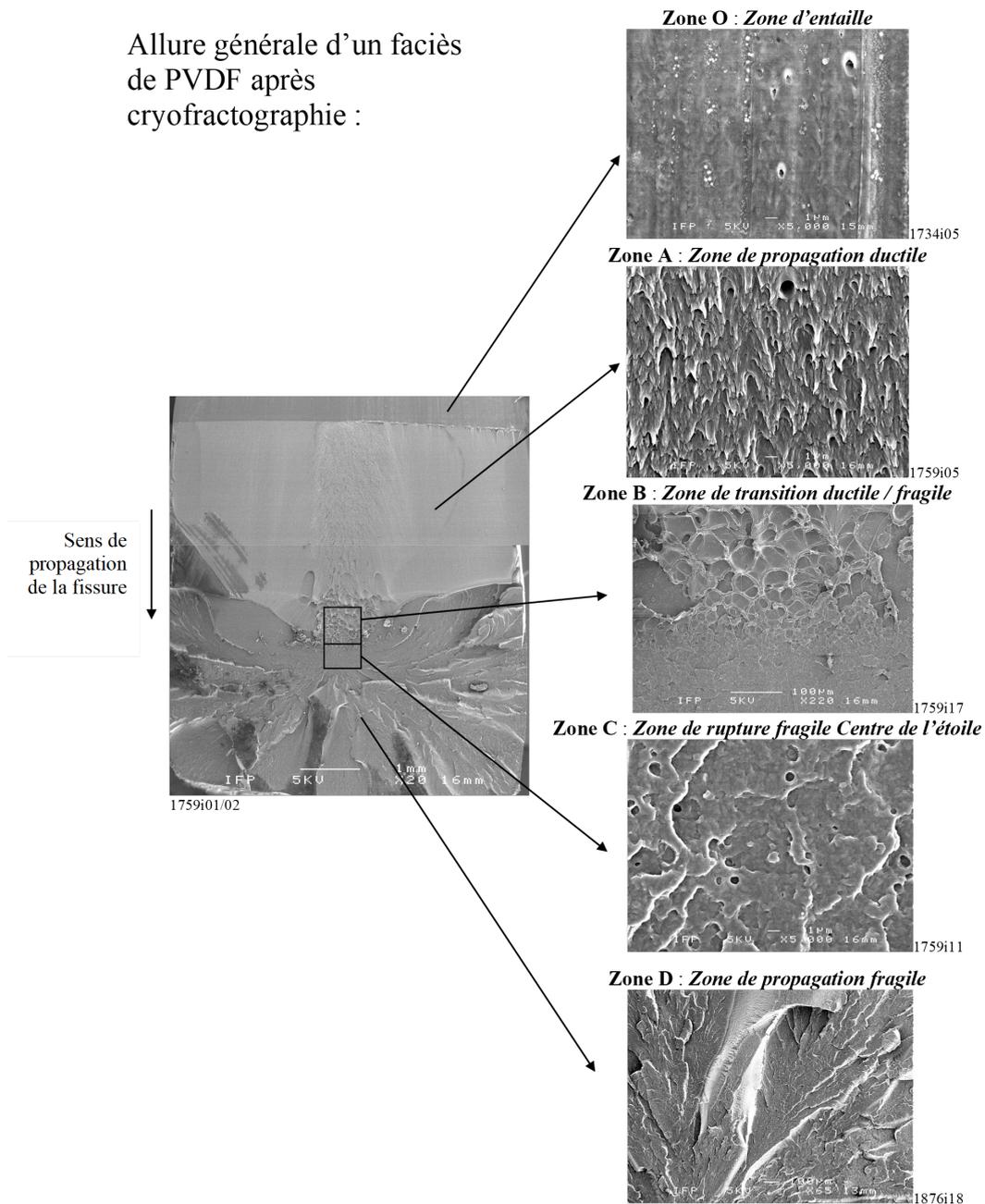


FIGURE 4.31 – Faciès de rupture obtenus sur du PVDF à -150 °C par Dorothée Nérot.

fragile de la fissure .

On peut cependant observer sur certains clichés qu'il existe un très grand nombre de petites cavités à une échelle nanoscopique, notamment sur des échantillons tiltés par rapport au faisceau électronique (figure 4.33). Ce résultat peut-être aussi parfois obtenu, mais plus difficilement, pour des observations de face (figure 4.34).

Il est fort probable que cette nanocavitation ait lieu au sein de l'amorphe du matériau, tandis que les plus grosses cavités entre 0,3 et 1 micron correspondent à une croissance d'un milieu constitué à la fois de lamelles cristallines et de phase amorphe. Cette observation

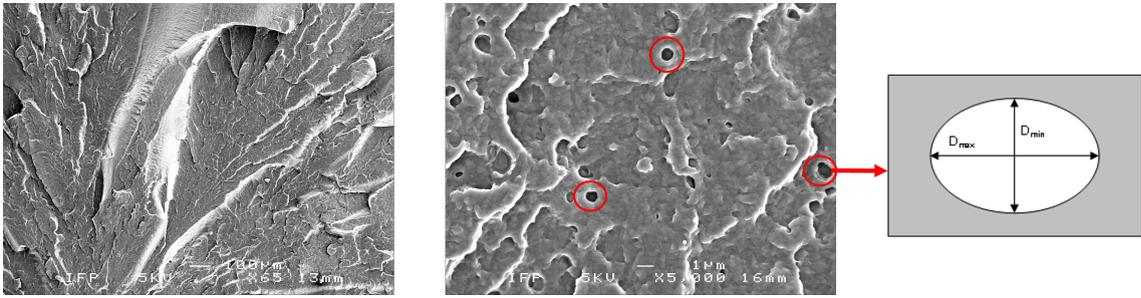


FIGURE 4.32 – Observation et comptage des cavités existantes au centre de la zone d’amorçage fragile par Dorothée Nérot.

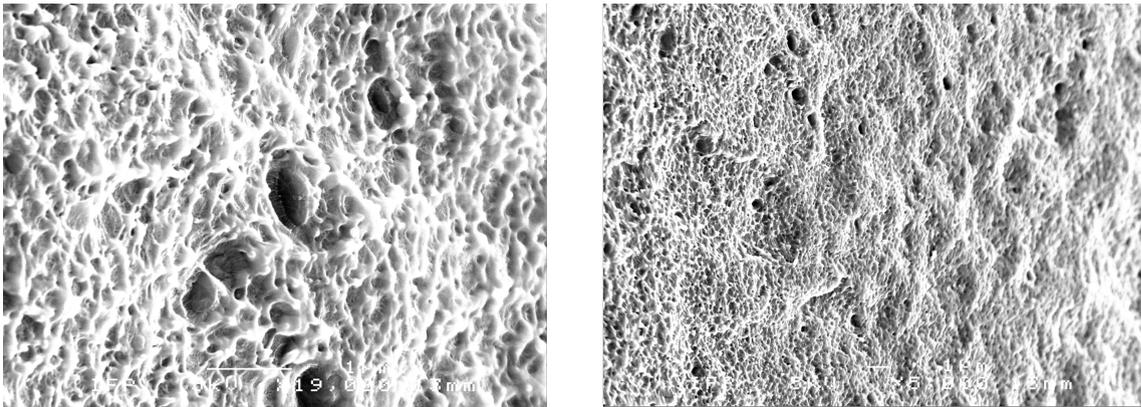


FIGURE 4.33 – Observation au MEB de cavités et de nanocavités pour du PVDF sur clichés tiltés.

nous a conduit, plus tard, à ajouter au modèle précédent un mécanisme de germination de cavités.

Cette tendance a été d’ores et déjà observée au sein du stage de Dorothée Nérot, pour des cavités ne descendant pas au dessous de 0,1 micron.

En effet, il a été possible de déterminer une "fréquence" de cavités, correspondant à un nombre de cavités de taille donnée par photo et normalisé par la surface du cliché, ainsi qu’une porosité :

$$Fréquence\ des\ cavités/mm^2 = (Fréquence\ des\ cavités/photo)/(Surface\ de\ la\ photo\ (mm^2)),$$

$$Porosité\ (\%) = (Surface\ de\ vide/photo\ (\mu m^2))/(Surface\ de\ la\ photo\ (\mu m^2)).$$

Avec,

$$Surface\ de\ vide\ (\mu m^2) = \sum_{pour\ toutes\ les\ cavités} (\pi \cdot (Diamètre\ de\ la\ cavité / 2)^2).$$

Les résultats sont ensuite moyennés sur l’ensemble des clichés associés à un échantillon.

Ce travail a été ensuite reconduit successivement dans les stage d’Anne Vanara et de Fahmi Bédoui, en ajoutant des essais réalisés sur des éprouvettes axisymétriques de type AE avec différents rayons "d’entaille". Ceci a permis d’évaluer l’effet de la triaxialité sur le phénomène de cavitation, étant donné que le taux de triaxialité au centre de l’éprouvette augmente lors d’une diminution du rayon d’entaille.

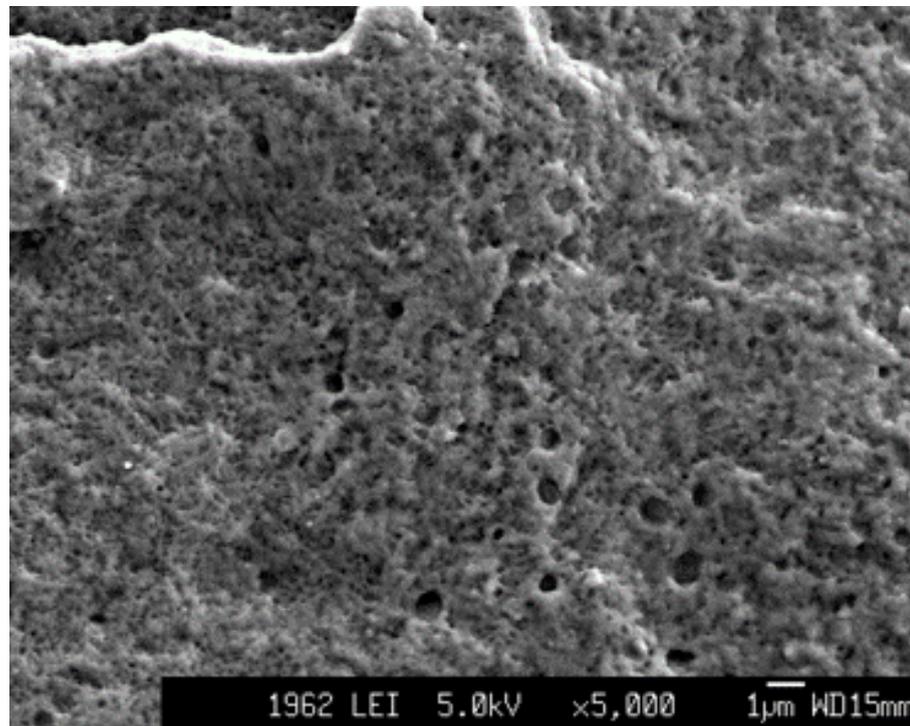


FIGURE 4.34 – Observation au MEB de cavités et de nanocavités sur du PVDF sur cliché droit.

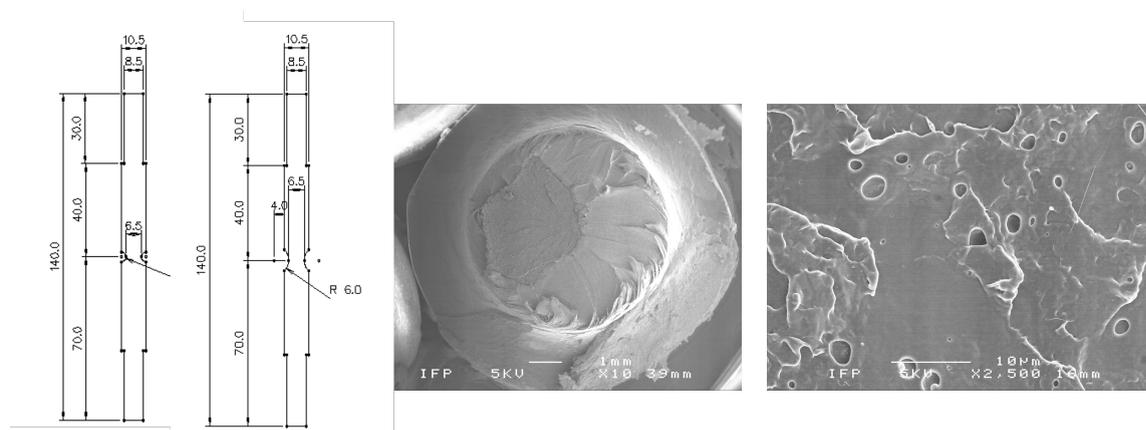


FIGURE 4.35 – Cryofractographies obtenues sur des éprouvettes AE de type "Notch spécimen" par Anne Vanara en 2002, lors de son stage de fin d'étude à IFPEN.

Sur des éprouvettes plates, les figures suivantes montrent que la porosité croît avec la pré-déformation. Une analyse de la fréquence des cavités montre, cependant, que cette croissance concerne principalement les cavités dont la taille est comprise entre 0,3 et 1 micron, tandis que le nombre de cavités dont la taille est inférieure à 0,3 micron reste constant. Ceci tendrait à confirmer l'existence d'un mécanisme de germination à une échelle nanoscopique, lequel viendrait alimenter de façon constante la quantité de petites cavités inférieures à 0,3 micron. On assisterait, ensuite, à un mécanisme de croissance de cavités de 0,3 à un peu plus d'un micron.

Lors de son stage de 2003, Fahmi Bédoui a ensuite complété cette analyse en réalisant

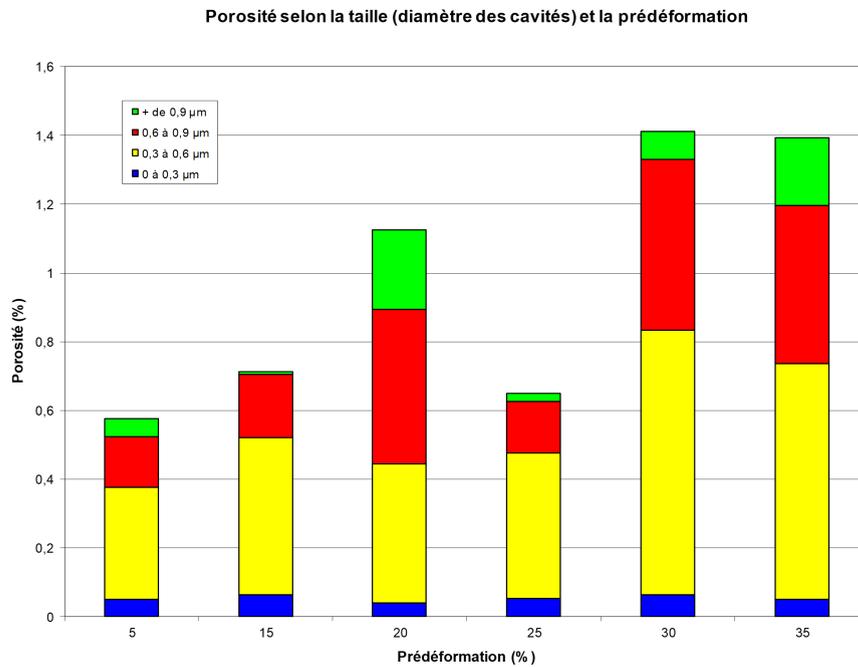


FIGURE 4.36 – Porosité en fonction de la pré-déformation obtenue sur éprouvettes plates par Anne Vanara en 2002, lors de son stage de fin d'étude à IFPEN.

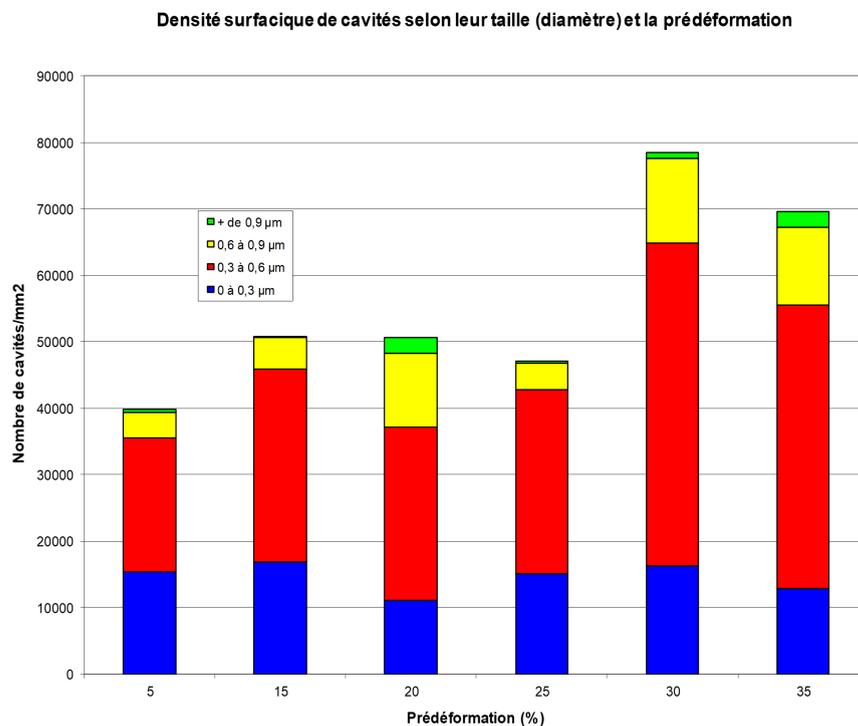


FIGURE 4.37 – Famille et nombre de cavités suivant leur taille obtenues sur éprouvettes plates par Anne Vanara en 2002, lors de son stage de fin d'étude à IFPEN.

plus d'essais sur éprouvettes AE afin de mieux saisir l'effet de la triaxialité. En effet, il est possible d'estimer la variation du logarithme de la porosité f en fonction de la triaxialité T et du niveau de pré-déformation calculé par éléments finis au centre de l'éprouvette. Un dépouillement suivant l'analyse de Rice et Tracey est ensuite réalisé et comparé aux estimations directes de la variation de porosité obtenue expérimentalement (figure 4.38).

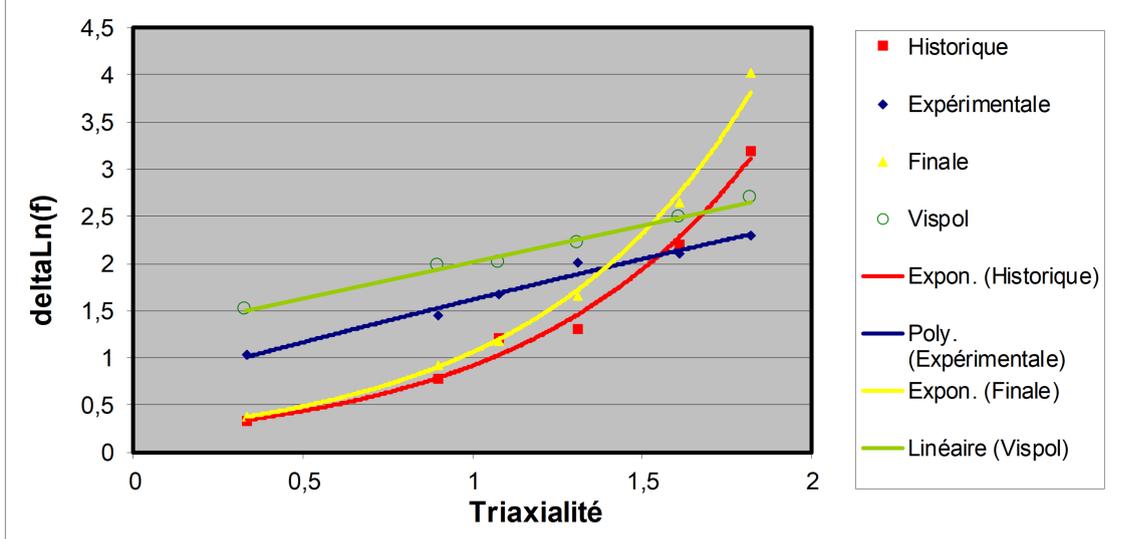


FIGURE 4.38 – Variation du Log de la porosité en fonction de la triaxialité obtenue par Fahmi Bédoui en 2003, lors de son stage de fin d'étude à IFPEN.

En effet, sur la base du travail de Perrin et Leblon [77], le modèle de Rice et Tracey donne après intégration dans le temps sur le chemin de chargement :

$$\ln(f) = 3 * 1,47 * 0,283 \int_0^T \exp\left(\frac{3}{2}T\right).d\epsilon_{eq}, \quad (4.38)$$

expression qui peut-être approchée par un cumul des déformations sur plusieurs incréments de calcul, lors d'une simulation par éléments finis des essais :

$$\Delta \ln(f) = 3 * 1,47 * 0,283 \sum_{\epsilon_i} \exp\left(\frac{3}{2}T_i \cdot \Delta \epsilon_i^{eq}\right). \quad (4.39)$$

La figure (4.38) montre que l'estimation brute de Rice et Tracey est mise en défaut et que la dépendance n'est pas exponentielle, mais plutôt linéaire. Même si les estimations ont été réalisées à partir de calculs utilisant le modèle biphasique viscoplastique développé à IFPEN, la comparaison expérimentale et théorique est faite, tout de même, sur une base identique de modélisation.

Sur la même figure, nous avons également dépouillé les prédictions de cavitation données par ce même modèle (nommé Vispol), en calculant la porosité à partir de la vitesse de déformation volumique viscoplastique donnée par les équations (4.20) et (4.21) :

$$\mathbf{D}_{vol}^{(p)} = \frac{1}{\eta} \sinh\left(\frac{f}{k_s}\right) \cdot \frac{\alpha_s}{3} \left(\mu - \frac{\sigma_{eq}^s}{p_s - c_s}\right), \quad (4.40)$$

et par l'expression (4.12) liant la déformation volumique plastique à la porosité :

$$f = \phi_p = 1 - (1 - f_0) \cdot \exp(-\epsilon_p^v). \quad (4.41)$$

Nous pouvons voir que la dépendance dans la formule (4.40) est en inverse du facteur de triaxialité usuel : $T = \frac{\sigma_m}{\sigma_{eq}}$.

Il semble que cette formulation soit plus adaptée pour prédire l'évolution de la porosité, du moins dans le cas de l'étude de ce grade de polymère semi-cristallin.

En ce qui concerne la germination, l'analyse et les observations précédentes tendent donc à supposer l'existence d'une germination à très petite échelle (nano) et d'un processus de croissance plastique à une échelle plus grande (micrométrique). Sylvie Castagnet a pu, en parallèle, et à la même époque, confirmer cette intuition. Elle montre également que le mécanisme de cavitation peut être amplifié ou déclenché lors d'un recuit du matériau [71]. Elle propose ainsi un premier schéma de cavitation à l'échelle nanométrique basé sur la "mobilité" de l'amorphe, ou du moins, sur le niveau de contrainte hydrostatique local vu par l'amorphe entre les lamelles cristalline. Un second mécanisme est également identifié à l'échelle micrométrique, avec une croissance de cavités supposée se dérouler préférentiellement aux frontières entre les sphérolites.

Ce schéma est tout à fait en phase avec notre approche biphasique, à partir de laquelle nous proposons le critère de cavitation suivant en énergie volumique élastique :

$$\frac{1}{\rho} \mathbf{J}_1(J_p \sigma) \epsilon_{vol}^{(e)} \geq W_m, \quad (4.42)$$

où W_m est une énergie de cavitation à dépasser.

L'expression précédente peut aussi s'écrire en pression admissible dans l'amorphe :

$$P_a = \rho_a G_a \geq \frac{\rho W_m}{\epsilon_{vol}^{(e)} \cdot \text{tr}(\mathbf{B})/3} - \frac{J_1(\sigma_s)}{\text{tr}(\mathbf{B})/3}. \quad (4.43)$$

L'énergie de cavitation W_m est analogue à une énergie de cohésion de l'amorphe à l'échelle moléculaire. La valeur retenue pour le grade de PVDF étudié ici vaut $70,6 \text{ J Kg}^{-1}$. A titre de comparaison, une valeur de 115 J Kg^{-1} avait été déduite de l'optimisation des paramètres pour un grade de HDPE. En considérant une masse moléculaire en poids de $200\,000 \text{ g mol}^{-1}$, cette valeur correspond à 23 KJ mol^{-1} . Nous pouvons voir que le schéma proposé par Sylvie Castagnet pourrait correspondre à une modulation des paramètres du critère précédent, par exemple, au travers des valeurs initiales du tenseur de couplage \mathbf{B} .

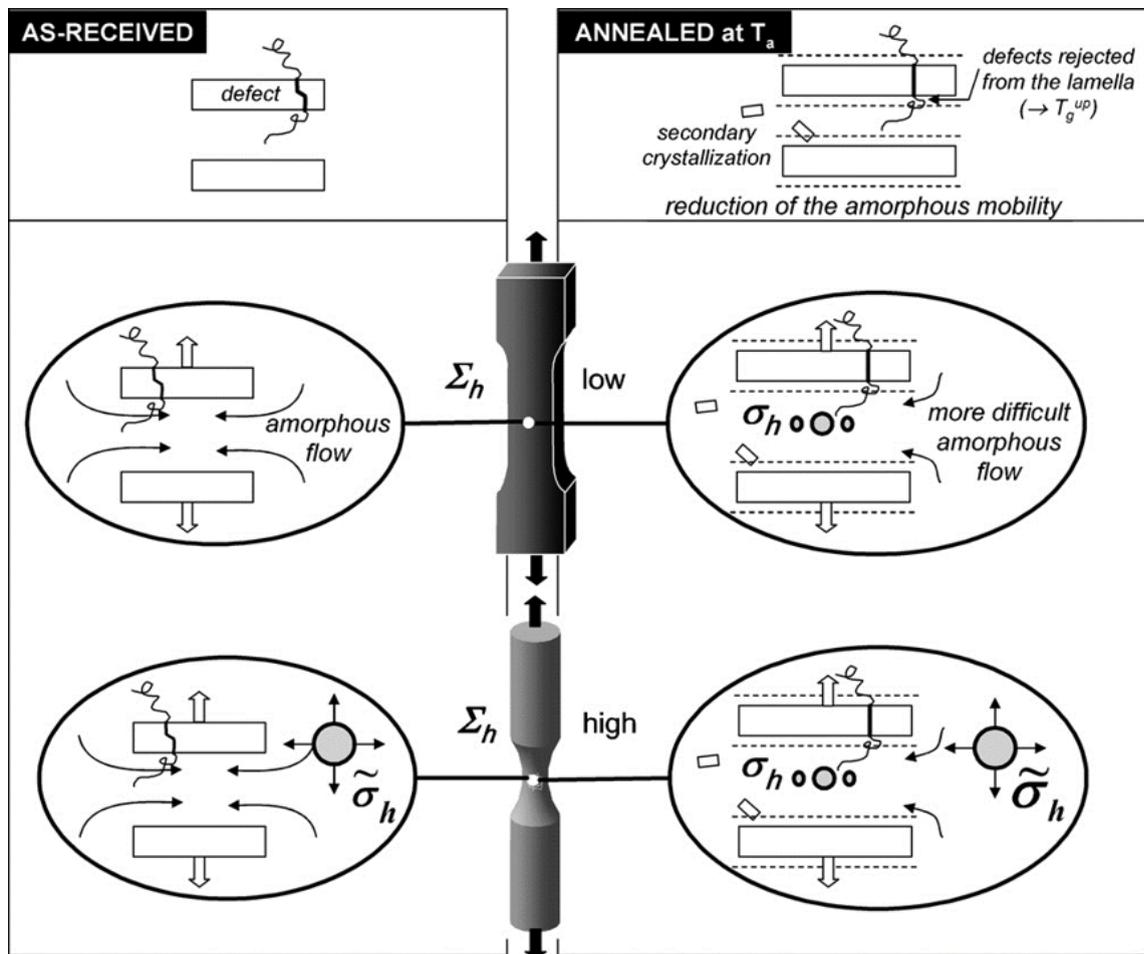


FIGURE 4.39 – Schéma mécanistique de cavitation à l'échelle interlamellaire dans la phase amorphe selon Sylvie Castagnet [71].

En effet, une diminution de ces valeurs entraînerait une augmentation de la contrainte critique et donc une plus grande difficulté à cavité. Cette diminution correspondrait, par ailleurs, à une atténuation des contraintes de couplage entre l'amorphe et le cristal, ce qui est interprété dans [71] par une plus grande mobilité de l'amorphe.

Lors de l'atteinte du critère, on peut considérer qu'un mécanisme de germination se déclenche, laissant apparaître de petites cavités dans la phase amorphe. Cette cavitation se manifeste alors par une diminution du module de compressibilité M de l'équation de couplage 4.23.

Ce travail préliminaire sur la cavitation a ensuite été étendu par Nadège Brusselle et Elisabeth Rosenberg à IFPEN, à l'aide de la technique de micro-tomographie. Ces travaux ont été réalisés en 2009-2013 à l'aide d'un appareil disponible à IFPEN et également au Synchrotron de l'ESRF [76], [75]. Cette approche analytique a permis de mieux appréhender l'évolution de la cavitation au cours des sollicitations sur éprouvettes cylindriques entaillées et d'évaluer les prédictions du modèle.

Des exemples de résultat sur du PVDF sont donnés sur les deux figures suivantes.

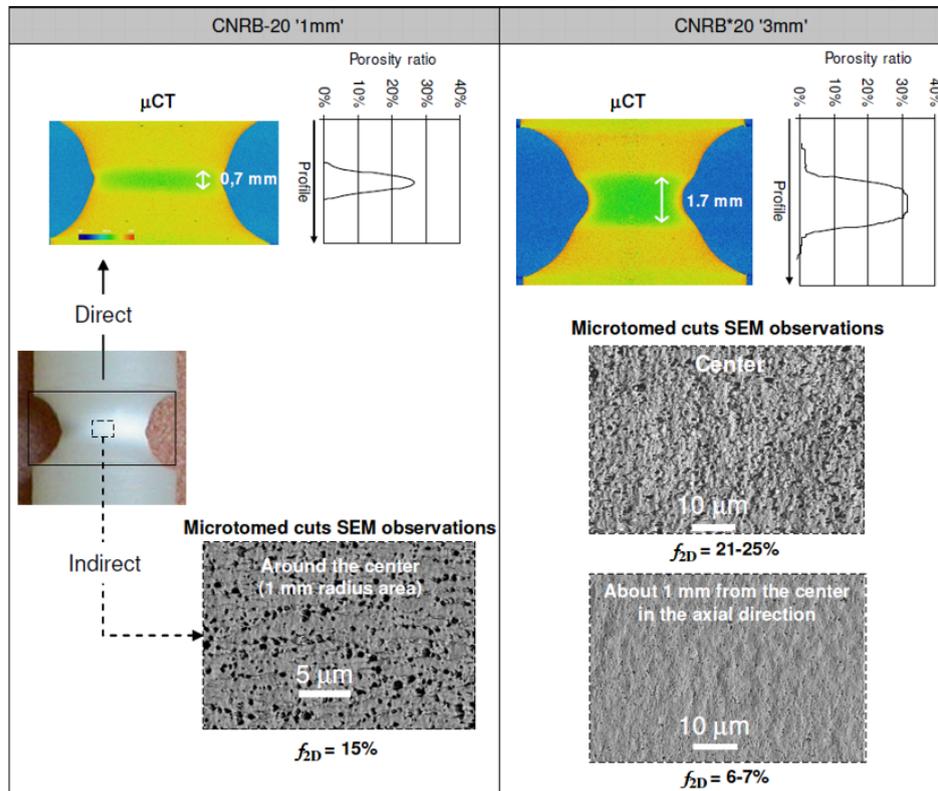


FIGURE 4.40 – Microtomographie sur des éprouvettes AE de PVDF à deux niveaux de traction [75].

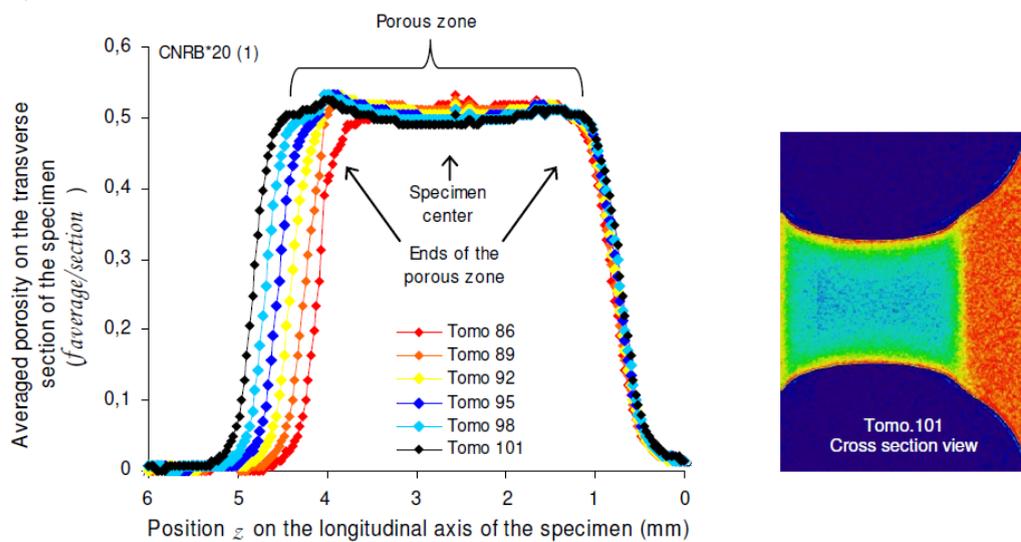


FIGURE 4.41 – Microtomographie sur des éprouvettes AE de PVDF. Évolution lors de l'essai de traction de la porosité moyenne sur les coupes axiales de l'éprouvette en fonction de la position axiale [75].

Un premier résultat de comparaison est donné sur la figure (4.42) pour un petit rayon d'entaille de 0,5 mm. Malgré un petit décalage sur les bords de l'éprouvette, on peut constater une très bonne adéquation entre la simulation et l'analyse microtomographique.

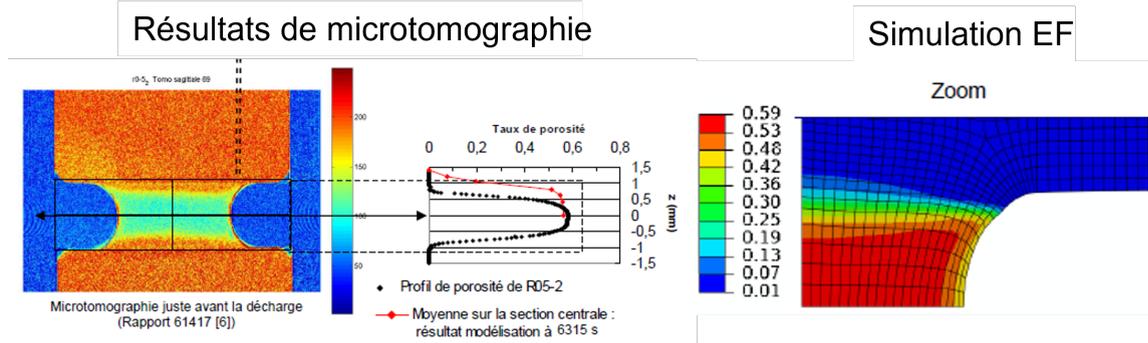


FIGURE 4.42 – Microtomographie sur des éprouvettes AE de PVDF et simulation. Cartographie du taux de porosité dans l'éprouvette juste avant la décharge et comparaison du profil de porosité obtenu par analyse des données microtomographiques (en noir) avec le profil de porosité déduit de la réponse du modèle (en rouge). Chaque point correspond à la moyenne du taux de porosité sur la section transverse de l'éprouvette à la côte z [78].

La figure (4.43) montre ensuite les résultats d'une simulation numérique des essais de traction sur une éprouvette cylindrique AE de rayon d'entaille de 2,5 mm. Nous pouvons voir que le modèle est capable de reproduire à la fois la répartition de la porosité sur la section, les courbes force/déplacement ainsi que la variation de volume de l'échantillon.

Nous finirons ce chapitre par une comparaison entre une approche de type Gurson, développée par Mélanie Lafarge à l'École des Mines [79] et la présente approche biphasique sur une géométrie d'éprouvette, présentant un taux de triaxialité pas trop important et permettant d'obtenir de fortes elongations. Les simulations ont été réalisées simultanément à IFPEN et les résultats sont montrés sur la figure (4.44). Nous pouvons constater que le modèle de Gurson a tendance à développer une porosité au centre et au bas de l'éprouvette tout au long du processus de déformation, tandis que l'approche biphasique produit un résultat surprenant mais confirmé par les observations de microtomographie. En effet, dans le modèle biphasique, la porosité est transportée le long de l'axe de symétrie vers le haut de l'épaulement géométrique. Cet effet de transport traduit, en fait, une évolution des contraintes internes le long de l'axe au cours du processus de déformation, évolution pilotée en grande partie par le couplage entre la phase amorphe et la partie cristalline. En effet, la figure (4.45) montre l'évolution de l'intensité de couplage entre les deux phases dans la direction d'étirement, traduite par la composante correspondante du tenseur \mathbf{B} . Nous pouvons constater que ce couplage s'intensifie en fond d'entaille au bord de l'échantillon. Cet effet engendre à son tour un déplacement de la triaxialité au cours de l'étirement, lequel produit à son tour une évolution de la porosité vers la zone supérieure d'épaulement de l'éprouvette.

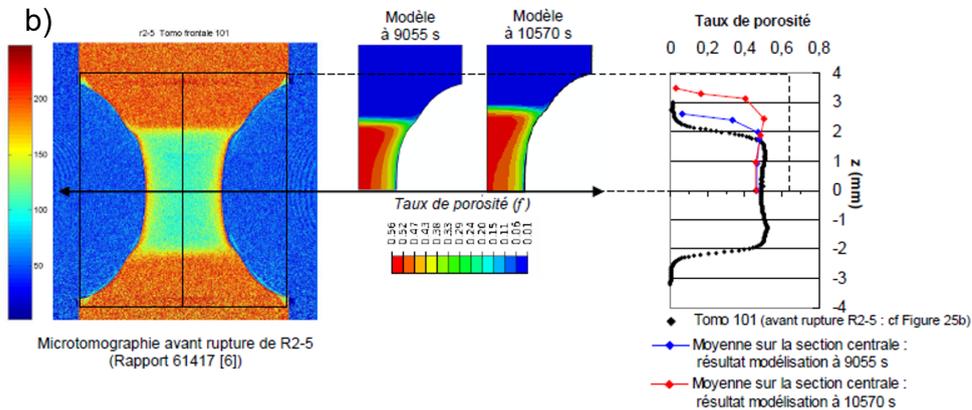
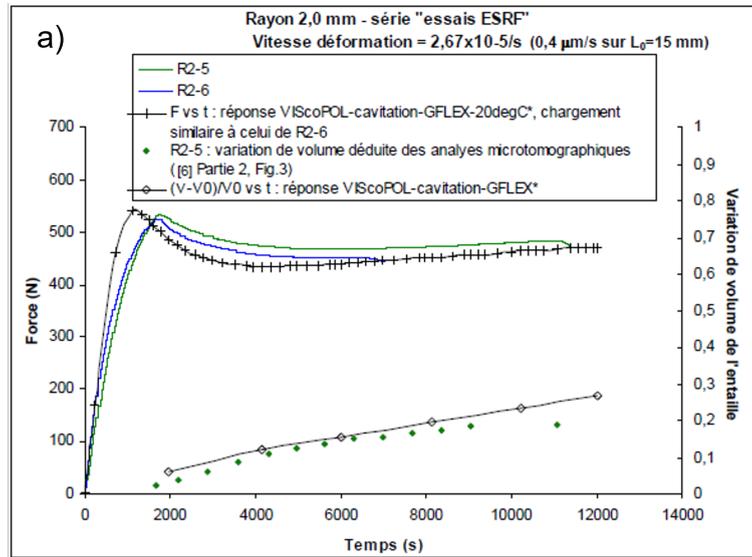


FIGURE 4.43 – Comparaison modèle/expérience pour une éprouvette AE de PVDF de rayon d’entaille de 2,5 mm. a) comparaison force/déplacement et variation de volume. b) Comparaison du profil de porosité obtenu par analyse des données microtomographiques (en noir) avec le profil de porosité déduit de la réponse du modèle (en rouge). Chaque point correspond à la moyenne du taux de porosité sur la section transverse de l’éprouvette à la côte z [78].

Nous pensons que cette différence de comportement n’est pas vraiment liée à la forme du critère de plasticité choisie entre Gurson et le modèle biphasique poreux, mais plutôt à la prise en compte du couplage entre l’amorphe et le cristal. Il n’est pas interdit de proposer une version différente du modèle biphasique qui utilise une surface de charge plus réaliste, laquelle pourrait être obtenue par homogénéisation numérique. En effet, le modèle biphasique comprend une notion de porosité intrinsèque constituée par la présence de l’amorphe au sein du réseau cristallin. Cette porosité microstructurale est la base remplie par l’amorphe, mais ne correspond pas à une porosité constituée de cavités. Nous avons, dans cette version du modèle, simplement assimilé la cavitation au processus de déformation volumique plastique, en supposant implicitement l’existence d’une porosité de

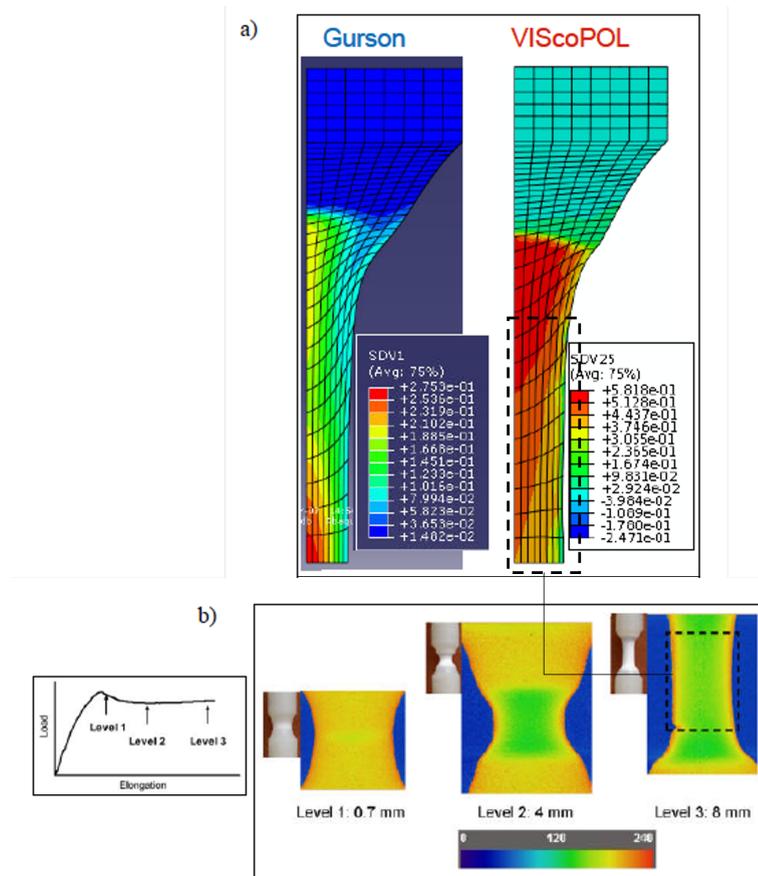


FIGURE 4.44 – Comparaison entre l'approche de Gurson et le modèle biphasique "VIScoPOL" [78].

vide initiale, sans réellement faire de lien avec la surface de charge (à part au niveau de la cohésion qui décroît avec la porosité). Cette surface est cependant suffisamment générique et pourrait, dans l'absolu, inclure un effet de cavitation supplémentaire en introduisant une dépendance de certains paramètres à la porosité plastique. Nous avons commencé ce type d'investigation dans la travail de stage de Fahmi Bédoui, sans toutefois pouvoir le poursuivre. Notons également le travail de Lee et Oung [80], basé sur une homogénéisation "à la Gurson" d'un modèle initial de type Drucker-Prager, lequel donne une surface de charge non-symétrique qui a tendance à se refermer rapidement en compression (figure 4.46).

4.2.2 Extension du modèle thermodynamique initial aux couplages diffusio-mécaniques

L'approche thermodynamique qui a été utilisée pour asseoir les bases du couplage entre la phase amorphe et le réseau cristallin, est directement issue de celle développée par Olivier Coussy, dans le cadre de la modélisation des milieux poreux ouverts. Nous sommes partis

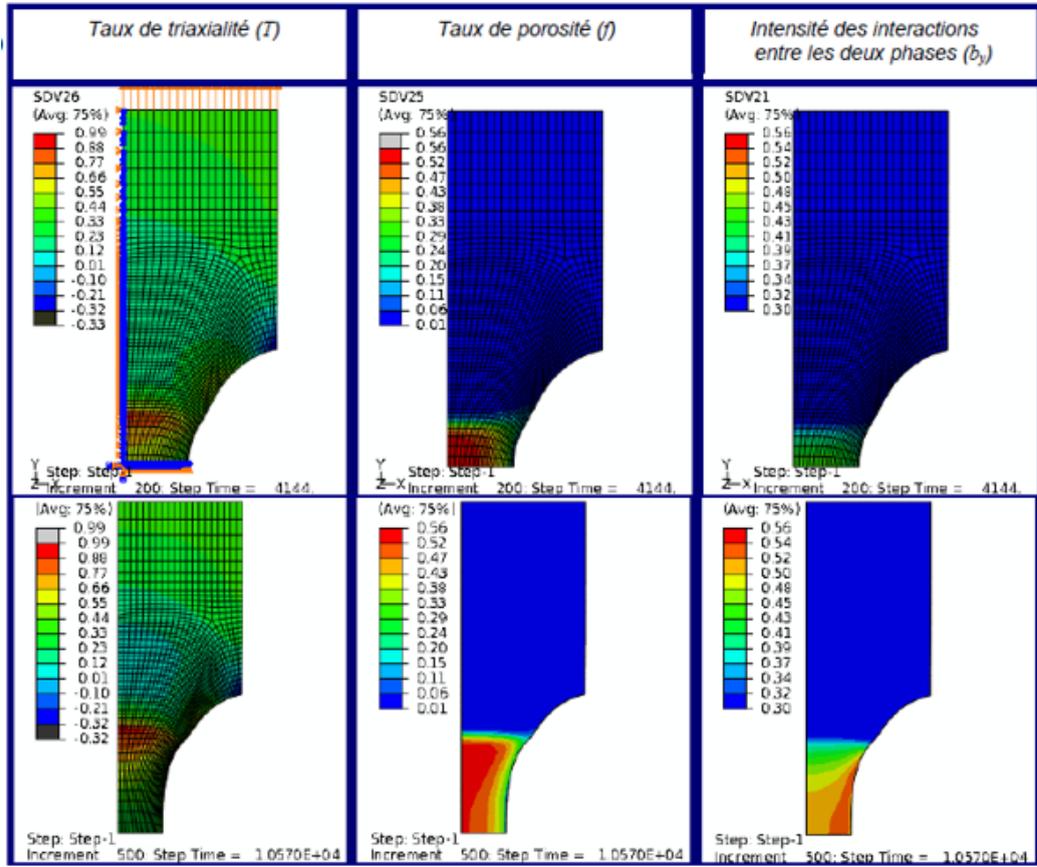


FIGURE 4.45 – Évolution de la triaxialité, du taux de porosité et du couplage amorphe-cristal dans le modèle biphasique, pour un essai de traction sur éprouvette AE de rayon d'entaille de 2,5 mm [78].

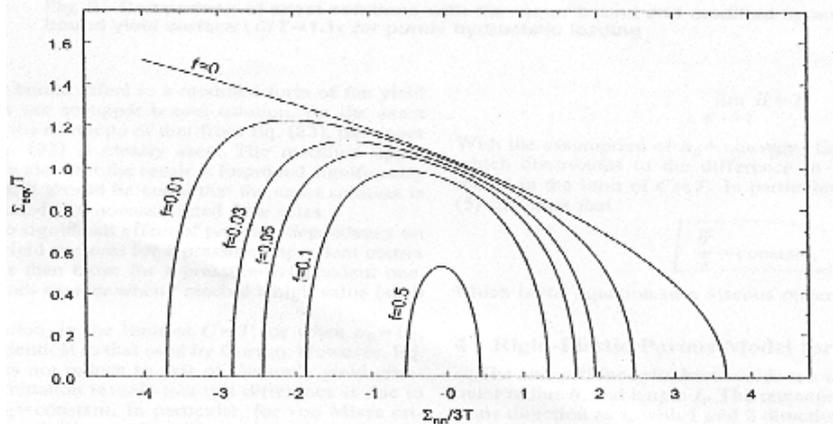


FIGURE 4.46 – Surface de charge poreuse obtenue par homogénéisation par Lee et Oung, sur une matrice sensible à la contrainte moyenne [80].

de cette approche pour ensuite "fermer" temporairement le milieu poreux en considérant des situations ne présentant pas de transfert de masse. Or, un grand nombre de réalités industrielles sont confrontées à des effets d'interaction avec l'environnement, dont le moteur

est la diffusion de molécules de gaz ou de liquides au sein du matériau. Comme évoqué dans l'introduction de ce document, nous nous sommes intéressés à IFPEN :

- au phénomène de blistering des polymères qui induit des effets de cavitation ou de fissuration par décompression rapide de gaz préalablement sous pression dissous ;
- aux effets de la pénétration d'eau sous très haute pression ;
- à l'étude et à la modélisation de fragilisation du PA11 par hydrolyse.

Le présent paragraphe est une synthèse de ces travaux menés au cours de quatre thèses consécutives menées en collaboration avec le L3MA et l'Université de Poitiers :

- celle de Gaëlle Rambert [2] qui a posé les bases d'une approche de diffusion Fickienne couplée à un modèle thermo-chemio-mécanique ;
- celle de Cédric Baudet [3] sur le blistering du PVDF et pour laquelle une approche poreuse utilisant le modèle biphasique a été étendue au cas de la diffusion moléculaire ;
- celle de Camilo Castro-Lopez [1] qui a utilisé le cadre précédent pour décrire un phénomène de cavitation à ultra-haute pression d'eau ;
- et enfin celle de Sofiane Maïza [81] où nous avons étudié les effets d'hydrolyse du PA11.

Approche de Gibbs pour les phénomènes de diffusion réactifs

Cette partie de mon travail de recherche a débuté avec la thèse de Gaëlle Rambert, pour laquelle la formulation de couplages multiphysiques en lien avec le phénomène de blistering était la préoccupation principale. En effet, le phénomène de diffusion-désorption lors d'une soudaine chute de la pression extérieure d'un gaz sous pression est susceptible d'entraîner des couplages entre la diffusion, la mécanique, en raison des effets de gonflement, et la thermique.

Dans cette approche, la diffusion est vue sous une forme Fickienne comme un pur mélange entre les molécules diffusantes et les macromolécules du polymère. Ici, aucune microstructure sous-jacente n'est considérée (figure 4.47). Il s'agit donc d'une première étape qui permet d'introduire les couplages avec la physico-chimie, sans se préoccuper de la microstructure sous-jacente, comme cela était le cas dans la formulation mécanique biphasique précédente. Nous reviendrons à cette notion biphasique dans un second temps, où nous étendrons cette approche initiale au cas de milieux poreux saturés, lesquels peuvent servir de modèles de base pour nos polymères semi-cristallins (ces derniers étant vus comme un mélange entre un squelette solide poreux et une phase d'amorphe libre). Notons, à ce propos, que les travaux de changement d'échelle effectués par Laurence Brassard et Laurent Stainier [104] pour des problèmes diffusifs pourraient être fort intéressants afin d'alimenter un modèle macroscopique fondés sur une représentation plus locale de la microstructure.

Une approche massique (plus pratique que l'approche molaire usuelle pour aborder les couplages avec la mécanique) est ensuite développée sur cette base cinétique, en posant pour un mélange gaz (g)/polymère (p) :

$$\rho_g = \frac{m_g}{m} \rho = Y_g \cdot \rho \text{ et } \rho_p = \frac{m_p}{m} \rho = Y_p \cdot \rho \quad (4.44)$$

La cinétique est supposée ensuite suivre la notion suivante de vitesse barycentrique :

$$\vec{v} = Y_g \cdot \vec{v}_g + Y_p \cdot \vec{v}_p, \quad (4.45)$$

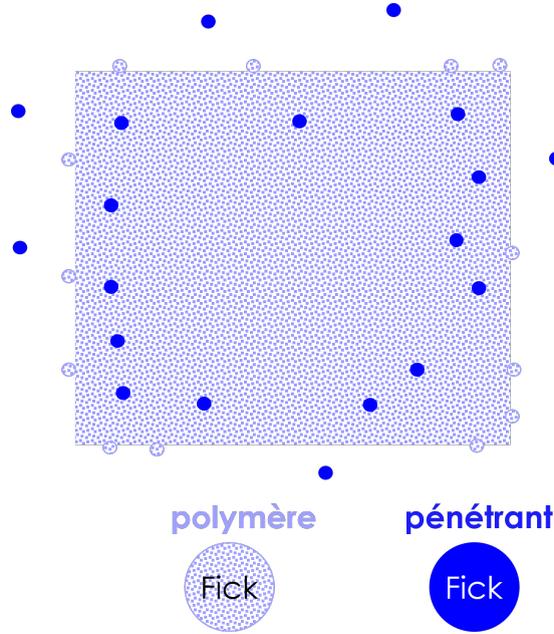


FIGURE 4.47 – Schéma représentant le phénomène de diffusion moléculaire dans une matrice de polymère sous forme Fickienne.

et les transferts de masse sont écrits en vitesse relative à l'aide des flux de diffusion :

$$\vec{J}_{mg} = \rho_g(\vec{v}_g - \vec{v}) \text{ et } \vec{J}_{mp} = \rho_p(\vec{v}_p - \vec{v}), \quad (4.46)$$

$$\vec{J}_{mg} = -\vec{J}_{mp}, \quad (4.47)$$

$$\rho \frac{Y_g}{dt} = -\text{div} \vec{J}_{mg}. \quad (4.48)$$

En essence, l'approche consiste ensuite à adopter la démarche de Gibbs généralisée [84] en supposant une dépendance directe de l'entropie avec l'énergie interne spécifique U , la part élastique du tenseur des déformations et les fractions massiques de gaz et polymère et des variables internes régissant les phénomènes de dissipation [82], [83] :

$$S = S(U, \epsilon_e, Y_g, Y_p, \xi_1 \dots \xi_n), \quad (4.49)$$

et à l'équation de Gibbs généralisée :

$$TdS = dU - \frac{1}{\rho_0} \boldsymbol{\sigma} : d\boldsymbol{\epsilon}_e - \sum_{i=1}^2 \mu_i dY_i + \sum_{j=1}^n A_j d\xi_j, \quad (4.50)$$

où μ_i , $i = g, p$ est le potentiel chimique des espèces diffusantes et du polymère.

Cet cadre thermodynamique est proche de celui utilisé usuellement pour les mélanges moléculaires de fluides en thermodynamique "classique".

L'utilisation du premier principe et du théorème des puissances virtuelles, sous sa forme classique, c'est-à-dire ne dépendant que du tenseur des contraintes et du tenseur des déformations pour la puissance interne,

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = -\mathcal{P}_i(\vec{v}) + \mathcal{Q} \quad (4.51)$$

$$\mathcal{P}_i(\vec{v}) = \int_{\Omega} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\epsilon} d\Omega, \quad (4.52)$$

permet ensuite à partir du second principe de développer une série de modèles couplant la chimie, la mécanique et le flux de chaleur.

L'entropie est alors séparée en flux d'entropie sortant (ou externe) et en entropie interne représentant les changements internes du système, lesquelles doivent respecter le second principe. Ce qui donne au final :

$$\rho_0 \frac{d_e S}{dt} = -\text{Div} \vec{J}_s + \frac{1}{T} q \quad \text{où} \quad \vec{J}_s = \frac{1}{T} [\vec{Q} - \sum_{i=1}^2 (\mu_i - \mu_p) \vec{J}_{mi}], \quad (4.53)$$

$$\rho_0 \frac{d_i S}{dt} = \vec{Q} \cdot \text{Grad} \frac{1}{T} - \text{Grad} \frac{\mu_g - \mu_p}{T} \cdot \vec{J}_{mg} + \frac{1}{T} \frac{d\boldsymbol{\epsilon}_p}{dt} : \boldsymbol{\sigma} + \frac{\rho_0}{T} \sum_{j=1}^n A_j \frac{d\xi_j}{dt} \geq 0. \quad (4.54)$$

Notons que grâce à la loi d'Euler ci-dessous (4.55), la diffusion de l'espèce "i" au sein du matériau ou du polymère "p" s'exprime comme la différence de potentiel chimique entre l'espèce considérée et le polymère. Ici, le matériau joue un rôle analogue à la notion de solvant, et celui des espèces "i" de soluté.

$$\sum_{i=1}^{n=p} Y_i = 1, \quad \sum_{i=1}^{n=P} \vec{J}_{mi} = 0. \quad (4.55)$$

Les équations précédentes permettent, lorsqu'on les développe à partir d'un choix des potentiels thermodynamiques (énergie libre ici et lois d'état associées 4.56), d'obtenir des modèles couplant les différentes physiques.

$$\psi = U - TS = \psi(\epsilon_e, T, Y_i, \xi_j) \quad ; \quad (4.56)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\epsilon}_e} \right)_{T, Y_i, \xi_j} \quad ; \quad S = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{\epsilon_e, Y_i, \xi_j} \quad ; \quad (4.57)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \psi}{\partial Y_i} \right)_{T, \epsilon_e, Y_{m \neq i}, \xi_j} \quad \forall i = 1, \dots, n \quad ; \quad (4.58)$$

$$A_j = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \right)_{T, \epsilon_e, Y_i, \xi_{k \neq j}} \quad \forall j = 1, \dots, m \quad . \quad (4.59)$$

La figure ci-dessous donne le modèle obtenu pour un cas élastique avec couplage diffusif et thermique (pour un choix quadratique de l'énergie libre), à la fois en terme de lois d'état développées et en termes de lois dissipatives de diffusion et de chaleur.

⇒ State equations :

$$\checkmark \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\sigma}}_o + \lambda (\text{tr } \underline{\underline{\varepsilon}}^e) \underline{\underline{I}} + 2 \mu \underline{\underline{\varepsilon}}^e - (3 \lambda + 2 \mu) \alpha_T (T - T_o) \underline{\underline{I}} - (3 \lambda + 2 \mu) \alpha_{gp} 10^6 S_g (Y_g - Y_g^o) \underline{\underline{I}}$$

thermal expansion coefficient

new in comparison with Standard version

expansion coefficient due to diffusion

$$\checkmark \mu_g - \mu_p = (\mu_g^o - \mu_p^o) + D_2 10^6 S_g (Y_g - Y_g^o) - (1/\rho)(3 \lambda + 2 \mu) \alpha_{gp} \text{tr } \underline{\underline{\varepsilon}}^e - D_1 (T - T_o)$$

linked to the diffusivity D ...

new

$$\checkmark s = s_o + (1/T_o) C_{\varepsilon, C_g, C_p} (T - T_o) + (1/\rho)(3 \lambda + 2 \mu) \alpha_T \text{tr } \underline{\underline{\varepsilon}}^e + D_1 10^6 S_g (Y_g - Y_g^o)$$

specific heat

new

FIGURE 4.48 – Lois d'état pour un modèle Thermo-diffuso-elastique [83].

$$\Phi = - \frac{1}{T} [\vec{J}_q - (\mu_g - \mu_p) \vec{J}_{m_g}] \cdot \text{grad } T - \vec{J}_{m_g} \cdot \text{grad } (\mu_g - \mu_p) \geq 0$$

Heat flux

Entropy flux

Relative gas mass flux

⇒ Evolution complementary equations :

$$\vec{J}_{m_g} = - K_\mu \text{grad } (\mu_g - \mu_p) - C_{T\mu} \text{grad } T$$

not taking into account in ABAQUS/Standard

$$\vec{J}_q = - T K_T \text{grad } T - T C_{T\mu} \text{grad } (\mu_g - \mu_p) + (\mu_g - \mu_p) \vec{J}_{m_g}$$

Thermal conductivity

FIGURE 4.49 – Lois dissipatives de flux diffusif et de flux thermique pour un modèle Thermo-diffuso-élastique [83].

où S_g représente un paramètre de solubilité du gaz, K_μ la perméabilité au gaz, K_T le coefficient de diffusion thermique et $C_{T\mu}$ un paramètre de couplage entre le flux diffusif et le flux thermique. Notons que ce dernier paramètre devrait rigoureusement être pris en compte dans les simulations de diffusion incluant un gradient thermique.

Nous pouvons voir, également dans la figure (4.48), apparaître un élément important pour la suite qui est le coefficient d'expansion dû à la diffusion α_{gp} . En effet, ce coefficient introduit un couplage fort entre les fractions massiques de molécules diffusantes (ici gaz) et la déformation du matériau (ici polymère) à la fois dans l'expression du tenseur des contraintes et dans l'expression du potentiel chimique. Ce couplage sera par la suite fondamental pour l'étude des phénomènes d'endommagement par pression externe de gaz ou de liquide.

La démarche et les expressions obtenues sont par ailleurs proches de celles développées par l'équipe de Frédéric Jacquemin à l'École Centrale de Nantes [102], même si le choix de l'énergie libre, dans notre cas quadratique, conduit à un potentiel chimique simplifié. Ce choix peut cependant être justifié comme une solution acceptable dans le cas d'un processus de diffusion dilué au sein d'espaces interstitiels entre atomes dans un état solide [104].

Ce modèle a été développé dans le code de calcul ABAQUS à l'aide d'une UEL (figure 4.50).

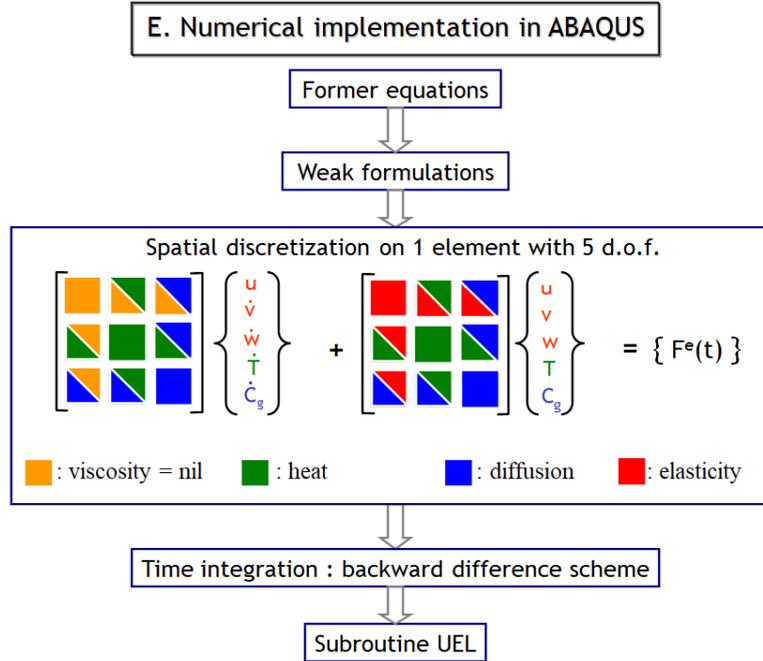


FIGURE 4.50 – Intégration du modèle dans le code de calcul ABAQUS [83].

Cette méthodologie peut être étendue aux couplages avec des processus chimiques réactifs [83]. En effet, il suffit de modifier la loi de conservation de la masse (4.47) en ajoutant une notion de masse de matière Υ_i (Kg/m³ s) apportée au constituant "i" par le biais de la transformation chimique associée.

$$\rho_0 \dot{Y}_i = -\text{Div} \vec{J}_{mi} + \Upsilon_i. \quad (4.60)$$

Ce taux d'apport de masse dû à l'avancement par unité de masse ζ_r (mol/kg) de la "rième" réaction chimique est donnée par :

$$\Upsilon_i = \rho_0 M_i v_{ir} \dot{\zeta}_r \quad \forall i = 1, \dots, n. \quad (4.61)$$

où Masse M_i (kg/mol) est la masse moléculaire et v_{ir} est le coefficient stœchiométrique lié à la rième réaction chimique associée au ième constituant. A noter que ce dernier coefficient prend une valeur positive (ou négative) lorsque le composant agit comme un produit (ou un réactif) au cours de la réaction. On obtient, pour chacun des R processus chimiques indépendants, la relation suivante issue du principe de Lavoisier :

$$\sum_{i=1}^n v_{ir} M_i = 0 \quad \forall i = 1, \dots, R. \quad (4.62)$$

En posant :

$$a_r = -\mu_i v_{ir} M_i \quad \forall i = 1, \dots, R, \quad (4.63)$$

où a_r est l'affinité de la r ième réaction chimique,

les expressions (4.53) et (4.54) de variation de l'entropie s'écrivent alors (en tenant compte de la conservation de la masse (4.60) et de l'équation de cinétique chimique (4.61) :

$$\rho_0 \frac{d_e S}{dt} = -\text{Div} \vec{J}_s + \frac{1}{T} q \quad \text{où} \quad \vec{J}_s = \frac{1}{T} [\vec{Q} - \sum_{i=1}^2 (\mu_i - \mu_p) \vec{J}_{mi}], \quad (4.64)$$

$$\begin{aligned} \rho_0 \frac{d_i S}{dt} &= \frac{1}{T} \frac{d\epsilon_p}{dt} : \sigma - \frac{\rho_0}{T} \sum_{j=1}^n A_j \frac{d\xi_j}{dt} - \frac{1}{T} \vec{J}_s \cdot \text{Grad} T - \\ &\sum_{i=1}^m \text{Grad} \left(\frac{\mu_i - \mu_p}{T} \right) \cdot \vec{J}_{mi} + \sum_{r=1}^R \frac{\rho_0}{T} a_r \frac{\zeta_r}{dt} \geq 0. \end{aligned} \quad (4.65)$$

L'exploitation de la dissipation précédente peut ensuite être développée de façon relativement simple à l'aide de l'hypothèse d'Onsager, laquelle postule une relation linéaire entre les flux et les affinités chimiques. Cette hypothèse est valable tant que le système est proche de sa position d'équilibre. Cela permet, par exemple, pour un problème chemo-diffuso-mécanique linéaire à m espèces et R réactions chimiques d'obtenir les équations constitutives suivantes pour les flux diffusifs et pour les cinétiques chimiques (sans thermique pour simplifier) :

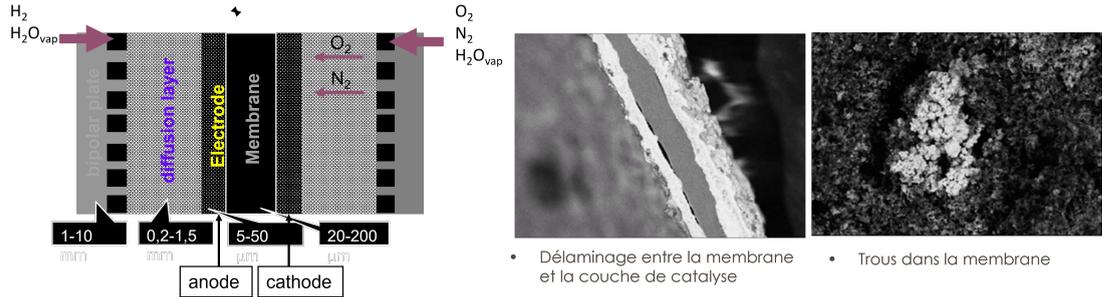
$$\begin{aligned} \vec{J}_{mi} &= -K_{\mu_i} \text{Grad} (\mu_i - \mu_p) - \sum_{j=1}^{m \neq p, i} K_{\mu_i \mu_j} \text{Grad} (\mu_j - \mu_p) + \sum_{r=1}^R K_{\mu_i a_r} \rho_0 a_r \vec{1} \\ &\forall i = 1, \dots, m-1 \quad \forall r = 1, \dots, R, \end{aligned} \quad (4.66)$$

$$\dot{\zeta}_r = K_{a_r} \rho_0 a_r - \sum_{s=1}^R K_{\mu_i a_r} \vec{1} \cdot \text{Grad} \mu_i + \sum_{s=1}^{R-1} K_{a_r a_s} \rho_0 a_s \quad \forall r = 1, \dots, R. \quad (4.67)$$

Au travers des coefficients de couplage d'Onsager, on peut voir dans les équations précédentes que le flux diffusif de l'espèce " i " peut contenir des interactions avec les gradients d'autres espèces, mais aussi avec l'affinité chimique de l'ensemble des réactions. Les cinétiques chimiques sont quant à elles potentiellement couplées aux différents gradients de potentiels chimiques et à l'avancement des autres réactions. Notons que le couplage avec la mécanique apparaît indirectement dans les équations précédentes au travers des expressions développées des potentiels chimiques (voir figure 4.48).

Cette première approche des couplages thermique, diffusif, chimique et mécanique a fait ensuite l'objet de nombreux développements au sein de l'équipe dirigée par Jean-Claude Grandidier à l'Institut P'. Ce travail comprend l'étude des couplages existants dans la phase de cuisson des composites thermodurcissables utilisés en aéronautique [85], [86],

la modélisation des phénomènes de thermo-oxydation [87], [88] ou la modélisation des couplages existants dans une pile à combustible [89], [90], [91], l'ensemble de ces couplages pouvant conduire à des phénomènes d'endommagement et de dysfonctionnement prématurés (4.51).



Hydrogène oxydation : $2 \text{H}_2 \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- + \text{Chaleur}$

Oxygène reduction : $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Chaleur}$

FIGURE 4.51 – Fonctionnement d'une pile à combustible et endommagements observés par couplages chemo-thermo-diffuso-mécanique [92].

Dans le cas plus simple d'un polymère soumis à une pression de CO_2 sous forme gazeuse, l'équation de diffusion s'écrit pour une fraction massique initiale de gaz nulle :

$$\rho_0 \dot{Y}_g = \rho_0 D_g \text{Div} [\text{Grad} Y_g] - K_\mu \cdot \alpha_D \frac{(3\lambda + 2\mu)}{S_g \rho_0} \text{Div} [\text{Grad}(\text{tr} \epsilon_e)] + \frac{[C_{T\mu} - C_{TY} K_\mu]}{S_g} \text{Div} [T], \quad (4.68)$$

où $K_\mu = D_g \cdot S_g$ représente la perméabilité du polymère au CO_2 , D_g le coefficient de diffusion, S_g le paramètre de solubilité, $C_{T\mu}$ un paramètre de couplage entre la diffusion et la température intervenant dans le flux diffusif (figure 4.49), α_D le paramètre d'expansion lié à la diffusion de gaz et C_{TY} un paramètre donnant la dépendance du potentiel chimique avec la température.

Notons que l'équation précédente est obtenue à partir de l'expression suivante du potentiel chimique, résultant d'un simple choix quadratique de l'énergie libre du système en fonction de ses variables d'état :

$$\mu_g = S_g (Y_g - Y_0) - \frac{1}{\rho_0} (3\lambda + 2\mu) \cdot \alpha_D \cdot \text{tr} \epsilon_e - C_{TY} (T - T_0). \quad (4.69)$$

De la même façon, une dérivation de l'énergie libre par rapport à la déformation donne l'expression suivante du tenseur des contraintes (pour un cas sans force volumique de masse) :

$$\text{Div} [\boldsymbol{\sigma}] = 0, \quad (4.70)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \lambda \cdot \text{tr} \epsilon_e \cdot \mathbf{I} + 2\mu \epsilon_e - (3\lambda + 2\mu) [\alpha_T (T - T_0) + \alpha_D (Y_g - Y_0)] \mathbf{I}, \quad (4.71)$$

où α_T correspond au paramètre de thermoélasticité classique.

Le modèle a été testé sur la base d'un problème de diffusion de CO_2 sur une gaine de PVDF confinée entre deux structures métalliques (figure 4.52). Il s'agit, ici, d'un cas simplifié où les couplages entre diffusion et température au travers de coefficients $C_{T\mu}$ et C_{TY} ont été mis à zéro.

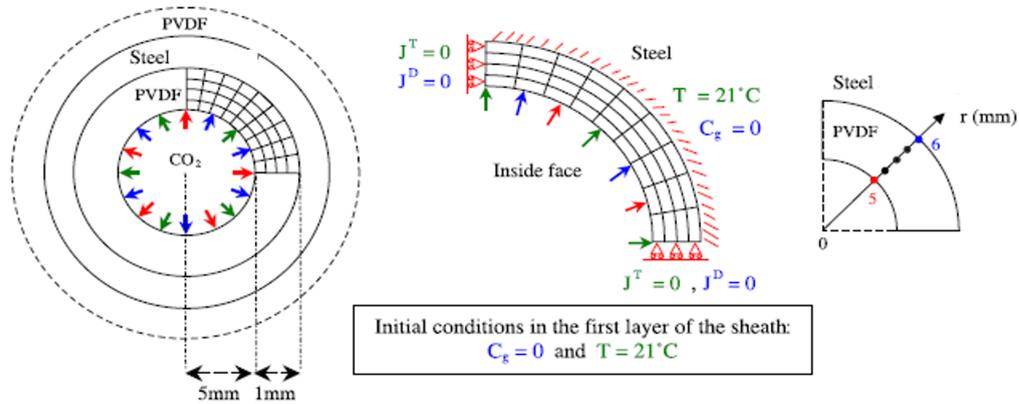


FIGURE 4.52 – Simulation de la diffusion de gaz dans une gaine de PVDF avec le modèle Thermo-diffuso-mécanique précédent [83].

Les simulations ont consisté à faire varier les paramètres de couplage α_T et α_D ainsi que la perméabilité K_μ qui ne peut pas être enlevée de l'équation de diffusion, même dans un cas simplifié. Notons que l'équation 4.68 telle qu'exprimée dans ce rapport a été un peu modifiée en définissant de façon plus exacte la perméabilité $K_\mu = D_g \cdot S_g$ en fonction du coefficient de diffusion et du paramètre de solubilité, lequel peut être identifié dans des essais de sorption. Ce paramètre correspond toutefois à une approximation linéaire de la loi de sorption sous sa forme d'Henry $C_g = S_g \cdot P$ (la fraction massique est ici remplacée par la concentration normalisée), laquelle n'est plus vérifiée à des pressions supérieures à une dizaine de bars pour du CO_2 . La linéarité est, a priori, conservée si l'on exprime cette loi non plus en fonction de la concentration, mais en fonction de la fugacité, donc du potentiel chimique. Ceci montre que la forme linéaire choisie ici pour le potentiel chimique n'est pas forcément réaliste. Ce point constitue aussi un débat, car on confond souvent le potentiel chimique de l'espèce existante à l'extérieur du matériau, sous sa forme "gazeuse", avec le potentiel chimique de l'espèce dissoute dans le matériau. Dans le cas des polymères, il est fort probable que l'approximation linéaire soit correcte, mais l'application des conditions aux limites pour la diffusion devrait se faire, en tout état de cause, en fugacité ou en potentiel chimique du CO_2 en tant que gaz soumis à une pression donnée à l'extérieur du matériau.

La figure (4.53) donne également le schéma de sollicitation au cours du temps utilisé dans les simulations.

Comme évoqué au-dessus, le paramètre K_μ devrait être fixé à une valeur unique en vertu de sa définition. Nous avons cependant ici fait l'exercice de le faire varier pour mieux discerner son influence dans les résultats. Les simulations ont aussi consisté à évaluer les effets des autres paramètres de couplage "directs" comme α_T et α_D .

Nous pouvons observer, sur la figure 4.54, l'effet des paramètres de couplage sur le déplacement radial de la gaine. Lorsque le coefficient d'expansion diffusif α_D (courbes rouges)

Characteristics of a PVDF sample with CO₂ at 21 °C (except α^D which is measured at 130 °C)

ρ_o (kg/m ³)	λ (MPa)	μ (MPa)	C_T (J/kg.K)	λ_T (W/m.K)	α^T (K ⁻¹)	s_g (Pa ⁻¹)	D_o (m ² /s)	α^D (∅)
1745	2000	631	1045	0.26	10 ⁻⁵	5.539×10 ⁻⁹	9.8×10 ⁻¹²	2.2×10 ⁻¹³

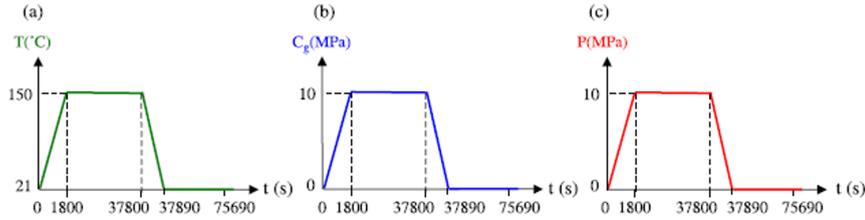


FIGURE 4.53 – Caractéristiques mécaniques du PVDF et coefficients de diffusion pour du CO₂, et sollicitations temporelles en pression, température et concentration de gaz [83].

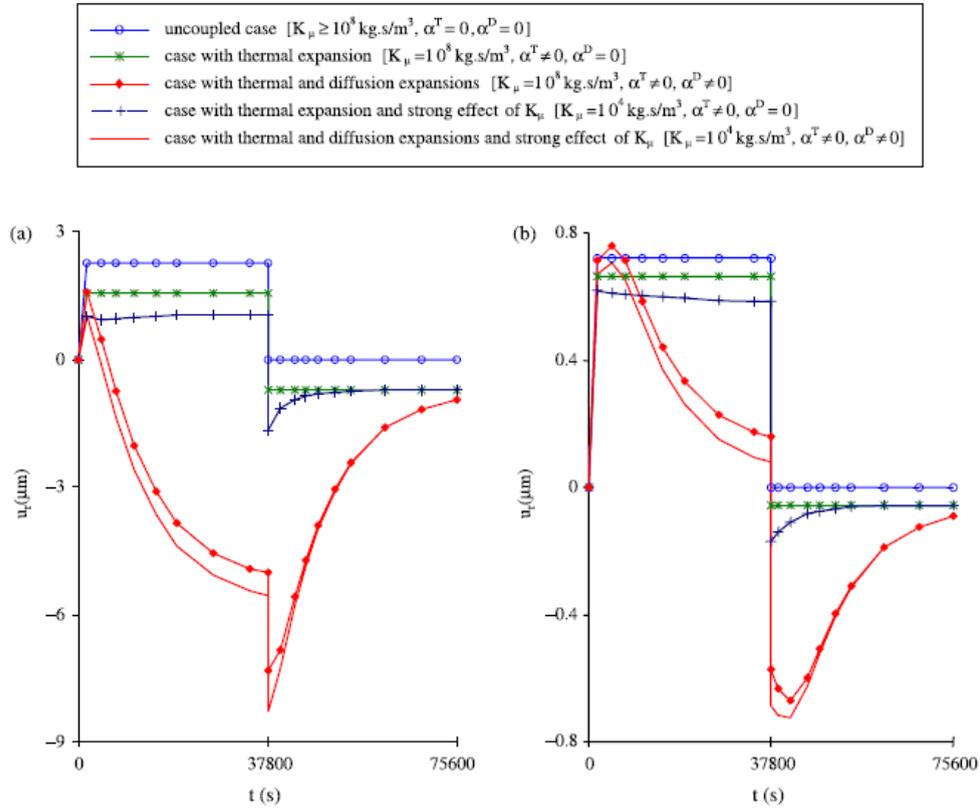


FIGURE 4.54 – Déplacement radial u_r en fonction du temps t avec/sans coefficients de dilatation pour différents K_μ en deux points du rayon de la gaine de PVDF : (a) $r=5,25$ mm ; (b) $r=5,75$ mm [83].

est pris en compte, les résultats obtenus sont substantiellement différents. Nous pouvons également voir que le paramètre de perméabilité K_μ a aussi un impact, mais modéré par rapport à α_D . Cela signifie, en fait, que la solubilité a un impact assez faible sur la cinétique de diffusion, même dans le cas couplé. Les couplages thermiques ont, quant à eux, un impact intermédiaire mais peuvent être éventuellement négligés dans un souci de simplification.

Approche multiphasique standard pour les couplages entre transfert de masse Darcéen, diffusion moléculaire et mécanique dans un milieu poreux

Introduction générale

Dans cette section, nous allons aborder la formulation thermodynamique des couplages diffusio-mécanique pour le cas de matériaux présentant une microstructure de type poreuse. Cela peut correspondre à des matériaux poreux usuels, pour lesquels la phase fluide est libre de se déplacer au sein de la matrice solide, ou pour des matériaux présentant une porosité ouverte saturée par une phase molle en comparaison du squelette rigide, comme c'est le cas pour nos polymères semi-cristallins.

Le travail précédent de Gaëlle Rambert a donc été poursuivi au sein de la thèse de Cédric Baudet avec cette idée directrice, à savoir, d'étendre l'approche initiale de Coussy à des phénomènes de couplage entre diffusion moléculaire et formulation multiphasique des matériaux. Cet aspect constitue souvent un point d'achoppement dans la communauté "matériaux". Nous avons eu de nombreux débats avec nos collègues du domaine, débats parfois alimentés par des questionnements de collègues industriels, pour lesquels la connaissance précise des propriétés de diffusion en situation réelle peut s'avérer cruciale. En effet, un des principaux points de confusion concerne, par exemple, la notion de force motrice pour la diffusion sous condition de pression extérieure. La loi de Fick fait intervenir simplement le gradient de concentration et on oublie trop souvent que la force thermodynamique appropriée est le gradient de potentiel chimique. La différence est de taille étant donné que le potentiel chimique peut contenir différents termes en plus de la concentration ou de la fraction massique. Au-delà de cet aspect, la notion de pression extérieure complique les choses. Elle est souvent prise comme force motrice principale par la communauté des milieux poreux, étant donné que les résultats expérimentaux montrent une dépendance à la pression, principalement pour le cas de la diffusion des gaz. On parle alors de transfert de masse "Darcéen". Nous avons eu, à ce sujet, des épisodes assez "épiques" où l'équipe IFPEN a dû défendre sa position basée sur une vision thermodynamique appropriée de la diffusion, à savoir le potentiel chimique ou la notion de fugacité associée. Rigoureusement, la notion de transfert de masse Darcéenne n'est valable que pour décrire les mouvements d'une ou plusieurs phases au sein d'un milieu poreux. Des résultats récents obtenus par Eric Lainé et Jean-Claude Grandidier concernant la saturation d'élastomère sous $CO - 2$ démontrent que l'approche de type Darcy n'est pas du tout opportune.

Considérons, dans le cadre d'un exercice théorique complet, un milieu solide à porosité ouverte soumis à des transferts de masse à la fois au niveau des phases et au niveau de processus de diffusion moléculaire. Nous avons, dans ce cas, comme le montre la figure (4.55) ci-dessous, un ensemble de transferts de masse à décrire et à expliciter.

Dans son travail fondateur, Olivier Coussy a utilisé la notion de dérivée matérielle afin de faire apparaître les termes spécifiques liés au mouvement d'une phase fluide au travers d'un milieu poreux. Cette notion de dérivée matérielle a le mérite de ne pas faire d'hypothèse supplémentaire sur la force thermodynamique associée au transfert de masse fluide. Nous donnons ci-dessous la définition de la dérivée matérielle de l'intégrale de volume d'une grandeur extensive $G(\vec{X}, t)$ quelconque, intervenant dans les lois de conservation (énergie,...), pour un matériau soumis à un flux de masse $\vec{W}_\alpha = \phi_\alpha \rho^\alpha (\vec{v}_\alpha - \vec{v}_s)$ d'une phase α , où $(\vec{v}_\alpha - \vec{v}_s)$ est la vitesse relative de la phase α par rapport au squelette rigide du matériau :

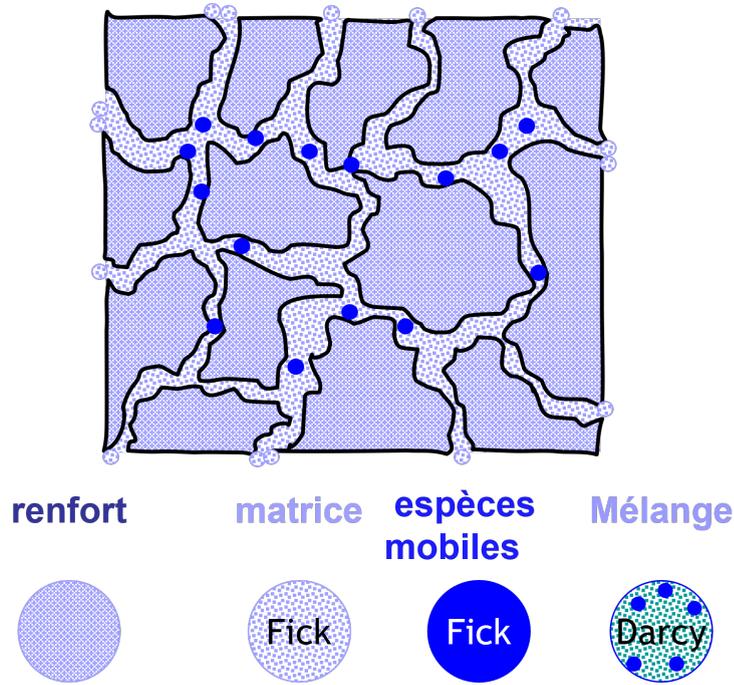


FIGURE 4.55 – Représentation générique d'un milieu poreux ouvert et transferts de masse associés.

$$\frac{D}{Dt} \int_{\Omega_0} G(\vec{X}, t) d\Omega_0 = \int_{\Omega_0} \frac{dG}{dt} d\Omega_0 + \int_{\Gamma_0} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha \cdot \vec{N} d\Gamma_0, \quad (4.72)$$

où \vec{N} est la normale à la surface du milieu solide, et où on introduit la décomposition suivante de la grandeur extensive $G(\vec{X}, t) = G_\alpha(\vec{X}, t) + G_s(\vec{X}, t)$.

Ce passage par la notion de dérivée matérielle permet de faire apparaître un terme supplémentaire lié au mouvement du fluide au sein du squelette. Ce qui conduit, après plusieurs développements, à faire apparaître l'enthalpie partielle h_α de la phase α dans l'expression du premier principe de conservation de la masse, et au final, à faire apparaître l'enthalpie libre partielle de la phase $\mu_\alpha = h_\alpha - TS_\alpha$ au sein de la dissipation intrinsèque [93]. Nous voyons que cette notion de dérivée matérielle conduit naturellement à définir l'enthalpie libre partielle de la phase α comme la force thermodynamique associée au transfert de masse. Même si nous ne parlons pas encore ici de diffusion moléculaire, nous pouvons considérer que l'enthalpie libre partielle de la phase α au sein du milieu poreux est comparable à la notion de potentiel chimique utilisé pour décrire un mélange d'espèces moléculaires. Notons que dans l'article précité, les expressions sont en fait écrites pour des espèces moléculaires constituant la phase fluide au sein du "milieu poreux". Mais le résultat est identique pour une simple phase mono-espèce. Nous allons par la suite revenir à cette problématique de diffusion moléculaire.

La figure ci-dessus donne les expressions obtenues, pour le premier et le second principe, dans le cas de la diffusion de gaz au sein d'une phase "fluide" constituée d'amorphe libre et de gaz pour un polymère semi-cristallins soumis à des déformations plastiques. La notion de diffusion de gaz doit être comprise ici comme de la diffusion moléculaire d'une espèce constituant une phase en état gazeux à l'extérieur du solide. Par soucis de simplicité,

$$\frac{dU}{dt} = \vec{W}_f \cdot \underline{T} \underline{f} + R - \text{Div}(\vec{Q}) + \underline{\underline{S}} : \frac{d\underline{\underline{E}}}{dt} - \text{Div}(h_m^g \vec{W}_g) - \text{Div}(h_m^a \vec{W}_a)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \underline{\underline{S}} : \frac{d\underline{\underline{E}}^p}{dt} + \vec{Q} \cdot \overrightarrow{\text{Grad}}\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_{i=a}^g \left\{ h_m^i \overrightarrow{\text{Grad}}\left(\frac{1}{T}\right) \cdot \vec{W}_i - \overrightarrow{\text{Grad}}\left(\frac{1}{T} \mu_m^i\right) \cdot \vec{W}_i \right\} + \sum_{i=a}^g \frac{1}{T} \mu_m^i \rho_o \frac{dY_{(p)}^i}{dt} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{T} A_j \frac{d\xi_j}{dt} \geq 0$$

FIGURE 4.56 – Expression du premier et du second principe pour décrire la diffusion moléculaire d'un système poreux saturé par une phase fluide en situation de mélange moléculaire. Application à la diffusion de gaz dans la phase amorphe d'un polymère semi-cristallin [93].

nous notons par la suite par un indice "g" les quantités, paramètres ou potentiels faisant intervenir cette diffusion moléculaire de "gaz" dans le milieu. Mais il ne faut pas confondre cette diffusion d'espèces avec un phénomène de perméation d'une phase gazeuse dans un milieu poreux.

L'équation de l'entropie peut ensuite se décliner de façon classique sous forme de lois complémentaires à partir de la dérivation de potentiels de dissipations, ici dépendants de la différence de gradients de potentiels chimiques entre la phase amorphe et le gaz de CO2.

Auparavant, un choix quadratique de l'énergie libre dans les lois d'état, donne pour les potentiels chimiques de la phase amorphe et du gaz dans le polymère :

$$\mu_a = \frac{1}{\rho_0} \left[M_a Y_a - M_a (B_a \epsilon_e^{vol} - \beta_a \epsilon_p^{vol}) \right] \quad (4.73)$$

$$\mu_g = \frac{1}{\rho_0} \left[M_g Y_g - M_g (B_g \epsilon_e^{vol} - \beta_g \epsilon_p^{vol}) \right]. \quad (4.74)$$

On obtient ainsi une expression classique du flux de gaz \vec{W}_g au sein du polymère biphasique à partir du choix précédent :

$$\vec{W}_g = \vec{J}_g = -K_\mu \overrightarrow{\text{Grad}}(\mu_a - \mu_g). \quad (4.75)$$

Soit en développant :

$$\vec{J}_g = -K_\mu \overrightarrow{\text{Grad}}(M_a Y_a - M_g Y_g) + K_\mu \overrightarrow{\text{Grad}} \left[M_a b_a - M_g b_g \right] \cdot \epsilon_e^{vol} + K_\mu \overrightarrow{\text{Grad}} \left[M_a b_a - M_g b_g \right] \cdot \epsilon_p^{vol} \quad (4.76)$$

Notons ici que \vec{W}_g s'identifie au flux Fickien \vec{J}_g de l'espèce "gazeuse" dissoute au sein de la phase amorphe car cette dernière phase ne développe pas de mouvement différentiel par rapport au squelette rigide cristallin. Néanmoins, cette formulation biphasique poreuse nous permet de conserver une expression de la pression développée dans l'amorphe au travers de son potentiel chimique : $p_a = \rho_0 \mu_a$. Étant donné que $Y_a = -Y_g$ l'équation (4.73) montre que cette pression va évoluer avec les déformations volumiques élastique et plastique, mais aussi avec la diminution de fraction massique de l'amorphe provoquée par l'augmentation de celle du gaz.

Dans l'équation (4.76), nous pouvons voir que des effets en gradient de déformations et opposés au premier terme de diffusion classique se développent. Ces effets sont ainsi

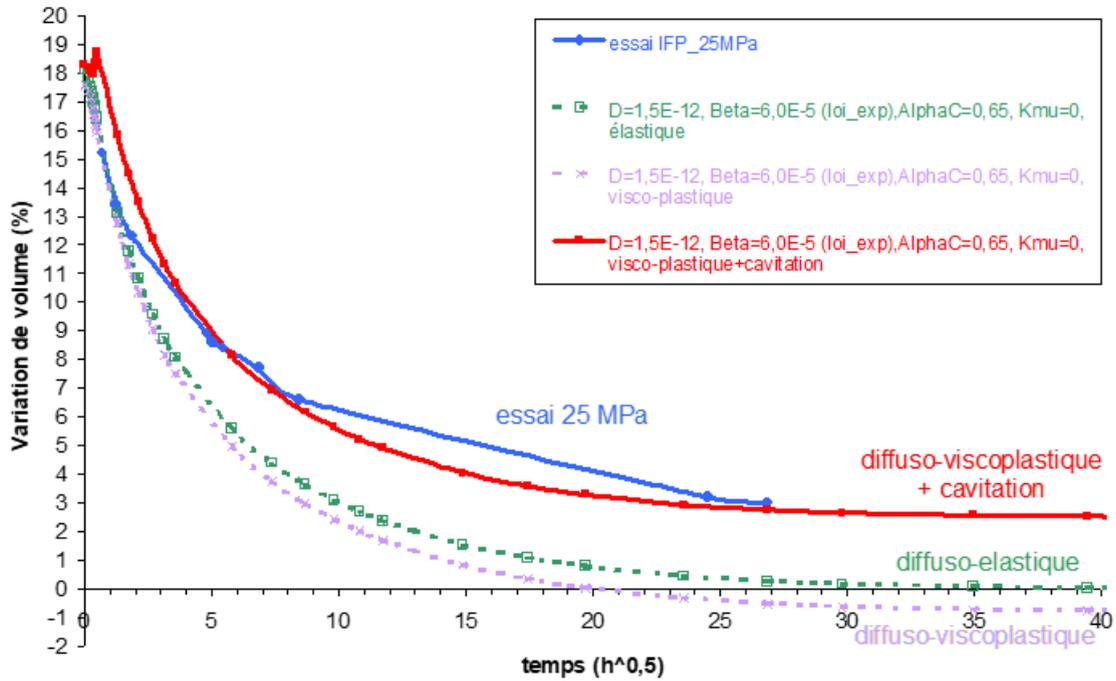


FIGURE 4.57 – Simulation de la courbe de désaturation après un essai de décompression de CO2 dans du PVDF [3].

capables d’expliquer les courbes de désaturation obtenues de façon expérimentale lors de la décompression de gaz.

La figure (4.57) montre également que la prise en compte de la cavitation dans le modèle biphasique viscoplastique présenté précédemment est également importante. En fait, conformément au phénomène observé lors des essais de décompression rapide, c’est cette cavitation qui est à l’origine de l’endommagement et qui se répercute dans les essais de mesure des quantités de gaz après la décompression.

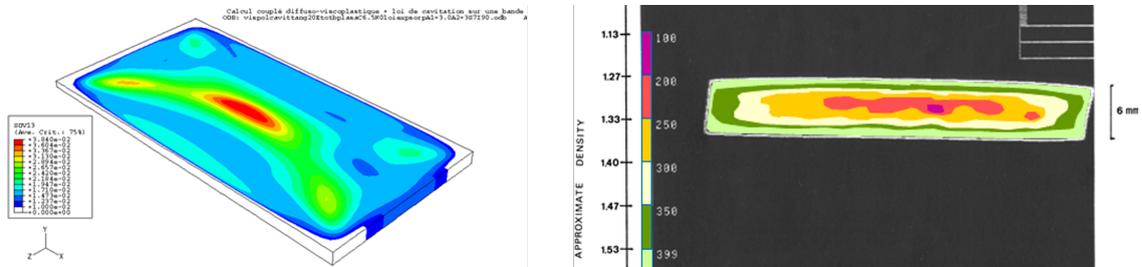


FIGURE 4.58 – Simulation de la cavitation après un essai de décompression de CO2 dans du PVDF [3] et caractérisation expérimentale par rayons X.

Enfin, la figure ci-dessous reporte l’évolution de la cavitation avec le temps de désorption après une décompression de 25 MPa.

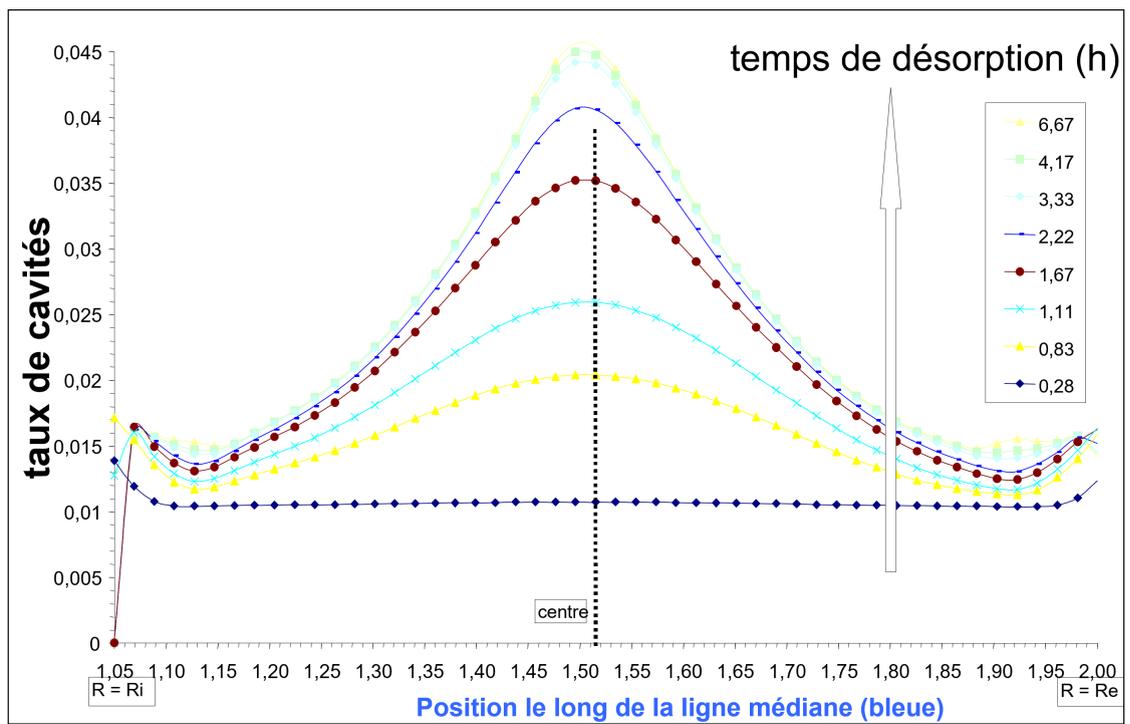


FIGURE 4.59 – Simulation de la cavitation après un essai de décompression de CO₂ dans du PVDF en fonction du temps de désaturation [3].

Troisième partie

**TRAVAUX EN COURS ET
PERSPECTIVES**

Chapitre 5

Vers une nouvelle approche thermodynamique pour les couplages en milieu poreux.

5.1 Utilisation du Principe des Vitesses Virtuelles étendu et potentiels non-linéaires

L'approche utilisée dans la thèse de Cédric Baudet généralise l'approche initiale de Coussy au cas de la diffusion d'espèces au sein d'une phase fluide, elle-même contenue dans un milieu poreux. Elle souffre cependant de certaines faiblesses théoriques et nécessite un détour par la notion de grandeur extensive et par l'utilisation des dérivées matérielles.

Il nous est apparu que les principales faiblesses sont liées :

- à l'expression du Principe des Vitesses Virtuelles ($\mathcal{P.P.V.}$) utilisée, en lien avec le premier principe de la thermodynamique,
- à l'assimilation trop rapide de l'enthalpie libre du fluide à une notion de pression de fluide (ce qui est exact pour le cas saturé).

En effet, en ce qui concerne la puissance extérieure, le choix sous-jacent qui est fait consiste à considérer simplement la pression extérieure de fluide (en dehors des forces volumiques de gravité et des termes classiques d'efforts mécaniques extérieurs) dans l'expression des puissances virtuelles extérieures :

$$\mathcal{P}_{ext} = \int_{\Omega} \vec{f} \cdot \vec{v}^* d\Omega + \int_{\Gamma} \vec{T}_{ext} \cdot \vec{v}^* d\Gamma + \int_{\Omega} \vec{f} \cdot \vec{W}_{\alpha}^* d\Omega - \int_{\Gamma} \frac{P_{ext}}{\rho^{\alpha}} \cdot \vec{W}_{\alpha}^* \cdot \vec{N} d\Gamma, \quad (5.1)$$

où \vec{f} et \vec{T}_{ext} sont respectivement la force de gravité volumique et la force mécanique extérieure appliquée au solide, \vec{v}^* est la vitesse virtuelle du milieu total, $\vec{W}_{\alpha}^* = \vec{W}_{\alpha}^*(\vec{v}_r^*) = \phi_{\alpha} \cdot \rho_{\alpha} \cdot \vec{v}_r^*$ est le vecteur de flux virtuel de la phase α dans le mouvement virtuel relatif de la phase α par rapport au squelette et décrit par la vitesse relative virtuelle $\vec{v}_r^* = \vec{v}_{\alpha}^* - \vec{v}_s^*$.

Le dernier terme de l'expression précédente traduit le travail fourni au système depuis l'extérieur par tout mouvement de fluide traversant la frontière du domaine. La force duale associée est ici la pression de fluide appliquée au bord.

La puissance des efforts intérieurs est par contre inchangée et ne comprend que les efforts internes dus à la déformation du solide :

$$\mathcal{P}_{int} = \int_{\Omega} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\epsilon}^* d\Omega \quad (5.2)$$

Or, si la notion de pression de fluide introduite dans la puissance extérieure est tout à fait valable à l'extérieur du domaine poreux, elle n'est plus aussi évidente pour l'intérieur du solide, du moins, d'un point de vue thermodynamique strict. Ce point est, à notre sens, la source de beaucoup de confusion, notamment entre les lois d'état et, par exemple, les lois de "sorption", lesquelles peuvent être obtenues en combinant ces mêmes lois d'état avec les conditions de bords à l'équilibre. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Ainsi, la notion de pression de fluide pour un milieu poreux, bien que pratique d'un point de vue conceptuel, n'a une légitimité qu'à l'extérieur du solide, pour le simple cas d'un milieu saturé par une phase pure. Auquel cas, le terme $\frac{P_{ext}}{\rho_{\alpha}}$ de l'expression (5.1) représente en fait l'enthalpie libre de ce même fluide. Et c'est, d'ailleurs bien, cette enthalpie libre qui apparaît dans les premiers travaux de Coussy et dans son écriture des lois de conservation.

On voit également, qu'aucun effort supplémentaire n'apparaît dans l'expression de la puissance intérieure, alors même que des mouvements de fluide sont présents à une échelle microscopique.

Ce manque de cohérence sur l'écriture des puissances virtuelles, bien que pouvant apparaître anodin, doit ensuite être rattrapé dans le processus de modélisation thermodynamique par l'ajout de lois supplémentaires qui ne sont pas directement déduites des potentiels introduits pour le milieu poreux. On est, par exemple, obligé d'introduire la loi d'état du fluide $\frac{\partial G_{\alpha}}{\partial P_{\alpha}} = \frac{1}{\rho_{\alpha}}$ pour fermer le problème dans l'expression développée du second principe (voir C. Baudet [3] page 123). Or, cette loi d'état n'est valable que pour un "vrai" fluide, c'est à dire un milieu en phase fluide situé à l'extérieur du milieu poreux. Bien entendu, il est possible d'utiliser cette notion de fluide à petite échelle dans le cadre d'un processus d'homogénéisation, mais rien ne dit qu'il s'agisse de la bonne variable thermodynamique à l'échelle macroscopique pour le matériau poreux. Ce petit écart conceptuel, même s'il est sans grande conséquence pour le cas saturé, est plus problématique dans le cas non saturé où des phases gaz et liquides coexistent. Le même défaut de modélisation nous entraîne à introduire, par exemple, des lois constitutives comme la loi de van Genuchten (pour la pression capillaire) ou la loi de Bishop [95] (pour les contraintes effectives), sans que celles-ci soient obtenues comme le résultat de la dérivation d'une loi d'état... On trouvera un exemple de cette difficulté dans le travail de thèse de Walid Saber-Cherif [17] réalisé en collaboration avec André Chrysochoos et Frédéric Dubois du LMGC de Montpellier. Ici, l'approche choisie était celle de S.M. Hassanizadeh et W.G. Gray [94], basée sur une écriture des principes de conservation pour chaque constituant du milieu poreux incluant la phase solide, les phases de fluides, mais aussi les interfaces entre chaque phase. Les auteurs introduisent des potentiels thermodynamiques pour chaque phase α , ainsi que pour les interfaces entre chaque phase. On touche, ici, à un point important pour la thermodynamique et la physique des milieux poreux, pour lesquels les interactions interfaciales sont du premier ordre dans le comportement mécanique. Si bien, qu'il est fort intéressant d'introduire ces notions directement dans l'approche thermodynamique. Or, il n'existe moralement pas de différences de fond entre les interactions physico-chimiques interfaciales d'un milieu poreux non saturé et celles d'un mélange moléculaire, pour lequel

la thermodynamique classique s'applique parfaitement. Ce dernier point mérite réflexion, étant donné que dans le cas d'un mélange moléculaire, les interactions à l'échelle macro sont décrites indirectement par les potentiels chimiques. Bien entendu, la recherche d'une identification plus physique de ces forces à petite échelle fait l'objet de nombreux travaux et de modèles fort judicieux et davantage basés sur cette physique moléculaire. Il n'en demeure pas moins que les principes généraux de la thermodynamique restent valables et conduisent à des modèles phénoménologiques tout aussi pertinents, pour peu que l'on connaisse un peu mieux les lois d'état.

A notre sens, l'approche précédente qui inclut la description directe des interactions interfaciales pour un milieu poreux, introduit un problème de fond qui tient au fait que des grandeurs interfaciales "internes" au milieu sont introduites, tout en étant traitées comme des variables d'état. Or, une variable d'état est normalement associée à une grandeur **directement mesurable**, comme le sont, par exemple, les déformations ou la quantité massique de fluide entrant ou sortant dans le milieu. On voit donc, que ces grandeurs interfaciales, bien que justifiées d'un point de vue physique à petite échelle, jouent plutôt le rôle de variables internes cachées.

L'inconvénient ici, est que cela aboutit à une équation spécifique d'évolution des interfaces qu'il est difficile de gérer dans la pratique. Par exemple, le travail de S.M. Hassanizadeh et W.G. Gray aboutit (entre autre) à l'équation suivante pour les interfaces :

$$\left[\sum_{\gamma \neq s} R_{\gamma}^{\alpha\beta} \cdot v^{\gamma s} + \sum_{\gamma \neq s} R_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} \cdot w^{\gamma\delta, s} \right] = \nabla(a^{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta}) - \Gamma^{\alpha\beta} a^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial A^{\alpha\beta}}{\partial S^w} \right) \cdot \nabla S^w, \quad (5.3)$$

où $v^{\gamma s}$ est la vitesse relative des phases fluides par rapport au solide, $w^{\gamma\delta, s}$ est la vitesse relatives des interfaces par rapport au solide, $R_{\gamma}^{\alpha\beta}$ sont des coefficients matériaux, $a^{\alpha\beta}$, la surface spécifique, $\gamma_{\alpha\beta}$ les tensions de surface, $\Gamma_{\alpha\beta}$ la densité surfacique aux interfaces, $A^{\alpha\beta}$ les énergies libres associées aux interfaces et S^w la saturation en phase liquide.

L'équation précédente contient un terme en vitesse relative des interfaces (microscopiques) entre les phases fluides et le solide, terme qui nécessiterait d'être associé à une notion de **"flux interfacial"** microscopique. Or, les flux n'ont un sens que s'ils peuvent être définis, comme toute variable d'état, à la surface du milieu ; ce qui semble relativement difficile dans ce cas. En fait, ces mouvements microscopiques peuvent être pris en compte de manière indirecte par le biais du Principe des Vitesses Virtuelles. C'est ce que nous proposons dans la suite de ce travail.

Par ailleurs, nous allons voir qu'il n'est pas nécessaire d'introduire de variables d'interface supplémentaires dans l'approche thermodynamique pour établir un pont entre la petite échelle et l'approche thermodynamique macroscopique ; même si les travaux d'homogénéisation comme celui de X. Chateau et L. Dormieux [96] montrent, par changement d'échelle, la nécessité d'ajouter un terme lié aux tensions de surface dans l'expression de la contrainte totale macroscopique, terme que l'on retrouve également dans les derniers travaux de Coussy :

$$\Sigma = (1 - \phi) \langle \sigma \rangle_s - f^l p^l \mathbf{1} - f^g p^g \mathbf{1} + \frac{1}{|\Omega|} \int_{\omega} \gamma(x) \mathbf{1}_{\omega} dS, \quad (5.4)$$

où f^l et f^g sont les saturations de liquide et de gaz, p^l et p^g les pressions respectives, et :

$$\frac{1}{|\Omega|} \int_{\omega} \gamma(x) \mathbf{1}_{\omega} dS = \Sigma_{int} \quad (5.5)$$

représente les effets de tension de surface à l'origine de la pression capillaire.

Le modèle que nous proposons ici est en grande partie issu du travail réalisé avec Cédric Baudet. L'approche a été modifiée de façon à donner plus de cohérence thermodynamique en utilisant une extension du $\mathcal{P.P.V}$.

Dans un premier temps, il est très utile de bien définir les variables cinématiques ainsi que les notions associées aux quantités de matière évoluant au sein du milieu.

On considère donc un système poreux Ω pouvant être traversé par N phases α , elles-mêmes constituées d'un ensemble de n espèces i . Nous allons considérer les mouvements de chaque phase par rapport au référentiel du squelette ou du "solide" constituant le milieu, mais aussi les mouvements de chaque espèces au sein des phases, ce qui constitue en soi les bases de la diffusion moléculaire. Bien entendu, comme chaque phase peut se déplacer de façon relative par rapport au squelette, une notion de vitesse relative des espèces par rapport au squelette peut aussi être considérée :

- \vec{v}_s : vitesse absolue du solide.
- \vec{v}_α : vitesse absolue de la phase α .
- \vec{v}_α^i : vitesse absolue du constituant i évoluant au sein de la phase α .
- $\vec{v}_{r\alpha}$: vitesse relative de la phase α par rapport au squelette = $\vec{v}_\alpha - \vec{v}_s$.
- $\vec{v}_{r\alpha}^i$: vitesse relative du constituant i de la phase α par rapport au squelette = $\vec{v}_\alpha^i - \vec{v}_s$.

La vitesse de la phase α est, par ailleurs, également définie comme étant la vitesse barycentrique en lien avec les constituants :

$$\vec{v}_\alpha = \sum_{\alpha} \frac{1}{\rho^\alpha} \left(\rho^{i/\alpha} \vec{v}_\alpha^i \right) \quad (5.6)$$

où ρ^α est la masse volumique vraie de la phase α :

$$\rho^\alpha = \frac{m^\alpha}{V_\alpha}, \quad (5.7)$$

avec V_α , volume réel occupé par la quantité m_α de fluide α . Notons, qu'il s'agit ici déjà, d'une notion de volume partiel du volume V total du milieu poreux solide. On peut voir aussi V_α comme le volume qu'occuperait le fluide α à l'extérieur du domaine solide, dans les mêmes conditions de température et de pression interne.

Par ailleurs, $\rho^{i/\alpha}$ est la "concentration massique" de l'espèce i au sein de la phase α , définie par :

$$\rho^{i/\alpha} = \frac{m^{i/\alpha}}{V_\alpha}, \quad (5.8)$$

On appelle encore $\rho^{i/\alpha}$ la "teneur", la "concentration pondérale" ou "massique" du soluté " i " présent dans le volume " α " du mélange moléculaire .

Contrairement à la masse volumique propre de chaque constituant du mélange, les concentrations massiques sont extensives :

$$\rho^\alpha = \sum_{i=1}^n \rho^{i/\alpha}. \quad (5.9)$$

Si l'on considère, maintenant, l'ensemble solide et la somme des constituants de chaque phase, la masse volumique totale du milieu s'écrit :

$$\rho = (1 - \phi)\rho_s + \sum_{\alpha=1}^N \phi_\alpha \left(\sum_{i=1}^n \rho^{i/\alpha} \right), \quad (5.10)$$

où ϕ est la porosité du milieu, ϕ_α la porosité partielle saturée par la phase " α " et ρ_s la masse volumique propre au squelette solide.

Cette expression permet d'introduire les notions de "masse volumique apparente" de chaque phase et constituants :

$$\tilde{\rho}_\alpha = \frac{m_\alpha}{V} = \frac{m_\alpha}{V_\alpha} \cdot \frac{V_\alpha}{V} = \phi_\alpha \rho^\alpha, \quad (5.11)$$

$$\tilde{\rho}_{\alpha,i} = \frac{m_{\alpha,i}}{V} = \frac{m_{\alpha,i}}{V_\alpha} \cdot \frac{V_\alpha}{V} = \phi_\alpha \rho^{i/\alpha}. \quad (5.12)$$

Les masses volumiques apparentes constituent, en soi, de bonnes variables thermodynamiques pour décrire les évolutions de quantité de matière au sein du milieu poreux. Afin d'alléger l'écriture des potentiels, on préfère cependant ici utiliser la notion de fraction massique, laquelle fait implicitement intervenir cette notion de masse volumique apparente :

$$Y_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_{fl}^0} = \frac{V \cdot \tilde{\rho}_\alpha}{V^0 \cdot \tilde{\rho}_{fl}^0} = \frac{J \cdot V^0 \cdot \phi_\alpha \cdot \rho^\alpha}{V^0 \cdot \phi^0 \cdot \rho_{fl}^0} = \frac{J \cdot \phi_\alpha \cdot \rho^\alpha}{\phi^0 \cdot \rho_{fl}^0}, \quad (5.13)$$

où m_{fl}^0 est la masse de fluide total correspondant à l'ensemble des phases présentes dans la configuration de référence du système. La fonction J correspond au déterminant de la fonction de transport géométrique de la configuration de référence vers la configuration réelle. V^0 est le volume total du milieu dans la configuration de référence et ϕ^0 la porosité initiale.

Y_α peut aussi s'exprimer sous la forme d'une fraction de masses volumiques apparentes :

$$Y_\alpha = J \cdot \frac{\tilde{\rho}_\alpha}{\tilde{\rho}_{fl}^0}. \quad (5.14)$$

Elle peut aussi s'exprimer en fonction de la saturation "lagrangienne" et d'une notion de densité D^α de la phase, pour laquelle le mélange fluide dans sa configuration initiale joue le rôle du fluide de référence :

$$Y_\alpha = J \cdot \frac{\phi_\alpha}{\phi^0} \cdot \frac{\rho^\alpha}{\rho_{fl}^0} = J \cdot S_\alpha \cdot D^\alpha. \quad (5.15)$$

Notons, pour finir, que la fraction massique pourrait aussi être définie à partir de la masse initiale totale du milieu poreux :

$$Y_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_0}. \quad (5.16)$$

C'est d'ailleurs le choix que nous avons fait dans le travail de Cédric Baudet pour décrire les effets de blistering dans les polymères semi-cristallins, pour lesquels la quantité de phase amorphe, jouant ici le rôle du fluide, n'est pas une grandeur directement accessible.

De la même façon, pour chaque constituant " i " appartenant à l'une des phases " α " du milieu, la fraction massique du constituant " i " dans le milieu poreux s'écrit :

$$Y_{\alpha,i} = \frac{m_{\alpha,i}}{m_{fl}^0} = J \cdot \frac{\tilde{\rho}_{\alpha,i}}{\tilde{\rho}_{fl}^0} = J \cdot \frac{\phi_\alpha}{\phi^0} \cdot \frac{\rho^{i/\alpha}}{\rho_{fl}^0} = J \cdot S_\alpha \cdot D^{i/\alpha}. \quad (5.17)$$

Après avoir défini les quantités massiques, il est nécessaire de bien définir les aspects cinétiques de transfert de matière au travers des flux.

En posant $\mathbf{J}_F = J \cdot \mathbf{F}^{-1}$, on peut définir les flux lagrangiens suivants pour les phases et les espèces constituantes :

Flux de la phase α relatif au squelette solide :

$$\vec{W}_\alpha = \mathbf{J}_F \cdot \phi_\alpha \cdot \rho^\alpha \cdot (\vec{v}_\alpha - \vec{v}_s). \quad (5.18)$$

Flux de l'espèce i dans la phase α relatif au squelette solide :

$$\vec{W}_{\alpha,i} = \mathbf{J}_F \cdot \phi_\alpha \cdot \rho^{i/\alpha} \cdot (\vec{v}_\alpha^i - \vec{v}_s). \quad (5.19)$$

Les définitions précédentes permettent d'introduire un flux Darcéen et un flux Fickien dans l'expression du flux total de l'espèce dans le milieu poreux :

$$\vec{W}_{\alpha,i} = \mathbf{J}_F \cdot \phi_\alpha \cdot \rho^{i/\alpha} \cdot (\vec{v}_\alpha^i - \vec{v}_\alpha) + \mathbf{J}_F \cdot \phi_\alpha \cdot \rho^{i/\alpha} \cdot \frac{\rho_\alpha}{\rho_\alpha} \cdot (\vec{v}_\alpha - \vec{v}_s) \quad (5.20)$$

Soit,

$$\vec{W}_{\alpha,i} = \phi_\alpha \vec{J}_{i/\alpha} + d^{i/\alpha} \cdot \vec{W}_\alpha, \quad (5.21)$$

où $\vec{J}_{i/\alpha}$ est le flux Fickien de l'espèce i dans la phase α , et $d^{i/\alpha} = \frac{\rho_{i/\alpha}}{\rho_\alpha}$ et la densité de l'espèce i dans la phase α , relative à la masse volumique de la phase α dans la configuration actuelle.

On voit donc que le flux total est la somme du mouvement relatif de l'espèce dans la phase et du mouvement relatif de cette même phase par rapport au squelette.

Ces flux interviennent ensuite directement dans les lois de conservation de la masse :

Conservation de la masse pour la phase solide :

$$\rho_s^0 \dot{Y}_s = \rho_s^0 \cdot \frac{d \left(\mathbf{J}_F (1 - \phi) \frac{\rho_s}{\rho_s^0} \right)}{dt} = 0. \quad (5.22)$$

Conservation de la masse pour les phases fluides :

$$\rho_{fl}^0 \dot{Y}_\alpha + \text{Div}(\vec{W}_\alpha) = 0. \quad (5.23)$$

Conservation de la masse pour les espèces :

$$\rho_{fl}^0 \dot{Y}_{\alpha,i} + \text{Div}(\vec{W}_{\alpha,i}) = -\dot{Y}_{i \rightarrow \beta}, \quad (5.24)$$

ou, compte tenu de 5.21 :

$$\rho_{fl}^0 \dot{Y}_{\alpha,i} + \phi_\alpha \text{Div}(\vec{J}_{i/\alpha}) + \text{Div}(d^{i/\alpha} \cdot \vec{W}_\alpha) = -\dot{Y}_{i \rightarrow \beta}. \quad (5.25)$$

Dans les expressions précédentes, $\dot{Y}_{i \rightarrow \beta}$ représente les échanges moléculaires de l'espèce i avec une autre phase β du mélange global de fluides.

Principe des Vitesses Virtuelles étendu

Nous proposons, ensuite, d'utiliser le $\mathcal{P.P.V.}$ sous une forme "généralisée" ou "étendue" par rapport à la formulation classique de la mécanique des solides.

Nous nous intéressons, dans un premier temps, à un ensemble de phases pures évoluant au sein du milieu poreux, avant d'étendre la formalisme obtenu au cas de phases multi-constituants.

Cette proposition s'inscrit dans la lignée des travaux de Paul Germain et de Michel Frémond, comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre sur le traitement de l'adhésion et des approches par zone cohésive.

En fait, la réalité physique des milieux poreux ouverts, traversés par un ou plusieurs fluides, se prête particulièrement bien à cette formulation. Il s'agit, bien sûr, d'un choix délibéré de modélisation, pour lequel le solide est vu comme le milieu de référence en tant qu'objet déformable. En ce sens, c'est le squelette solide qui définit la cinématique du milieu au travers de la vitesse \vec{v}_s . Mais il faut ajouter à cela une notion de quantité de matière qui traverse le système ouvert et qui peut être représentée par une notion de flux associée à une vitesse relative du fluide à l'extérieur du solide par rapport à ce même solide ($\vec{v}_{r\alpha}$). La nature même du milieu poreux implique donc la nécessité de considérer deux champs de vitesse virtuelle, \vec{v}_s^* et $\vec{v}_{r\alpha}^*$, associées à des travaux externes et internes d'origines différentes.

En ce qui concerne la déformation du milieu, nous avons le travail classique de déformation associé au champ de vitesse virtuelle du solide, avec la dualité du tenseur de contraintes. En plus de ce travail de déformation, nous proposons de considérer le travail fourni par le mouvement des fluides au sein du milieu, au travers d'une notion du flux virtuel :

$$\vec{W}_\alpha^* = \vec{W}_\alpha(\vec{v}_{r\alpha}^*) = \mathbf{J}_F \cdot \phi_\alpha \cdot \rho^\alpha \cdot (\vec{v}_\alpha^* - \vec{v}_s^*). \quad (5.26)$$

Nous considérons ensuite, dans le cadre d'une théorie du zéro et du premier gradient, que la puissance des efforts intérieurs est une forme linéaire du flux et de son gradient :

$$-\mathcal{P}^{int} = - \int_{\Omega'} p_{int}(x) d\Omega = \int_{\Omega'} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\vec{v}_s^*) d\Omega + \int_{\Omega'} r_\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{W}_\alpha^* d\Omega + \int_{\Omega'} \vec{R}_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha^* d\Omega \quad \Omega' \subset \Omega. \quad (5.27)$$

La puissance des efforts extérieurs s'écrit quant à elle :

$$\mathcal{P}^{ext} = \int_{\Omega'} \rho \vec{g} \cdot \vec{v}_s^* d\Omega + \int_{\Gamma'} \vec{T} \cdot \vec{v}_s^* d\Gamma + \int_{\Omega'} \rho_\alpha \vec{g} \cdot \vec{W}_\alpha^* d\Omega - \int_{\Gamma'} \overline{G}_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha^* \cdot \vec{n} d\Gamma \quad \Omega' \subset \Omega, \quad (5.28)$$

où \overline{G}_α est la valeur que prend l'**enthalpie libre partielle** G_α de la phase α , associée au flux de la phase α sur le bord Γ' du sous-domaine Ω' . Lorsque $\Omega' = \Omega$, $\overline{G}_\alpha = G_\alpha^{ext}$, c'est-à-dire l'enthalpie libre extérieure imposée par le fluide au système poreux. On voit donc, que du point de vue du "mélange" poreux, la phase α a un statut comparable à celui de l'enthalpie libre partielle d'une espèce i (c'est à dire son potentiel chimique) dans un mélange moléculaire.

L'équation (5.27) de la puissance intérieure peut se réécrire sous la forme :

$$-\mathcal{P}^{int} = \int_{\Omega'} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\vec{v}_s^*) d\Omega + \int_{\Omega'} \vec{\nabla} \cdot (r_\alpha \vec{W}_\alpha^*) - \vec{W}_\alpha^* \cdot \vec{\nabla} r_\alpha d\Omega + \int_{\Omega'} \vec{R}_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha^* d\Omega \quad \Omega' \subset \Omega. \quad (5.29)$$

En utilisant le théorème de la divergence et en réorganisant les termes :

$$-\mathcal{P}^{int} = \int_{\Omega'} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\vec{v}_s^*) d\Omega + \int_{\Omega'} (\vec{R}_\alpha - \vec{\nabla} r_\alpha) \cdot \vec{W}_\alpha^* d\Omega + \int_{\Gamma'} r_\alpha \vec{W}_\alpha^* \cdot \vec{n} d\Gamma \quad \Omega' \subset \Omega. \quad (5.30)$$

L'application du $\mathcal{P.P.V.}$ pour tout $x \in \Omega'$ donne alors :

$$\forall x \in \Omega', \quad \vec{R}_\alpha = \vec{\nabla} r_\alpha + \rho_\alpha \vec{g}, \quad (5.31)$$

$$\forall x \in \Gamma', \quad r_\alpha = -\overline{G}_\alpha. \quad (5.32)$$

Le $\mathcal{P.P.V.}$ étant valable pour tout $\Omega' \subset \Omega$, on obtient l'identification suivante pour les efforts internes associés aux flux des phases α :

$$\begin{cases} \vec{R}_\alpha = -\vec{\nabla} G_\alpha + \rho_\alpha \vec{g}, & \forall x \in \Omega, \\ r_\alpha = -G_\alpha, & \forall x \in \Omega. \end{cases} \quad (5.33)$$

En réitérant le raisonnement précédent pour les espèces, et en remplaçant l'enthalpie libre partielle G_α par $\mu_{\alpha,i}$, le potentiel chimique de l'espèce i dans la phase α du milieu poreux, on identifie les efforts internes chimiques suivants :

$$\begin{cases} \vec{R}_{\alpha,i} = -\vec{\nabla} \mu_{\alpha,i} + \rho_{i/\alpha} \vec{g}, & \forall x \in \Omega, \\ r_{\alpha,i} = -\mu_{\alpha,i}, & \forall x \in \Omega. \end{cases} \quad (5.34)$$

Finalement, les équations d'équilibre suivantes sont obtenues, en réinjectant (5.33) et (5.34) dans (5.30) et en appliquant à nouveau le $\mathcal{P.P.V.}$ pour $\Omega' = \Omega$:

Équilibre Mécanique :

$$\begin{cases} \text{Div } \boldsymbol{\sigma} = \rho \vec{g}, & \forall x \in \Omega, \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{n} = \vec{T}^{ext}, & \forall x \in \Gamma, \end{cases} \quad (5.35)$$

Équilibre des phases :

$$\bar{G}_\alpha = G_\alpha^{ext}, \quad \forall x \in \Gamma, \quad \alpha = 1, \dots, N. \quad (5.36)$$

Équilibre des espèces :

$$\bar{\mu}_{\alpha,i} = \mu_{\alpha,i}^{ext}, \quad \forall x \in \Gamma, \quad \alpha = 1, \dots, N \quad \text{et} \quad i = 1, \dots, n. \quad (5.37)$$

Notons, que la dernière expression permet d'obtenir les lois dites de "sorption" des espèces, à partir des lois d'état donnant une relation phénoménologique entre les potentiels et les variables d'état.

Lois d'état et lois complémentaires

En utilisant, maintenant, de façon classique, les deux principes de la thermodynamique et en postulant l'existence du potentiel d'énergie libre :

$$\psi = \psi (\boldsymbol{\epsilon}_e, T, Y_\alpha, Y_{i,\alpha}, \xi_j), \quad (5.38)$$

on obtient l'inégalité dissipative locale suivante où les forces de gravité sont négligées ici par souci de simplicité (voir Annexe pour une formulation détaillée) :

$$-\dot{\psi} - s\dot{T} + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - G_\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{W}_\alpha - \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha - \mu_{i,\alpha} \vec{\nabla} \cdot \vec{W}_{i,\alpha} - \vec{\nabla} \mu_{i,\alpha} \cdot \vec{W}_{i,\alpha} - \frac{1}{T} \vec{Q} \cdot \vec{\nabla} T \geq 0. \quad (5.39)$$

L'utilisation des lois de conservation de la masse (A.14) et (5.24) donnent alors :

$$\begin{aligned} -\dot{\psi} - s\dot{T} + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + \rho_{fl}^0 G_\alpha \dot{Y}_\alpha + \mu_{i,\alpha} \left(\rho_{fl}^0 \dot{Y}_{\alpha,i} + \dot{Y}_{i \rightarrow \beta} \right) \\ - \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha - \vec{\nabla} \mu_{i,\alpha} \cdot \vec{W}_{i,\alpha} - \frac{1}{T} \vec{Q} \cdot \vec{\nabla} T \geq 0. \end{aligned} \quad (5.40)$$

La relation (5.38) donne alors les **lois d'état** pour tout processus réversible :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\epsilon}_e}, & s = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \\ \rho_{fl}^0 G_\alpha = \frac{\partial \psi}{\partial Y_\alpha}, & \rho_{fl}^0 \mu_{i,\alpha} = \frac{\partial \psi}{\partial Y_{i,\alpha}} \end{cases} \quad (5.41)$$

En réinjectant ces lois dans (5.40), on obtient la dissipation intrinsèque suivante :

$$\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}_p - \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha - \vec{\nabla} \mu_{i,\alpha} \cdot \vec{W}_{i,\alpha} + \mu_{i,\alpha} \left(\dot{Y}_{i \rightarrow \beta} \right) - \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \cdot \dot{\xi}_j - \frac{1}{T} \vec{Q} \cdot \vec{\nabla} T \geq 0. \quad (5.42)$$

Pour tout processus isotherme et pour un matériau sollicité dans son domaine élastique, les **lois complémentaires** suivantes permettent alors de vérifier (A.6) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{Y}_{i \rightarrow \beta} = \frac{\partial \phi}{\partial \mu_{i, \alpha}}, \\ \vec{W}_\alpha = \frac{\partial \phi}{\partial (\vec{\nabla} G_\alpha)}, \\ \vec{W}_{i, \alpha} = \frac{\partial \phi}{\partial (\vec{\nabla} \mu_{i, \alpha})}, \end{array} \right. \quad (5.43)$$

où $\phi = \phi(\mu_{i, \alpha}, \vec{\nabla} \mu_{i, \alpha}, \vec{\nabla} G_\alpha)$ est un potentiel de dissipation positif et nul en zéro.

Choix des potentiels

La principale difficulté est alors de construire le potentiel d'énergie libre du système poreux. Nous proposons, ci-dessous, une approche heuristique basée sur des similitudes que l'on peut avoir avec la formulation des potentiels chimiques à partir de la physique statistique. Nous faisons référence, ici, au travail de Landau et Lifchitz [97], bien qu'il existe sûrement des travaux plus récents à ce sujet.

En fait, nous avons évoqué, plusieurs fois, que le potentiel d'énergie libre G_α de la phase α dans le milieu poreux possède la même signification thermodynamique que celui du potentiel chimique d'une espèce dans un soluté. Bien entendu, le potentiel de la phase au sein du milieu poreux traduit les interactions entre les différentes phases au travers des énergies interfaciales. On a donc, plutôt à faire à un milieu divisé constitué de micro-domaines constituant la phase à plus grande échelle. Nous allons, cependant, tenter de démontrer que cette différence physique peut être traitée de la même façon sur le plan thermodynamique, en écrivant le potentiel pour le cas général multi-constituants. En effet, il doit exister une certaine redondance de forme entre la loi d'état de la phase pure au sein du milieu, et celle du potentiel chimique de la solution associée à cette même phase. Par exemple, l'eau pour un corps pur et l'eau salée pour une saumure.

Nous considérons, donc ici, que la forme générale du potentiel d'enthalpie libre partielle de la phase α peut être déduit de celui du potentiel chimique d'une espèce i dans le milieu poreux. Nous considérons, aussi, que ce dernier potentiel chimique peut être déduit, du moins formellement, d'une forme générale obtenue pour les phases diluées en physique statistique. Il s'agit, ici, d'hypothèses assez fortes mais qui auront le mérite de donner des résultats encourageants pour poursuivre cette voie. Les résultats qui seront obtenus peuvent aussi, semble-t-il, être retrouvés à partir de considérations à l'échelle du VER en utilisant la relation de Gibbs-Duhem. Nous n'aborderons pas cet aspect dans le cadre de ce travail de synthèse/proposition. Cela mériterait des développements plus aboutis.

A partir d'arguments statistiques, basés sur l'approche théorique de Boltzmann, il est possible de dériver des expressions de potentiels chimiques d'espèces diluées au sein d'un soluté, en écrivant des petites perturbations par rapport à un état d'équilibre. Ainsi, en partant du potentiel d'enthalpie libre de la phase pure G_0 , on peut écrire :

$$G = G_0 + n\delta(P, T, N), \quad (5.44)$$

où $\delta(P, N, T)$ correspond à une petite variation du potentiel G provoquée par l'ajout d'une molécule de soluté dans la solution, n est le nombre de mols du soluté et N le nombre de mols du solvant.

L'expression précédente est en fait le premier terme d'un développement en série suivant les puissances de n . Après un certain nombre de considérations (voir [97], p 291), on arrive à l'expression suivante du potentiel chimique pour une espèce en solution et pour un développement à l'ordre 2 :

$$G = N\mu_0(P, T) + nT \ln \left[\frac{n}{eN} \kappa_1(P, T) \right] + \frac{n^2}{2N} \kappa_2(P, T), \quad (5.45)$$

On voit donc apparaître, dans l'expression précédente, un terme usuel en logarithme de la concentration et des termes complémentaires polynomiaux dont les coefficients sont dépendants de la pression et de la température.

Ce résultat pourrait être utilisé, à petite échelle, dans un processus d'homogénéisation mais nous proposons dans un premier temps de simplement nous inspirer de cette forme mathématique, en supposant que le changement d'échelle n'affecte la formulations générale qu'au travers des paramètres phénoménologiques (lesquels intègrent sûrement des aspects géométriques). Par ailleurs, cette expression doit être traduite avec les variables d'état introduites précédemment pour le milieu poreux. Pour ce faire, nous considérons que la concentration peut être remplacée par la fraction massique. Le terme en pression doit correspondre quant à lui à la force duale d'une variable d'état comparable au rôle que joue la pression dans le cas d'un fluide, à savoir le tenseur des contraintes. Cependant, nous préférons partir de l'énergie libre totale du système (plutôt que de son enthalpie libre), et nous utiliserons plus naturellement le tenseur de déformation associé.

Afin d'arriver à l'expression définitive, nous proposons d'utiliser la variable suivante :

$$Z_{i,\alpha}(Y_{i,\alpha}, \boldsymbol{\epsilon}_e) = Y_{i,\alpha}(1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e) = Y_{i,\alpha}f(\boldsymbol{\epsilon}_e), \quad (5.46)$$

où $(1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e)$ correspond à la perturbation apportée au mélange d'espèces et de phases par une déformation du milieu. Le paramètre b joue ici le rôle d'un coefficient de Biot, proportionnel aux compressibilités du squelette et du mélange de fluides.

A partir de l'équation (5.45), nous proposons alors l'expression suivante de l'énergie libre du milieu poreux :

$$\Psi = \boldsymbol{\epsilon}_e : \mathbf{K} : \boldsymbol{\epsilon}_e + R^{i,\alpha}(T)Z_{i,\alpha} \left[\ln \left(\gamma^{i,\alpha} Z_{i,\alpha} \right) - 1 \right] + \frac{1}{2} a_2^{i,\alpha}(T) Z_{i,\alpha}^2 + a_1^{i,\alpha}(T) Z_{i,\alpha} - Z_{i,\alpha} \rho_{fl}^0 \mu_\alpha^0, \quad (5.47)$$

où $\rho_{fl}^0 \mu_\alpha^0 = a_2^\alpha Y_\alpha^0 + a_1^\alpha Y_\alpha^0$ est l'enthalpie libre partielle de référence de la phase.

L'expression précédente est structurellement très proche de celle proposée par Landau et Lifchitz (voir équation 5.45), avec $\kappa_1(P, T) \equiv \gamma_1^{i,\alpha}(T)f(\boldsymbol{\epsilon}_e)$ et $\kappa_2(P, T) \equiv a_2^{i,\alpha}(T)f(\boldsymbol{\epsilon}_e)$.

La dérivation des lois d'état par rapport aux variables d'état donne alors une expression développée reliant les forces thermodynamiques aux variables d'état :

Pour la contrainte :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\epsilon}_e} = \frac{\partial \psi}{\partial (1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e)} \cdot \frac{\partial (1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e)}{\partial \boldsymbol{\epsilon}_e}. \quad (5.48)$$

Soit,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{K} : \boldsymbol{\epsilon}_e + bR^{i,\alpha}(T)Y_{i,\alpha} \ln \left(\gamma^{i,\alpha} Y_{i,\alpha} (1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e) \right) - ba_2^{i,\alpha}(T)(1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e)(Y_{i,\alpha})^2 \\ - ba_1^{i,\alpha}(T)Y_{i,\alpha} + b\rho_{fl}^0 \mu_\alpha^0 Y_{i,\alpha}. \end{aligned} \quad (5.49)$$

Pour les potentiels chimiques :

$$\rho_{fl}^0 \mu_{i,\alpha} = \frac{\partial \psi}{\partial Y_{i,\alpha}} \quad (5.50)$$

$$\begin{aligned} \rho_{fl}^0 \mu_{i,\alpha} = -R^{i,\alpha}(T) \ln \left(\gamma^{i,\alpha} Y_{i,\alpha} (1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e) \right) (1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e) \\ + a_2^{i,\alpha}(T)(1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e)^2 Y_{i,\alpha} + a_1^{i,\alpha}(1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e) - \rho_{fl}^0 \mu_\alpha^0 (1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e). \end{aligned} \quad (5.51)$$

En multipliant l'équation (5.51) par $b \frac{Y_{i,\alpha}}{(1-b\boldsymbol{\epsilon}_e)}$, on obtient finalement les relation mécano-chimiques suivantes pour le milieu poreux :

$$\boxed{\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{K} : \boldsymbol{\epsilon}_e - \frac{b}{f(\boldsymbol{\epsilon}_e)} \sum_\alpha \sum_i Y_{i,\alpha} \rho_{fl}^0 \mu_{i,\alpha}}, \quad (5.52)$$

$$\boxed{\rho_{fl}^0 \mu_{i,\alpha} = -R^{i,\alpha}(T) f(\boldsymbol{\epsilon}_e) \ln \left(\gamma^{i,\alpha} Y_{i,\alpha} f(\boldsymbol{\epsilon}_e) \right) + a_2^{i,\alpha}(T) f(\boldsymbol{\epsilon}_e)^2 Y_{i,\alpha} + a_1^{i,\alpha} f(\boldsymbol{\epsilon}_e) - \rho_{fl}^0 \mu_\alpha^0 f(\boldsymbol{\epsilon}_e)}. \quad (5.53)$$

avec,

$$\boxed{f(\boldsymbol{\epsilon}_e) = 1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e}. \quad (5.54)$$

Ce choix de l'énergie libre et du potentiel chimique associé devrait être comparé aux résultats obtenus par Marco Gigliotti et *al.* dans le cadre de la modélisation de la thermo-oxydation des composite [103]. Dans ce travail, une proposition est également donnée pour obtenir un potentiel chimique non-linéaire et comprenant des couplages avec la déformation sous une forme proche de ce qui est présentée ici. Notons toutefois que le choix proposé ne permet pas de retrouver la forme condensée du tenseur des contraintes obtenue dans l'équation (5.52).

Cas saturé

Examinons, maintenant, le cas d'une seule phase pure saturant le milieu ($\alpha = 1 = fl$). La condition de référence est choisie telle que :

$$Y_{fl}^0 = \frac{J \cdot \phi^0 \cdot \rho_{fl}^0}{\phi^0 \cdot \rho_{fl}^0} = 1. \quad (5.55)$$

Dans le cas d'une fluctuation de la masse de fluide par rapport à cette situation de référence, on a également :

$$Y_{fl} = \frac{J \cdot \phi^{fl} \cdot \rho_{fl}}{\phi^0 \cdot \rho_{fl}^0} \approx 1. \quad (5.56)$$

Ce qui implique pour la contrainte :

$$\boldsymbol{\sigma} \cong \mathbf{K} : \boldsymbol{\epsilon}_e - \frac{b}{f(\boldsymbol{\epsilon}_e)} \rho_{fl}^0 \mu_{fl} \quad (5.57)$$

On pose alors :

$$p_{fl} = \frac{\rho_{fl}^0 \mu_{fl}}{f(\boldsymbol{\epsilon}_e)} = a_2^{fl} Y_{fl} f(\boldsymbol{\epsilon}_e) + a_1^{fl} - \rho_{fl}^0 \mu_{fl}^0, \quad (5.58)$$

sachant que le terme en logarithme de l'expression (5.53) s'annule dans ce cas (ou est proche de 0), en vertu de (5.56).

Soit :

$$p_{fl} = a_2^{fl} Y_{fl} (1 - b \boldsymbol{\epsilon}_e) + a_1^{fl} - a_2^{fl} Y_{fl}^0 - a_1^{fl} Y_{fl}^0 + a_1^{fl}, \quad (5.59)$$

$$p_{fl} = a_2^{fl} (Y_{fl} - Y_{fl}^0) - b a_2^{fl} Y_{fl} \boldsymbol{\epsilon}_e - a_1^{fl} + a_1^{fl}, \quad (5.60)$$

En posant alors $a_2^{fl} = M^{fl}$, avec l'apport de masse : $m_{fl} = Y_{fl} - Y_{fl}^0$ et avec l'approximation (5.56), on obtient finalement :

$$\boxed{p_{fl} \cong M^{fl} m_{fl} - b M^{fl} \boldsymbol{\epsilon}_e} \quad (5.61)$$

et,

$$\boxed{\boldsymbol{\sigma} \cong \mathbf{K} : \boldsymbol{\epsilon}_e - b p_{fl}} \quad (5.62)$$

qui ne sont rien d'autre que les lois de Biot.

On voit également que le tenseur d'élasticité s'identifie directement au tenseur d'élasticité effectif :

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_{Total} - b^2 M^{fl} \mathbf{1}, \quad (5.63)$$

ce qui est en accord avec la façon dont a été écrit le $\mathcal{P.P.V.}$ pour les efforts de déformation, à savoir suivant la vitesse du solide qui est identique à celle du squelette.

Cas non saturé

Si on considère, maintenant, le cas de deux phases pures, l'une mouillante (appelée l et l'autre non-mouillante (appelée g), on obtient :

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{K} : \boldsymbol{\epsilon}_e - \frac{b}{f(\boldsymbol{\epsilon}_e)} \sum_{\alpha=l,g} Y_{\alpha} \rho_{fl}^0 \mu_{\alpha}, \quad (5.64)$$

En posant :

$$p_\alpha = \frac{\rho_{fl}^0 \mu_\alpha}{f(\epsilon_e)} = -R^\alpha(T) \ln(\gamma^\alpha Y_\alpha f(\epsilon_e)) + a_2^\alpha(T) f(\epsilon_e) Y_\alpha + a_1^\alpha - \rho_{fl}^0 \mu_\alpha^0, \quad (5.65)$$

Le tenseur des contraintes devient :

$$\sigma = \mathbf{K} : \epsilon_e - b \sum_{\alpha=l,g} Y_\alpha p_\alpha, \quad (5.66)$$

ce qui correspond à la loi de Bishop.

Par ailleurs, la pression capillaire est définie par :

$$p_c = p_l - p_g = \frac{\rho_{fl}^0}{f(\epsilon_e)} (\mu_l - \mu_g), \quad (5.67)$$

où :

$$\mu_\alpha = \frac{1}{\rho_{fl}^0} \left[-R^\alpha(T) f(\epsilon_e) \ln(\gamma^\alpha Y_\alpha f(\epsilon_e)) + a_2^\alpha(T) f(\epsilon_e)^2 Y_\alpha + a_1^\alpha f(\epsilon_e) - \rho_{fl}^0 f(\epsilon_e) \mu_\alpha^0 \right], \quad \alpha = l, g. \quad (5.68)$$

On voit donc que la notion de pression capillaire peut être entièrement définie par la différence de potentiels chimiques (ou d'enthalpies libres partielles) entre la phase liquide et la phase gaz. Ce résultat indique que les termes physico-chimiques interfaciaux (tensions de surface) sont pris en compte indirectement dans l'expression précédente, au travers de l'expression des potentiels chimiques obtenus. En revanche, l'expression des termes assimilés à des pressions (équation 5.65) ne correspond pas aux notions usuelles de pressions "hydrauliques" que l'on retrouve dans d'autres travaux de la littérature. Ces notions de pression contiennent intrinsèquement des effets dûs aux interactions physico-chimiques pour chacune des phases.

Afin de nous convaincre de cette relation, nous donnons, ci-dessous quelques résultats obtenus sur des systèmes différents.

La figure ci-dessous (5.1) compare les pressions capillaires et la courbe de l'indice des vides simulées et expérimentales sur la base d'un sol non saturé de type sable limoneux [98].

Les résultats ont été obtenus pour un module d'élasticité conforme à celui du matériau et pour un coefficient de Biot de 0,4, comme identifié dans [98]. Une observation attentive montre que la pression capillaire est un peu sous-estimée aux faibles saturations en eau, mais nous obtenons globalement un comportement couplé en pression capillaire et en déformation (indice des vides) très proche de la réalité.

Un autre résultat très intéressant est également obtenu pour une argile de type kaolin, laquelle présente, comme dans beaucoup de cas pour les argiles, un effet dit "d'effondrement" lors de l'imbibition du matériau. Après une première phase de gonflement naturel, on

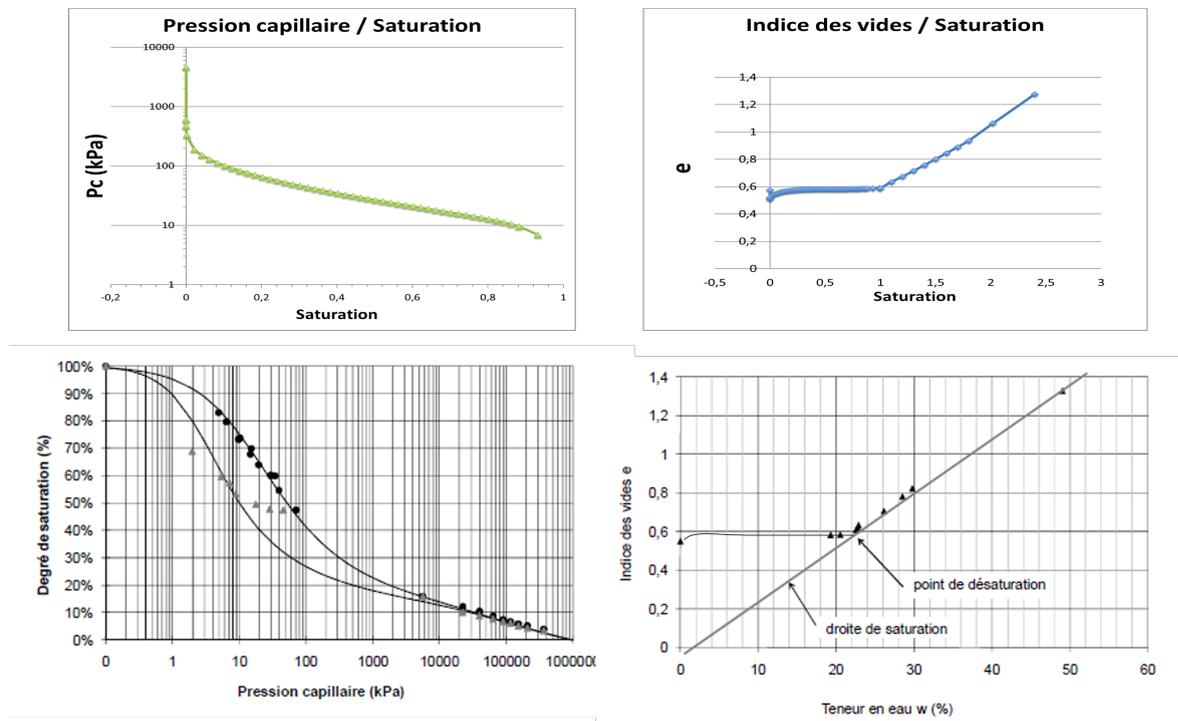


FIGURE 5.1 – Pression capillaire et indice des vides obtenus grâce au modèle (en haut) et données expérimentales (en bas, d’après [98]).

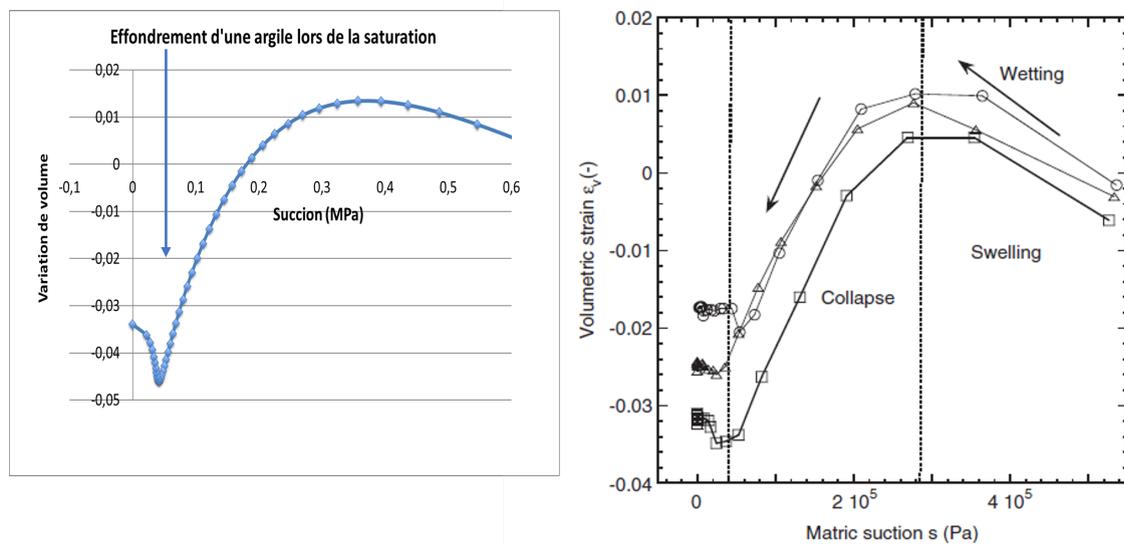


FIGURE 5.2 – A droite, phénomène d’effondrement du gonflement dans le kaolin, sous une contrainte nette moyenne de 40 kPa et une diminution de la succion est appliquée (d’après [99]). A gauche, résultats numériques obtenus à l’aide du modèle mécano-chimique.

assiste à un effet de collapse volumique. Ceci a fait l’objet de nombreux travaux dans la littérature sur la base d’arguments d’ordre plastique [99].

On voit sur la figure (5.2) que le modèle est capable de reproduire de façon surprenante cet effet d’effondrement. Ceci est sans doute lié à la bonne prise en compte des effets capillaires

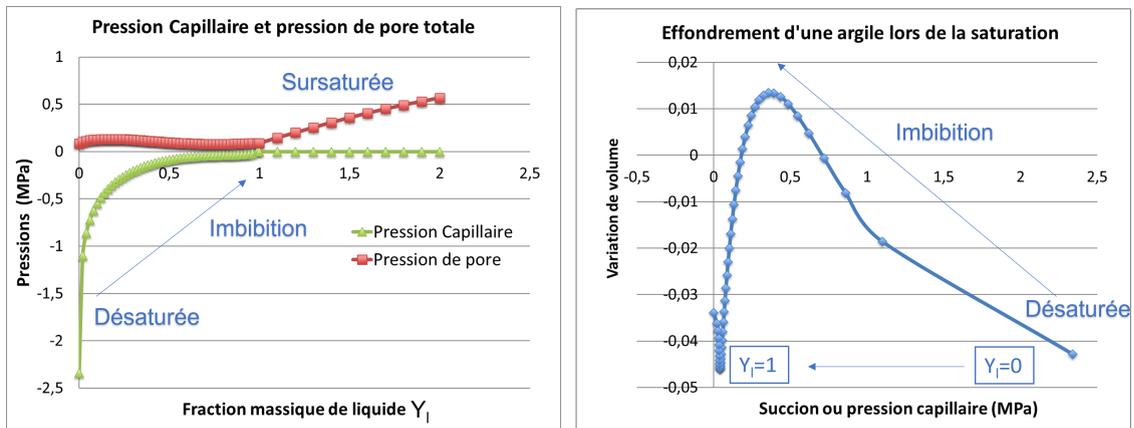


FIGURE 5.3 – A droite, pression de pore et pression capillaire obtenues par modélisation. A gauche, variation de volume et pression capillaire.

dans la contrainte totale et de la définition des notions de pressions liquides et gaz. En effet, ces dernières contiennent intrinsèquement les effets capillaires et les non-linéarités associées. Cela montre aussi que le couplage entre contrainte/déformation et potentiel chimique semble être une bonne base phénoménologique pour la représentation de ces effets.

La figure (5.3) détaille les résultats du modèle en termes de pression capillaire, de variation de volume sur toute la plage de saturation et de pression de pore définie comme :

$$P = \sum_{\alpha=l,g} Y_{\alpha} p_{\alpha} = \frac{\rho_{fl}^0}{f(\epsilon_e)} (Y_l \cdot \mu_l + Y_g \cdot \mu_g). \quad (5.69)$$

La figure (5.4) montre que cet effondrement pourrait être corrélé aux dépendances fortement non-linéaires obtenues entre les potentiels chimiques et la déformation volumique du milieu.

5.2 Cas d'applications immédiats à développer

Le précédent modèle peut être utilisé dans différents cas d'intérêt pour IFPEN, mais de façon immédiate dans les thématiques suivantes.

5.2.1 Le séchage des pâtes d'alumine

Le premier est celui du séchage des pâtes d'alumine lors de la fabrication des supports de catalyseur. En effet, le procédé de fabrication présente une étape cruciale de fissuration au moment du séchage des pâtes, lesquelles peuvent être comparées à des gels d'alumine en sursaturation d'eau. Cette fissuration peut être évitée par le contrôle de la vitesse et de la sévérité du séchage. Un optimum doit être trouvé afin de garder une bonne efficacité au niveau industriel. Les derniers travaux d'analyse au Synchrotron montrent que la désaturation du milieu se produit très rapidement à partir d'une phase critique de perte d'eau en sursaturation. Cette désaturation semble se produire dans tout le volume de l'échantillon, sans faire apparaître de gradients importants, lesquels pourraient être à l'origine de la fissuration.

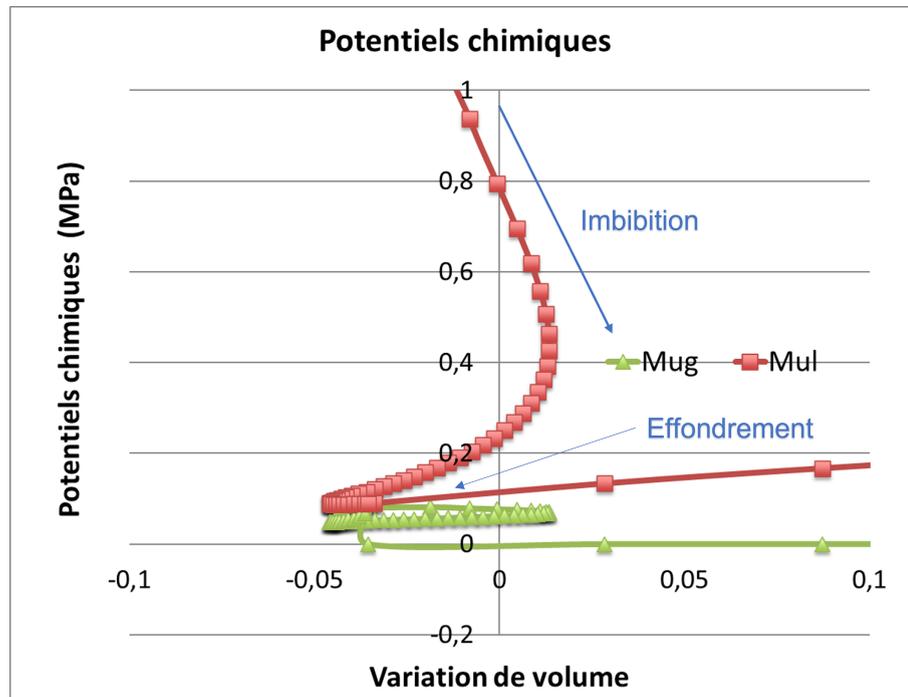


FIGURE 5.4 – Potentiels chimiques du gaz et du liquide en fonction de la variation de volume prédite par le modèle, pour une argile gonflante.

Les figures ci-dessous illustrent les variations de pression de pore, de contrainte effective et de porosité obtenues par le modèle lors d'une variation de fraction massique d'eau. Le milieu est en sursaturation lors de l'étape de fabrication du gel, puis se désature au moment où la fraction massique devient inférieure à un. Nous ne présentons ici que la loi d'équilibre que le modèle peut fournir et non les étapes intermédiaires donnant la cinétique de séchage. Nous pouvons, toutefois, constater que le modèle est susceptible de donner une pression de pore positive et une contrainte effective après la phase initiale de désaturation pour une fraction massique ici identifiée à 0,5. Ce résultat n'a jamais pu être obtenu avec les modèles usuels disponibles dans les codes de calcul utilisant les approches classiques de milieux non-saturés, comme celui présent dans ABAQUS ou celui de la version donnée dans ASTER.

La figure (5.6) montre la variation de porosité prédite par le modèle lors du séchage. Ce résultat est conforme aux mesures expérimentales obtenue sur certaines formulations d'alumine.

Ce passage vers des valeurs positives de la contrainte sur le solide ouvre la voie vers la prédiction de la fissuration. En ce sens, nous prévoyons de lancer une étude à la fois expérimentale et numérique sur le sujet. Au niveau de la modélisation, il serait utile d'intégrer le présent modèle au sein d'un code de calcul (ABAQUS, FREEFEM++) en proposant également un couplage avec une approche de type phase-field pour simuler la fissuration induite par le processus physique de séchage (voir chapitre suivant). Cette modélisation devrait être validée ou améliorée sur la base d'une meilleure observation et caractérisation des phénomènes à petite échelle.

Une thèse est en cours de formulation et de proposition par une collègue de la direction en 2022 (Xiaoyu Yang) pour aborder cette problématique de séchage. Bien qu'axée sur

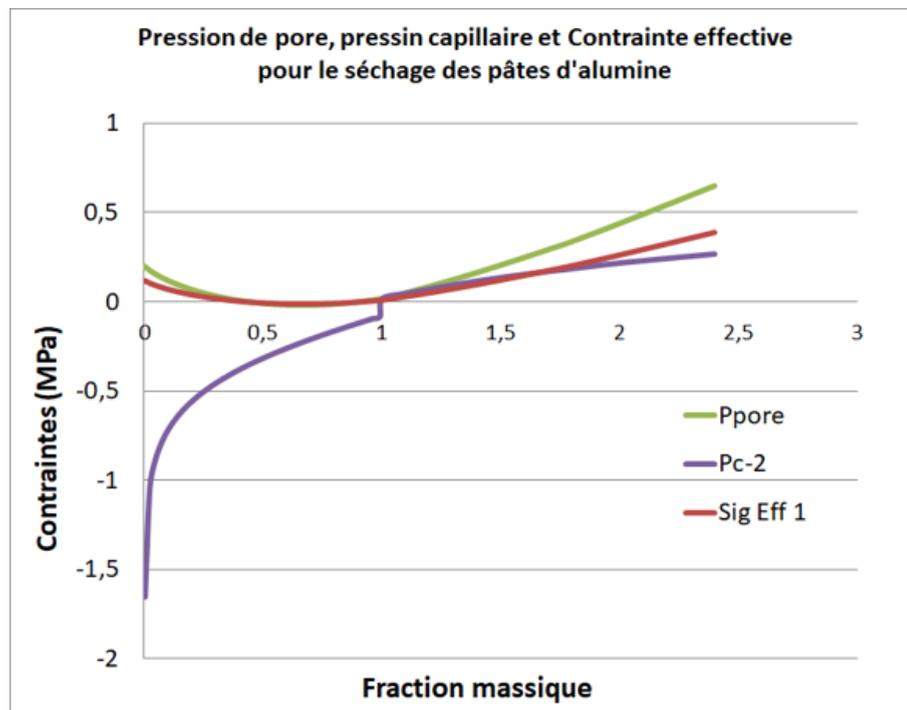


FIGURE 5.5 – Pression capillaire, pression de pore et contrainte effective prédite par le modèle lors d'une perte de masse d'eau pour une pâte d'alumine.

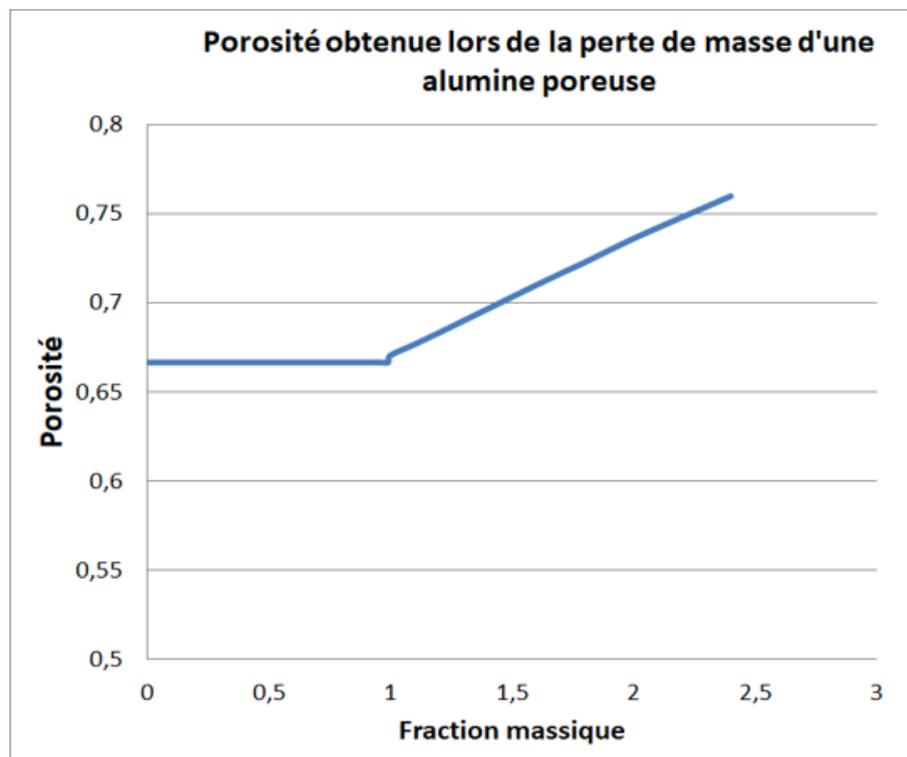


FIGURE 5.6 – Variation de porosité prédite par le modèle lors d'une perte de masse d'eau pour une pâte d'alumine.

la compréhension des mécanismes, elle pourra également faire l'objet d'une étude de modélisation au travers de la présente formulation des couplages en saturé et non-saturé.

5.2.2 La diffusion de gaz en milieu fortement confiné

Il s'agit, ici, d'évaluer les capacités de l'approche sur la base d'une problématique présente à IFPEN concernant la diffusion de molécules de gaz au sein de milieux nanoporeux en zéolite. En effet, lors d'un processus de catalyse, les molécules de gaz traversent d'abord la macro-porosité du support de catalyseur puis, dans une seconde étape, la nano-structure cristalline du milieu solide. Or, il se trouve que certains résultats de cinétique de diffusion n'arrivent pas à être expliqués ni modélisés sans prendre en compte, a priori, les effets de confinement et de couplage avec la déformation de la partie solide.

Dans une phase préparatoire, nous avons évalué ce que donne l'approche présentée au niveau des courbes de sorption. En effet, nous pensons que le point de départ consiste déjà à bien représenter les courbes d'équilibre thermodynamiques sur la base d'un modèle couplé. Sachant que, comme dans le cas du travail réalisé sur les polymères, des couplages avec la déformation peuvent apparaître ensuite au niveau de l'équation de diffusion donnant la cinétique de sorption. Bien entendu, il n'y a, pour l'instant, aucune certitude sur le fait que l'approche puisse donner directement la bonne cinétique, mais cela pourrait être une bonne base de départ pour étudier et modéliser ces phénomènes de diffusion en milieu confiné.

Nous donnons, ci-dessous, un exemple de résultat obtenu pour la sorption de compounds aromatiques dans une zéolite MFI Si/Al. La loi est obtenue à partir du modèle thermodynamique et en exploitant les équations d'équilibre en contrainte (5.35) et en potentiels chimiques (5.37) au bord du milieu.

A l'extérieur du domaine, nous avons :

$$\mu_i^{ext} = \frac{RT}{\bar{M}_i} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right). \quad (5.70)$$

En égalisant les potentiels chimiques à l'intérieur (selon l'équation 5.53) et à l'extérieur du domaine, avec $R^i = \frac{RT}{\bar{M}_i}$, avec \bar{M}_i la masse molaire du gaz, nous avons :

$$\frac{P}{P_0} = \gamma^i (1 - b\epsilon) \cdot Y_i \cdot \exp \left(-b\epsilon \ln \left[\gamma^i Y_i^n \right] \right) \cdot \exp \left(\frac{a_2 \bar{M}_i}{RT} Y_i (1 - b\epsilon)^2 \right) \cdot \exp \left(\frac{a_1 \bar{M}_i}{RT} (1 - b\epsilon) \right), \quad (5.71)$$

où P est la pression extérieure de gaz et P_0 une pression de référence.

Notons, que nous avons ajouté dans l'expression (5.53), un terme en puissance "n" dans l'expression du logarithme.

Nous pouvons constater sur la figure ci-dessous que le modèle est capable de reproduire, par l'intermédiaire du couplage avec la déformation, les effets de double seuils constatés expérimentalement sur ce type de système.

Nous souhaiterions pouvoir poursuivre ce travail sur la base de résultats expérimentaux disponibles actuellement à IFPEN en termes de cinétique et également en approfondissant

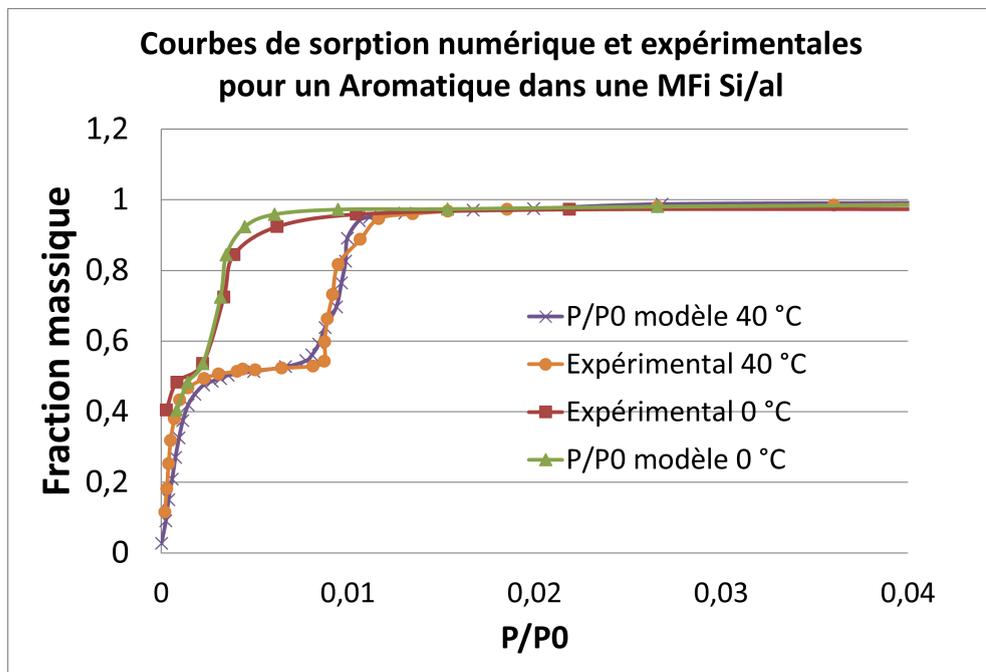


FIGURE 5.7 – Courbes de sorption expérimentales et numériques obtenues sur un système MFI Si :Al et un gaz aromatique.

les modèles couplés intégrant une diffusion de type Maxwell-Stefan [100] dans les milieux "microporeux". Pour ce faire, il faudra intégrer le présent modèle dans un code de calcul et étudier les effets du couplage avec la déformation sur les cinétiques de diffusion.

Chapitre 6

Perspectives de développement à plus long terme

6.1 Poursuivre la prise en compte des phénomènes d'endommagement et de rupture

Récemment, nous avons été à l'initiative d'une étude spécifique sur cette thématique, hébergée au sein d'un projet de recherche de base de la Direction Scientifique (projet FoReCast). Les études préliminaires ont donné des résultats encourageants que nous souhaitons poursuivre autour de plusieurs points (avec les équipes des départements de mécanique appliquée et de physico-chimie des matériaux).

6.1.1 Approfondir la modélisation de la rupture dans les polymères et composites

Nous envisageons de poursuivre la validation et le développement du concept biphasique présenté dans ce mémoire en se focalisant sur les problématiques d'endommagement et de rupture. En effet, bien que peu présenté ici, le modèle contient de façon intrinsèque une notion de cohésion susceptible d'introduire une transition ductile-fragile dépendante du chemin de chargement vu par la matériau. Nous sommes actuellement en cours de validation de ce critère pour les mousses syntactiques utilisées dans le domaine de l'isolation de pipes rigides-déroulés. Les simulations numériques effectuées, avec un variante du modèle biphasique, indiquent que le chargement provoqué par l'enroulement élastoplastique du pipe lors de la pose induit des chemins de chargement très proches d'une situation de traction triaxiale, dans certaines zones de transition géométrique entre deux tronçons de pipes.

Au-delà de cette notion de cohésion intrinsèque, le modèle contient également une prémisse de critère d'endommagement énergétique dans la phase amorphe, comme présenté dans les équations (4.42) et (4.43). Cette particularité a été étudiée dans la thèse de Sofiane Maiza sur la fragilisation du PA11, avec la mise en évidence d'une fragilisation induite par une diminution de l'énergie de cavitation dans l'amorphe et un durcissement de la phase cristalline conduisant à l'atteinte d'une contrainte de rupture au sein du squelette identique pour tous les cas de vieillissement. Ce travail est en cours de publication.

Nous souhaitons, à terme, associer ces différentes caractéristiques à une approche d'en-

dommagement par champs de phase, ce qui permettrait de passer d'un mode de rupture ductile à un mode fragile, où d'explorer la compétition entre rupture interfaciale et rupture volumique dans les composites.

Sur un plan thématique plus proche des préoccupations actuelles d'IFPEN, ces recherches pourront se focaliser sur l'utilisation de composites dans le domaine de l'éolien offshore (pales, éléments de connections,...). Une thèse est en cours de préparation par un collègue de l'équipe sur ce sujet (Camilo Castro-Lopez). Bien qu'il s'agisse ici de composites à fibres longues à matrice époxy, nous pensons pouvoir poursuivre ces travaux suivants plusieurs axes :

- Étendre le concept biphasique à la notion de renforts multiphasiques dans une matrice polymère, dans la suite des travaux de Patrick de Buhan et Bruno Sudret de l'Ecole des Ponts (voir par exemple [105]).
- Introduire un mécanisme d'endommagement à petite échelle sur la base de la dualité entre la cohésion volumique intrinsèque à la matrice et la cohésion interfaciale entre la fibre et la matrice, par l'intermédiaire d'une approche numérique par champs de phase pour le volume et une notion de zone cohésive pour l'adhésion interfaciale. Notons que cet aspect a fait l'objet dans le passé d'une étude assez bien citée dans la littérature [106].
- Aborder les problématiques de fatigue sur la base de cette description fine de l'endommagement et des différents mécanismes associés : décohésions, viscoélasticité ou viscoplasticité endommageable.
- Étudier le comportement de nouveaux matériaux composites recyclables.

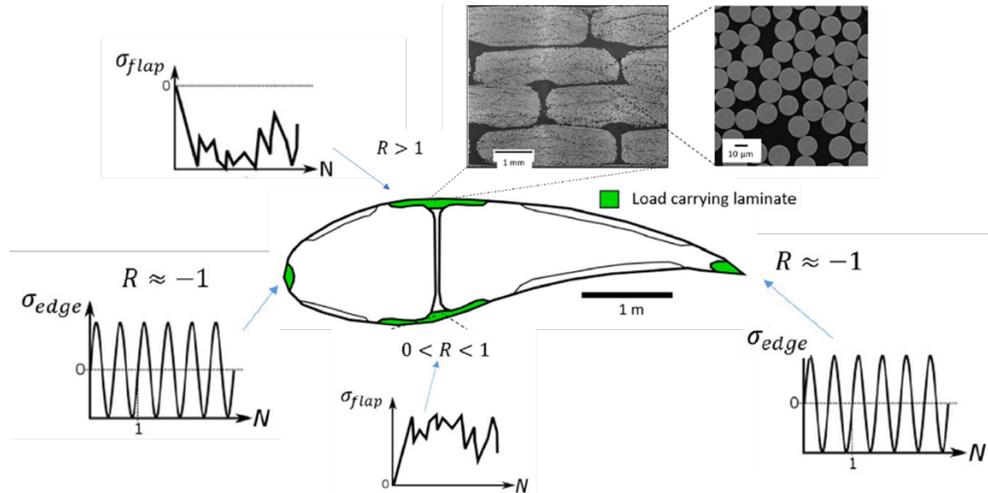


FIGURE 6.1 – Représentation du chargement en fatigue subi par les matériaux composites dans une pale éolienne [107].

6.1.2 Couplage entre diffusion-endommagement et fissuration

L'idée est ici d'exploiter l'approche thermodynamique générale présentée en la combinant à un modèle de type phase-field pour la fissuration volumique (et à des approches de type zone cohésive pour des problématiques spécifiques aux interfaces). En effet, nous pensons que ce type d'approche pour représenter l'endommagement et la fissuration permet de résoudre les couplages chémo-mécaniques de façon naturelle, étant donné que le problème peut s'écrire comme la résolution d'une équation de champ mécanique couplée à plusieurs équations de champ de type "diffusif" pour représenter les autres physiques, y compris le champ d'endommagement.

Nous souhaitons, par le biais de cette approche, apporter des contributions spécifiques dans les domaines suivants :

- La modélisation de la fissuration par séchage des pâtes d'alumine.
- La modélisation de la fissuration des ciments en présence de CO2 pour l'abandon des puits (suite de la thèse de Walid Saber-Cherif).
- La modélisation du vieillissement des matériaux de batterie par effet de "Li-plating" [101].
- la modélisation des couplages/endommagement des polymères dans les moteurs électriques.

Le travail pourra être réalisé soit, au travers de l'encadrement ou du co-encadrement de thèses - éventuellement en tant que directeur de thèse - soit, au travers d'encadrement de postdocs ou de travail direct au sein des projets. Pour les aspects impliquant un champ électrique, l'étude des couplages devra être étendue à cette physique spécifique en développant les potentiels électro-chimiques.

Notons plus spécifiquement qu'une proposition de thèse est en cours de préparation sur le sujet du Li-Plating par méthode de champs de phase. Une analyse préliminaire a été réalisée par Nadège Brusselle de l'équipe de mécanique des solides de la direction. Elle montre la coexistence de nombreux couplages, analogue dans l'esprit à ce que nous avons rencontré dans l'étude des phénomènes de blistering dans les polymères. Nous engagerons ce travail dans les deux années à venir, en essayant de tenir compte des acquis obtenus dans ces précédentes études.

6.2 Matériaux fonctionnels

Nous souhaitons aussi poursuivre le travail récemment commencé dans le cadre de la thèse de Godfred Agyekum sur le développement de matériaux poreux à architecture variable obtenue par optimisation topologique [108].

Ce travail a consisté à coupler trois physiques différentes, dans le cadre d'une approche poro-thermo-mécanique, basée sur des propriétés macroscopiques obtenues par changement d'échelle à partir d'un motif "architecturé" sous forme de structure en tétrakaïdécaèdre (6.5).

En ce qui concerne le problème continu, nous avons proposé un nouvel algorithme d'optimisation qui tire pleinement parti d'une classe de composites périodiquement perforés et soumis à un champs de pression de fluide à l'échelle macroscopique. L'approche utilise la loi de Biot-Darcy sous sa forme stationnaire et des éléments finis standards, dans le cadre du logiciel Freefem++, pour modéliser et fournir un traitement approprié des chargements en pression, couplé à des chargements mécaniques extérieurs :

$$\text{(Biot-Coussy) } \left\{ \begin{array}{ll} -\text{div}(\sigma) = -b\nabla p & \text{in } \Omega \\ \sigma \cdot n = f_s & \text{on } \Gamma_N^s, \\ u = 0 & \text{on } \Gamma_D^s, \\ \sigma \cdot n = 0 & \text{on } \Gamma^s = \partial\Omega \setminus (\Gamma_N^s \cup \Gamma_D^s), \\ \sigma = A^* e(u) & e(u) = \frac{1}{2}(\nabla u + \nabla^t u), \end{array} \right.$$

FIGURE 6.2 – Problème de Biot-Coussy pour le milieu poreux homogénéisé.

$$\text{(Biot-Darcy)} \begin{cases} -\text{div}(K^* \nabla p) = 0 & \text{in } \Omega, \\ p = p_{in} & \text{on } \Gamma_D^f, \\ \mathbf{q}_r \cdot \mathbf{n} = f_f & \text{on } \Gamma_N^f, \\ \mathbf{q}_r \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{on } \Gamma^f = \partial\Omega \setminus (\Gamma_D^f \cup \Gamma_N^f), \end{cases}$$

FIGURE 6.3 – Problème de Biot-Darcy pour le milieu poreux homogénéisé.

Où les grandeurs indicées en x^* correspondent aux propriétés homogénéisées à partir de la microstructure initiale. A ce jeu d'équations différentielles, nous avons également ajouté un modèle thermique diffuso-convectif à deux températures et deux équations, couplées par une loi de transfert aux interfaces entre le solide et le fluide.

$$\begin{cases} -\text{div}(k_f^* \nabla T_f) + h_{vol}^*(T_s - T_f) + (-c_p K_D^* \nabla p)_f \nabla T_f = 0 & \text{in } \Omega, \\ -\text{div}(k_s^* \nabla T_s) + h_{vol}^*(T_f - T_s) = 0 & \text{in } \Omega, \\ T = T_0 & \text{on } \Gamma_{T,D}, \\ -k_f^* \frac{\partial T_f}{\partial n} = -k_s^* \frac{\partial T_s}{\partial n} = h & \text{on } \Gamma_{T,N}, \end{cases}$$

FIGURE 6.4 – Loi de transfert thermique pour le milieu poreux homogénéisé.

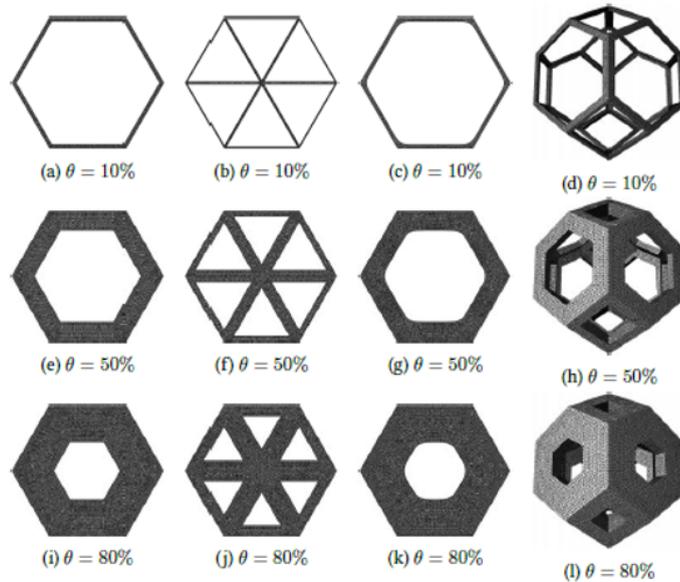


FIGURE 6.5 – Microstructures en forme de tétrakaïdécaèdre utilisée à l'échelle locale. Classique (première colonne), renforcée (deuxième colonne), nid d'abeille lisse (troisième colonne) et Kelvin Foam (quatrième colonne).

La convergence du problème couplé est obtenue de façon naturelle au cours des étapes itératives du processus d'optimisation de la densité de matière. La fonction coût utilisée est une combinaison entre une énergie de déformation et une énergie dite « thermo-hydraulique »

» qui vient s'opposer à l'objectif purement mécanique (d'où la recherche d'un optimum spatial) :

$$J^*(\theta) = \alpha \underbrace{\left(\int_{\Omega} A^* e(u) : e(u) \right)}_{\text{Elastic strain energy}} + (1 - \alpha) \underbrace{\left(\int_{\Omega} c_p K_D^* \nabla p \cdot \nabla T \, dx \right)}_{\text{Heat transfer energy}}$$

$$, s.t. \begin{cases} DP(p(\theta)) = \int_{\Gamma_D^t} p \, ds - \int_{\Gamma_N^t} p \, ds \leq DP_{static} \\ \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \theta \, dx = \Theta \end{cases}$$

FIGURE 6.6 – Loi de transfert thermique pour le milieu poreux homogénéisé.

Nous donnons ci-dessous un exemple d'optimisation de la densité obtenu sur la base d'un échangeur thermique en forme de L.

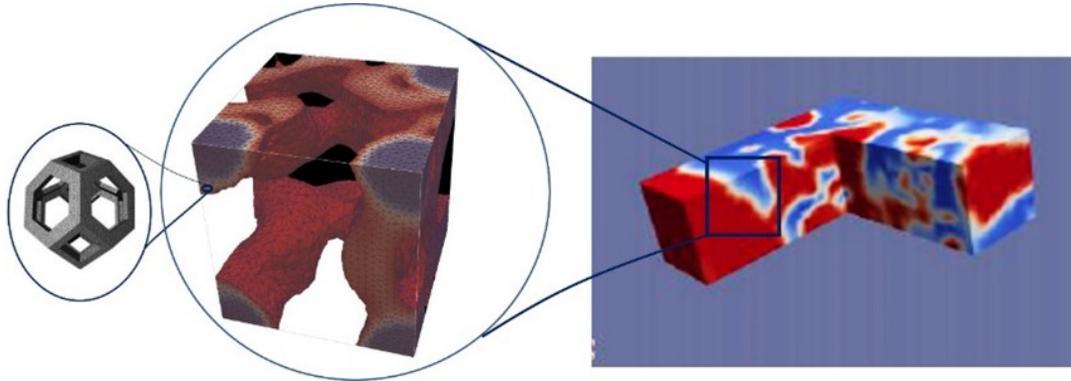


FIGURE 6.7 – Mésostructure poreuse pour échangeur thermique obtenue par optimisation topologique d'un problème thermo-poro-mécanique (le rouge correspond à des zones à très faible densité de matière).

Deux articles sur le sujet sont actuellement en préparation.

Malgré des résultats fort encourageants, des questions restent en suspens et devront être levées, comme le choix de la fonction objectif en situation couplée multiphysiques ou la modélisation thermique du milieu équivalent, choisie ici sous la forme de deux champs de température coexistants dans le fluide et le solide. Ce dernier point contredit les derniers résultats d'homogénéisation, lesquels convergent tous vers un champ de température unique. Là encore, nous pensons que la thermodynamique multiphasique des milieux poreux pourrait apporter des éclairages (ou des solutions) intéressants.

Par ailleurs, les approches d'optimisation topologique classiques en mécanique sont un peu limitées du point de vue de la rupture. En effet, bien que la minimisation de l'énergie élastique conduise à minimiser l'énergie de déformation, elle ne donne aucune certitude quant à l'amorçage de fissures potentielles. Dans le même ordre d'idée que précédemment, nous pensons pouvoir remédier à cette lacune en introduisant un champ de phase pour décrire l'endommagement dans le processus d'optimisation multiphysiques. L'enjeu sera alors d'établir les conditions de changement d'échelle entre une approche locale périodique ou quasi-périodique sur la microstructure, et la formulation macroscopique du champ de phase, lequel pourra dépendre par exemple d'un taux de porosité ou d'un taux de matière.

Enfin, nous sommes d'ores et déjà engagés dans l'ANR ORCHESTRA sous la forme d'un travail de thèse, pour étendre le travail commencé à la problématique des transferts thermiques radiatifs existants dans les échangeurs solaires à haute température. Ce travail prospectif, qui sera réalisé avec Benoit Rousseau et Yann Favennec du LTeN, Julien Rhétoré du GeM et l'IRCER de Limoges est en lien avec le PEPR de décarbonation de l'industrie dans lequel IFPEN est impliqué.

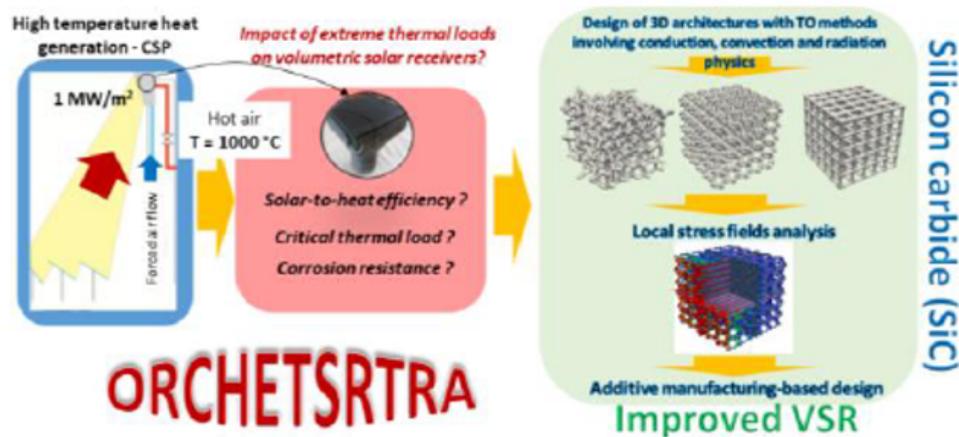


FIGURE 6.8 – Principe de l'ANR 2022-2026 ORCHESTRA, "Topology optimization of though SiC-based 3D architectures for efficient high temperature heat generation driven by radiative transfers".

Les méthodes qui seront développées dans ces travaux immédiats, pourront ensuite être utilisées pour la recherche de matériaux et de mésosstructures optimisés pour les batteries, en ajoutant le champs électrique et la diffusion ionique, ou les parties internes des moteurs électriques, en ajoutant la gestion d'un champ électromagnétique. Cet aspect sera abordé sous la forme d'un travail de thèse spécifique à ces phénomènes.

Annexes

Annexe A

Développement thermodynamique détaillé pour les transferts de masse en milieu poreux

Sous sa forme locale, le premier principe de la thermodynamique s'écrit de la façon suivante, en utilisant le Principe des Puissances Virtuelles, les expressions 5.27 et 5.33 des efforts intérieurs et leurs identifications en tant qu'enthalpie libre et gradient de l'enthalpie libre de la phase α :

$$\frac{dE}{dt} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\vec{v}_s^*) - G_\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{W}_\alpha - \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha + R - \text{div}(\vec{Q}) \quad (\text{A.1})$$

où, E est la densité d'énergie totale du système.

Le second principe s'écrit quant à lui :

$$\frac{dS}{dt} + \text{div}\left(\frac{1}{T}\vec{Q}\right) - \frac{R}{T} \geq 0 \quad (\text{A.2})$$

La relation $\Psi = E - ST$ donne ensuite :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dE}{dt} - \frac{1}{T} \frac{d\Psi}{dt} - \frac{1}{T} S \frac{dT}{dt} \quad (\text{A.3})$$

En recombinaut les trois relations précédentes, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\vec{v}_s^*) - \frac{1}{T} G_\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{W}_\alpha - \frac{1}{T} \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha + \frac{R}{T} - \frac{1}{T} \text{div}(\vec{Q}) \\ - \frac{1}{T} \frac{d\Psi}{dt} - \frac{1}{T} S \frac{dT}{dt} - \frac{R}{T} + \text{div}\left(\frac{1}{T}\vec{Q}\right) \geq 0 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

En utilisant l'expression : $-\frac{1}{T} \text{div}(\vec{Q}) = -\text{div}\left(\frac{1}{T}\vec{Q}\right) + \vec{Q} \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$,

on obtient alors l'inégalité de Clausius-Duhem à partir de A.4 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\vec{v}_s^*) - \frac{1}{T} G_\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{W}_\alpha - \frac{1}{T} \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha \\ - \frac{1}{T} \frac{d\Psi}{dt} - \frac{1}{T} S \frac{dT}{dt} + \vec{Q} \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \geq 0 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

L'équation (5.38) de l'énergie libre dans (A.5), ainsi que la loi de conservation de la masse (5.24) pour une phase α permettent de retrouver les lois d'état (5.41). Ce qui donne au final l'expression suivante de la dissipation (pour un cas élastoplastique avec variables internes et pour une phase α :

$$\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}_p - \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \cdot \dot{\xi}_j - \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha - \frac{1}{T} \vec{Q} \cdot \vec{\nabla} T \geq 0. \quad (\text{A.6})$$

L'expression précédente contient trois sources distinctes de dissipation :

$$\begin{aligned} \text{Disipation mécanique : } \Phi_1 &= \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}_p - \frac{\partial \psi}{\partial \xi_j} \cdot \dot{\xi}_j \geq 0 \\ \text{Disipation due à l'écoulement de phase : } \Phi_2 &= -\vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha \geq 0 \\ \text{Disipation thermique : } \Phi_3 &= -\frac{1}{T} \vec{Q} \cdot \vec{\nabla} T \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

lesquelles peuvent être séparément positives dans une approche découplée.

Laissant de côté ici les aspects mécaniques, la positivité des dissipations ϕ_2 et ϕ_3 est vérifiée si l'on postule l'existence d'un potentiel de dissipation convexe et nul en zéro pour chaque dissipation, soit :

$$-\vec{\nabla} G_\alpha = \frac{\partial \phi_2(\vec{W}_\alpha)}{\partial (\vec{W}_\alpha)}, \quad (\text{A.8})$$

$$-\frac{1}{T} \vec{Q} = \frac{\partial \phi_3(\vec{\nabla} T)}{\partial (\vec{\nabla} T)}. \quad (\text{A.9})$$

En choisissant des expressions quadratiques pour ϕ_2 et ϕ_3 :

$$\phi_2 = \frac{1}{2} \frac{\vec{W}_\alpha}{\rho_{fl}^0} \mathbf{k}_\alpha(\mathbf{Y}_\alpha)^{-1} \frac{\vec{W}_\alpha}{\rho_{fl}^0}, \quad (\text{A.10})$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2} \frac{\vec{\nabla} T}{T} \mathbf{k}_T(\mathbf{T}) \frac{\vec{\nabla} T}{T}, \quad (\text{A.11})$$

les lois de conduction hydraulique et thermiques sont obtenues :

$$-\vec{W}_\alpha = \rho_{fl}^0 k_\alpha(Y_\alpha) \vec{\nabla} G_\alpha, \quad (\text{A.12})$$

$$-\vec{Q} = k_T(T) \vec{\nabla} T, \quad (\text{A.13})$$

où k_α et k_T sont respectivement la perméabilité de la phase α et la conductivité thermique du milieu poreux.

A.1 Loi de conductivité hydraulique ou massique de la phase fluide α

La loi de conservation de la masse (5.24), combinée avec la loi complémentaire (A.12), permet de fermer le problème d'écoulement sous la forme :

$$\rho_{fl}^0 \dot{Y}_\alpha = \text{Div}(\rho_{fl}^0 k_\alpha(Y_\alpha) \vec{\nabla} G_\alpha). \quad (\text{A.14})$$

L'expression précédente constitue la forme la plus compacte pour décrire le transfert de masse d'une phase dans un milieu poreux. Mais, à partir de cette forme simple, l'équation (5.68) permet d'introduire un couplage avec la déformation du milieu, la température et une dépendance relativement complexe avec la fraction massique :

$$\begin{aligned} \dot{Y}_\alpha = \text{Div} \left[k_\alpha(Y_\alpha) \left(\vec{\nabla} (f(\epsilon_e) (-R^\alpha(T) \ln(\gamma^\alpha Y_\alpha f(\epsilon_e)) + a_1^\alpha - \rho_{fl}^0 \mu_\alpha^0)) \right) \right] \\ + \text{Div} \left[k_\alpha(Y_\alpha) \vec{\nabla} (a_2^\alpha(T) f(\epsilon_e)^2 Y_\alpha) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

A.2 Loi de conductivité thermique

L'équation de la chaleur s'obtient ensuite en combinant la forme locale du premier principe (A.1), une expression de l'énergie libre incluant le champs de température et les couplages associés, ainsi que la loi de conduction thermique (A.13) issue des lois complémentaires précédentes.

Le premier principe donne avec $E = \Psi + ST$ et la loi de conservation de la masse $\rho_{fl}^0 \dot{Y}_\alpha + \vec{\nabla} \vec{W}_\alpha = 0$:

$$\frac{1}{T} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{T} [\dot{\Psi} + S\dot{T} + \dot{S}] = \frac{1}{T} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\vec{v}_s^*) + \frac{1}{T} \rho_{fl}^0 G_\alpha \dot{Y}_\alpha - \frac{1}{T} \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha + \frac{R}{T} - \frac{1}{T} \text{div}(\vec{Q}) \quad (\text{A.16})$$

L'équation (A.16) s'écrit aussi :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \epsilon_e} : \dot{\epsilon}_e - \boldsymbol{\sigma} : \dot{\epsilon}_e \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial Y_\alpha} : \dot{Y}_\alpha - \rho_{fl}^0 G_\alpha \dot{Y}_\alpha \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} : \dot{T} + S\dot{T} \right) + \dot{S} = \\ - \frac{1}{T} \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha + \frac{R}{T} - \frac{1}{T} \text{div}(\vec{Q}) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Compte-tenu des lois d'état (5.41) :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \Psi}{\partial \epsilon_e} & , & S = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} \\ \rho_{fl}^0 G_\alpha = \frac{\partial \Psi}{\partial Y_\alpha} & , \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

nous obtenons finalement une première expression de la variation d'entropie :

$$\dot{S} = -\frac{1}{T} \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha + \frac{R}{T} - \frac{1}{T} \text{div}(\vec{Q}) \quad (\text{A.19})$$

Il est ensuite nécessaire de donner une expression de l'énergie libre A.24 en ajoutant des termes liés à la température (en simplifiant l'écriture à un système à n phases pures mono-constituant) :

$$\Psi = \Psi_1(\boldsymbol{\epsilon}_e) + \Psi_2(Y_\alpha, \boldsymbol{\epsilon}_e) + \Psi_3(T, Y_\alpha, \boldsymbol{\epsilon}_e), \quad (\text{A.20})$$

avec (pour mémoire) :

$$\Psi_1(\boldsymbol{\epsilon}_e) = \boldsymbol{\epsilon}_e : \mathbf{K} : \boldsymbol{\epsilon}_e, \quad (\text{A.21})$$

$$\Psi_2(Y_\alpha, \boldsymbol{\epsilon}_e) = \left[R^\alpha(T) Z_\alpha [\ln(\gamma^\alpha Z_\alpha) - 1] + \frac{1}{2} a_2^\alpha(T) Z_\alpha^2 + a_1^\alpha(T) Z_\alpha - Z_\alpha \rho_{fl}^0 \mu_\alpha^0 \right], \quad (\text{A.22})$$

où,

$$Z_\alpha(Y_\alpha, \boldsymbol{\epsilon}_e) = Y_\alpha(1 - b\boldsymbol{\epsilon}_e) = Y_\alpha f(\boldsymbol{\epsilon}_e). \quad (\text{A.23})$$

Et avec l'expression suivante de $\Psi_3(T, Y_\alpha, \boldsymbol{\epsilon}_e)$:

$$\Psi_3(T, Y_\alpha, \boldsymbol{\epsilon}_e) = -\frac{1}{2} c_T \cdot T^2 - T \mathbf{A}_{T, \boldsymbol{\epsilon}_e} : \boldsymbol{\epsilon}_e + A_{T, Y_\alpha} T \cdot Y_\alpha. \quad (\text{A.24})$$

En utilisant la loi d'état en entropie dans (A.18) avec l'expression précédente (A.24) et en dérivant par rapport au temps, on obtient une deuxième expression de la variation d'entropie :

$$\dot{S} = - \left(\widehat{\frac{\partial \Psi_3}{\partial T}} \right) = c_T \cdot \dot{T} + \mathbf{A}_{T, \boldsymbol{\epsilon}_e} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_e - A_{T, Y_\alpha} \cdot \dot{Y}_\alpha \quad (\text{A.25})$$

Les équations (A.19), (A.25) et la loi complémentaire en température (A.13) donnent alors l'équation de la chaleur suivante :

$$c_T \cdot \dot{T} = \frac{1}{T} \text{Div}(k_T(T) \vec{\nabla} T) - \mathbf{A}_{T, \boldsymbol{\epsilon}_e} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_e + A_{T, Y_\alpha} \cdot \dot{Y}_\alpha - \frac{1}{T} \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha + \frac{R}{T} \quad (\text{A.26})$$

En posant $k_T(T) = T \cdot \lambda$ où λ est la conductivité thermique et $c_T = \rho \cdot c_p$ où c_p est la capacité calorifique du milieu, l'équation précédente devient :

$$\rho \cdot c_p \cdot \dot{T} = \frac{1}{T} \lambda \cdot T \cdot \Delta T + \frac{1}{T} \lambda \cdot \vec{\nabla} T \cdot \vec{\nabla} T - \mathbf{A}_{T, \boldsymbol{\epsilon}_e} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_e + A_{T, Y_\alpha} \cdot \dot{Y}_\alpha - \frac{1}{T} \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha + \frac{R}{T}. \quad (\text{A.27})$$

En négligeant le terme du second ordre en $\vec{\nabla} T \cdot \vec{\nabla} T$, il reste :

$$\rho \cdot c_p \cdot \dot{T} = \lambda \cdot \Delta T - \mathbf{A}_{T, \boldsymbol{\epsilon}_e} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_e + A_{T, Y_\alpha} \cdot \dot{Y}_\alpha - \frac{1}{T} \vec{\nabla} G_\alpha \cdot \vec{W}_\alpha + \frac{R}{T}, \quad (\text{A.28})$$

Le terme de couplage $\mathbf{A}_{T, \boldsymbol{\epsilon}_e} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_e$ correspond à la variation de chaleur due à une déformation du milieu. Le tenseur d'ordre 2 $\mathbf{A}_{T, \boldsymbol{\epsilon}_e}$ est égal à $\mathbf{K} : \mathbf{a}$ où \mathbf{K} est le tenseur d'élasticité et \mathbf{a} est le tenseur de dilatation thermique.

Le terme de couplage $A_{T,Y_\alpha} \dot{Y}_\alpha$ traduit quant à lui un effet entropique lié à la réorganisation des particules de fluide au sein du milieu poreux. En effet, la perte ou l'apport de masse s'accompagne d'une réorganisation de la constitution microscopique ou voire moléculaire du milieu, laquelle peut se traduire par une variation de température.

Nous obtenons également un terme advectif proportionnel au flux de matière \vec{W}_α , donc à la vitesse du fluide traversant le milieu poreux. Nous pouvons voir que ce terme est lié thermodynamiquement au gradient de l'enthalpie libre du fluide G_α .

En utilisant la loi d'état de l'enthalpie libre du fluide dans l'équation (A.30), nous pouvons écrire :

$$\rho \cdot c_p \cdot \dot{T} = \lambda \cdot \Delta T - \mathbf{A}_{T,\epsilon_e} : \dot{\epsilon}_e + A_{T,Y_\alpha} \dot{Y}_\alpha - \frac{1}{T} \vec{\nabla} \left(\frac{\partial \Psi_2}{\partial Y_\alpha} + \frac{\partial \Psi_3}{\partial Y_\alpha} \right) \cdot \vec{W}_\alpha + \frac{R}{T}. \quad (\text{A.29})$$

Soit :

$$\rho \cdot c_p \cdot \dot{T} = \lambda \cdot \Delta T - \mathbf{A}_{T,\epsilon_e} : \dot{\epsilon}_e + A_{T,Y_\alpha} \dot{Y}_\alpha - \frac{1}{T} \vec{\nabla} \left(\frac{\partial \Psi_2}{\partial Y_\alpha} \right) \cdot \vec{W}_\alpha - \frac{1}{T} A_{T,Y_\alpha} \vec{\nabla} T \cdot \vec{W}_\alpha + \frac{R}{T}. \quad (\text{A.30})$$

Bibliographie

- [1] Castro-Lopez, C., "Modélisation du comportement diffuso-mécanique d'un polymère semi-cristallin sous pression d'eau". Thèse de l'Université de Poitiers (2015)
- [2] Rambert, G., "Modélisation des couplages thermo-diffuso-mécaniques dans les matériaux polymères. Application numérique la décompression explosive". Thèse de l'Université de Poitiers (2002)
- [3] Baudet, C., "La décompression explosive du PVDF en présence de CO₂. Modélisation des couplages et de l'initiation de l'endommagement". Thèse de l'Université de Poitiers (2006)
- [4] Jolimaitre, E., "Diffusion dans les solides microporeux", Habilitation à Diriger des Recherches, Université Claude Bernard Lyon I (2015)
- [5] Coussy, O. Mécanique des milieux poreux. Edition Technip (1991)
- [6] Maxwell, J.C., « On the dynamical theory of gases », The Scientific Papers of J. C. Maxwell, Volume 2, pp. 26–7 (1965)
- [7] J. Stefan, « Über das Gleichgewicht und Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gemischen », Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien, 2te Abteilung a, 63, 63-124 (1871)
- [8] Barenblatt, G.I., "The mathematical Theory of equilibrium of Cracks in Brittle Fracture", Adv. Appl. Mech., 7, 55-129 (1962)
- [9] Dugdale, D.S., "Yielding of steel sheets containing slits". Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 8 (2) : 100–104 (1960)
- [10] Needleman, A., "An anlysis of tensile decohesion along an interface", J. Mech. Phys. Solids, vol. 33, n°3, 289-324 (1990)
- [11] Tvergaard, V., "Effect of fiber debonding in a whisker-reinforced metal", Materials Science and Engineering, A125, 203-213 (1990)
- [12] Fremond, M., "Adhérence des solides", Journal de Mécanique Théorique et Appliquée, vol. 6, n° 3, 383-407 (1987)
- [13] Xu, X.P., Needleman, A., "Void nucleation by inclusions debonding in a crystal matrix", Model Simul Mater Sci Engng, 1 , pp. 111-132 (1993)
- [14] Rose, J.H., Ferrante, J., Smith, J.R., Universal binding energy curves for metals and bimetallic interface, Phys Rev Lett, 47, pp. 675-678 (1981)

- [15] van den Bosch, M.J., Schreurs, P.J.G., Geers, M.G.D., "An improved description of the exponential Xu and Needleman cohesive zone law for mixed-mode decohesion", *Engineering Fracture Mechanics*, 73, 1220–1234 (2006)
- [16] Musto, M., Alfano, G., "A novel rate-dependent cohesive-zone model combining damage and visco-elasticity", *Computers and Structures*, 118, 126–133 (2013)
- [17] Saber-Cherif, W., "Écoulements et rupture en milieu poreux déformable. Application au stockage géologique de CO₂", Thèse de l'Université de Paris 6 (2015)
- [18] Celia, M. A., Bachu, S., Nordbotten, J. M., Gasda, S. E. et Dahle, H. K., "Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage analytical models, numerical models, and data needs", *Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT)* (2004)
- [19] Cangemi L., "Frottement et adhérence : modèle, traitement numérique et application à l'interface fibre/matrice", Thèse de l'Université de la Méditerranée (1997)
- [20] Raous, M., Cangémi L., Cocou M., "A consistent model coupling adhesion, friction and unilateral contact". *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 177, pp 383–399 (1999)
- [21] Hemptinne J.-C. de, Ledanois J.-M., Mougine P., Barreau A., "Select thermodynamic models for process simulation : A practical guide using a three steps methodology", Editions Technip, Paris. ISBN : 9782710809494 (2012)
- [22] Monnerie, Y., "Fissuration des matériaux composites : rôle de l'interface fibre/matrice", Thèse de l'Université d'Aix-Marseille II (2000)
- [23] Monnerie, Y., "Micromécanique du combustible : homogénéisation, fissuration, milieux granulaires", Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Université Montpellier II, École doctorale Information Structures Systèmes, E.D. 166 (2010)
- [24] Lowes L., Moehle J.P., Sanjay Govindjee, "Concrete-steel bond model for use in finite element modeling of reinforced concrete structures", *Aci Structural Journal* 101(4) :501-511, July (2004)
- [25] Raous, M., Monerie, Y., "Unilateral contact, friction and adhesion : 3d cracks in composite materials". In : 3rd Contact Mechanics International Symposium. Lisbonne (2001)
- [26] Chaboche J.L., Girard R., Schaff A., "Numerical analysis of composite systems by using interphase/interface models", *Computational Mechanics* 20, 3-11 (1997)
- [27] H. Khoramishad, M. Hamzenejad, R.S. Ashofteh, "Numerical analysis of composite systems by using interphase/interface Characterizing cohesive zone model using a mixed-mode direct method", *Engineering Fracture Mechanics* 153, 175–189 (2016)
- [28] Raous, M., Karray, M'H., A., "Model coupling friction and adhesion for steel concrete interfaces, *International Journal of Computer Applications in Technology*, Inderscience, 34(1), pp.42-51, (2009)
- [29] Bazant, Z.P., Zhengzbi, L. and Thomas, M., "Identification of Stress-Slip law for bar or fiber pullout by size effect tests", *Journal of Engineering Mechanics*, May, pp.620-625 (1995)

- [30] Angst, U.M., Geiker, M.R., Michel, A. et al., "The steel–concrete interface", *Mater Struct* 50, 143 (2017)
- [31] Dubois C., "Caractérisation du comportement mécanique des interfaces cuvelage/ciment des puits d'injection dans le contexte du stockage géologique de CO_2 ", Travail de fin d'études présenté en vue de l'obtention du grade de Master ingénieur civil des mines et géologue, Polytech Mons (2010)
- [32] Cangémi Laurent, Guy Nicolas, Rossillon Frédérique, Yang Xiaoyu, Voronetska Kateryna. "PROJET REX-CO2, CONTRIBUTION IFPEN RAPPORT D'AVANCEMENT SEP. 2020 – SEP. 2021. Réutilisation des puits existants pour les opérations de stockage géologique de CO_2 ."
- [33] Haïthem Adouani, Bing Tie, Clotilde Berdin, Denis Aubry, "Modélisation numérique de la propagation instable et limitée de fissure due à la présence de zones locales fragiles", 8e Colloque national en calcul des structures, CSMA, May 2007, Giens, France. hal-01495832.
- [34] Toru Yagi, Yasuhito Imai, Tomoya Kawabata, "Investigation of Pop-in Formation Mechanism in Fracture Toughness Test of Welded Joint and Revision of Acceptance", *Mater Procedia Structural Integrity* 33 (2021) 1225–1234.
- [35] Magill, J.H., "Review Spherulites : A Personal Perspective." *J. Mater. Sci.*, 36, 3143-3164 (2001).
- [36] Tucker M.E. (1981) - Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell.
- [37] C G'Sell, J.M Hiver, A Dahoun, 'Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking, *International Journal of Solids and Structures*', Volume 39, Issues 13–14, 2002, Pages 3857-3872, ISSN 0020-7683, [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(02\)00184-1](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(02)00184-1).
- [38] F. Addiego, A. Dahoun, C. G'Sell and J.M. Hiver. "Volume Variation Process of High-Density Polyethylene During Tensile and Creep Tests". *Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 61 (2006), No. 6
- [39] Marchal, K. (1996) "Influence du chemin de chargement sur le comportement du polyamide 11 autour de la transition vitreuse". Thèse, université de Poitiers.
- [40] Peterlin, A., "Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene". *J. Mater. Sci.* 6, (1971) 490–508.
- [41] Quatravaux, T., Elkoun, S., G'Sell, C., Cangémi, L. and Meimon, Y. "On the Experimental Characterization of Volume Strain of Poly(Vinylidene Fluoride) in the Region of Homogeneous Plastic Deformation". *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 40 (22) - (2002) 0887-6266 - <https://doi.org/10.1002/polb.10318>
- [42] Elkoun, S., G'Sell, C., Cangemi, L., Meimon, Y., "Characterization of volume strain of poly(vinylidene fluoride) under creep test", *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 40 (16) - (2022) 0887-6266 - <https://doi.org/10.1002/polb.10232>
- [43] Cangemi, L., Elkoun, S., G'Sell, C., Meimon, Y. "Volume strain changes of plasticized poly(vinylidene fluoride) during tensile and creep tests". *Journal of Applied Polymer Science* 91 (3) - (2024) 0021-8995 - <https://doi.org/10.1002/app.13313>

- [44] Coussy, O., Thermodynamics of Saturated Porous Solids in Finite Deformation, Eur. J.; Mech. A/Solids, 8, (1989) 1-14.
- [45] Gaucher-Miri, V., Depecker, C. and Seguela, R. "Reversible strain-induced order in the amorphous phase of a low-density ethylene/butene copolymer." J. Polym. Sci. Pol. Phys., 35, (1997) 2155-2159.
- [46] Lucien Laiarinandrasana, Nathan Selles, Olga Klinkova, Thilo F. Morgeneyer, Henry Proudhon, Lukas Helfen. "Structural versus microstructural evolution of semi-crystalline polymers during necking under tension : Influence of the skin-core effects, the relative humidity and the strain rate." Polymer Testing, Volume 55, (2016), Pages 297-309, ISSN 0142-9418, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.09.012>.
- [47] Humbert S. "Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes." Thèse de l'INSA de Lyon, N° d'ordre 2009-ISAL-0101, (2009).
- [48] Masayoshi Kitagawa and Takeshi Yoneyama. "Plastic Dilatation due to Compression in Polymer Solids." Journal of Polymer Science : Part C : Polymer Letters, Vol. 26, (1988), 207-212
- [49] Cangémi L. and Meimon Y. "A Two-Phase Model for the Mechanical Behavior of Semicrystalline Polymers." Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 56 , No. 6, (2001), pp. 555-580.
- [50] Cangémi L. and Meimon Y. "Une approche méso-macro continue pour la modélisation du comportement des polymères semi-cristallins à usage structural". Mécanique et Industries 3 (2002) 557–570.
- [51] Brusselle-Dupend N. and Cangémi L. "A two-phase model for the mechanical behaviour of semicrystalline polymers. Part I : Large strains multiaxial validation on HDPE." Mechanics of Materials 40 (2008) 743–760.
- [52] Struik, L.C.E. "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials". Elsevier, Amsterdam, (1978).
- [53] Struik, L.C.E. "The Mechanical and Physical Ageing of Semicrystalline Polymers : 1." Polymer, 28, (1987) 1521-1533.
- [54] Wu, P., Siesler, H.W., Dal Maso, F. and Zanier, N. Rheo-optical Fourier-Transform NIR Spectroscopy of Polyamide 11. Analisis Magazine, 26, 4, (1998) 61-64.
- [55] Josef Chmelař, Richard Pokorný, Patrik Schneider, Klára Smolná, Petr Bělský, Juraj Kosek. "Free and constrained amorphous phases in polyethylene : Interpretation of 1H NMR and SAXS data over a broad range of crystallinity". Polymer, Volume 58, (2015), Pages 189-198, ISSN 0032-3861, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.036>.
- [56] Bourgeois B. "Modélisation multiphasique des ouvrages renforcés par inclusions. Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, (1999).
- [57] Abdesselam Dahoun. "Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple". Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, (1992).

- [58] Abdul-Hameed, H., Roguet, E., Brusselle-Dupend, N., Boulharts, H. et Cangémi, L. Explicit integration methods for constitutive equations of a mean-stress dependent elastoviscoplastic model : impact on structural finite element analyses. *Engineering with Computers* 37, 57–75 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00366-019-00809-x>
- [59] Hairer, E., Nørsett, S.P., Wanner, G., (2008). *Solving ordinary differential equations I : Nonstiff problems*, 2nd ed. Springer, Berlin, Heidelberg, New York etc., 528 pp.
- [60] Agam, S.A., Yahaya, Y.A., (2014). A highly efficient implicit Runge-Kutta method for first order ordinary differential equations. *Afr. J. Math. Comput. Sci. Res.* 7 (5), 55–60. [10.5897/AJMCSR2014.0551](https://doi.org/10.5897/AJMCSR2014.0551).
- [61] Elyashevich, G.K., Karpov, E.A., Kudasheva, O.V., Rosova, E.Yu., (1999). Structure and time-dependent mechanical behaviour of highly oriented polyethylene. *Mech. Time-Dependent Mater.* 3, 319–334.
- [62] Brusselle-Dupend N. and Cangémi L. "A two-phase model for the mechanical behaviour of semicrystalline polymers. Part II – Modelling of the time-dependent mechanical behaviour of an isotropic and a highly oriented HDPE grade." *Mechanics of Materials* 40 (2008) 743–760.
- [63] E. Krempl and F. Khan, "Rate (time)-dependent deformation behavior : an overview of some properties of metals and solid polymers". *International Journal of Plasticity*, 19 (2003), pp. 1069-1095
- [64] Perzyna, P. "The Constitutive Equations for Rate Sensitive Plastic Materials". *Quarterly of Applied Mathematics*, 20, (1963), 321-332.
- [65] H. Eyring , "Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates", *J. Chem. Phys.* 4, 283-291 (1936) <https://doi.org/10.1063/1.1749836>
- [66] J. Richeton, S. Ahzi, L. Daridon, Y. Rémond. "A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures". *Polymer*, Volume 46, Issue 16, (2005), Pages 6035-6043, ISSN 0032-3861, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.079>.
- [67] E. Arruda, M. Boyce. "Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining". *International Journal of Plasticity*, 9 (1993), pp. 697-720
- [68] Castagnet, S. "Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux". Thèse de l'Université de Poitiers, (1998).
- [69] Brusselle N. et Cangémi L. "Modélisation de l'endommagement par cavitation dans le g-Flex® avec le modèle VIScoPOL® à 20°C". Rapport interne IFPEN N°62712, (2013).
- [70] Castagnet, S. "Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux", (1998), 283 p. Thèse de doctorat dirigée par Gacougnolle, Jean-Louis Sciences des matériaux Poitiers 1998, 1998POIT2320.
- [71] Sylvie Castagnet, Yann Deburek. "Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer". *Materials Science and Engineering : A*, Volume 448, Issues 1–2, (2007). Pages 56-66, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.100>.

- [72] L. Laiarinandrasana, T. Morgeneuer, H. Proudhon, C. Re grain. "Damage of semicrystalline polyamide 6 assessed by 3D X-ray tomography : from microstructural evolution to constitutive modeling". *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 48 (2010), pp. 1516-1525.
- [73] L. Laiarinandrasana, T. Morgeneuer, H. Proudhon, F. N'Yguyen, E. Maire. "Effect of multiaxial stress state on morphology and spatial distribution of voids in deformed semicrystalline polymer assessed by x-ray tomography". *Macromolecules*, 45 (2012), pp. 4658-4668.
- [74] Cristian Ovalle, Peter Cloetens, Henry Proudhon, Thilo F Morgeneuer, Lucien Laiarinandrasana. "Nanocavitation mechanisms in deformed High Density PolyEthylene (HDPE) using synchrotron radiation NanoTomography". *Polymer*, Elsevier, 2021, 229, pp.123959. [ff10.1016/j.polymer.2021.123959](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123959). [ffhal-03288721f](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123959).
- [75] Brusselle N., Rosenberg E., (2010). "Analyse par microscanner de l'endommagement dans des éprouvettes axisymétriques entaillées en g-Flex®". Rapport IFPEN 61417.
- [76] N. Brusselle-Dupend, E. Rosenberg, J. Adrien. "Characterization of cavitation development while tensile testing PVF2 using 3DX-ray microtomography". *Materials Science and Engineering : A*. Volume 530, 15 December 2011, Pages 36-50.
- [77] G. Perrin, J.B. Leblon. "Analytic Study of a Hollow Sphere Made of Plastic Porous Material and Subjected to Hydrostatic Tension – Application to Some Problems in Ductile Fracture of Metals". *International Journal of Plasticity*, (1990), Vol. 6, p. 677-699.
- [78] Brussele N., Cangémi L., (2013). "Modélisation de l'endommagement par cavitation dans le g-Flex® avec le modèle VIScoPOL© à 20°C". Rapport IFPEN 62712.
- [79] Lafarge M, (2004). "Modélisation couplée comportement endommagement et critères de rupture dans le domaine de la transition du PVDF". Thèse de l'École National Supérieure des Mines de Paris.
- [80] J. H. Lee, J. Oung (2000). "Yield function and flow rules for porous pressuredependent strain-hardening polymeric materials". *Journal of Applied Mechanics*, *Transactions of the ASME*, Vol. 67, pp. 288-297.
- [81] Maïza Sofiane. "Fragilisation mécanique du Polyamide 11 en condition d'hydrolyse : mécanismes et modélisation". Thèse de l'Université de Poitiers (2017).
- [82] G. Rambert, J.C. Grandidier, L. Cangémi and Y. Meimon. "A Modelling of the Coupled Thermodiffuso-Elastic Linear Behaviour. Application to Explosive Decompression of Polymers". *Oil et Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 58 (2003), No. 5, pp. 571-591.
- [83] Gaëlle Rambert, Guilhem Jugla, Jean-Claude Grandidier, Laurent Cangemi. "A modelling of the direct couplings between heat transfer, mass transport, chemical reactions and mechanical behaviour. Numerical implementation to explosive decompression". *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, Volume 37, Issue 4, (2006), Pages 571-584, ISSN 1359-835X, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.021>.
- [84] Munster A. "Thermodynamique des processus irréversibles", Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, (1966).

- [85] Guilhem Jugla, Christian Jochum, Jean-Claude Grandidier. "Chemical-thermal and mechanical coupling model for the cure of a thermosetting matrix. Application to FEM simulation". *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications, (2007), 334-335, pp.225-228. [10.4028/www.scientific.net/KEM.334-335.225](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.334-335.225). [hal-00497853](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00497853)
- [86] N. Rabearison, Ch. Jochum, J.C. Grandidier. "A FEM coupling model for properties prediction during the curing of an epoxy matrix". *Computational Materials Science* 45 (2009) 715–724.
- [87] L. Olivier, C. Baudet, D. Bertheau, J.C. Grandidier, M.C. Lafarie-Frenot. "Development of experimental, theoretical and numerical tools for studying thermo-oxidation of CFRP composites". *Composites : Part A* 40 (2009) 1008–1016.
- [88] Marco Gigliotti , Jean-Claude Grandidier. "Chemo-mechanics couplings in polymer matrix materials exposed to thermo-oxidative environments". *C. R. Mecanique* 338 (2010) 164–175.
- [89] Daniil Bograchev, Mikael Gueguen, Jean-Claude Grandidier , Serguei Martemianov. "Stress and plastic deformation of MEA in fuel cells Stresses generated during cell assembly". *Journal of Power Sources* 180 (2008) 393–401.
- [90] Daniil Bograchev, Mikael Gueguen, Jean-Claude Grandidier, Serguei Martemianov. "Stress and plastic deformation of MEA in running fuel cell". *International journal of hydrogen energy* (2008) 1–15.
- [91] M. Hamour · , J. P. Garnier, · J. C. Grandidier , A. Ouibrahim, S. Martemianov. "Thermal-Conductivity Characterization of Gas Diffusion Layer in Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Electrolyzers Under Mechanical Loading". *Int. J Thermophysics* (2011) 32 :1025–1037.
- [92] J.-C. Grandidier. "Couplages multiphysiques. Modèles (fortement) couplés en mécanique des matériaux". *Communication Orale, Colloque National MECAMAT, Aussois* (2013).
- [93] Cédric Baudet, Jean-Claude Grandidier, Laurent Cangémi. "A damage model for the blistering of polyvinylidene fluoride subjected to carbon dioxide decompression". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 59 (2011) 1909–1926.
- [94] S.Majid Hassanizadeh, William G. Gray. "Mechanics and thermodynamics of multiphase flow in porous media including interphase boundaries". *Advances in Water Resources*, Volume 13, Issue 4, (1990), Pages 169-186, ISSN 0309-1708, [https://doi.org/10.1016/0309-1708\(90\)90040-B](https://doi.org/10.1016/0309-1708(90)90040-B).
- [95] Bishop A.W., (1959). "The principle of effective stress". *Teknisk Ukeblad*, 39, p. 859–863.
- [96] Xavier Chateau and Luc Dormieux. "Micromechanics of saturated and unsaturated porous media". *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.*, (2002) ;26 :831–844 (DOI : 10.1002/nag.227)
- [97] Landau L., Lifchitz E. "Physique statistique", dans *Physique théorique*, tome V. Ed. Moscou MIR, (1984).

- [98] Philippe Devillers et Moulay Said El Youssoufi. "Comportement hydromécanique de sols non saturés : identification du coefficient de Biot", (2009). Colloque International Sols Non Saturés et Environnement « UNSATlemcen09 » Tlemcen, 27 et 28 Octobre 2009.
- [99] Mathieu Nuth and Lyesse Laloui. "Effective stress concept in unsaturated soils : Clarification and validation of a unified framework". *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* (2008), 32 :771–801.
- [100] Nieck Benes and Henk Verweij. "Comparison of Macro- and Microscopic Theories Describing Multicomponent Mass Transport in Microporous Media". *Langmuir* (1999), 15, 8292-8299.
- [101] Oliver Lohrberg, Sebastian Maletti, Christian Heubner, Michael Schneider, and Alexander Michaelis. "Understanding Li Plating and Stripping Behavior in Zero-Excess Li Metal Batteries Using Operando Dilatometry" (2022). *J. Electrochem. Soc.* 169 030543. DOI : 10.1149/1945-7111/ac5cf1
- [102] B.E. Sar, S. Fréour, P. Davies, F. Jacquemin. "Coupling Moisture Diffusion and Internal Mechanical States in Polymers – Thermodynamical Approach". (2012), *European Journal of Mechanics - A/Solids*.
- [103] Marco Gigliotti, Jean-Claude Grandidier, Marie Christine Lafarie-Frenot. "Assessment of chemo-mechanical couplings in polymer matrix materials exposed to thermo-oxidative environments at high temperatures and under tensile loadings". *Mechanics of Materials* 43 (2011) 431–443.
- [104] Laurence Brassart, Laurent Stainier. "Effective transient behaviour of heterogeneous media in diffusion problems with a large contrast in the phase diffusivities". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Volume 124, (2019), Pages 366-391, ISSN 0022-5096, <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.10.021>.
- [105] Quang Thai Son. "Développements théorique et numérique d'un modèle multiphasique pour le calcul des ouvrages renforcés par inclusions". Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, (2009).
- [106] Benzarti K., Cangemi L. and Dal Maso F. (2001). "Transverse properties of unidirectional glass/epoxy composites : influence of fibre surface treatments". *Composites : Part A*, 32, pp. 197-206.
- [107] Mikkelsen L.P. (2020). "The fatigue damage evolution in the load-carrying composite laminates of wind turbine blades, in : *Fatigue Life Prediction of Composites and Composite Structures*". Elsevier, 2020, pp. 569–603.
- [108] Godfred Oheneba Agyekum, Laurent Cangémi and François Jouve (2022). "Homogenization Based Topology Optimization of Fluid-Pressure Loaded Structures using the Biot-Darcy Model". *Soumis à Structural and Multidisciplinary Optimization*.