



Titre: Modélisation et prédiction du comportement en fluage du
Title: polyéthylène haute densité

Auteur: Philippe Causse
Author:

Date: 2005

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Causse, P. (2005). Modélisation et prédiction du comportement en fluage du
Citation: polyéthylène haute densité [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7352/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7352/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** François Trochu, & Patrick Terriault
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODÉLISATION ET PRÉDICTION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE DU
POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ

PHILIPPE CAUSSE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)
FÉVRIER 2005



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-494-01296-X

Our file Notre référence

ISBN: 0-494-01296-X

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MODÉLISATION ET PRÉDICTION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE DU
POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ

présenté par : CAUSSE Philippe

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. TURENNE Sylvain, président

M. TROCHU François, directeur de recherche

M. TERRIAULT Patrick, codirecteur de recherche

M. BRAILOVSKI Vladimir, membre externe

REMERCIEMENTS

Avant toute autre chose, je tiens à remercier mes codirecteurs de recherche : messieurs Patrick Terriault et François Trochu. En m'accordant tout le temps et les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet, ces deux personnes ont été les principaux artisans de sa réussite. J'apprécie particulièrement la confiance qu'ils m'ont témoignée en me laissant une grande liberté d'action dans ma recherche.

De manière générale, je souhaite exprimer ma gratitude envers toutes les personnes m'ayant aidé au cours de ma scolarité à l'École Polytechnique. Je pense notamment aux professeurs et aux étudiants rencontrés dans mes différents cours mais aussi, et surtout, à tous les membres du LAMSI. La partie expérimentale de ce projet a en effet largement bénéficié de leur aide et de leurs précieux conseils.

Sur un plan personnel, je souhaite remercier mes parents et mes sœurs pour m'avoir toujours soutenu au cours de mes études. Bien que nous ayons été séparés par un océan pendant plus de deux ans, ils n'ont cessé d'être à mes côtés tout au long de ma maîtrise.

Enfin, je remercie chaleureusement les personnes qui partagent ma vie de tous les jours, en premier lieu : Julie, Julien et Cédric mais aussi Pierre, Vincent, Christophe, Bérangère, Julie, Jasmine et beaucoup d'autres qui j'espère se reconnaîtront.

RÉSUMÉ

Bien qu'il soit très couramment utilisé, le polyéthylène haute densité (PEHD) n'en demeure pas moins un matériau complexe possédant des propriétés mécaniques difficiles à modéliser. Comme la plupart des plastiques, ce polymère exhibe un comportement fortement viscoélastique se traduisant notamment par un fluage conséquent, phénomène particulièrement important lors de l'utilisation sur une longue période. De façon à prédire le comportement à long terme, des méthodes d'extrapolation basées sur des principes de superposition ont déjà été développées. Leur utilisation dans le cas du PEHD peut cependant s'avérer délicate. De par sa structure semi-cristalline, ce polymère est en effet sujet au vieillissement physique. Dès lors, il est primordial de clairement définir l'histoire thermique du matériau avant toute tentative d'extrapolation. L'objectif de ce projet est de proposer une méthode de prédiction capable de raccourcir la durée des essais de fluage dans le cas d'une histoire thermique complexe caractéristique d'un dispositif biomédical (un stent endovasculaire).

Une nouvelle façon de modéliser le fluage est tout d'abord présentée. Basée sur le krigeage dual, celle-ci permet une description précise des expériences à court terme. Les tests réalisés à différents niveaux de contrainte permettent alors la construction d'une courbe maîtresse par application du principe de superposition temps-contrainte. Par la suite, les effets du vieillissement physique sont déterminés à partir de test de fluage après différentes histoires thermiques. La prédiction peut finalement être corrigée par application de la théorie du temps effectif. Pour ce faire, deux cas limites sont étudiés pour comprendre l'influence du temps de stockage du stent sur les propriétés du polyéthylène.

Les résultats des essais de fluage à court terme indiquent que le PEHD est un matériau viscoélastique fortement non linéaire. Le vieillissement physique est lui aussi

très prononcé y compris pour des températures supérieures à la transition vitreuse. La bonne superposition des courbes maîtresses de complaisance prouve de plus que les principes de superposition temps-contrainte et temps-temps de vieillissement peuvent s'appliquer. Par ailleurs, l'étude d'une histoire thermique complexe montre que le vieillissement de stockage peut être effacé par l'augmentation de la température. Le comportement à long terme n'est alors que peu affecté par le temps de stockage. Enfin, des essais de fluage à long terme sont réalisés sur une machine de traction spécialement conçue. Malheureusement, une erreur dans la conception du montage (utilisation de vérins pneumatiques) et une mauvaise réalisation des tests (mauvais contrôle du temps de vieillissement) font que les résultats obtenus ne permettent pas une entière validation de la méthode de prédiction.

ABSTRACT

Though commonly used, high-density polyethylene (HDPE) is a complex material with mechanical properties hard to model. As the majority of plastics, it exhibits a strong viscoelastic behavior resulting in a large creep. This phenomenon is particularly important for the use over a long period of time. In order to predict long-term behavior, extrapolating methods based on superposition principles have already been developed. However, their application to HDPE may be tricky. Due to its semicrystalline structure, this polymer is indeed subject to physical aging. Therefore, the definition of the thermal history is essential before using an extrapolating method. The objective of this project is to develop a predicting method able to shorten testing time for a complex thermal history of a biomedical device (an endovascular stent).

First, a new way of modeling creep based on dual kriging is presented. It enables to accurately describe short-term experiments. Then, short-term data at different stress levels lead to the construction of a master curve using time-stress superposition principle. Afterwards, the aging effects are determined from creep tests after different thermal histories. The prediction can finally be corrected by the use of effective time theory. Two limiting cases are thus studied to understand the influence of the storage time on polyethylene properties.

Short-term creep tests indicate that HDPE is a strongly non-linear viscoelastic material subjected to physical aging even above its glass transition. The successful superposition of compliance master curves shows that both time-stress and time-aging time superposition principles are applicable. Moreover, the study of a complex thermal history proves that the storage time can be erased by increasing temperature. Long-term behavior is consequently not much affected by the storage time. Finally, long-term creep tests are carried out on a testing machine specially designed for this purpose.

Unfortunately, a designing flaw (using pneumatic cylinders) as well as an inadequate methodology (not controlling the aging time) make the results imprecise and prevent the extrapolating method from being fully validated.

TABLES DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLES DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES.....	xiv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : PRÉSENTATION GÉNÉRALE.....	3
1.1 Cadre général du projet.....	3
1.1.1 Principe de fonctionnement.....	3
1.1.2 Amélioration envisagée.....	5
1.2 Matériaux étudiés.....	6
1.2.1 Structure moléculaire	6
1.2.2 Structure semi-cristalline	7
1.2.3 Propriétés attendues	9
1.3 Problématique	10
1.3.1 Objectif du projet	10
1.3.2 Histoire thermomécanique du polymère	10
CHAPITRE 2 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	13
2.1 Le Fluage	13

2.1.1	Essai de fluage	13
2.1.2	Modélisation.....	15
2.1.3	Prédiction du comportement en fluage	21
2.2	Le vieillissement physique.....	25
2.2.1	Vieillissement des polymères amorphes	26
2.2.2	Vieillissement des polymères semi-cristallins	29
2.2.3	Influence sur la prédiction des courbes de fluage	31
2.3	Effet d'une contrainte élevée sur l'état thermodynamique	33
2.4	Histoire thermomécanique complexe	34
2.5	Résumé.....	36
CHAPITRE 3 : MODÉLISATION DES COURBES DE FLUAGE		38
3.1	Théorie du krigeage	38
3.1.1	Krigeage dual	39
3.1.2	Krigeage paramétrique des courbes	43
3.1.3	Krigeage paramétrique des surfaces.....	45
3.2	Modélisation proposée	47
3.2.1	Essais expérimentaux	47
3.2.2	Choix de l'échantillonnage et de la paramétrisation	48
3.2.3	Profils de krigeage	50
3.3	Résultats.....	52
3.3.1	Précision du calcul	53
3.3.2	Choix de l'effet de pépité.....	54
3.3.3	Courbes de fluage et courbes isochrones	56
3.4	Détermination des facteurs de translation.....	58
3.4.1	Position du problème	58
3.4.2	Critère 1 : continuité du taux de déformation	59
3.4.3	Critère 2 : minimisation de l'écart quadratique moyen.....	62
3.5	Synthèse	64

CHAPITRE 4 :	LE VIEILLISSEMENT PHYSIQUE.....	65
4.1	Mise en évidence	65
4.1.1	Expérimentation	65
4.1.2	Essai de reproductibilité.....	66
4.2	Détermination du taux de vieillissement.....	68
4.2.1	Modélisation.....	68
4.2.2	Principe de superposition temps-temps de vieillissement.....	70
4.2.3	Vieillissement à 37°C.....	73
4.3	Histoire thermique complexe.....	77
CHAPITRE 5 :	PRÉDICTION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE.....	81
5.1	Intervalle de prédiction	81
5.1.1	Histoire thermomécanique avant fluage.....	81
5.1.2	Cas limites.....	82
5.2	Construction d'une courbe maîtresse.....	83
5.2.1	Essais à court terme.....	83
5.2.2	Modélisation et construction de la courbe maîtresse	84
5.2.3	Remarques importantes.....	85
5.3	Limite haute du fluage	86
5.3.1	Courbe maîtresse de référence	86
5.3.2	Temps effectif	88
5.4	Limite basse du fluage	90
5.4.1	Courbe maîtresse de référence	90
5.4.2	Temps effectif	91
5.5	Comparaison des prédictions pour les deux matériaux	94
CHAPITRE 6 :	ÉLÉMENTS DE VALIDATION.....	96
6.1	Analyse des facteurs de translation.....	96
6.2	Essai de fluage à long terme	98
6.2.1	Montage de fluage.....	98
6.2.2	Étalonnage du montage.....	99

6.2.3	Résultats	102
6.2.4	Temps de vieillissement.....	103
6.3	Comparaison de la prédiction et des résultats expérimentaux	104
CONCLUSION		109
RÉFÉRENCES.....		112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Données techniques du fabricant.....	9
Tableau 1-2 : Histoire thermomécanique du polymère.....	12
Tableau 3-1 : Différents types de dérive possibles	40
Tableau 3-2 : Choix d'un échantillonnage	49
Tableau 4-1 : Choix d'un échantillonnage.....	69
Tableau 6-1 : Contrainte appliquée pour les essais à long terme.....	102

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Stent en acier inoxydable déployé par ballon gonflable	4
Figure 1-2 : Auto-déploiement d'un stent en Nitinol.....	4
Figure 1-3 : Chaîne de polyéthylène	7
Figure 1-4 : Schéma partiel d'une sphérolite	8
Figure 2-1 : Essai de fluage d'un polymère	14
Figure 2-2 : Modèle de Zener.....	16
Figure 2-3 : Modèle de Kelvin-Voigt généralisé	17
Figure 2-4 : Principe de superposition temps-température	22
Figure 2-5 : Comportement schématique du volume d'un polymère lors de la transition vitreuse et vieillissement physique	27
Figure 2-6 : Modèle de Struik	29
Figure 2-7 : Comparaison des relaxations de volume d'un polymère non contraint et d'un polymère sollicité périodiquement	34
Figure 2-8 : Évolution du volume et des propriétés mécaniques après une histoire thermique complexe ($T_0 \searrow T_s(t_s) \nearrow T(t_e)$).....	36
Figure 3-1 : Krigeage paramétrique d'une surface	45
Figure 3-2 : Essais de fluage à différents niveaux de contrainte ($T = 37^\circ\text{C}$, $t_e = 4\text{h}$, matériau I)	48
Figure 3-3 : Surface de complaisance krigée	52
Figure 3-4 : Coordonnées krigées (—) et théoriques (\circ).....	53
Figure 3-5 : Courbes de fluage : prédiction (—) et expérience (\circ) (effet de pépité = 0,031).....	55
Figure 3-6 : Écart quadratique moyen en fonction de l'effet de pépité	55

Figure 3-7 : Courbes de fluage en coordonnées réelles : modèle (—) et expérience (○)	56
Figure 3-8 : Courbes isochrones prévues par le modèle	57
Figure 3-9 : Problème de superposition : détermination des facteurs de translation	58
Figure 3-10 : Courbe maîtresse obtenue par continuité du taux de déformation à partir de courbes krigées à différents niveaux de contrainte	61
Figure 3-11 : Courbes maîtresses obtenues par continuité du taux de déformation à partir de différents nombres de courbes à court terme	61
Figure 3-12 : Courbe maîtresse obtenue par minimisation de l'écart quadratique moyen à partir de courbes krigées à différents niveaux de contrainte	63
Figure 3-13 : Courbes maîtresses obtenues par minimisation de l'écart quadratique moyen à partir de différents nombres de courbes à court terme	63
Figure 4-1 : Essai de fluage pour différents temps de vieillissement ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 6\text{MPa}$, matériau I)	66
Figure 4-2 : Essai de fluage pour différentes histoires thermiques avant recuit	67
Figure 4-3 : Échantillonnage et courbes de fluage interpolées à différents temps de vieillissement	70
Figure 4-4 : Superposition des courbes de vieillissement à 20°C pour différents temps de vieillissement	72
Figure 4-5 : Facteur de translation horizontale en fonction du temps de vieillissement	72
Figure 4-6 : Facteur de translation verticale en fonction du temps de vieillissement	73
Figure 4-7 : Essai de fluage pour différents temps de vieillissement ($T = 37^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 6\text{MPa}$, matériau I)	74
Figure 4-8 : Superposition des courbes de vieillissement à 37°C pour différents temps de vieillissement	75
Figure 4-9 : Facteur de translation horizontale en fonction du temps de vieillissement	76
Figure 4-10 : Facteur de translation verticale en fonction du temps de vieillissement	76
Figure 4-11 : Fluage après une histoire thermique complexe pour différents temps de vieillissement ($T = 37^{\circ}\text{C}$, $T_s = 20^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 6\text{MPa}$, matériau II)	78

Figure 4-12 : Facteur de translation horizontale par rapport à la courbe de référence	78
Figure 5-1 : Essais à court terme à différents niveaux de contrainte et échantillonnage ($T = 37^{\circ}\text{C}$, $t_e = 4\text{h}$, matériau II)	84
Figure 5-2 : Courbe maîtresse à 2MPa obtenue à partir de courbes krigées à différents niveaux de contrainte ($T = 37^{\circ}\text{C}$, $t_e = 4\text{h}$, matériau II)	85
Figure 5-3 : Courbes maîtresses krigées et échantillonnage	87
Figure 5-4 : Limite haute du fluage : courbe maîtresse (J_M) et prédiction corrigée (J_P)	89
Figure 5-5 : Détermination du temps de vieillissement t_v	90
Figure 5-6 : Limite basse du fluage : courbe maîtresse (J_M) et prédiction corrigée (J_P)	93
Figure 5-7 : Prédiction du fluage (limites haute et basse) à différents niveaux de contrainte	95
Figure 6-1 : facteur de translation horizontale en fonction de la contrainte	97
Figure 6-2 : Montage de fluage pour les tests à long terme	99
Figure 6-3 : Étalonnage de la pression d'entrée	100
Figure 6-4 : Mesure de la force à court terme	101
Figure 6-5 : Mesure de la force à long terme	101
Figure 6-6 : Essais de fluage à long terme ($T = 37^{\circ}\text{C}$, t_e non contrôlé, matériau II)	103
Figure 6-7 : Comparaison de la prédiction (—) et des résultats à long terme (●)	106
Figure 6-8 : Comparaison de la prédiction (—) et des résultats à long terme	108

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

- a_{t_e} : facteur de translation horizontale dû au temps de vieillissement
 a_{σ} : facteur de translation horizontale dû à la contrainte
 g_{t_e} : facteur de translation verticale dû au temps de vieillissement
 g_{σ} : facteur de translation verticale dû à la contrainte
 f : fraction de volume libre
 J : complaisance de fluage
 PEHD : polyéthylène haute densité
 PSTT : principe de superposition temps-température
 T : température
 t : temps de fluage
 t_e : temps de vieillissement
 T_f : température de fusion
 T_g : température de transition vitreuse
 T_g'' : limite haute de la température de transition vitreuse d'après le modèle de Struik
 T_g' : limite basse de la température de transition vitreuse d'après le modèle de Struik
 t_i : temps d'installation du stent
 τ : temps caractéristique de retard
 ψ : temps effectif

INTRODUCTION

Comme tous les polymères, le polyéthylène haute densité (PEHD) est un matériau viscoélastique. Cette caractéristique se manifeste notamment par un phénomène souvent néfaste au niveau des applications mécaniques : le fluage. Contrairement à la plupart des travaux déjà réalisés, la présente étude entend exploiter cette propriété dans le but de concevoir un nouveau type de stent endovasculaire. Dans ce sens, ce mémoire a pour objectif de déterminer le comportement en fluage de deux types de PEHD à plusieurs niveaux de contrainte et pour une durée d'au moins 1000 heures.

Étant donné l'impossibilité de réaliser tous les essais mécaniques en temps réel, l'objectif de ce projet est de proposer une méthode de prédiction extrapolant le comportement à long terme à partir d'expériences à court terme de façon à raccourcir au maximum la durée des essais. Pour y parvenir, il est tout d'abord nécessaire de se donner un modèle capable de décrire précisément les expériences de fluage à réaliser. Ces derniers doivent être effectués dans deux optiques : accélérer le phénomène de fluage et caractériser l'influence de l'histoire thermique du polymère sur son comportement mécanique. La formulation mathématique retenue doit de plus permettre une manipulation facile des données pour fournir une méthode de prédiction simple et rigoureuse. Dans un dernier temps, il convient de valider la méthode proposée par la réalisation d'essais de fluage à long terme.

Le premier chapitre de ce mémoire replace le projet dans un cadre plus général et formule les observations de base nécessaires à la revue bibliographique présentée au deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente la modélisation adoptée ainsi que son application à un cas concret traitant du fluage à différents niveaux de contrainte. Le chapitre suivant reprend cette formulation mathématique pour caractériser le phénomène

de vieillissement physique. Le cinquième chapitre présente la méthode de prédiction proprement dite et rassemble les résultats obtenus. Enfin, le sixième chapitre apporte des éléments de validation pour l'ensemble du travail effectué.

CHAPITRE 1 : PRÉSENTATION GÉNÉRALE

1.1 Cadre général du projet

La présente étude s'inscrit dans le cadre du développement d'une prothèse endovasculaire (appelée aussi stent) à déploiement retardé et progressif. Ce projet a pour objectif de proposer un nouveau type de stent permettant de pallier certains désavantages des dispositifs utilisés à l'heure actuelle.

1.1.1 Principe de fonctionnement

Les stents cardiovasculaires sont des dispositifs métalliques utilisés en chirurgie afin d'éviter l'obstruction des artères. L'opération d'installation d'un stent s'appelle une angioplastie. Elle consiste dans un premier temps à insérer le stent dans une artère partiellement bouchée. Par la suite, la structure est déployée, forçant ainsi l'agrandissement de l'artère.

Il est possible de distinguer deux principaux types de stent en fonction du matériau utilisé (acier inoxydable ou nitinol). Pour un stent en acier inoxydable, l'utilisation d'un ballon gonflable est nécessaire au cours de la phase de déploiement (Figure 1-1). La mise en place demande alors plusieurs étapes. Tout d'abord, le stent est installé sur un ballon gonflable et introduit dans l'artère. Lorsque le stent est bien positionné, le ballon est gonflé et le stent se déploie par déformation plastique jusqu'à adhérer aux parois. Enfin, le ballon est dégonflé et retiré de l'artère. L'installation d'un stent en nitinol ne requiert pas l'emploi d'un ballon gonflable. Ce matériau de la classe des alliages à mémoire de forme possède une propriété appelée superélasticité.

Contrairement à l'acier inoxydable, le nitinol peut se déformer largement (plusieurs %) et revenir de manière élastique à sa forme initiale qui est la forme déployée. Avant son insertion dans l'artère, le stent est introduit dans un cathéter pour le maintenir en position contractée. L'ensemble est alors mis en place dans l'artère. Lorsque le stent est dans la position souhaitée, il suffit de l'expulser du cathéter pour lui redonner sa forme initiale et lui permettre d'adhérer à la paroi artérielle. La propriété d'auto-déploiement est illustrée par la Figure 1-2.

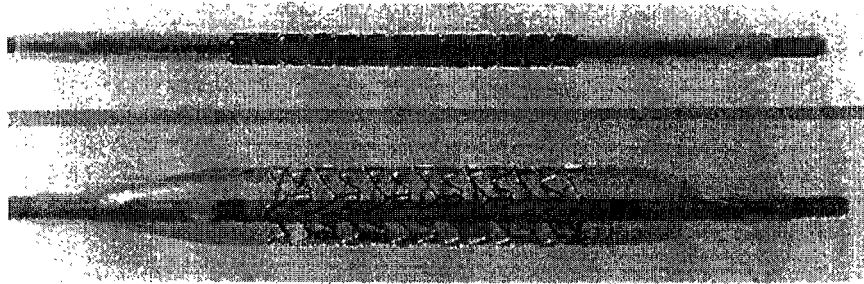


Figure 1-1 : Stent en acier inoxydable déployé par ballon gonflable¹

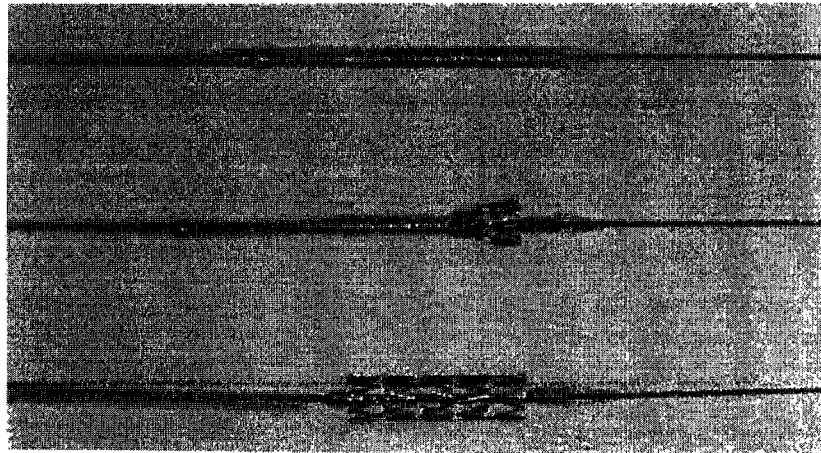


Figure 1-2 : Auto-déploiement d'un stent en Nitinol²

1.1.2 Amélioration envisagée

Les deux catégories de stent présentées précédemment possèdent chacune des avantages et des inconvénients. L'utilisation d'un ballon gonflable permet par exemple un bon positionnement des stents en acier inoxydable. En revanche, lorsque le ballon est retiré, le léger retour élastique que subit la structure métallique peut engendrer une mauvaise adhérence aux parois. Ce phénomène n'a pas lieu avec les stents en nitinol. Néanmoins, l'efficacité de l'auto-déploiement peut s'avérer gênante pour le positionnement du dispositif dans l'artère. Quelle que soit la solution choisie, il est évident que la phase d'installation engendre une déformation instantanée importante de l'artère. Ce traumatisme est sans doute la cause de l'apparition du phénomène de resténose (nouvelle obstruction de l'artère). Si cette dernière est importante, une autre opération doit être réalisée : nouvelle angioplastie ou, dans le pire des cas, pontage artériel.

Pour combattre la resténose, une nouvelle solution a été envisagée permettant un déploiement progressif de la prothèse. Celle-ci s'appuie sur la combinaison des propriétés de deux familles de matériaux : les alliages à mémoire de forme pour leur superélasticité et les polymères pour leur viscoélasticité. Le stent proposé* comprend deux parties distinctes : une armature et une matrice. L'armature est en fait un stent classique en Nitinol qui tend donc toujours à reprendre sa forme initiale. La deuxième partie du dispositif est une matrice en polymère fixée sur l'armature. Cette matrice est en réalité une série d'anneaux de polymère de forme plus ou moins complexe. La première mission de cette matrice est de maintenir le stent en position contractée. L'installation nécessite alors l'utilisation d'un ballon gonflable pour déformer plastiquement les anneaux. Le positionnement de l'ensemble est ainsi facilité par rapport au stent en nitinol classique. Afin de réduire le traumatisme subi par l'artère, l'ensemble n'est pas

* Le projet de stent à déploiement retardé et progressif fait l'objet d'une demande de brevet : « *Ballon deployable and controlled radially expandable stent* » par P. Terriault, V. Brailovski et R. Gallo, PCT/CA03/01676, 29 oct. 2003.

déployé totalement mais juste assez pour adhérer aux parois. Lorsque le ballon est retiré, l'armature tend toujours à reprendre sa forme initiale et produit un effort sur la matrice. Celle-ci peut alors remplir son deuxième mandat : le déploiement progressif. En effet, la contrainte générée par l'armature va induire une déformation des anneaux dans le temps, phénomène caractéristique des matériaux viscoélastiques. La modélisation et la conception du stent complet (armature + matrice) ont été réalisées par P. Thériault³ dans son projet de maîtrise. Cette étude par éléments finis nécessite des données de fluage (déformation sous contrainte constante) afin de modéliser le comportement du polymère. Dans le cadre général du projet, la présente étude a pour mandat d'obtenir des résultats à long terme (au moins 1000h) afin qu'ils soient utilisés dans la modélisation.

1.2 Matériaux étudiés

Le matériau choisi pour réaliser cette étude est le polyéthylène haute densité (PEHD). Les différents essais effectués dans le cadre de ce projet ont été réalisés sur deux types de PEHD fournis par la société Pétrumont : le DMDB-8007 (matériau I) et le DMDA-8920 (matériau II).

1.2.1 Structure moléculaire

Le polyéthylène est sans doute, avec le polypropylène, le matériau plastique le plus rencontré dans la vie de tous les jours. Il est entre autres utilisé pour la fabrication de nombreux articles ménagers, jouets, tuyaux,... Sa structure moléculaire est la plus simple de tous les polymères. La polymérisation du monomère éthylène aboutit en effet à la formation d'une longue chaîne ne comportant que des atomes de carbone et d'hydrogène (Figure 1-3).

Le terme « haute densité » signifie que la masse volumique du matériau se situe aux alentours de $0,95 \text{ g.cm}^{-3}$. Pour obtenir une telle valeur, il est nécessaire que toutes

les chaînes moléculaires soient linéaires. Il n'y a donc aucune ramification entre les molécules. De plus, pour les PEHD étudiés ici, le fabricant indique des masses moléculaires de $0,965 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le matériau I et $0,954 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le matériau II. Nous verrons au paragraphe suivant que cet écart provient sans doute d'une différence de longueur moyenne des chaînes.

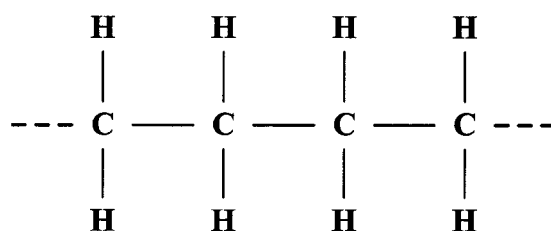


Figure 1-3 : Chaîne de polyéthylène

1.2.2 Structure semi-cristalline

La structure moléculaire du PEHD lui permet de cristalliser. La cristallisation ne peut cependant qu'être partielle car la longueur des chaînes empêche un arrangement cristallin parfait. Un tel polymère est qualifié de semi-cristallin et possède deux températures caractéristiques principales : T_f et T_g . La température de fusion T_f correspond au passage des cristaux à l'état amorphe. Pour le PEHD, elle se situe entre 130°C et 145°C selon diverses sources^{4,5}. La deuxième température caractéristique notée T_g est la température de transition vitreuse. Elle représente le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux des parties amorphes (c'est-à-dire non cristallines). Nous verrons au chapitre suivant que la valeur de cette température est sujette à controverse pour le PEHD. Diverses études rapportent en effet des valeurs sensiblement différentes.

Des cristaux apparaissent lorsque le PEHD à l'état fondu est refroidi en dessous de sa température de fusion. La cristallisation débute sur des germes (poussières microscopiques) et entraîne la formation de lamelles cristallines. Celles-ci se

développent de manière radiale pour former une structure sphérique appelée sphérolite (Figure 1-4). Une sphérolite est composée de plusieurs lamelles séparées par des parties amorphes. Ces dernières sont composées de parties de chaînes reliant deux cristaux et de segments recourbés lorsque la chaîne participe plusieurs fois au même cristal. L'ordre de grandeur du rayon peut atteindre 1 mm ou plus et l'épaisseur des lamelles peut varier entre 0,01 et 0,5 μm . Enfin la cristallisation s'arrête lorsque les sphérolites entrent en contact avec leurs voisines.

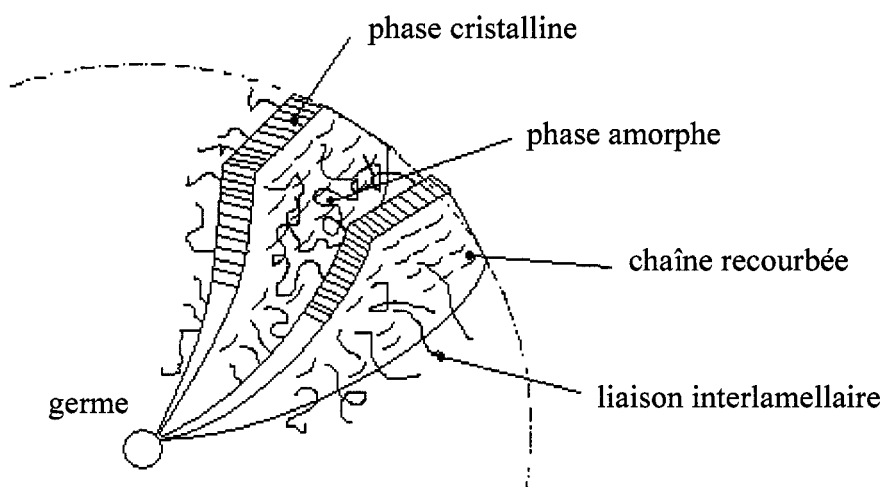


Figure 1-4 : Schéma partiel d'une sphérolite

Pour quantifier le niveau de cristallisation du polymère, on utilise le taux de cristallinité χ qui représente la fraction de polymère à l'état cristallin. Celui-ci, compris entre 0 et 1, peut rapidement être calculé⁴ à partir des densités du polymère (ρ), du polymère amorphe (ρ_A) et du polymère cristallin à 100% (ρ_C) :

$$\chi = \frac{\rho - \rho_A}{\rho_C - \rho_A} \quad (1.1)$$

Ce taux de cristallinité dépend de la longueur moyenne des chaînes. De façon générale, des chaînes plus longues entraînent un taux de cristallinité plus faible. En effet, une chaîne longue peut facilement participer à plusieurs cristaux et réduire ainsi la mobilité des segments de chaîne n'ayant pas encore cristallisé. Pour un polyéthylène haute densité, le taux de cristallinité est considéré comme élevé car se situant entre 65% et 80%.

1.2.3 Propriétés attendues

Les deux polymères à étudier sont en réalité légèrement différents. Le matériau I est un homopolymère d'éthylène comme présenté par la Figure 1-3, alors que le matériau II est un copolymère d'éthylène et d'hexène. Des molécules d'hexène sont donc ajoutées à la chaîne moléculaire en petite quantité. Cet ajout est sensé améliorer la résistance au choc du matériau et ne semble pas avoir d'influence sur les autres propriétés mécaniques. En revanche, la différence de densité suggère que le matériau I possède des propriétés mécaniques légèrement supérieures (Tableau 1-1). En effet, une plus grande densité équivaut à un taux de cristallinité plus élevé (équation 1.1) et donc à un meilleur comportement mécanique. Cette suggestion semble confirmée par les fiches techniques du fabricant dont quelques données ont été rassemblées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Données techniques du fabricant

	Matériau I	Matériau II
Masse volumique (g.cm^{-3})	0,965	0,954
Résistance en traction au seuil d'écoulement (MPa)	32,4	28,9
Résistance en flexion (MPa)	48,3	41,4
Module d'élasticité en flexion (GPa)	1,72	1,2

Avant même de commencer les essais mécaniques, on peut légitimement s'attendre à ce que le matériau II soit plus sensible au phénomène de fluage et donc plus intéressant dans le cadre du projet.

1.3 Problématique

1.3.1 Objectif du projet

Comme il a déjà été signalé, la conception du stent à déploiement progressif nécessite la connaissance du comportement en fluage des matériaux considérés. Cependant, deux inconvénients majeurs interdisent la réalisation de tests mécaniques en temps réel. Tout d'abord, la nature même d'un essai de fluage est un obstacle en soi. En effet, pour obtenir les résultats désirés, il faudrait réaliser des tests d'une durée d'au moins 1000h. Dès lors, la répétition d'un tel essai pour les deux matériaux avec plusieurs échantillons et à des niveaux de contrainte différents pose un sérieux problème de temps. De plus, le résultat obtenu dépend de toute l'histoire thermomécanique de l'échantillon testé. Comme nous le verrons par la suite, cette propriété est due à la structure semi-cristalline du PEHD. Par conséquent, l'objectif de ce projet est de trouver une méthode de prédiction du comportement en fluage du PEHD pour une histoire thermomécanique correspondant à celle du stent proposé.

1.3.2 Histoire thermomécanique du polymère

Avant de rechercher une façon de raccourcir la durée des essais, il convient de définir clairement les contraintes thermiques et mécaniques subies par les anneaux depuis leur mise en forme jusqu'à l'utilisation du stent.

Dans un premier temps, la fabrication d'un anneau s'effectue en deux étapes. Une plaque de polyéthylène est tout d'abord obtenue par moulage par compression à partir du produit brut (sous forme de billes). Puis, l'anneau en lui-même est découpé dans cette plaque au moyen d'un laser. Il est important de remarquer qu'il ne s'agit ici que d'une suggestion car le procédé de mise en forme n'a pas encore été choisi. Néanmoins, cette étape n'influe pas sur l'étude que l'on propose de mener, le seul impératif étant de n'avoir aucune orientation privilégiée des chaînes de polymère dans l'anneau. Par exemple, il faudra proscrire une fabrication par moulage par injection qui entraînerait l'anisotropie du matériau.

Dans un deuxième temps, les anneaux vont être stockés en attendant l'utilisation du stent. En vue de simplifier le problème, on considère que cette phase de stockage s'effectue à une température constante que l'on note T_s . Il paraît logique de choisir pour cette dernière la valeur de la température ambiante arbitrairement fixée à 20°C. L'autre grandeur caractéristique de cette deuxième phase est le temps de stockage noté t_s .

Par la suite, on procède à l'installation du stent. Celui-ci est tout d'abord introduit dans l'artère. Cette étape s'accompagne d'une élévation de la température jusqu'à celle d'utilisation T_u (37°C). Lorsque le dispositif est bien positionné, le stent est déployé à l'aide d'un ballon gonflable. Les anneaux subissent alors une contrainte élevée impliquant une déformation plastique. Cette mise en place s'effectue dans un temps très court par rapport au stockage et au déploiement. Pour cette raison, le temps d'installation est considéré comme négligeable.

Une fois le ballon retiré, la dernière phase (le déploiement retardé du stent) débute. Il ne s'agit pas d'un fluage à proprement parler car la contrainte varie au cours du temps. Cependant, comme il a déjà été signalé, on considère ici un fluage isotherme du matériau à la température T_u .

Il convient enfin de remarquer que le pourcentage d'humidité est négligé tout au long de l'étude. Cette simplification a été imposée car cette grandeur ne pouvait pas être contrôlée au cours des essais mécaniques effectués.

Toutes les informations présentées ci-dessus sont rassemblées pour une meilleure lisibilité dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Histoire thermomécanique du polymère

Phase	Durée	Température	Contrainte appliquée	Considérations spéciales
Mise en forme	n/a	n/a	n/a	Seule l'isotropie est importante
Stockage	t_s	T_s (20°C)	Nulle	n/a
Installation	Négligeable	T_u (37°C)	Importante (déformation plastique)	n/a
Déploiement retardé	>1000h	T_u	variable	La contrainte est en réalité considérée constante (fluage)

CHAPITRE 2 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Le présent chapitre passe en revue les divers phénomènes intervenants dans les étapes de la vie du polymère. Pour chacun d'entre eux, une brève revue de littérature donnera un aperçu du travail déjà réalisé dans le domaine. Ces observations serviront de base à l'élaboration de la méthode de prédiction du comportement en fluage.

2.1 Le Fluage

Le phénomène de fluage est une conséquence des propriétés viscoélastiques des polymères. Ces derniers possèdent un comportement mécanique mixte alliant les propriétés d'un solide élastique et d'un fluide visqueux. De manière générale, la réponse d'un polymère à une sollicitation mécanique quelconque dépend non seulement de la valeur de la sollicitation à l'instant considéré, mais aussi de toute l'histoire du chargement.

2.1.1 Essai de fluage

L'essai de fluage est sans doute le test mécanique le plus couramment utilisé pour l'étude des matériaux viscoélastiques. Le principal avantage de ce test est sa facilité de mise en œuvre. Il consiste à solliciter un échantillon par une contrainte uniaxiale constante et à étudier sa déformation au cours du temps. La température doit elle aussi être maintenue constante au cours de l'essai. La réponse typique d'un polymère est illustrée par la Figure 2-1.

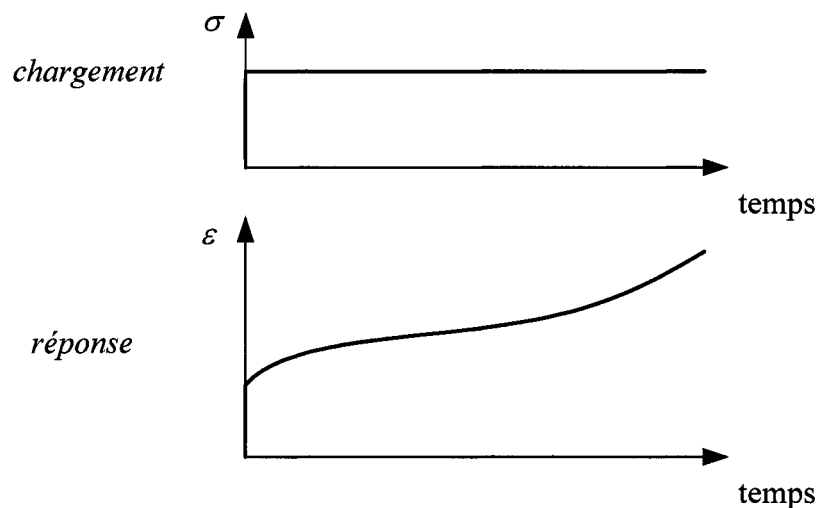


Figure 2-1 : Essai de fluage d'un polymère

Une courbe de fluage peut généralement être décomposée en trois parties distinctes. La première d'entre elles est appelée fluage primaire. Ce dernier englobe la réponse élastique du matériau ainsi que la phase de diminution du taux de déformation correspondant aux premiers mouvements de segments moléculaires. Par la suite, le taux de déformation se stabilise avec des mouvements de longs segments moléculaires, voire de chaînes toutes entières. Il s'agit du fluage secondaire. Dans un dernier temps, si le temps de test est suffisamment long et la contrainte assez élevée, le fluage tertiaire apparaît. Celui-ci se caractérise par une augmentation rapide de la vitesse de déformation due à la rupture de certaines chaînes moléculaires. Cette dernière étape mène à la rupture de l'échantillon. Une telle description du phénomène est toutefois simpliste. Les mécanismes entraînant le fluage des polymères semi-cristallins sont plus complexes et restent de nos jours mal compris.

Viscoélasticité ou viscoplasticité ?

Un essai de fluage peut éventuellement être suivi d'un essai de recouvrance. Ce dernier consiste à supprimer la contrainte appliquée et à observer la déformation dans le

temps. Fisa et Sanschagrin⁴ précisent que dans certains cas la recouvrance n'est pas complète et qu'une déformation permanente peut être observée. Pour prendre en compte ce phénomène, certains auteurs préfèrent parler de comportement viscoplastique ou élasto-viscoplastique. Cependant, Schapery⁶ rappelle clairement qu'un solide viscoélastique peut posséder un comportement viscoplastique. C'est cette définition de la viscoélasticité au sens large, c'est-à-dire n'excluant pas la présence de plasticité, qui sera utilisée tout au long de ce mémoire.

2.1.2 Modélisation

En raison de la complexité du phénomène, il n'existe pas de relation générale décrivant le phénomène de fluage. Différents modèles fondés sur des équations empiriques ont été proposés pour faire face à ce problème. La plupart d'entre eux ont déjà permis de modéliser des courbes de fluage avec succès. Cependant, leur utilisation se limite souvent à un certain type de matériau ou à une certaine partie de la courbe de fluage (primaire, secondaire).

2.1.2.1 Complaisance de fluage

Pour caractériser une courbe de fluage, on introduit souvent le rapport de la déformation sur la contrainte appelée complaisance. Cette grandeur notée J représente ainsi l'inverse de la rigidité. La déformation et la contrainte considérées sont des grandeurs nominales faisant intervenir la longueur courante de l'échantillon (l), contrairement à la longueur initiale (l_0), la section initiale (S_0) et la force appliquée (F).

$$J(\sigma, T, t) = \frac{\varepsilon}{\sigma} \text{ avec } \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \text{ et } \sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2.1)$$

La complaisance est généralement fonction de la contrainte, de la température et du temps. Chez certains polymères, ou pour des niveaux de déformation faibles, la complaisance ne dépend pas de la contrainte. On parle alors de viscoélasticité linéaire. Ce n'est cependant pas le cas du polyéthylène haute densité. Il a en effet été démontré à de nombreuses reprises^{7,8,9,10} que ce matériau exhibait un comportement non linéaire même à très faible déformation.

2.1.2.2 Modèle de Zener

Pour illustrer le comportement viscoélastique des polymères, il est intéressant d'associer le comportement élastique pur d'un ressort avec le comportement visqueux d'un amortisseur newtonien. Par exemple, le modèle de Zener, également appelé solide à trois paramètres, utilise deux ressorts de rigidité E_1 et E_2 associés à un amortisseur de viscosité η (Figure 2-2).

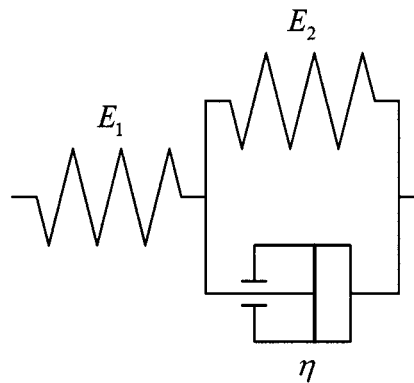


Figure 2-2 : Modèle de Zener

La complaisance de fluage s'exprime alors :

$$J(t) = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \text{ avec } \tau = \frac{\eta}{E_2} \quad (2.2)$$

Le modèle de Zener est beaucoup trop simple pour modéliser avec succès le fluage d'un polymère réel. Néanmoins, sa présentation permet d'introduire le temps caractéristique de retard (τ), notion très souvent utilisée pour décrire le fluage des polymères.

2.1.2.3 Modèle de Kelvin Voigt généralisé

Comme le signalent Nielsen et al.¹¹, il est nécessaire de faire intervenir plusieurs temps de retard pour approcher le comportement d'un matériau réel. Dans cette optique, le modèle de Kelvin-Voigt généralisé utilise une série de ressorts et d'amortisseurs (Figure 2-3).

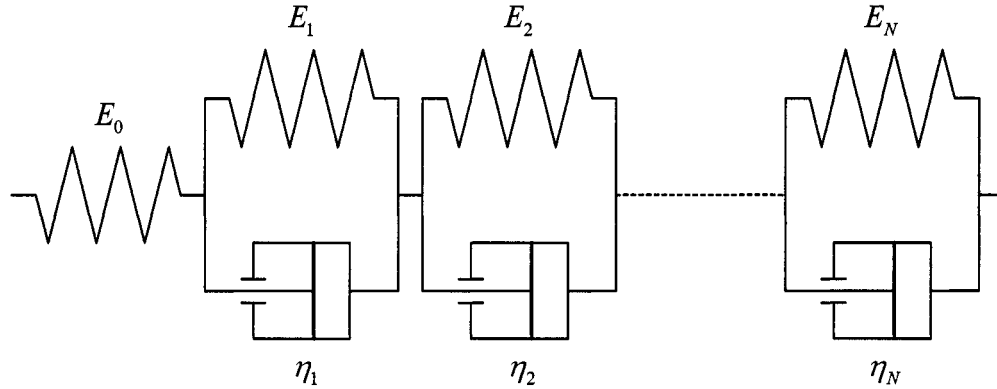


Figure 2-3 : Modèle de Kelvin-Voigt généralisé

La complaisance de fluage du modèle de Kelvin-Voigt généralisé s'écrit sous la forme d'une série de Prony :

$$J(t) = \frac{1}{E_0} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{E_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \text{ avec } \tau_i = \frac{\eta_i}{E_i} \quad (2.3)$$

Ce modèle a notamment été utilisé par Lai et Bakker¹² pour décrire le comportement du polyéthylène haute densité. Dans cette étude, les auteurs ont choisi de retenir des temps de retard de la forme 10^i (avec $1 \leq i \leq 9$). L'ensemble des temps de retard est appelé spectre des temps de retard. Les coefficients E_i sont par la suite déterminés par régression non linéaire de manière à interpoler au mieux les valeurs expérimentales. Bien évidemment, n'importe quel autre arrangement de ressorts et d'amortisseurs en parallèle ou en série est envisageable. Par exemple, un amortisseur est parfois rajouté en série avec le modèle précédent comme le cite Schapery¹³. Cette modification permet ainsi d'ajouter une contribution plastique au modèle.

2.1.2.4 Spectre des temps de retard

Nielsen et al.¹¹ précisent de plus que les polymères possèdent en fait une infinité de temps de retard. Le spectre des temps de retard n'est plus de nature discrète, mais continu. La sommation devient alors une intégrale et la complaisance de fluage est exprimée par :

$$J(t) = \int_0^{\infty} L(\tau) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \partial \tau \quad (2.4)$$

Où $L(\tau)$ est le spectre des modules sous-jacent.

Les effets de la température ou de la contrainte sur le comportement en fluage sont souvent décrits en terme d'influence sur le spectre des temps de retard.

2.1.2.5 Équations empiriques

Quelques équations empiriques utilisées pour la modélisation du fluage sont ici présentées. Ces modèles de régression non linéaire dépendent généralement de quelques

paramètres d'interpolation. Pour les déterminer, un algorithme de minimisation utilisant le critère des moindres carrés peut par exemple être utilisé.

Equation de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)

Utilisée par Kohlrausch pour décrire le fluage du verre en 1866, l'équation KWW a depuis permis la modélisation du fluage à court terme d'un grand nombre de polymères. Sa formulation est de plus particulièrement intéressante pour la manipulation des courbes en échelle doublement logarithmique. L'équation en elle même comprend trois paramètres inconnus J_0 , t_0 et m :

$$J(t) = J_0 \exp \left[\left(\frac{t}{t_0} \right)^m \right] \quad (2.5)$$

Cette équation a été utilisée par Struik¹⁴ pour l'étude d'un grand nombre de polymères amorphes à l'état vitreux. À la lumière des résultats expérimentaux, Struik a constaté que la valeur du paramètre m devrait être choisie à environ 1/3. L'équation KWW a aussi permis l'étude de certains polymères semi-cristallins. Marand et al¹⁵ l'ont appliquée au polyetheretherketone (PEEK). Beckmann et McKenna¹⁶ l'ont eux aussi utilisée pour du polystyrène syndiotactique. Néanmoins, ces auteurs ont constaté que la valeur du paramètre m pouvait varier avec la température. Entre 60°C et 80°C, la valeur 1/3 a permis une bonne interpolation des données. Pour des températures plus élevées, il s'est avéré nécessaire de l'abaisser sensiblement (0,1 à 85°C). Pour des températures encore supérieures, il n'a pas été possible de représenter les courbes de fluage par l'équation KWW. Cette limitation a aussi été constatée par Struik¹⁷ qui précise que l'équation KWW est incapable de décrire le fluage des polymères semi-cristallins dans certains intervalles de température.

Loi de puissance

L'utilisation d'une loi de puissance est sans doute la manière la plus simple de modéliser le comportement en fluage d'un polymère. Telle que mentionnée par Schapery¹⁸, elle se présente sous la forme :

$$J(t) = J_0 + J_1 t^n \quad (2.6)$$

J_0 représente la complaisance instantanée alors que J_1 est un terme dépendant du temps. Le paramètre n dépend du type matériau et de l'intervalle de temps de l'étude. En échelle logarithmique cette modélisation est encore plus simple puisque les courbes de fluage deviennent alors des droites. Cette observation est en désaccord avec les résultats expérimentaux de Lai et Bakker¹² dans leurs travaux sur le PEHD. Une équation du type loi de puissance ne semble donc pas être appropriée dans notre cas.

Equation de Nutting

Pour tenir compte des effets de non linéarité, une dépendance en σ doit être introduite dans l'équation de la complaisance. Ceci peut être effectué de façon simple avec l'équation de Nutting mentionnée par Nielsen et al¹¹ et Kolarik¹⁹ :

$$J(t) = K \sigma^{\beta-1} t^n \quad (2.7)$$

Les trois paramètres K , n et β sont constants pour une valeur de température T . Comme pour la loi de puissance, on peut remarquer que J dépend linéairement de $\log(t)$. Une telle équation est donc limitée pour l'étude du polyéthylène haute densité.

2.1.3 Prédiction du comportement en fluage

En 1987, William et al.²⁰ publièrent des résultats de tests de fluage sur 230 000 h (plus de 26 ans). Les auteurs de cette publication ont notamment pu conclure que, même à très long terme, l'allure des courbes de fluage restait inchangée et qu'une équation simple (de type loi de puissance) permettait de les modéliser. Un tel article reste toutefois exceptionnel et la nécessité de connaître le comportement à très long terme a poussé bon nombre d'auteurs à utiliser des méthodes de prédiction. Cette section présente deux principes de superposition permettant d'extrapoler le comportement à long terme à partir de données expérimentales à court terme.

2.1.3.1 Principe de superposition temps-température

Une augmentation de la température engendre une « accélération » du phénomène de fluage des polymères. Cette constatation est à la base du principe de superposition temps-température (PSTT). Celui-ci a pu être appliqué avec succès dans un grand nombre de cas pour prédire le comportement à long terme à partir de tests à court terme¹¹. En pratique, plusieurs tests de fluage doivent être réalisés au même niveau de contrainte, mais à des températures différentes. Les complaisances de fluage obtenues pour les températures T_1 et T peuvent être reliées par le facteur a_T de la façon suivante :

$$J(t, T_1) = J\left(\frac{t}{a_T}, T\right) \quad (2.8)$$

Le paramètre a_T est appelé facteur de translation car la quantité $\log(a_T)$ correspond à une translation des courbes de fluage en échelle logarithmique (Figure 2-4) :

$$J(\log(t), T_1) = J(\log(t) - \log(a_T), T) \quad (2.9)$$

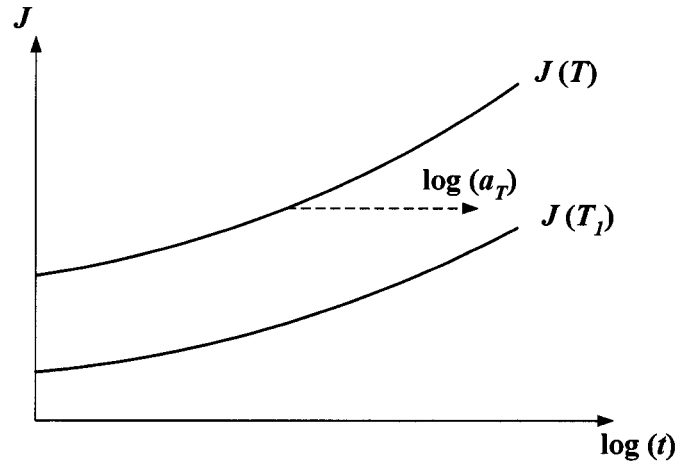


Figure 2-4 : Principe de superposition temps-température

On parle souvent de temps réduit ou de temps effectif en introduisant le rapport :

$$\psi = \frac{t}{a_T} \quad (2.10)$$

Le temps effectif illustre parfaitement l'effet de la température sur la complaisance de fluage. L'augmentation de la température engendre un changement d'échelle temporelle en modifiant le spectre des temps de retard de façon uniforme. Le fait que les temps de retard soient tous modifiés de la même façon permet de construire une courbe maîtresse à une température de référence T_0 à partir de plusieurs tests à des températures supérieures à T_0 . Cette courbe maîtresse obtenue après plusieurs translations horizontales représente le comportement à long terme pour la température de référence.

Le PSTT a été appliqué avec succès aux polymères amorphes. Nielsen et al¹¹ signalent deux principales méthodes d'obtention des facteurs de translation. La première, développée par Williams, Landel et Ferry, est connue sous le nom d'équation WLF. Dans l'intervalle de température $[T_g, T_g + 100^\circ\text{C}]$, le facteur de translation horizontal est tel que :

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (2.11)$$

Les constantes C_1 et C_2 dépendent généralement du polymère même si des valeurs moyennes existent. Il n'est pas obligatoire de prendre la température de transition vitreuse comme référence. En fait, n'importe quelle autre température peut convenir, il suffit alors de modifier la valeur des coefficients C_1 et C_2 .

Pour des températures inférieures à T_g , Nielsen et al¹¹ expliquent que l'équation WLF peut être complétée par une équation du type Arrhenius. Comme le précise Pooler²¹, celle-ci s'écrit sous la forme :

$$a_T = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2.12)$$

avec :

E_a	énergie d'activation
R	constante des gaz parfaits
T_{ref}	température de référence

Pour les polymères semi-cristallins, l'application du PSTT est plus problématique que pour les polymères amorphes. La structure biphasée engendre en effet un comportement rhéologique complexe. Dans de tels cas, certains auteurs comme Crissman²² ou Pooler²¹ prétendent que le PSTT peut toujours s'appliquer en ajoutant un facteur de translation verticale g_T :

$$J(t, T_1) = g_T J\left(\frac{t}{a_T}, T\right) \quad (2.13)$$

soit en échelle doublement logarithmique :

$$\log \left[J(\log(t), T_1) \right] = \log(g_T) + \log \left[J(\log(t) - \log(a_T), T) \right] \quad (2.14)$$

En s'appuyant sur les constatations de Struik^{17,28} et Popelar⁷, Lai et Bakker¹² prétendent néanmoins qu'il est impossible de construire une courbe maîtresse pour le PEHD en appliquant le PSTT. L'allure des courbes de fluage obtenues à 20°C et plus indique en effet que leur superposition est impossible.

2.1.3.2 Principe de superposition temps-contrainte

Ayant constaté l'inefficacité du PSTT, Lai et Bakker⁹ proposent d'utiliser le principe de superposition temps-contrainte. Ces auteurs ont remarqué que l'augmentation de la contrainte lors du fluage du PEHD entraînait un décalage des courbes en échelle doublement logarithmique. Le fait que l'augmentation de la contrainte engendre un changement d'échelle temporelle en diminuant les temps de retard a été introduit par Schapery¹⁸. Ce dernier exprime la réponse à une sollicitation quelconque grâce à un principe de superposition modifié sous la forme :

$$\varepsilon(t) = g_0 J_0 \sigma + g_1 \int_0^t \Delta J [\psi(t) - \psi(\tau)] \cdot \frac{d(g_2 \sigma)}{d\tau} d\tau \quad (2.15)$$

où :

J_0 et ΔJ sont les complaisances de fluage instantanée et transitoire

g_0, g_1, g_2 sont des fonctions de σ

$\psi(t) = \int_0^t \frac{ds}{a_\sigma}$ est le temps réduit avec $a_\sigma \geq 0$

Avec ce modèle, la complaisance de fluage s'écrit :

$$J(t) = g_0 J_0 + g_1 g_2 \Delta J \left(\frac{t}{a_\sigma} \right) \quad (2.16)$$

Le terme a_σ apparaît alors clairement comme étant un facteur de translation dû à l'effet de la contrainte.

La méthode adoptée par Lai et Bakker¹² pour la prédiction du fluage à long terme du PEHD repose sur la construction d'une courbe maîtresse pour un niveau de contrainte de référence. La méthodologie suivie est en fait exactement la même que pour le PSTT, mais en remplaçant simplement la température par la contrainte. Dans un premier temps, plusieurs essais de fluage sont réalisés pour des niveaux de contraintes différents. Les courbes obtenues permettent ensuite de construire une courbe maîtresse pour un niveau de référence à l'aide de deux facteurs de translation :

$$J(t, \sigma_1) = g_\sigma J\left(\frac{t}{a_\sigma}, \sigma\right) \quad (2.17)$$

Lai et Bakker ont de plus constaté que le facteur de translation horizontale pouvait être déterminé par une équation semblable à l'équation WLF :

$$\log(a_\sigma) = \frac{C_1(\sigma - \sigma_{ref})}{C_2 + \sigma - \sigma_{ref}} \quad (2.18)$$

2.2 Le vieillissement physique

L'état thermodynamique d'un polymère peut, sous certaines conditions, évoluer au cours du temps. Ce phénomène appelé vieillissement physique influence fortement les propriétés mécaniques du matériau. Dès lors, la courbe maîtresse obtenue par le principe de superposition temps-température (ou temps-contrainte) n'a plus aucune réalité physique. Ce paragraphe présente le vieillissement physique et ses effets sur la prédiction du fluage par courbe maîtresse.

2.2.1 Vieillissement des polymères amorphes

Les polymères amorphes à l'état vitreux possèdent des propriétés mécaniques semblables à celles des solides cristallins. Cependant leur arrangement moléculaire est analogue à celui des liquides avec une absence totale d'ordre à grande distance²³. Cet état ne correspond pas à un état d'équilibre thermodynamique^{14,23,24,25}. À l'état vitreux, les grandeurs thermodynamiques comme le volume ou l'enthalpie affichent des valeurs supérieures à celles d'équilibre. La Figure 2-5 illustre schématiquement le comportement du volume d'un polymère amorphe lors de sa transition vitreuse. Lorsqu'un tel polymère à l'état caoutchouteux est refroidi rapidement, on remarque un changement de comportement du volume à la température T_g . Celui-ci s'écarte de la valeur d'équilibre et continue à diminuer de façon approximativement linéaire, mais avec une pente moins importante. Ce phénomène est dû à la perte de mobilité des chaînes moléculaires qui n'ont plus assez d'espace pour se réarranger. Les molécules sont en quelque sorte « gelées » par le refroidissement. En réalité, les chaînes moléculaires n'ont pas perdu toute leur mobilité et continuent à se réarranger pour atteindre l'équilibre, mais les constantes de temps de ces mécanismes sont très grandes par rapport au refroidissement. Si en revanche le polymère est conservé suffisamment longtemps à $T \leq T_g$, le réarrangement moléculaire peut être observé et se traduit par une diminution progressive du volume. Ce phénomène qui tend à rétablir l'équilibre est connu sous le nom de vieillissement physique¹⁴ (Figure 2-5).

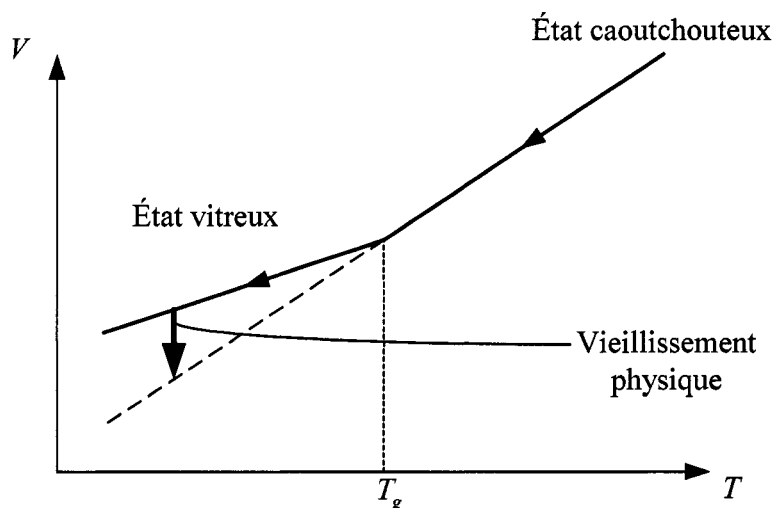


Figure 2-5 : Comportement schématique du volume d'un polymère lors de la transition vitreuse et vieillissement physique

L'étude systématique menée par Struik¹⁴ a mis en évidence l'existence du vieillissement physique pour tous les polymères étudiés. L'auteur a raisonnablement pu en conclure que ce phénomène était caractéristique de l'état vitreux. Le terme « physique » permet de faire la distinction avec le vieillissement chimique lié quant à lui à la structure chimique. Le vieillissement physique influence fortement les propriétés mécaniques du matériau. En effet, la diminution du volume au cours du temps le rend plus rigide car l'arrangement devient progressivement plus compact. Il est capital de signaler que le vieillissement physique est un phénomène thermoréversible. Struik¹⁴ précise qu'un passage court (une vingtaine de minutes) au dessus de T_g permet d'en effacer tous les effets. En effet, le volume revient sur la ligne d'équilibre de la Figure 2-5 au cours de cette opération.

Le vieillissement physique est souvent lié au volume libre V_f . Celui-ci représente le volume non occupé par les molécules dans le matériau. On peut aussi introduire la fraction de volume libre f , rapport du volume libre sur le volume total :

$$f = \frac{V_f}{V_{total}} \quad (2.19)$$

Struik¹⁴ a parfaitement décrit la méthode de mise en évidence et de quantification du vieillissement à l'aide de test de fluages à court terme. Dans un premier temps, l'échantillon doit être rajeuni par un passage à une température $T_0 > T_g$. Il est ensuite refroidi rapidement à la température de test $T < T_g$. L'échantillon est alors maintenu à cette température pendant le temps de vieillissement t_e . Enfin, un test de fluage est finalement effectué à la température T . Struik préconise une durée de test dix fois inférieure à t_e pour que les effets du vieillissement n'influencent pas le test. En répétant cette manipulation pour divers temps de vieillissement, Struik a constaté que l'augmentation de t_e entraînait un décalage des courbes de fluage vers les temps longs. Toutes les courbes de fluage peuvent ainsi être superposées sur une courbe de référence en utilisant un facteur de translation horizontale a_{t_e} :

$$J(t, t_{e_0}) = J\left(\frac{t}{a_{t_e}}, t_e\right) \quad (2.20)$$

Afin de quantifier le phénomène, Struik introduit le taux de vieillissement physique μ défini comme¹⁴ :

$$\mu = -\frac{d \log(a_{t_e})}{d \log(t_e)} \quad (2.21)$$

Dans tous les cas, Struik obtient une valeur μ proche de 1 pour des faibles niveaux de contrainte. En revanche, lorsque la contrainte augmente fortement, le taux de vieillissement diminue. Cet effet a aussi été observé par Lee et Mckenna²⁶.

En résumé, il est important de retenir que le vieillissement physique se manifeste chez tous les polymères amorphes à l'état vitreux. Ce retour progressif vers l'équilibre thermodynamique entraîne un changement d'échelle temporelle en augmentant les temps de retard caractéristique du matériau. Cette augmentation étant la même pour tous les temps de retard, les courbes de fluage à différents temps de vieillissement peuvent être superposées en utilisant le principe de superposition temps-temps de vieillissement.

2.2.2 Vieillissement des polymères semi-cristallins

Bien qu'il soit caractéristique de l'état vitreux, le vieillissement physique peut aussi être observé chez les polymères semi-cristallins au dessus de T_g . Pour apporter une explication, Struik¹⁴ propose un modèle à trois phases distinctes entre T_g et T_f (Figure 2-6).

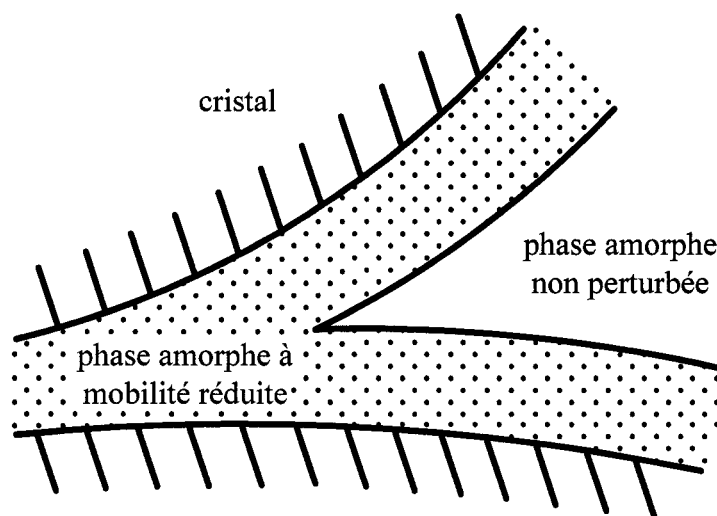


Figure 2-6 : Modèle de Struik

Le modèle considère que les lamelles cristallines engendrent une perturbation de la phase amorphe se trouvant à proximité en réduisant la mobilité des segments de chaînes. Cette perte de mobilité entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse qui fait qu'une partie de la phase amorphe est en fait en l'état vitreux. Le vieillissement physique peut dès lors apparaître dans cette phase. La partie amorphe se trouvant plus loin des cristaux n'est quant à elle pas perturbée et se trouve donc à l'état caoutchouteux. Après avoir proposé ce modèle en 1978, Struik a mené une étude systématique du vieillissement chez les polymères semi-cristallins dans une série de quatre publications^{17,27,28,29}. L'auteur reconnaît lui-même qu'un modèle triphasé n'est pas représentatif de la réalité. Pour être plus précis, il faudrait parler d'un élargissement de la zone de transition qui s'étend entre deux températures limites : T_g^L et T_g^U . T_g^L est la

température de transition vitreuse des parties de chaînes non perturbées, c'est-à-dire les plus éloignées des cristaux. Alors que T_g^U est la température de transition vitreuse des parties des chaînes les plus perturbées car elles se situent juste à côté des cristaux. Ces deux températures caractéristiques définissent quatre intervalles de température pour lesquels le comportement du matériau est différent :

- Région 1 ($T < T_g^L$) : le vieillissement physique se manifeste de la même manière que chez les polymères amorphes avec un taux de vieillissement (équation 2.20) proche de l'unité. Les courbes de fluage peuvent être superposées par des translations quasiment horizontales (2.20).
- Région 2 ($T \approx T_g^L$) : μ commence à diminuer. La superposition requiert désormais des translations horizontales et verticales avec une échelle de temps logarithmique :

$$J(t, t_{e_0}) = g_{t_e} + J\left(\frac{t}{a_{t_e}}, t_e\right) \quad (2.22)$$

Les courbes de fluage se décalent alors vers la droite et vers le bas lorsque le temps de vieillissement augmente.

- Région 3 ($T_g^L \leq T \leq T_g^U$) : le vieillissement n'est dû qu'à la phase amorphe perturbée par les cristaux. Pour T suffisamment éloigné de T_g^L et T_g^U , le taux de vieillissement se rapproche de l'unité. Deux translations sont toujours

nécessaires à la superposition (2.22) mais cette fois-ci, les translations verticales s'effectuent vers le haut pour un temps de vieillissement croissant.

- Région 4 ($T \geq T_g^U$) : la phase amorphe est entièrement à l'état caoutchouteux. Le vieillissement physique disparaît.

Struik précise de plus que le PSTT ne peut être utilisé que dans certains intervalles de température. Par exemple, l'allure des courbes de fluage dans la région 3 interdit son application. Dans la quasi totalité des cas, le modèle de Struik est capable d'expliquer le comportement des matériaux considérés. Il existe cependant certaines exceptions. Par exemple, Read et al³⁰ ainsi que Chai et McCrum³¹ ont pu constater que pour le polypropylène, le vieillissement physique entraînait une modification de la forme du spectre des temps de retard. Ceci est effectivement en contradiction avec le modèle de Struik qui prévoit que tous les temps de retard sont modifiés de la même façon. Cette critique n'a cependant pas été formulée pour le polyéthylène et le travail de Lai et Bakker¹² laisse penser que la superposition temps-temps de vieillissement est effectivement possible pour ce matériau.

2.2.3 Influence sur la prédiction des courbes de fluage

L'observation du vieillissement physique doit être prise en compte dans la prédiction du fluage par construction d'une courbe maîtresse. Struik¹⁴ explique en détail la méthodologie à suivre.

Dans un premier temps, il convient de bien faire la différence entre le fluage à court terme (où le vieillissement est négligeable, $t_e \geq 10t$) et le fluage à long terme (où le vieillissement a une grande influence, $t_e \leq 10t$). Les essais à court terme doivent tous

être réalisés pour le même temps de vieillissement t_e . Ces essais permettent de construire une courbe maîtresse $J(t)$ pour un temps de vieillissement t_e par application du principe de superposition temps-température (ou temps-contrainte). Cette courbe n'a en fait aucune réalité physique car elle représente un comportement à long terme ou le vieillissement est absent. Pour prendre en compte ces effets, il faut avoir recours à la théorie du temps effectif défini comme :

$$\psi = \int_0^t a_{t_e} d\tau \quad (2.23)$$

Dans ce cas, t représente le temps réel de fluage et ψ caractérise le changement d'échelle temporelle que subit le matériau sous les effets du vieillissement. Pour un essai de fluage débutant à un temps de vieillissement t_e , le temps effectif peut être calculé à l'aide du facteur a_{t_e} qui s'écrit alors :

$$a_{t_e} = \left(\frac{t_e}{t + t_e} \right)^\mu \quad (2.24)$$

d'où le temps effectif :

$$\begin{aligned} \psi(t) &= t_e \ln \left(1 + \frac{t}{t_e} \right) & \text{si } \mu = 1 \\ \psi(t) &= \frac{t_e}{1-\mu} \left[\left(1 + \frac{t}{t_e} \right)^{1-\mu} - 1 \right] & \text{si } \mu \neq 1 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Finalement, la prédiction corrigée en tenant compte du vieillissement est déterminée à l'aide de l'expression de la courbe maîtresse :

$$\bar{J}(t) = J(\psi(t)) \quad (2.26)$$

La théorie du temps effectif a été appliquée avec succès aux polymères amorphes par Struik¹⁴ en utilisant une courbe maîtresse obtenue par application du PSTT. La théorie reste valable pour les polymères semi-cristallins comme le montre le travail de Lai et Bakker¹² utilisant quant à lui le principe de superposition temps-contrainte pour l'obtention de la courbe maîtresse.

2.3 Effet d'une contrainte élevée sur l'état thermodynamique

L'effet d'une contrainte élevée sur l'état thermodynamique d'un matériau sujet au vieillissement reste de nos jours mal compris, même pour les polymères amorphes. La plupart des théories élaborées ont été synthétisées par McKenna²⁵ dans une revue de littérature particulièrement complète. Les discussions sur ce sujet ont commencé avec l'hypothèse de Struik¹⁴ qui prétend que l'application d'une contrainte élevée peut « rajeunir » partiellement le matériau en créant du volume libre. Cette hypothèse est, entre autres, justifiée par la diminution du taux de vieillissement observée avec l'augmentation de la contrainte. Néanmoins, d'autres expériences²⁵ l'ont fortement discréditée comme celle présentée par Waldron et al³² reportée sur la Figure 2-7. Celle-ci représente l'évolution de la fraction de volume libre lorsque le polymère est non contraint (ligne continue) et lorsque celui-ci est soumis périodiquement à une contrainte élevée. On remarque que l'application de la contrainte implique effectivement une augmentation du volume mais qu'il ne s'agit que d'un phénomène temporaire n'influant pas sur le comportant global du matériau.

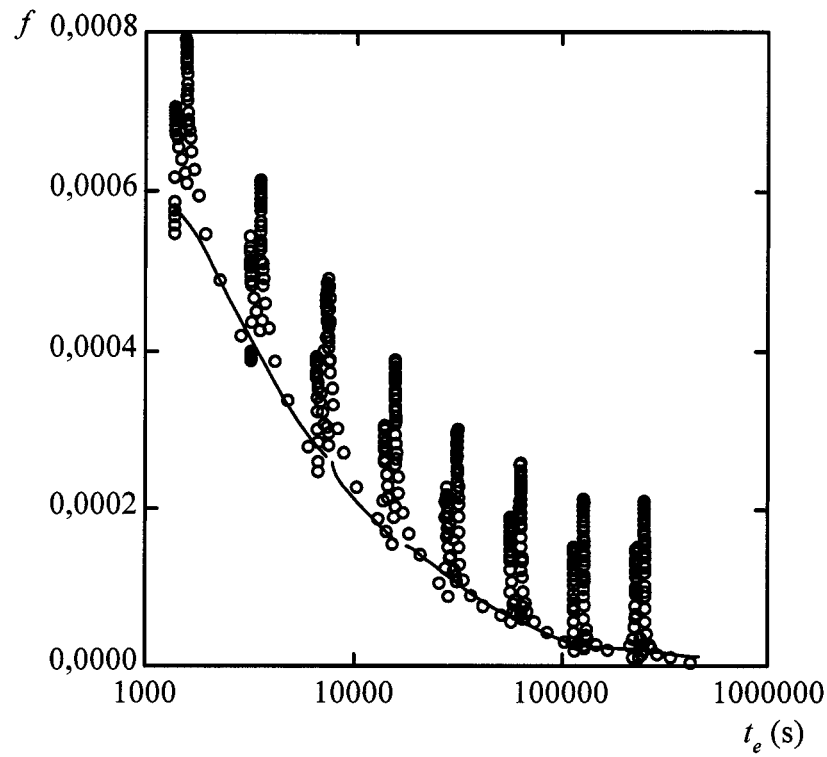


Figure 2-7 : Comparaison des relaxations de volume d'un polymère non contraint et d'un polymère sollicité périodiquement³²

À la vue de ce résultat, on considèrera pour simplifier l'étude que l'application d'une contrainte élevée sur les anneaux de polymères lors de l'installation du stent n'efface pas les effets de vieillissement dû au temps de stockage et par conséquent n'influence pas le déploiement à long terme.

2.4 Histoire thermomécanique complexe

Jusqu'à maintenant, nous n'avons considéré que des histoires thermiques simples du type $T_0 \searrow T(t_e)$ où T est la température de l'essai, T_0 la température de recuit et avec $T \leq T_g \leq T_0$. Etant donné l'histoire thermique du stent présentée au chapitre précédent

(Tableau 1-2), il serait judicieux de considérer plutôt un chargement du type $T_0 \searrow T_s(t_s) \nearrow T(t_e)$ avec $T_s \leq T \leq T_g \leq T_0$. Une telle étude a déjà été menée par Struik pour des polymères amorphes¹⁴ et semi-cristallins²⁸. Dans les deux cas, Struik prétend qu'un séjour suffisamment long à T permet d'effacer le vieillissement survenu à T_s . Pour illustrer cette idée, Struik¹⁴ s'appuie sur la Figure 2-8 reprise par McKenna²⁵. Celle-ci représente l'évolution du volume spécifique (à gauche) et du facteur de translation horizontale (à droite) pour du polystyrène à la température $T \leq T_g$ après des histoires thermiques différentes. Les courbes 1 à 6 correspondent à des chargement du type $T_0 \searrow T_s(t_s) \nearrow T(t_e)$ (avec $T_0 = 100^\circ\text{C}$ et $T = 85^\circ\text{C}$). Pour les courbes 3 à 6, le temps de stockage t_s était de 96h et la température de stockage T_s de 70, 65, 60 et 50°C respectivement. Pour les courbes 1 et 2, la température de stockage était de 80°C alors que le temps de stockage était considéré comme infini pour la courbe 1 et fixé à 144h pour la courbe 2. On remarque dans chaque cas que le volume affiche un maximum avant rejoindre la courbe 7 de chargement classique $T_0 \searrow T(t_e)$. Le fait que le facteur de translation horizontale présente le même comportement signifie que pour une histoire de type $T_0 \searrow T_s(t_s) \nearrow T(t_e)$ les courbes de fluage peuvent dans un premier temps se déplacer vers les temps courts puis, après effacement du vieillissement antérieur, reprendre leur translation classique vers les temps longs. Un tel comportement a par ailleurs été observé par Struik²⁷ pour les polymères semi-cristallins au dessus de la transition vitreuse.

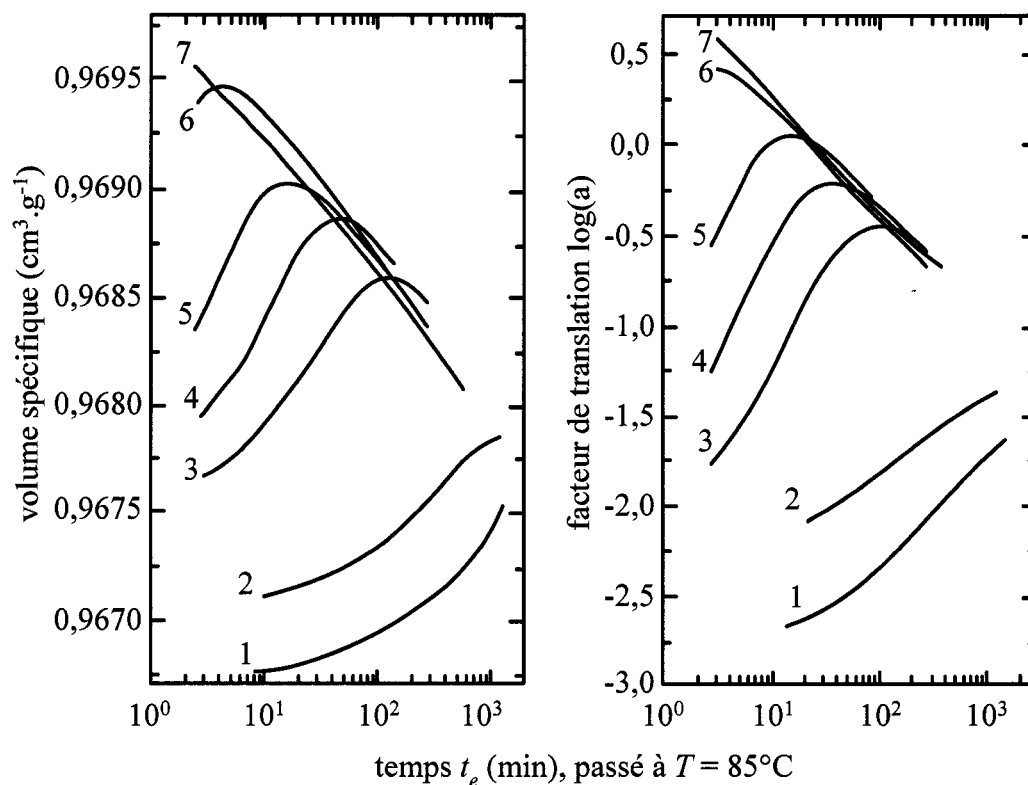


Figure 2-8 : Évolution du volume et des propriétés mécaniques après une histoire thermique complexe ($T_0 \searrow T_s(t_s) \nearrow T(t_e)$)²⁵

2.5 Résumé

En raison du grand nombre de publications sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins, un résumé de toutes les théories déjà élaborées est difficile à réaliser. De plus, les phénomènes de fluage et de vieillissement qui intéressent directement le projet sont aujourd'hui encore assez mal compris pour ce type de matériau. De nombreux mécanismes et interprétations sont en effet sujets à controverse et une théorie générale décrivant le comportement de n'importe quel matériau fait cruellement défaut.

Néanmoins, étant donné les travaux déjà réalisés par Struik¹⁷ et Lai et Bakker¹² sur le PEHD, la méthode de prédiction retenue sera fondée sur le principe de superposition temps-contrainte. Bien que moins utilisé que le PSTT, ce dernier semble en effet mieux convenir à la présente étude qui demande des résultats à différents niveaux de contrainte, mais à une seule température. Par ailleurs, il n'est pas certain que le PSTT puisse s'appliquer au PEHD à 37°C car le matériau peut se situer dans la région 3 du modèle de Struik. Pour prendre en compte les effets du vieillissement, le modèle de Struik sera considéré. La théorie du temps effectif sera alors appliquée pour corriger la prédiction en tenant compte du vieillissement physique. Des tests de fluage après une histoire thermique complexe devront de plus être réalisés pour déterminer si le vieillissement de la phase de stockage peut être effacé après l'installation du stent. Enfin, il a déjà été mentionné que l'effet d'une contrainte élevée lors de l'installation serait négligé. La phase de déformation plastique du polymère ne sera donc pas prise en compte.

CHAPITRE 3 : MODÉLISATION DES COURBES DE FLUAGE

Afin de manipuler les données issues des tests de fluage à court terme, il est primordial de choisir un modèle adapté. Celui-ci doit remplir deux fonctions principales. Tout d'abord, il doit bien évidemment interpoler au mieux les données expérimentales. De plus, la formulation mathématique choisie doit permettre une détermination facile des facteurs de translation intervenants dans la caractérisation du vieillissement et la construction de la courbe maîtresse. Ce chapitre propose une nouvelle façon de modéliser les courbes de fluage fondée sur le krigeage paramétrique des surfaces. Après une présentation détaillée du modèle, sa pertinence sera discutée à la vue des deux impératifs cités ci-dessus.

3.1 Théorie du krigeage

Le krigeage est une méthode d'interpolation statistique construisant le meilleur estimateur sans biais d'une fonction aléatoire. Elle tient son nom de D.C KRIGE qui l'utilisa pour la première fois en 1951 dans le cadre de l'évaluation des ressources d'une mine d'or. Le krigeage a depuis été utilisé dans divers domaines comme la modélisation géométrique, la cartographie numérique ou encore la modélisation du comportement des alliages à mémoire de forme³³. Cette partie présente le formalisme mathématique du krigeage. Afin de pas trop entrer dans les détails techniques, plusieurs démonstrations ne sont pas développées. Pour obtenir de plus amples informations, il est conseillé de se reporter aux notes de cours de F. Trochu³⁴ dont cette rapide synthèse est entièrement extraite.

3.1.1 Krigeage dual

On considère une fonction inconnue u^* que l'on cherche à modéliser et dont on connaît la valeur en N points :

$$\begin{aligned}
 u^* : \mathbb{R}^q &\rightarrow \mathbb{R}^p \\
 x = \begin{pmatrix} x^1 \\ \vdots \\ x^q \end{pmatrix} &\rightarrow u^*(x) = \begin{pmatrix} u^{*1}(x) \\ \vdots \\ u^{*p}(x) \end{pmatrix} \\
 u^*(x_i) &= u_i \text{ pour } 1 \leq i \leq N
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Espace des observations de dimension 1

Les espaces de départ (espace géométrique) et d'arrivée (espace des observations) peuvent être de dimension quelconque. Dans un premier temps, on considère cependant un espace des observations de dimension $p=1$ pour ne pas trop surcharger les notations.

L'objectif du krigeage est de déterminer une fonction interpolée u approchant u^* et passant par les points d'observations :

$$u(x_i) = u_i \text{ pour } 1 \leq i \leq N \tag{3.2}$$

Contrairement aux méthodes d'interpolation classiques, la fonction u^* n'est pas regardée d'un point de vue déterministe mais est considérée comme la réalisation particulière d'une fonction aléatoire U et u_i est une réalisation de la variable aléatoire $U(x_i)$. Le krigeage recherche alors le meilleur estimateur linéaire sans biais* de la fonction aléatoire $U(x)$ par minimisation de la variance de l'erreur d'estimation. La valeur de la fonction u au point x sera alors la réalisation de cet estimateur en ce point.

* rappel : un estimateur est dit sans biais lorsque son espérance est égale au paramètre estimé

Pour résoudre le problème de minimisation de la variance de l'erreur d'estimation, le krigage fait intervenir deux hypothèses sur la fonction aléatoire U . L'hypothèse fondamentale consiste à décomposer U en somme de deux contributions : la valeur moyenne du phénomène, appelée dérive, et une fluctuation aléatoire autour de cette valeur moyenne :

$$U(x) = a(x) + W(x) \quad (3.3)$$

dérive fluctuation

La dérive $a(x)$ peut être une fonction polynomiale ou une fonction trigonométrique. Généralement une interpolation correcte peut être obtenue avec n'importe quel type de dérive. Néanmoins, il est intéressant de choisir celle-ci la plus proche possible du phénomène étudié pour obtenir une meilleure précision. Le tableau ci-dessous présente divers choix de dérive possibles en fonction de la dimension de l'espace géométrique.

Tableau 3-1 : Différents types de dérive possibles

Espace géométrique	Type de dérive	Expression de $a(x)$
1 D	constante	$a(x) = a_1$
1 D	linéaire	$a(x) = a_1 + a_2x$
1 D	trigonométrique	$a(x) = a_1 + a_2 \cos(\omega x) + a_3 \sin(\omega x)$
2 D	linéaire	$a(x) = a_1 + a_2x + a_3y$
2 D	quadratique	$a(x) = a_1 + a_2x + a_3y + a_4x^2 + a_5y^2 + a_6xy$

La deuxième hypothèse du krigage est appelée hypothèse intrinsèque et concerne la fonction de fluctuation. On considère que la valeur de cette dernière au point x ne dépend que des distances $h_i = \text{dist}(x, x_i)$ entre x et les points de l'échantillonnage. On utilise généralement la distance associée à la norme euclidienne bien que tout autre

type de distance soit aussi envisageable. On introduit de plus une fonction appelée covariance généralisée K de sorte que la fluctuation s'écrive :

$$W(x) = \sum_{i=1}^N b_i \cdot K(\text{dist}(x, x_i)) \quad (3.4)$$

La covariance généralisée peut entre autres être choisie parmi les fonctions suivantes :

$$\begin{array}{ll} K(h) = h & \text{covariance linéaire} \\ K(h) = h^3 & \text{" cubique} \\ K(h) = h^2 \ln(h) & \text{" logarithmique} \end{array}$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange est enfin utilisée pour résoudre le problème de krigeage et déterminer la valeur de la fonction u au point x . L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle nécessite la résolution d'un système linéaire pour chaque valeur de x . Il est par conséquent beaucoup plus avantageux d'utiliser la formulation duale du krigeage donnant l'expression analytique de la fonction krigée après résolution d'un seul système linéaire (cf Trochu³⁴ pour la démonstration) :

$$u(x) = \underbrace{\sum_{m=1}^M a_m p_m(x)}_{\text{dérive}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N b_i K(\text{dist}(x, x_i))}_{\text{fluctuation}} \quad (3.5)$$

$$\text{avec :} \quad \begin{pmatrix} \ddots & & \ddots & p_1(x_1) & \cdots & p_M(x_1) \\ & K(\text{dist}(x_i, x_j)) & & \vdots & \ddots & \vdots \\ \ddots & & \ddots & p_1(x_N) & \cdots & p_M(x_N) \\ p_1(x_1) & \cdots & p_1(x_N) & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_M(x_1) & \cdots & p_M(x_N) & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_N \\ a_1 \\ \vdots \\ a_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_N \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Le système de krigeage (3.6) inclut deux types d'équations. Les N premières lignes imposent que la fonction krigée passe par les points de mesure, les M dernières imposent à l'estimateur d'être sans biais.

Espace des observations de dimension supérieure à 1

La généralisation au cas où $p \geq 1$ est triviale. En effet, il suffit de considérer les fonctions u^* comme étant indépendantes et de les kriger séparément. Naturellement, la matrice de krigeage sera la même dans les deux cas puisqu'elle ne contient que des termes en x et x_i . Pour illustrer cette éventualité, on peut par exemple écrire le système de krigeage pour un espace géométrique de dimension 1, un espace des observations de dimension 2 et une dérive linéaire :

$$\begin{pmatrix} \ddots & & & & & & & & & \\ & K(|x_i - x_j|) & & & & & & & & \\ & & \ddots & & & & & & & \\ & & & \ddots & & & & & & \\ 1 & \dots & 1 & 0 & 0 & & & & & \\ x_1 & \dots & x_N & 0 & 0 & & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1^1 & b_1^2 \\ \vdots & \vdots \\ b_N^1 & b_N^2 \\ a_1^1 & a_1^2 \\ a_1^1 & a_1^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1^1 & u_1^2 \\ \vdots & \vdots \\ u_N^1 & u_N^2 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

avec :

$$u(x) = \begin{pmatrix} u^1(x) = a_1^1 + a_2^1 x + \sum_{i=1}^N b_i^1 K(|x - x_i|) \\ u^2(x) = a_1^2 + a_2^2 x + \sum_{i=1}^N b_i^2 K(|x - x_i|) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Effet de pépité

Le fait que la fonction krigée passe par les points de mesure n'est pas toujours souhaitable. Par exemple, si les observations sont des données expérimentales, leurs valeurs peuvent être entachées d'une certaine erreur de mesure. Cette dernière peut être prise en compte par le krigeage grâce à l'effet de pépité. Celui-ci modifie l'écriture du système de krigeage (3.6). Avec un effet de pépité constant, les termes diagonaux de

covariance généralisée deviennent alors $K(0) + \sigma^2$ au lieu de $K(0)$. L'effet de pépité ne modifie pas l'écriture de la fonction krigée u (3.5) mais celle-ci ne passe désormais plus par les points de mesure.

3.1.2 Krigeage paramétrique des courbes

On considère une fonction inconnue u^* continue définie sur \mathbb{R}^3 et à valeur dans \mathbb{R} . Cette fonction décrit donc une courbe 3D. Si la valeur de u^* est connue en plusieurs points d'observations, il est possible d'obtenir u interpolant u^* par krigeage dual.

Le krigeage paramétrique propose une approche légèrement différente puisqu'il fournit une représentation paramétrique de la fonction krigée du type :

$$u(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \\ z(t) \end{pmatrix} \text{ avec } 0 \leq t \leq 1 \quad (3.9)$$

Notons P_i les N points d'observations de la fonction u^* . Ces points ont pour coordonnées (x_i, y_i, z_i) . La première étape consiste à choisir la paramétrisation. Il s'agit en fait d'associer à chaque point de mesure une valeur t_i du paramètre. La suite $(t_i)_{1 \leq i \leq N}$ doit de plus être monotone. On prend généralement $t_1 = 0$ et $t_N = 1$. De nombreux choix de paramétrisation sont possibles, comme par exemple :

- par longueur d'arc :

$$\begin{cases} t_1 = 0 \\ t_{i+1} = t_i + \sqrt{(x_{i+1} - x_i)^2 + (y_{i+1} - y_i)^2 + (z_{i+1} - z_i)^2} \end{cases} \quad (3.10)$$

- le long d'un axe (en l'occurrence x) :

$$t_i = \frac{|x_i - x_1|}{|x_N - x_1|} \text{ avec } x_1 = \min(x_i) \text{ et } x_N = \max(x_i) \quad (3.11)$$

Une fois la paramétrisation choisie, chaque coordonnée (x, y, z) est krigée en fonction du paramètre t pour obtenir trois fonctions $x(t)$, $y(t)$ et $z(t)$. Par exemple, avec une dérive linéaire et une covariance cubique, la première coordonnée s'écrit :

$$x(t) = a_1^x + a_2^x t + \sum_{i=1}^N b_i^x |t - t_i|^3 \quad (3.12)$$

avec :

$$\begin{pmatrix} \ddots & & \ddots & 1 & t_1 \\ & K(|t_i - t_j|) & & \vdots & \vdots \\ \ddots & & \ddots & 1 & t_N \\ 1 & \dots & 1 & 0 & 0 \\ t_1 & \dots & t_N & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1^x \\ \vdots \\ b_N^x \\ a_1^x \\ a_2^x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

L'écriture des autres coordonnées est bien évidemment similaire, seuls les coefficients inconnus et le vecteur des observations changent.

3.1.3 Krigeage paramétrique des surfaces

Le krigeage paramétrique des courbes s'étend facilement à celui des surfaces. Une surface dans un espace à trois dimensions peut être décrite de façon paramétrique à l'aide de deux paramètres :

$$u(s,t) = \begin{pmatrix} x(s,t) \\ y(s,t) \\ z(s,t) \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Supposons que l'on connaisse les coordonnées de $M \times N$ points d'une surface notés $P_{i,j}$ avec $1 \leq i \leq M$ et $1 \leq j \leq N$. La philosophie du krigeage des surfaces (Figure 3-1) consiste à réaliser deux krigeages consécutifs par rapport à deux paramètres s et t suivant deux profils différents (dérive, covariance et effet de pépité).

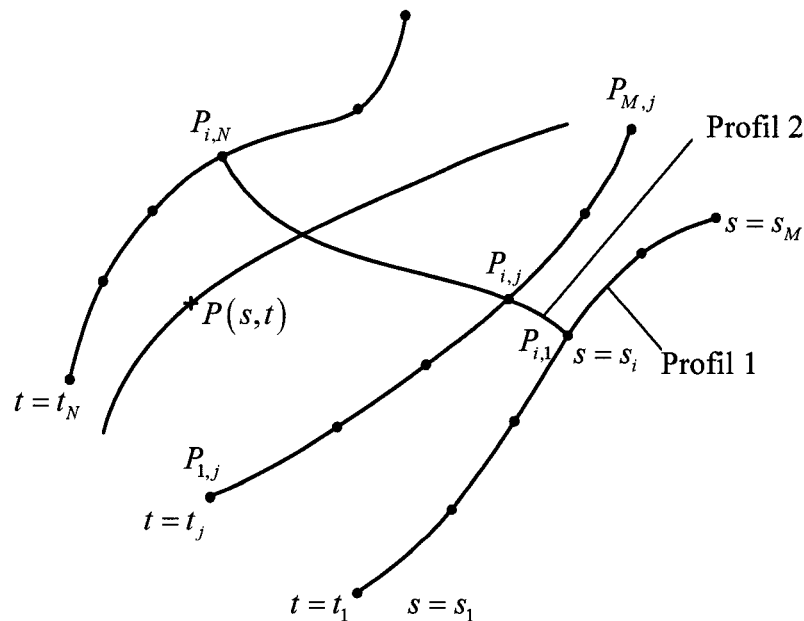


Figure 3-1 : Krigeage paramétrique d'une surface

Dans un premier temps, un choix de paramétrisation permet de définir les paramètres s_i et t_i sur le carré $[0,1] \times [0,1]$. Une série de manipulations mathématiques³⁴ permet ensuite d'obtenir l'équation de la surface paramétrique sous la forme :

$$x(s, t) = k_1(s)^T \cdot S^{-1} \cdot P_x \cdot T^{-1} \cdot k_2(t) \quad (3.15)$$

avec :

S et T matrices de krigeage suivants les profils 1 et 2

$$k_1(s)^T = [K_1(|s-s_1|) \cdots K_1(|s-s_M|) \ 1 \ s \cdots] \text{ et } k_2(t)^T = \begin{bmatrix} K_2(|t-t_1|) \\ \vdots \\ K_2(|t-t_N|) \\ 1 \\ s \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

et :

$$P_x = \begin{bmatrix} x(s_1, t_1) \cdots x(s_1, t_N) & 0 & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & 0 & \cdots \\ x(s_M, t_1) \cdots x(s_M, t_N) & 0 & \cdots \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

Il convient de remarquer que le nombre de 0 dans P_x ainsi que le nombre de lignes dans $k_1(s)$ et $k_2(t)$ dépendent du type de dérive choisi pour chaque profil de la même manière que pour le krigeage dual. Comme pour le krigeage paramétrique des courbes, l'écriture des coordonnées est identique, mais fait intervenir les matrices P_y ou P_z .

3.2 Modélisation proposée

On propose d'utiliser la théorie du krigeage afin de modéliser les résultats expérimentaux de tests de fluage. Ainsi, la représentation du phénomène ne dépend pas d'une équation choisie a priori, mais uniquement des résultats obtenus. Le modèle présenté utilise la librairie de programmation *libkrig* développée à l'Ecole Polytechnique de Montréal au cours des années 1990. *Libkrig* comprend des fonctions de krigeage géométrique et des fonctions de krigeage paramétrique. Ces dernières permettent néanmoins une meilleure écriture des fonctions krigées en vue de leur manipulation avec le logiciel *mathlab*. Pour cette raison, le modèle proposé utilise le krigeage paramétrique des surfaces. Une représentation $J(u, v)$ de la complaisance de fluage en fonction des paramètres u et v est ainsi obtenue. Des choix judicieux de paramétrisation et d'échantillonnage permettent par la suite d'obtenir l'expression directe de la complaisance en fonction du niveau de contrainte et du temps $J(\sigma, t)$. Afin d'expliciter le raisonnement suivi, cette section présente l'application du modèle à un cas concret.

3.2.1 Essais expérimentaux

Tous les tests de fluage à court terme (1000s) présentés dans ce rapport ont été réalisés avec une machine de traction ENDURATEC ELF 3200. L'enregistrement de l'allongement de l'échantillon est effectué chaque seconde pendant toute la durée de l'essai. Les échantillons testés ont été découpés dans des plaques de 2 mm d'épaisseur en forme de tête d'os (longueur 45 mm et largeur 5 mm). La Figure 3-2 présente les résultats de tests de fluage à 37°C pour différents niveaux de contrainte avec un temps de vieillissement de 4h. Le procédé de contrôle de cette dernière valeur sera explicité au chapitre suivant.

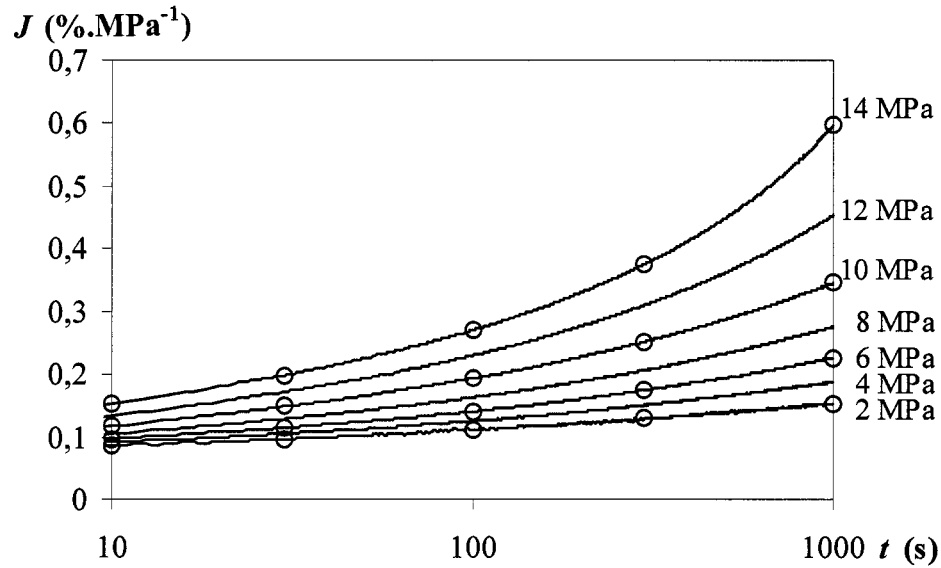


Figure 3-2 : Essais de fluage à différents niveaux de contrainte
($T = 37^{\circ}\text{C}$, $t_e = 4\text{h}$, matériau I)

Le but du modèle est d'obtenir une représentation mathématique de la surface de complaisance $J(\sigma, t)$ capable de décrire ces résultats dans les intervalles de temps et de contrainte considérés.

3.2.2 Choix de l'échantillonnage et de la paramétrisation

La construction d'une courbe maîtresse de prédiction nécessite la manipulation des courbes de complaisance en échelle doublement logarithmique. Pour cette raison, le krigeage de la surface de complaisance est réalisé avec les grandeurs logarithmiques :

$$J^* = \log \left(\frac{J}{J_{ref}} \right) \text{ avec } J_{ref} = 1\%.\text{MPa}^{-1}$$

$$t^* = \log \left(\frac{t}{t_{ref}} \right) \text{ avec } t_{ref} = 1 \text{ s}$$
(3.18)

Remarque : Il est important de ne pas confondre cette notation avec l'expression de la fonction inconnue u^* présentée dans la théorie du krigeage.

La première étape consiste à extraire quelques points des courbes de fluage afin de les utiliser comme observations de la fonction à kriger. De manière générale, tout ensemble de triplets (t^*, σ, J^*) appartenant aux courbes expérimentales peut convenir. Pour des raisons de simplicité, on opte pour un échantillonnage de la forme $(t_i^*, \sigma_j, J^*(t_i^*, \sigma_j))$ avec $1 \leq i \leq M$ et $1 \leq j \leq N$. On dispose ainsi de $M \times N$ points d'observations correspondant à des observations expérimentales. Les valeurs retenues pour l'exemple considéré sont rassemblées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Choix d'un échantillonnage

i	1	2	2	4	
σ_i (MPa)	2	6	10	14	
J	1	2	3	4	5
t_j (s)	10	30	100	300	1000

Le krigeage paramétrique de cette surface s'effectue donc sur 20 points d'observations $(t_i^*, \sigma_j, J^*(t_i^*, \sigma_j))$. Ces derniers ont été reportés sur la Figure 3-2.

Il reste maintenant à choisir une paramétrisation avant d'effectuer le krigeage en lui-même. Afin d'éviter toute confusion avec le temps, les paramètres de krigeage sont notés u et v . Le résultat du krigeage sera une surface paramétrée de la forme $(t^*(u, v), \sigma(u, v), J^*(u, v))$. Or, il convient de se rappeler que le but recherché est d'exprimer la complaisance de fluage en fonction du temps et de la contrainte, soit de construire une fonction $J(\sigma, t)$. Le choix de la paramétrisation doit donc permettre

d'exprimer facilement t^* et σ en fonction de u et v . Il est alors judicieux d'opter pour une paramétrisation le long de chaque axe t^* et σ , soit d'après (3.11) :

$$\begin{aligned} u_i &= \frac{|t_i^* - t_1^*|}{|t_M^* - t_1^*|} \text{ avec } t_1^* = \min(t_i^*) \text{ et } t_M^* = \max(t_i^*) \\ v_j &= \frac{|\sigma_j - \sigma_1|}{|\sigma_N - \sigma_1|} \text{ avec } \sigma_1 = \min(\sigma_j) \text{ et } \sigma_N = \max(\sigma_j) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Etant donné la forme de l'échantillonnage, il devient possible d'exprimer les fonctions krigées $t^*(u, v)$ et $\sigma(u, v)$ en fonction de u (pour t^*) et de v (pour σ). Pour ce faire, il convient d'adopter une dérive linéaire pour chaque profil de krigeage. Sur l'exemple choisi on aura finalement :

$$\forall (u, v) \in [0, 1] \times [0, 1], \begin{cases} t^*(u) = 1 + 2.u \\ \sigma(v) = 2 + 12.v \end{cases} \quad (3.20)$$

3.2.3 Profils de krigeage

Une dérive linéaire et une covariance cubique ont été adoptées pour les deux profils de krigeage. Il a déjà été dit qu'une dérive linéaire permettait de simplifier l'expression mathématique de la surface krigée. De plus, ce choix semble être en accord avec l'allure moyenne du phénomène observée. Par exemple, une description par loi de puissance équivaut à une interpolation linéaire en échelle logarithmique. La covariance cubique permet quant à elle d'obtenir une interpolation plus précise, notamment pour la continuité de la dérivée. Il reste enfin à déterminer la valeur de l'effet de pépité pour chaque coordonnées. Pour ne pas changer les expressions de t^* et σ obtenues précédemment (3.20), l'effet de pépité est pris nul suivant ces deux coordonnées. En ce qui concerne J^* , on choisit un effet de pépité constant qui permet d'interpoler au mieux

les données expérimentales. L'obtention de cette valeur sera expliquée au paragraphe suivant.

Finalement l'utilisation de la librairie de krigeage *libkrig* permet de déterminer les coefficients du krigeage pour chaque coordonnée. Ces résultats sont par la suite traités avec le logiciel *Mathlab* pour une meilleure manipulation des expressions mathématiques. Pour l'exemple considéré, l'expression de la surface krigée est donc entièrement connue sous la forme paramétrée:

$$\begin{cases} t^*(u) = 1 + 2.u \\ \sigma(v) = 2 + 12.v \\ J^*(u, v) \end{cases} \text{ avec } (u, v) \in [0, 1] \times [0, 1] \quad (3.21)$$

Sa représentation graphique a été reportée sur la Figure 3-3. Le retour aux coordonnées initiales $J(\sigma, t)$ est bien évidemment trivial. D'après les équations (3.18) et (3.21), on obtient :

$$J(\sigma, t) = 10^{J^*(u, v)} \quad (3.22)$$

avec :

$$\begin{cases} u = \frac{\log\left(\frac{t}{t_{ref}}\right) - 1}{2} \\ v = \frac{\sigma - 2}{12} \end{cases} \quad (3.23)$$

Il est très important de remarquer que la prédiction n'est valable que sur l'espace des observations ($10 \leq t \leq 1000s$ et $2 \leq \sigma \leq 14MPa$). En effet, le krigeage est une méthode d'interpolation, et non pas d'extrapolation.

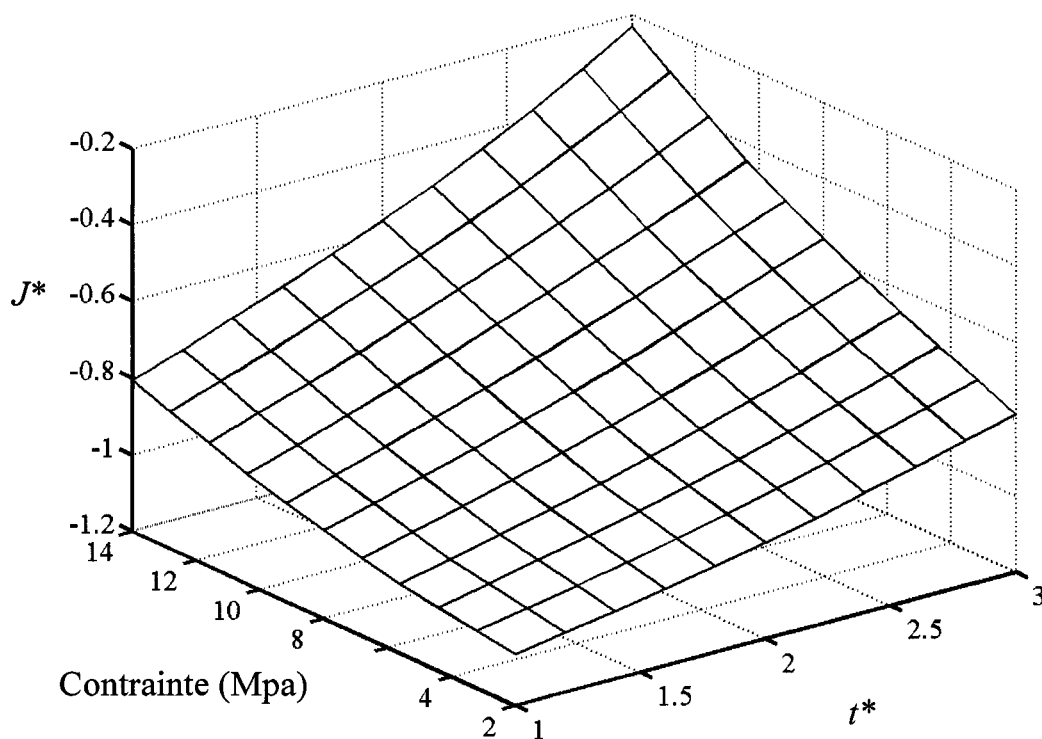


Figure 3-3 : Surface de complaisance krigée

3.3 Résultats

La surface krigée modélise le comportement en fluage sur l'ensemble de définition. On peut notamment en extraire des courbes très importantes pour l'étude du matériau :

- des courbes de fluage à n'importe quel niveau de contrainte,
- des courbes isochrones à n'importe quel temps.

Avant de chercher à obtenir ces courbes, il convient cependant de vérifier la précision du calcul et de choisir la valeur de l'effet de pépité.

3.3.1 Précision du calcul

Pour illustrer la précision des résultats de *libkrig*, on se propose de vérifier la linéarité de t^* et σ en fonction des paramètres de krigeage. Selon les équations du système (3.21), tous les termes de covariance b_i doivent être nuls. En pratique, ces coefficients sont l'ordre de 10^{-14} et sont négligeables par rapport aux termes de dérive. Ceci est aisément vérifiable en traçant sur le même graphique les coordonnées krigées et les coordonnées théoriques attendues (Figure 3-4).

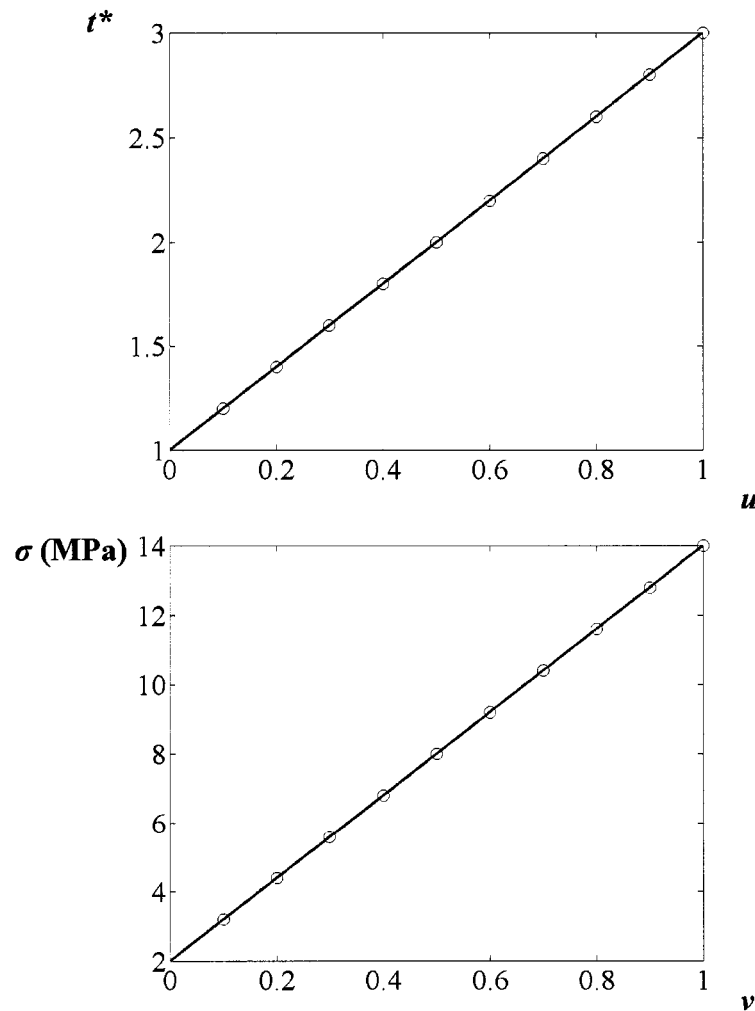


Figure 3-4 : Coordonnées krigées (—) et théoriques (○)

Les résultats observés pour t^* (respectivement σ) ne dépendent pas de la valeur du paramètre ν (respectivement u). Dès lors les expressions théoriques de t^* et σ peuvent être considérées comme valables. Les fonctions de krigage de la librairie libkrig sont ainsi largement satisfaisantes en terme de précision pour cette application.

3.3.2 Choix de l'effet de pépite

L'introduction d'un effet de pépite sur les observations J^* modifie fortement l'allure de la surface krigée. Dans l'exemple considéré ici, quatre niveaux de contraintes ont été utilisés pour construire la surface de complaisance. Les trois courbes expérimentales restantes (4, 8 et 12 MPa) sont utilisées pour déterminer la valeur de l'effet de pépite. Celui-ci est en effet choisi de manière à minimiser l'écart quadratique moyen entre les courbes interpolées et les valeurs expérimentales. Pour chaque courbe, on dispose de 990 valeurs expérimentales de la complaisance (une par seconde). En échelle logarithmique, ces points de mesure ne sont pas répartis uniformément sur l'axe des ordonnées (il y a de plus en plus de points en s'approchant de $t^* = 3$). Pour le calcul de l'écart quadratique moyen, chaque point doit cependant avoir la même influence sur l'allure de la courbe. Pour cette raison, 55 points par courbe ont été sélectionnés de manière à distribuer leurs abscisses de la façon la plus uniforme possible en échelle logarithmique. Ces points sont indiqués sur la Figure 3-5. Quelques valeurs de l'écart quadratique moyen entre les trois courbes krigées et ces points expérimentaux sont reportées sur la Figure 3-6 pour différents effets de pépite. À la vue de cette figure, la valeur de 0,031 a été retenue comme effet de pépite pour la coordonnée J^* tout au long de cette étude.

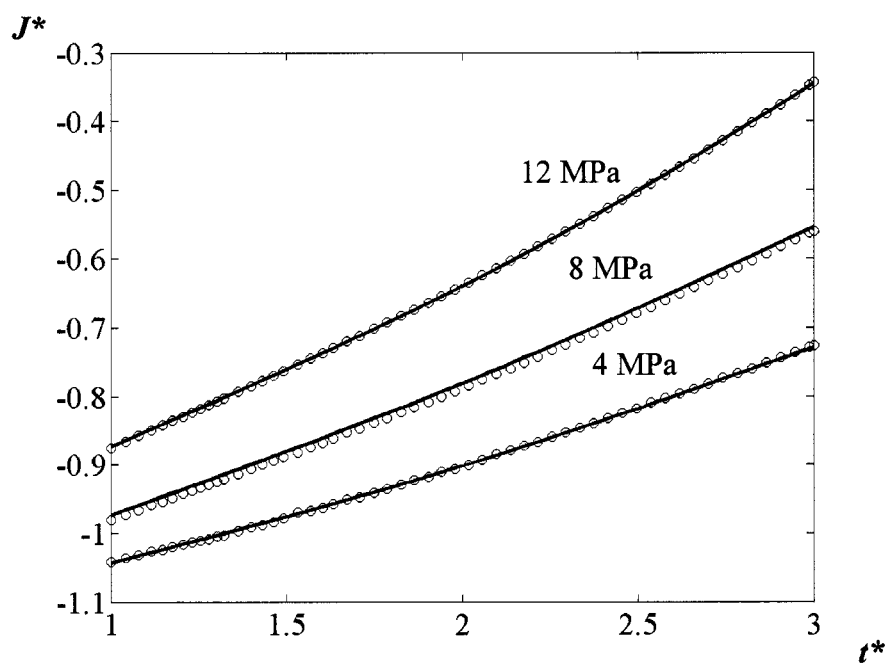


Figure 3-5 : Courbes de fluage : prédiction (—) et expérience (○)
(effet de pélite = 0,031)

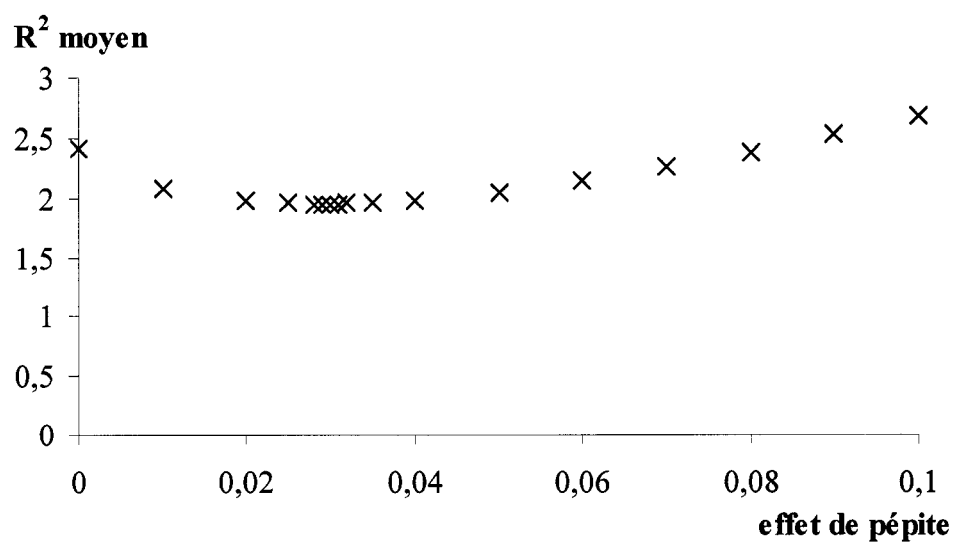


Figure 3-6 : Écart quadratique moyen en fonction de l'effet de pélite

3.3.3 Courbes de fluage et courbes isochrones

La Figure 3-5 indique une bonne correspondance entre les courbes de fluage expérimentales et la prédiction du modèle. Les courbes représentées sur cette figure ont été obtenues en fixant le paramètre ν à 1/6 (respectivement 1/2 et 5/6) pour une contrainte de 4 MPa (respectivement 8 MPa et 12 MPa). Comme il a déjà été signalé, le retour aux coordonnées initiales est évident puisqu'il suffit d'utiliser la fonction 10^x sur les deux coordonnées J^* et t^* . En guise d'illustration, cette opération a été effectuée sur la Figure 3-7 pour les courbes précédentes. Il est donc possible de déterminer la complaisance de fluage pour n'importe quelle contrainte entre 2 et 14 MPa à partir de quatre essais à 2, 6, 10 et 14 MPa.

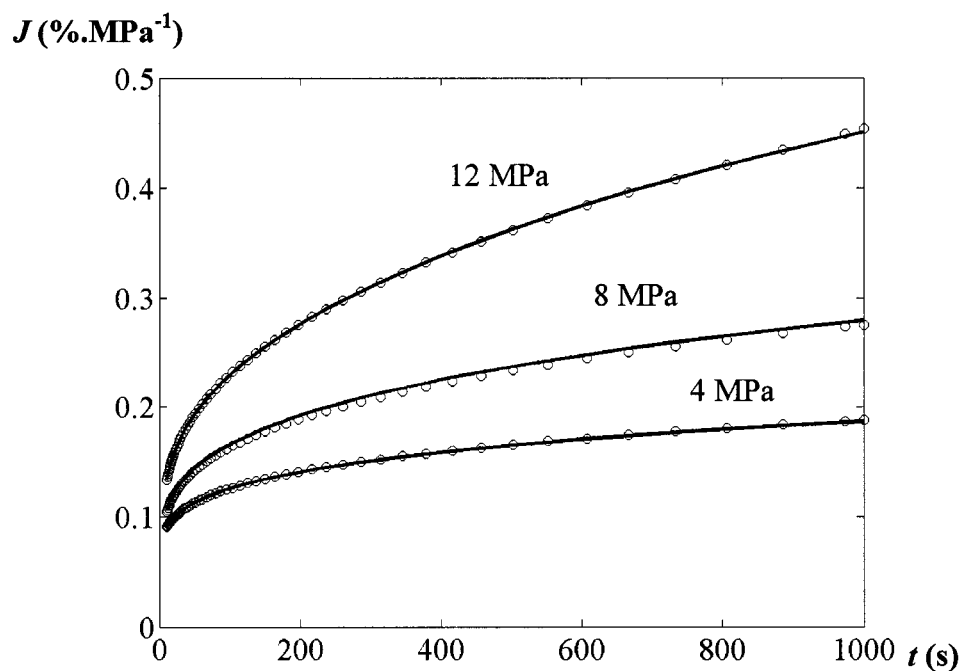


Figure 3-7 : Courbes de fluage en coordonnées réelles : modèle (—) et expérience (\circ)

Même s'il ne s'agit pas de l'objectif principal de cette étude, il est aussi intéressant de remarquer que le modèle permet d'extraire n'importe quelle courbe isochrone de la surface krigée. Ce type de courbe représente la complaisance de fluage en fonction du niveau de contrainte pour un temps donné. Les courbes isochrones peuvent être très utiles lors de la conception d'objets en polymères. La manipulation pour obtenir ce type de courbe est exactement la même que pour les courbes de fluage mais en fixant cette fois le paramètre u à la valeur désirée. Quelques courbes isochrones sont reportées sur la Figure 3-8 pour l'exemple en question.

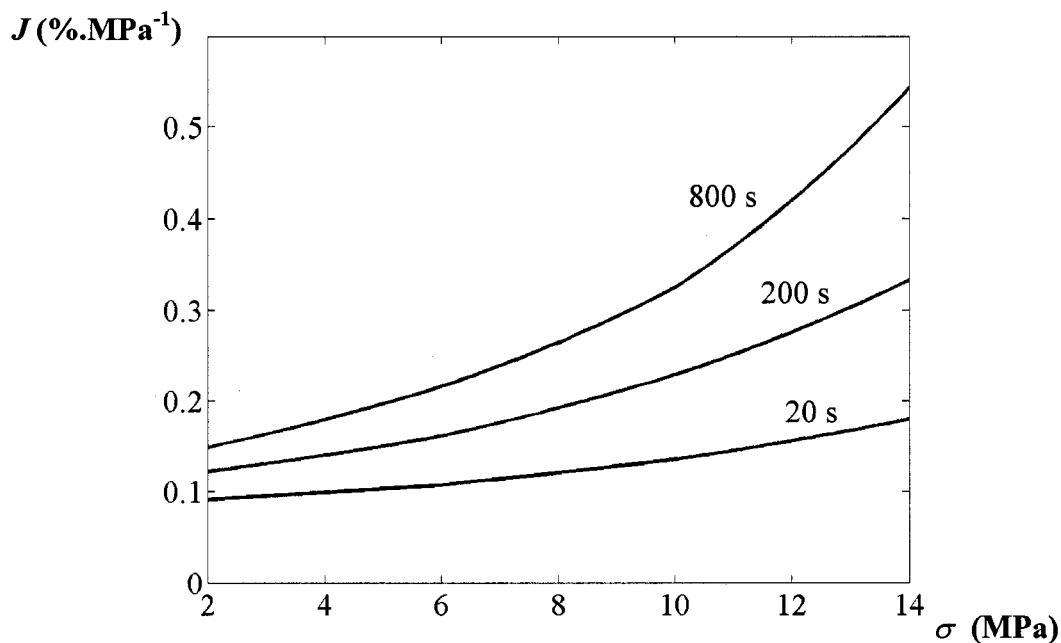


Figure 3-8 : Courbes isochrones prévues par le modèle

3.4 Détermination des facteurs de translation

La Figure 3-2 semble indiquer que le principe de superposition temps-contrainte peut-être appliqué au PEHD. Pour vérifier cette supposition, il convient de rechercher les facteurs de translation vérifiant l'équation :

$$J(t, \sigma_1) = g_\sigma \cdot J\left(\frac{t}{a_\sigma}, \sigma\right) \quad (3.24)$$

3.4.1 Position du problème

Pour déterminer la valeur des facteurs de translation, il est nécessaire de se donner un critère de superposition. Ce problème est résumé par la Figure 3-9.

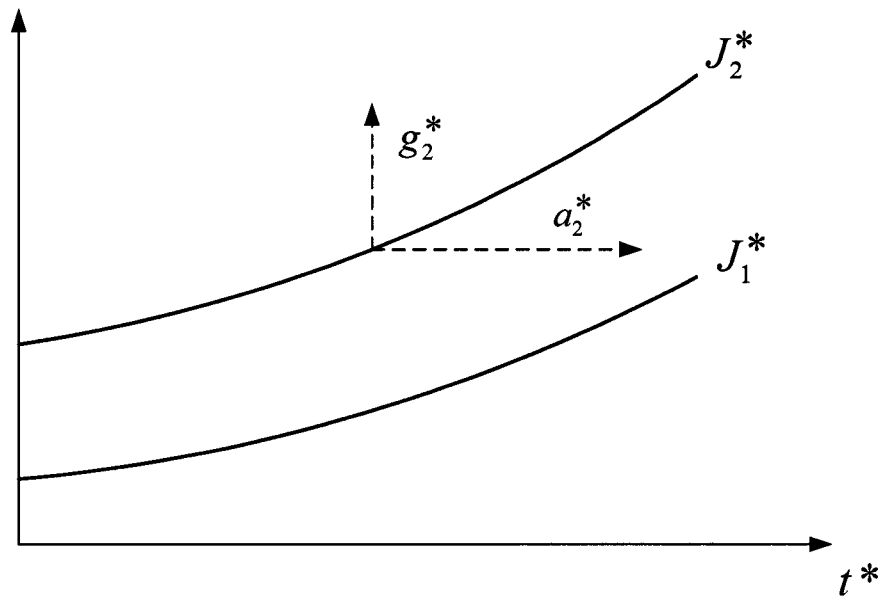


Figure 3-9 : Problème de superposition : détermination des facteurs de translation

On dispose de deux courbes $J_1^* = J^*(\sigma_1, t^*)$ et $J_2^* = J^*(\sigma_2, t^*)$ définies sur le même intervalle. Le critère de superposition retenu doit être capable de s'approcher au mieux de l'expression théorique :

$$J_1^*(t^*) = g_2^* + J_2^*(t^* - a_2^*) \quad (3.25)$$

Une fois le critère de superposition trouvé, la construction de la courbe maîtresse à partir de la surface krigée est évidente. Il suffit pour cela d'extraire une famille de courbe de la forme $(J_0^*, J_1^*, J_2^*, \dots, J_N^*)$ par ordre de contrainte croissante $(\sigma_0 < \sigma_1 \dots \sigma_{N-1} < \sigma_N)$. La superposition successive des courbes J_{j-1}^* et J_j^* donne N valeurs des facteurs de translations a_j^* et g_j^* . Finalement, les facteurs de translation par rapport à la courbe de référence (σ_0) sont obtenus par sommation :

$$a_{\sigma_i}^* = \sum_{j=1}^i a_j^* \quad \text{et} \quad g_{\sigma_i}^* = \sum_{j=1}^i g_j^* \quad (3.26)$$

Ces facteurs de translations vérifient bien le principe de superposition temps-contrainte :

$$J^*(\sigma_0, t^*) = g_{\sigma_i}^* + J(\sigma_i, t^* - a_{\sigma_i}^*) \quad (3.27)$$

3.4.2 Critère 1 : continuité du taux de déformation

Le premier critère de superposition proposé impose à la courbe maîtresse d'afficher un taux de déformation continue. Pour s'assurer de la continuité de la pente lors de la superposition des courbes J_1^* et J_2^* , le facteur de translation horizontale est pris tel que :

$$\frac{dJ_1^*}{dt^*}(t^*=3) = \frac{dJ_2^*}{dt^*}(t^*=3-a_2^*) \quad (3.28)$$

En pratique, il est très simple de déterminer la valeur de a_2^* . Il suffit pour cela de parcourir la courbe J_2^* jusqu'à ce que la relation précédente soit satisfaite. Les courbes de fluage sont en effet toujours convexes (Figure 3-2). Le facteur de translation verticale s'obtient quant à lui par continuité de la complaisance de fluage :

$$g_2^* = J_1^*(t^*=3) - J_2^*(t^*=3-a_2^*) \quad (3.29)$$

Ce critère de superposition est maintenant appliqué à l'exemple considéré pour construire la courbe maîtresse à 2 MPa à partir de 7 courbes à court terme correspondant aux contraintes expérimentales (de 2 à 14 MPa). Le résultat de cette superposition est représenté sur la Figure 3-10. À première vue, la continuité du taux de déformation semble permettre la construction de la courbe maîtresse. Il faut cependant remarquer que sur la Figure 3-10, les différents J_2^* ne sont représentés que pour $t \geq 3 - a_{\sigma_i}^*$. Il est donc normal que la courbe maîtresse ait une allure satisfaisante puisqu'elle a été construite de façon à assurer la continuité de sa dérivé. Si l'on répète cette construction pour plus de courbes à court terme, la prédiction change totalement (Figure 3-11). Cette observation montre que le critère proposé n'implique pas une bonne superposition des courbes et doit donc être rejeté.

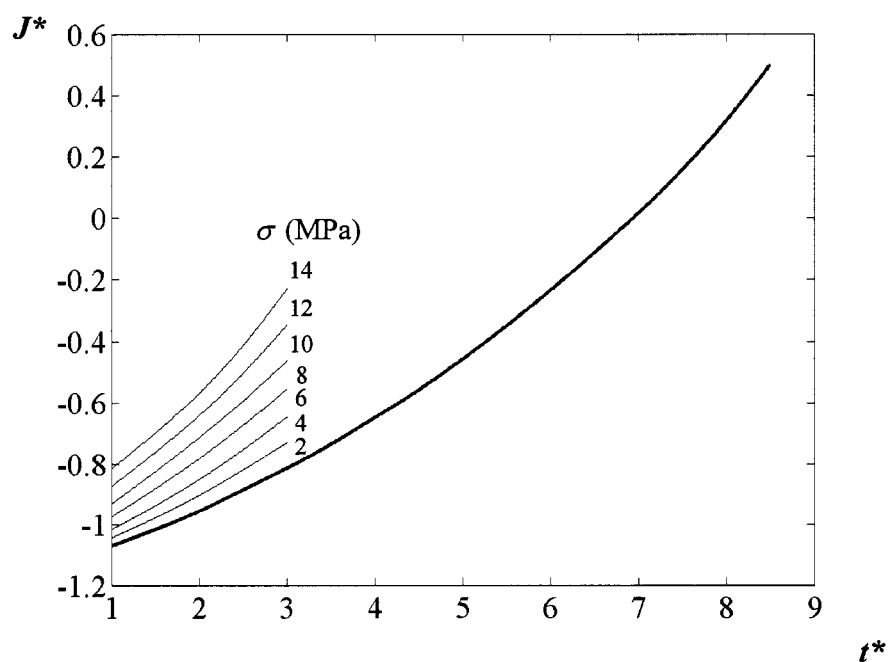


Figure 3-10 : Courbe maîtresse obtenue par continuité du taux de déformation à partir de courbes krigées à différents niveaux de contrainte

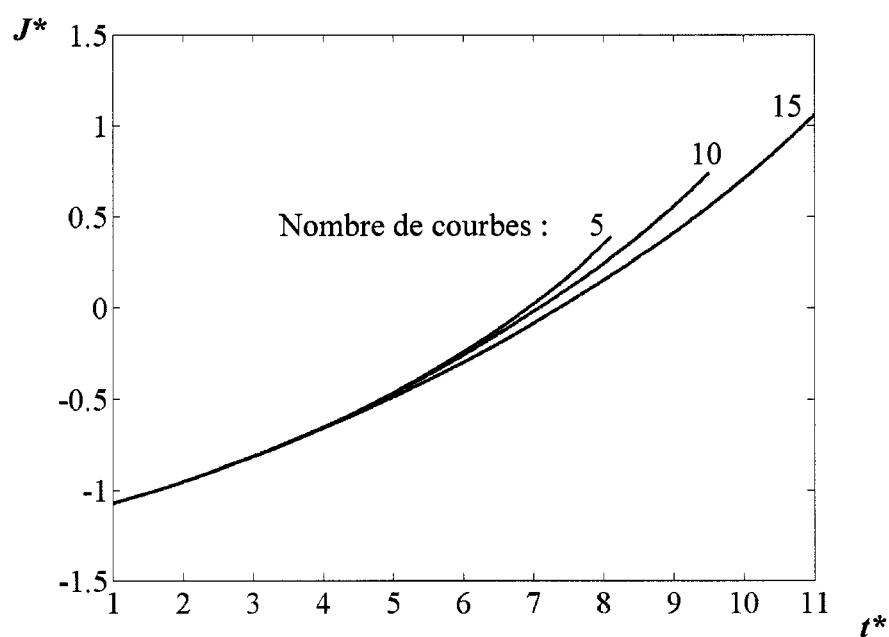


Figure 3-11 : Courbes maîtresses obtenues par continuité du taux de déformation à partir de différents nombres de courbes à court terme

3.4.3 Critère 2 : minimisation de l'écart quadratique moyen

Le deuxième critère proposé est fondé sur la minimisation de l'écart quadratique moyen entre les deux courbes. Celui-ci est donné par l'expression :

$$R_m^2 = \frac{1}{(2 - a_2^*)} \int_{a_2^*}^3 \left[J_2^* (\tau - a_2^*) + g_2^* - J_1^* (\tau) \right]^2 d\tau \quad (3.30)$$

La fonction d'optimisation du logiciel *Mathlab* utilisée pour minimiser ce critère utilise un algorithme de type gradient à plusieurs pas nécessitant l'utilisation d'un point de départ (a_0^*, g_0^*) . La forme de la fonction krigée implique que le critère de minimisation possède un grand nombre de minima locaux. Dès lors, la valeur du minimum obtenu peut dépendre de la valeur du point de départ. Afin d'atteindre le minimum global, il est donc nécessaire de répéter la minimisation à partir de plusieurs points de départ. Le temps de construction de la courbe maîtresse s'en trouve alors fortement rallongé. Le résultat final est montré sur la Figure 3-12. Sur cette figure, les courbes J_2^* ont été entièrement tracées. On peut ainsi constater que le critère utilisé assure une très bonne superposition des courbes. De plus, la prédiction est peu influencée par le nombre initial de courbes (Figure 3-13). Par conséquent, le critère de minimisation de l'écart quadratique sera utilisé pour chaque superposition des courbes de fluage présentées dans ce rapport.

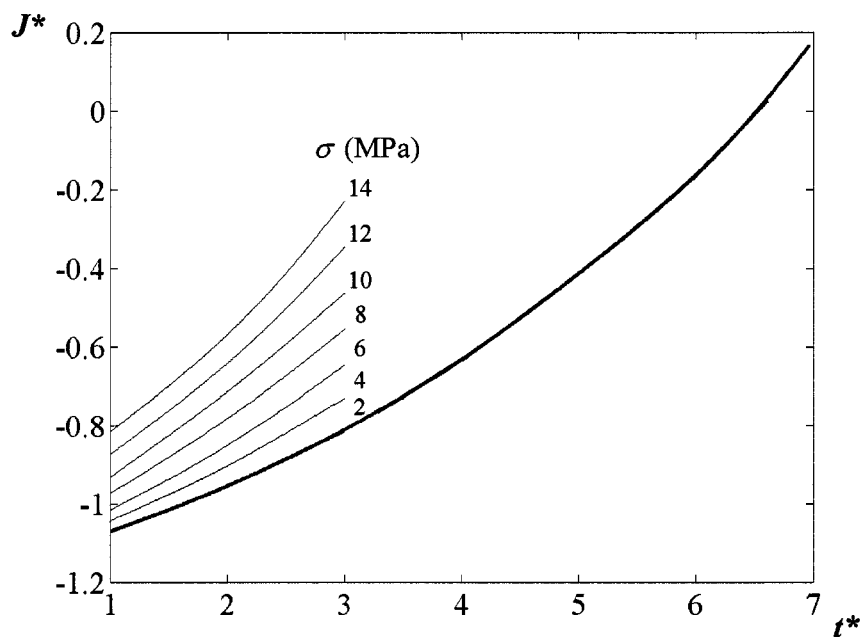


Figure 3-12 : Courbe maîtresse obtenue par minimisation de l'écart quadratique moyen à partir de courbes krigées à différents niveaux de contrainte

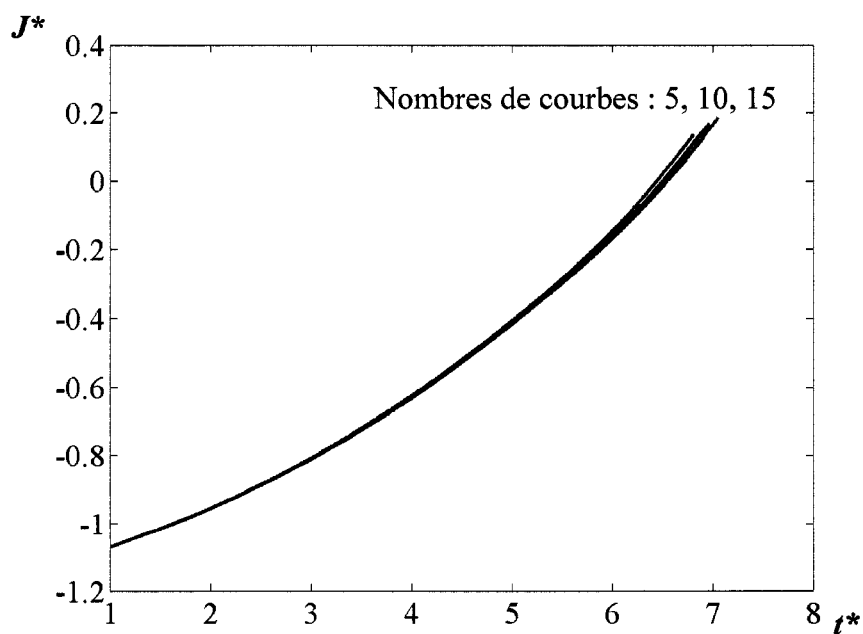


Figure 3-13 : Courbes maîtresses obtenues par minimisation de l'écart quadratique moyen à partir de différents nombres de courbes à court terme

3.5 Synthèse

La modélisation des courbes de fluage par krigeage présentée dans ce chapitre remplit effectivement les deux fonctions principales présentées en introduction. En effet, un échantillonnage de 20 points est suffisant pour interpoler le comportement à court terme (jusqu'à 1000s) pour une contrainte comprise entre 2 et 14 MPa. De plus, le critère de minimisation de l'écart quadratique moyen entre deux courbes permet d'obtenir facilement les valeurs des facteurs de translation nécessaires à la superposition.

CHAPITRE 4 : LE VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

Ce chapitre présente l'influence du vieillissement physique sur le comportement en fluage à court terme. Les procédés de mise en évidence et de quantification du phénomène sont tout d'abord abordés. Par la suite, les effets du vieillissement sont analysés dans le cas d'une histoire thermique complexe.

4.1 Mise en évidence

4.1.1 Expérimentation

Pour observer le vieillissement physique, il est dans un premier temps nécessaire de « rajeunir » le matériau. Les échantillons disponibles ont en effet été mis en forme avant le début de ce projet et leur stockage dans le laboratoire pendant ce temps très long (plus d'un an) a inévitablement entraîné leur vieillissement. Étant donné le caractère thermoréversible du phénomène, un passage relativement court à une température élevée doit être capable d'éliminer les effets antérieurs. D'après le modèle de Struik, cette température de recuit doit être supérieure à la température de transition vitreuse maximale de la partie amorphe vitreuse du matériau T_g^U . De plus, le recuit doit se faire en dessous de T_f afin d'éviter la fusion des cristaux qui entraînerait une nouvelle cristallisation. Malheureusement, T_g^U n'est pas connue. La température de recuit T_r a donc été déterminée de façon empirique. Des recuits d'une heure ont été réalisés pour des températures de 100°C, 110°C, 120°C,... dans un four Pyradia F3000HP. À 150°C, la fusion de l'échantillon a toujours été observée. Finalement, une température de 140°C

a été retenue pour les essais. À la fin du recuit, l'échantillon est trempé dans de l'eau à température ambiante et soigneusement séché. Celui-ci est alors stocké à température constante jusqu'au moment du test. Le temps de vieillissement t_e est le temps écoulé entre la trempe et l'essai de fluage.

La Figure 4-1 représente des courbes obtenues pour des temps de vieillissement différents. Lorsque t_e augmente, les courbes se décalent vers les temps longs. Le vieillissement entraîne donc la rigidification du matériau qui se manifeste par la diminution de sa propension à fluer.

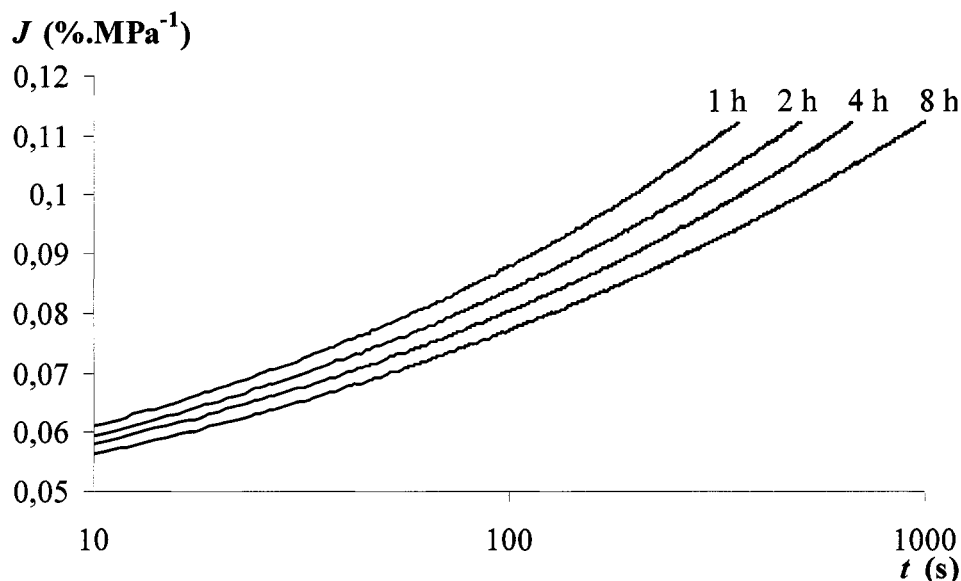


Figure 4-1 : Essai de fluage pour différents temps de vieillissement
($T = 20^{\circ}C$, $\sigma = 6MPa$, matériau I)

4.1.2 Essai de reproductibilité

Avant de chercher à quantifier le phénomène, il convient de s'assurer que l'essai présenté précédemment est bien reproductible. Les résultats du fluage de quatre

échantillons ayant des histoires thermiques (avant recuit) différentes sont reportés sur la Figure 4-2. Tous les essais ont été réalisés au même niveau de contrainte (6 MPa) pour un temps de vieillissement d'une heure après trempe. Pour deux échantillons, le recuit a été effectué pour un temps de stockage très long (plus d'un an). Pour les deux autres échantillons, le temps de stockage à température ambiante n'était que d'une heure avant recuit.

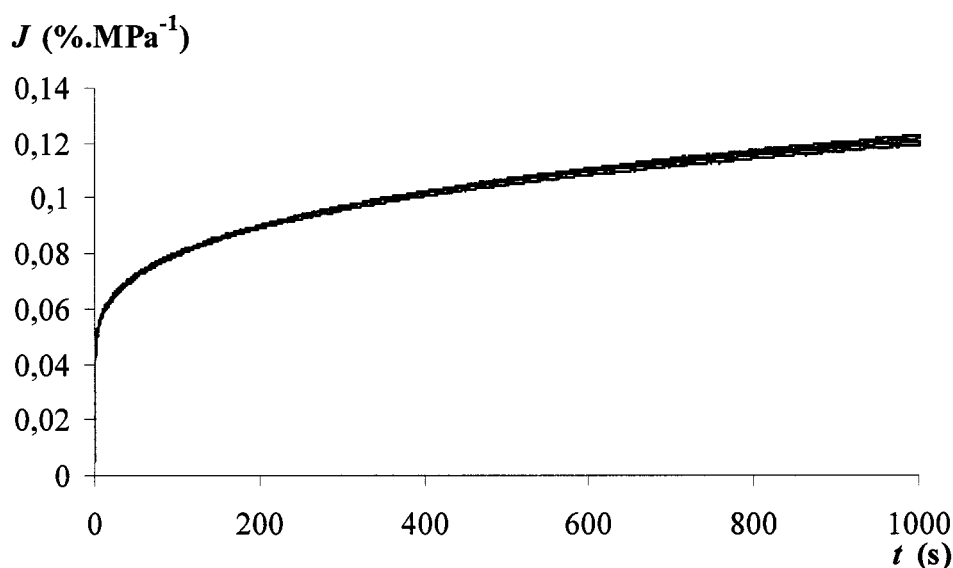


Figure 4-2 : Essai de fluage pour différentes histoires thermiques avant recuit
($T = 20^{\circ}\text{C}$, $t_e = 1\text{h}$, $\sigma = 6\text{MPa}$, matériau I)

Bien évidemment, les courbes de fluage ne superposent pas parfaitement, mais ceci est aussi observable pour deux tests réalisés dans des conditions rigoureusement identiques. Néanmoins, le décalage entre les courbes est beaucoup moins important que celui observé avec des temps de vieillissement différents (Figure 4-1). Il apparaît donc comme raisonnable de conclure que l'essai est bien reproductible. La procédure de recuit+trempe considérée permet d'effacer le vieillissement antérieur. Cette manipulation est associée à une histoire thermique simple du type $T_r \searrow T(t_e)$. Le

contrôle du temps de vieillissement t_e est donc facilement réalisable et doit être effectué pour tous les tests. Sans cette opération, les résultats d'un test de fluage ne peuvent pas être exploités.

4.2 Détermination du taux de vieillissement

Les courbes de fluage pour différents temps de vieillissement (Figure 4-1) sont utilisées pour quantifier le vieillissement du matériau. Le krigeage paramétrique des surfaces fournit tout d'abord une description mathématique des résultats expérimentaux par une surface du type $J(t, t_e)$. Cette modélisation permet alors le calcul du taux de vieillissement par application du principe de superposition temps-temps de vieillissement.

4.2.1 Modélisation

le raisonnement adopté est identique à celui du chapitre précédent. Il s'agit seulement de remplacer la contrainte par le temps de vieillissement. Le krigeage s'effectue toujours sur des grandeurs logarithmiques adimensionnées :

$$\begin{aligned} J^* &= \log \left(\frac{J}{J_{ref}} \right) \text{ avec } J_{ref} = 1\%.\text{MPa}^{-1} \\ t^* &= \log \left(\frac{t}{t_{ref}} \right) \text{ avec } t_{ref} = 1 \text{ s} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Un échantillonnage de 4×4 points d'observation de la forme $(t_i^*, t_{e_j}, J^*(t_i^*, t_{e_j}))$ est sélectionné. Les valeurs de t_i^* et t_{e_j} retenues sont rassemblées dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Choix d'un échantillonnage

i	1	2	3	4
t_e (h)	1	2	4	8
j	1	2	3	4
t_j (s)	10	30	100	300

Bien que les données expérimentales soient disponibles jusqu'à 1000s, le domaine d'interpolation se limite à $t \leq 300s$ afin de s'assurer que le vieillissement physique est négligeable au cours de l'expérience à une heure de vieillissement.

La paramétrisation est effectuée le long des axes t^* et t_e en fonction des paramètres u et v :

$$\begin{aligned} u_i &= \frac{|t_i^* - t_1^*|}{|t_M^* - t_1^*|} \text{ avec } t_1^* = \min(t_i^*) \text{ et } t_M^* = \max(t_i^*) \\ v_j &= \frac{|t_{e_j} - t_{e_1}|}{|t_{e_N} - t_{e_1}|} \text{ avec } t_{e_1} = \min(t_{e_j}) \text{ et } t_{e_N} = \max(t_{e_j}) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Le profil de krigeage reste lui aussi inchangé : dérive linéaire, covariance cubique, effet de pépité nul pour les coordonnées t^* et t_e , constant ($= 0,031$) pour la coordonnée J^* .

Le résultat du krigeage est donc une surface paramétrée de la forme :

$$\begin{cases} t^*(u) = t_1^* + u \cdot (t_M^* - t_1^*) \\ t_e(v) = t_{e_1} + v \cdot (t_{e_N} - t_{e_1}) \\ J^*(u, v) \end{cases} \text{ avec } (u, v) \in [0, 1] \times [0, 1] \quad (4.3)$$

L'expression directe de t^* et t_e en fonction de u et v permet d'extraire de la surface krigée n'importe quelle courbe de fluage pour un temps de vieillissement donné comme

par exemple celles correspondant aux essais (Figure 4-3). Cette figure met en évidence l'influence de l'effet de pépité. En effet, les courbes interpolées décrivent correctement la réalité mais ne passent pas forcément par les points de mesure.

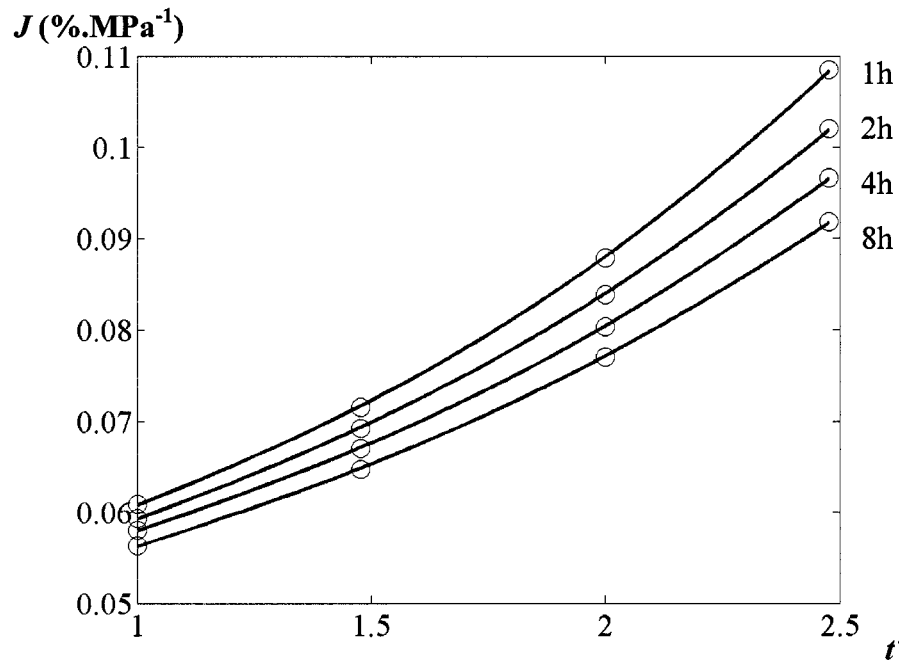


Figure 4-3 : Échantillonnage et courbes de fluage interpolées à différents temps de vieillissement

4.2.2 Principe de superposition temps-temps de vieillissement

En échelle de temps logarithmique, les courbes de fluage présentent la même allure quel que soit le niveau de vieillissement (Figure 4-3). Cette constatation suggère une équivalence temps-temps de vieillissement. Il doit donc être possible de déterminer $g_{t_{e_i}}$ et $a_{t_{e_i}}$ tels que :

$$J(t, t_{e_0}) = g_{t_{e_i}} + J\left(\frac{t}{a_{t_{e_i}}}, t_{e_i}\right) \quad (4.4)$$

Afin de vérifier l'existence de tels facteurs de translation, les courbes de la Figure 4-3 sont superposées sur la courbe de référence à $t_{e_0} = 1h$. Le critère de minimisation de l'écart quadratique moyen est donc maintenant utilisé pour déterminer $g_{t_{e_i}}$ et $a_{t_{e_i}}^*$ tels que :

$$\frac{J(t^*, t_{e_0})}{J_{ref}} = g_{t_{e_i}} + \frac{J(t^* - a_{t_{e_i}}^*, t_{e_i})}{J_{ref}} \quad (4.5)$$

Remarque : Bien que le krigeage soit réalisé en coordonnées doublement logarithmique, il est nécessaire de revenir à une échelle de complaisance linéaire pour déterminer le facteur de translation verticale. Pour ce faire, il suffit d'appliquer la fonction 10^x aux fonctions krigées J^* .

La courbe maîtresse obtenue à partir de quatre courbes krigées correspondant aux temps de vieillissement expérimentaux démontre une bonne superposition (Figure 4-4). L'analyse du facteur de translation horizontale (Figure 4-5) prouve que le vieillissement physique engendre bien un changement d'échelle temporelle pour le PEHD. Les résultats obtenus pour $a_{t_e}^*$ peuvent en effet être interpolés linéairement et permettent ainsi de quantifier le phénomène en calculant le taux de vieillissement à 20°C :

$$\mu = -\frac{da_{t_e}^*}{d \log(t_e)} = 0,57 \quad (4.6)$$

Une interpolation linéaire de g_{t_e} (Figure 4-6) permet quant à elle de déterminer le taux de translation verticale à 20°C défini comme :

$$B = -\frac{dg_{t_e}}{d \log(t_e)} = 0,0059 \quad (4.7)$$

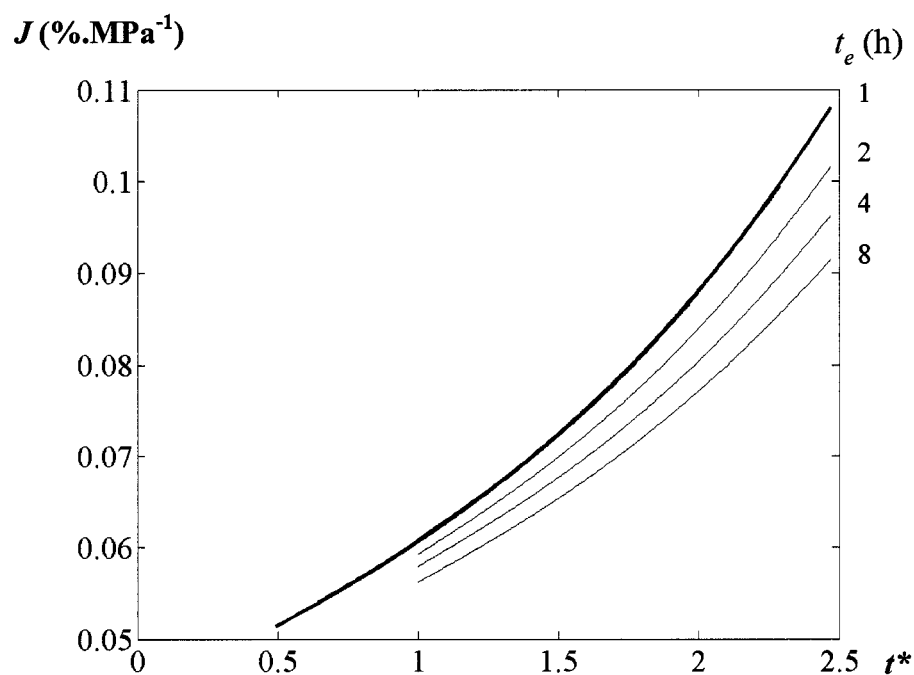


Figure 4-4 : Superposition des courbes de vieillissement à 20°C pour différents temps de vieillissement

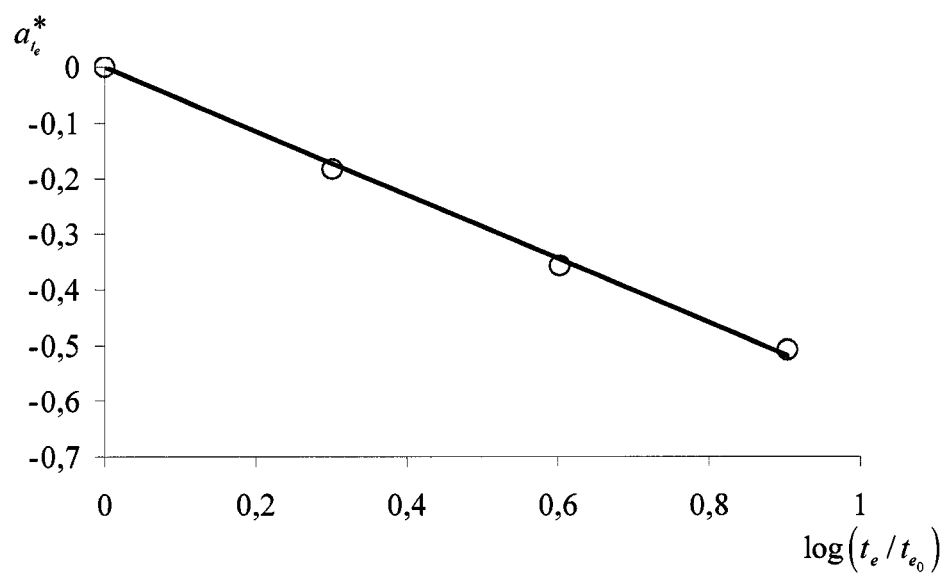


Figure 4-5 : Facteur de translation horizontale en fonction du temps de vieillissement

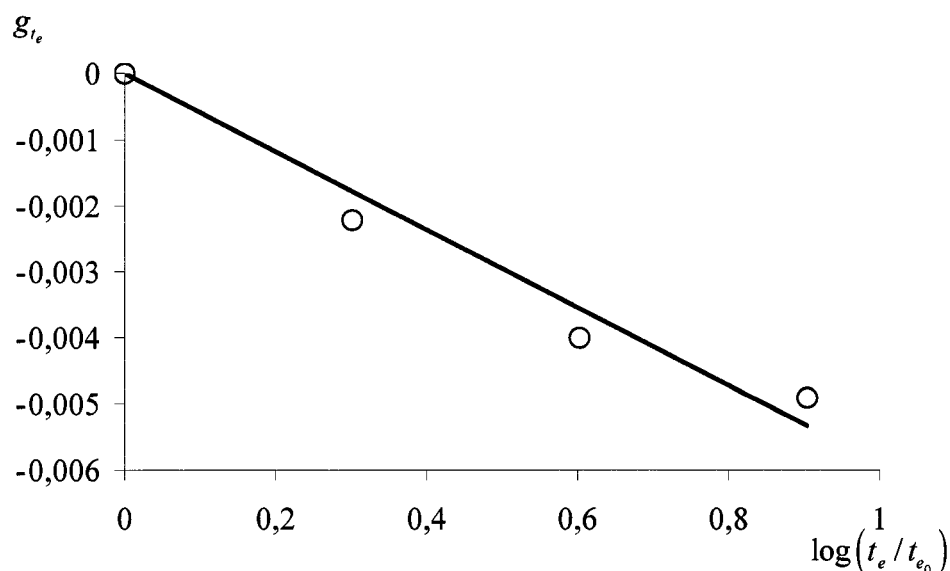


Figure 4-6 : Facteur de translation verticale en fonction du temps de vieillissement

La valeur du taux de translation verticale nous informe de plus qu'à 20°C, le matériau se situe dans la région 3 du modèle de Struik. En effet, lorsque le temps de vieillissement augmente, les courbes de fluage se décalent vers la droite et vers le haut. La translation horizontale provient du vieillissement de la partie amorphe perturbée alors que la translation verticale est due à la partie amorphe non perturbée n'étant plus sujette au vieillissement.

4.2.3 Vieillissement à 37°C

Le calcul du taux de vieillissement est maintenant effectué à la température d'utilisation du stent soit 37°C. Bien évidemment, le raisonnement suivi est le même que pour la température de stockage. Les échantillons sont tout d'abord recuits à 140°C puis trempés et stockés à 37°C. Pour plusieurs temps de vieillissement, des tests de fluage sont alors réalisés à cette température (Figure 4-7). Afin de pouvoir exploiter les données expérimentales jusqu'à 1000s, le temps de vieillissement minimal est

maintenant fixé à 2h. Un échantillonnage de 4×5 points est alors choisi comme points d'observations pour le krigeage. Ce dernier fournit une représentation paramétrique $(t^*(u), t_e(v), J^*(u, v))$ décrivant les résultats expérimentaux.

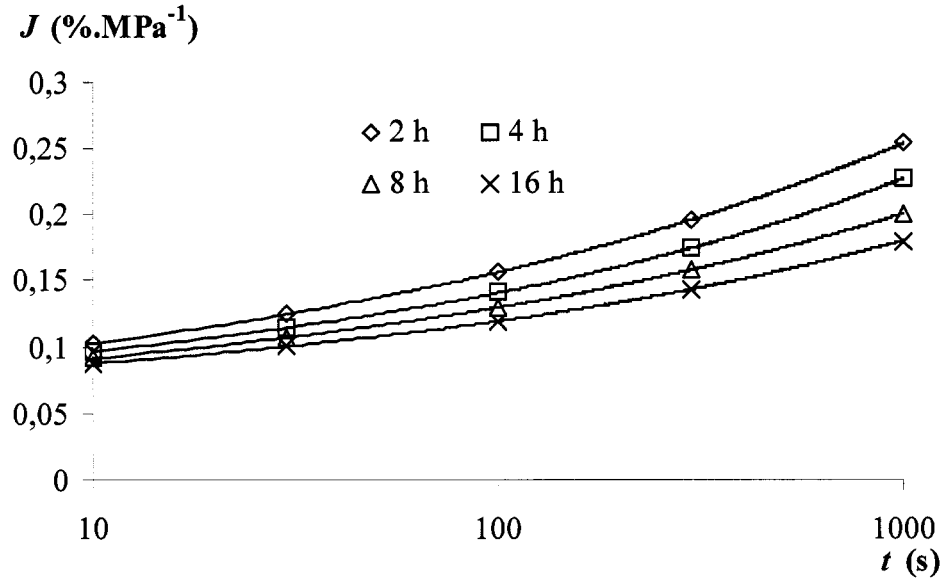


Figure 4-7 : Essai de fluage pour différents temps de vieillissement
($T = 37^\circ\text{C}$, $\sigma = 6\text{MPa}$, matériau I)

Quatre courbes $J(t_e, t^*)$ correspondants aux temps de vieillissement expérimentaux (2, 4, 8 et 16h) sont extraites de la surface krigée et superposées sur la courbe de référence $J(t_{e_0} = 2\text{h}, t^*)$. Cette opération aboutit à la construction d'une courbe maîtresse témoignant d'une bonne superposition (Figure 4-8). L'analyse des facteurs de translation (Figure 4-9 et Figure 4-10) permet de tirer les mêmes conclusions que pour le vieillissement à 20°C . À 37°C , Le matériau se situe toujours dans la région 3 du modèle de Struik. Les facteurs de translation peuvent être interpolés linéairement en fonction de $\log(t_e)$. Cette opération permet d'obtenir les valeurs du taux de vieillissement ($\mu = 0,89$)

et du taux de translation verticale ($B = 0,0096$) à 37°C. Il n'est pas surprenant de trouver des valeurs sensiblement supérieures à celles obtenues à 20°C. En effet, à 37°C, le matériau se situe dans la partie centrale de la région 3. La température étant alors suffisamment éloignée de T_g^L et de T_g^U , il est normal que le taux de vieillissement se rapproche de l'unité. Cette constatation a d'ailleurs déjà été faite par Struik¹⁷ pour la totalité des polymères semi-cristallins étudiés.

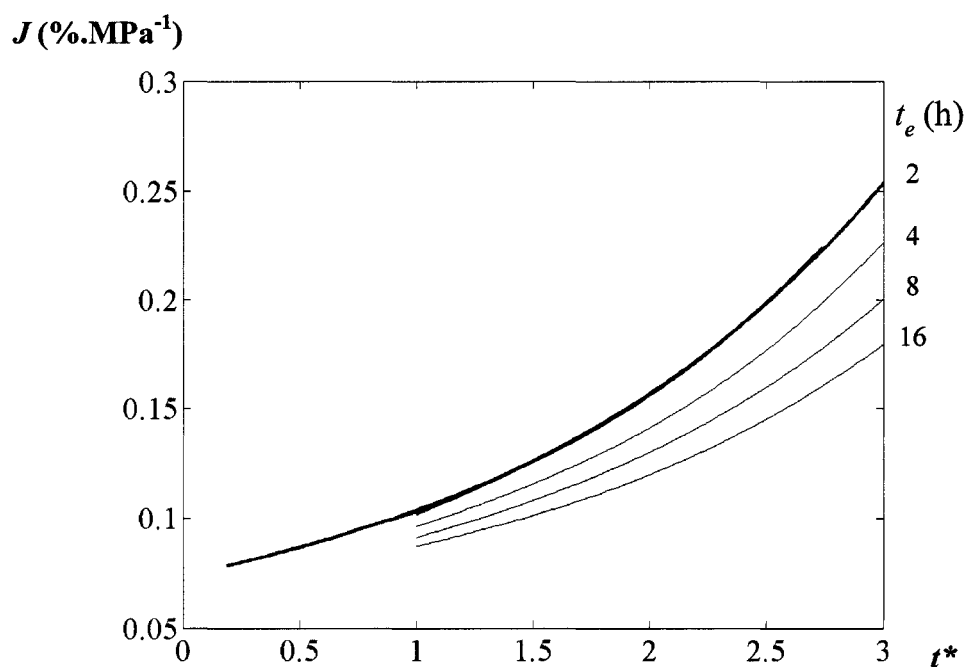


Figure 4-8 : Superposition des courbes de vieillissement à 37°C pour différents temps de vieillissement

Remarque : Par manque d'échantillons, les essais quantitatifs de vieillissement n'ont pu être effectués pour le matériau II. Néanmoins, étant donné la très faible différence de nature entre les deux matériaux, il apparaît raisonnable de supposer que les valeurs précédentes du taux de vieillissement et du taux de translation verticale peuvent aussi s'appliquer au matériau II.

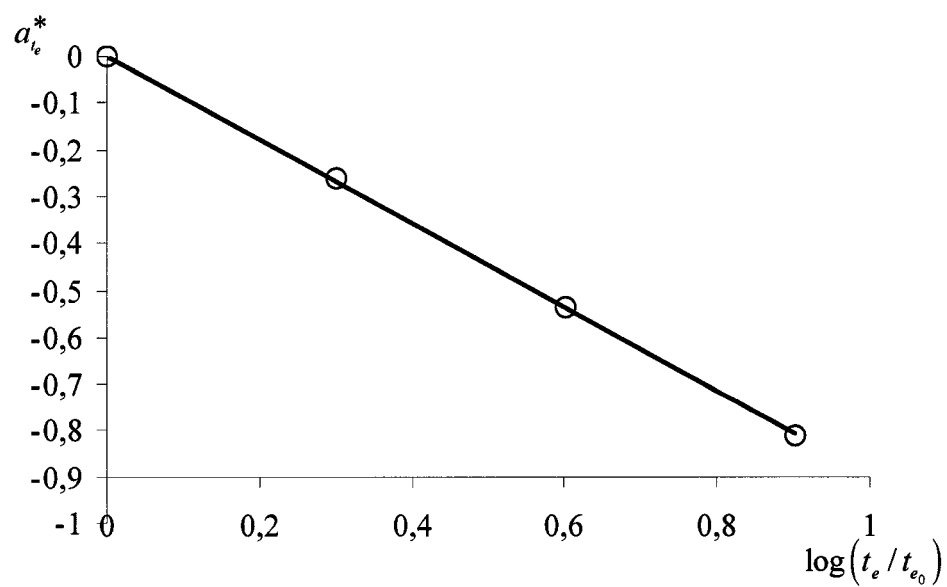


Figure 4-9 : Facteur de translation horizontale en fonction du temps de vieillissement

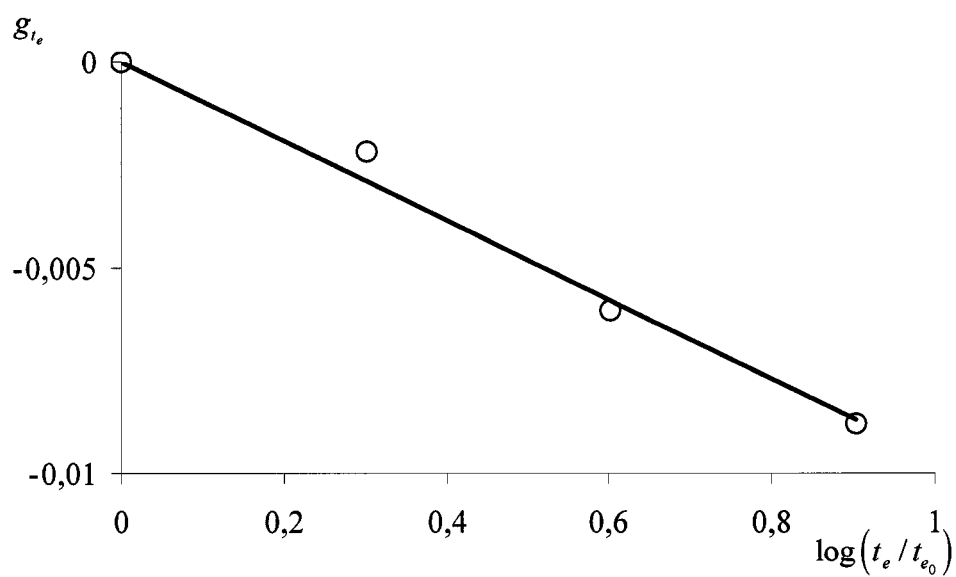


Figure 4-10 : Facteur de translation verticale en fonction du temps de vieillissement

4.3 Histoire thermique complexe

On considère maintenant une histoire thermique du type $T_r \searrow T_s(t_s) \nearrow T(t_e)$. Celle-ci est plus représentative des contraintes thermiques subies par le stent au cours de son utilisation. On suppose que la température de stockage T_s est de 20°C. Le temps de stockage est inconnu, mais il peut être considéré comme très long. Les échantillons testés ont été mis en forme environ deux ans avant les essais. La température des essais correspond bien évidemment à celle du corps humain, soit 37°C. La Figure 4-11 représente les tests de fluage réalisés pour ce type de chargement thermique après différents temps de vieillissement à la température de l'essai. Dans un premier temps, les courbes de fluage se décalent vers les temps courts. Puis, pour les temps de vieillissement supérieurs à 4h, les courbes reprennent leur translation vers la droite. À la vue de ce résultat et des observations réalisées au chapitre 2, il est raisonnable de conclure que quelques heures passées à 37°C suffisent à effacer les effets du vieillissement antérieur à 20°C. Pour mieux visualiser ce phénomène, la courbe de fluage à $t_e = 4\text{h}$ et $T = 37^\circ\text{C}$ pour une histoire thermique simple $T_r \searrow T(t_e)$ a été reportée sur la Figure 4-11 (cercles). Les deux courbes à $t_e = 4\text{h}$ se superposent de façon approximative pour les deux histoires thermiques. Il existe donc un temps d'équilibre t_{eq} relativement proche de quatre heures pour lequel les comportements des deux histoires thermiques se rejoignent. Pour $t > t_{eq}$, un échantillon ayant subi une histoire thermique complexe a « oublié » sa phase de stockage et se comporte comme dans le cas d'une histoire simple.

Afin de déterminer la valeur du temps d'équilibre, les quatre courbes expérimentales avec histoire complexe sont krigées sur un échantillonnage de 4×4 points (entre 10 et 300s). Cette modélisation permet de superposer les différentes courbes sur la courbe de référence à $t_{e_0} = 4\text{h}$. Les facteurs de translation horizontale ainsi obtenus sont reportés sur la Figure 4-12 (cercles).

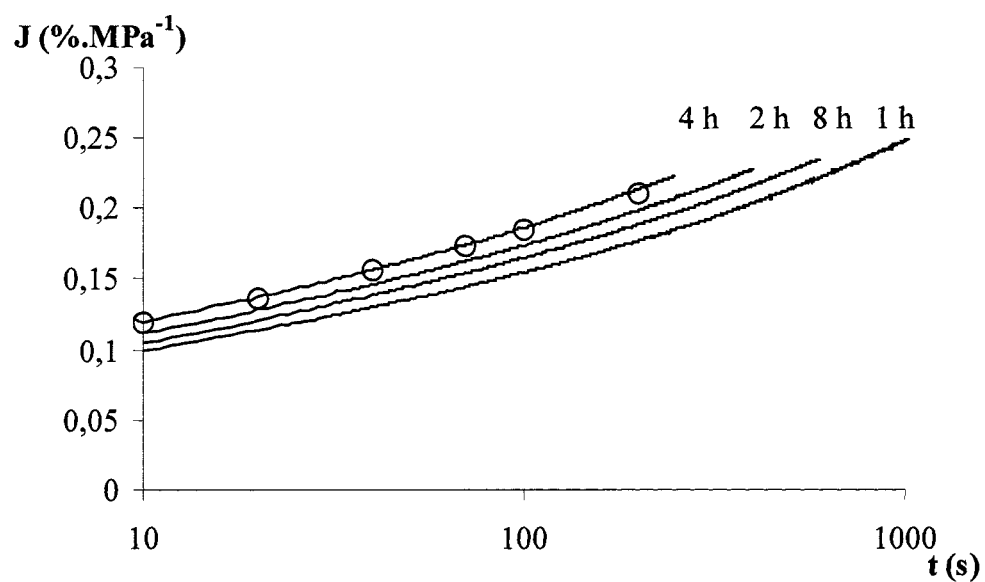


Figure 4-11 : Fluage après une histoire thermique complexe pour différents temps de vieillissement ($T = 37^{\circ}\text{C}$, $T_s = 20^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 6\text{MPa}$, matériau II)

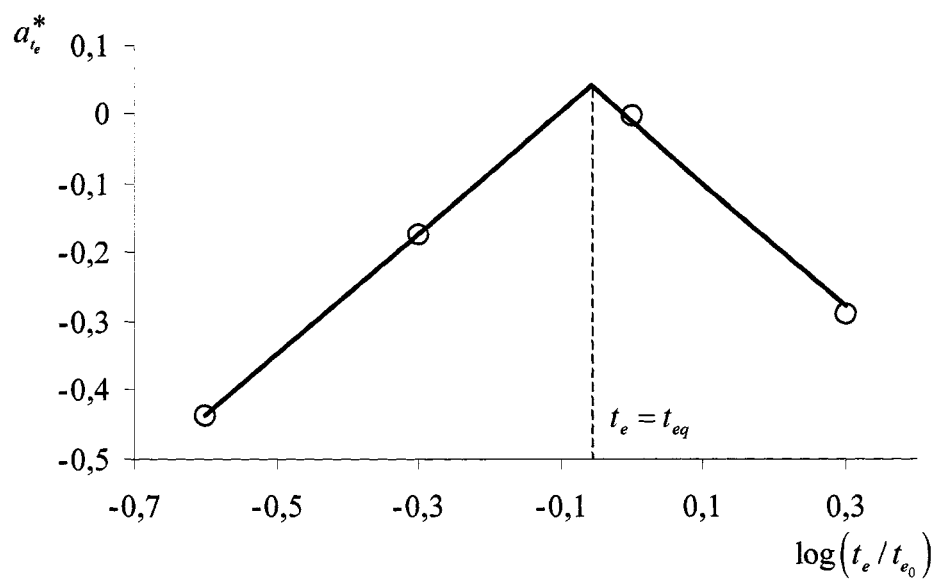


Figure 4-12 : Facteur de translation horizontale par rapport à la courbe de référence

L'analyse du facteur de translation horizontale (Figure 4-12) confirme bien l'existence de deux domaines comportementaux :

- pour $t_e > t_{eq}$ ($t_e = 4h$ et $t_e = 8h$) : le matériau a « oublié » son passage à 20°C et se comporte comme dans le cas d'une histoire thermique simple. Le facteur de translation horizontale peut être interpolé linéairement en utilisant le taux de vieillissement calculé au paragraphe 4.2.3 :

$$\mu = -\frac{da_{t_e}^*}{d \log(t_e)} = 0,89 \quad (4.8)$$

Bien que ce domaine ne comprenne que deux valeurs expérimentales, il est intéressant de remarquer que le taux de vieillissement calculé pour le matériau I peut approximativement être appliqué au matériau II. Sans la confirmer, cette constatation ne va en tout cas pas à l'encontre de l'hypothèse formulée au paragraphe 4.2.3 concernant l'équivalence du taux de vieillissement pour les deux matériaux.

- pour $t_e < t_{eq}$ ($t_e = 1h$ et $t_e = 2h$) : le matériau subit une phase de rajeunissement. Une interpolation linéaire de $a_{t_e}^*$ permet de calculer le taux de vieillissement apparent μ_a :

$$\mu_a = -\frac{da_{t_e}^*}{d \log(t_e)} = -0,87 \quad (4.9)$$

Finalement, l'intersection des interpolations pour les deux domaines donne la valeur du temps d'équilibre $t_{eq} = 3,51h$.

Avant d'incorporer les résultats précédents dans la méthode de prédiction du fluage il convient de souligner que la modélisation bilinéaire de $a_{t_{ei}}^*$ n'est pas exactement représentative du comportement réel. Les résultats de Struik présentés au chapitre 2 (Figure 2-8) montrent clairement que le tracé du facteur de translation en fonction du temps de vieillissement ne présente pas de point anguleux. Néanmoins, la modélisation choisie est assez proche de l'allure générale de la courbe et décrit correctement les résultats expérimentaux.

CHAPITRE 5 : PRÉDICTION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE

La méthode de prédiction présentée dans ce chapitre est fondée sur le principe de superposition temps-contrainte. En premier lieu, des essais à court terme réalisés à différents niveaux de contrainte aboutissent à la construction d'une courbe maîtresse de complaisance. Par la suite, la théorie du temps effectif permet d'établir la prédiction à long terme en tenant compte des effets du vieillissement physique. Ces derniers étant fonction du temps de stockage, la méthode proposée étudie deux cas limites correspondants aux conditions les plus favorables et les plus défavorables au phénomène de fluage.

5.1 Intervalle de prédiction

5.1.1 Histoire thermomécanique avant fluage

L'histoire thermomécanique du stent a été présentée au chapitre 1 (Tableau 1-2). Il convient de bien détailler les divers phénomènes intervenant dans chacune des étapes de la vie du dispositif. Dans un premier temps, la phase de stockage entraîne le vieillissement du polymère à T_s (20°C). Ensuite, le stent est mis en place dans l'artère par déformation plastique. Cette phase implique l'application d'une contrainte élevée mais il a déjà été dit que ces effets étaient considérés comme négligeables à long terme. Enfin, la phase de déploiement du stent est assimilé à un fluage isotherme à $T = 37^\circ\text{C}$.

Les observations du chapitre précédent permettent de conclure que l'élévation de la température lors de l'installation du dispositif engendre le rajeunissement du matériau par effacement du vieillissement de stockage. Le temps nécessaire à ce rajeunissement dépend du temps de stockage t_s : plus le stockage est long, plus le rajeunissement demande du temps. Cette observation permet de définir un intervalle de prédiction compris entre la limite haute (cas optimal) et la limite basse (cas le plus défavorable) du fluage.

5.1.2 Cas limites

Les propriétés en fluage du matériau dépendent directement du niveau de vieillissement. De fait, plus la phase de rajeunissement sera rapide, plus le polymère aura tendance à fluer. Un temps de stockage faible engendre donc un fluage maximal et inversement.

5.1.2.1 Cas le plus favorable

La limite haute du fluage est atteinte lorsque le matériau est entièrement rajeuni avant la phase de déploiement. Dans un tel cas, la phase d'installation suffit à rajeunir le polymère. Au chapitre 1, le temps d'installation était considéré comme négligeable par rapport aux temps de stockage et de déploiement complet. Cependant, une telle hypothèse n'est pas vraie en pratique. De plus, elle impliquerait la construction d'une courbe maîtresse pour un temps de vieillissement nul, ce qui est impossible. À partir de maintenant, on considère que cette phase s'effectue en un temps t_i de 30 min. Pour un temps de stockage court, ce temps doit être suffisant pour rajeunir le matériau. Dès lors, la limite haute du fluage est équivalente à une histoire thermique simple du type

$T_r \searrow T(t_i)$ au moment du déploiement. Durant celui-ci, le matériau ne va alors cesser de vieillir et donc de se rigidifier.

5.1.2.2 Cas le plus défavorable

Inversement, la limite basse de la prédiction correspond à un temps de stockage très long entraînant un rajeunissement plus lent. Afin d'obtenir des valeurs numériques, on considère que cette limite est atteinte pour l'expérience présentée au chapitre 4 (Figure 4-11). En effet, les échantillons intervenant dans ces tests ont été stockés pendant environ deux ans et un tel temps apparaît suffisant comme limite de stockage avant utilisation du stent. Dans ce cas, le déploiement se divise en deux phases distinctes. Dans un premier temps, le matériau a tendance à rajeunir, puis, lorsque l'équilibre est atteint, à vieillir comme dans le cas d'une histoire thermique simple.

5.2 Construction d'une courbe maîtresse

Cette partie reprend les différentes étapes de la construction de la courbe maîtresse par équivalence temps-contrainte déjà présenté au chapitre 3 mais avec le matériau II.

5.2.1 Essais à court terme

Afin de modéliser le comportement en fluage entre 2MPa et 14MPa, les essais à court terme sont réalisés à quatre niveaux de contrainte à une température de 37°C (Figure 5-1). Pour chaque échantillon, une opération de recuit+trempe permet de contrôler le temps de vieillissement au moment du test. Ainsi, tous les essais sont effectués pour un temps de vieillissement de 4h. Par la suite, un échantillonnage de 4×5

points est extrait des courbes expérimentales pour servir d'observations pour le krigeage paramétrique de la surface de complaisance. Comme expliqué au chapitre 3, un tel échantillonnage est suffisant pour décrire correctement le comportement du matériau sur les intervalles de temps et de contrainte considérés.

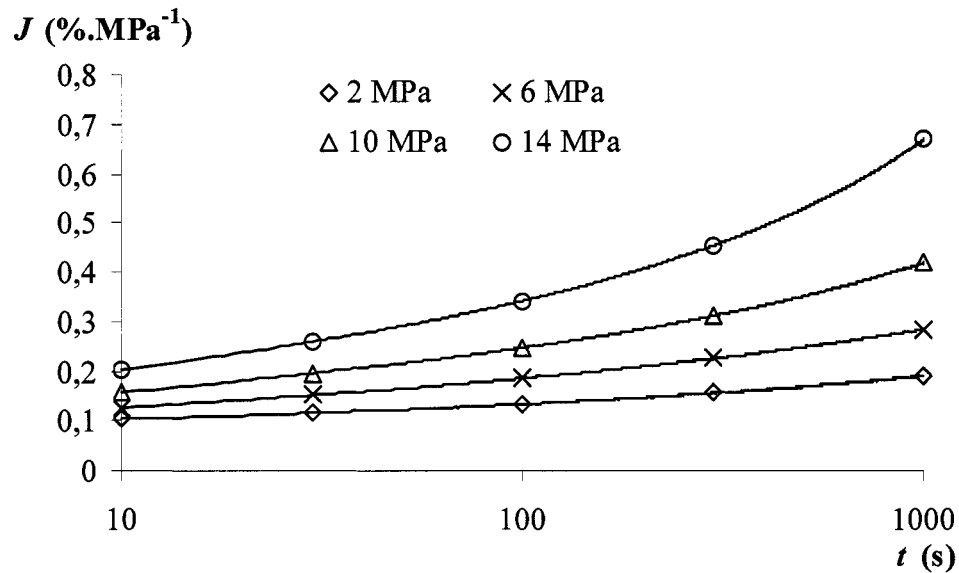


Figure 5-1 : Essais à court terme à différents niveaux de contrainte et échantillonnage
($T = 37^{\circ}\text{C}$, $t_e = 4\text{h}$, matériau II)

5.2.2 Modélisation et construction de la courbe maîtresse

Comme au chapitre 3, le krigeage s'effectue sur des grandeurs logarithmiques adimensionnées J^* et t^* (3.18) avec une paramétrisation le long des axes t^* et σ . La surface paramétrique alors obtenue permet d'extraire n'importe quelle courbe de fluage entre 2 et 14MPa. À l'aide de sept courbes krigées (à 2, 4, 6, 8, 10,12 et 14MPa), la courbe maîtresse à 2MPa peut par exemple être construite par application du principe de superposition temps-contrainte (Figure 5-2). Comme pour le matériau I, le critère de

minimisation de l'écart quadratique entre deux courbes consécutives fournit une superposition très satisfaisante.

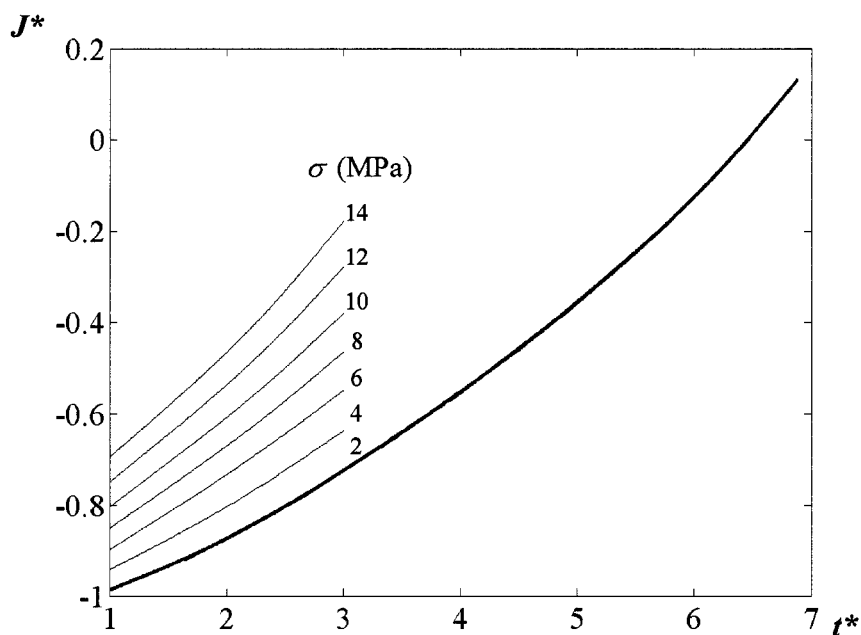


Figure 5-2 : Courbe maîtresse à 2MPa obtenue à partir de courbes krigées à différents niveaux de contrainte ($T = 37^{\circ}\text{C}$, $t_e = 4\text{h}$, matériau II)

5.2.3 Remarques importantes

Il est convient de rappeler que la courbe maîtresse obtenue au paragraphe précédent n'a aucune réalité physique, puisqu'elle représente un comportement à long terme où le vieillissement physique est absent. De plus cette courbe n'est valable que pour le niveau de contrainte de référence (2 MPa) et que pour le temps de vieillissement des essais à court terme (4h). Pour obtenir la courbe maîtresse à un autre niveau de contrainte, il suffit de répéter la superposition pour ce nouveau niveau de référence. Une autre solution envisageable consisterait à effectuer des translations en échelle doublement logarithmique avec les facteurs de translation obtenus lors de la

superposition à 2MPa. Pour changer la valeur du temps de vieillissement, des translations en échelle de temps logarithmique sont nécessaires. Les valeurs de ces translations peuvent être déterminées à partir du taux de vieillissement μ et du taux de translation verticale B calculés au chapitre 4.

5.3 Limite haute du fluage

Cette partie s'intéresse à la limite haute du fluage pour une contrainte de 2MPa. La méthode de prédiction utilise la courbe maîtresse du paragraphe 5.2.2 et y inclut les effets du vieillissement afin d'obtenir le comportement à long terme.

5.3.1 Courbe maîtresse de référence

La limite haute du fluage correspond à une histoire thermique simple du type $T_r \searrow T(t_i)$. La première étape consiste donc à obtenir la courbe de référence pour un temps de vieillissement $t_i = 0,5h$. D'après le principe de superposition temps-temps de vieillissement, celle-ci peut se déduire de la courbe maîtresse à $t_{e_0} = 4h$ à l'aide de deux facteurs de translation g_{t_i} et a_{t_i} , tels que :

$$J(t, t_{e_0}) = g_{t_i} + J\left(\frac{t}{a_{t_i}}, t_i\right) \quad (5.1)$$

avec :

$$\log(a_{t_i}) = -\mu \log\left(\frac{t_i}{t_{e_0}}\right) \quad \text{et} \quad g_{t_i} = -B \log\left(\frac{t_i}{t_{e_0}}\right) \quad (5.2)$$

Afin d'obtenir une expression mathématique facile à manipuler, la courbe maîtresse à t_{e_0} est krigée sur une échelle de temps logarithmique à partir d'un échantillonnage de 9 points avec une dérive linéaire, une covariance cubique et un effet

de pépite nul. La fonction krigée, notée $J_M(t^*, t_{e_0})$, permet d'obtenir une représentation mathématique de la courbe maîtresse à t_i à l'aide des facteurs de translations :

$$J_M(t^*, t_{e_0}) = g_{t_i} + J_M(t^* - a_{t_i}^*, t_i) \quad \text{avec} \quad a_{t_i}^* = \log(a_{t_i}) \quad (5.3)$$

Les deux courbes maîtresses ainsi que l'échantillonnage utilisé lors du krigage ont été reportés sur la Figure 5-3. Celle-ci illustre notamment l'efficacité de la modélisation par krigage qui à partir de seulement 9 points fournit une représentation mathématique très satisfaisante de la courbe maîtresse.

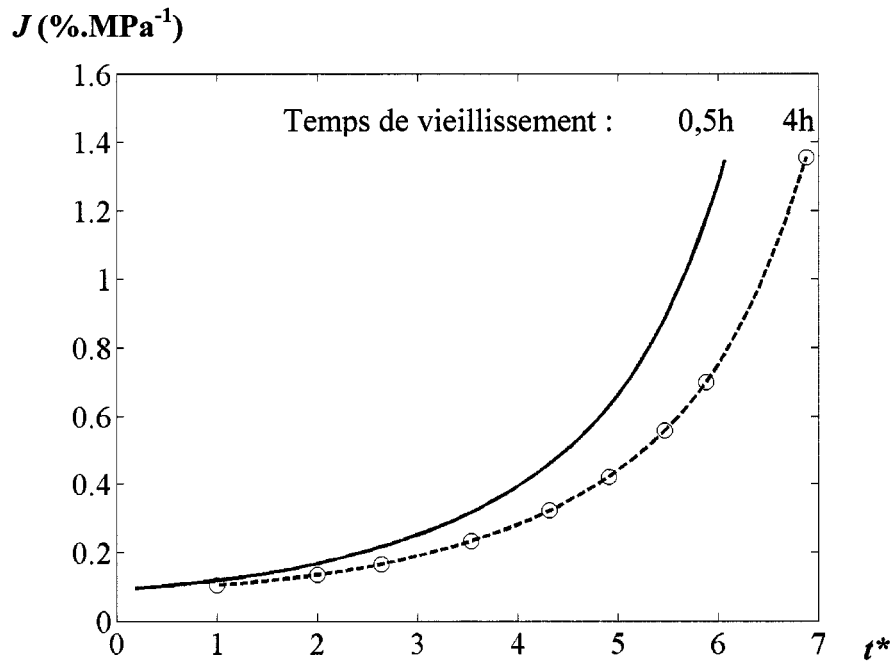


Figure 5-3 : Courbes maîtresses krigées et échantillonnage

5.3.2 Temps effectif

Pour faire intervenir les effets du vieillissement sur l'essai de fluage, il est nécessaire de tenir compte du changement d'échelle temporelle en introduisant le temps effectif ψ . En notant t le temps de fluage, celui-ci s'écrit :

$$\psi = \int_0^t a_{t_e} d\tau \quad (5.4)$$

où a_{t_e} désigne la translation par rapport à la courbe de référence à $t_e = t_i$ et qui s'écrit :

$$\log(a_{t_e}) = -\mu \log\left(\frac{t_e}{t_i}\right) \quad (5.5)$$

À l'instant t , le temps de vieillissement t_e vaut $t + t_i$. Dès lors, le facteur de translation horizontale devient :

$$a_{t_e} = \left(\frac{t + t_i}{t_i}\right)^{-\mu} \quad (5.6)$$

d'où le temps effectif :

$$\psi = \frac{t_i}{1-\mu} \left[\left(1 + \frac{t}{t_i}\right)^{1-\mu} - 1 \right] \quad (5.7)$$

Enfin, la prédiction finale s'obtient en incorporant les effets du vieillissement dans l'équation de la courbe maîtresse :

$$J_p(t^*) = J_M \left(\log\left(\frac{\psi(t)}{t_{ref}}\right), t_i \right) \quad (5.8)$$

La Figure 5-4 représentant la courbe maîtresse et la prédiction corrigée illustre bien les effets du vieillissement sur la prédiction. Pour les temps courts, la durée de l'essai est négligeable par rapport au temps de vieillissement du matériau au début du test. La courbe de prédiction est alors très proche de la courbe maîtresse. Puis, lorsque le temps d'essai augmente, le vieillissement physique commence à modifier le comportement du matériau. Pour un temps de fluage supérieur au temps de vieillissement initial ($t_i = 1800s$), la prédiction s'écarte de plus en plus de la courbe maîtresse car le matériau se rigidifie au cours du temps.

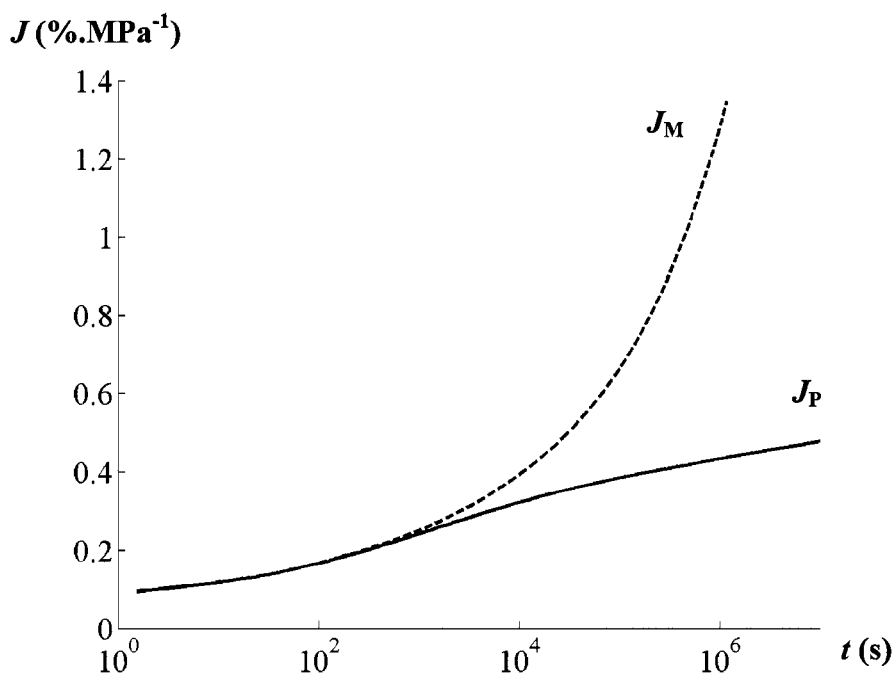


Figure 5-4 : Limite haute du fluage : courbe maîtresse (J_M) et prédiction corrigée (J_P)

5.4 Limite basse du fluage

5.4.1 Courbe maîtresse de référence

Dans le cas de la limite basse de fluage, la détermination de la courbe maîtresse de référence n'est pas directe. En effet, à l'instant $t = 0$ (c'est à dire $t_e = t_i$), le matériau est en phase de rajeunissement. Ses propriétés mécaniques sont alors identiques à celles correspondant à un temps de vieillissement t_v pour une histoire thermique simple. Afin d'illustrer cette idée, la Figure 5-5 reprend la Figure 4-12 mais cette fois-ci le facteur $a_{t_e}^*$ désigne le facteur de translation horizontale par rapport à la courbe à $t_e = t_i$ pour une histoire thermique complexe. Pour un temps de vieillissement t_v , ce facteur de translation doit bien évidemment être nul.

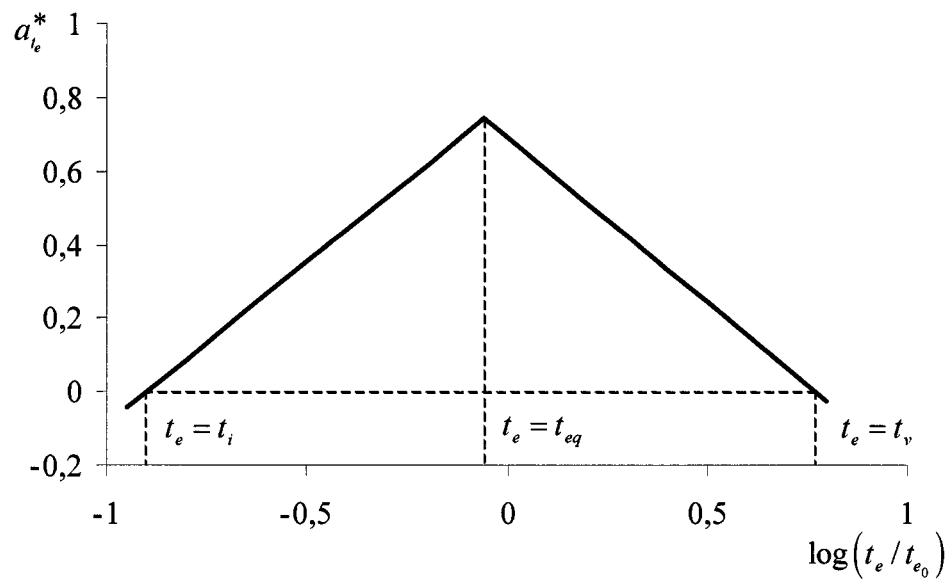


Figure 5-5 : Détermination du temps de vieillissement t_v

Les taux de vieillissement μ et μ_a utilisés pour modéliser le facteur de translation horizontale dans le cadre d'une histoire thermique complexe permettent alors de calculer rapidement le temps de vieillissement t_v :

$$t_v = t_{eq} \cdot \left(\frac{t_i}{t_{eq}} \right)^{\frac{\mu_a}{\mu}} \quad (5.9)$$

La courbe maîtresse de référence pour la limite basse correspond à un temps de vieillissement t_v pour une histoire thermique simple. Elle se déduit donc de la courbe maîtresse à $t_{e_0} = 4h$ à l'aide de deux facteurs de translation g_{t_v} et a_{t_v} , tels que :

$$\log(a_{t_v}) = -\mu \log\left(\frac{t_v}{t_{e_0}}\right) \quad \text{et} \quad g_{t_v} = -B \log\left(\frac{t_v}{t_{e_0}}\right) \quad (5.10)$$

5.4.2 Temps effectif

Comme pour la limite haute, la prise en compte du vieillissement physique nécessite l'introduction du temps réduit ψ (5.4). Cependant, il est désormais obligatoire de distinguer les phases de rajeunissement et de vieillissement lors de l'intégration du temps effectif :

- pour $t_i \leq t_e \leq t_{eq}$ (soit $0 \leq t \leq t_{eq} - t_i$) :

d'après la Figure 5-5, le facteur de translation horizontale est tel que :

$$\log(a_{t_e}) = -\mu_a \log\left(\frac{t + t_i}{t_i}\right) \quad (5.11)$$

après intégration, le temps de vieillissement se met sous la forme :

$$\psi = \frac{t_i}{1 - \mu_a} \left[\left(1 + \frac{t}{t_i} \right)^{1 - \mu_a} - 1 \right] \quad (5.12)$$

- pour $t_e \geq t_{eq}$ (soit $t \geq t_{eq} - t_i$) :

Le temps de vieillissement peut être séparé en deux termes :

$$\psi = \psi(t_{eq} - t_i) + \int_{t_{eq} - t_i}^t a_{t_e} d\tau \quad (5.13)$$

où a_{t_e} se situe désormais sur la partie droite de la Figure 5-5, soit :

$$\log(a_{t_e}) = -\mu \log\left(\frac{t + t_i}{t_v}\right) \quad (5.14)$$

L'intégration de (5.13) donne alors :

$$\psi = \frac{t_i}{1 - \mu_a} \left[\left(\frac{t_{eq}}{t_i} \right)^{1 - \mu_a} - 1 \right] + \frac{t_v}{1 - \mu} \left[\left(\frac{t + t_i}{t_v} \right)^{1 - \mu} - \left(\frac{t_{eq}}{t_v} \right)^{1 - \mu} \right] \quad (5.15)$$

Finalement, le temps de vieillissement précédemment calculé permet de corriger la prédiction par courbe maîtresse à l'aide de l'équation (5.8). La courbe maîtresse de référence et la prédiction corrigée ont été reportées sur la Figure 5-6. Cette dernière

permet de distinguer les différentes phases traversées par la matériau au cours de l'essai. Pour les temps courts, la prédiction suit la courbe maîtresse comme pour la limite haute de fluage. Puis, le rajeunissement commence à influencer la prédiction en accélérant le fluage. Lorsque le temps de vieillissement atteint le temps d'équilibre, le phénomène s'inverse et le matériau se rigidifie au cours du temps. La courbe de prédiction coupe alors la courbe maîtresse et s'en éloigne rapidement comme dans le cas d'une histoire thermique simple. Il est intéressant de remarquer que pour les temps longs, la prédiction pour la limite basse rejoint celle pour la limite haute. Ainsi, pour le niveau de contrainte considéré (2MPa), le temps de stockage n'influe par sur le temps de déploiement à long terme. Par exemple, pour un temps de fluage de 10^7 s (soit environ 116 jours), les deux prédictions sont quasiment identiques.

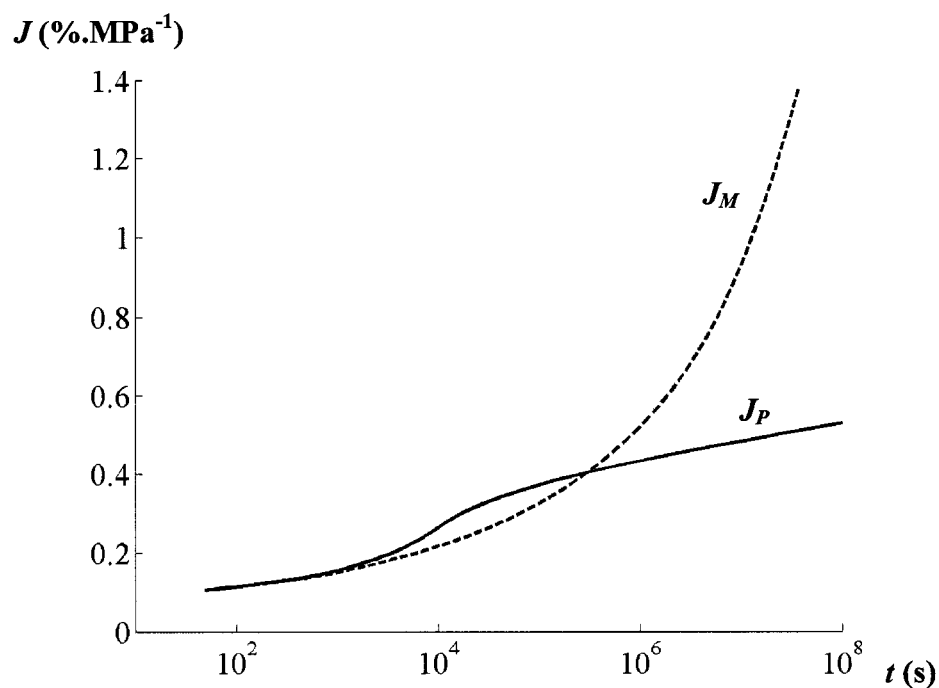


Figure 5-6 : Limite basse du fluage : courbe maîtresse (J_M) et prédiction corrigée (J_P)

5.5 Comparaison des prédictions pour les deux matériaux

Il est désormais possible de résumer l'ensemble des prédictions obtenues pour les deux matériaux. À partir des essais à court terme (Figure 3-2 et Figure 5-1), les courbes maîtresses à 2, 4, 6 et 8MPa sont construites par application du principe de superposition temps-contrainte. Par la suite, la théorie du temps effectif présentée précédemment permet de prédire les limites du fluage. Les intervalles de prédiction ainsi obtenus ont été reportés sur la Figure 5-7. Celle-ci permet tout d'abord de tirer certaines conclusions générales sur la méthode de prédiction. Pour les niveaux de contrainte inférieurs à 6MPa, celle-ci fournit une extrapolation jusqu'à au moins 10^7 s, ce qui est suffisant pour le projet. De plus, à ces mêmes niveaux de contrainte, il est intéressant de remarquer que le temps de stockage n'influence pas le déploiement final du stent. En effet, pour les temps suffisamment longs, l'intervalle de prédiction se resserre fortement et les deux cas limites sont sensiblement équivalents. En revanche, pour un niveau de contrainte plus élevé (8MPa), cette conclusion n'est plus possible. En effet, la prédiction est alors plus courte et s'avère incapable de fournir une extrapolation à long terme. Pour pallier cet inconvénient, il serait nécessaire de réaliser des essais à court terme pour une contrainte plus élevée (16 ou 18 MPa). Néanmoins ce type de test n'a pu être réalisé en pratique avec le montage de fluage utilisé. Comme le laissent suggérer les données techniques du fabricant, le matériau II est le plus sensible au phénomène de fluage. Cela ne signifie par forcément qu'il faille rejeter le matériau I car ce dernier peut s'avérer être plus intéressant pour maintenir le stent en position fermée avant installation.

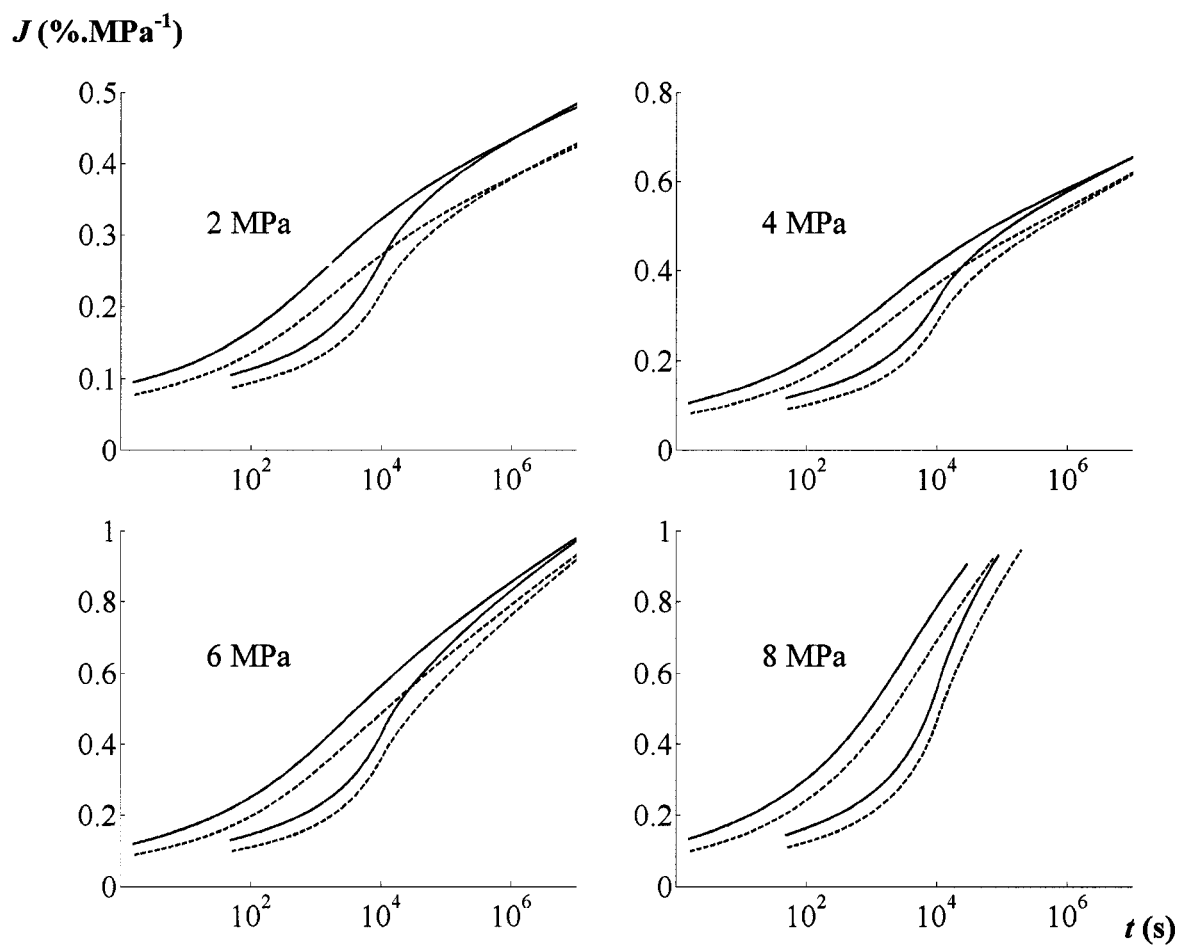


Figure 5-7 : Prédiction du fluage (limites haute et basse) à différents niveaux de contrainte

Matériau II (—) et matériau I (- - -)

CHAPITRE 6 : ÉLÉMENTS DE VALIDATION

6.1 Analyse des facteurs de translation

L'équation WLF (2.11) utilisée lors de l'application du PSTT présente un double avantage. Outre le fait de donner des résultats très satisfaisants sur une large plage de température, elle possède de plus des fondements théoriques forts basés notamment sur la théorie du volume libre. Cette dernière a aussi été utilisée par Ferry et Stratton³⁵ pour développer une équation analogue concernant la pression p :

$$\log(a_p) = \frac{\frac{B}{2,303} f_0 (p - p_0)}{\frac{f_0}{\kappa_f} + p - p_0} \quad (6.1)$$

Où a_p est le facteur de translation horizontale lorsque la pression change de p_0 à p , f_0 est la fraction de volume libre à la pression p_0 , κ_f est le coefficient de compressibilité du volume libre et B est une constante.

Etant donné qu'un test de traction uniaxial équivaut à une pression $p = -\sigma/3$, Lai et Bakker¹² ont conclu qu'il existait une équation de type WLF concernant la contrainte (2.18) :

$$\log(a_\sigma) = \frac{C_1 (\sigma - \sigma_{ref})}{C_2 + \sigma - \sigma_{ref}}$$

Ces mêmes auteurs ont d'ailleurs pu vérifier son application à un cas pratique. Pour un polyéthylène haute densité de masse volumique $0,95 \text{ g.cm}^{-3}$ et une contrainte de référence σ_{ref} de 2MPa, des coefficients $C_1 = -15,016$ et $C_2 = 28,406$ ont permis à Lai et Bakker de modéliser correctement le facteur de translation horizontale de superposition temps-contrainte.

Les différentes courbes maîtresses obtenues pour les matériaux I et II font état d'une très bonne superposition pour tout niveau de contrainte. Il semble tout de même intéressant d'essayer de représenter les facteurs de translation horizontale correspondants par une équation de type WLF. La

Figure 6-1 représente le résultat de cette opération pour une contrainte de référence de 2MPa.

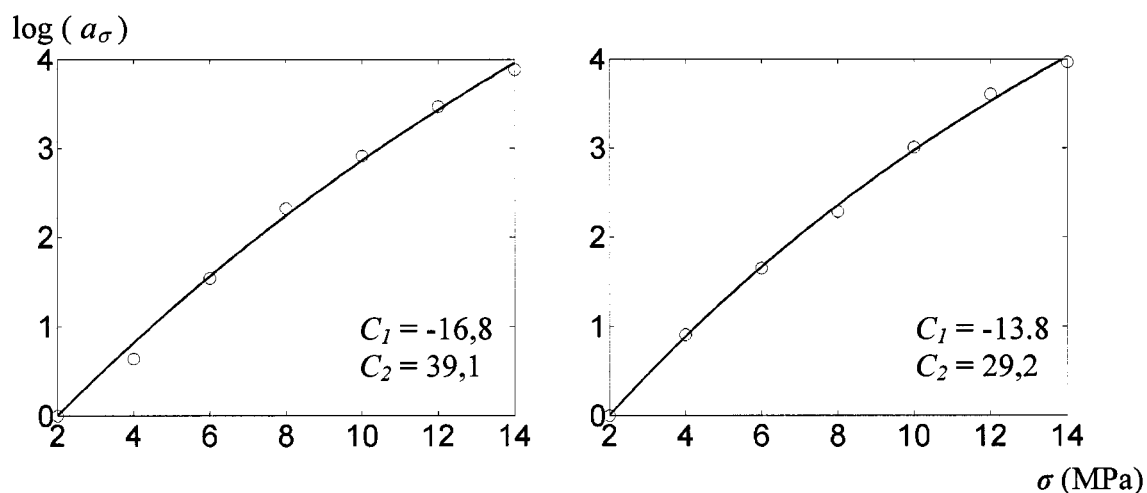


Figure 6-1 : facteur de translation horizontale en fonction de la contrainte

(gauche : matériau II, droite : matériau I)

Une équation de type WLF est effectivement capable de modéliser le comportement de a_σ . Les coefficients C_1 et C_2 obtenus sont de plus proches des valeurs déjà proposées par Lai et Bakker. Ces observations apportent de nouvelles preuves de la

validité du principe de superposition temps-contrainte dans le cas du polyéthylène haute densité. De plus, la modélisation mathématique utilisée (krigeage comme interpolateur et minimisation de l'écart quadratique moyen entre deux courbes consécutives) semble être adaptée à son utilisation.

6.2 Essai de fluage à long terme

Bien qu'elle soit utile, l'étude du facteur de translation horizontale n'est pas suffisante pour valider la méthode de prédiction. Il est par conséquent nécessaire de réaliser des tests de fluage à long terme. La durée désirée (plus de 1000h) ne permettant pas d'utiliser une machine de traction classique, un montage spécial a été réalisé par G. Fournier au cours de son projet de fin d'étude.

6.2.1 Montage de fluage

Le montage de fluage considéré utilise des vérins pneumatiques pour l'application des forces. Son principe de fonctionnement est représenté schématiquement sur la Figure 6-2. Les six vérins sont de trois types différenciés par leur section. Ainsi, l'application d'une seule pression d'entrée permet de réaliser des tests à trois niveaux de contrainte différents. Pour des raisons de symétrie, les pistons 1 et 6, 2 et 5, 3 et 4 sont identiques. La pression d'entrée est contrôlée par un détendeur. Un réservoir de sécurité a de plus été ajouté entre le détendeur et le réservoir central afin de diminuer les risques de perte de pression. L'enceinte thermique a pour base un four domestique. L'ajout d'un système de ventilation et l'utilisation d'un contrôleur de température (CAL 330) permettent de facilement contrôler la température à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ comme le préconise la norme ASTM 2990. La fixation des échantillons (non représentée sur la Figure) est assurée par un système de mâchoires (+vis) monté sur des rotules pour assurer un chargement uniaxial. Les éprouvettes ont été découpées dans une plaque de 2mm d'épaisseur en

forme de tête d'os (longueur 60mm, largeur 12mm). Enfin, la mesure de la déformation s'effectue avec un extensomètre vidéo ME 46. Ce système optique détermine la distance entre deux repères (points noirs) collés sur l'échantillon. Pour améliorer la précision de la mesure, il s'est avéré nécessaire d'éloigner au maximum la camera du montage. La mesure de la déformation a ainsi été effectuée pour deux éprouvettes simultanément. Des repères fixes placés à côté des éprouvettes permettent de calibrer la caméra à chaque nouvelle mesure.

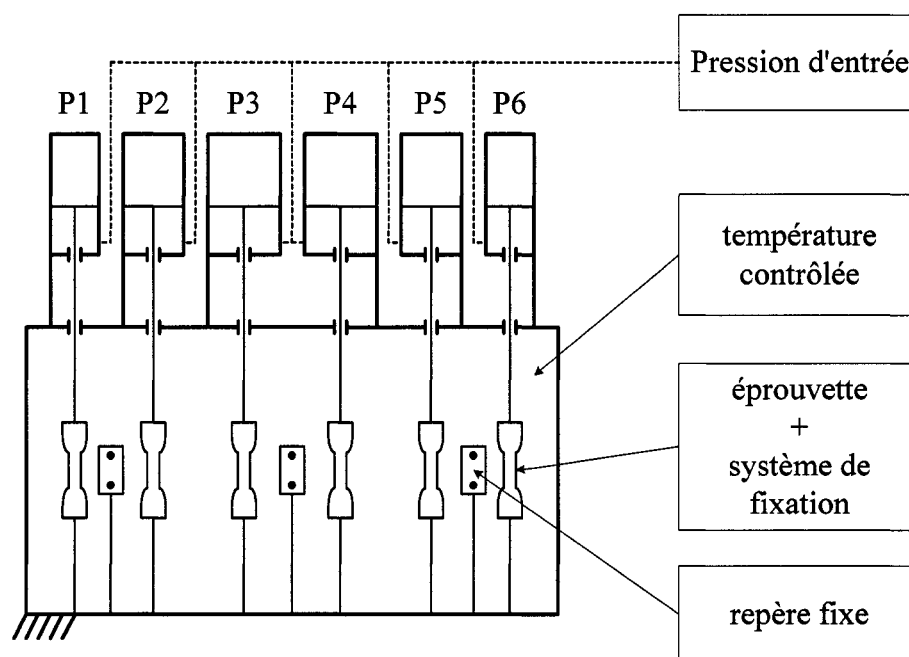


Figure 6-2 : Montage de fluage pour les tests à long terme

6.2.2 Étalonnage du montage

Lors de la conception du montage, l'utilisation de vérins pneumatiques a été préférée à un système de masses suspendues. Ce choix a permis de limiter l'encombrement du dispositif, prévu à l'origine pour tester simultanément douze éprouvettes. Afin d'obtenir une sollicitation constante, des éléments pneumatiques de

précision (vérins, détendeur) ont été retenus. La phase d'étalonnage des forces a cependant démontré les limites de ce choix. En effet l'application d'une pression d'entrée constante n'engendre pas des efforts de traction rigoureusement constants.

Pour vérifier la précision du détendeur, la pression est enregistrée au cours du temps grâce à un capteur de pression. La Figure 6-3 permet de constater que la pression est effectivement constante dans le temps, les variations observées étant surtout dues au bruit du système de mesure (capteur + carte d'acquisition).

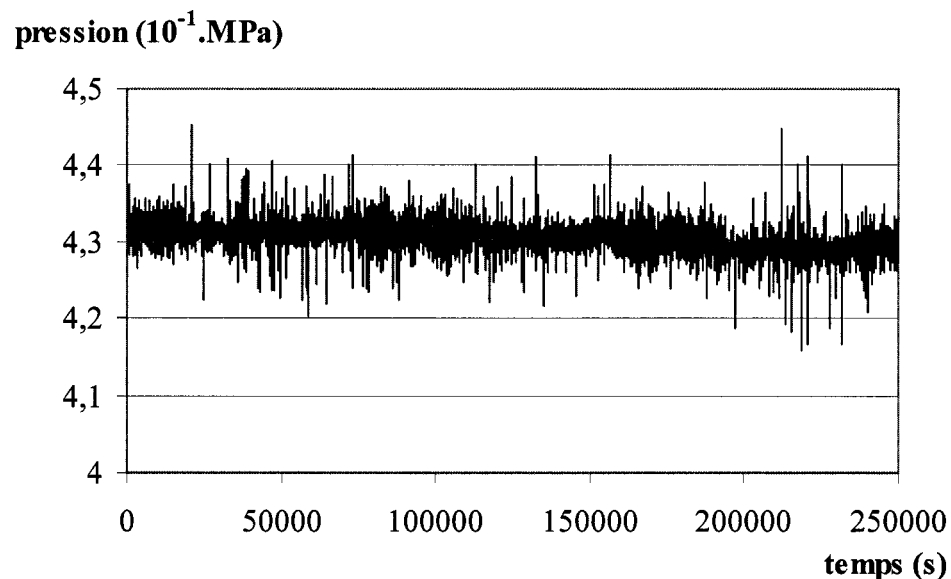


Figure 6-3 : Étalonnage de la pression d'entrée

La force générée par un vérin est maintenant enregistrée avec une cellule de force préalablement étalonnée avec des masses. Contrairement à la pression, la force varie sensiblement au cours du temps. À court terme (Figure 6-4), elle diminue avant de se stabiliser autour d'une valeur d'équilibre. Pour des tests plus longs (Figure 6-5), on observe un phénomène de « saut » suivi généralement d'une autre phase de stabilisation. Les frottements internes du vérin (collage-décollage du piston) sont sans doute la cause de ces variations. Face à l'impossibilité de modifier le montage, des valeurs moyennes

de la force ont été retenues pour chaque piston après un test relativement long. Les niveaux de contrainte moyens correspondants sont rassemblés dans le Tableau 6-1.

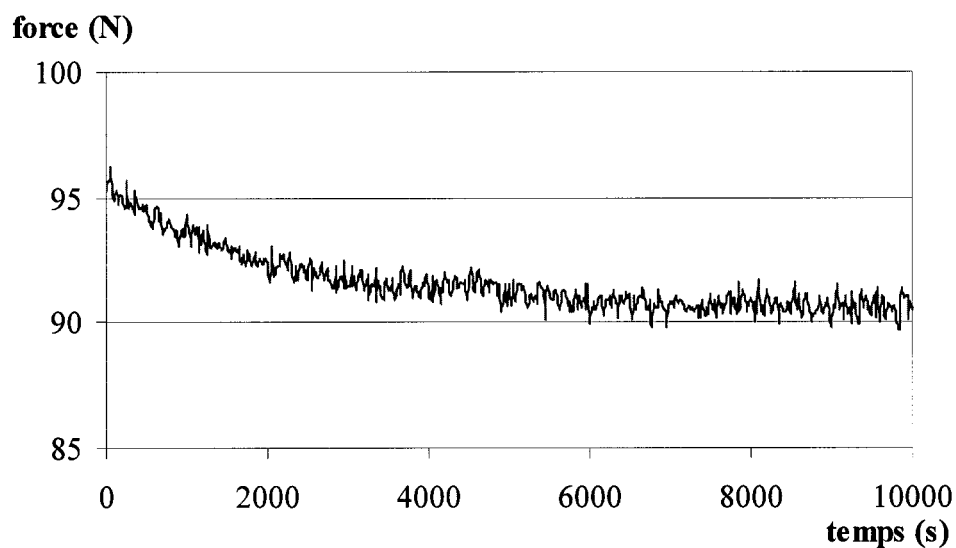


Figure 6-4 : Mesure de la force à court terme

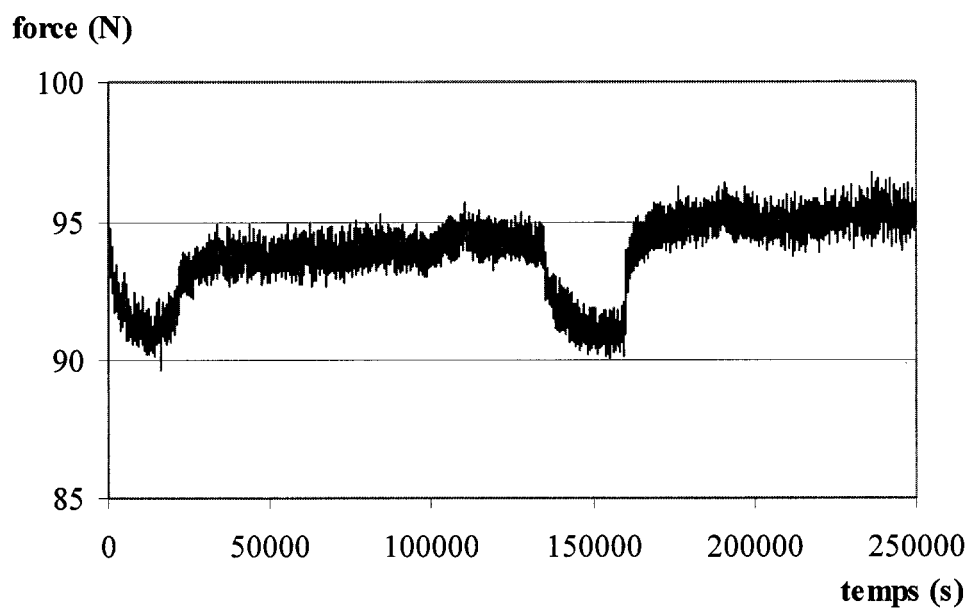


Figure 6-5 : Mesure de la force à long terme

Tableau 6-1 : Contrainte appliquée pour les essais à long terme

pistons	1 et 6	2 et 5	3 et 4
Contrainte appliquée (MPa)	4	5,8	8,7

Au final, la validité de ces essais reste discutable. Néanmoins, et faute de meilleure solution, les données obtenues seront considérées comme étant une approximation du comportement en fluage pour les niveaux de contrainte moyens cités précédemment.

6.2.3 Résultats

Face à l'impossibilité de mesurer les six déformations simultanément; les tests de fluage ont été effectués en décalé par groupe de deux échantillons (pistons 1 et 2, 3 et 4, 5 et 6). Les courbes de fluage obtenues pour chaque piston sont reportées sur la Figure 6-6. Pour le plus faible niveau de contrainte (4MPa), La complaisance de fluage a pu être enregistrée pour des temps suffisamment longs (soit environ 10^7 s). En revanche, tous les tests à des niveaux de contrainte plus élevés se sont achevés prématurément par la rupture de l'échantillon. Cette constatation semble discréditer l'utilisation du matériau dans le cadre de conception du stent. Cependant, à la vue de l'allure des courbes de fluage, cette rupture ne résulte sans doute pas de l'apparition du fluage tertiaire. Il est beaucoup plus probable qu'elle soit due à un phénomène de choc lors du chargement. Celui-ci s'effectue en effet de façon quasi-instantanée lorsque le piston est directement relié à la pression d'entrée.

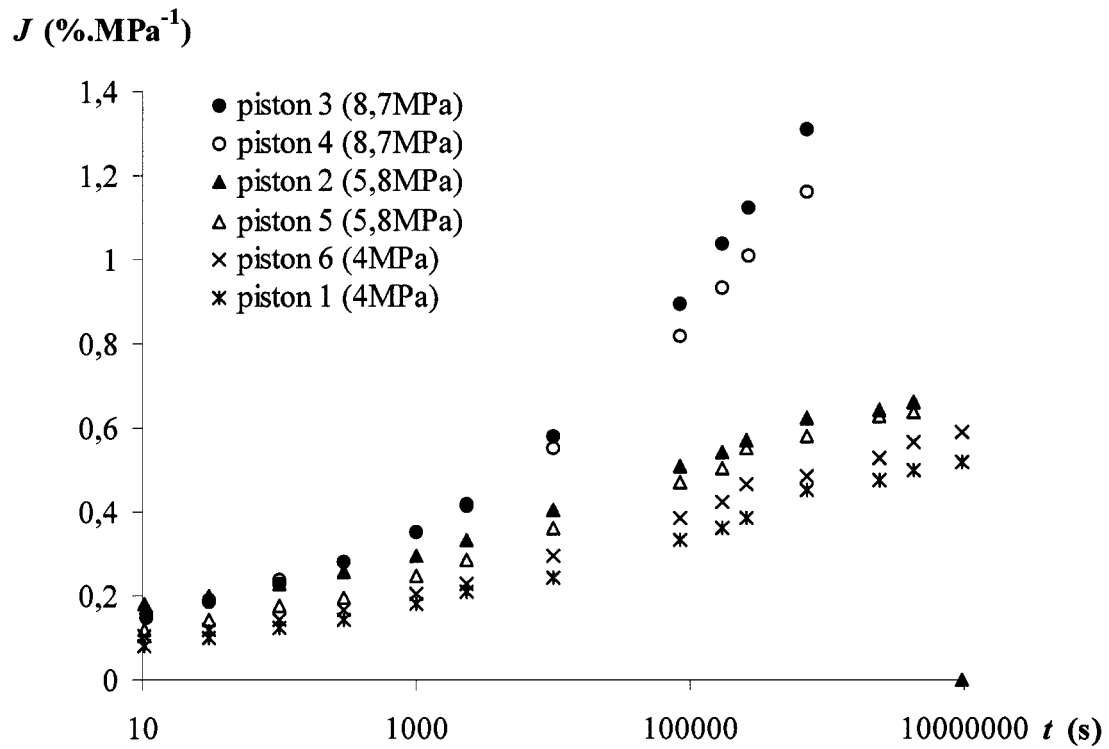


Figure 6-6 : Essais de fluage à long terme ($T = 37^{\circ}\text{C}$, t_e non contrôlé, matériau II)

Leur durée trop limitée n'est manifestement pas le seul inconvénient des résultats de fluage à long terme. En effet, il apparaît clairement sur la Figure 6-6 que pour un même niveau de contrainte les courbes de fluage diffèrent fortement d'un piston à l'autre. Cet écart provient peut être d'une différence entre les échantillons ou encore des frottements qui font que la force appliquée n'est pas rigoureusement constante. Cependant, l'importance de l'erreur laisse plutôt suggérer que les écarts entre les courbes sont principalement dûs au phénomène de vieillissement physique.

6.2.4 Temps de vieillissement

Les tests de fluage à long terme ont été réalisés en tout début de projet. À ce moment là, les effets du vieillissement physique sur le comportement mécanique du

PEHD n'avaient pas été compris et n'ont donc pas été pris en compte. Les essais présentés sur la Figure 6-6 ont été réalisés avec des échantillons possédant une histoire thermique complexe du type $T_r \searrow T_s(t_s) \nearrow T(t_e)$. Le temps de stockage correspondant au temps écoulé entre la mise en forme des éprouvettes et la mise en place dans l'enceinte thermique est d'environ 10 mois. Après ce stockage à la température T_s (considérée constante et égale à 20°C), les échantillons ont été installés simultanément dans l'enceinte à $T = 37^\circ\text{C}$. Puis, après quelques heures passée à cette température, les tests ont été lancés en décalé de sorte que les échantillons possèdent des temps de vieillissement t_e tous différents : t_a pour les pistons 3 et 4, t_b pour les pistons 5 et 6 et t_c pour les pistons 1 et 2. Malheureusement, toutes ces valeurs de temps de vieillissement sont inconnues. Cependant, il doit être possible d'en obtenir une approximation en utilisant les taux de vieillissement et de translation verticale déterminés ultérieurement lors de l'étude du vieillissement. Tout d'abord, il convient de remarquer que le temps de stockage pour les tests à long terme est largement inférieur à celui considéré lors de l'étude des effets d'une histoire thermique complexe (paragraphe 4.3). Par conséquent, la phase de rajeunissement s'effectue plus rapidement que pour l'expérience présentée au chapitre 4 (soit en moins de 3,51h). Dès lors, étant donné le temps passé à 37°C pour stabiliser les échantillons, il est raisonnable de conclure que tous les essais à long terme correspondent en fait à une histoire thermique simple $T_r \searrow T(t_e)$. Ainsi, l'utilisation de deux facteurs de translations doit permettre de corriger la prédiction tout en déterminant les différents temps de vieillissement des essais à long terme.

6.3 Comparaison de la prédiction et des résultats expérimentaux

Les tests de fluage à long terme correspondent en fait à une histoire simple. Pour établir une prédiction de ces résultats, il convient donc d'adopter le même raisonnement que pour la limite haute du fluage présentée au chapitre 5. La première étape consiste à obtenir une courbe maîtresse au niveau de contrainte désiré pour un temps de

vieillissement $t_{e_0} = 4\text{h}$. Après krigeage, celle-ci peut être décrite par une fonction

$$J_M(t^*, t_{e_0}).$$

Considérons tout d'abord les essais à long terme réalisés à 8,7MPa. Les deux échantillons en question (pistons 3 et 4) possèdent le même temps de vieillissement t_a . Il semble donc logique de prendre une valeur moyenne pour ces deux expériences. La courbe maîtresse nécessaire à la prédiction peut être déterminée à l'aide de deux facteurs de translation :

$$J(t, t_{e_0}) = g_{t_a} + J\left(\frac{t}{a_{t_a}}, t_a\right) \quad (6.2)$$

avec :

$$\log(a_{t_a}) = -\mu \log\left(\frac{t_a}{t_{e_0}}\right) \quad \text{et} \quad g_{t_a} = -B \log\left(\frac{t_a}{t_{e_0}}\right) \quad (6.3)$$

Le temps de vieillissement t_a n'étant pas connu, ces facteurs de translations sont déterminés de façon empirique (« par essais et erreurs ») pour que la courbe maîtresse et les résultats expérimentaux se superposent pour les temps courts (lorsque le temps d'essai est négligeable devant le temps de vieillissement). L'approximation du temps de vieillissement alors obtenue permet de déterminer la prédiction finale grâce à la théorie du temps effectif. D'après les équations (5.7) et (5.8) :

$$J_P\left(\log\left(\frac{t}{t_{ref}}\right)\right) = J_M\left(\log\left(\frac{\psi(t)}{t_{ref}}\right), t_a\right) \quad (6.3)$$

avec :

$$\psi = \frac{t_a}{1-\mu} \left[\left(1 + \frac{t}{t_a}\right)^{1-\mu} - 1 \right] \quad (6.4)$$

Dans le cas des essais à 8,7MPa, il n'a pas été nécessaire d'effectuer toute cette démarche car la courbe maîtresse à t_{e_0} et les résultats expérimentaux se superposent relativement bien pour les temps courts (Figure 6-7). Le temps de vieillissement expérimental t_a est donc approximativement égal à 4 heures.

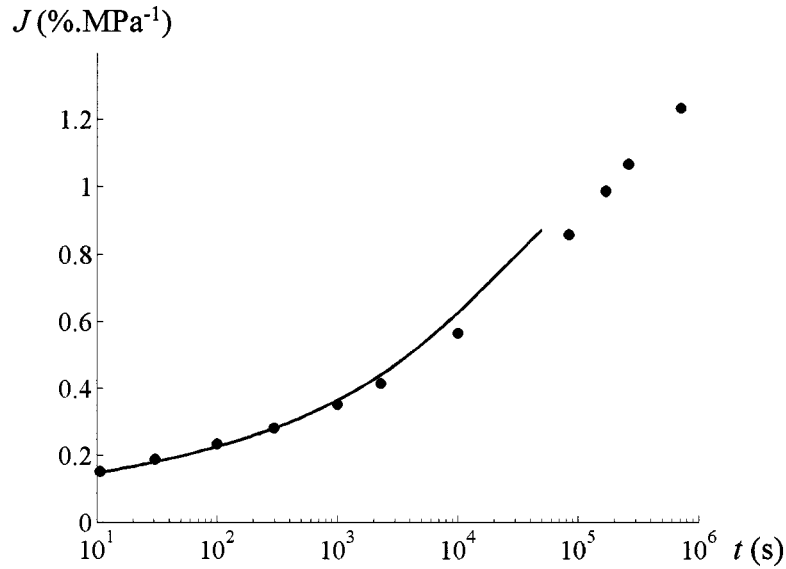


Figure 6-7 : Comparaison de la prédiction (—) et des résultats à long terme (•)

Ici encore, la prédiction est trop limitée dans le temps pour une contrainte élevée. La Figure 6-7 semble cependant indiquer que la prédiction est légèrement supérieure aux résultats expérimentaux. Les sources d'erreur pouvant expliquer cet écart sont nombreuses et variées. Tout d'abord, les résultats expérimentaux ne correspondent pas à un fluage au sens strict, puisque la force varie au cours du temps. Le temps de vieillissement expérimental utilisé dans la théorie du temps effectif n'est en fait qu'une approximation. Les taux de vieillissement et de translation verticale utilisés pour le déterminer ont de plus été calculés pour le matériau I. Enfin, il est clair que l'extrapolation est trop courte pour comparer véritablement avec l'expérience.

Le raisonnement décrit précédemment et visant à retrouver t_a peut aussi être utilisé pour déterminer les temps de vieillissement t_b et t_c correspondants respectivement aux pistons 5 et 6 et aux pistons 1 et 2. Cette fois-ci, il est nécessaire de considérer deux courbes maîtresses (à 4MPa et 5,8MPa) pour déterminer les facteurs de translation empiriques. La Figure 6-8 rassemble les prédictions et les résultats expérimentaux pour ces quatre derniers échantillons. Pour les pistons 5 et 6 (Figure 6-8 a) il est possible de déterminer t_b de façon à superposer les courbes prévues et expérimentales pour les temps courts. Pour le piston 6 (4MPa), la prédiction est assez proche de l'expérience (bien que très légèrement supérieure). En revanche cet écart est beaucoup plus important dans le cas du piston 5. La comparaison est encore moins satisfaisante pour les pistons 1 et 2, car il est en effet impossible de déterminer un temps de vieillissement capable d'assurer une superposition des courbes convenable pour les deux niveaux de contrainte. La valeur utilisée sur la partie b de la Figure 6-8 a en fait été obtenue avec le piston 1. Pour ce dernier, la comparaison est semblable à celle déjà réalisée pour le piston 6. La prédiction reste proche des résultats expérimentaux tout en étant légèrement supérieure. Dans le cas du piston 2, les résultats obtenus à long terme semblent critiquables. En effet, la valeur de t_c déterminée avec le piston 1 fait que la prédiction et les valeurs expérimentales sont très éloignées. Pour obtenir une superposition relativement acceptable aux temps courts, il faudrait utiliser un temps de vieillissement extrêmement faible (environ 100s). Cette constatation n'ayant aucun sens physique, il est probable que les résultats expérimentaux enregistrés pour le piston 2 soient entachés d'une erreur de mesure importante due à une mauvaise calibration de la caméra.

En résumé, il est clair que la tentative de validation avec des essais expérimentaux n'est pas satisfaisante. Cependant, cet échec ne provient pas forcément de la méthode de prédiction mais plus probablement d'une mauvaise réalisation des essais à long terme. Pour obtenir des résultats exploitables, il serait nécessaire de modifier le montage fluage (pour avoir des contraintes constantes) et de contrôler le temps de vieillissement de façon rigoureuse.

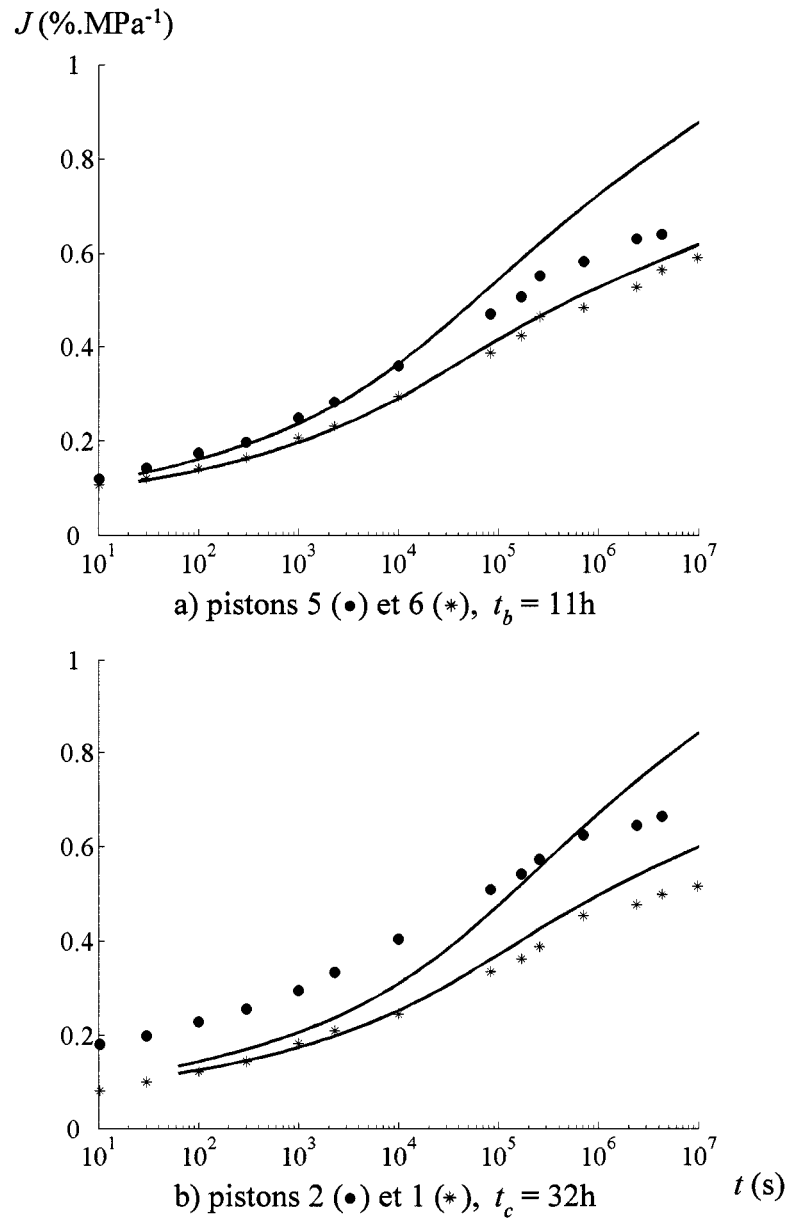


Figure 6-8 : Comparaison de la prédiction (—) et des résultats à long terme

CONCLUSION

Face à l'impossibilité de réaliser des essais de fluage sur une longue période de temps, ce projet propose une méthode de prédiction du comportement à long terme par extrapolation des résultats à court terme. Les deux principales nouveautés de ce mémoire sont l'utilisation du krigeage dual pour la modélisation de la complaisance et l'étude du vieillissement physique dans le cadre d'une histoire thermique complexe caractéristique d'une prothèse endovasculaire. L'ensemble du travail réalisé permet de tirer diverses conclusions sur les matériaux étudiés, sur la méthode de prédiction en elle-même ainsi que sur le projet global.

Les propriétés viscoélastiques du polyéthylène haute densité ont déjà été l'objet de nombreux travaux de recherche. Les expériences réalisées au cours de ce mémoire permettent de confirmer certaines constatations formulées par différents auteurs. Les tests de fluage à différents niveaux de contrainte font tout d'abord état d'une viscoélasticité non-linéaire forte pour le PEHD. Ces mêmes essais confirment de plus l'existence d'une équivalence temps-contrainte permettant la construction d'une courbe maîtresse témoignant d'une très bonne superposition. Les expériences sur le vieillissement physique permettent quant à elles de conclure que ce phénomène est bel et bien présent chez le PEHD pour des températures largement supérieures à la température de transition vitreuse. L'étude des effets d'une histoire thermique complexe souligne particulièrement l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques. Le contrôle strict de l'histoire thermique apparaît clairement comme une étape absolument nécessaire à la réalisation de tout essai mécanique. Il convient enfin de souligner que la liste des essais de fluage à court terme présentés dans ce projet reste incomplète. Cette lacune est principalement due à un manque d'échantillons empêchant la réalisation de tous les essais pour les deux matériaux mais aussi à un appareillage parfois inadapté (notamment pour le fluage à contrainte élevée).

La méthode de prédiction introduite dans ce projet est fondée sur l'utilisation du krigeage paramétrique des surfaces. Cette nouvelle façon de modéliser les courbes de fluage présente certains avantages par rapport aux modèles existants. Tout d'abord, le fait que l'expression mathématique ne repose pas sur une équation empirique apporte une plus grande souplesse au modèle. Par exemple, il apparaît tout à fait envisageable de conserver le même modèle pour l'étude du fluage à n'importe quelle température ou pour un autre matériau. La construction d'une surface de complaisance par krigeage permet de plus une excellente interpolation des données à partir de quelques essais expérimentaux. En contrepartie, le krigeage dual utilise des expressions mathématiques relativement plus complexes que les modèles n'utilisant que quelques paramètres d'interpolation. Cette relative lourdeur mathématique ne constitue pas un inconvénient majeur pour l'application des principes de superposition temps-contrainte et temps-temps de vieillissement grâce à l'utilisation du critère de minimisation de l'écart quadratique moyen entre les courbes. Toutefois, si la représentation par krigeage donne une entière satisfaction, l'absence de données à long terme fait cruellement défaut à la validation de la méthode de prédiction et de la théorie du temps effectif. Même avec un contrôle rigoureux du temps de vieillissement, il semble impossible de réaliser des tests fiables à long terme avec le montage de fluage utilisé. Il est donc fortement conseillé de modifier ce dernier en privilégiant l'utilisation de masses pour l'application des forces. Cette solution semble être la seule envisageable pour définitivement valider la méthode de prédiction.

Le travail réalisé doit enfin être replacé dans le cadre plus général du projet de stent à déploiement retardé et progressif. Bien que le matériau II soit le plus sensible au phénomène de fluage, il est clair que les deux matériaux étudiés peuvent se déformer largement dans le temps sous l'effet d'une contrainte constante. Il est de plus très intéressant de remarquer que le temps de stockage n'influence que faiblement le temps de déploiement du dispositif. Cependant, certaines simplifications réalisées dans ce mémoire rendent ces résultats incomplets pour une utilisation directe pour concevoir d'un stent. Une étude plus complète nécessiterait la prise en compte de la phase de

déformation plastique et des effets de l'humidité. Le comportement du polyéthylène en milieu sanguin reste de plus à étudier. Enfin, la validité des résultats obtenus avec des éprouvettes de traction doit être vérifiée pour des dispositifs de taille aussi réduite que les anneaux de polymère que l'on propose de réaliser.

Considérer le fluage d'un point de vue bénéfique lors de la conception d'un dispositif mécanique de précision constitue une idée originale. Cependant, la complexité et la diversité des phénomènes intervenants dans le fluage des polymères font qu'une modélisation globale et rigoureuse du comportement du PEHD est difficile à réaliser. Le fluage est en effet facilement observable, mais ce phénomène reste difficile à contrôler. Bien que les résultats présentés dans ce mémoire soient encourageants, il semble que la réalisation de prototypes soit la seule façon de vérifier véritablement la faisabilité du projet.

RÉFÉRENCES

¹ VAN DER GIESSEN, W.J., VELDHOF, S. 1997. "The Multilink Coronary Stent System". In SERRUYS, P.W. (ed.) : *Handbook of Coronary Stents*. 1^e ed. London : Martin Dunitz Ltd. P.51.

² GREGOIRE, J., VAN DER GIESSEN, W.J., HOLMES Jr, D.R., SCHWARTZ, R.S. 1997. "The SciMED RADIUSTM Stent". In SERRUYS, P.W. (ed.) : *Handbook of Coronary Stents*. 1^e ed. London : Martin Dunitz Ltd. P.71.

³ THÉRIAULT, P. 2004. *Conception et modélisation par la méthode des éléments finis d'une prothèse endovasculaire en alliage à mémoire de forme munie d'un dispositif de déploiement progressif*. 207p. Mémoire de maîtrise en génie mécanique, École de Technologie Supérieure de Montréal.

⁴ FISA, B., SANSCHAGRIN, B. 2002. *Plastiques, élastomères et composites – Notes de cours*. Édition de l'École Polytechnique de Montréal. 252p.

⁵ GENT, A.N., MADAN, S. 1989. "Plastic Yielding of Partially Crystalline Polymers". *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*. 27. 1529-1542.

⁶ SCHAPERY, R.A. 2000. "Nonlinear Viscoelastic Solids". *International Journal of Solids and structures*. 37. 359-366.

-
- ⁷ POPELAR, C.F. 1990. "Viscoelastic Material Characterization and Modeling for Polyethylene". *Polymer Engineering and Science*. 30:10. 577-586.
- ⁸ ZHANG, C., MOORE, I.D. 1997. "Nonlinear Mechanical Response of High Density Polyethylene. Part I : Experimental Investigation and Model Evaluation". *Polymer Engineering and Science*. 37:2. 404-413.
- ⁹ LAI, J., BAKKER, A. 1995. "Integral constitutive equation for nonlinear plasto-viscoelastic behavior of high-density polyethylene". *Polymer Engineering and Science*. 35:17. 1339-1347.
- ¹⁰ BEIJER, J.G.J., SPOORMAKER, J.L. 2000. "Modelling behaviour in injection-moulded HDPE". *Polymer*. 41: 14. 5443-5449.
- ¹¹ NIELSEN, LAWRENCE, E., LANDEL, ROBER, F. 1994. *Mechanical properties of polymers and composites*. 2nd ed. New York : Marcel Dekker. 557p.
- ¹² LAI, J., BAKKER, A. 1995. "Analysis of the non-linear creep of high-density polyethylene". *Polymer*. 10:1. 93-99.
- ¹³ SCHAPERY, R.A. 1997. "Nonlinear Viscoelastic and viscoplastic Constitutive Equations Based on Thermodynamics". *Mechanics of Time-Dependent Materials*. 1:2. 209-240
- ¹⁴ STRUIK, L.C.E. 1978. *Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials*. Amsterdam : Elsevier. 229p.
- ¹⁵ MARAND, H., VELIKOV, V., PRABHU, V., SRINIVAS, S., CHRISTIAN, S. 1987. "On the physical aging of semicrystalline polymers below and "above" T_G ". *Polymeric*

Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering. 76. 259-261.

¹⁶ BECKMANN, J., McKENNA, G.B 1997. "Physical Aging Kinetics of Syndiotactic Polystyrene as Determined From Creep Behavior". *Polymer Engineering and Science.* 37:9. 1459-1468.

¹⁷ STRUIK, L.C.E. 1987. "The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers : 1". *Polymer.* 28:9. 1521-1533.

¹⁸ SCHAPERY, R.A. 1969. "On Characterization of Nonlinear Viscoelastic Materials". *Polymer Engineering and Science.* 9:4. 295-310.

¹⁹ KOLARIK, J. 2003. "Tensile Creep of Thermoplastics : Time-Strain Superposition of Non-Iso Free-volume Data". *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics.* 41:7. 736-748

²⁰ WILLIAM, NICHOLS' FINDLEY. 1987. "26-Year Creep and Recovery of Poly(Vinyl Chloride) and Polyethylene". *Polymer Engineering and Science.* 27:8. 582-585.

²¹ POOLER, D. J. 2001. *The temperature dependent non-linear response of a wood plastic composite.* [en ligne]. 121p. Mémoire de maîtrise en génie mécanique, Washington State University.
<http://www.composites.wsu.edu/publications2/NTpooler.pdf> (page consultée le 4 juillet 2003)

-
- ²² CRISSMAN, J.M. 1986 "Creep and Recovery Behavior of a Linear High Density Polyethylene and an Ethylene-Hexene Copolymer in the region of Small Uniaxial Deformations". *Polymer Engineering and Science*. 26:15. 1050-1059
- ²³ KOVACS, A.J. 1963. "Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude Phénoménologique". *Fortschritte der hochpolymeren-forschung* . 3. 394-507.
- ²⁴ HUTCHINSON, J. M. 1995. "Physical aging of polymers". *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 20:4. 703-760.
- ²⁵ McKENNA, G.M. 2003. "Mechanical rejuvenation in polymer glasses : fact or fallacy". *Journal of Physics : Condensed Matter*". 15:11. S737-S763.
- ²⁶ LEE, A., McKENNA, G.B. 1990. "The physical aging response of an epoxy glass subjected to large stress". *Polymer*. 31:3. 423-430
- ²⁷ STRUIK, L.C.E. 1987. "The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers : 2". *Polymer*. 28:9. 1534-1542.
- ²⁸ STRUIK, L.C.E. 1989. "The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers : 3". *Polymer*. 30:5. 799-814.
- ²⁹ STRUIK, L.C.E. 1989. "The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers : 4". *Polymer*. 28:9. 815-830.
- ³⁰ READ, B.E., DEAN, G.D., TOMLINS.1988. "Effects of physical ageing on creep in polypropylene". *Polymer*. 29:12.. 2159-2169

-
- ³¹ CHAI, C.K., McCRUM, N.G. 1980. "Mechanism of physical aging in crystalline polymers". *Polymer*. 21:6. 706-712
- ³² WALDRON, W.K.Jr., McKENNA, G.B., SANTORE, M.M. 1995. "The nonlinear viscoelastic response and apparent rejuvenation of an epoxy glass. *J.Rheol.* 39. 471-97.
- ³³ TERRIAULT, P. 1997. *Modélisation par éléments finis du comportement thermomécanique de composantes en alliage à mémoire de forme*. 424p. Thèse de doctorat en génie mécanique, École Polytechnique de Montréal.
- ³⁴ TROCHU, F. 2001. *Krigeage en CAO et FAO – Notes de cours*. Édition de l'École Polytechnique de Montréal. 154p.
- ³⁵ FERRY, J.D., STRATTON, R.A. 1960. *Kolloid-Z.* 171. 107-111.