

PIMM

Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux



Le PIMM est issu de la fusion de trois unités :

- Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (LIM)
- Laboratoire de Mécanique des Systèmes et des Procédés (LMSP)
- Laboratoire pour l'Application des Lasers de Puissance (LALP)

Le PIMM est une Unité Mixte de Recherche entre Arts et Métiers ParisTech et le CNRS où il dépend principalement de l'Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes et secondairement de l'Institut de Chimie.

Thématiques

La recherche développée au PIMM a pour épine dorsale les procédés de mise en forme, de traitement et d'assemblage des matériaux et des structures ; elle s'attache en particulier à étudier les conséquences de ces procédés sur les propriétés d'emploi, via les modifications de microstructures et les défauts engendrés.

Les procédés qui y sont plus particulièrement étudiés sont :

- La mise en forme des polymères : injection, micro-injection, rotomoulage, soudage, fabrication directe...
- Les procédés laser : soudage, perçage, découpe, traitement de surface, fabrication directe,...
- L'usinage : usinage à grande vitesse, cisailage adiabatique,...

L'ambition du laboratoire est d'optimiser les propriétés d'emploi des matériaux et/ou des pièces issues des procédés de mise en forme et d'assemblage. Un procédé, par l'histoire thermo-mécanique qu'il impose à un matériau, peut modifier profondément sa microstructure et son état mécanique (contraintes internes). Cet état microstructural et mécanique est en grande partie responsable des propriétés d'emploi de la pièce obtenue. Il est donc particulièrement important de maîtriser le procédé pour maîtriser les caractéristiques géométriques de la pièce, bien sûr, mais aussi la microstructure et l'état mécanique ; cela passe par la mise en place de capacités de modélisation et de simulation numérique des procédés et des systèmes s'appuyant sur des modèles multi-physiques et multi-échelles en temps et en espace. Ces simulations doivent dialoguer avec des moyens de mesure et de caractérisation à toutes les échelles pertinentes permettant de fournir les données d'entrée des modèles et d'en valider les prévisions.

Si l'ambition finale est l'optimisation des propriétés par celle de la microstructure, il faut être capable de définir ce qu'est la microstructure optimale pour un type de chargement thermo-mécanique donné. Cela passe par l'étude des relations microstructures/propriétés ; assez bien maîtrisées dans le cas des métaux pour lesquels ce thème est très vivant aux échelles nationale et internationale, ces relations restent très largement à découvrir pour ce qui est des polymères. L'étude de ces relations de l'échelle nanométrique (dynamique moléculaire) à l'échelle

millimétrique (homogénéisation) constitue une activité importante du laboratoire.

Enfin, dans la tradition de la forte expertise qui lui est reconnue, le laboratoire poursuit ses travaux sur le comportement à long terme des polymères prenant en compte les effets de couplage entre le chargement mécanique et l'environnement (oxygène, eau, solvants, radiations...). L'objectif est de toujours progresser dans la compréhension des mécanismes physico-mécano-chimiques complexes à l'œuvre dans les matériaux industriels, afin de les intégrer dans de véritables lois de comportement permettant la prévision de la tenue en service de pièces/structures en polymères.

Par ailleurs, le PIMM développe des actions de recherche en dynamique des structures (vibrations notamment), sur les phénomènes non-linéaires, sur la commande et la surveillance. Toutes ces thématiques ont en commun la notion de structure et celle de modèle numérique. Les méthodes numériques développées concernent la commande et/ou la surveillance des structures et des systèmes, le comportement de la matière sous déformations sévères, la réduction de modèles en dynamique et les techniques d'approximation associées, le comportement de systèmes non linéaires (prise en compte du frottement, interaction outil/matière en usinage...), et l'analyse expérimentale (notamment l'analyse modale).

Structure

Le PIMM est organisé en 6 groupes de recherche et 7 centres de ressources. Ces entités interagissent par le biais des opérations de recherche.

Le PIMM participe à l'animation de la Fédération Francilienne de Mécanique, Matériaux, Structures, Procédés ainsi que de l'Institut Carnot ARTS. Il est laboratoire de référence pour le Material Aging Institute coordonné par EDF. Il abrite deux laboratoires communs, l'un avec le CETIM et l'autre avec le CEA-DAM ainsi que le GIS-GEPLI (Air Liquide, ArcelorMittal, PSA, SAFRAN, Thalès Optronics, CNRS, Arts et Métiers ParisTech).

Le PIMM en chiffres

Le personnel du PIMM comprend 19 enseignants chercheurs (6 professeurs et 13 maîtres de conférences), 9 chercheurs CNRS (5 directeurs de recherche et 4 chargés de recherche), 21 personnels techniques (7 ingénieurs, 11 techniciens et 3 administratives) et il accueille en permanence une cinquantaine de thésards et post-docs. 24 de ses membres sont habilités à diriger des recherches.

Son budget annuel consolidé dépasse les 5 M€(dont 30% de contrats industriels).

Sa production scientifique est élevée : en moyenne 3 articles/chercheur/an (articles dans des revues internationales à comité de lecture, communications dans des actes de congrès, et chapitres d'ouvrages).

Groupe Procédés laser

Depuis son invention au début des années 60, et ses premiers développements industriels dans le courant des années 80, le laser est arrivé progressivement à un véritable stade de maturité dans le domaine de la transformation des matériaux. Cet outil unique permet entre autres, et suivant les applications visées, d'enlever de la matière par découpe ou perçage, de souder des épaisseurs jusqu'à plusieurs centimètres, de fabriquer des pièces complexes par fusion de poudre, de durcir ou de texturer les surfaces à l'échelle du micromètre ou du millimètre ... La très large palette d'utilisation des lasers est favorisée par une évolution rapide et constante des sources laser qui oblige les utilisateurs à revisiter régulièrement la physique associée et les effets induits. La maîtrise de l'ensemble de ces procédés passe tout d'abord par une compréhension fine des processus physiques complexes mis en jeu dans les différents régimes d'interaction laser-matière, en utilisant à la fois des diagnostics expérimentaux pertinents et variés (caméras grande vitesse, caméra thermique IR, vélocimétrie Doppler, spectroscopie ...), et des modélisations ou simulations numériques plus ou moins simplifiées. Dans un second temps, il s'agit de pouvoir caractériser les états résiduels des matériaux : aspect, topographie, microstructure, état mécanique, afin de corrélérer ces états aux cycles thermiques, thermo-hydrauliques et thermo-mécaniques subis localement par la matière.

Le groupe « Procédés laser » du PIMM, issu directement de l'ex-laboratoire LALP et présent sur le site du Centre de Paris des Arts et Métiers depuis Février 2009, a donc tout naturellement une double vocation : (1) comprendre et améliorer la mise en œuvre des procédés laser, (2) maîtriser les effets induits dans la matière, qu'elle soit métallique (la majorité des cas), céramique ou polymère. Tout cela passe nécessairement par l'utilisation de sources laser récentes et appropriées (exemple : laser Nd :YAG à disque de 10 kW acheté début 2009 sur un contrat SESAME) travaillant en régime pulsé ou continu. Au cours de ces dernières années, plusieurs résultats significatifs ont ainsi été obtenus sur l'ensemble des procédés laser étudiés. On peut tout d'abord mentionner la description physique complète de la dynamique du capillaire de vapeur et du bain liquide en soudage laser qui a abouti, par l'intermédiaire de visualisations directes couplées à des modélisations analytiques, à une nouvelle approche des problèmes de soudabilité laser et à un certain nombre de solutions innovantes directement applicables à des cas industriels (élargissement-stabilisation du capillaire par micro-buse de gaz ...). Un prolongement direct de ces études concerne actuellement l'optimisation du soudage hybride laser-MIG et celle de la découpe laser forte épaisseur (thèses de E.Leguen et K.Hirano). Parmi les thématiques « historiques » du groupe, l'étude des ondes de chocs-laser est à la fois l'une des plus originales et l'une des plus reconnues dans le monde, que ce soit, pour l'utilisation comme test d'adhérence des revêtements (<http://www-lasat.gerailp.fr>), pour l'étude du comportement dynamique sous choc des métaux (ANR SIPRODYN, thèse A.Nifa) ou des composites (thèse E.Gay), ou pour l'application au renforcement des matériaux par grenailage photonique (<http://capsul.gerailp.fr/tiki>).

La possibilité de mettre en œuvre les essais de **choc-laser** en maîtrisant bien les plasmas et les ondes de choc induites, est un atout certain, fortement renforcé par la richesse des moyens d'expertise matériaux du PIMM. Dans le domaine de la fabrication additive par laser, qui permet de construire des pièces 3D par fusion laser de poudres, nous nous attachons, entre autres aspects, à comprendre l'origine physique des mauvais états de surface obtenus, afin de proposer des solutions pratiques et innovantes ; dans ce domaine, nous collaborons avec un laboratoire de simulation numérique (LIMATB-UBS), sur le calcul des zones fondues et de leur stabilité dimensionnelle (ANR ASPECT, thèse M.Gharbi). L'élaboration de matériaux à gradients, permettant d'éviter les transitions brutales entre deux ou plusieurs matériaux, fait également l'objet d'un intérêt croissant de notre part. Enfin, une nouvelle étude sur la fabrication directe de pièces en polymère par une technique « lit de poudre » est en train de débiter dans le cadre d'un partenariat industriel et en

collaboration avec le groupe «Microstructures et propriétés des polymères ». Le perçage laser (appliqué entre autres aux aubages aéronautiques) est un procédé pour lequel la concurrence des laboratoires étrangers est particulièrement active. Notre contribution originale à cette thématique consiste à la fois à développer des modèles physiques simplifiés de l'interaction en régime semi-confiné permettant de mieux comprendre la géométrie des trous, mais également à optimiser le perçage de structures complexes (pièces revêtues de barrières thermiques), tout en étudiant l'influence des zones percées sur les propriétés mécaniques statiques et cycliques des structures (collaboration avec le groupe « Microstructures et propriétés des métaux», ANR ULTRA). Si la plupart des études mentionnées ci-dessus s'intéressent directement aux procédés laser, il est également possible d'utiliser le laser comme une simple source de chaleur, de distribution spatiale et temporelle connue, permettant de reproduire d'autres phénomènes physiques. C'est par exemple le cas de la combustion assistée par laser (thèse M.Muller) au cours de laquelle un dépôt d'énergie laser contrôlé est utilisé pour initier une combustion, afin de simuler des incidents exothermiques dans les canalisations d'oxygène sous pression.

Actuellement, le groupe est composé de 15 personnes dont 7 permanents, 5 doctorants, 2 post-docs, et un ingénieur de recherche sous contrat. Il s'adosse à un partenariat industriel fort via le groupement d'intérêt scientifique GEPLI auquel participent Air Liquide, Arcelor, Peugeot-Citroën, Safran et Thales, et qui contribue à l'orientation des thématiques scientifiques. A ces collaborations industrielles viennent s'ajouter de nombreux contacts scientifiques avec la communauté française (LCD-Poitiers, Ecole des Mines de Paris, Université de Bretagne Sud, INSA Strasbourg, Université de Bourgogne ...) et internationale (TWI Cambridge, ILT Aachen ...).

Groupe Comportement et Microstructure des Métaux

Ce Groupe de Recherche s'attache à comprendre le comportement thermo-mécanique des matériaux métalliques (et plus généralement des matériaux polycristallins), par des approches micromécaniques expérimentales, théoriques, et numériques. La microstructure de ces matériaux est de type granulaire (par opposition aux microstructures de type matrice-inclusion des composites), elle peut présenter un gradient de propriétés à l'échelle de l'échantillon ou à une échelle inférieure, et les grains en présence, dont l'arrangement spatial comporte un caractère aléatoire, peuvent être de nature cristallographique différente (aciers austéno-ferritiques par exemple). Deux axes de recherche sont menés simultanément :

(i) Influence des procédés sur les évolutions et transformations des microstructures. Un accent particulier est porté vers les procédés laser (perçage, choc, ...) et les forts gradients qui en découlent, mais les évolutions de microstructures sont aussi étudiées dans des contextes plus conventionnels, comme par exemple les chargements cycliques à grand nombre de cycles.

(ii) Lien Microstructure – Propriétés. Il s'agit de comprendre le lien spécifique reliant le comportement thermo-élasto-visco-plastique du matériau à sa microstructure. Pour cela, au-delà de l'influence des textures cristallographiques et de l'état d'écrouissage ou d'endommagement, des microstructures spécifiques, éventuellement nanostructurées, sont étudiées (couches minces, grains colonnaires, matériaux multiphasés, partiellement liquides ou à renforts, ...).

Les études qui sont menées s'attachent à décrire de manière systématique les transitions d'échelle qui conditionnent le comportement du matériau (structure de dislocations, grains, polycristal, éprouvette, pièce de structure). Elles s'appuient largement sur le potentiel expérimental du laboratoire, en particulier les Centres de Ressources Rayons X, Microscopies, Essais Mécaniques, Laser, et participent au développement de ces techniques lorsque cela s'avère nécessaire. Les mesures de champs cinématiques (déplacement / déformation), statique (contrainte), ou de température, par des techniques de diffraction (rayons X de laboratoire, rayonnement synchrotron, ou neutrons), de corrélation d'images, ou de pyrométrie, depuis l'échelle du micron jusqu'à l'échelle de la pièce (selon les techniques), prennent une place particulière. L'interprétation de ces mesures repose largement sur les techniques d'homogénéisation qui permettent de comprendre la mise en place des interactions mécaniques entre les différents constituants du matériau, les hétérogénéités de champs qui en découlent, et l'impact de ces interactions sur le comportement de la pièce.

L'ensemble de ces travaux s'appuie largement sur des collaborations académiques nationales, internationales, et industrielles.

Principaux projets financés en cours

ANR ELVIS (collaboration avec LPMTM - Université Paris Nord, LMA-Marseille, et LGGE –Université Joseph Fourier Grenoble) : ce projet vise à étudier le *comportement élasto-viscoplastique* des matériaux polycristallins, et en particulier les effets d'histoire provenant du couplage entre l'élasticité et la viscoplasticité. Il vise à développer des méthodes d'homogénéisation adaptées et à les confronter à des solutions de référence obtenues par une méthode numérique « en champs complets » (full-field). Une application à la glace est menée dans le cadre de la **thèse de Fanny Grennerat**, avec en particulier la caractérisation des

hétérogénéités intragranulaires de déformation sur des microstructures 2-D lors de chargements complexes.

ANR MANTLE RHEOLOGY (collaboration UMET- Université Lille, ESRF-Grenoble). Ce Projet ANR consiste à mettre en place une approche multi-échelle (depuis la structure du cœur des dislocations jusqu'à l'échelle centimétrique) pour la description de la *rhéologie des minéraux* (ex. olivine, pyroxènes) déformés sous haute pression (dizaines de GPa) et haute température (1000-2000°). Des modèles adaptés à ces différentes échelles sont confrontés à des expériences sur la nouvelle presse D-DIA du synchrotron européen ESRF. Les effets de pression et température sur la rhéologie des minéraux ouvrent des applications importantes en Science de la Terre.

ANR DISFAT (collaboration LEME – Université Ouest Paris La défense, LMGC – Université Montpellier II, LPMTM – Université Paris Nord, CETIM – Senlis). Nous étudions les mécanismes précurseurs de *l'initiation de fissures* dans le cas de *métaux ductiles* monophasés sollicités à des amplitudes de contrainte inférieures à la limite de *fatigue* conventionnelle. Dans ces conditions de sollicitations, la durée de vie peut être supérieure à 10^9 cycles et atteint le domaine de la fatigue à très grand nombre de cycles (Very High Cycle Fatigue). Un enjeu majeur de ce projet concerne la détection des mécanismes étudiés, difficile étant donnés les faibles niveaux de contraintes. Les faibles changements microstructuraux responsables de l'initiation des fissures sont analysés par (i) l'augmentation de température de la surface de l'éprouvette au cours des cycles et l'estimation du champ de dissipation (imagerie quantitative), (ii) la rugosité de la surface et son évolution (Microscopie Electronique à Balayage et Microscopie à Force Atomique), et (iii) les microstructures de dislocations dans les zones de forte rugosité (Microscopie Electronique à Transmission). Dans le cadre de la thèse de **thèse de Ngoc Lam Phung** (allocation de thèse du Ministère), des essais de fatigue sont menés à une fréquence de 20kHz sur des cuivres et laitons monophasés. Une grande part de la thèse est consacrée à la mise en place de méthodes de caractérisation de la rugosité et de l'échauffement du matériau au cours de la sollicitation. Le rôle des anisotropies élastique et plastique sur l'évolution de cette rugosité et le lien avec l'échauffement sont analysés.

ANR ULTRA (Collaboration Centre des Matériaux – Mines ParisTech, SNECMA, CRMA, Lasag, Laser Métrologie). Le perçage est un procédé couramment utilisé en aéronautique pour usiner les pièces des moteurs afin de les refroidir. Néanmoins, les procédés lasers actuels ne permettent pas de réaliser les perçages de forme sur des matériaux revêtus avec les assurances de qualité, de reproductibilité et de durée de vie requises pour les futurs moteurs. Le projet ULTRA (Usinage par Laser des sysTèmes de Refroidissements en Aéronautique) vise à réaliser une avancée significative dans *le procédé de perçage par laser* à travers deux sauts successifs : un saut technologique réalisé avec la conception d'une tête de perçage adaptative associée à un système de contrôle de procédé assurant la qualité des perçages en ligne, et un saut scientifique en réalisant les études fondamentales rendues possibles par cette tête de perçage sur les mécanismes d'absorption du laser, les géométries et les endommagements directement responsables des propriétés en service des pièces. Les matériaux auxquels ce projet s'intéressera sont des superalliages monocristallins (AM1) et des bases Cobalt (KCN22W) revêtues ou non de barrière thermique. Ces travaux s'inscrivent dans une collaboration des groupes « Comportement et Microstructure des Métaux », « Structures et Dynamique des Systèmes », et « Procédés Laser » du PIMM.

Projet POEM (collaboration UR Navier - Marne-la-Vallée, et ESRF - Grenoble). Il s'agit d'un projet financé par la Fédération Francilienne de Mécanique qui vise à développer les mesures du *champ de contrainte à une échelle micrométrique*, dans le but de caractériser les hétérogénéités de contrainte dans les polycristaux, à l'échelle du micromètre. Nous avons recours pour cela à une méthode de microdiffraction Laue en rayonnement synchrotron, utilisant un faisceau polychromatique et focalisé. Le but du projet consiste à mettre en place une méthode fiable de traitement des données.

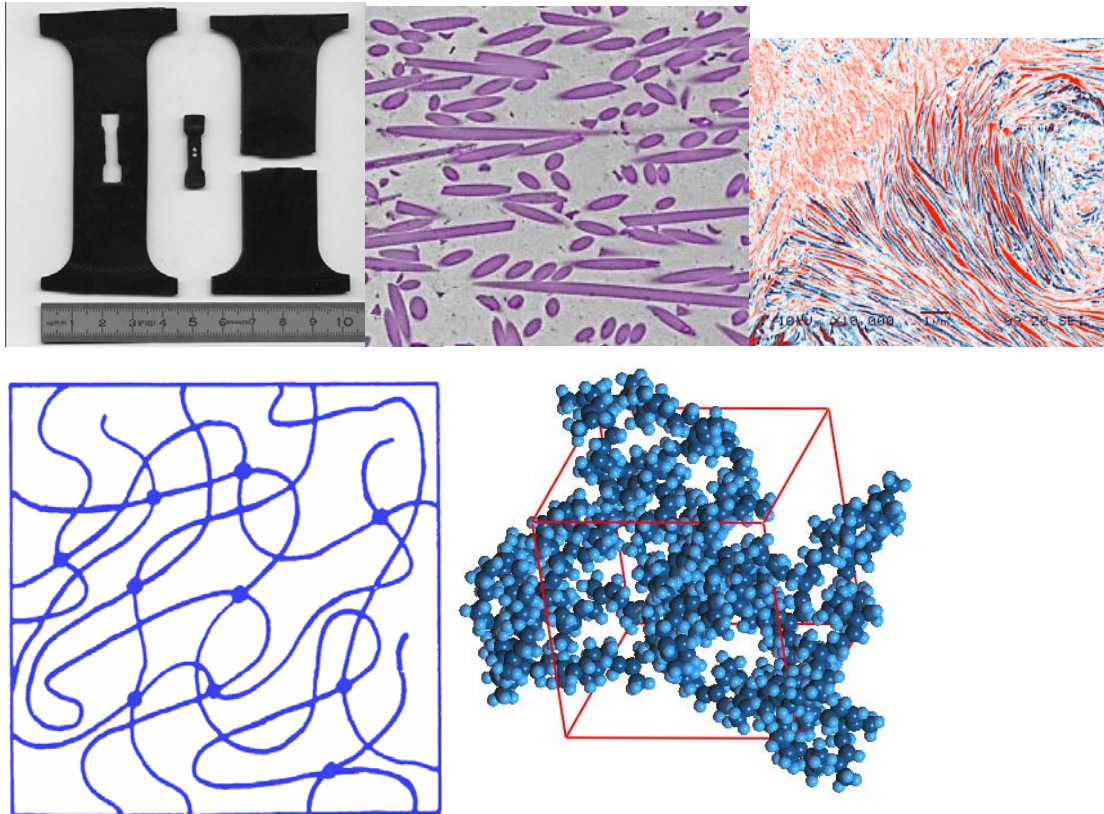
La **thèse de Christophe le Bourlot** (allocation de thèse du Ministère, collaboration LPMTM – Université Paris Nord), vise à développer une méthode permettant de fournir une estimation réaliste des incertitudes issues des mesures de diffraction X de laboratoire. Il s'agit d'analyser les aberrations optiques des diffractomètres par des calculs de type « Ray Tracing » confrontés à l'expérience, puis de corriger de manière adéquate les mesures brutes de ces aberrations. L'application porte en particulier sur l'analyse des structures de dislocations à partir de l'élargissement des pics de Bragg, avec des retombées potentielles importantes par exemple dans le cas de matériaux difficilement observables par ailleurs (ex. matériaux irradiés).

La **thèse d'Amar Guedoiri** (collaboration avec le LPMM – Université Paul Verlaine, Metz et l'Institut de Soudure) s'intéresse à la modélisation et la simulation numérique du procédé d'assemblage par malaxage (Friction Stir Welding). Un premier modèle a été développé sous le logiciel FLUENT dans le cadre de la thèse d'Olivier Lorrain. Ce modèle permet de reproduire de manière satisfaisante les caractéristiques principales de l'écoulement de la matière au voisinage de l'outil et de déterminer les zones de défauts grâce à l'analyse du champ des vitesses. Confronté avec l'expérience dans le cas du soudage d'aluminium de la série 7XXX et de tôles de 4 mm d'épaisseur, nous cherchons maintenant à étendre la modélisation et la simulation numérique à d'autres classes d'aluminium et de matériaux et à d'autres épaisseurs.

COST 541 THIXOSTEEL (2006-2010): Cette action porte sur le développement du thixoformage (mise en forme à l'état semi-solide) de l'acier et d'outils de simulation numérique. Elle vise à favoriser les échanges entre chercheurs, doctorants de différents centres de recherche européens et l'organisation de séminaires et d'écoles d'été. Elle est pilotée par A. Rassili de l'Université de Liège et rassemble 7 pays européens : Universités de Liège, Chypre, Hanovre, Aix La Chapelle, Dublin, Lodz, Lancaster, Sheffield, ainsi que le Polytechnico de Turin et l'ENSAM de Metz. Des Industriels tels que ASCOMETAL CREAS, et le centre de recherche de FIAT, participent également. La contribution du groupe « Comportement et Microstructure des Métaux » porte essentiellement sur la modélisation du comportement des matériaux semi-solides.

Groupe Microstructure et propriétés des polymères

Ce groupe de recherche se donne pour but de relier la microstructure et le comportement mécanique dans le cas des polymères. Cette démarche se décline à différentes échelles illustrées ci-dessous :



- A l'échelle macroscopique, celle de l'échantillon centimétrique typiquement, la microstructure intervient de façon sous-jacente dans la formulation de lois de comportement en viscoélasticité ou en élasticité en grandes transformations. Par exemple, la connaissance de mécanismes de déformation des polymères guide la définition de temps de relaxation dans le comportement viscoélastique, ou le rôle joué par l'adhésion entre particules et matrice polymérique guide la description de l'effet Mullins dans les élastomères. En plus des modélisations qui sont proposées, des techniques de mesure particulières sont utilisées, comme le chargement biaxial d'élastomères.

Exemple J. Diani, B. Fayolle and P. Gilormini, "A review on the Mullins effect", European Polymer Journal 45, 601-612 (2009).

- A l'échelle microscopique, celle des renforts dans un composite notamment, la fraction volumique, la forme et l'orientation des renforts influent fortement sur le comportement macroscopique du composite. Les méthodes d'homogénéisation peuvent alors être mises en œuvre pour décrire cette relation entre microstructure et comportement. On peut alors, typiquement, prédire les propriétés élastiques et dilatométriques anisotropes qui expliquent le retrait d'une pièce obtenue par injection dans un moule d'une matrice chargée de fibres. Là aussi, des techniques de mesure particulières sont développées pour obtenir, entre autres, la distribution de l'orientation des renforts dans un composite à fibres courtes.

Exemple D. Dray, P. Gilormini and G. Régner, "Evaluation of the thermoelastic properties

of an injection molded short-fiber composite", *Composites Science and Technology* 67, 1601-1610 (2007).

- A l'échelle nanométrique, celle des lamelles cristallines dans un polymère semi-cristallin, la connaissance de la nature de la microstructure, de la teneur en phase cristalline, de la géométrie des cristallites, peut permettre de comprendre le comportement observé à l'échelle supérieure. Ici encore, les rôles joués par la phase cristalline et par la phase amorphe peuvent être combinés dans des modèles d'homogénéisation, mais avec la difficulté supplémentaire de connaître au préalable le comportement de la phase amorphe. Confinée entre les lamelles cristallines à une échelle nanoscopique, elle ne se comporte pas comme une phase amorphe libre. Des techniques de mesure spécifiques sont ici mises en œuvre pour déterminer la morphologie de la phase cristalline, par diffusion des rayons X aux petits angles et par diffraction aux grands angles.

Exemple J. Diani, F. Bedoui and G. Regnier, "On the relevance of the micromechanics approach for predicting the linear viscoelastic behavior of semi-crystalline poly(ethylene)terephthalates (PET)", Materials Science and Engineering A475, 229-234 (2008).

- A l'échelle des chaînes macromoléculaires, dans un élastomère typiquement, l'arrangement statistique des chaînes permet d'expliquer les propriétés mécaniques. La connaissance de la microstructure peut être alors obtenue de façon indirecte, en simulant la réaction de synthèse d'un réseau polyuréthane notamment, en fonction de la nature des composants, de leur teneur, de l'avancement de la réaction. Des modèles statistiques permettent ensuite de prendre en compte la longueur des chaînes, la densité et la fonctionnalité des points de réticulation, pour déduire le module de cisaillement macroscopique. Cette activité passe, entre autres, par l'utilisation de moyens de synthèse chimique.

Exemple B. Fayolle, P. Gilormini and J. Diani, "An experimental and analytical study of the elasticity of model polyurethane networks crosslinked by tri- and quadriisocyanate", Colloid and Polymer Science 288, 97-103 (2010).

- Enfin, à l'échelle atomique, la chaîne macromoléculaire peut être décrite atome par atome, ce qui permet de comprendre, par la simulation, le rôle joué par différents paramètres sur le comportement à la transition vitreuse d'un polymère, par exemple. La dynamique moléculaire permet alors, au moyen de potentiels d'interaction adéquats et en résolvant les équations de la mécanique newtonienne, de suivre l'évolution d'un ensemble de macromolécules sous l'effet, typiquement, d'un changement de température ou de pression. Si ce thème de recherche privilégie la simulation numérique intensive, les activités expérimentales n'en restent pas moins indispensables pour calibrer les calculs.

Exemple J. Diani, B. Fayolle and P. Gilormini, "Study on the temperature dependence of the bulk modulus of polyisoprene by molecular dynamics simulations", Molecular Simulation 34, 1143-1148 (2008).

L'ensemble de ces travaux est mené par quatre permanents, dont deux chercheurs CNRS, un enseignant-chercheur et un technicien à mi-temps dans l'équipe, et sept doctorants cette année. Les compétences de chacun sont complémentaires et souvent partagées. Elles couvrent les domaines très variés du comportement des élastomères, de la viscoélasticité, des grandes transformations, des méthodes d'homogénéisation, de la dynamique moléculaire, de la caractérisation microstructurale, de la mise en forme des polymères, de la relation entre mise en forme et propriétés, des essais mécaniques. Les thèses sont souvent co-encadrées avec des membres d'autres équipes du PIMM ou d'autres laboratoires, en France ou à l'étranger. Les

collaborations avec d'autres chercheurs à l'étranger concernent essentiellement la Pologne et les Etats-Unis.

Un thème de recherche qui nous tient à cœur pour les années qui viennent porte sur les polymères à mémoire de forme. Ces matériaux, prometteurs et en plein développement, permettent de grandes déformations, ils sont biocompatibles, peu coûteux, faciles à mettre en forme et réutilisables. La température à laquelle le changement de forme s'opère peut être ajustée en modulant la formulation et la microstructure du polymère utilisé. Nous envisageons des applications originales qui exigeront de relever de nouveaux défis pour mieux comprendre la transition vitreuse, les propriétés viscoélastiques et la résistance à la fatigue de ces nouveaux matériaux.

Groupe Procédés et Performance des Polymères et Composites

La mise en forme des matériaux polymères et des composites à matrice organique présente des difficultés liées aux paramètres des procédés et aux propriétés mécaniques et physico-chimiques des polymères. Ces caractéristiques sont :

- Le comportement rhéologique des polymères fondus en fonction des paramètres thermodynamiques (température, pression, taux de cisaillement...) est complexe
- Les champs de température et de contrainte sont non-uniformes,
- La brièveté de l'opération de mise en forme par rapport à la plupart des constantes de temps des processus à l'œuvre : relaxation, cristallisation, réactions chimiques...

L'objectif principal de l'équipe est de se confronter à ces difficultés pour tenter d'établir la relation entre les caractéristiques de l'objet fabriqué (dimensions, état de surface, propriétés d'emploi...) et les conditions de mise en œuvre. Il s'agit évidemment d'une recherche fortement interdisciplinaire à la convergence de la physique (thermique, physique des polymères...), de la chimie (réactions de polymérisation, greffage, dégradation...) et de la mécanique (rhéologie, contraintes résiduelles...).

A l'heure actuelle, les membres de l'équipe travaillent sur différents projets définis dans les deux domaines suivants :

1. Procédés structure propriétés

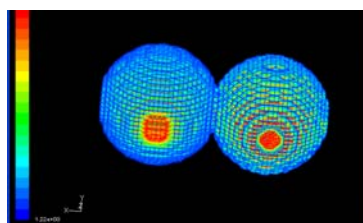
Dans ces études l'aspect prédominant est le procédé (en particulier le rotomoulage). Pour optimiser le procédé, on s'intéresse à la structure et aux propriétés du matériau au cours de la mise en œuvre. Dans beaucoup de cas, la simulation est un outil efficace et indispensable.

Plusieurs projets soutenu par les organismes publics (ANR, pole de compétitivité, ministère de l'industrie,...) sont réalisés (HYPE, HYBOU) ou en cours de réalisation (HYPE, ENDEMAT, SEGANE). Les principaux axes de recherche abordés sont :

- Rotomoulage réactif : il s'agit ici essentiellement de projets d'études de synthèse et évolution de la rhéologie des polymères thermodurcissables ou élastomère au cours du rotomoulage (Thèse d'E. MOUNIF, S. RIVIERE,...). Ces études nous ont permis d'envisager la réalisation d'un outil de calcul pour la simulation du procédé. Dans ce domaine, nous avons déposé un brevet avec le CEA et la Société Raigi.
-

Simulation de l'écoulement d'un polymère réactif dans un moule cylindrique lors du rotomoulage

- Thermostabilité des polymères au cours du procédé : le temps relativement long durant lequel le polymère doit rester à l'état fondu lors du rotomoulage pose quelques problèmes pour son application à certains polymères sensibles à la dégradation thermique ou à la thermo-oxydation. (Thèse de S. SARRABI, M. ARRESSY)
- Moussage des polymères : des pièces multicouches, comportant une couche de mousse de polymère, peuvent être élaborées par rotomoulage. Dans le cadre d'une Thèse (B. Ben Lazreg) nous avons lancé une étude pour comprendre le mécanisme de moussage intervenant au cours du procédé. L'objectif est d'identifier un modèle numérique, que valide les expérimentations afin de pouvoir maîtriser le procédé.
- Coalescence et densification de la poudre, élimination des bulles d'air (Thèse de M. ASGARPOUR)



Coalescence de grains

Deux brevets sont déjà déposés avec :

- le CEA (Le Ripault) et le laboratoire « Procédés » de l'université Queen's de Belfast (Polymer Processing Research Centre de Queen's University of Belfast) concernant la fabrication de pièces multicouches par rotomoulage.
- le CEA (Le Ripault) et la Société Raigi concernant le rotomoulage réactif des polymères thermodurcissables (polyuréthanes, polyépoxy).

Pour en savoir plus, en cliquant [ici](#) vous visiterez un site dédié entièrement au rotomoulage.

2. Etudes relevant essentiellement de la microstructure du matériau

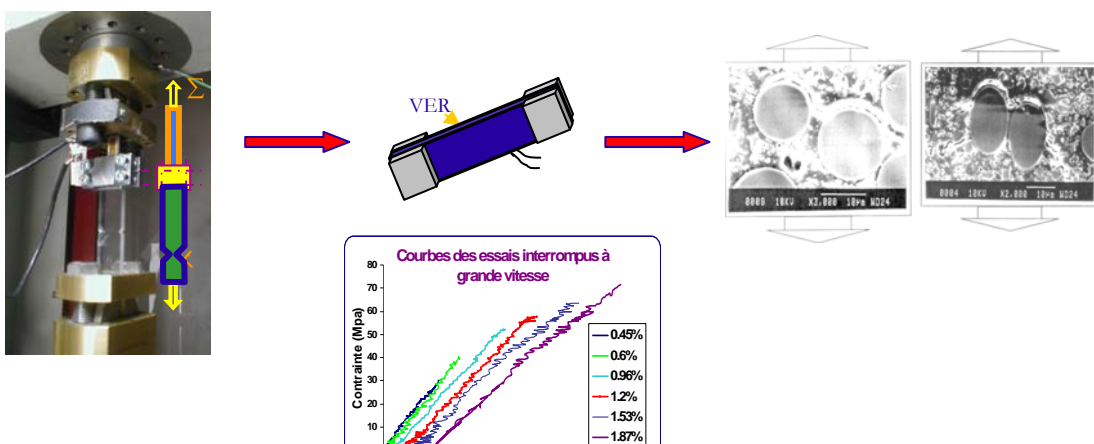
Dans ce domaine, notre activité est principalement centrée sur l'analyse de la microstructure (par MEB, par ultrasons,...) et sur la détermination des propriétés mécaniques en sollicitation quasi-statique, en fatigue et en dynamique grande vitesse de sollicitation.

Les objectifs de ces études sont :

- de mieux appréhender les lois de comportement des matériaux
- d'établir des modèles prédictifs de comportement
- de fournir les nécessaires aux industriels pour d'une part réaliser les calculs numériques de dimensionnement et d'autre part et surtout pouvoir optimiser les paramètres de procédés.

A titre d'exemple :

- Etude du comportement en fatigue des polyamides chargés de fibres de verres (thèse de B. *ESMAEILLOU*).
- *Couplage fatigue/oxydation*. Dans le cadre du projet ENDEMAT (soutenu par l'ANR), nous étudions l'influence de l'oxydation sur le comportement en fatigue des polyamides et des polyuréthanes
- Vieillessement du PVC dans les aéro-réfrigérants de centrales nucléaires (Contrat avec EDF, CNEPE Tours)
- Etude du vieillissement de blindages neutroniques (Thèse de F. NIZEYIMANA, Contrat avec TN International)
- Prédiction de la durée de vie d'assemblages collés (Thèse de J. BERTHO, PSA, Peugeot Citroën)
- Assemblages collés composites soumis au crash (contrat avec INOPLAST)
- Comportement de matériaux composites soumis à des contraintes de cisaillement rapide (crash), (contrat avec plastic omnium).
- Design de structures automobiles en matériaux composites sollicitées en fatigue



Essai interrompu en dynamique rapide

Groupe Structures et Dynamique des Systèmes

Présentation du groupe :

Le groupe tire sa cohérence du partage de savoirs faire en modélisation numérique pour les structures, les systèmes et les procédés. Un accent est mis sur les aspects dynamiques (vibrations notamment), sur les phénomènes non-linéaires, sur la commande et la surveillance. Toutes les thématiques du groupe ont en commun la notion de structure et celle de modèle numérique. Dans la plupart des études, la confrontation avec des applications réelles est présente. Cette confrontation constitue, pour certaines applications, un axe de développement de méthodologies innovantes.

Les structures étudiées sont variées et vont, pour les procédés, d'une pièce en cours de cisailage à l'ensemble d'une machine-outil ou encore à un dispositif de forage, pour la commande ou la surveillance d'une interface tactile, à un robot pousseur et pour les vibrations d'un frein, à une turbomachine complète.

Les méthodes numériques développées concernent la commande et/ou la surveillance des structures et des systèmes, le comportement de la matière sous déformations sévères, la réduction de modèles en dynamique et les techniques d'approximation associées, le comportement de systèmes non linéaires (prise en compte du frottement, interaction outil/matière en usinage...), et l'analyse expérimentale (notamment l'analyse modale).

Actuellement, le savoir-faire en vibration est principalement pérennisé dans les bibliothèques OpenFEM et SDT. Quant à celui relatif à l'usinage et à la CNEM, il est pérennisé dans la plate-forme Nassy.

Des connexions Nassy/SDT voient actuellement le jour dans le domaine de la modélisation de composants des systèmes usinant (broches notamment).

La collaboration forte avec la société SDTools permet de réaliser des projets finalisés avec des composants importants relevant plus du développement que de la recherche.

Principales thématiques :

• Modélisation de l'amortissement en vibration

Sur cette thématique on a cherché à étendre les méthodes de conception et validation de structures amorties, abordé les problématiques de mise en œuvre de la conception pour des modèles de structures à plusieurs millions de DDL et continué à contribuer à la conception et à la validation de prototypes. En 2009 : projet ASTECH CALME sur l'amortissement dans les turbomachines, conception d'amortissement de pale pour l'ONERA, amortissement dans les vilebrequins avec PSA, projet d'élève de conception d'un traitement amortissant pour l'usinage avec la SNECMA. La thèse de Thibaud Thérint (CIFRE EDF) aborde les questions de dissipation par effets non-linéaires dans les systèmes à jeux.

Les prochaines années continueront d'apporter un approfondissement des outils, avec des critères de placement et dimensionnement sur les composants, des extensions à des physiques plus complexes (effets gyroscopiques, prise en compte des effets thermoélastiques, gestions de paliers non-linéaires, dissipation dans les liaisons en contact frottant, ...) sont en cours de développement pour des applications liées à l'usinage, au crissement, à la simulation de moteurs automobiles, à la stabilité des tubes d'échangeur de vapeur,

• Méthodes de réduction en dynamique des structures

Ce second thème est lié aux techniques d'approximation en dynamique. La thèse d'Adrien Bobillot a permis de formaliser le caractère générique des méthodes d'itération sur les Résidus. La thèse d'Arnaud Sternchuss a permis d'étendre les concepts à des applications pour les machines tournantes avec prise en compte de modèles multi-étages (simulation multi-étage des turbomachines), désaccordés et à vitesses variables. Une application assez originale a été mise en

œuvre pour la SNCF dans le développement du code DYNAVOIE ; ce code prend en compte un modèle 3D détaillé d'une tranche de voie et utilise une technique de sous structuration périodique pour calculer des tassements de voie liés au passage de train. Des applications au crissement de frein, développées depuis 2006, servent de base à la thèse de Guillaume Vermot des Roches réalisée en collaboration avec Bosch. La thématique sera aussi abordée dans le projet ADEME ACOUFREN (crissement ferroviaire).

Les techniques de réduction de modèle restent un savoir-faire assez unique qui permet d'aborder des problèmes industriels dans tout leur détail géométrique et matériel. Le couplage réduction et calculs périodiques permet d'aborder des gammes de fréquences élevées.

• **Analyse modale expérimentale**

Du côté des essais vibratoires, l'activité s'est concentrée sur les techniques d'exploitation simultanée de données, calculs et essais dans des modèles hybrides. Les travaux de la thèse de Mathieu Corus ont été étendus au cas de modifications dissipatives (thèse de B.Groult). Des essais sur les structures amorties ont été réalisés pour PSA, SNECMA, et l'ONERA avec la validation d'un modèle de panneau en nid d'abeille muni de patches piézoélectriques (thèse de C.Florens). La compétence dans cette thématique est par ailleurs maintenue par des demandes industrielles assez régulières : ESA-ESTEC (corrélation table vibrante HYDRA), essais de structures amorties, VALEO (non linéarités dans une analyse modale d'optiques). Les réalisations internes du laboratoire portent sur la caractérisation modale des propriétés de structures en cours d'usinage.

• **Surveillance de l'intégrité des structures**

Ces travaux concernent les méthodes de SHM (Structural Health Monitoring) qui identifient l'endommagement dans des systèmes structurels et mécaniques. La définition de l'endommagement est limitée aux changements des propriétés matérielles et/ou géométriques de ces systèmes, y compris les changements de performances et de connectivité du système. Sont développés des algorithmes de détection et de localisation en ligne basés sur des méthodes d'identification expérimentale dites *par sous-espace*, une prise de décision statistique et des réseaux neuronaux.

Ces travaux s'appuient sur quatre bancs d'essais permettant de moduler le type de matériau (aluminium ou composites) et la complexité des structures (assemblage de formes simples par vis ou formes complexes). Toutes ces structures sont équipées de capteurs et actionneurs piézo-électriques dont le nombre et l'emplacement ont été optimisés.

Ces travaux se poursuivent dans le cadre du pôle de compétitivité Aéronautique en Ile de France ASTECH. En son sein, le projet "Matériaux et Structures Intelligents pour l'Électromagnétisme" (MSIE) vise à évaluer les concepts de nouveaux matériaux ou de structures pouvant permettre la réalisation de structures antennaires. Industriels participant à ce projet : EADS, DASSAULT AVIATION, SATIMO, INEO. Ces travaux font également l'objet d'une collaboration avec l'université UNICAMP à Campinas (Brésil). Le responsable du projet est le professeur Euripedes Nobrega.

• **Surveillance d'un processus de forage**

L'objet de cette étude est la définition et la mise en place d'une procédure de surveillance d'un processus de forage. Il s'agit principalement de prévenir un encrassement éventuel du trépan. En utilisant le modèle d'interaction trépan roche Détounay, nous avons pu montrer que le défaut d'encrassement se traduit par une modification de la pente dans le plan couple appliqué au trépan en fonction de la force de poussée. Les mesures très bruitées nous ont conduit, afin d'identifier la pente, à utiliser des méthodes statistiques de Monte Carlo et plus précisément une méthode d'identification à base de filtres particulaires. C'est une méthode qui génère aléatoirement un nombre élevé de particules, chacune étant représentative de l'état de santé du trépan. L'évolution de chaque particule est faite au moyen de plusieurs filtres de Kalman et le tri des particules est basé sur la méthode Rao Blackwell. L'ensemble fournit des estimations correctes de la pente et la détection de changement de pente est réalisée sans fausse alarme.

Des campagnes de mesures ont été accomplies sur un banc instrumenté situé à Pau et ce pour différentes roches.

- **Robotique pour personnes handicapées**

Ce travail porte sur la conception d'un robot dit "*Pousseur*" de fauteuil roulant pour handicapés. Des algorithmes de commande non linéaires, de planification et de navigation autonome ont été appliqués sur le robot. Les approches proposées intègrent des contraintes diverses comme la prise en compte des pathologies des utilisateurs : par exemple une commande dynamique qui gère les efforts sur la colonne vertébrale ou la locomotion sur différents sols.

Ce travail est réalisé en collaboration avec les enseignants de L'ISIR (Institut des Systèmes Intelligents et Robotisés - UPMC Paris 6) et en liaison avec la fondation d'aide aux handicapés HanditechAM. Les étudiants du **master « Systèmes Avancés et Robotique » (SAR)**, dans lequel nous intervenons, participent activement à cette étude.

- **Interfaces tactiles**

En liaison avec le CEA (équipe LIST), nous travaillons sur une interface tactile (thèse BDI). Le procédé développé (**brevet FR0955065 CNRS/CEA**) est un nouveau procédé qui concerne les interfaces homme-machine et plus particulièrement les surfaces tactiles planes ou **courbes** activables par touchers ainsi que l'interprétation dynamique des touchers en langage basé sur une gestuelle tactile (sémiotique tactile). Le système est fondé sur l'utilisation des figures d'illumination acoustique (excitation de la structure hors résonances). Ces figures permettent (par apprentissage) de localiser un toucher. Cette conception nécessite une étude approfondie de la théorie de la propagation des ondes de Lamb dans les plaques ou coques pour différents matériaux notamment le verre, les plastiques et les métaux. De plus, elle requiert la réalisation de nombreux dispositifs de test : les contraintes d'intégration mécanique nécessitent une modélisation par éléments finis des effets des conditions aux limites ainsi que des moyens de mesures précis.

- **Simulation numérique des phénomènes dynamiques en usinage**

Cette thématique a pour but le développement d'une approche globale visant à prédire : i) les vibrations du système pièce/outil/machine en cours d'usinage, ii) la géométrie fine de la surface usinée (défauts de l'ordre du 1/100 de millimètre). L'originalité majeure de l'approche est la prise en compte de la vibration de pièces flexibles en cours d'usinage. Pour ce faire un modèle géométrique très détaillé de la surface usinée (et permettant d'évaluer l'effort de coupe entre l'outil et la pièce à chaque instant) est lié cinématiquement à un modèle éléments finis de la pièce qui lui est beaucoup plus grossier. L'approche est temporelle et la simulation d'une opération d'usinage complète peut nécessiter plusieurs millions d'incrémentes en temps.

La modélisation des différentes parties de la machine, en particulier de la broche et des axes (avec loi de commande) fait partie des directions actuelles de développement. Plusieurs campagnes expérimentales sont en cours sur divers centres d'usinage du Centre de Paris. Par ailleurs, une synergie sur la simulation numérique des procédés d'usinage est en cours de mise en place au niveau du réseau formé par les différents centres d'Arts et Métiers ParisTech.

- **Cisaillage grande vitesse**

L'objet de cette thématique est la compréhension et la modélisation des phénomènes très multi-physiques et très non-linéaires associés au cisaillage grande vitesse (vitesse relative poinçon/matrice de 10 à 20 m/s, vitesse de déformation de l'ordre de 10^5s^{-1}). Pour ce faire un banc expérimental a été développé au laboratoire en partenariat avec le CETIM. Ce banc permet de mesurer l'évolution temporelle de l'effort de cisaillage, d'observer à l'aide de caméras grande vitesse la formation de la bande de cisaillement (qui peut selon les cas être qualifiée de bande de cisaillement adiabatique) et de faire des mesures thermiques dans le voisinage immédiat de la bande de cisaillement. La finalité de l'étude est d'utiliser la simulation (à l'aide de l'approche CNEM) et les modèles de comportement

précédemment construits pour calibrer le procédé en fonction de la forme et de l'épaisseur de la pièce découpée.

Une convention de laboratoire commun, le LASIP, associant le CNRS, le CETIM et le laboratoire a été mise en place pour mener cette étude.

- **Méthode numérique pour les transformations finies : CNEM**

La CNEM (Constrained Natural Element Method) est une méthode que nous avons développée afin de faciliter la simulation, en thermomécanique des milieux continus, de très grandes déformations (de l'ordre de 3 à 5). Cette méthode est à mi-chemin des méthodes sans maillage et de la méthode des éléments finis. Elle se base sur l'interpolant voisin naturel construit à partir du diagramme de Voronoï contraint associé au nuage de nœuds répartis sur le domaine étudié et à la description de la frontière de ce dernier. L'intérêt majeur de la CNEM est que la qualité de l'interpolation produite dépend uniquement de la densité locale des nœuds et ne dépend pas de leur position relative ou d'un quelconque maillage reliant les nœuds. Cette particularité est notamment mise à profit dans un contexte de formulation Lagrangienne actualisée où il n'est pas nécessaire de déplacer les nœuds vis à vis de la matière lors de l'actualisation de configuration.

Au sein du Laboratoire, l'application typique de la CNEM est le cisailage grande vitesse.

Groupe Vieillissement des Matériaux Organiques

Le thème général du groupe "Vieillissement des Matériaux Organiques" est l'étude du comportement à long terme et la fragilisation des matériaux polymères et composites à matrice organique dans leur conditions d'utilisation. Ce groupe s'intéresse, plus particulièrement, à l'analyse et la modélisation cinétique des processus d'oxydation (réactions radicalaires en chaîne ramifiée) et d'hydrolyse (réactions ioniques) et porte une attention particulière au passage de la structure aux propriétés d'usage, en général mécaniques, mais aussi aux critères de fin de vie, en général structuraux. C'est pourquoi la stratégie de prédiction de durée de vie qu'il développe est une approche à la fois multi-échelles et multi-physique : couplage réaction-diffusion pour rendre compte de la distribution spatiale du vieillissement, couplage mécanique-réaction-diffusion, rupture sous contrainte statique en milieu réactif, etc...

L'originalité de la démarche repose essentiellement sur les points suivants :

- Les schémas cinétiques sont résolus par voie numérique et toutes les hypothèses simplificatrices classiques (état stationnaire, longues chaînes cinétiques, relation entre les constantes de vitesse de terminaison, etc...) sont supprimées.
- Le couplage réaction-diffusion est directement introduit dans les équations différentielles constituant le schéma cinétique.
- Le modèle cinétique est utilisé en méthode inverse pour déterminer les constantes de vitesse élémentaires difficilement accessibles par voie directe.

Nous sommes, à notre connaissance, la seule équipe au monde (dans le domaine du vieillissement des matériaux organiques), à mettre en œuvre une telle démarche. L'objectif à moyen terme, est d'interfacer ce modèle avec des modèles commerciaux de calcul de structure pour prendre en compte le problème de durabilité dès la conception et le dimensionnement des pièces.

Les principales nouveautés, sur la période 2004-2009, peuvent être résumées comme suit :

a) Grand intérêt porté aux essais sous pressions d'oxygène élevées

A l'heure actuelle, la plupart des auteurs, par exemple Denisov et Afanas'ev ("Oxidation and Antioxydants in Organic Chemistry and Biology", CRC Taylor and Francis, Boca Raton, 2005) élaborent des schémas cinétiques d'oxydation en faisant l'hypothèse que, dans l'air à pression atmosphérique, l'oxygène est en excès dans le polymère, ce qui signifie que les réactions impliquant les radicaux alkyle autres que l'addition d'oxygène, sont négligeables. Notre expérience montre qu'une telle situation est l'exception plutôt que la règle. Dans ces conditions, l'étude de l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation est un outil intéressant d'identification des mécanismes, permettant par exemple de résoudre le problème ancien de l'origine de la chemiluminescence.

b) Analyse des processus d'oxydation de plus en plus complexes

Dans le cas de l'oxydation des élastomères, tels que le polyisoprène ou le polybutadiène, il est nécessaire de prendre en compte la dualité de la propagation (arrachement d'hydrogène sur les méthylènes allyliques et addition de radicaux aux doubles liaisons) et la dualité de l'addition (addition intra et intermoléculaire). A ces processus peuvent s'ajouter des réactions de stabilisation impliquant le système de vulcanisation et les antioxydants initialement présents dans la matrice polymère. On parvient ainsi à des schémas cinétiques pouvant comporter plus d'une vingtaine d'équations différentielles non linéaires, dans lesquels sont directement introduits les différents couplages réaction-diffusion.

Parmi les différentes voies classiques de stabilisation, deux d'entre-elles ont fait l'objet d'une analyse cinétique approfondie : l'interruption de l'amorçage par réduction des hydroperoxydes (par exemple par les sulfures et phosphites organiques) et l'interruption de la propagation par capture de radicaux (par les phénols et amines encombrés). Les avancées les plus significatives ont été réalisées dans le cas des radicaux nitroxyl (HALS) avec, en particulier, la vérification du cycle de régénération envisagé par Bolsman et al. dès 1978 (Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 97, p. 313, 1978).

c) Prise en compte d'un amorçage d'oxydation extrinsèque (par exemple radiolyse ou attaque du polymère par un réactif radicalaire : le dioxyde de chlore (DOC)).

Dans le cas du vieillissement radiochimique, le modèle le plus élaboré prenant en compte la décomposition thermique des hydroperoxydes datait de 1985 (K.T. Gillen et R.L Clough, J. Polym. Sci. Ed. 23, p. 2683, 1985). Dans ce modèle, les premiers hydroperoxydes formés résultaient de l'amorçage radiochimique. La durée de vie tendait donc vers l'infini lorsque le débit de dose tendait vers zéro. Notre apport consiste à considérer l'existence initiale d'une faible concentration d'hydroperoxydes rendant compte du fait que, en l'absence d'irradiation, le polymère subit une thermooxydation et sa durée de vie est finie. Cette approche, plus réaliste que la précédente, nécessite cependant un effort particulier sur l'étude de la thermooxydation à basse température, c'est-à-dire dans un domaine où la cinétique globale d'oxydation n'obéit pas à la loi d'Arrhenius.

d) Proposition d'une approche cinétique pour prédire la rupture sous l'effet couplé d'un chargement mécanique et d'une dégradation chimique

Cette étude, financée par trois industriels : GDF-Suez, ANJOU Recherche et SAUR, a porté sur des tuyaux en PE transportant de l'eau potable sous pression en présence d'un désinfectant chloré : le DOC ou l'hypochlorite. L'expérimentation sur des matériaux modèles a permis de construire l'"étage chimique" du modèle cinétique dont la principale fonction est de prédire le profil de masse molaire (M_w) dans la paroi du tuyau. Cet étage prédit aussi des grandeurs secondaires (profils de concentration des carbonyles, des antioxydants résiduels et du chlore greffé) qui ne sont pas utilisées pour prédire la durée de vie, mais pour valider le modèle. Pour parvenir à ce résultat, nous avons élucidé le mécanisme de dégradation, qui comporte : l'attaque du polymère et de l'antioxydant par le désinfectant, l'oxydation du polymère et l'effet de l'antioxydant sur cette dernière. Nous avons aussi introduit dans le modèle cinétique la diffusion des trois espèces moléculaires : désinfectant, oxygène et antioxydant. Le premier étage ainsi constitué prédit la fragilisation du polymère, mais pas la rupture du tuyau. Pour prédire cette dernière, à partir de la contrainte circonférentielle induite par la pression d'eau, nous avons superposé, au premier étage, un second "étage mécanique" constitué d'une loi de fluage (dont les paramètres peuvent être déterminés à partir d'essais de pression dans l'eau non désinfectée) et d'un critère de rupture qui est une fonction décroissance de M_w . La rupture advient lorsque la déformation (qui dépend du temps, la température et la contrainte) devient égale à une valeur critique (qui dépend de la température et la masse molaire, cette dernière dépendant de l'agressivité du désinfectant).

Le passage de la structure chimique aux propriétés d'utilisation, en particulier mécaniques, a également fait l'objet d'une attention particulière dans trois cas de figure : la fragilisation des polymères semi-cristallins, des élastomères et des composites à matrice organique :

e) Dans le cas des polymères semi-cristallins

Nous nous sommes intéressés essentiellement au processus de coupure de chaîne statistique. Il apparaît que pour les polymères à phase amorphe caoutchoutique (PE, PP, POM, PTFE), la fragilisation advient pour de très faibles taux d'avancement de la dégradation chimique, pour

lesquels le réseau d'enchevêtrements dans la phase amorphe est très peu endommagé. La chaîne causale serait la suivante : coupure de chaîne --> diminution de masse moléculaire --> chimicristallisation --> réduction de la distance interlamellaire --> fragilisation. Au stade actuel de nos investigations, deux options restent ouvertes pour déterminer le critère de fin de vie structural : l'"option purement micromécanique" dans laquelle le paramètre clé serait la distance interlamellaire et l'"option moléculaire" dans laquelle le paramètre clé serait la concentration en chaînes-liens. Le choix entre les deux options est extrêmement difficile à opérer, mais cela n'a probablement pas grande importance sur le plan pratique car, dans un cas comme dans l'autre, on peut, en première approximation, considérer que la transition ductile-fragile se produit pour une valeur critique de la masse moléculaire : par exemple $\sim 70 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour le PE et le POM et $\sim 200 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour l'iPP.

f) En ce qui concerne les élastomères

Nous nous sommes focalisés sur les propriétés élastiques. L'"étage chimique" du modèle cinétique prédit le nombre de coupures de chaînes et d'actes de réticulation et, via un modèle de réseau, la concentration en chaînes élastiquement actives. Cette dernière peut être ensuite introduite dans la théorie de l'élasticité caoutchoutique pour calculer le module d'Young. Ainsi, lorsque l'oxydation est gouvernée par la diffusion de l'oxygène, le modèle cinétique calcule la distribution du module d'Young dans l'épaisseur de la pièce et, via la théorie des stratifiés, la rigidité macroscopique de la pièce. La validité prédictive du modèle cinétique a été vérifiée avec succès dans le cas de la thermooxydation du polyisoprène vulcanisé par un système semi-efficace au soufre et du polybutadiène hydroxytélchélique réticulé par un isocyanate.

g) En ce qui concerne les composites à fibres de carbone et matrice époxy

Nous avons poursuivi l'étude de la chaîne causale : thermooxydation --> couche superficielle oxydée --> retrait lié à l'oxydation --> contraintes induites --> fissuration --> oxydation en front de fissure, démarrée en partenariat avec l'ENSMA (Poitiers) et EADS, quelques années plus tôt. L'expérimentation sur les modèles de réseaux dégradés, dans lesquels les concentrations en chaînes élastiquement actives et chaînes pendantes sont soigneusement contrôlées par la synthèse, a permis de déterminer les relations entre la structure macromoléculaire et les propriétés viscoélastiques (T_g , module caoutchoutique) et à la rupture (ténacité). La validité de ces relations a été vérifiée avec succès sur des réseaux époxy oxydés.

Le groupe "Vieillessement des Matériaux Organiques" est actuellement impliqué dans plusieurs actions de recherche financièrement supportées par des organismes institutionnels (FRAE Vicomthe et Cortec, ANR Moveo, etc ...) ou des partenaires industriels (CPR Copola, Conventions AM ParisTech-ANDRA et AM ParisTech-CSTB, etc...). Signalons qu'il est un partenaire privilégié d'EDF R&D dans le cadre du Materials Ageing Institute (Accord cadre AM ParisTech-EDF).

Les directions de recherche (indépendantes de la nature du polymère ou du composite étudié) sont les suivantes :

1) Complexification des schémas mécanistiques et cinétiques

Oxydation des polymères comportant plusieurs sites réactifs : élastomères polydiéniques, copolymères éthyléniques, réseaux époxy ; Oxydation des polymères stabilisés par des mélanges synergiques ou antagonistes d'antioxydants avec prise en compte des phénomènes de transport des antioxydants ; Oxydation hétérogène des polymères contenant des charges réactives (par exemple le noir de carbone).

2) Recherche des propriétés fondamentales du schéma cinétique

Rôle des différents types d'amorçage sur la cinétique d'oxydation ; Comportement aux très faibles vitesses initiales d'amorçage ; Comportement aux fortes conversions (autoralentissement lié à la consommation du substrat).

3) Aspects numériques

Développement de notre propre algorithme de résolution des schémas cinétiques ; Extension du modèle cinétique à la diffusion 3D des espèces moléculaires, mais aussi macromoléculaires (en particulier, des macro-radicaux).

4) Prise en compte des couplages multi-physiques

Relations structure/hydrophilie ; Conséquences de l'oxydation sur l'hydrophilie ; Conséquences de l'absorption d'eau sur les mécanismes de fragilisation ; Etude des couplages réaction-diffusion-mécanique.

5) Passage aux propriétés d'usage

Etude des mécanismes de fragilisation et introduction de critères de fin de vie structuraux dans le modèle cinétique ; Relations structure/propriétés électriques ; Approche moléculaire du claquage diélectrique.