Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications

RECONSTRUCTION DE NUMÉROS DE SÉRIE OBLITÉRÉS DANS DES POLYMÈRES

Par Cédric Parisien

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.) en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury

Président du jury et examinateur interne	Fiorenzo VETRONE Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications
Examinateur externe	Olivier DELÉMONT École des sciences criminelles Université de Lausanne
Directeur de recherche	Andreas RUEDIGER Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications
Codirecteur de recherche	André LAJEUNESSE Département de chimie, biochimie et physique Université du Québec à Trois-Rivières

© Droits réservés de Cédric PARISIEN, 2017

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes superviseurs de recherche pour leur support, leurs conseils ainsi que pour m'avoir fait confiance tout au long de ce projet.

Je désire également remercier spécialement tous les examinateurs pour avoir accepté de réaliser l'évaluation de ce mémoire.

J'aimerais aussi remercier Gitanjali Kolhatkar pour son aide lors de l'analyse des résultats et son soutient lors des expériences.

Je souhaite également remercier Julien Plathier pour son support extraordinaire lors du traitement des données et pour ses judicieux conseils lors de la préparations de quelques expériences.

Je suis également très reconnaissant envers Manuel Tousignant, spécialiste en balistique travaillant au laboratoire des sciences judiciaires et de médecine légale de Montréal pour avoir fourni les échantillons de polymères provenant d'armes à feu réelles ainsi que pour toutes ses réponses à mes nombreuses questions.

Je tiens aussi à remercier spécialement Frank Crispino pour son support et ses conseils tout au long de ce projet.

Finalement je tiens à remercier ma conjointe Lauriane ainsi que toute ma famille pour leur support inconditionnel tout au long de cette aventure.

Résumé

Pour des raisons de sécurité, des numéros de série sont souvent ajoutés à certains objets. Les procédés de marquage utilisés provoqueront des changements de relief perceptibles qui induiront l'apparition de déformations locales dans le matériau marqué. De nos jours, les polymères sont beaucoup plus fréquemment utilisés comme composante principale de divers objets, notamment pour quelques armes à feu. Bien que des techniques permettent de récupérer l'information oblitérée sur des supports métalliques, celles-ci ne sont pas directement applicables pour les polymères. Il y a un donc un besoin pour le développement d'une nouvelle technique adaptée aux polymères puisqu'il n'existe actuellement aucune méthode fiable ni reproductible. Ce travail démontre le potentiel des méthodes de spectroscopie vibrationnelle pour reconstruire par image spectrale l'information oblitérée dans les plastiques. Par l'analyse des variations du décalage ou de la largeur à mi-hauteur de certaines bandes spectrales, il est possible de monitorer les contraintes résiduelles et les changements structurels locaux dans un matériau. La création d'images spectrales en fonction de ces paramètres a permis la visualisation des déformations subséquentes au processus de marquage, et conséquemment la reconstruction de l'aspect initial du polymère confirmée par analyses statistiques approfondies.

Mots clés : Numéros de série ; Polymères ; Spectroscopie Raman ; Spectroscopie Infrarouge ; Spectroscopie vibrationnelle ; Reconstruction ; Récupération ; Oblitération

Abstract

For security reasons, serial numbers are frequently added to many objects. The processes used by the manufacturers will create perceptible changes of relief which will induce additional local deformations in the proximity of markers in the marked material. Nowadays, polymers are increasingly used as the main component of various objects, even for a few firearms. Although there are techniques to recover obliterated information on metallic objects, those are not directly transferable to polymers. Therefore there is a need for the development of a new technique adapted to polymers since there is actually no reliable nor reproducible method. This work demonstrates the potential of vibrational spectroscopy methods to reconstruct obliterated information in polymers by spectral imaging. By analyzing variations of the shift or the full width at half-maximum of some spectral peak, it is possible to monitor residual strain and local structural changes in a material. The creation of spectral images as a function of these parameters allowed the visualization of the deformations subsequent to the marking process of a serial number and consequently the reconstruction of the initial aspect of the polymer confirmed by statistical analysis.

Key-words: Serial numbers; Polymers; Raman spectroscopy; Infrared spectroscopy; Vibrational spectroscopy; Reconstruction; Recovery; Obliteration

Table des matières

Remerc	ements	iii
Résumé		v
Abstrac		vii
Table d	s matières	xi
Liste de	s figures	xv
Liste de	stableaux	xvii
Liste de	équations	xix
Liste de	abréviations	xxi
Chapit	re 1 : Introduction	1
1.1	Concepts préliminaires : Numéros de série	. 1
	1.1.1 Matériaux sur lesquels des numéros sont marqués	. 1
	1.1.2 Moyens de production des numéros de série	. 2
	1.1.3 Effets d'un marquage sur les matériaux	. 4
	1.1.4 Techniques utilisées pour l'oblitération de numéros de série	. 7
	1.1.5 Méthodes de révélation existantes	. 7
1.2	Motivation	. 9
1.3	Description du projet de recherche	. 9
1.4	Objectifs	. 10
1.5	État de l'art	. 10
1.6	Plan du document	. 11
Chapit	re 2 : Matériels et Méthodes	13
2.1	Description des échantillons	. 13
	2.1.1 Polymères provenant d'armes à feu	. 13
	2.1.2 Échantillons de polymères	. 13
	2.1.3 Échantillons complémentaires	. 17
2.2	Systèmes et instruments expérimentaux	. 18
	2.2.1 Spectroscopie Raman	. 18
	2.2.2 Spectroscopie Infrarouge	. 28
	2.2.3 Photoélasticimétrie et biréfringence	. 31
2.3	Traitement et analyse des données	. 32
	2.3.1 Théorie	. 33
	2.3.2 Outils utilisés	. 38
	2.3.3 Méthode utilisée	. 38

Chapit	cre 3 : I	Expériences en spectroscopie Raman	41
3.1	Étude	de faisabilité	41
	3.1.1	Résultats	41
	3.1.2	Discussion	43
3.2	Interp	rétation du spectre Raman des échantillons polymères	45
	3.2.1	Composition chimique et structure monomérique des polymères	45
	3.2.2	Analyse du spectre Raman des échantillons	47
3.3	Mesur	res préliminaires à l'imagerie spectrale	52
	3.3.1	Identification d'une bande spectrale sensible aux contraintes mécaniques	53
	3.3.2	Détermination des bandes spectrales à utiliser pour les échantillons polymères	55
	3.3.3	Validation du choix des bandes Raman et essai dans la zone oblitérée	63
3.4	Recon	struction du caractère oblitéré	65
	3.4.1	Polycarbonate	66
	3.4.2	Polyéthylène	69
	3.4.3	Nylon	74
	3.4.4	Nylatron	78
3.5	Mesur	res en vue de coupe	82
	3.5.1	Propagation des contraintes dans l'échantillon	82
	3.5.2	Estimation de la force appliquée	84
3.6	Discus	ssion générale	85
	3.6.1	Comparaison des polymères	85
	3.6.2	Seuil de détection	89
	3.6.3	Analyses statistiques	90
	3.6.4	Images binaires	95
	3.6.5	Image spectrale à deux paramètres	97
Chapit	cre 4 : (Considérations pour l'application	101
4.1	Limite	es expérimentales	101
4.2	Résolu	ition et nombre de pixels minimal	103
4.3	Comb	inaison avec un système de reconnaissance des caractères	105
Chapit	re 5: I	Expériences complémentaires	107
5.1	Specti	coscopie Infrarouge	107
	- 5.1.1	Étude de faisabilité	107
	5.1.2	Caractérisation des échantillons polymères provenant d'armes à feu	110
5.2	Expér	ience en photoélasticimétrie	111
	5.2.1	Résultats des mesures	111
	5.2.2	Discussion	113

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives futures	115
Liste des Références	121

Liste des figures

1.1	Photographie d'une arme à feu à air comprimé composée de polymère et possédant un numéro de série	2
1.2	Répartition des contraintes suite à l'indentation Vickers d'un échantillon de silicium	4
1.3	Vue de coupe d'un métal ayant subi une déformation par estampillage	$\frac{4}{5}$
1.4	Image par microscope à balayage électronique de la surface d'un polymère marqué par estampillage à chaud	6
2.1	Photographie de l'échantillon de polycarbonate	14
2.2	Photographie de l'échantilon de polyéthylène	15
2.3	Photographie de l'échantillon de nylon	15
2.4	Photographie de l'échantillon de nylatron	16
2.5	Photographie de l'échantillon d'acrylonitrile butadiène styrène	17
2.6	Photographie de l'attache de plastique noire	18
2.7	Principe de la diffusion Raman obtenue suite à l'interaction laser-matière	19
2.8	Diagramme de Jablonski	20
2.9	Résumé de l'information pouvant être obtenue provenant de l'analyse d'un spectre	
	Raman	22
2.10	Potentiel de Lennard-Jones	23
2.11	Schématisation de l'instrumentation utilisée	24
2.12	Décalage de la bande Rayleigh et Raman de premier ordre du silicum cristallin en	
	fonction de la température du laboratoire	27
2.13	Schématisation de l'instrumentation permettant l'analyse par spectroscopie infrarouge	28
2.14	Modélisation mathématique des données de la bande spectrale de premier ordre du	
	silicium mono-cristallin	34
2.15	Comparaison entre les fonctions Gaussienne et Lorentzienne	35
2.16	Illustration des différents paramètres expérimentaux obtenus suite à la modélisation	
	mathématique d'une bande spectrale par fonction Lorentzienne	37
3.1	Résultats de l'étude de faisabilité effectuée sur la carte plastique acrylonitrile buta-	
	diène styrène	42
3.2	Résultats de l'étude de faisabilité effectuée sur l'attache de plastique noire	43
3.3	Unité monomérique de l'échantillon de Polycarbonate, présenté à la figure 2.1	45
3.4	Unité monomérique de l'échantillon de Polyéthylène, présenté à la figure 2.2	46

3.5	Unité monomérique du nylon 66, qui constitue l'élément principal des échantillons de	
	nylon et de nylatron, présentés à la figure 2.3 et 2.4	47
3.6	Spectre Raman de l'échantillon de polycarbonate	48
3.7	Spectre Raman de l'échantillon de polyéthylène	48
3.8	Spectre Raman de l'échantillon de nylon	52
3.9	Schématisation de la localisation des mesures préliminaires sur les échantillons de	
	polymères	53
3.10	Identification d'une bande Raman sensible aux contraintes mécaniques	54
3.11	Résultats des mesures préliminaires dans la zone non-oblitérée de l'échantillon de	
	polycarbonate	56
3.12	Résultats des mesures préliminaires de l'analyse de la largeur à mi-hauteur dans la	
	zone non-oblitérée de l'échantillon de polycarbonate	57
3.13	Résultats des mesures préliminaires dans la zone non-oblitérée de l'échantillon de	
	polyéthylène	58
3.14	Résultats des mesures préliminaires des variations de la largeur à mi-hauteur dans la	
	zone non-oblitérée de l'échantillon de polyéthylène	59
3.15	Résultats des mesures préliminaires dans la zone non-oblitérée des échantillons de	
	nylon et nylatron	60
3.16	Résultats des mesures préliminaires pour l'analyse de la largeur à mi-hauteur des	
	bandes Raman dans la zone non-oblitérée des échantillons de nylon et nylatron $\ . \ .$	62
3.17	Résultats de l'étape de valdiation des bandes Raman sélectionnées pour l'échantillon	
	de polycarbonate	63
3.18	Résultats de l'étape de validation des bandes Raman sélectionnées pour l'échantillon	
	de polyéthylène	64
3.19	Résultats de l'étape de validation des bandes Raman sélectionnées pour les échan-	
	tillons de nylon et de nylatron	65
3.20	Reconstruction du caractère effacé de l'échantillon de polycarbonate	66
3.21	Images spectrales en fonction de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de la bande	
	Raman à 1237cm^{-1} d'un caractère oblitéré sur l'échantillon de polycarbonate	68
3.22	Reconstruction du caractère effacé sur l'échantillon de polyéthylène	70
3.23	Images spectrales de la zone oblitérée d'un caractère de l'échantillon de polyéthylène	71
3.24	Image spectrale de la zone oblitérée d'un caractère de l'échantillon de polyéthylène	
	obtenue par observation du décalage de la bande Raman à 1062 cm $^{-1}$ \ldots \ldots \ldots	72
3.25	Reconstructions partielles du caractère effacé sur l'échantillon de nylon	74
3.26	Image spectrale par décalage de la bande Raman à 1630 $\rm cm^{-1}$ de la région oblitérée	
	sur l'échantillon de nylon	75
3.27	Image spectrale par la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 ${\rm cm}^{-1}$ de la	
	région oblitérée sur l'échantillon de nylon	77

3.28	Reconstructions partielles du caractère effacé de l'échantillon de nylatron	78
3.29	Image spectrale en fonction du décalage de la bande Raman à 1630 ${\rm cm}^{-1}$ réalisée	
	dans la zone oblitérée de l'échantillon de nylatron	79
3.30	Image spectrale obtenue par analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman	
	à 1630 ${\rm cm}^{-1}$ réalisée dans la zone oblitérée de l'échantillon de nylatron	81
3.31	Répartition des contraintes mécaniques dans le polycarbonate suite à une mesure en	
	vue de coupe	83
3.32	Répartition des données de l'image spectrale obtenue sur l'échantillon de polycarbo-	
	nate présentée à la figure 3.20b	91
3.33	Répartition des données de l'image spectrale obtenue sur l'échantillon de nylatron	
	présentée à la figure 3.30	93
3.34	Image binaire obtenue suite à l'analyse statistique de la distribution des pixels de la	
	figure 3.20b	96
3.35	Image spectrale combinant 2 paramètres obtenue sur la zone oblitérée de l'échantillon	
	de nylon	97
3.36	Reconstruction partielle du caractère oblitéré sur l'échantillon de nylon par image	
	spectrale à deux paramètres	98
5.1	Résultats de l'étude de faisabilité effectuée en spectroscopie Infrarouge	108
5.2	Reconstruction par photoélasticimétrie du caractère effacé de l'échantillon de poly-	
	carbonate	112

Liste des tableaux

3.1	Identification et assignation des bandes du spectre Raman de l'échantillon de poly-	
	carbonate présentées à la figure 3.6	49
3.2	Identification et assignation des bandes du spectre Raman de l'échantillon de poly-	
	éthylène présentées à la figure 3.7	50
3.3	Identification et assignation des bandes du spectre Raman du Nylon 6,6 présentées à	
	la figure 3.8	51
3.4	Résultats de l'analyse statistique sur la distribution du décalage des bandes Raman	
	de la sous-section 3.6.3	92
3.5	Résultats de l'analyse statistique sur la distribution de la largeur à mi-hauteur des	
	bandes Raman de la sous-section 3.6.3	94

Liste des équations

2.1	Expression mathématique du décalage Raman	20
2.2	Expression générale du moment dipolaire	21
2.3	Définition mathématique de l'absorbance	29
2.4	Définition mathématique de la transmitance	29
2.5	Expression courrante de l'indice de réfraction d'un milieu	31
2.6	Oscillateur harmonique soumis à une force directrice sinusoïdale oscillante $\ldots \ldots \ldots$	36
2.7	Solution de l'équation de mouvement pour un oscillateur harmonique soumis à une force	
	directrice sinusoïdale oscillante $\ldots \ldots \ldots$	36
2.8	Équation paramétrique d'un fonction de Lorentz pour la modélisation mathématique des	
	données spectrales	36
3.1	Relation entre la dureté et la profondeur de l'indentation	84

Liste des abréviations

- **ABS :** Acrylonytrile Butadiène Styrène
- ATR : Traduction de l'anglais "Atenuated Total Reflectance" : Réflexion totale atténuée
- DPI: Traduction de l'anglais "Dots per Inch" : Points par pouces
- FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier
- FWHM : Traduction de l'anglais "Full width half-max" : Largeur à mi-hauteur
- **INRS :** Institut national de la recherche scientifique
- **IR** : Infrarouge
- LSJML : Laboratoire des sciences judiciaires et de médecine légale
- PC: Polycarbonate
- PE: Polyéthylène
- **PP**: Polypropylène
- THz : TéraHertz
- **UQTR :** Université du Québec à Trois-Rivières

CHAPITRE 1 :

INTRODUCTION

1.1 Concepts préliminaires : Numéros de série

Les numéros de série sont des marques d'identification permettant d'individualiser différents objets, qu'ils soient composés de métal, d'alliage, de polymères ou même de bois [1]. Les manufacturiers de certains objets, parfois contraints par la loi, ajouteront une étape de marquage de sécurité à leurs produits [2]. Les numéros de série ont pour but premier d'assurer la traçabilité de l'objet, mais peuvent tout aussi bien servir dans un processus d'assurance ou de contrôle qualité ou aider à prévenir les contrefaçons [1]. Bien que parfois certains standards semblent être respectés, les manufacturiers ont généralement libre choix quant au type et à la composition des numéros de série ajoutés sur leurs produits. Les identifiants seront donc souvent un mélange plus ou moins long de caractères alphanumériques comprenant un mélange de chiffre ainsi que de lettres majuscules. Les différents paramètres sont donc plus conséquents des limitations instrumentales provenant des outils servant au marquage [1, 2]. Des numéros de série génériques et communs sont aussi parfois utilisés dans le but d'identifier un objet particulier. Dans ces cas, on parlera généralement d'identifiant de production. Ces éléments sont ajoutés aux objets fabriqués tout comme les numéros de série individuels [2].

1.1.1 Matériaux sur lesquels des numéros sont marqués

Le marquage de sécurité peut être réalisé sur pratiquement tous les types de matériaux [3]. Les objets métalliques sont actuellement ceux qui sont les plus souvent soumis au processus de marquage. Parmi ces objets, on trouve notamment les armes à feu ainsi que certaines pièces de voiture [1]. Les instruments de musique ainsi que certains outils, généralement constitués d'alliages, font aussi partie de cette catégorie. Les objets polymériques portant des inscriptions de sécurités comprennent un grand nombre d'appareils électroniques tels que des appareils photo ou vidéo, des téléphones cellulaires ainsi que tous les autres appareils électroniques portatifs. De plus, certaines pièces de véhicules automobiles ou d'embarcations nautiques, faites de fibres de verre ou de carbone, porteront une marque d'identification [4]. Aussi, quelques modèles d'armes à feu avec des pièces en polymères sont disponibles sur le marché [2, 4]. Les instruments de musique tels que les guitares sont principalement les seuls objets fait de bois qui possèdent un numéro de série.

Figure 1.1: Photographie d'une arme à feu à air comprimé composée de polymère et possédant un numéro de série



Le modèle illustré est un pistolet à air comprimé M&P 40 de la compagnie Smith & Wesson.

1.1.2 Moyens de production des numéros de série

En fonction du ou des matériaux constituant l'objet à marquer, différentes techniques peuvent être utilisées. Les méthodes de marquage impliqueront donc des moyens comme l'impression ou la gravure par exemple [1, 2, 3, 5, 6].

Impression traditionnelle

L'impression traditionnelle combine toutes les techniques classiques permettant d'ajouter un élément à un objet par impression sur celui-ci [1]. En ce qui concerne les numéros de série, beaucoup d'objets électroniques porteront un autocollant sur lequel sera imprimée l'information de sécurité [2]. L'impression est constituée d'encre généralement directement sur un support papier. Parfois, l'impression se fera directement sur l'objet en question. Cette technique, puisqu'elle ne présente pas une garantie de persistance élevée de l'information, n'est utilisée que pour certains objets particuliers nécessitant une sécurité moins accrue [1].

Impression physique

L'impression physique est une catégorie qui rassemble tous les moyens de marquage impliquant l'application d'une force sur un objet dans le but de causer une déformation plastique apparente [1, 2]. L'estampillage est sans aucun doute le meilleur exemple des moyens faisant partie de cette catégorie [7]. Le numéro de série est alors produit à l'aide d'une estampe, compressée par force mécanique dans l'objet devant porter l'identification [1, 2, 8, 9]. L'estampe peut être utilisée à température ambiante, mais elle peut aussi bien être chauffée [1, 9]. Cette catégorie de techniques comprend aussi le poinçonnage, c'est-à-dire l'estampillage point-par-point sur un objet [1]. L'impression physique, ou du moins l'estampillage, est la technique la plus souvent utilisée par l'industrie pour produire les marques de sécurité nécessaires puisqu'elle peut être appliquée sur pratiquement tous les types d'objets [1, 2]. De plus, le marquage se fait très rapidement et il ne suffit que de changer un élément du poinçon ou de l'estampe pour produire un nouveau numéro de série [1, 5].

Gravure traditionnelle

Les méthodes de gravure conventionnelles utilisent généralement un outil pointu ou un outil de fraisage pour altérer la surface d'un objet. Le marquage de sécurité est donc fait par extrusion de matière [5]. Cette méthode est très utilisées pour les objets métalliques car elle assure une subsistance de la marque et parce qu'elle permet facilement d'effectuer différentes marques avec le même instrument [1, 2].

Gravure électrochimique

La gravure électrochimique est une méthode particulière qui produit un résultat similaire à ceux obtenu avec les méthodes de gravure traditionnelle. Cependant, une substance chimique, généralement un acide ou un mélange d'acides, est utilisée pour produire l'inscription [1]. Le composé chimique, en réaction avec le matériau, dissout la matière à l'endroit où il est déposé[9]. Ces méthodes nécessitent généralement un calque ou certaines protections sur l'objet pour bien concentrer les régions devant être soumises aux produits chimiques [1, 2].

Gravure laser

Un puissant faisceau laser peut aussi être utilisé pour marquer des objets. La forte intensité lumineuse peut être suffisante pour évaporer ou bien oxyder une couche du matériau exposée au faisceau [1, 5]. De cette façon, il est possible d'écrire directement sur un objet de manière permanente et sans utiliser d'outil mécanique. La gravure par laser peut être utilisée sur pratiquement tous les types d'objets et de matériaux [2, 10].

Marquage indirect

Certains objets, en particuliers ceux n'étant pas directement composés de métaux, peuvent être munis d'une inscription de sécurité indirecte. Le numéro de série est généralement estampillé sur une petite plaque métallique qui sera ajoutée à l'objet [1]. Certaines pièces de véhicules automobiles présentent aussi ce genre d'inscription indirecte, mais cette fois l'information est généralement marquée sur une plaque faite de polymère fixée directement sur la pièce [2, 5]. Cette technique est employée en dernier recours puisque le simple fait d'éliminer la plaque fait en sorte que l'information initiale ne puisse être récupérée [3].

1.1.3 Effets d'un marquage sur les matériaux



Figure 1.2: Répartition des contraintes suite à l'indentation Vickers d'un échantillon de silicium cristallin

 $(Source: http://www.azooptics.com/images/article_images/ImageForArticle_70(3).jpg)$

Le processus de marquage, puisqu'il introduit une déformation plastique dans le matériau, aura certainement un effet sur celui-ci [11]. L'effet résultant sera donc fonction du type de matériau ainsi que du processus choisi [9, 11]. Cependant, le processus de marquage ne doit pas causer d'effets pouvant affecter l'intégrité structurale de l'objet ou modifier ses propriétés [1, 2]. Les effets causés par l'ajout de l'inscription de sécurité seront donc concentrés localement autour de l'endroit marqué [11]. La figure 1.2 est composée de deux partie. La partie de gauche est une photographie d'un morceau de silicium cristallin ayant subi une indentation par la méthode de Vickers avec une force de 50 mN. La partie droite de la figure montre l'image spectrale obtenue en fonction du décalage de la bande Raman de premier ordre du silicium cristallin autour de l'indentation. Les zones illustrées en rouge et en jaune indiquent des contraintes de type compressive et les zones en bleu des contrainte de type tensile [12]. La figure démontre donc qu'un matériau peu subir plus d'un seul type de déformation conséquemment d'un seul processus de marquage [11, 12].

Métaux



Figure 1.3: Vue de coupe d'un métal ayant subi une déformation par estampillage

(Source : [2])

Les métaux sont des matériaux qui présentent généralement une structure poly-cristalline [2, 9]. Cet arrangement cristallin se définit lors du processus de fabrication de l'objet, à l'étape de refroidissement et de solidification du métal [11]. Il est possible, en ajustant les paramètres de refroidissement, d'affecter la structure des grains et des cristaux composant le métal, et donc d'en modifier les propriétés matérielles [11]. Un processus induisant des déformations plastiques dans le matériau aura donc un impact local sur la structure et l'arrangement cristallin du métal, ce qui aura pour effet de modifier les propriétés du matériau à cet endroit [2, 9, 7]. La figure 1.3 illustre bien l'effet sur la structure cristalline d'un métal induit par une déformation causée par estampillage. Dans le haut de la figure, on constate que les grains sont très compressés comparativement à la structure normale et relaxée observable dans le bas de l'image [2]. Donc, ces changements auront des répercussions au niveau de la résistance, physique ou chimique, ainsi qu'au niveau des propriétés électriques ou magnétiques [2, 11]. Les procédés de récupération se baseront donc sur les différences au niveau des propriétés locales, notamment le changement de résistivité physique, chimique ou la modification des propriétés magnétiques dans la majorité des cas [3, 9, 11].

Polymères

Figure 1.4: Image par microscope à balayage électronique de la surface d'un polymère marqué par estampillage à chaud



Les polymères sont des matériaux, contrairement aux métaux, considérés comme amorphes ou semicristallins [11]. Les polymères sont formées de chaines plus ou moins longues composées par la répétition d'unités de monomères et présentant peu d'arrangement ni d'orientation. Ces matériaux sont donc constitués d'un réseau plus ou moins dense de fibres polymériques pouvant présenter des inter-connections entres-elles entre-autre par le biais de ramifications des chaines [4]. Cependant, certains matériaux polymères sont constitués de longues fibres alignées, parfois maintenues ensemble par une matrice [10]. Les techniques de marquage auront généralement pour effet d'induire des changements structurels locaux qui affecteront souvent les propriétés optiques [4, 11]. Aussi, le processus de marquage induira des contraintes mécaniques dans le matériau si des déformations plastiques sont observées [2, 4, 13, 14]. Les effets d'un marquage dépendront donc principalement du type de polymère. De plus, certaines techniques, notamment la gravure laser, auront pour effet de faire fondre le plastique pour ensuite l'évaporer [1]. Ce processus laissera des traces d'oxydation en périphérie de l'endroit marqué [2]. Donc, les effets d'une déformation plastique, bien que les fibres de polymères soient affectées, sont beaucoup plus complexes pour les polymères que pour les métaux. La figure 1.4 montre une photographie de la surface d'un polymère suite à son marquage par estampillage.

1.1.4 Techniques utilisées pour l'oblitération de numéros de série

L'oblitération de numéros de série est un procédé qui a pour but de faire disparaître le marquage de sécurité ou de le rendre partiellement ou totalement illisible [3]. Les raisons poussant un individu à oblitérer un numéro de série sont diverses et comprennent notamment la fraude, la dissimulation de l'origine de l'objet ou tout simplement pour tenter d'empêcher son identification [1, 2, 3]. Bien que l'oblitération soit généralement le résultat d'une action volontaire, il peut toutefois arriver que l'usure normale d'un objet soit la principale cause de la perte d'information [1]. Différentes techniques peuvent donc être appliquées sur un objet pour y oblitérer le numéro de série y figurant [3]. Le choix de la technique utilisée sera généralement influencé par différents éléments comme les outils à la disposition d'un individu, l'expérience du manipulateur ou le type de matériaux servant de support [1, 2]. L'intention dans laquelle l'oblitération est effectuée est aussi un facteur qui peut jouer un rôle important dans le choix d'une méthode de destruction. Ainsi, le procédé d'oblitération choisi pourrait être un procédé physique avec ou sans l'utilisation d'outils particuliers, un procédé faisant appel à l'emploi de produits chimiques ou tout simplement un procédé utilisant la chaleur d'une flamme par exemple [1, 2, 3, 9]. Il est cependant important de noter que le procédé d'oblitération vise souvent à ne pas affaiblir l'intégrité structurale de l'objet [2]. Les criminels ne détruiront donc pas complètement l'objet mais uniquement l'inscription de sécurité [1]. Les dommages subi par l'objet seront donc souvent superficiels mais assez important pour rendre le numéro de série non-identifiable à l'oeil nu [3, 9].

1.1.5 Méthodes de révélation existantes

Les méthodes de révélation de numéros de série oblitérés se basent sur le principe que malgré le fait que l'information originale ne soit plus discernable visuellement, les déformations locales et les contraintes mécaniques induites dans le matériau lors du processus de marquage peuvent toujours être présentes [1, 2]. Les techniques utilisées tenteront donc d'exploiter ces éléments dans le but de visualiser l'information initiale en accentuant le contraste entre une zone ayant subi une déformation ou une contrainte et une autre ayant été laissée intacte [2, 3].

Techniques pour les métaux

Les moyens conventionnels approuvés pour la récupération de numéros de série effacés sur les métaux sont divisées en deux catégories, soient des méthodes destructives et non-destructives [2]. La méthode la plus commune de la première catégorie consiste à effectuer une gravure chimique de la zone d'intérêt [3]. L'endroit oblitéré est premièrement poli dans le but de rendre la surface métallique lisse et homogène [9]. Ensuite, un acide ou un mélange d'acides est versé sur la zone d'intérêt [7]. Puisque le marquage de sécurité a induit des déformations dans le matériau, produisant donc généralement une modification des propriétés structurales particulièrement au niveau de la densité des dislocations, la vitesse de la gravure ne sera pas équivalent sur toute la zone [2, 3, 9]. Les endroits où l'arrangement cristallin a été altéré subiront une gravure plus rapide, ce qui permettra de visualiser en contraste la marque d'identification originale [2]. Cependant, cette technique est destructive et implique la possibilité de sur-gravure par l'expérimentateur [1]. Aussi, il peut s'avérer difficile d'interrompre la procédure rapidement ce qui accroit le risque de perte d'information [9]. Néanmoins, puisque les métaux démontrent des propriétés magnétiques, la méthode magnéto-optique s'avère souvent utilisée et est la technique la plus commune de la seconde catégorie [15, 16]. La première étape de cette méthode consiste à polir la surface d'intérêt [15, 17]. Ensuite, la zone est magnétisée en utilisant un puissant aimant [15]. Finalement, un film spécial ou de la limaille de fer en fine particules est déposée sur la surface d'analyse [1, 15, 17, 18]. Puisque le moment magnétique de la zone marquée n'est plus le même que celui de la zone non-marquée en raison des déformations présentes ayant altéré la structure cristalline, il sera possible de récupérer l'information perdue de façon non-destructive car les particules s'aligneront de manière à montrer l'information initiale [2, 15, 17, 19].

Techniques pour les polymères

En raison des différences au niveau des propriétés des matériaux, notamment parce que les polymères ne sont généralement pas magnétiques et parce que la gravure à l'acide concentré détruirait l'objet, les techniques conventionnelles utilisées pour la récupération de numéro de série sur les métaux ne sont pas directement transférables ou applicables sur les polymères [2, 14, 20]. Il existe toutefois certaines méthodes, plus ou moins fiables, qui permettent d'accomplir ce but sur des supports polymères [1]. Une première méthode consiste à appliquer un traitement thermique sur le polymère dans le but de le rendre plus malléable [1, 4]. L'expérimentateur espère ainsi que le polymère reprendra la configuration qu'il avait avant l'oblitération [14]. Une autre méthode implique l'utilisation de solvants chimiques dans le but de faire gonfler le matériau [4, 13, 14]. Puisque le marquage a induit des déformations et des changements structurels, le gonflement ne devrait pas être équivalent à tous les endroits, et permettrait donc la visualisation de l'information effacée [1, 21]. Néanmoins, bien qu'il existe des méthodes pouvant être appliquées sur des objets plastiques, ces techniques demeurent peu efficaces et tendent à montrer un pauvre taux de reproductibilité [2, 4, 14]. En effet, les paramètres de récupération ne sont pas contrôlés, que ce soit en appliquant une ou l'autre de ces méthodes [14]. De plus, ces traitements sont destructifs [3]. À l'heure actuelle, il n'existe donc pas de méthode efficace et non-destructrice pouvant être appliquée pour reconstruire un numéro de série effacé sur un objet fait de polymère [14, 22].

1.2 Motivation

Les polymères sont de plus en plus utilisés par l'industrie comme composant principal d'une grande variété d'objet comprenant notamment des armes à feu ainsi que de nombreuses pièces de véhicules automobiles [2, 11]. Le faible coût de production et le vaste éventail de moyens techniques permettant la production à la chaine d'objets polymères ne sont qu'un simple aperçu des multiples avantages expliquant cette transition [11]. De plus, il est désormais relativement facile de moduler les propriétés optiques et mécaniques des plastiques pour les adapter directement aux besoins particuliers de certains objets [11, 23]. Ainsi, les polymères développés pourront supporter des contraintes mécaniques pratiquement équivalentes à ce que supportent les métaux en plus d'être inertes aux variations thermiques [11, 23]. De plus, leur résistance chimique permet d'éliminer les principaux problèmes causés par la corrosion des métaux [11]. Actuellement, certaines armes à feu sont presque exclusivement composées de polymères [1, 2, 4]. Il est donc préoccupant que certains objets nécessitant des inscriptions de sécurité soient composés de matériaux plastiques puisqu'il a été démontré que les moyens techniques existant permettant de récupérer l'information oblitérée sont peu fiables et reproductibles [2, 14]. Il y a donc un besoin urgent pour le développement et la mise au point d'une nouvelle méthode permettant la reconstruction de manière efficace et contrôlée d'éléments de sécurité produit par marquage direct et ayant été oblitérés sur les polymères. Une telle méthode trouverait des applications concrètes notamment dans le domaine des sciences judiciaires, mais aussi certainement dans le domaine industriel pour ne nommer que ceux-ci.

1.3 Description du projet de recherche

Le principal défi de ce projet de recherche sera donc de mettre au point une méthode valide permettant la reconstruction efficace et contrôlée d'information oblitérée sur un support polymère. Pour ce faire, l'approche considérée consiste à identifier un moyen qui permet d'observer les déformations résultantes dans les plastiques suite à un processus de marquage d'éléments de sécurité. Dans le but de restreindre les variables lors de cette étude scientifique, ce projet s'est limité uniquement à l'étude de numéros de série produits par estampillage sur un support plastique, bien qu'il existe différentes autres techniques de marquage. L'approche envisagée consiste à utiliser les méthodes de spectroscopie vibrationnelle dans le but de représenter la distribution des déformations dans le matériau et ainsi procéder à la reconstruction de l'information oblitérée par imagerie spectrale. Ces méthodes d'analyses sont sensibles aux énergies des modes vibrationnels des liaisons chimiques [24]. Le fait d'induire une marque de sécurité dans un objet affectera nécessairement certaines liaisons chimiques [25]. Les contraintes mécaniques résiduelles devraient donc être discernables puisqu'elles auront pour effet de causer un décalage au niveau des bandes spectrales assignées aux liaisons affectées [26]. Aussi, l'analyse des variations de la largeur à mi-hauteur de certaines bandes spectrales permettrait l'obtention de renseignement au niveau de l'organisation structurelle de l'échantillon [24, 27]. Puisque le processus de marquage induit des déformations plastiques, des variations structurelles locales associées à l'information marquée devraient être perceptibles par ces analyses et pourraient également permettre la reconstruction d'éléments oblitérés.

1.4 Objectifs

Le premier objectif de ce projet sera donc de démontrer que la méthode scientifique choisie, soit l'analyse par spectroscopie vibrationnelle, permet la détection et l'observation de contraintes mécaniques résiduelles et de déformations structurelles locales dans les polymères par l'analyse des deux paramètres ciblés, le décalage et la largeur à mi-hauteur des bandes spectrales.

Le second objectif de ce projet sera donc d'utiliser ces éléments, si le principe scientifique est démontré et validé, dans le but de reconstruire par imagerie spectrale un élément oblitéré dans différents échantillons de polymères contrôlés et représentatifs des domaines d'applications visés. Cet objectif vise aussi à tenter de comprendre les limites concernant l'application de la méthode en fournissant des éléments informatifs.

En dernier lieu, cette étude devra aussi mettre en lumière les différentes limitations relatives à la technique ainsi que les moyens permettant son optimisation future.

1.5 État de l'art

Application sur les polymères

Au moment de la rédaction de ce mémoire, il n'existe toujours pas de méthode scientifique prouvée efficace et reproductible permettant la reconstruction de numéros de série oblitérés sur des matériaux polymères [2, 14]. Bien que différentes études aient été effectuées concernant le potentiel des autres techniques mentionnées précédemment, aucun consensus n'a été établi concernant l'application pratique au niveau forensique [14, 22]. De plus, aucune méthode s'est avérée totalement non-destructive [2].

Toutefois, la compagnie *Sirchie* commercialise un produit appelé *Rest-O-Plass*TM qui permettrait la révélation de numéro de série effacés sur différents polymères [14]. Le composé combine une reconstruction par action d'un solvant chimique ainsi que par traitement thermique [14]. Cependant, le produit n'est généralement pas utilisé par les experts judiciaires puisque la qualité des résultats n'est pas satisfaisante et parce qu'il est impossible de contrôler les différents paramètres expérimentaux

qui affectent le processus [22].

Spectroscopie vibrationnelle

La spectroscopie Raman est une méthode analytique connue depuis 1930. Le fait qu'une contrainte mécanique induise un décalage d'une bande spectrale est également un phénomène connu et relativement bien documenté pour ce qui est de certains matériaux comme les cristaux de silicium ou certain autres semi-conducteurs [26]. Le principe voulant que la largeur à mi-hauteur d'une bande spectrale soit un indicateur de l'état structurel d'un matériau est également bien documenté [25]. Cependant, même si les concepts relatifs aux effets de contraintes mécaniques résiduelles dans certains matériaux sont connus, l'application sur des polymères dans le but d'effectuer la reconstruction d'information oblitérée est une approche novatrice jusqu'ici peu étudiée. Aucune publication scientifique à ce jour, autre que ce qui est issu des travaux de recherche relatifs à ce mémoire, n'a été publiée concernant l'utilisation de l'imagerie spectrale par spectroscopie Raman pour observer les contraintes mécaniques dans les matériaux plastiques. En ce qui concerne la spectroscopie Infrarouge, cette méthode est parfois employée pour mesurer les contraintes ainsi que les déformations dans les plastiques lors des tests effectués durant la production de certains objets [28, 29]. Cependant, aucun élément n'indique que cette technique ait été utilisée pour effectuer de l'imagerie et encore moins pour reconstruire de l'information oblitérée [2, 4, 30].

1.6 Plan du document

Ce mémoire est composé de 6 chapitres.

Le *CHAPITRE 2* décrit le matériel et les méthodes scientifiques utilisés. La première section de ce chapitre présente les différents échantillons et la seconde les méthodes analytiques. Cette dernière est divisée en sous-sections débutant par un résumé de la théorie suivi de la description des instruments. La dernière section traite du processus de traitement des données.

Le **CHAPITRE** 3 présente les différentes expériences et analyses effectuées en utilisant la spectroscopie Raman. Les résultats obtenus, autant pour l'étude de faisabilité que pour les mesures préliminaires ou les mesures visant la reconstruction de l'information oblitérée y sont présentés. Les résultats sont accompagnés d'une discussion ainsi que d'une interprétation. La dernière section de ce chapitre est une discussion générale et comparative des résultats obtenus pour les différents échantillons étudiés. Le *CHAPITRE* 4 traite des considérations relatives à la mise en application de la méthode de reconstruction de numéros de série oblitérés développée au chapitre 3. Le chapitre comprend aussi des remarques concernant les limitations expérimentales ainsi que la possibilité de combinaison avec d'autres outils informatiques tels que les systèmes optiques de reconnaissance de caractères.

Le *CHAPITRE 5* présente les résultats préliminaires obtenus en utilisant d'autres méthodes expérimentales telles que la spectroscopie Infrarouge ou la photoélasticimétrie. Les résultats présentés sont accompagnés d'une discussion.

Le *CHAPITRE 6* est une conclusion à ce travail et débute par un sommaire des principaux résultats. Le chapitre résume aussi les principales conclusions tirées de l'interprétation des données et se termine en abordant les perspectives futures envisagées.

CHAPITRE 2 :

MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Description des échantillons

Cette section présente les différents échantillons utilisés lors des expériences. Il sera possible d'y retrouver des informations telles que la composition chimique, la couleur et la taille des échantillons ainsi que des précisions sur les déformations induites dans ceux-ci.

2.1.1 Polymères provenant d'armes à feu

En collaboration avec le laboratoire des sciences judiciaires et de médecine légale situé à Montréal (LSJML), il a été possible d'obtenir des échantillons de polymères provenant de 12 modèles différents d'armes à feu. Les échantillons ont tous été prélevés sur la base de la crosse des armes par Manuel Tousignant, un spécialiste en balistique. Les armes choisies font partie intégrante de la collection d'armes à feu du département de balistique du LSJML. Accompagnant les échantillons, un tableau mentionnait le nom du fabricant ainsi que le modèle d'arme à feu d'où provenait chaque morceau. Ces échantillons devaient servir à déterminer les principaux polymères composants les modèles d'armes à feu disponibles commercialement dans le but de cibler des polymères d'intérêt pour ce projet.

2.1.2 Échantillons de polymères

Dans le but de permettre d'étudier certains polymères particuliers utilisés dans l'industrie et qui sont pertinents pour le projet, certains échantillons ont été fabriqués à l'atelier de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Pour chaque échantillon, quatre caractères ont été poinçonnés manuellement en respectant la procédure d'estampillage à froid [1]. Le caractère choisi est la lettre "H". Ensuite, suivant une mesure de la profondeur de chaque lettre, la partie droite de trois caractères a été oblitérée en utilisant un outil mécanique, en l'occurrence une fraiseuse millimétrique de marque Varnamo. La profondeur d'oblitération est restée constante pour chaque caractère mais varie pour chacune des lettres et a été mesurée sur place. Une fois ce processus terminé, la partie droite du caractère n'était plus discernable. La partie gauche de chaque caractère, laissée intacte, sert de zone de contrôle aux fins de comparaison.

Polycarbonate



Figure 2.1: Photographie de l'échantillon de polycarbonate

L'échantillon, présenté à la figure 2.1 est un morceau de polycarbonate transparent et incolore de 5 cm de longueur par 1,8 cm de largeur et 0,55 cm d'épaisseur. Quatre lettres "H", de 0,5 cm par 0,5 cm, sont présentes sur l'échantillon. La profondeur moyenne de ces marques est de 120 μm . Le caractère le plus à gauche de l'échantillon a été laissé intact suite au marquage et la partie droite des autres caractères a été oblitérée en observant un gradient de profondeur. Le caractère le plus éloigné de celui toujours intact est donc celui qui est le plus oblitéré. Le polycarbonate est un thermoplastique amorphe [11]. Ce polymère a été choisi parce qu'il est souvent utilisé par de nombreuses industries en raison de ses propriétés mécaniques et car ses propriétés optiques sont facilement modifiables [11]. Ainsi, il est utilisé dans la production d'écrans résistants aux tirs d'armes à feu et est aussi utilisé pour la production de phares de véhicules automobiles [1]. Ce polymère est donc pertinent pour cette étude.

Polyéthylène

L'échantillon, présenté à la figure 2.2 est un morceau de polyéthylène haute densité de 5 cm de longueur par 1,8 cm de largeur et 0,55 cm d'épaisseur. Le plastique est opaque et de couleur blanche. Cet échantillon présente aussi, tout comme l'échantillon de polycarbonate, quatre lettres "H" de 0,5 cm par 0,5 cm, dont trois ont été partiellement oblitérées. La profondeur moyenne des lettres observées sur l'échantillon est de 250 μm . Le polyéthylène, également un thermoplastique, est un matériau très utilisé dans différents domaines industriels; c'est donc pourquoi il a été choisi pour cette étude [11]. Puisque cet échantillon possède des propriétés mécaniques différentes de celles du


Figure 2.2: Photographie de l'échantilon de polyéthylène

polycarbonate, la réaction aux déformations de ces deux matériaux pourra être comparée [11].

Nylon 66



Figure 2.3: Photographie de l'échantillon de nylon

L'échantillon, présenté à la figure 2.3 est un morceau de Nylon 66 opaque et de couleur blanche. L'échantillon, comparativement à ceux faits de polycarbonate et de polyéthylène, est circulaire et possède un diamètre de 4,3 cm et une épaisseur de 0,55 cm. Le polymère présente aussi quatre lettres "H" de 0,5 cm par 0,5 cm, dont trois ont été partiellement effacées. La profondeur moyenne des caractères marqués sur le plastique est de 120 μm . Ce polymère a été choisi suite à l'analyse des

échantillons provenant d'armes à feu. Il est donc fortement pertinent pour ce projet de recherche puisqu'il a été observé que la majorité des armes à feu conçues à partir de polymères sont composées principalement de nylon. De plus, le nylon, ainsi que tous les polyamides, sont des plastiques très fortement présents sur le marché puisqu'ils sont abordables et facile à produire [11]. De nombreux objets du quotidien sont donc fortement sinon entièrement composés de nylon ou d'une variante de ce polyamide [11].

Nylatron G5



Figure 2.4: Photographie de l'échantillon de nylatron

L'échantillon, présenté à la figure 2.4 est un morceau circulaire de Nylatron G5 opaque et de couleur noire ayant un rayon de 4,3 cm et une épaisseur de 0,60 cm. Le morceau de polymère présente quatre lettres "H" de 0,5 cm par 0,5 cm ayant une profondeur moyenne de 100 μm et dont trois ont été partiellement oblitérées. Ce polymère est une variante du Nylon traditionnel le rendant beaucoup plus résistant et endurant. Le plastique est principalement composé de fibres de nylon maintenues ensemble par une matrice composée de bisulfure de molybdène. Ce polymère est donc un plastique d'intérêt particulier et très pertinent pour ce projet de recherche puisque la majorité des objets polymères, spécialement les armes à feu, seront noirs et possiblement très résistants.

2.1.3 Échantillons complémentaires

Carte plastique d'acrylonitrile butadiène styrène



Figure 2.5: Photographie de l'échantillon d'acrylonitrile butadiène styrène

L'échantillon, présenté à la figure 2.5, est un morceau rectangulaire d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) de 8,5 cm de longueur par 5,5 cm de largeur et 0,15 cm d'épaisseur. Le plastique est blanc et opaque. L'échantillon avait comme fonction de servir comme carte magnétique permettant l'accès à un bâtiment. Ce polymère est souvent utilisé par l'industrie pour la production de différents objets, notamment des cartes d'accès magnétiques, et c'est donc pourquoi il a été choisi pour ce projet de recherche [11]. De plus, ce plastique possède un spectre Raman relativement simple pour lequel il est facile de trouver des références dans la littérature.

Attache de plastique noire

L'échantillon, illustré à la figure 2.6, est une attache en plastique noire faite de nylon ayant 20 cm de longueur pour 0,6 cm de largeur et 0,2 cm d'épaisseur. Ce polymère a été choisi car il est très peu dispendieux et parce qu'il est très facile de s'en procurer. Bien que ces types d'attaches en plastique sont disponibles sous plusieurs couleurs, les plastiques noirs ont été privilégiés pour ce travail [11].



Figure 2.6: Photographie de l'attache de plastique noire

2.2 Systèmes et instruments expérimentaux

Cette section vise à décrire les différents appareils et instruments utilisés lors des expériences. Cette section n'explicitera pas les détails concernant le fonctionnement des appareils mais se concentrera sur les spécifications particulières des divers appareils. Puisque la spectroscopie Raman était la méthode principale d'analyse pour les expériences relatives à ce projet de recherche, une attention supplémentaire sera portée à cette technique.

2.2.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode analytique généralement non-destructive qui permet d'obtenir des informations caractéristiques d'un matériau dont notamment sa composition chimique. Cette technique exploite le fait que la lumière subit une variation en fréquence suite à son interaction avec un matériau. L'imagerie spectrale est obtenue en balayant l'échantillon et en composant une image pixel par pixel.

2.2.1.1 Théorie

La première mention de l'effet Raman provient d'un ouvrage publié en 1928 par Chandrashekara Venkata Râman suite à ses investigations sur la diffraction moléculaire de la lumière [27]. Il a reçu le prix Nobel en 1930 pour ses recherches sur la lumière et le phénomène optique qui porte son nom [25, 27].

La spectroscopie Raman est donc basée sur le principe de diffusion inélastique de la lumière suite à son interaction avec la matière, concept illustré à la figure 2.7 [31].

Figure 2.7: Principe de la diffusion Raman obtenue suite à l'interaction laser-matière



La figure illustre le résultat possible de l'interaction de photons provenant d'une source laser avec les modes de vibration moléculaires d'un composé. Suite à cet interaction, il est possible que les photons soient diffusés inélastiquement, un phénomène caractéristique de l'effet Raman et qui implique une variation dans leur niveau énergétique. (Source :http ://wwz.ifremer.fr/rd_technologiques/Moyens/Laboratoires/Spectroscopies-Techniques-de-mesures-in-situ/Spectroscopie-Raman)

L'interaction d'un photon avec la matière peut produire différents résultats qui sont principalement présentés à la figure 2.8. Lorsque celui-ci est diffusé sans avoir subi aucune variation de son niveau énergétique, on parlera de diffusion élastique [25]. Ce phénomène optique est mieux connu sous le nom de diffusion Rayleigh [32]. Cependant, lorsque le photon subit une modification de son niveau énergétique suite à son interaction avec la matière pour les cas où la diffusion est causée par des phonons optiques, on parlera généralement d'effet Raman [25]. L'effet Raman, un phénomène de diffusion inélastique de la lumière, implique des variations énergétiques causées par un échange d'énergie entre les photons incidents et certains phonons optiques [25]. Cet échange d'énergie se produit principalement par excitation des modes vibrationnels ou par la création ou l'annihilation de phonons optiques par la matière suite à l'interaction avec un faisceau de lumière [25, 33]. Ce phénomène, qui se produit environ un million de fois moins que le phénomène Rayleigh, aura donc pour effet d'induire un décalage perceptible en fréquence des photons diffusés [25, 34]. Le phénomène Raman peut être subdivisé en deux sous-phénomènes qui peuvent être observés en fonction de la variation d'énergie mesurée [33]. Ainsi, lorsqu'il y a création d'un phonon optique, et donc que les photons diffusés ont une énergie inférieure à celle des photons incidents, on parlera de décalage Stokes [25, 32]. Au contraire, lorsqu'il y a annihilation d'un phonon optique, les photons diffusés auront une énergie supérieure à celle des photons incidents, et on parlera de décalage Anti-Stokes [32].





figure montre \mathbf{le} diagramme de Joblonski La \mathbf{et} présente les transitions rarelatives à la diffusion diatives Rayleigh ainsi que pour la diffusion Raman. (Source :http://www.sciencefrance.com/pictures/techniques/raman/principe%20raman.jpg)

Le décalage Raman, calculé en fonction de la longueur d'onde d'excitation et qui peut s'exprimer par l'expression suivante :

$$\Delta\omega = \left(\frac{10^7}{\lambda_0} - \frac{10^7}{\lambda}\right) \tag{2.1}$$

où λ_0 est la longueur d'onde incidente en nanomètres et λ est la longueur d'onde diffusée en nanomètres, est généralement ce qui est rapporté sur le spectre Raman provenant d'un matériau. [32]. Celui-ci dépendra donc de la composition chimique de l'échantillon puisqu'il constituera toujours une signature caractéristique [25].

Cependant, ce ne seront pas toutes les liaisons chimiques qui produiront une bande Raman [24]. De manière générale, pour qu'un mode de vibration soit actif en spectroscopie Raman, il doit répondre aux règles de sélections qui stipulent qu'un changement de la polarisabilité de la molécule doit être présent [25, 27]. Lorsqu'il y a échange d'énergie lors d'une interaction entre un faisceau de lumière monochromatique et un mode vibrationnel, un moment dipolaire est induit [24]. Le phénomène complet peut être décrit par :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \left[\cos\left(2\pi\left(\nu_0 + \nu_p\right)t\right) + \cos\left(2\pi\left(\nu_0 - \nu_p\right)t\right)\right]$$
(2.2)

où :

P :Moment dipolaire α :Polarisabilité E_0 :Amplitude de vibration du champ ν_0 :Fréquence de l'onde incidente ν_p :fréquence de l'onde transmiseq :Déplacements nucléairest :Temps

Le premier terme de l'équation 2.2 décrit la diffusion élastique, le second terme le décalage Stokes et le troisième terme le décalage Anti-Stokes [24]. Aussi, l'utilisation de la distribution de Boltzmann permet d'obtenir le ratio entre les bandes Stokes et Anti-Stokes [24]. Puisque l'intensité de la bande est directement reliée au niveau de population de chaque mode et puisque les états de basse énergie sont les plus peuplés, le phénomène Stokes sera dominant sur le phénomène Anti-Stokes [24, 25].

L'analyse d'un spectre Raman permet l'obtention de beaucoup d'information sur l'échantillon étudié. La figure 2.9 résume les principales informations pouvant être obtenues de l'analyse d'un spectre Raman. Comme la majorité des techniques d'analyses spectroscopiques, la spectroscopie Raman permet d'obtenir une signature caractéristique de la composition d'un échantillon par analyse et interprétation des bandes Raman observées [33]. Puisque chaque bande spectrale peut être associée à un mode de vibration particulier, il est possible de déterminer précisément la composition chimique d'un matériau par la présence de bandes caractéristique [25]. Ainsi, chaque matériau possèdera donc une signature spectrale particulière et unique [24].



Figure 2.9: Résumé de l'information pouvant être obtenue provenant de l'analyse d'un spectre Raman

L'étude du spectre Raman permet aussi d'obtenir des informations concernant le degré de cristallisation et sur l'orientation des constituants par observation de l'effet de la polarisation sur l'intensité des pics spectraux [26]. Puisque le phénomène Raman est obtenu suite à l'interaction de la lumière avec un mode de vibration particulier, l'orientation ainsi que la polarisation de la lumière incidente aura généralement un effet sur l'intensité de la bande Raman résultante si aucun axe de symétrie n'est présent [32]. Il sera donc possible de corréler l'orientation cristalline et les axes de symétrie du matériau simplement en faisant varier la polarisation de la lumière incidente [25].

L'intensité des bandes spectrales peut également servir à déterminer la quantité ou la concentration d'un composé particulier [27]. Dans le cas d'un matériau composé d'un mélange de plusieurs éléments différents, le ratio des intensités des bandes Raman peut permettre de déterminer précisément la quantité de tous les composés du mélange [25, 35].

L'analyse de la largeur à mi-hauteur d'une bande Raman permet l'obtention d'information concernant l'organisation structurale ainsi que l'état cristallin du matériau [25]. Un matériau fortement cristallin présentera donc une structure très organisée [24]. La largeur à mi-hauteur sera donc inversement proportionnelle au temps de vie des phonons optiques impliqués [36]. Ainsi, un matériau présentant une forte organisation structurale indiquant un degré élevé de cristallisation produira des bandes spectrales très fines puisque le temps de vie des phonons impliqués, en raison de la stabilité structurale, sera élevé [36]. Plus un matériau sera amorphe et plus il sera possible d'observer un élargissement significatif des bandes spectrales [36]. Donc, l'analyse de la largeur à mi-hauteur permet de corréler le paramètre avec l'état cristallin et donc l'arrangement structurel du matériau [25].



Figure 2.10: Potentiel de Lennard-Jones

(Source: https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcR-Zt6YQ2Az0T1X17M2Zfh1v-ATwmfbbCux1VQm-2F19VbQF1q)

Aussi, puisque chaque bande spectrale provient du décalage en fréquence causé par un mode de vibration moléculaire, un changement au niveau de la longueur de la liaison en réponse à une contrainte mécanique se traduira par un décalage perceptible de la bande Raman affectée [25]. Une liaison chimique ayant subi un étirement ou une compression causera un décalage en fréquence suite à l'interaction avec la lumière différent de ce qui est observée pour une liaison dans des conditions normales [26]. La figure 2.10 montre le potentiel de Lennard-Jones pour une liaison chimique standard, en bleu, et contrainte en rouge. La position la plus stable, c'est à dire à dire à l'équilibre est définie par ce potentiel et se trouve au point ou l'énergie est la plus faible [24]. Comme il est possible de le constater, le fait de modifier la courbe de potentiel déplace la point d'équilibre [24]. La distance entre les atomes peut donc être reliée à l'énergie de liaison [24]. Ainsi, il sera donc possible d'utiliser la position d'une bande spectrale pour obtenir des informations concernant les contraintes résiduelles dans un matériau [36]. Une bande Raman qui se décale vers les plus faibles nombres d'ondes indiquera une contrainte de type tensile, impliquant que le matériau a été étiré [26]. Au contrainte, une bande Raman qui se décale vers les plus grands nombres d'ondes indiquera une contrainte de type compressive, impliquant que le matériau aura subi une compression [26].

La spectroscopie Raman permet donc une caractérisation tant au niveau de la composition chimique d'un matériau mais aussi au niveau de son état structurel à partir d'une seul et même mesure [25, 27].

2.2.1.2 Instrument utilisé

Microscope Raman confocal (INRS-EMT)



Figure 2.11: Schématisation de l'instrumentation utilisée

http://www.nature.com/nprot/journal/v11/n4/images/nprot.2016.036-F3.jpg

L'appareil utilisé pour les expériences en spectroscopie Raman est un microscope confocal Olympus BX-41 modifié couplé à un spectromètre iHR 320 de marque HORIBA Scientific équipé d'un objectif ayant un facteurs de grossissement de 10X et une ouverture numérie que 0,25. L'instrument est aussi muni d'un support à échantillon entièrement motorisé de marque Märzhäuser ainsi que d'un système

automatisé permettant l'ajustement du point focal. Le logiciel associé à l'appareil est la version 6.3.39 du logiciel *LabSpec*.

Le laser utilisé avec le système, de type solide pompé à diode (DPSS), est de marque *Cobolt* et de modèle $Blues^{TM}$ et de la série 04-01. La longueur d'onde est de 473,10 nm avec une puissance maximale de 35 mW ainsi qu'un ratio de polarisation (linéaire : verticale) de plus de 100 :1. Des filtres ND permettent de réguler l'intensité lumineuse qui atteint l'échantillon. En fonction de l'objectif utilisé, l'intensité lumineuse qui atteint l'échantillon varie de 0,02 à 16,3 mW.

Le spectromètre possède une longueur focale de 32 cm ainsi que 3 réseaux de 1200, 1800 ou 2400 l/mm. Le signal capté par le microscope est transmis au spectromètre via une fibre optique. La résolution spectrale maximale possible est de l'ordre de 0,49 cm⁻¹. L'ouverture numérique (NA) du spectròmètre est de f/4.1 et la dispersion spectrale est de 2,31 nm/mm. La résolution spatiale maximale est de plus ou moins 300 μ m

Le détecteur installé sur le système, de type "Back-illuminated" et "Deep depletion", est une caméra CCD de marque *HORIBA Scientific* et de modèle $Synapse^{(\mathbb{R})}$. Ce détecteur est refroidi thermoélectriquement à une température opérationnelle de $-70^{\circ}C$ par un dispositif comprenant un élément utilisant l'effet Pelletier. La caméra possède 1024 pixels par 256 pixels et est de grade scientifique 1. Les pixels sont carrés et ont des dimensions de 26 x 26 μm . La totalité de la surface du détecteur peut être utilisée pour capter les signaux lumineux, ce qui représente une surface de 26,6 mm par 6,7 mm. L'intensité du bruit de fond généré par le détecteur est de l'ordre de 0,0004 $e^-/pixels/secondes$ et la gamme dynamique maximale est de 16 bits.

2.2.1.3 Méthode et conditions expérimentales

Protocole expérimental

La première étape consiste à déterminer les paramètres d'acquisition pour les mesures. L'échantillon est d'abord placé sur le porte-échantillon du microscope. La focalisation peut alors être effectué à l'aide de la caméra intégrée à l'appareil. Il devient alors possible d'observer l'échantillon ainsi que la zone d'intérêt.

Ensuite, le niveau critique ou maximal d'intensité laser atteignant l'échantillon pouvant être utilisé doit être déterminé. Pour ce faire, il suffit d'augmenter graduellement l'intensité laser atteignant l'échantillon tout en observant la surface avec la caméra du microscope. L'effet d'une intensité laser trop élevée sur l'échantillon devient rapidement perceptible puisque cela provoque un trou dans la surface. Il est toutefois conseillé d'effectuer cette manipulation dans une zone sans intérêt. De plus, le trou formé par ablation laser est généralement de la taille de quelques nanomètres. Une fois les paramètres relatifs au laser déterminés, il est possible d'effectuer l'acquisition d'un spectre Raman. Les paramètres d'acquisition peuvent ainsi être optimisés pour assurer que le rapport signal/bruit soit suffisamment élevé pour permettre l'analyse et le traitement des données.

L'étape suivante consiste à choisir le réseau à utiliser. Un réseau ayant une forte dispersion permet une meilleure résolution au détriment de la fenêtre spectrale pouvant être observée. Un réseau ayant une plus faible dispersion permet donc d'observer une gamme spectrale beaucoup plus grande au détriment de la résolution. Pour les besoins de ce projet, un premier spectre est acquis en utilisant un réseau à faible dispersion dans le but de déterminer la zone spectrale d'intérêt. Ensuite, le réseau offrant la meilleure résolution, soit celui avec la plus forte dispersion, est utilisé pour les mesures.

La dernière étape consiste à définir la zone d'intérêt sur l'échantillon ainsi que le type de mesure à prendre. L'appareil utilisé permet la cartographie d'une région d'environ 7 cm de longueur par 5 cm de largeur. Le module d'auto-focalisation intégré à l'instrument permet la mesure d'échantillons très rugueux en assurant que le point focal demeure constant tout au long de l'expérience.

Aussi, le spectre Raman d'un échantillon référence de silicium cristallin est acquis avant et après les mesures dans le but de valider la calibration de l'instrument. Les valeurs obtenues par le spectre de référence servent à appliquer certaines corrections aux données si la calibration de l'instrument n'est pas optimale. Puisque la position des bandes spectrales de cet échantillon est précisément spécifiée dans la littérature, il est possible de vérifier la calibration de l'échelle par l'analyse de la position du pic Rayleigh provenant du laser et des bandes Raman provenant de l'échantillon de référence.

Une fois les mesures terminées, les données obtenues sont finalement enregistrées sous format Labs-pecb ainsi que sous format texte.

Conditions expérimentales et sources d'erreurs

Les mesures ont été réalisées en utilisant l'objectif 10X possédant une ouverture numérique de 0,25. Une puissance laser d'au maximum 8,36 mW a été utilisée, ce qui implique généralement l'utilisation d'un filtre ND permettant d'utiliser au maximum 50 % de l'intensité laser maximale. Le réseau utilisé pour l'obtention des données était celui comportant 2400 l/mm. L'équipement était également installé dans une pièce climatisée.

En ce qui concerne les sources d'erreurs possibles, trois éléments majeurs sont à discuter. Le premier concerne la stabilité du laser en fonction de la température ambiante et dans le temps. Puisque les mesures dépendent directement de la longueur d'onde du laser, une variation de celle-ci au cours des mesures induira nécessairement certaines erreurs [25]. Selon les spécifications du fabriquant, le laser utilisé subira une variation de sa longueur d'onde inférieure à 0,001 nm/K. En transformant cette valeur en cm⁻¹ et en considérant un taux d'erreur calculé de 44,70 cm^{-1}/nm , on obtient un décalage de la longueur d'onde du laser de 0,045 cm^{-1}/K . C'est donc dire qu'une variation de l'ordre de 2 degrés Celsius introduit une incertitude de plus ou moins $0,1 \text{ cm}^{-1}$ au niveau des bandes spectrales. Puisque le laboratoire est muni d'un système de climatisation, la température de la pièce peut être considérée comme étant stable.





Le second paramètre à considérer concerne les déformations des éléments optiques, notamment ceux du spectromètre, en fonction de la température [37]. Une augmentation de la température occasionnera une dilatation thermique des éléments optiques [24]. Cette dilatation est susceptible d'engendrer des erreurs lors des mesures [38]. La figure 2.12 présente les variations observées au niveau de la position de la bande Rayleigh et de la bande Raman de premier ordre d'un échantillon de silicium cristallin en fonction de la température. Cette étude a été réalisée sur une durée d'environ 15 heures. Il a été observé que la température de la pièce, qui n'était pas munie d'un système de climatisation lors de cette étude, a variée de 1,4 degré Celsius. Par l'analyse des données recueillies, il a été possible de déterminer que le décalage induit par une dilatation thermique des composantes optiques était de l'ordre de 1,42 cm^{-1}/K . C'est donc dire que toute les valeurs se décalent d'une même valeur. Cependant, l'échelle ne semble pas avoir été affectée de manière considérable. Cette source d'erreur sera prise en considération et les moyens permettant de minimiser cet effet sont décrits à la sous-section 2.3.1.

Le dernier paramètre important à considérer concerne les variations spatiales de l'échantillon induites notamment par échauffement thermique [37]. Un échantillon qui subit une dilatation thermique par illumination laser par exemple risque d'affecter la précision sur la zone analysée [25]. Si par exemple un échantillon subi une dilatation thermique, il est possible que les valeurs dans cette zone soient erronés.

2.2.2 Spectroscopie Infrarouge

Tout comme la spectroscopie Raman, la spectroscopie Infrarouge est une méthode analytique basée sur l'interaction de la lumière avec les modes de vibration des liaisons chimiques d'un matériau. Bien que cette technique soit complémentaire à la spectroscopie Raman, la spectroscopie Infrarouge est souvent mieux connue sous l'appellation de spectroscopie d'absorption et est généralement utilisée pour obtenir des informations sur la composition chimique d'un échantillon dans le but d'en effectuer la caractérisation.

2.2.2.1 Théorie

La spectroscopie infrarouge est une technique de spectroscopie vibrationnelle principalement basée sur les phénomènes d'absorption du rayonnement infrarouge par la matière [24, 32]. La gamme spectrale d'intérêt, divisée en trois catégories, comprend l'infrarouge proche, moyen et lointain et couvre les longueurs d'ondes supérieures au domaine visible et inférieures au domaine micro-ondes du spectre électromagnétique [39].

Figure 2.13: Schématisation de l'instrumentation permettant l'analyse par spectroscopie infrarouge



La figure présente une diagramme sommaire des principales composantes permettant l'obtention d'un spectre infrarouge d'un échantillon. Le faisceau infrarouge est séparé et le spectre résultat est constitué de l'analyse par interférométrie des composantes par transformée de Fourrier. De cette manière, il est possible d'identifier précisément les longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon. (Source :http ://e.maxicours.com/img/4/1/2/3/412366.jpg)

Le spectre infrarouge d'un échantillon est obtenu suite à son interaction avec un rayonnement lumineux [35]. Les résultats présentés sont généralement sous forme de pourcentage d'absorbance ou de transmittance [37]. Pour obtenir l'information spectrale, les instruments vont généralement séparer le faisceau initial. Un seul des faisceaux résultats effectuera une interaction avec l'échantillon [35]. En recombinant les signaux, il est alors possible de déterminer la ou les longueurs d'ondes ayant été absorbée(s) par l'échantillon [32]. La figure 2.13 illustre ce procédé. Cependant, la majorité des instruments seront munis d'un interféromètre. Ainsi, l'interférogramme perçu par l'appareil sera traité par une transformée de Fourrier dans le but d'obtenir le spectre infrarouge [35]. Pour qu'un mode de vibration moléculaire soit actif en spectroscopie infrarouge, un changement dans le moment dipolaire doit être observable [24, 32]. Ainsi donc, un mode de vibration absorbera l'énergie électromagnétique correspondant à l'énergie de sa fréquence de vibration naturelle [39]. Cette méthode est donc complémentaire à la spectroscopie Raman [32].

La majorité des groupements fonctionnels organiques possédant des bandes d'absorption situées dans l'infrarouge, cette méthode sera fortement employée dans le domaine de la biologie ainsi que pour la caractérisation de molécules organiques par des chimistes [35]. La spectroscopie infrarouge fait partie des techniques analytiques permettant l'identification de composés [39]. Puisque les bandes spectrales sont des indicateurs particuliers, il est possible de déterminer la composition chimique et d'identifier les groupements fonctionnels lors de l'interprétation des résultats [24, 39]. La littérature regroupe notamment de nombreuses tables permettant l'assignation d'une bande spectrale à une liaison chimique [24, 35, 37]. Aussi, chaque composé ou molécule possède une signature spectrale caractéristique [24]. La comparaison des résultats avec une librairie spectrales rend possible la validation de la composition chimique des échantillons [37]. Tout comme pour la spectroscopie Raman, un décalage de certaines bandes d'absorption peut être observé lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée sur l'échantillon [35].

L'absorbance, décrite par la loi de Beer-Lambert [24], est définie par :

$$A = Log_{10}\frac{I_0}{I} \tag{2.3}$$

et la transmitance par :

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{2.4}$$

ou A représente l'absorbance, T la transmitance, I le rayonnement transmis et I_0 le rayonnement incident [24]. Les spectres infrarouges sont généralement présentés sous la forme montrant un pourcentage de transmission qu'en fonction de l'absorbance [24, 39].

2.2.2.2 Instruments utilisés

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) à l'UQTR

L'appareil utilisé est un instrument de marque *Thermo Scientific* et de modèle *Nicolet is10*. L'appareil n'est pas équipé d'un système permettant l'imagerie puisqu'il sert principalement à la caractérisation ponctuelle d'échantillons. La résolution spectrale maximale atteinte est de $0.5 \ cm^{-1}$. Le faisceau laser utilisé est produit par un tube hélium-néon d'une fréquence de 633 nm. Le détecteur utilisé par le spectromètre est de type *DTGS-KBr*. Le mode utilisé pour les mesures était l'ATR (attenuated total reflection). L'appareil est aussi équipé d'un diviseur de faisceau de type KBr/Ge optimisé pour les ondes infrarouges moyennes. L'instrument est optimisé pour les longueurs d'ondes variant de 375 à 7800 cm⁻¹. Le logiciel *OMNIC Specta* permettait d'opérer l'appareil et effectuait automatiquement la correction atmosphérique sur les spectres acquis.

Microscope Infrarouge (FTIR) à l'UQTR

L'appareil utilisé est de marque Thermo Scientific et de modèle Nicolet iN10 MX. L'instrument est entièrement automatisé et les manipulations se font via l'interface d'un ordinateur ainsi que du logiciel OMNICA Picta. La résolution spectrale maximale de l'appareil est de 2 cm^{-1} . L'instrument est équipé d'un laser hélium-néon et d'une source infrarouge Ever-Glo. L'instrument utilise aussi un diviseur de faisceau de type KBr/Ge. Plusieurs détecteurs sont disponibles sur cet appareil. Le détecteur principalement utilisé était de type DTGS calibré pour œuvrer dans la zone spectrale comprise entre 450 et 7600 cm^{-1} . Un seul objectif était disponible sur le système, soit un objectif de 15x avec une ouverture numérique de 0,7.

2.2.2.3 Méthode expérimentale

En ce qui concerne le spectromètre infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR), la méthode expérimentale consiste à placer l'échantillon sous la pointe du cristal et d'abaisser ce dernier. Les paramètres expérimentaux comme la résolution spectrale désirée et le nombre de spectres cumulé sont choisis et la mesure est lancée. Les résultats sont ensuite sauvegardés sous format *texte*. L'acquisition d'une mesure de référence ou d'arrière-plan est effectuée avant chaque prise de mesure. Pour ce faire, il suffit d'effectuer l'acquisition d'un spectre infrarouge sans avoir placé un échantillon sur l'appareil.

Pour ce qui est du microscope Infrarouge, la méthode expérimentale utilisée consiste à observer l'échantillon dans le but de déterminer la zone d'intérêt. Ensuite, une mesure spectrale est acquise en utilisant soit le mode en "transmission" ou le mode en "réflexion". Le détecteur refroidi à l'azote liquide, de loin le plus performant, est celui qui doit être utilisé. Les problèmes techniques reliés à l'instrument ainsi que le besoin de maintenance de certains éléments critiques pour l'imagerie ont fait en sorte qu'aucune mesure d'imagerie n'a pu être effectuée.

2.2.3 Photoélasticimétrie et biréfringence

2.2.3.1 Théorie

La photoélasticimétrie est une méthode optique d'analyse en champ lointain de la polarisation de la lumière à travers un milieu permettant l'observation des variations au niveau de l'indice de réfraction selon des patrons d'interférences [11]. Cette méthode analytique est basée sur le principe voulant qu'il est possible d'induire de la biréfringence, soit une propriété physique observable pour des échantillons anisotropes, conséquemment à l'application de contraintes sur un matériau [11, 40, 41]. Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle requiert que l'échantillon soit transparent. Ce désavantage présente donc un défi pour les polymères noirs.

L'indice de réfraction d'un milieu est une grandeur sans dimension qui décrit le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et dans le matériau [24]. Ce paramètre est généralement décrit sous la forme suivante :

$$n = \frac{c}{v} \tag{2.5}$$

où n est l'indice de réfraction, c la vitesse de la lumière et v la vitesse de phase de la lumière dans le milieu [11]. L'indice de réfraction est aussi associée à la permittivité du milieu et peut être décrit par un tenseur d'ordre 2 [42]. Lorsqu'un faisceau de lumière polarisée se propage à travers un milieu homogène, les composantes optiques sont parfaitement en phase et alignées si on considère le cas général d'une polarisation rectiligne [41]. Lorsque ce faisceau parfaitement aligné se propage dans un milieu anisotrope, c'est-à-dire qui possède plus d'un indice de réfraction, les composantes optiques du faisceau initial subissent des modifications [41]. Ces modifications sont perceptibles par un décalage de phase induit par un retard de certaines composantes suite au passage à travers le milieu anisotrope [43]. En polarisant à nouveau la lumière transmise à travers un échantillon anisotrope ou présentant des variations d'indice de réfraction, il est possible d'observer des franges d'interférences puisque les composantes feront des interactions constructives ou destructives [11, 24, 44]. L'intensité ainsi que les couleurs observées permettent d'exprimer quantitativement la valeur de la biréfringence de l'échantillon, qui sera déterminée par la différence entre l'indice de réfraction extraordinaire et l'indice de réfraction ordinaire pour les cas où le matériau possède seulement 2 indices de réfraction [11]. La densité des franges d'interférence observée en photoélasticimétrie permet aussi de quantifier l'ampleur des déformations présentes dans le matériau [11, 45]. Un objet qui présente beaucoup de franges d'interférences pour une très petite surface indiquera que l'arrangement structurel interne a probablement été très altéré [45]. Plus les franges d'interférences seront espacées et plus la composition structurelle sera homogène puisque la lumière traversant l'échantillon sera moins affectée [45].

2.2.3.2 Instruments utilisés

Le montage utilisé pour effectuer les mesures en biréfringence était constitué principalement d'un stéréo-microscope possédant une possibilité maximale d'agrandissement de 10X. Une source lumineuse était installée sous l'instrument. Un filtre polarisant servait de porte-échantillon et séparait la source lumineuse de l'échantillon. Ce filtre agissait en tant que polariseur. Au dessus de l'échantillon, avant l'objectif du stéréo-microscope, fut placé un second filtre polarisant qui agissait à titre d'analyseur. Ce filtre était monté sur un support rotatif gradué sur 360° .

2.2.3.3 Méthode expérimentale

La méthode utilisée consistait à illuminer l'échantillon par le dessous de manière à ce que la lumière observée passe à travers l'échantillon. La mesure qui était ensuite enregistrée était l'image observée à travers le microscope en alignant ou en faisant tourner les filtres qui jouaient le rôle de polariseur et d'analyseur. Cette image était enregistrée au moyen d'une caméra installée à la place d'un des oculaires sur le stéréo-microscope.

2.3 Traitement et analyse des données

Cette partie vise à décrire les fondements théoriques du traitement de données menant à la formulation des résultats. Aussi, les outils informatiques et la méthode de traitement des données brutes employée lors de ce projet de recherche seront également décrits.

2.3.1 Théorie

Les données spectrales brutes ne permettent qu'une interprétation partielle de l'information [25]. Bien que dans certains cas ce soit suffisant, comme dans le cas où la mesure consiste à observer la présence ou l'absence d'un pic particulier, les données doivent être transformées en résultats par différents traitements dans le but d'exploiter la totalité de l'information recueillie lors des mesures expérimentales [46]. Ceci s'applique particulièrement aux mesures du décalage de bandes spectrales. La résolution spectrale de l'appareil de spectroscopie Raman étant d'environ 1 cm⁻¹, la modélisation mathématique des bandes spectrales permet d'abaisser cette limite à $0,49 \text{ cm}^{-1}$

Traitements généraux

Des traitements généraux sont parfois nécessaires, notamment pour éliminer des artéfacts ou des contaminations comme des rayons cosmiques sur les spectres, mais aussi pour des traitements plus généraux comme la soustraction de la ligne de base par exemple [46, 47]. Ces éléments, s'ils ne sont pas pris en compte, peuvent influencer l'analyse subséquente des données lors de l'étape de modélisation mathématique[36]. Les logiciels de traitement de données permettent notamment d'effectuer ces manipulations bien que bon nombre des appareils de mesure actuels offrent des options qui permettent de réaliser ces correctifs directement lors des expériences.

Un traitement tout aussi important à effectuer consiste à considérer les possibles variations instrumentales [25]. Puisque les optiques et capteurs sont sensibles aux conditions expérimentales comme la température et le niveau d'humidité du laboratoire, la calibration de l'appareil, même si elle est bien effectuée, peut être erronée[47]. Dans le but d'appliquer un correctif précis à l'axe des abscisses des données, un spectre Raman d'un échantillon de référence dont les positions des bandes Raman sont précisément décrites dans la littérature devait être acquis en complément lors de la session expérimentale [48]. La comparaison entre la valeur théorique citée et la valeur expérimentale de chaque bande spectrales ainsi que celle provenant de la réflexion Rayleigh du laser permet d'établir le facteur de correction de l'échelle permettant d'avoir des valeurs mesurées justes pour des conditions expérimentales particulières et de pouvoir comparer plusieurs jeux de données acquis sous différentes conditions [48].

Modélisation mathématique

Dans le but d'exploiter pleinement et quantitativement tous les éléments provenant des mesures expérimentales, une étape de traitement supplémentaire, soit la modélisation par fonction mathématique des données spectrales, est nécessaire [25]. La modélisation mathématique consiste à décrire et à reproduire le plus fidèlement possible les courbes spectrales par des équations ou des fonctions mathématiques, comme démontré à la figure 2.14 [46]. Cette étape permet l'obtention quantitative de paramètres comme la position, la largeur à mi-hauteur ou l'aire sous la courbe pour chaque bande Raman analysée [36]. Ce traitement permet aussi de repousser les limitations instrumentales, notamment lorsqu'on souhaite monitorer le décalage d'une bande Raman en particulier [25]. Le fait de modéliser la courbe spectrale permet de suivre l'évolution de plusieurs points en simultané, et donc cette mesure est plus précise que la simple observation de la position maximale de la bande Raman d'intérêt [36]. Dans le cas de ce travail de recherche, les variations attendues sont à la limite de la résolution instrumentale. Cependant, le traitement rigoureux des données permet une analyse précise et quantitative. De plus, la modélisation mathématique permet de réduire et d'éliminer des variations non-désirées dans les données provenant de bruits ou d'artéfacts [47]. Toutefois, cette étape de traitement des données introduit également une certaine erreur en fonction de la précision à laquelle la modélisation est fidèle aux données spectrales. Cette incertitude est présentée sur les graphiques qui suivront par des barres d'erreurs. Ainsi, plus la modélisation sera fidèle aux données, moins l'incertitude sera importante. Au contraire, plus la modélisation sera divergente des données et plus les barres d'erreurs seront considérables.

Figure 2.14: Modélisation mathématique des données de la bande spectrale de premier ordre du silicium mono-cristallin



La figure 2.14 présente la modélisation mathématique des données d'une bande spectrale. La courbe représentée par les points est constituée de données expérimentales mesurées et correspondant à la bande Raman de premier ordre d'un échantillon de silicium cristallin. La courbe en trait continu représente la modélisation mathématique par fonction Lorentzienne de la bande spectrale.

Bien qu'il existe beaucoup d'options et de fonctions mathématiques différentes permettant de modéliser les données, il est primordial d'appliquer le traitement approprié permettant l'interprétation justifiée des résultats [25]. Les fonctions les plus communément utilisées sont la fonction Gaussienne, Lorentzienne ou une combinaison de ces dernières, soit la fonction Voigt [36].

Bien que les fonctions Gaussienne et Lorentzienne soient d'apparence similaire, les différences sont toutefois très importantes au niveau de l'analyse de certains paramètres, comme présenté à la figure 2.15. La fonction Gaussienne présentera un profil de distribution statistique standard ainsi qu'une cloche centrée [36]. En comparaison, la fonction Lorentzienne présente une distribution avec un pic très fin dans le centre et possédant des prolongations sur les côtés [36].

Figure 2.15: Comparaison entre les fonctions Gaussienne et Lorentzienne





Fonction Lorentzienne

De par leur nature, les bandes spectrales présentent un profil qui correspond beaucoup plus à une fonction de Lorentzienne que Gaussienne [24, 25]. Cette affirmation est facilement démontrable si on compare les bandes spectrales provenant des vibrations moléculaires à des oscillateurs harmoniques soumis à une force directrice sinusoïdale et oscillante, définie par l'équation suivante [47] :

$$f = -kx - f\frac{dx}{dt} + F_0 \cos wt \tag{2.6}$$

où le terme kx représente la force de rappel, F_0 l'amplitude de la force directrice et w est la fréquence d'oscillation de la force sinusoïdale directrice.

La solution de l'équation de mouvement de l'équation (2.6) donne l'équation suivante [47] :

$$x'' = \frac{F_0}{2m\omega_0} \frac{(\omega_0 - \omega)\tau^2}{1 + (w_0 - \omega)^2\tau^2}$$
(2.7)

où w_0 est la fréquence d'oscillation initiale et τ le temps de relaxation. La fréquence, dans cette dernière équation, tend vers un profil correspondant à une fonction de Lorentz. Cette équation démontre donc que la largeur à mi-hauteur de la fonction est directement reliée à l'interaction entre l'oscillateur et son environnement.

Alors, les bandes spectrales, qui proviennent de l'interaction entre les vibrations moléculaires et leur environnement tendent donc vers un profil spectral qui est intrinsèquement sous la forme d'une fonction de Lorentz [47, 36]. L'énergie du phonon optique observée peut être représentée par une fonction oscillante amortie [24]. La transformée de Fourrier de cette fonction donne une bande spectrale de forme Lorentzienne.

En général, les fonctions de Lorentz utilisées pour la modélisation mathématique des données ont habituellement la forme suivante [24] :

$$Y_{(x)} = Y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(X - X_c)^2 + w^2}$$
(2.8)

où Y_0 est la hauteur initiale ou la valeur de la ligne de base, A est l'aire sous la courbe, w est la largeur à mi-hauteur du pic et x_c est la position centrale du pic. Les paramètres sont illustrés à la figure 2.16.

Les paramètres exposés à la figure 2.16 permettent l'analyse exhaustive des données spectrales mesurées [46]. Par modélisation mathématique, la position précise du maximum du pic sera déterminée [25]. Cette valeur, notamment dans les cas où l'observation de contraintes est le sujet d'intérêt, sera primordiale [26]. Ensuite, la valeur de la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à la durée de vie des phonons optiques détecté [47, 36].

Bien que le profil d'une bande spectrale soit intrinsèquement de type fonction Lorentzienne, des déformations instrumentales peuvent entrainer une modification du profil spectral par un élargissement de type Gaussien [47]. La fonction Voigt, qui est une convolution des fonctions Gaussienne et Lo-





La figure 2.16 illustre les différents paramètres expérimentaux obtenus suite à la modélisation mathématique d'une bande spectrale par fonction Lorentzienne. La ligne de base correspond au paramètre Y_0 , l'aire sous la courbe au paramètre A, la position de la bande au paramètre X_c , la largeur à mi-hauteur au paramètre W et la hauteur au paramètre H.

rentzienne pourrait sembler être la solution la plus précise pour modéliser les bandes spectrales [47]. Cependant, l'élargissement du pic causé par la contribution Gaussienne n'est pas significatif dans notre cas et il est convenable d'utiliser une fonction Lorentzienne pure pour modéliser les données spectrales expérimentales [47].

Diverses conditions expérimentales peuvent aussi entrainer un profil asymétrique d'un ou de certaines bandes spectrales. Dans ces cas, l'utilisation d'une fonction de Lorentz modifiée comprenant un paramètre pour l'asymétrie sera préférable [36].

2.3.2 Outils utilisés

Origin[®] Pro 2015

Le traitement des données s'est fait avec le logiciel informatique $Origin^{\textcircled{R}}$ Pro 2015 en version 64 bits pour Microsoft Windows 7, développé par la compagnie Origin Lab Corporation. Ce logiciel permet d'importer directement et rapidement des fichiers sous format *texte*. Les données peuvent ensuite être regroupées dans une feuille de travail. Il est à noter que le logiciel est compatible avec le logiciel Excel de la suite Office 2013 de Microscoft. Le logiciel Origin Pro permet de visualiser les données en plus de permettre d'effectuer des traitements et des corrections comme l'élimination de la ligne de base ou la suppression de phénomènes de fluorescence par exemple.

2.3.3 Méthode utilisée

Traitements généraux

La première étape des traitements consiste à regrouper dans un ou plusieurs fichiers de travail les données pour produire le ou les graphiques spectraux tels que vus lors de la prise des mesures. Ensuite, la correction de certains éléments comme la suppression de rayons cosmiques ou la correction de la ligne de base étaient effectués. Le second traitement général consiste à corriger l'erreur instrumentale sur la position des bandes Raman induite par les conditions expérimentales. Puisque les optiques et autres éléments de l'instrument sont sensibles aux conditions environnantes, notamment à la température et au taux d'humidité, le spectre Raman d'un échantillon de référence dont la position précise des bandes Raman est décrite dans la littérature devait être acquis. Il était alors possible de déterminer l'erreur de calibration produite par l'appareil et d'appliquer les correctifs (translation) à apporter à l'axe des abscisses en apportant les correctifs pour que tous les pics provenant du laser ainsi que de l'échantillon de référence soient à l'emplacement théorique. Ces correctifs étaient ensuite appliqués aux mesures effectuées. Il était alors possible de comparer les valeurs expérimentales obtenues en négligeant les erreurs causées par les conditions environnementales.

Modélisation mathématique des données spectrales

Un "fit" des données consiste à modéliser mathématiquement les valeurs par des expressions mathématiques et des équations. Cette étape est faite directement par le logiciel en utilisant les outils disponibles comme celui permettant le "Quick Fit" par exemple. Lors de cette étape, le logiciel permet l'extraction de paramètres comme le déplacement, la hauteur, l'aire sous la courbe ou la largeur à mi-hauteur de la bande Raman d'intérêt accompagnées des valeurs d'erreurs associées. Cette opération peut être faite sur plusieurs bandes Raman à la fois ainsi que sur plusieur spectres simultanément. La fonction à utiliser est de type Lorentz pour tous les cas, hormis ceux où l'asymétrie du pic est importante. Dans cette éventualité, l'option de "fit" utilisant une fonction de Lorentz asymétrique ou une fonction Voigt sera préférée.

Création d'une cartographie

Le logiciel Origin[®] Pro permet la création d'images à partir des données expérimentales. Les données obtenues suite à l'étape de modélisation mathématique seront converties en matrice correspondant aux dimensions de la cartographie réalisée. L'image spectrale sera donc construite en assignant une couleur à chaque pixel en fonction du paramètre choisi. Par exemple, chaque pixel composant l'image provient d'un spectre complet mesuré et la couleur assignée est en fonction soit de l'intensité ou du déplacement de la bande analysée. Il est donc possible de produire une image spectrale en utilisant les différents paramètres obtenus suite aux traitements de modélisation mathématique présentés à la figure 2.16. Une fois les images produites, des traitements peuvent être appliqués dans le but de corriger certaines aberrations provenant de valeurs excentriques ou tout simplement pour ajuster le contraste entre les éléments visuels. Ces traitements comprennent notamment le choix des couleurs et de l'échelle utilisée. Ainsi, en fonction des paramètres sélectionnés, les pixels comprenant une valeur comprise entre les limites définies se verront assigner une couleur particulière et les pixels ayant une valeur supérieure ou inférieure au limites auront tous la couleur correspondant au minimum et maximum possible.

CHAPITRE 3 :

EXPÉRIENCES EN SPECTROSCOPIE RAMAN

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des expériences réalisées par spectroscopie Raman. Les résultats, autant préliminaires que ceux démontrant la reconstruction du caractère oblitéré seront également discutés dans cette section.

3.1 Étude de faisabilité

Cette section présente les résultats expérimentaux concernant une étude de faisabilité visant à démontrer que la spectroscopie Raman ainsi que l'équipement scientifique à disposition permettent de monitorer les contraintes mécaniques résiduelles dans des polymères. Les échantillons étudiés lors de cette étude, présentés à la section 2.1.3, sont la carte de plastique d'acrylonitrile butadiène styrène ainsi que l'attache de plastique noire.

3.1.1 Résultats

Les échantillons analysés ont été soumis aux mêmes procédés déformants dans le but d'introduire à un endroit précis des contraintes mécaniques résiduelles. Les déformations ont été effectuées en utilisant un couteau à lame lisse. Une entaille a ainsi été réalisée sur les échantillons. La force exacte appliquée sur l'objet n'était pas connue et n'a pas été mesurée. Puisque le but de cette étude visait à démontrer la possibilité analytique des instruments à détecter des variations dans les contraintes mécaniques subséquentes à une déformation plastique, les analyses réalisées consistaient à prendre une mesure du spectre Raman dans une zone de contrôle, soit un endroit n'ayant pas subi de contraintes, et dans une zone ayant subi une déformation. Les données étaient ensuite exportées vers un logiciel informatique dans le but de permettre la comparaison des valeurs quant à la position maximale des bandes spectrales suite à leur modélisation mathématique par fonction de Lorentz [25].

Mesures sur la carte d'acrylonitrile butadiène styrène

Le premier échantillon utilisé pour l'accomplissement de l'étude de faisabilité a été la carte d'acylonitrile butadiène styrène (ABS). Cette carte constituait l'échantillon idéal en raison de sa couleur blanche et de sa grande taille. En comparaison, un échantillon noir aura tendance à absorber plus fortement l'énergie lumineuse du laser et les chances d'observer des effets nuisibles comme de la fluorescence sont plus importantes [32]. La taille de l'échantillon permet la prise de mesures dans des régions éloignées, ce qui limite le fait d'observer des contraintes mécaniques s'étant répandue jusque dans la région de contrôle. La figure 3.1a présente les spectres Raman obtenus sur l'échantillon lors des mesures de l'étude de faisabilité. La figure 3.1b présente la position du maximum de la bande spectrale à 1591 cm⁻¹ déterminée suite à la modélisation mathématique des données. Les barres d'erreurs présentes sur la figures sont essentiellement dues au niveau de précision de la modélisation des données spectrales.

Figure 3.1: Résultats de l'étude de faisabilité effectuée sur la carte plastique acrylonitrile butadiène styrène



La figure 3.1 montre les résultats des expériences visant à démontrer la faisabilité du projet. La figure a) montre le spectre Raman obtenu dans la région de contrôle, en noir, et celui obtenu dans la région ayant subi une déformation, en rouge. La figure b) présente la position du maximum d'une bande spectrale suivant sa modélisation par une fonction Lorentzienne et montre une décalage vers les plus grands nombres d'ondes pour une zone ayant subi une déformation.

Mesure sur l'attache de plastique noire

L'attache de plastique noire représentait une échantillon de polymère facile à trouver et peu coûteux. Les attaches utilisées étaient majoritairement composées de nylon, bien que différents polymères peuvent êtres employés pour constituer ces objets. Ces échantillons, puisque les applications visées concernent principalement des objets noirs, sont donc appropriés pour servir dans une étude de faisabilité. Tout comme pour la carte ABS, les attaches de plastique ont subi une déformation. Les mesures effectuées ont donc été concentrées dans deux régions distinctes, soient une zone de contrôle et la zone déformée. La figure 3.2a montre les spectres Raman obtenus sur l'échantillon lors des mesures de l'étude de faisabilité. La figure 3.2b présente la position maximale de la bande spectrale à 1635 cm^{-1} suivant la modélisation mathématique des données.



Figure 3.2: Résultats de l'étude de faisabilité effectuée sur l'attache de plastique noire

La figure 3.2 montre les résultats des expériences visant à démontrer la faisabilité du projet. La figure a) montre le spectre Raman obtenu dans la région de contrôle, en noir, et celui obtenu dans la région ayant subi une déformation, en rouge. La figure b) présente la position du maximum d'une bande spectrale suivant sa modélisation par une fonction lorentzienne et montre une décalage vers les plus grands nombres d'ondes pour une zone ayant subi une déformation.

3.1.2 Discussion

Le but de ces mesures était de démontrer le principe scientifique voulant que les contraintes mécaniques résultant d'une déformation plastique peuvent être observées dans les polymères par spectroscopie Raman [26]. Ces mesures avaient aussi comme second objectif de confirmer la capacité de l'instrument de mesure à réaliser les expériences. L'effet du décalage des bandes spectrales d'un matériaux soumis à une contrainte est connu, notamment pour ce qui est des semi-conducteurs comme le silicium par exemple, mais ce phénomène a très peu été étudié pour ce qui est des polymères [25, 26]. Cette étape de confirmation visait donc à valider la faisabilité du projet à un stade précoce et à en justifier la continuation.

Les figures 3.1b et 3.2b montrent qu'une différence est perceptible concernant la position du maximum des bandes spectrales pour une zone avec et sans contraintes mécaniques une fois les données traitées et analysées. Une variation de plus ou moins 1 cm^{-1} est observable pour les deux échantillons testés. Toutefois, le décalage observé n'est pas distinguable par simple comparaison des spectres Raman obtenus dans les différentes zones étudiées présentés aux figures 3.1a et 3.2a.

Bien que le nombre d'échantillons testés tout comme le nombre de mesures effectuées soient relativement peu élevés et que cette étude ne tient pas en compte du caractère d'intra-variabilité des échantillons, les résultats présentés soutiennent cependant de manière qualitative l'hypothèse envisagée, soit que la spectroscopie Raman permet l'observation de contraintes mécaniques résiduelles dans les polymères. Quantitativement, le décalage observé est supérieur à la résolution spectrale maximale de l'appareil utilisé, ce qui implique que malgré les incertitudes présentes, l'effet observé est indicatif d'une contrainte mécanique résiduelle dans le matériau. [45]. Les barres d'erreurs présentées sur les figures proviennent de l'incertitude relative à la modélisation mathématique des données spectrales. Cependant, la distance séparant les valeurs obtenues dans les zones contraintes et non-contraintes surpasse l'incertitude, justifiant que le décalage n'est pas imputable à une erreur expérimentale [47]. De plus, le fait que le phénomène ait été observé sur plus d'un seul échantillon tend à démontrer la reproductibilité des analyses. Ces résultats soutiennent donc l'hypothèse selon laquelle il est possible d'observer les contraintes mécaniques résiduelles dans les polymères par spectroscopie Raman.

En plus de démontrer le potentiel de la méthode scientifique poursuivie, ces expériences avaient pour but secondaire de cibler certains défis éventuels à considérer lors des étapes subséquentes de ce projet. Un premier phénomène observé est le fait qu'un échantillon noir absorbe beaucoup plus d'énergie lumineuse qu'un échantillon blanc [24]. L'effet résultant, bien qu'invisible sur les résultats présentés, est représenté par une diminution de l'intensité laser utilisée ce qui augmente le temps nécessaire pour l'acquisition des données. Cette contrainte est discutée à la section 4.1.

La fluorescence est un autre phénomène ayant été constaté lors des expériences de l'étude de faisabilité. Lorsqu'un échantillon, en réaction au stimuli lumineux, émet de la fluorescence, cela se représente sur le spectre Raman par un décalage de la ligne de base vers des intensités supérieures [49]. La figure 3.2a montre bien que la courbe contrôle présente plus de fluorescence que la courbe déformation puisque les deux courbes devraient normalement pouvoir se superposer. Cette différence peut être due au fait qu'un changement de la structure du plastique résultant de la déformation induit moins de fluorescence [11]. Cette observation peut aussi être attribuable au fait que l'échantillon ait été photo-blanchi par une illumination prolongée [49]. Pour pallier ce problème, un traitement de la ligne de base sera effectué, soit directement par le logiciel d'acquisition ou par un traitement des données brutes [25, 37]. Le fait que la ligne de base soit irrégulière, notamment en raison de fluorescence, cause une asymétrie des bandes spectrales, ce qui influence la précision et l'incertitude sur les résultats [47]. Cependant, des traitements permettent de soustraire cet élément dans la plus part des cas [36]. L'utilisation d'un laser possédant une longueur d'onde située dans le proche infrarouge aurait également permis de limiter les contributions dues à de la fluorescence, mais cette solution n'a pu être envisagée puisque l'équipement à disposition n'est pas compatible à ces longueurs d'ondes.

3.2 Interprétation du spectre Raman des échantillons polymères

Pour la suite de cette étude, les échantillons analysés étaient ceux fournis par l'UQTR, et présentés à la section 2.1.2. Ces échantillons ont été conçus de manière à ce qu'une zone de contrôle et une zone d'intérêt soient présentes sur chacun des 3 caractères partiellement oblitérés de chaque polymères.

3.2.1 Composition chimique et structure monomérique des polymères

La composition chimique et l'arrangement adopté par les unités de monomères sont des éléments qui influencent grandement l'allure ainsi que les propriétés mécaniques des plastiques [11, 24]. Lors des étapes de polymérisation, les nombreuses unités de monomères vont s'assembler pour produire le polymère final [11]. Il est donc important d'étudier la structure et la composition chimique des plastiques pour les étapes subséquentes de ce projet. Bien que quatre polymère aient été fournis, cette section ne discutera que de trois unités de monomères. Puisque l'échantillon de nylatron est majoritairement composé de fibres de nylon maintenues par une résine à base de bisulfure de molybdène, il a été convenu que les autres éléments chimiques étaient négligeables à ce stade et qu'on pouvait représenter approximativement l'échantillon de nylatron de la même façon que celui de nylon.

Polycarbonate



Figure 3.3: Unité monomérique de l'échantillon de Polycarbonate, présenté à la figure 2.1

Le polycarbonate est probablement un des thermoplastiques les plus communs [11]. L'unité monomère, illustrée à la figure 3.3, est principalement composée de bisphénol A, constituée des cycles de carbones, auquel une fonction carbonate a été greffée [50]. Puisqu'il démontre d'excellentes propriétés mécaniques et chimiques ainsi que parce que ses propriétés optiques sont facilement modulables

par des additifs, ce polymère est utilisé dans divers domaines d'applications [11, 51]. Ce polymère présente une structure généralement amorphe en raison de l'encombrement stérique causé par les cycles de carbones et par le fait que les chaines de polymères ont peu tendance à produire des ramifications [11]. Cependant, les chaines de polymères sont maintenues par des liaisons faibles et des interactions électrostatiques principalement de type Van der Waals [11].

Polyéthylène

Figure 3.4: Unité monomérique de l'échantillon de Polyéthylène, présenté à la figure 2.2



Le polyéthylène fait partie des polymères les plus communément utilisés par l'industrie [11]. On le retrouve comme élément principal de nombreux sacs plastiques ou autres éléments servant à l'emballage de produits [11]. L'unité monomérique du polyéthylène, illustrée à la figure 3.4, est principalement composée d'atomes de carbones et d'hydrogènes [52]. Les atomes de carbone forment des liens covalents entre-eux, constituant ainsi la structure rigide sur laquelle s'ajouteront des atomes d'hydrogènes [53]. La longueur des fibres formées est variable et l'arrangement général des chaines polymériques dépend ici essentiellement des ramifications possibles [52]. Il est donc possible de distinguer différents types de polyéthylène en fonction de la densité de polymère [11]. La capacité des fibres de polymère à combler l'espace disponible dépend donc uniquement des ramifications [54]. Le polyéthylène haute densité est principalement formé de longues chaines d'unités de monomères sans grandes et nombreuses ramifications [54]. Cependant, bien que le type haute-densité soit celui qui présente le plus grand arrangement, il est également constitué de régions semi-cristallines et de régions plus ou moins amorphes [52]. Toutefois, l'assemblage des différentes fibres de polymères est maintenu par des interactions électrostatiques et des liaisons de Van der Waals [53].

Nylon

Le nylon est un polymère fibreux que l'on retrouve dans la composition de nombreux objets usuels et communs [11]. L'unité monomère du nylon, illustrée à la figure 3.5, est en fait un co-polymère consti-

Figure 3.5: Unité monomérique du nylon 66, qui constitue l'élément principal des échantillons de nylon et de nylatron, présentés à la figure 2.3 et 2.4



tué de diamines et de diacides carboxyliques [52]. Les fibres de polymère forment de longues chaines [52]. Les liaisons chimiques entre les unités de monomère sont des liens covalents [54]. Contrairement au polycarbonate, les fibres de nylon seront généralement assez bien organisées [11]. De plus, les atomes d'hydrogènes et d'azotes peuvent effectuer des ponts hydrogènes, ce qui contribue grandement à solidifier et maintenir ensemble les différentes fibres de polymère [24].

3.2.2 Analyse du spectre Raman des échantillons

La première analyse effectuée sur les échantillons était l'acquisition de la signature spectrale dans une zone non-déformée. Puisque la spectroscopie Raman fourni des renseignement sur la composition chimique de l'objet testé, ces mesures devaient servir à confirmer la composition chimique des échantillons [27, 33].

La figure 3.6 présente le spectre Raman de l'échantillon de polycarbonate. La comparaison des données expérimentales avec des bases de données spectrales disponibles permet de confirmer que l'échantillon est bel et bien composé de polycarbonate [55]. De plus, un numéro a été assigné à chaque bande spectrale visible. En utilisant les tables d'interprétation disponibles dans la littérature, il est possible d'assigner la liaison chimique responsable de chaque bande spectrale [55, 56]. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 3.1.



Figure 3.6: Spectre Raman de l'échantillon de polycarbonate

Figure 3.7: Spectre Raman de l'échantillon de polyéthylène



Tableau	3.1: 1	Identification	\mathbf{et}	assignation	\mathbf{des}	bandes	$\mathbf{d}\mathbf{u}$	$\mathbf{spectre}$	Raman	$\mathbf{d}\mathbf{e}$	l'échantillon	$\mathbf{d}\mathbf{e}$
polycarbo	onate	e présentées à	la	figure 3.6								

Bande Raman	Identification	Liaison chimique (KJ/mol)	Décalage Raman sans contrainte (cm^{-1})	Contrainte observée
1	Déformation co-planaire de la liaison C-O	614	641.0	-
2	Courbure de la liaison C-C (cycle)	348	708.8	Compressive
3	Déformation co-planaire de la liaison C-H (aromatique)	413	737.6	-
4	Vibration symétrique hors plan de la liaison C-H	413	830.1	Tensile
5	Élongation de la liaison C-CH ₃	348	890.3	Tensile
6	Vibration symétrique hors plan de la liaison C-H	413	921.8	-
7	Élongation de la liaison C-O (cycle)	358	1005.0	-
8	Élongation de la liaison C-O (cycle)	358	1112.3	-
9	Élongation de la liaison C-O (cycle)	358	1179.6	-
10	Élongation de la liaison C-O	338	1237	Tensile

Les résultats ont été corroborés et validés par l'information disponible dans la littérature [55, 56].

		Décalage					
Bande Raman	Identification	Liaison chimique (KJ/mol)	Raman sans contrainte (cm^{-1})	Contrainte observée			
1	Élongation anti-symétrique de la liaison C-C	348	1062	Tensile			
2	Élongation symétrique de la liaison C-C	348	1130	-			
3	Balancement de la liaison C-CH ₂	412	1168	-			
4	Torsion de la liaison C-C	348	1293	Compressive			
5	Agitation de la liaison $C-CH_2$	412	1368	-			
6	Déformation de la liaison C-CH ₂ (état semi-crystallin)	412	1418	Compressive			
7	Déformation de la liaison C-C (configuration trans)	412	1441	Compressive			
8	Déformation de la liaison C-CH ₂ (état amorphe)	412	1460	-			

Tableau 3.2: Identification et assignation des bandes du spectre Raman de l'échantillon de polyéthylène présentées à la figure 3.7

Les résultats ont été corroborés et validés par l'information disponible dans la littérature [54, 57, 58].

La figure 3.7 présente le spectre Raman de l'échantillon de polyéthylène mesuré expérimentalement. La comparaison du spectre obtenu avec ceux des banques de données spectrales disponibles dans la littérature permet de confirmer la composition de l'échantillon [57]. Le spectre Raman de ce polymère contient moins de bandes Raman que le spectre du polycarbonate, présenté à la figure 3.6 puisque le polyéthylène possède une unité monomère beaucoup plus simpliste et comprend donc moins de liaisons chimiques différentes. En utilisant les tables d'interprétation disponibles dans la littérature, il est possible d'assigner la liaison chimique responsable de chaque bande spectrale ayant été numérotée [54, 57, 58]. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau 3.2.

La figure 3.8 présente le spectre Raman obtenu lors des mesures sur l'échantillon de nylon et confirme la composition des échantillons [59]. Par analyse du spectre Raman, un numéro a été assigné à chaque bande spectrale. En consultant les tables d'interprétation disponibles dans la littérature, il
Bande Raman	Identification	Liaison chimique (KJ/mol)	$\begin{array}{c} \mathbf{D\acute{e}calage}\\ \mathbf{Raman \ sans}\\ \mathbf{contrainte}\\ (cm^{-1}) \end{array}$	Contrainte observée
1	Déformation de la liaison C-CO	348	953	-
2	Élongation de la liaison C-C	348	1063	-
3	Élongation de la liaison C-C	348	1130	Tensile
4	Agitation de la liaision N-H (amide III)	388	1235	-
5	Torsion de la liaison CH ₂	412	1298	Compressive
6	Déformation de la liaison C-CH ₂	348	1335	-
7	Déformation de la liaison C-H	412	1383	-
8	Déformation de la liaison C- CH_2 (trans)	348	1441	Tensile
9	Élongation de la liaision C-N (amide II)	305	1474	-
10	Élongation de la liaison C=O (amide I)	743	1630	Compressive

Tableau 3.3: Identification et assignation des bandes du spectre Raman du Nylon 6,6 présentées à la figure 3.8

Les résultats ont été corroborés et validés par l'information disponible dans la littérature [54, 59].



Figure 3.8: Spectre Raman de l'échantillon de nylon

a été possible d'assigner la bande spectrale à la liaison chimique dont elle provient [54, 59]. Les résultats de l'analyse d'interprétation du spectre Raman expérimental du nylon sont présentés dans le tableau 3.3.

3.3 Mesures préliminaires à l'imagerie spectrale

Cette section présente les résultats expérimentaux concernant les mesures préliminaires effectuées sur les échantillons de polymères. Une fois le principe scientifique justifiant le projet de recherche démontré, se référer à la section 3.1, une étape de mesures préliminaires a été réalisée. Le but de cette étape était d'identifier formellement la ou les bandes Raman sensibles aux contraintes mécaniques pour chaque échantillon de polymères et de déterminer si la mesure complète de la région oblitérée est justifiée, tout en permettant de définir les paramètres expérimentaux pour les mesures d'imagerie subséquentes.

Figure 3.9: Schématisation de la localisation des mesures préliminaires sur les échantillons de polymères

La figure 3.9 présente un diagramme schématisant la localisation des mesures préliminaires sur les échantillons de polymères. La ligne rouge horizontale localise l'endroit où les mesures préliminaires d'identification de bande spectrale ont été effectuées et la ligne rouge verticale indique l'endroit où les mesures de validation du choix de bandes spectrales ont été réalisées.

3.3.1 Identification d'une bande spectrale sensible aux contraintes mécaniques

La première partie consistait à faire l'acquisition de spectres Raman sur différents points distribués le long d'une ligne perpendiculaire à une partie du caractère toujours visible comme présenté à la figure 3.9, et ce pour tous les échantillons de polymères disponibles. Ces mesures ont été planifiées dans le but de déterminer laquelle ou lesquelles des bandes spectrales sont sensibles aux contraintes mécaniques résiduelles par l'obtention de données provenant d'une région déformée sertie de zones non-déformées. Cette étude devait aussi permettre l'identification de la liaison chimique la plus affectée par le procédé de marquage du caractère par analyse du décalage induit dans la position du pic Raman.

En référence à la figure 3.9, plusieurs spectres Raman on été enregistrés le long des zones de mesures. La figure 3.10 résume les étapes permettant de déterminer si une bande Raman est sensible ou non aux contraintes mécaniques introduites dans l'échantillon. Suite à la prise des mesures, les bandes spectrales de chaque spectre ont ensuite été modélisées par une fonction Lorentzienne dans le but d'extraire précisément la valeur de la position du maximum [47]. Cette étape de traitement est représentée à la figure 3.10a, où les bandes spectrales ayant été modélisées sont identifiées par une courbe bleue et une courbe rouge. Il devenait alors possible d'illustrer les résultats par un graphique du décalage de la bande spectrale étudiée en fonction de la position sur l'échantillon.



Figure 3.10: Identification d'une bande Raman sensible aux contraintes mécaniques

La figure a) présente un des spectres Raman du polycarbonate acquis dans la zone non-oblitérée lors des mesures préliminaires ainsi que 2 pics ayant été modélisés. La figure b) présente un graphique de la position de la bande Raman bleue en fonction de la localisation sur l'échantillon. Les bandes spectrales non-sensibles aux contraintes mécaniques présenteront un profil semblable. La figure c) montre une variation de la position de la bande Raman indiquant la présence de contraintes résiduelles tensiles puisque le profil observé n'est pas linéaire.

La figure 3.10b montre ce qui est observé lorsque la bande spectrale étudiée n'a pas été affectée par la déformation. La position du maximum de la bande spectrale demeurant constante, il est possible de conclure que la liaison chimique responsable de ce pic n'a pas été affectée puisqu'on observe aucun décalage ou variation dans la position du pic Raman [26, 56, 60].

En revanche, la figure 3.10c démontre ce qui est attendu pour une bande spectrale ayant été affectée par le processus de déformation, en l'occurrence le marquage de la lettre [11, 26]. La figure montre que la position du maximum n'est pas constante tout au long de la mesure linéaire. La partie centrale, démontrant la présence de contraintes mécaniques résiduelles dans l'échantillon, correspond en taille aux dimensions de la déformation visible. L'allure générale du graphique correspond aussi à ce qui est observé, soit une zone contrainte comprise entre deux zones non-contraintes. L'observation d'un résultat similaire est donc un indicateur que la bande spectrale analysée est sensible aux contraintes mécaniques introduites. Il faut cependant noter que bien que la figure 3.10c présente un décalage du maximum de la bande spectrale vers les plus faible nombres d'ondes pour la région indiquant une déformation tensile, un pic sensible aux contraintes mécaniques résiduelles peut aussi présenter un décalage de son maximum vers les plus hauts nombres d'ondes [25, 26, 32].

3.3.2 Détermination des bandes spectrales à utiliser pour les échantillons polymères

Une fois le processus expérimental établi, il était impératif de déterminer la ou les bandes spectrales les plus sensibles aux contraintes mécaniques, et ce pour chaque polymère. Étant donné le fait que tous les échantillons présentent un arrangement structurel et une composition chimique particulière, il était attendu que la réponse de chaque polymère en réaction à l'indentation effectuée soit caractéristique [11]. Ainsi, suite à la mesure linéaire correspondant à la ligne horizontale illustrée à la figure 3.9, toutes les bandes Raman présentes sur le spectre obtenu des polymères ont été modélisées par fonction de Lorentz dans le but d'étudier leur variation [25, 47] tant au niveau du décalage que de la largeur à mi-hauteur.

Polycarbonate

Les figures 3.11a et 3.11b exposent les résultats obtenus suite à l'analyse des bandes Raman des spectres de l'échantillon de polycarbonate provenant des mesures faites lors des expériences préliminaires. Uniquement les bandes numéros 2, 4, 5 et 10, illustrées à la figure 3.6, ont présenté des variations indiquant que ces bandes ont été affectées par la déformation induite lors du processus de marquage. Le résumé des résultats de l'analyse est reporté à la table 3.1.

La figure 3.11a présente une bande spectrale du polycarbonate qui n'a pas été affectée parla déformation plastique introduite dans le matériau, soit la bande 1 de la figure 3.6. Cette sous-figure est présente dans la figure 3.11 à des fins de comparaison seulement.

La figure 3.11b montre le graphique du décalage de la bande Raman à 1237 cm⁻¹ en fonction de la position sur l'échantillon, schématisée à la figure 3.9, lors des mesures préliminaires. Le graphique montre un décalage de la bande spectrale d'environ 1 cm^{-1} vers les plus petits nombres d'ondes dans la région sous contrainte, illustrée au centre de la figure, comparativement aux régions de contrôle. Ce décalage permet de constater qu'en réponse à la déformation plastique, le polycarbonate s'est étiré et non pas compressé puisque le type de contrainte mécanique résiduelle observée est de type tensile [25, 27]. La dimension observée de la zone contrainte, soit d'environ 1 mm sur la figure 3.11b, correspond également à la dimension réelle de la marque toujours visible. Lors de l'analyse du spectre Raman, il a été possible d'assigner l'origine du pic d'intérêt à la déformation de la liaison carbone-oxygène du polymère [55]. Ce lien chimique est celui principalement impliqué dans la création des chaines polymériques par assemblage des unités de monomères [50]. Puisque le polycarbonate est un



Figure 3.11: Résultats des mesures préliminaires dans la zone non-oblitérée de l'échantillon de polycarbonate

Les figures a) et b) proviennent des mesures faites sur l'échantillon de polycarbonate. La figure a) montre une bande spectrale qui n'est pas sensible aux contraintes mécaniques. La figure b) montre une bande Raman sensible aux contraintes mécaniques et indique que le matériau a été élongé lors du processus de marquage.

polymère amorphe sans chaines latérales et ne présentant pas d'organisation structurelle particulière, il est admissible de supposer qu'une déformation plastique devrait affecter une liaison chimique faisant partie de la structure principale des chaines polymères [11]. De plus, cette liaison chimique présente aussi la plus faible énergie de dissociation [24, 61]. C'est donc dire que ce lien chimique se brisera plus facilement que d'autres puisqu'il faut moins d'énergie pour séparer les atomes le formant [24].

En plus des contraintes résiduelles, des changements structurels locaux sont induits dans un matériau suivant un processus de marquage par estampillage [25]. Le paramètre permettant d'observer ce second phénomène est la largeur à mi-hauteur des bandes Raman [25]. La figure 3.12a présente le graphique des variations de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 640 cm⁻¹ en fonction de la position sur l'échantillon lors des mesures préliminaires. Les variations observées sont inférieures à 1 cm^{-1} . Tout comme c'était le cas pour le décalage Raman, ce résultat permet de conclure que cette bande Raman n'a pas été affectée par le processus de marquage de la lettre dans le polymère.

La figure 3.12b présente le graphique des variations de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1237 cm⁻¹ en fonction de la position sur l'échantillon lors des mesures préliminaires. La variation constatée, de l'ordre d'environ 10 cm⁻¹ de la bande Raman démontre que des déformations



Figure 3.12: Résultats des mesures préliminaires de l'analyse de la largeur à mi-hauteur dans la zone non-oblitérée de l'échantillon de polycarbonate

La figure a) présente le résultat de l'analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 640 cm⁻¹ lors des mesures préliminaires. Cette bande Raman n'indique pas la présence de changements structurels. La figure b) provient de l'analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1237 cm⁻¹ et montre un élargissement significatif de la bande spectrale indiquant une zone ayant subi des changements structurels.

structurelles locales sont présentes dans le matériau [13]. Le fait que la bande Raman subisse un élargissement signifie que l'arrangement structurel du polymère a été altéré [24].

En lumière de ces analyses, on peut donc conclure que la bande Raman 10 produite par la liaison carbone-oxygène, soit celle située à 1237 cm⁻¹, permet d'observer les contraintes mécaniques résiduelles tensiles ainsi que des déformations structurelles locales dans le polycarbonate. Cette bande spectrale sera donc celle qui devrait être utilisée pour les expériences d'imagerie subséquentes puisqu'elle présente la variation la plus significative.

Polyéthylène

Les analyses des spectres Raman du polyéthylène obtenues lors des mesures préliminaires ont permis d'identifier les bandes 1, 4, 6 et 7 de la figure 3.7 comme étant sensibles aux contraintes mécaniques. Le résumé des résultats de cette analyse est présenté à la table 3.2.

La figure 3.13a présente un graphique du décalage de la bande Raman à 1062 cm^{-1} en fonction de la position sur l'échantillon obtenu suite aux traitement des données provenant des mesures préliminaires. La bande Raman identifiée par le numéro 1 à la figure 3.7 montre une décalage d'un



Figure 3.13: Résultats des mesures préliminaires dans la zone non-oblitérée de l'échantillon de polyéthylène

Les figures a) et b) proviennent des mesures faites sur l'échantillon de polyéthylène et montrent que les bandes Raman analysées sont sensibles aux contraintes mécaniques. La figure a) montre une bande Raman se décalant vers les plus petits nombres d'ondes, ce qui indique une contrainte tensile. La figure b) présente un décalage allant vers les plus hauts nombres d'ondes, ce qui indique que le matériau a été compressé.

peu moins de 1 cm⁻¹ vers les plus faibles nombres d'ondes pour la partie centrale de la figure démontrant ainsi une contrainte de type tensile [26, 57]. Cette zone correspond à la région ayant subi la déformation plastique, et présente une taille quelque peu inférieure à la marque réelle observée sur l'échantillon. L'élongation anti-symétrique de la liaison carbone-carbone est à l'origine du pic identifié [57]. Puisque les fibres du polyéthylène sont composées de chaines carbonées hydrogénées, on peut affirmer que la déformation induite lors du processus de marquage a affecté la structure primaire des chaines de monomères [57]. En observant les énergies de liaisons présentées à la table 3.2, on peut aussi constater que cette liaison est une des plus faibles pour ce polymère [24, 61]. Ce n'est donc pas surprenant que cette liaison est été affectée par une déformation plastique puisqu'il faut moins d'énergie pour rompre la liaison [11].

La figure 3.13b présente les résultats de l'analyse préliminaire obtenus en observant la bande numéro 7 de la figure 3.7. Le graphique présente ici un décalage de la bande spectrale à 1441 cm⁻¹ d'un peu moins de 1 cm⁻¹ vers les plus hauts nombres d'ondes, signifiant ainsi une contrainte de type compressive [26]. Cela indique donc que le matériau a aussi été compressé en réponse à la déformation plastique [11, 26]. La liaison chimique assignée à cette bande Raman est le lien entre les atomes de carbone et de carbone selon la configuration trans [57, 58]. La taille constatée de la zone déformée



Figure 3.14: Résultats des mesures préliminaires des variations de la largeur à mi-hauteur dans la zone non-oblitérée de l'échantillon de polyéthylène

La figure a) montre la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1062 cm⁻¹ lors des mesures préliminaires et n'indique pas la présence de changements structurels dans le matériau. La figure b) provient de l'analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1441 cm⁻¹ lors des mesures préliminaires et montre un élargissement significatif indiquant une zone ayant subi des changements structurels.

sur la figure 3.13b, bien qu'un peu inférieure, correspond à la taille de l'indentation visible dans le plastique. La liaison ciblée est généralement retrouvée au niveau de l'interface de transition entre les régions cristallines et les régions amorphes dans le polymère [57, 52]. Ainsi, bien que l'énergie nécessaire à la dissociation du lien entre les atomes de carbones en configuration trans soit comparable avec celle d'autres liaisons moins affectées, l'état de transition rend cette liaison moins rigide en lui permettant plus de mouvement que la liaison 6 qui est généralement retrouvée dans les régions semi-cristallines [54, 57]. L'environnement autour des liaisons C-C en configuration trans explique donc que la bande numéro 7 semble avoir été plus affectée que la liaison 6, qui présente aussi une contrainte de type compressive [57].

La figure 3.14a présente le graphique de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1062 cm^{-1} en fonction de la position sur l'échantillon lors des mesures préliminaires. L'absence de variations significatives démontre que cette bande spectrale n'indique pas que le matériau ait subi des déformations structurelles locales résultant du processus de marquage.

La figure 3.14b présente le graphique de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1441 cm⁻¹ en fonction de la position sur l'échantillon lors des mesures préliminaires. Le graphique montre que la bande Raman subit un élargissement significatif d'environ 3 cm⁻¹. Cette variation implique que

que le polymère a subi des changements structurels locaux causés par le processus de marquage [26]. Donc, en plus de permettre l'observation de contraintes mécaniques résiduelles dans le polymère, la bande Raman à 1441 cm⁻¹ permet aussi d'observer des changements structurels locaux.

En raison de l'organisation structurelle du polymère de polyéthylène haute densité, il est attendu que les liaisons chimiques affectées fassent partie intégrante de la structure principale de fibres polymères, tout comme ce qui a été observé précédemment pour la polycarbonate [57]. Puisque les bandes Raman numéro 1 et 7 présentent un décalage d'une valeur similaire mais opposée dans la région sous-contraintes, ces deux bandes seront donc désignées pour les analyses subséquentes car il est impossible à ce stade d'identifier la réponse principale du polymère face à la déformation [26, 54]. Cependant, puisque la bande numéro 7 indique aussi la présence de déformations structurelles locales, cette bande mériterait d'être étudiée en premier lieu.

Nylon et Nylatron

Les analyses préliminaires effectuées sur les échantillons de nylon et de nylatron ont permis d'identifier que les bandes Raman 3, 5, 8 et 10 de la figure 3.8 ont démontré des variations signifiant une réponse suite à la déformation plastique introduite. Le résumé des analyses sur les bandes Raman du nylon est présenté à la table 3.3.

Figure 3.15: Résultats des mesures préliminaires dans la zone non-oblitérée des échantillons de nylon et nylatron



Les figures a) et b) proviennent des mesures faites sur l'échantillon de nylon mais correspondent aussi à ce qui a été observé pour l'échantillon de nylatron. La figure a) présente une bande Raman indiquant une contrainte tensile tandis que la figure b) présente une bande Raman qui montre que le matériau a été compressé.

La figure 3.15a illustre le graphique du décalage de la bande Raman à 1441 cm⁻¹, identifiée par le numéro 8 dans la figure 3.8, en fonction de la position sur l'échantillon lors des mesures préliminaires. Le graphique présente une variation dans la position de la bande d'environ 1 cm^{-1} vers les plus petits nombres d'ondes, signifiant que le matériau s'est déformé de façon tensile [26]. L'analyse du spectre Raman a permis de constater que la liaison chimique entre un atome de carbone et un groupement méthyle en configuration trans est à l'origine du pic [54]. Ces liaisons sont majoritairement présentes dans la structure principale des chaines de polymère [59]. La configuration trans permet une mobilité supérieure de la liaison, faisant en sorte que malgré l'énergie de liaison comparable à d'autres liens chimiques, elle est plus susceptible d'avoir été affectée plus fortement par la force appliquée lors du processus de déformation plastique [24].

La figure 3.15b montre que la bande Raman à 1630 cm^{-1} , identifiée par le numéro 10 dans la figure 3.8 subit un décalage d'environ 1 cm^{-1} vers les plus hauts nombres d'ondes pour la région sous contraintes. Ce décalage indique que le matériau a aussi subi une compression en réponse à la déformation plastique [26]. La liaison chimique responsable du pic Raman est celle comprenant le double lien entre les atomes de carbone et d'oxygène de la première amide de l'unité monomérique [62]. Les fibres de nylon ont la possibilité de faire des liaisons croisées entre les différentes fibres de polymère composant le matériau. Les ponts hydrogènes ainsi créés sont formés par les atomes d'oxygènes et d'azotes compris sur les chaines principales [54]. La liaison numéro 10 est donc comprise entre la chaine principale et les liens latéraux des chaines de polymère. En réponse à une force extérieure, le matériau va donc se compresser et les interconnexions entres les fibres de polymère seront les éléments qui seront affectés en premier lieu, malgré le fait que l'énergie de dissociation de ce lien chimique soit parmi les plus élevées de la molécule [52]. L'arrangement et l'orientation des fibres par rapport à la force appliquée pourrait aussi expliquer en partie pourquoi cette liaison a été autant affectée malgré la forte énergie nécessaire pour la dissociation du lien chimique [38].

Un phénomène intéressant est observable au figures 3.15a et 3.15b. Les résultats montrent une variation dans la position la bande spectrale de part et d'autre de la zone contrainte. Cette variation peut s'expliquer par le fait qu'un "drift" ou phénomène thermique est été observé et ayant probablement été induit par l'échauffement de l'échantillon par le laser [63]. Aussi, en comparaison avec les résultats obtenus pour le polycarbonate et le polyéthylène, les dimensions de la zone contrainte sur les figures 3.15a et 3.15b sont inférieures aux dimensions mesurées de la zone déformée sur l'échantillon. Cela pourrait supposer que les contraintes mécaniques résiduelles sont présentes sur une plus petite superficie pour les échantillons de nylon et de nylatron. En conséquence, la résolution nécessaire pour obtenir une image pertinente devra être plus importante pour ces échantillons.

En plus du décalage, la largeur à mi-hauteur de ces bandes Raman a été étudiée. La figure 3.16a présente le graphique de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1441 cm⁻¹ en fonction de la position sur l'échantillon lors des mesures préliminaires. Hormis quelques points, la figure ne semble



Figure 3.16: Résultats des mesures préliminaires pour l'analyse de la largeur à mi-hauteur des bandes Raman dans la zone non-oblitérée des échantillons de nylon et nylatron

La figure a) montre la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1441 cm⁻¹ lors des mesures préliminaires. La figure b) provient de l'analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm⁻¹ lors des mesures préliminaires et montre un élargissement significatif indiquant une zone ayant subi des changements structurels.

pas présenter une tendance indiquant que le matériau aurait subi des déformations structurelles dans une région particulière. Il est toutefois possible que le nombre de points de mesure soit insuffisant pour permettre la visualisation de zones distinctes.

La figure 3.16b présente le graphique de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm⁻¹ en fonction de la position sur l'échantillon lors des mesures préliminaires. La figure présente un élargissement significatif de la bande spectrale pour la région centrale. Cette zone correspond à l'endroit de la lettre marquée dans le polymère. Le fait que la bande spectrale ait subi une élargissement de plus ou moins 2 cm⁻¹ indique bien que l'arrangement structurel local du matériau ait été altéré [25]. De plus, un second élargissement significatif est visible pour les valeurs situées autour de -300 μ m. Pour expliquer ce résultat, il faut tout d'abord considérer le fait que cet endroit correspond au début de la déformation sur l'échantillon. Ainsi, de fortes modifications structurelles seraient présentes à l'interface des deux zones. Aussi, en supposant que le laser ait pu subir des altérations causées par la topographie de l'échantillon, le signal récolté peut a voir été affecté et ainsi justifier les résultats observés.

Suite à ces analyses, les bandes Raman numéros 8 et 10 seront donc désignées pour les mesures suivantes puisqu'à ce stade, rien ne permet d'identifier la réponse principale des matériau face à la déformation induite lors du processus de marquage. Toutefois, la bande numéro 10, puisqu'elle permet d'observer à la fois des contraintes mécaniques résiduelles et des déformations structurelles locales serait celle qui devrait être la première utilisée.

3.3.3 Validation du choix des bandes Raman et essai dans la zone oblitérée

Avant de procéder aux expériences d'imagerie visant à reconstruire la partie oblitérée du caractère marqué par impression dans les échantillons de polymères, une mesure permettant la validation du choix des bandes Raman identifiées à la sous-section précédente comme étant les plus sensibles aux contraintes mécaniques a été réalisée dans la zone oblitérée. En plus de permettre de confirmer l'hypothèse selon laquelle la reconstruction du caractère serait possible par imagerie des contraintes mécaniques résiduelles dans le matériau, cette étape visait aussi à démontrer la faisabilité dans la zone complètement effacée des polymères.

Figure 3.17: Résultats de l'étape de valdiation des bandes Raman sélectionnées pour l'échantillon de polycarbonate



Les figures a) et b) proviennent des mesures faites sur la zone oblitérée de l'échantillon de polycarbonate. La figure a) montre une bande spectrale qui n'est pas sensible aux contraintes mécaniques. La figure b) montre une bande Raman sensible aux contraintes mécaniques et indique une contrainte tensile.

Ainsi, en utilisant la géométrie de la lettre marquée, il était possible d'identifier une zone où il devait y avoir une marque visible avant l'oblitération. La région choisie pour ces mesures est représentée schématiquement par la ligne rouge verticale présentée à la figure 3.9. L'observation suite aux analyses des données de résultats très fortement similaires ou identiques à ce qui a été observé à la Figure 3.18: Résultats de l'étape de validation des bandes Raman sélectionnées pour l'échantillon de polyéthylène



Les figures a) et b) proviennent des mesures faites sur la zone oblitérée l'échantillon de polyéthylène. La figure a) indique une contrainte de type tensile tandis que la figure b) indique une contrainte compressive.

sous-section 3.3.2 justifierait l'image de la zone oblitérée. Dans le cas où les résultats seraient divergents, les autres bandes Raman sensibles aux contraintes mécaniques identifiées seraient analysées. Dans le cas où la conclusion serait toujours négative, une mesure sur un caractère ayant été oblitéré moins profondément serait envisagée puisque la distance de propagation des contraintes mécaniques dans les polymères est une variable inconnue.

Les figures 3.17, 3.18 et 3.19 présentent les résultats obtenus suite à l'analyse de validation des mesures préliminaires. Les bandes Raman analysés et présentées sont exactement les mêmes que celles identifiées à la sous-section 3.3.2. Le décalage des bandes Raman observé lors de l'étude de la zone sans oblitération est également observé dans la zone oblitérée. Puisque les valeurs du décalage des positions maximales des bandes Raman sont comparables, il est possible de valider le choix des bandes Raman sélectionnées pour les mesures d'imagerie. De plus, les résultats tendent à supporter qu'il sera possible d'observer des contraste dans la répartition des contraintes mécaniques résiduelles dans les matériaux, justifiant ainsi les prochaines étapes et mesures.

Ces mesures ont aussi permis d'observer que le spectre Raman nécessite un temps d'acquisition plus long dans la région oblitérée en raison de la rugosité de la surface [37]. La surface diffusant un peu plus la lumière, il faut que le temps d'acquisition soit augmenté pour que la résolution du spectre Raman observé soit comparable avec ce qui était observé dans la zone sans oblitération [25]. Aussi, notamment pour le polycarbonate, la zone oblitérée est opaque comparativement au polymère qui



Figure 3.19: Résultats de l'étape de validation des bandes Raman sélectionnées pour les échantillons de nylon et de nylatron

Les figures a) et b) proviennent des mesures faites sur la zone oblitérée de l'échantillon de nylon mais correspondent aussi à ce qui a été observé pour l'échantillon de nylatron. La figure a) présente une bande Raman indiquant une contrainte tensile tandis que la figure b) présente une bande Raman qui montre que le matériau a été compressé.

était transparent. Le changement d'indice de réfraction et l'opacification du milieu font en sorte que l'absorption laser est plus forte, justifiant ainsi l'augmentation de la durée des expériences [37]. Ces observations préliminaires constituent le premier argument supportant expérimentalement le fait que le processus de marquage induit des changements structurels locaux dans le matériau plastique [2, 11].

3.4 Reconstruction du caractère oblitéré

Les résultats des expériences préliminaires, présentés à la section 3.1, démontrent que la spectroscopie Raman permet la détection ainsi que l'observation des contraintes mécaniques résiduelles dans les polymères. L'analyse des résultats provenant des expériences réalisées à la section 3.3 a également permis d'identifier une ou des bandes spectrales sensibles aux contraintes mécaniques résiduelles induites par le processus de marquage du caractère pour chacun des quatre polymères d'intérêt. Les résultats présentés à la section 3.3.3, pour des mesures effectuées dans la zone oblitérée d'un des caractère des échantillons, justifient la production d'une image spectrale cartographiant la région oblitérée par laquelle il est supposé que l'observation de la répartition des contraintes mécaniques présentes dans les échantillons permettra la visualisation complète du caractère initialement visible.

3.4.1 Polycarbonate

Le caractère d'intérêt pour les expériences d'imagerie était celui le plus à droite sur la photographie de l'échantillon de polycarbonate, présenté en figure 2.1, étant donné que la profondeur d'oblitération était la plus importante. La figure 3.20 précise la zone analysée ainsi que l'image spectrale obtenue. La figure 3.20a présente la photographie de la zone d'intérêt de l'échantillon de polymère. La partie gauche a été laissée intacte à des fins de comparaison et a servi comme zone de contrôle lors des expériences. La partie droite du caractère a été complètement oblitérée et la lettre n'est plus visible. Par observation au microscope, la profondeur de la lettre ainsi que de l'oblitération par rapport à la surface originale pouvait être déterminée. La plate-forme porte échantillon offrant un ajustement au micromètre près, il a été déterminé que le caractère visible avait une profondeur de 120 μ m et que l'oblitération avait été effectuée jusqu'à une profondeur de 200 μ m.





La figure a) est une photographie de la zone analysée et montre l'échantillon de polycarbonate tel que visible à l'oeil nu. La profondeur de la lettre visible était de 120 μ m tandis que la profondeur de l'oblitération était de 200 μ m. La figure b) est une image spectrale de la zone correspondante à la photographie en figure a) construite par observation du décalage de la bande Raman associée à la liaison C-O et permettant de visualiser la lettre complète.

Lors des mesures préliminaires, la bande Raman assignée à la déformation de la simple liaison entre les atomes de carbone et d'oxygène, à 1237 cm⁻¹, a été désignée comme étant la plus sensible aux contraintes mécaniques résiduelles. Les expériences effectuées lors d'une mesure linéaire démontraient que les variations concernant la position de la bande Raman indiquaient la présence de contraintes de type tensiles dans le matériau. Dans le but de visualiser la répartition des contraintes dans l'échantillon, un cartographie complète a été produite. La figure 3.20b est une image spectrale obtenue lors d'une seule et même mesure et produite en assignant une couleur à chaque pixel en fonction de l'information spectrale associée au paramètre utilisé. Ainsi, la totalité de la zone d'intérêt a été couverte, et donc mesurée selon les mêmes conditions et paramètres.

Les zones non-contraintes présentent une bande spectrale ayant un maximum à 1237 cm⁻¹. Les valeurs correspondantes à ce décalage sont illustrées en rouge sur la figure 3.20b. Comme démontré à la figure 3.11b, les zones contraintes présentent un décalage de la bande spectrale associée à la simple liaison C-O de plus ou moins 1 cm^{-1} vers les plus petits nombres d'ondes, indiquant ainsi une contrainte de type tensile [26]. Les zones contraintes sont illustrées en bleu sur la figure. Pour la région de contrôle, soit la partie non-oblitérée de la zone d'intérêt, les régions présentant des contraintes mécaniques résiduelles concordent à l'emplacement de la partie toujours visible du caractère sur la photographie de l'échantillon. Le contraste entre les zones contraintes et non-contraintes permet la visualisation complète du caractère "H", ce qui comprend la partie oblitérée n'étant pas visible par l'oeil humain sur la photographie de la zone d'analyse. La figure ne laisse pas place à l'interprétation aléatoire du caractère illustré.

Bien que l'image spectrale de la partie visible de la lettre "H" correspond à la photographie, les dimensions de l'image spectrale sont légèrement supérieures à ce qui est observé sur la photographie. Lors du processus de marquage, le plastique s'est déformé par élongation. Il est donc normal que les zones contraintes aient des dimensions équivalentes ou quelques peu supérieures à ce qui était visible initialement [11, 51]. L'image spectrale obtenue justifie également l'affirmation voulant que la réponse principale du polycarbonate suite à la déformation plastique causée lors du marquage de la lettre ait été l'étirement [11, 51].

En plus du décalage d'une bande Raman, d'autres paramètres peuvent être analysés pour produire une image spectrale [37]. La figure 3.21a est l'image spectrale obtenue par analyse de l'intensité de la bande Raman de la simple liaison C-O. Lors des mesures préliminaires, il a été observé que l'intensité du signal spectral diminuait dans la zone marquée. L'hypothèse avancée était qu'en raison du changement dans les propriétés optiques causé par des déformations structurelles locales résultantes de l'étape de marquage, le plastique diffusait un peu plus l'énergie lumineuse, ce qui résultait en une perte globale du signal détecté [2, 4]. Étant donné que les paramètres d'acquisition ont demeuré constant tout au long de la mesure, seules les différences au niveau de l'échantillon ont entrainé des variations d'intensité. L'image spectrale a été obtenue en utilisant les spectres Raman acquis lors de la cartographie ayant menée à la reconstruction du caractère. La partie gauche de l'image correspond à la zone de contrôle. Le fond est illustré en rouge et le caractère visible sur la photographie est présent, mais difficilement discernable en raison du faible contraste. La partie droite de l'image correspond à la zone oblitérée. L'homogénéité de la surface, malgré la rugosité apparente sur la photographie, est représentée aussi dans la figure. La partie droite de la lettre n'est pas discernable. Malgré des essais visant à améliorer le contraste de l'image, la reconstruction du caractère oblitéré n'a pas été possible [37]. Les résultats obtenus par cette image démontrent que l'intensité de la bande spectrale ne permet pas d'obtenir des résultats comparables à ce qui est obtenu par l'observation du décalage de la bande spectrale, un résultat qui était attendu puisque la quantité de matériau n'a pas changée [25].

Figure 3.21: Images spectrales en fonction de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1237 cm⁻¹ d'un caractère oblitéré sur l'échantillon de polycarbonate



La figure a) est une image spectrale obtenue par observation des variations dans l'intensité de la bande spectrale à 1237 cm⁻¹. La zone intacte, à gauche sur la figure est illustrée en rouge. Le caractère est difficilement visible. La zone oblitérée, à droite sur la figure, est illustrée en bleue et est très homogène. La figure b) est une image spectrale obtenue par analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande spectrale de la liaison C-O de la zone illustrée à la figure 3.20a et permet la visualisation complète du caractère marqué.

La figure 3.21b présente l'image spectrale obtenue par analyse des variations dans la largeur à mi-hauteur de la bande Raman de la liaison C-O pour l'échantillon de polycarbonate. La figure permet de visualiser complètement la lettre "H". Comparativement à l'image obtenue par analyse du décalage de la bande spectrale, cette figure est beaucoup plus bruitée. Les zones qui présentent

un élargissement significatif de la bande spectrale de plus ou moins 2 cm^{-1} sont illustrés par la couleur verte, comparativement aux endroits non-affectés, qui sont illustrés en bleu. Comme supposé initialement, le marquage induit un changement structurel local dans le polymère et ce changement est perceptible par l'analyse de la largeur à mi-hauteur des bandes spectrales [2, 36]. Il est donc naturel que les régions qui présentent un élargissement de la bande spectrale concordent avec les endroit identifiés comme étant des zones sous contraintes résiduelles à la figure 3.20b.

Les images spectrales obtenues sont composées de 35 x 35 pixels, pour un total de 1225. La distance entre chaque point de mesure était de plus ou moins 200 μ m, pour une résolution maximale de 125 dpi. Malgré le fait que la reconstruction du caractère effacé par observation du décalage de la bande Raman associée à la simple liaison C-O ait été un succès, les stries induites dans la zone oblitérée par l'outil mécanique ne sont pas visibles. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer pourquoi il en est ainsi. La première implique tout simplement que la bande spectrale utilisée n'a pas été affectée par cette déformation 64. L'image spectrale obtenue ne permettrait donc pas d'observer les stries et les contraintes introduites lors du processus d'oblitération. La seconde hypothèse est quelque peu en complément avec la première. La résolution de l'image n'étant que de 125 dpi, il est possible que cela ne soit pas suffisant pour permettre de discerner les faibles contraintes introduites lors de l'oblitération [37]. Bien que la figure présente une faible résolution, l'échantillonnage a été surestimé. On compte 4 ou 5 pixels de largeur pour les zones contraintes. Ce nombre aurait pu être diminué à 2 ou 3 en laissant une plus grande distance entre chaque point, ce qui aurait fait en sorte que le contraste observé n'aurait pas été aussi net. Cependant, le temps nécessaire pour la mesure aurait été réduit. Le temps nécessaire pour procéder à l'acquisition des spectres Raman nécessaires pour constituer l'image était de 5h. Le rapport signal-bruit devant être optimisé, chaque point nécessitait 3 secondes. Le plastique étant généralement transparent, il était possible d'utiliser une intensité laser permettant de maximiser le temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre Raman net sans toutefois risquer de surchauffer l'échantillon. Le facteur limitant de cette expérience était donc le temps requis par le système d'auto-focalisation, effectué avant chaque prise d'un spectre Raman. Dans le cas présent, une mesure concluante permettant la reconstruction aurait pu être obtenue dans un temps de 1,5 heures.

3.4.2 Polyéthylène

Tout commme pour l'échantillon de polycarbonate, le caractère d'intérêt était celui le plus à droite sur la photographie de l'échantillon de polyéthylène, présentée à la figure 2.2. La figure 3.22a présente une photographie de la zone d'intérêt. La partie gauche a été laissée intacte et le caractère est toujours visible dans le but de servir comme zone de contrôle. La partie droite a été oblitérée et le caractère n'est plus visible à l'oeil nu. La profondeur mesurée au microscope de la lettre visible de la partie gauche était de 232 μ m tandis que l'oblitération a été effectuée à une profondeur de 340 μ m par rapport à la surface dans la partie droite. Le fait que la partie effacée de la lettre "H" semble partiellement visible dans la zone oblitérée bien que l'oblitération est été effectuée plus de 100 μ m sous la marque originale pourrait s'expliquer en supposant que le polymère, malléable, aurait tenté de reprendre la forme initiale arborée avant l'abrasion [11, 14].

Lors des expériences préliminaires, les bandes Raman à 1441 et 1062 cm^{-1} ont été identifiées comme pouvant permettre l'observation de contraintes mécaniques résiduelles. Bien qu'elles indiquent une contrainte de type opposée, le décalage perceptible est de plus ou moins 1 cm^{-1} pour chacune de ces bandes spectrales. La cartographie de la zone oblitérée uniquement a été réalisée. La figure 3.22b est composée par superposition de l'image spectrale obtenue par analyse du décalage de la bande spectrale à 1441 cm⁻¹ sur la photographie de la zone d'intérêt. La figure 3.22c est une superposition de l'image spectrale obtenue par analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande spectrale à 1441 cm⁻¹ sur la photographie de la zone analysée. Les deux figures comprenant une image spectrale permettent d'observer des variations qui semblent correspondre à la partie oblitérée de la lettre "H" ainsi que les stries provenant de l'oblitération.



Figure 3.22: Reconstruction du caractère effacé sur l'échantillon de polyéthylène

La figure a) est une photographie de la zone analysée de l'échantillon de polyéthylène. La partie gauche du caractère est toujours visible et la partie droite a été oblitérée. La figure b) présente l'image spectrale obtenue par analyse du décalage de la bande Raman à 1441 cm⁻¹. La figure c) présente l'image spectrale obtenue par analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1441 cm⁻¹

La figure 3.23 présente les détails des images spectrales utilisées aux figures 3.22b et 3.22c. Ces figures sont également accompagnées des échelles. La figure 3.23a est une image spectrale fabriquée par analyse des variations du décalage de la bande Raman de la liaison trans entre les atomes de carbone [49]. La zone cartographiée correspond à la zone oblitérée, visible sur la photographie présentée en figure 3.22a. Comme démontré à la figure 3.13b, les zones non-contraintes présentent



Figure 3.23: Images spectrales de la zone oblitérée d'un caractère de l'échantillon de polyéthylène

La figure a) est une image spectrale obtenue par analyse du décalage de la bande Raman à 1441 $\rm cm^{-1}$. Les régions sous contraintes mécaniques résiduelles sont illustrées en rouge tandis que les régions sans contraintes sont en vert-jaune. La répartition des contraintes permet de visualiser la partie droite de la lettre "H". La figure b) est une image spectrale obtenue par analyse des variations dans la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1441 $\rm cm^{-1}$. Les variations observables permettent de visualiser la partie droite de la lettre "H" et sont cohérentes avec les zones présentant des contraintes résiduelles à la figure a).

une bande spectrale avec un décalage de 1441 cm⁻¹. Ces zones sont illustrée en bleu-vert sur la figure 3.23a. Les régions avec des contraintes mécaniques résiduelles sont illustrées par la couleur rouge et présentent une bande spectrale ayant subi un décalage de plus ou moins 1 cm^{-1} vers les plus grands nombres d'ondes, indiquant une contrainte de type compressive [26]. La répartition des contraintes, illustrée sur la figure, suggère la forme de la partie effacée de la lettre "H". La ligne verte dans le milieu de la zone contrainte, en rouge, semble indiquer que les pixels la composant ne présentent pas la contrainte compressive. En considérant que le polymère malléable aurait tenté de reprendre la forme initiale présentée avant l'oblitération, il est possible d'estimer que ces pixels ne soient pas sous contrainte compressive [14, 52]. Aussi, le processus d'oblitération semble avoir introduit des contraintes mécaniques et la résolution de l'image spectrale, de 500 dpi, permet leur observation, bien que ces contraintes soient d'intensité fortement inférieure à celles résultantes du

processus de marquage. Aussi, les contraintes semblent s'être propagées sur une zone plus large que la marque visible originale, bien que la contrainte observée soit de type compressive [11, 57]. Ainsi, en réponse à la déformation, le polymère aurait subi à la fois une compression et une élongation. Cette affirmation est d'autant plus supportée par le fait que deux bandes spectrales aient été identifiées comme ayant été affectées par le processus de marquage. Les bandes spectrales identifiées par les numéros 1 et 7 sont présentées à la figure 3.7. L'image en figure 3.22b permet la comparaison entre l'image spectrale des contraintes et la marque visible.

Figure 3.24: Image spectrale de la zone oblitérée d'un caractère de l'échantillon de polyéthylène obtenue par observation du décalage de la bande Raman à 1062 cm⁻¹



La reconstruction par analyse des variations dans le décalage de la bande Raman à 1062 cm⁻¹, présentée à la figure 3.24 et indiquant une contrainte de type tensile, a aussi été concluante [26]. Cependant, la qualité de l'image produite, malgré le fait que la partie droite de la lettre "H" soit visible, est inférieure à l'image produite par l'analyse de la bande à 1441 cm⁻¹, indiquant une contrainte de type compressive [26]. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène serait que la réponse principale du plastique face à la déformation aurait été de type compressive, ce qui justifierait le fait que l'image obtenue par l'étude du décalage de la bande Raman indiquant une contrainte compressive ait été préférée [11]. Cependant, bien que la bande Raman à 1062 cm⁻¹, associée à la déformation anti-symétrique de la liaison C-C, soit une liaison chimique beaucoup plus présente dans le polymère, l'environnement ou l'encombrement autour des liaisons permet de conclure que la

liaison associée à la bande Raman à 1441 cm^{-1} ait été plus affectée par le processus de déformation en raison de la rigidité moindre [57]. Cela est aussi justifié en considérant l'arrangement et la composition du polymère, composé de régions cristallines solides et de régions plus amorphes [54]. Les régions cristallines étant maintenues plus solidement et puisqu'elles sont dans un environnement plus ou moins rigide, l'action d'une contrainte affectera principalement les régions amorphes puisque les régions cristallines ne se déformeront pas mais subiront un déplacement [52]. Cela ferait donc en sorte que les régions amorphes ou en transition seront affectées en premier lieu suivant une déformation du polymère [57]. De plus, des bandes horizontales sont visibles dans l'image. Ces bandes pourraient être imputables au processus d'oblitération. Ainsi, la bande Raman à 1062 cm⁻¹ serait peut-être également sensible aux contraintes induites par le processus d'oblitération ce qui a pour effet de nuancer le contraste. Suite à ces observations, la principale réponse face à la déformation plastique induite lors du processus de marquage du polyéthyène serait donc la compression.

Les paramètres comme l'intensité et la largeur à mi-hauteur des bandes Raman sélectionnées ont aussi été analysés. Les résultats obtenus pour une image construite en fonction des variations d'intensité n'ont pas été concluants. La figure 3.23b présente l'image spectrale obtenue par analyse de la variation de la largeur à mi-hauteur du pic Raman à 1441 cm⁻¹. La figure permet d'observer que les zones ayant subi un élargissement significatif de la bande spectrale semblent correspondre aux zones sous contraintes résiduelles présentées à la figure 3.23a puisque ces endroits ont subi des modifications structurelles [2]. En plus de permettre la visualisation de la partie effacée de la lettre "H", l'image permet aussi d'observer les stries produites par l'instrument ayant servi à l'oblitération. Tout comme pour l'image spectrale par analyse du décalage de la bande spectrale, une image a aussi été produite en analysant la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1062 cm⁻¹. Toutefois, l'image produite ne permettait pas de discerner des zones contrastées pouvant être associées à la forme du caractère effacé.

La mesure réalisée comprend 8400 pixels espacés de 50 μ m. La cartographie a été réalisée en 24h et le temps d'acquisition nécessaire était de 10 secondes pour chaque pixel. Étant donné que la surface était relativement homogène, le système d'auto-focalisation n'a pas été utilisé. La résolution de l'image spectrale est donc de 500 dpi. L'étude des images spectrales obtenues aux figures 3.23a et 3.23b démontrent un échantillonnage surestimé. Pour des raisons de logistique, une mesure haute-résolution a été réalisée et les paramètres ont été déterminés dans le but de combler une période d'acquisition totale de plus ou moins 24 heures. Cependant, un résultat tout aussi concluant aurait pu être obtenu avec une résolution significativement inférieure. Une image d'une résolution de 125 dpi a été tentée, mais la résolution n'a pas permis la reconstruction du caractère oblitérée. Ainsi, la résolution minimale estimée permettant la reconstruction complète de la lettre "H" serait de 200 dpi et serait obtenue en plus ou moins 5 heures d'analyses.

3.4.3 Nylon

Le caractère à l'étude de l'échantillon de nylon était celui situé dans la partie centrale et supérieure du morceau de plastique dont la photographie est présentée à la figure 2.3. La figure 3.25a est une photographie rapprochée de la zone d'intérêt. La partie gauche de l'image a été laissée intacte et le caractère imprimé est toujours visible. La profondeur de la lettre, mesurée au microscope, était de 120 μ m. La partie droite de la zone d'intérêt a été oblitérée et le caractère n'est plus visible. La profondeur de l'oblitération par rapport à la surface de l'échantillon était de 180 μ m. La photographie permet de remarquer que des stries sont évidentes dans la zone abrasée et qui sont des traces provenant de l'outil d'oblitération. Toutefois, de fines stries sont visibles également dans la partie gauche, laissée intacte [11].



Figure 3.25: Reconstructions partielles du caractère effacé sur l'échantillon de nylon



La figure a) est une photographie de la zone d'intérêt de l'échantillon de nylon. Une partie gauche du caractère "H" est toujours visible tandis que la partie droite est complètement oblitérée. La figure b) est une superposition de l'image spectrale obtenue par analyse du décalage de la bande spectrale à 1630 cm⁻¹ présentée à la figure 3.26 sur la photographie présentée en a). La partie droite du caractère est ainsi partiellement visible. La figure c) est une superposition de la figure 3.27 obtenue par la largeur à mi-hauteur sur la photographie présentée en a). La partie droite du caractère, non visible sur la photographie originale, est partiellement visible.

Lors des mesures préliminaires, les bandes Raman numéros 8 et 10, illustrées à la figure 3.8, ont été identifiées commme ayant été affectées par la déformation plastique induite lors du marquage de la lettre dans le polymère. La figure 3.25b est une une superposition de l'image spectrale obtenue par l'analyse du décalage de la bande Raman à 1630 cm⁻¹ sur la photographie de la région analysée. La figure 3.25c est une image composée de l'image spectrale obtenue par analyse des variations de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm⁻¹ sur la photographie de la région étudiée de Figure 3.26: Image spectrale par décalage de la bande Raman à 1630 $\rm cm^{-1}$ de la région oblitérée sur l'échantillon de nylon



La figure a) est une image spectrale obtenue par analyse du décalage de la bande Raman à 1630 cm^{-1} dans la région oblitérée d'un des caractères sur l'échantillon de nylon. Les régions sous contraintes mécaniques résiduelles sont illustrées en rouge et permettent la reconstruction partielle du caractère.

l'échantillon de nylon. Les variations observées dans les images spectrales suggèrent la partie effacée de la lettre "H".

La figure 3.26 présente l'image spectrale obtenue par analyse du décalage de la bande Raman associée à la liaison C=O. La position du maximum de la bande spectrale d'intérêt non-déformée se situe à 1630 cm^{-1} . Les zones non-contraintes devraient donc présenter cette valeur pour le décalage de la bande spectrale et sont représentées en bleu-vert sur la figure. Comme démontré à la figure 3.15b, une région sous contrainte mécanique résiduelle présentera un décalage de cette bande spectrale vers les plus hauts nombres d'ondes. Ainsi, les régions sous contraintes, illustrées en rouge sur la figure, présentent un décalage de plus ou moins 1631,5 cm⁻¹. La répartition des zones sous contraintes permet distinguer 3 régions distinctes, soient deux bandes verticales et une bande horizontale. La ligne rouge verticale à l'extrême gauche de l'image provient principalement d'erreurs dues au fait que la zone de mesure correspond à l'interface entre la partie oblitérée et non-oblitérée. Les spectres Raman obtenus sur cette zone sont très bruités en raison du faible niveau de focalisation et donc le la modélisation mathématique nécessaire à la création de l'image a connu des ratés [25, 37]. La position de la bande spectrale n'étant pas distincte du niveau de bruit, la position maximale de la bande spectrale déterminée tendait donc vers les nombres d'ondes élevés [36]. La superposition de cette image spectrale sur la photographie de la zone d'analyse de l'échantillon démontre que cette bande indique des contraintes mécaniques mais sans lien avec la lettre "H" ayant été estampillée dans le plastique. La bande rouge horizontale et la bande rouge verticale à la droite de l'image indiquent la présence de contraintes mécaniques résiduelles de type compressives détectées par le décalage de la bande Raman vers les plus hauts nombres d'ondes [26]. La distribution des contraintes mécaniques résiduelles observées dans la zone oblitérée correspond à la forme et à l'emplacement que devait avoir la partie droite de la lettre "H" avant l'abrasion.

En comparaison avec les images spectrales obtenues pour les polymères de polycarbonate et de polyéthylène, l'image spectrale de la zone oblitérée de l'échantillon de nylon présente un arrière-plan beaucoup moins homogène puisque des lignes horizontales de couleur jaune sont discernable sur le fond bleu-vert. En considérant l'aspect macroscopique des échantillons ainsi que leur arrangement général, ces différences peuvent être expliquées. Le nylon étant principalement constitué de fibres macroscopiques, la surface présente des stries, comparativement à la surface lisse des échantillons de polycarbonate et de polyéthylène [54]. En réponse à la déformation plastique induite lors du processus de marquage de la lettre "H", il a été démontré que le polymère de nylon s'est principalement compressé [52]. Une observation intéressante faite par l'observation des figures 3.25b et 3.26 concerne la largeur des zones contraintes permettant la visualisation partielle du caractère oblitérée avec la largeur de la zone déformée de la partie toujours visible de la lettre. L'image spectrale montre une zone déformée d'une largeur nettement inférieure à la déformation visible. Ainsi, en raison de la composition structurale fibreuse du polymère, les contraintes se seraient moins généralement distribuées dans l'échantillon [11]. Cette hypothèse est aussi soutenue par le fait que le nylon est un polymère plus résistant que les autres thermoplastiques testés [11, 61]. L'image spectrale obtenue par décalage de la bande Raman à 1630 $\rm cm^{-1}$ indiquant une contrainte de type compressive ne présente pas un gradient dans le décalage observé pour les zones contraintes. Cependant, la reconstruction partielle du caractère oblitéré est concluante. L'analyse du décalage de la seconde bande spectrale identifée comme étant sensible aux contraintes mécaniques résiduelles, soit celle à 1441 cm⁻¹, a aussi permis la visualisation de l'information effacée. L'image spectrale présentée à la figure 3.26 est l'image qui montrait le meilleur résultat. Cela peut aussi s'expliquer par le fait que la liaison associée à la bande Raman à 1630 $\rm cm^{-1}$ est directement reliée aux liaisons permettant de faire des pont hydrogènes entre les différentes fibres de polymères [52]. Ainsi, en réponse à une déformation, le polymère se serait compressé et les liaisons situées le plus près des possibilité de connexions entre les chaines de polymère auraient subi une plus grande pression, contrairement aux liaisons faisant partie intégrale de la structure fibreuse, comme c'est le cas pour la bande Raman à 1441 cm⁻¹ [59].

Tout comme pour les autres expériences réalisées précédemment et comme attendu, l'image spectrale par intensité d'une bande spectrale a été tentée mais n'a pas permis la reconstruction de l'information effacée, malgré les traitements d'image effectués [37]. Cependant, la haute résolution de l'image spectrale permet de discerner les stries provenant du processus d'oblitération. La figure 3.27 présente l'image spectrale obtenue par analyse des variations de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm⁻¹. L'image obtenue permet encore une fois de distinguer 2 lignes rouges verticales et une ligne rouge horizontale. La ligne rouge verticale à l'extrême gauche de l'image provient de l'interface entre la zone oblitérée et non-oblitérée. Ces pixels colorés ne seront donc pas considérées pour des éléments reconstruisant la lettre effacée. La figure permet donc la reconstruction partielle de la lettre "H" oblitérée. Par comparaison avec la figure 3.26, les bandes rouges sont plus prononcées et contrastées. La figure présente des zones ayant subi un élargissement significatif, régions qui Figure 3.27: Image spectrale par la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm⁻¹ de la région oblitérée sur l'échantillon de nylon



La figure est une image spectrale obtenue par analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm⁻¹. Les zone qui démontrent un élargissement significatif de la bande spectrale, illustrée en rouge, correspondent aux zones ayant des contraintes mécaniques résiduelles présentées à la figure 3.26.

correspondent aux endroit où l'organisation structurelle du polymère a été altérée [54]. Ces zones correspondent donc aussi aux régions où des contraintes mécaniques résiduelles ont été détectées et indiquent la forme partielle de la lettre "H" manquante. L'image obtenue par analyse de la largeur à mi-hauteur ne permet pas de discerner les stries induites par l'outil d'oblitération ni les stries des fibres du polymère, rendant ainsi le fond plus homogène. Un phénomène intéressant perceptible sur l'image est le fait qu'un gradient semble être visible. En partant du centre des lignes rouges, les pixels présentent un changement de couleur similaire, passant du rouge vers le jaune, et finalement au bleu dans les endroits éloignées des régions sous contraintes. Donc, en fonction du gradient perceptible et de la largeur prédominante des bandes, l'image spectrale produite par analyse de la largeur à mihauteur serait la meilleure option permettant la reconstruction efficace de l'information oblitérée.

Les images spectrales sont composées de 4680 pixels espacés de 25 μ m pour une résolution de 1000 dpi. Le temps d'acquisition fixé pour chaque pixel était de 20 secondes et le système d'autofocalisation n'a pas été utilisé. Le temps de mesure était donc d'environ 24 heures. Une image a été tentée avec une résolution de 500 dpi et l'image spectrale produite par l'analyse du décalage Raman de la bande spectrale n'a pas permis la reconstruction du caractère effacé. En raison de la faible répartition des contraintes mécaniques dans l'échantillon, la résolution minimale permettant la reconstruction concluante de l'information effacée par décalage d'une bande spectrale ne devrait pas être inférieure à 1000 dpi. Cependant, dans un cas comme celui-ci, où le matériau a subi une compression en réponse à une déformation plastique, l'analyse de la largeur à mi-hauteur serait une alternative plus intéressante que le décalage d'une bande Raman. Ainsi, la résolution nécessaire pour reconstruire efficacement l'information n'aurait pas besoin d'être aussi élevée. Cette image aurait donc pu être produite en un peu moins de 3h, en considérant une résolution de 300 dpi. L'image complète de la zone oblitérée pourrait ainsi être obtenue en près de 22 heures, soit un temps comparable à la mesure effectuée.

3.4.4 Nylatron

Tout comme pour l'échantillon de nylon, le caractère étudié était celui situé dans la partie supérieure et centrale du morceau de nylatron, présenté à la figure 2.4. La figure 3.28a est une photographie rapprochée de la zone d'analyse de l'échantillon de nylatron. La partie gauche de la photographie présente une lettre visible et a été laissée intacte à des fins de comparaison en tant que zone de contrôle. La demi lettre "H" visible avait une profondeur de 85 μ m par rapport à la surface. La partie droite de la zone d'intérêt a été oblitérée à une profondeur de 135 μ m par rapport à la surface, soit 50 μ m de plus que la profondeur établie pour la lettre toujours visible. Des stries sont visibles dans la zone abrasée et résultent du processus d'oblitération. Des stries sont également visibles dans la partie laissée intacte. Ces stries peuvent s'expliquer par la structure du nylatron. Ce polymère est en fait composé de fibres de nylon renforcées par une matrice de bisulfure de molybdène pour augmenter la rigidité [11, 24]. Ces stries pourraient donc être due à la composition de l'échantillon et être des fibres de nylon [52, 54].

Figure 3.28: Reconstructions partielles du caractère effacé de l'échantillon de nylatron



La figure a) est une photographie de la zone d'analyse de l'échantillon de nylatron. La partie gauche de la lettre "H" est toujours visible. La partie droite est complètement oblitérée. La figure b) est une superposition de la figure 3.29 obtenue par le décalage de la bande Raman à 1630 cm⁻¹ sur la photographie présentée en a). Grâce à l'image spectrale, la partie droite du caractère est partiellement visible. La figure c) est une superposition de la figure 3.30 obtenue par la largeur à mi-hauteur sur la photographie présentée en a). La partie droite du caractère, non visible sur la photographie initiale, est partiellement visible.

Les analyses de composition effectuées sur l'échantillon ont révélées que celui-ci avait une composition pratiquement identique à celle de l'échantillon de nylon [59]. Puisque ce composé est l'élément majoritaire et que les résultats des mesures préliminaires concernant la sélection de bandes spectrales sensibles aux contraintes mécaniques étaient équivalents pour les échantillons étudiés, les bandes spectrales 8 et 10 du nylon serviront donc à la création des images spectrales visant à reconstruire la partie effacée de la lettre marquée. La figure 3.28b est une superposition de l'image spectrale obtenue par analyse du décalage de la bande spectrale de la liaison C=O, à 1630 cm⁻¹, sur la région correspondante de la photographie de la zone d'intérêt. La figure 3.28c est une superposition de l'image spectrale superposition de la correspondante à l'endroit de la mesure sur la photographie de l'échantillon. Les figures comprenant des images spectrales permettent la visualisation de la partie intacte de la lettre "H", mais aussi d'une partie de la moitié effacée.





La figure présente l'image spectrale obtenue par analyse du décalage de la Raman de la liaison C=O. La figure présente des régions ayant des contraintes mécaniques résiduelles compressives, illustrées en rouge et qui permettent la reconstruction partielle de la lettre.

La figure 3.29 présente le résultat de l'image spectrale construite par analyse du décalage de la bande Raman associées à la liaison C=O [59]. La position du maximum d'une bande spectrale n'ayant pas subi de contrainte est de 1630 cm⁻¹. Sur la figure, les pixels associés à des régions n'exprimant pas de contrainte mécanique résiduelle sont illustrés par la couleur bleu. La figure présente aussi des zones jaunes et rouges. Ces régions sont associées à un décalage de la bande spectrale vers les plus grands nombres d'ondes, indiquant ainsi une contrainte compressive [26]. Le décalage observée est de plus ou moins 1 cm⁻¹ pour les zones en jaune et de plus ou moins 2 cm⁻¹ pour les zones rouges. Ce décalage observable de la bande spectrale correspond à ce qui a été observé lors des mesures préliminaires, dont les résultats sont présentés à la section 3.3. De plus, les zones contraintes présentent une forme qui correspond à la partie droite de la lettre "H" ayant été effacée. Cependant, comparativement au résultat obtenu sur l'échantillon de nylon (figure 3.26), l'image spectrale obtenue sur l'échantillon de nylatron présente un gradient des contraintes. En effet, les couleurs passent du rouge au bleu selon un dégradé beaucoup moins prononcé que la transition très brusque observée pour le nylon. Ainsi, la largeur de la région contrainte observée correspond plus fidèlement à la largeur de la marque originale. Bien que la réponse du nylatron face à la déformation plastique induite lors du processus de marquage soit similaire à celle du nylon, puisque les deux matériaux ont subi une compression lors de l'estampillage de la lettre, la répartition et la distribution des contraintes mécaniques est différente pour les deux matériaux [11]. Le nylon simple étant plus fibreux, la propagation des contraintes était limitée, principalement par les interstices entres le fibres de polymères [52]. Ainsi, le fait que ce plastique soit moins compact aurait fait en sorte que les contraintes mécaniques soient dissipées et absorbées par ces interstices, offrant donc une région contrainte de dimension très réduite [11]. Cependant, le nylatron est aussi composé d'une résine de bisulfure de molybdène liant les fibres de nvlon plus fortement entres-elles, augmentant ainsi ses propriétés mécaniques [11]. L'homogénéité globale de ce polymère ainsi que l'absence d'interstices entres les fibres de polymères aurait donc permis la propagation des contraintes sur une plus grande superficie [11]. Puisque le nylatron est un type de nylon renforcé dans le but de mieux résister aux impacts, le fait que le matériaux permet de dissiper plus largement les contraintes fait en sorte qu'il pourra résister à un impact beaucoup plus grand avant de se briser [24]. Cette observation est aussi corrélée par le fait que la profondeur de l'indentation mesurée sur cet échantillon est nettement inférieure à ce qui a été observé sur le nylon. Bien que la force exacte de chaque indentation ne soit pas connue, le nylatron présente une différence au niveau de la profondeur estampillée de 35 μ m avec le nylon, soit une différence de 30 % [65]. Aussi, l'arrière-plan est relativement homogène et les fibres de polymère ne sont pas discernables. Toutefois, des stries résultant de l'oblitération sont apparentes sur l'image et indiquées par de faibles lignes jaunes transversales.

Tout comme pour l'échantillon de nylon, la reconstruction de la lettre effacée a été possible en construisant l'image spectrale par analyse du décalage de la bande spectrale à 1441 cm⁻¹. En raison de la dureté du plastique, il est normal qu'une compression entraîne une certaine élongation aussi, mais puisque la compression serait le phénomène de réponse prédominant, la meilleure image spectrale obtenue, soit celle avec la bande Raman à 1630 cm⁻¹ a été présentée.

La figure 3.30 présente l'image spectrale construite par analyse des variations de la largeur à mihauteur de la bande spectrale à 1630 cm^{-1} . La figure présente deux régions, soient une bande verticale et une bande horizontale, qui illustrent un élargissement significatif de la bande spectrale étudiée. Ces régions présentent une bande spectrale ayant une largeur à mi-hauteur déterminée de plus ou moins 32 cm^{-1} et correspondent aux régions où un changement dans l'arrangement structurel du plastique a été détecté. Ces régions correspondent aussi aux zones qui présentent des contraintes mécaniques résiduelles, illustrées à la figure 3.29. Les endroits qui présentent une bande spectrale élargie concordent aussi avec la forme de la lettre "H" effacée. Cette image confirme donc le fait que le processus de marquage, en plus d'induire des contraintes mécaniques, affecte aussi l'arrangement Figure 3.30: Image spectrale obtenue par analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm^{-1} réalisée dans la zone oblitérée de l'échantillon de nylatron



La figure présente l'image spectrale obtenue par analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm^{-1} . Les zones présentant un élargissement significatif de la bande spectrale, illustrées en rouges, concordent avec les régions identifiées comme ayant des contraintes mécaniques résiduelles à la figure 3.29 et indiquent des endroits où la structure locale a été perturbée, permettant ainsi la reconstruction partielle de l'information oblitérée.

structurel local de l'objet [2, 4]. Le contraste observé entre les régions illustrées en rouge et les régions qui présentent une largeur à mi-hauteur normale, soit une valeur de 14 cm^{-1} et qui sont illustrées en bleu, permet de visualiser l'information effacée, produisant ainsi une reconstruction partielle du caractère. De plus, la largeur des zones rouges est presque équivalente à la taille de la lettre toujours visible. Tout comme c'était le cas pour l'échantillon de nylon, l'image par la largeur à mi-hauteur présente des régions affectées plus larges et contrastées que ce qui est observé sur l'image par décalage de la bande Raman. De plus, un certain gradient est apparent, indiquant que la largeur à mi-hauteur se rétrécit graduellement lorsqu'on s'éloigne de la position maximale atteinte illustrée en rouge. La résolution choisie pour les mesures permet également d'observer les stries produites par l'outil ayant servi lors de l'étape d'abrasion.

Comparativement à l'analyse par décalage de la bande Raman pour détecter les contraintes mécaniques résiduelles et qui a permis la reconstruction partielle de la lettre effacée pour les bandes Raman à 1441 et 1630 cm⁻¹, uniquement l'image produite par l'analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm⁻¹ a produit un résultat concluant. L'image produite par analyse de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1441 ne présentait pas de zones indiquant des variations significatives. De plus, l'image obtenue était de qualité inférieure à ce qui a été présenté à la figure 3.29. L'image spectrale obtenue par étude de l'intensité des bandes spectrales n'a également pas donné de résultat concluant permettant d'affirmer la reconstruction du caractère oblitéré.

La durée nécessaire pour l'acquisition des données permettant la construction des images spectrales était de 24 heures. Le temps d'intégration était de 20 secondes pour chacun des 4680 pixels. Chaque point de mesure était séparé de son voisin par une distance de 25 μ m. La résolution de la cartographie

réalisée était donc d'environ 1000 dpi. L'observation des images produite permet de conclure que la résolution choisie est beaucoup trop élevé. Ainsi, un échantillonnage de 300 dpi aurait permis la mesure de toute la zone oblitérée en moins de 24 heures. Les paramètres d'acquisition utilisés pour cette expérience étaient exactement les mêmes que ceux pour la mesure dans la zone oblitérée du morceau de nylon, sans savoir que la distribution des contraintes mécaniques serait différente pour le nylatron. De plus, en fonction du temps alloué pour les expériences et de la disponibilité de l'instrument, une mesure de 24 heures respectait tous les critères. Étant donné que la zone d'analyse était relativement plane et homogène, le module d'auto-focalisation n'a pas été employé. Cependant, en comparaison avec les mesures effectuées sur le polycarbonate, l'intensité du laser a nécessité d'être ajustée à la baisse pour éviter de chauffer ou de détruire le polymère noir [25, 32].

3.5 Mesures en vue de coupe

Dans le but d'obtenir une mesure de l'étendue de la propagation des contraintes mécaniques dans le polymère suite au marquage, l'échantillon de polycarbonate a été découpé pour permettre l'étude en vue de coupe. Cette valeur trouve sont importance pour identifier les limites de la technique de reconstruction.

Une scie lente a servi à la préparation de l'échantillon. La scie lente permet une découpe limitant la friction entre le plastique et la lame, réduisant ainsi les risques de faire fondre la surface observable du polymère ce qui éliminerait les contraintes mécaniques imprégnées [11, 24]. Si on connait la force appliquée pour estampiller la lettre, il est possible d'estimer la profondeur maximale à laquelle il serait faisable de reconstruire l'information originale. Cependant, les échantillons fabriqués à l'UQTR ont été estampillés manuellement, et donc la valeur de la force appliquée n'a pas été quantifiée. Étant donné qu'on connait les propriétés mécaniques du polymère, la profondeur de propagation des contraintes peut servir à estimer la force appliquée [11].

3.5.1 Propagation des contraintes dans l'échantillon

Tout d'abord, la lettre laissée intacte a été choisie pour procéder aux mesures en vue de coupe. Le caractère choisi, soit la lettre "H" la plus à gauche de l'image 2.1, a donc été séparé du reste de l'échantillon par une découpe rapide utilisant un outil électrique. Ensuite, la découpe a été exécutée selon un axe perpendiculaire aux barres verticales de la lettre "H" dans la partie inférieure du caractère. Ainsi, 4 zones distinctes de mesures étaient créées, soient 2 sur chaque morceau résultant de la coupe bien qu'une seule image soit présentée ci-après.



Figure 3.31: Répartition des contraintes mécaniques dans le polycarbonate suite à une mesure en vue de coupe

La figure 3.31 présente l'image spectrale obtenue en observant les variations dans la liaison C-O du polycarbonate par décalage de la bande Raman à 1237 cm⁻¹. Les régions sous contraintes tensiles sont illustrées en bleu, tandis que les régions sans contraintes sont vertes. L'oblitération est à 200 μ m de profondeur et la limite de détection est entre 750 et 800 μ m.

La figure 3.31 expose l'image spectrale obtenue lors de la mesure en vue de coupe de l'échantillon de polycarbonate par analyse du décalage de la bande Raman à 1237 cm⁻¹. Les régions ne présentant pas de contrainte mécaniques résiduelles sont représentées en jaune-vert sur la figure. Les régions sous contraintes mécaniques résiduelles présentent un décalage de la bande Raman vers les plus petits nombres d'onde et sont illustrées en bleu. La partie supérieure de l'image de couleur jaune ne fait pas partie de l'échantillon. Étant donné que les mesures se sont faites dans l'air, le spectre observé ne présentait pas la bande Raman d'intérêt. La modélisation des données pour cette zone a donc été aléatoire [36, 37]. Toutefois, la surface de l'échantillon, clairement visible sur l'image, présente au centre une déformation indiquant l'emplacement du caractère. Les dimensions de la lettre observée sur l'image ont aussi été comparée à ce qui a été mesuré sur l'échantillon avant les expériences. La profondeur ainsi que la largeur de l'indentation observées et calculées sur l'image sont identiques aux mesures directes. L'oblitération maximale effectuée sur l'échantillon, à une profondeur de 200 μ m, est aussi indiquée sur l'image.

Une autre observation possible concerne les dimensions des régions sous contraintes. La cartographie présentée montre que des contraintes mécaniques résiduelles sont présentes en surface et sur une largeur supérieure à l'indentation visible [51]. Sachant que la réponse du polymère à la déformation est l'étirement, par observation de contraintes de type tensile, on peut confirmer l'hypothèse selon laquelle la résolution nécessaire minimale permettant l'observation ou la reconstruction de l'information oblitérée serait au minimum de 100 dpi. Puisque la lettre possède une largeur de 500 μ m, la distance maximale entre chaque point serait de 250 μ m. Autrement dit, la résolution minimale pour l'imagerie serait de 4 points par millimètre, ce qui est environ 100 dpi.

Par analyse de l'image produite, il est possible d'estimer la limite de détection à environ 800 μ m de profondeur, soit l'endroit où la couleur bleue s'estompe. Cette mesure démontre donc que la propagation des contraintes est grande dans le matériau, et donc pour éliminer totalement toutes traces d'une inscription, il faut effectuer une oblitération sur plus d'un millimètre. Étant donné le fait que l'inscription n'était plus visible après seulement 200 μ m, il serait approprié de penser que l'oblitération d'un objet n'atteindrait pas obligatoirement cette distance puisque le but serait uniquement de faire disparaître l'inscription [1, 2]. En raison de problèmes majeurs sur le système Raman, les mesures en vue de coupe sur les autres échantillons polymères n'ont pas pu être réalisées bien qu'elles étaient planifiées.

3.5.2 Estimation de la force appliquée

Puisque les lettres ont été estampillées manuellement dans les polymères, la valeur exacte de la force appliquée n'est pas connue. Étant donné le fait que la profondeur des lettres est pratiquement constante sur chaque échantillon, on peut supposer que la force appliquée pour marquer chaque lettre soit comparable. Bien que nous ne soyons pas en mesure de déterminer exactement la force appliquée, il est possible d'en faire l'estimation en utilisant la mesure de la déformation créée [51, 60, 66]. De plus, les propriétés mécaniques du polymère étant des valeurs ayant été déterminées, les valeurs de la littérature pourront être utilisées [11, 24].

La relation entre la dureté du polycarbonate et la profondeur de l'indentation peut être représentée par[66]:

$$\frac{H}{H_0} = \left(\frac{h_0}{h}\right)^{\frac{1}{2}} + 1 \tag{3.1}$$

où H₀ est la valeur de la dureté du polycarbonate (166 MPa), H est la force appliquée, h est la profondeur de l'indentation et h₀ est une constante proportionnelle à l'angle de l'indentateur. La valeur sélectionnée ici, provenant de l'article d'Akita et al. [66], est de 0,05 μ m.

Par résolution de l'équation (3.1), on obtient une valeur estimée de 169 MPa pour la force appliquée lors du marquage des lettres sur l'échantillon du polycarbonate. Cette estimation est supérieure à la valeur de dureté théorique du polycarbonate, justifiant ainsi que le matériau se soit déformé de manière plastique [11, 51, 66]. De plus, cette valeur correspond à une force qu'un humain peut appliquer en utilisant un marteau et un poinçon [11]. Suite à la mesure en vue de coupe dont les résultats sont présentés à la figure 3.31, la distribution en profondeur des contraintes mécaniques dans l'échantillon peut être associée à l'estimation de la force appliquée. Ainsi, une déformation plastique perpendiculaire à la surface d'un échantillon appliquée avec une force d'environ 169 MPa produirait des contraintes mécaniques résiduelles dans le matériau jusqu'à plus ou moins 800 μ m de profondeur. Cette relation permet d'établir les limites de détection de la méthode développée pour un échantillon particulier en fonction de quelques variables, généralement connues. Il serait donc possible de prédire si la reconstruction serait efficace ou non sur un échantillon de polycarbonate en fonction de la profondeur d'oblitération observée si la force employée lors du processus de marquage est connue.

3.6 Discussion générale

Cette section vise la discussion générale des résultats obtenus sur les différents polymères et la comparaison de leur réponse face à une déformation plastique similaire. Cette section vise aussi à discuter d'éléments comme le seuil limite de détection pouvant être estimé pour chaque matériaux ainsi que de la signification de la largeur à mi-hauteur d'une bande Raman et du développement d'un modèle théorique permettant l'estimation du temps nécessaire pour réaliser les mesures.

3.6.1 Comparaison des polymères

Puisque les expériences ont été réalisées sur quatre différents échantillons, les résultats obtenus pour chacun de ceux-ci peuvent être comparés.

Intensité laser et fluorescence

Les échantillons étant d'apparence et de couleur différente, l'intensité laser pouvant être utilisée lors des mesures était un paramètre pour lequel des différences ont été constatées [11, 27]. Le polycarbonate étant un plastique clair et transparent, il n'absorbait que faiblement l'énergie lumineuse provenant du rayonnement laser. Le polyéthylène et le nylon étant des plastiques blancs et opaques, l'intensité laser maximale pouvant être utilisée pour les mesures était inférieure à ce que pouvait supporter le polycarbonate [37]. De plus, ces polymères présentaient une certaines fluorescence induite par la longueur d'onde du laser qui était de 473 nm [25]. Dans le but de limiter les effets néfastes de la fluorescence, un contrôle de celle-ci par le logiciel d'acquisition de mesures de l'instrument était nécessaire [64]. Aussi, en limitant l'intensité laser atteignant l'échantillon, la réponse de fluorescence pouvait être limitée mais pas complètement éliminée [64]. Finalement, le nylatron étant un polymère noir, il absorbait fortement l'énergie laser [11]. Pour éviter de détruire l'échantillon, une énergie minimale permettant d'obtenir un spectre Raman devait être employée [24]. Aussi, tout comme pour le polythylène et le nylon, le nylatron présentait de la fluorescence.

Polarisation

La polarisation des expériences, particulièrement en spectroscopie Raman est un facteur important à considérer [60, 38]. La géométrie des expériences peut influencer les résultats puisque l'intensité spectrale dépend en partie de la polarisation lorsque les échantillons sont cristallins [54]. Ce paramètre est toutefois sans conséquence pour le polycarbonate. Ce plastique étant amorphe la polarisation de l'expérience n'avait pas d'effets significatifs sur l'intensité du spectre Raman mesuré [24]. Pour ce qui est du polyéthylène, aucune différence notable n'a été observée quant à la polarisation de l'expérience. Le polymère, bien que la forme haute-densité soit celle présentant l'arrangement le plus organisé, n'est au plus qu'un solide semi-cristallin [54]. Ainsi, bien que la polarisation puisse avoir un effet, celui-ci ne sera pas aussi significatif que ce qui aurait été observé pour un cristal parfait par exemple [52]. En ce qui concerne le nylon et le nylatron, un léger effet a pu être constaté causé par la polarisation de la lumière incidente [38]. Le polymère étant principalement constitué de longues fibres alignées, des différences d'intensité ont été observées suite au traitement des données. Cependant, lorsque la résolution spatiale est supérieure à 300 dpi, les différences observées n'étaient plus significatives. En ce qui concerne les polymères analysés, la polarisation des expériences n'était donc pas un facteur qui permet d'expliquer et de justifier les différences observables au niveau des résultats expérimentaux [54, 60, 38].

Réponse principale face à la déformation plastique

L'analyse des différents résultats permet de constater que les matériaux plastiques, en considérant qu'une force comparable a toujours été appliquée pour l'estampillage de chaque caractère, montrent des réponses variées face à une même déformation [11, 52]. On peut estimer que la force appliquée pour estampiller chaque caractère sur tous les polymères est plus ou moins constante si on considère que les variations observées sont dans le même ordre de grandeur et qu'une différence de plus ou moins 5 MPa soient négligeables [65]. La discussion s'orientera donc vers la réponse fournie par chaque matériaux. Tout d'abord, le polycarbonate a montré une élongation majoritaire suite à la déformation puisque la contrainte résiduelle constatée était de type tensile. Pour tous les autres
polymères, la contrainte résiduelle principale observée était de type compressive, indiquant que le matériau se soit compressé et non étiré suite à la déformation plastique. Les différences structurales ainsi que la conformation adoptée par les chaines de polymères seraient des éléments à considérer pour expliquer ces différences au niveau des réponses [11]. Le polycarbonate étant un plastique amorphe ne possédant pas ou très peu de chaines latérales, il est donc normal que la plus faible liaison de la chaine principale ait été la plus affectée par une déformation plastique [55]. Pour ce qui est du polyéthylène, il a été établi que la liaison ayant été la plus affectée par la déformation plastique faisait aussi partie de la chaine principale du plastique [57]. Cependant, des ramifications peuvent être observées, donnant ainsi un niveau cristallin ou de densité [11]. Le polvéthylène se divise donc en catégories en fonction de la densité de polymère, allant de faible à haute densité. Les chaines latérales observables influencent donc fortement la densité du plastique. Ainsi, bien que le polyéthylène haute-densité présente majoritairement une structure semi-cristalline, il comprend également des régions plus ou moins amorphes [54]. Il a été démontré que les régions cristallines sont rigides et donc que les régions amorphes ou en transition d'état seront les endroits principalement affectés par une déformation suite à l'application d'une force [57]. La liaison identifiée comme ayant été la plus affectée, soit celle entre des atomes de carbone de conformation trans est retrouvée à l'interface de transition entre les régions amorphes et cristallines [57]. Puisque les régions cristallines compactes ne se sont pas déformées, il est donc normal que la principale contrainte observée soit la compression de ces liaisons des régions amorphes dans le polymère [54, 57]. En ce qui concerne le nylon, la principale contrainte mécanique résiduelle constatée était aussi de type compressive. La liaison principalement affectée par la déformation plastique résultant de l'estampillage de la lettre "H" était la double liaison entre les atomes de carbone et d'oxygène de la première amide [59]. De par les atomes d'oxygène et d'azote, le nylon possède la capacité de faire des ponts hydrogènes [24]. Ces liaisons assurent ainsi le maintien des différentes fibres de polymères et induisent l'organisation semi-cristalline dans le plastique [11]. Lors d'une déformation plastique comme celle induite lors du processus de marquage de la lettre dans l'échantillon, les connexions entres les différentes fibres de nylon ont été compressées et ont absorbé la majorité de contraintes induites. Ainsi, les liaisons des chaines principales n'ont pratiquement pas été affectées, contrairement aux liaisons entre l'oxygène et le carbone, impliqués au niveau des interconnexions [52].

En raison des faibles possibilités de liaisons entre les chaines de polymères induisant son état amorphe, la principale contrainte démontrée par le polycarbonate était de type tensile et a affecté un lien chimique faisant partie intégrante de la chaine principale [55]. En comparaison, les échantillons de polyéthylène, de nylon et de nylatron ont démontré une contrainte principale de type compressive [52]. Leur arrangement plutôt semi-cristallin ainsi que les nombreuses possibilités d'interconnexions entre les chaines de polymères aurait fait en sorte que les liens chimiques de la chaine principale n'aient pas été affectés significativement par la déformation induite, expliquant ainsi les variations de réponse constatées entre les échantillons en fonction d'une déformation plastique comparable [54].

Résolution nécessaire

Les résultats présentés à la section 3.4 démontrent que la résolution nécessaire pour produire une image contrastée de la répartition des contraintes mécaniques résiduelles est différente pour chaque échantillon de polymère. Ces variations sont explicables par le fait que chaque polymère n'a pas eu la même réponse face à une déformation plastique similaire [11]. L'échantillon de polycarbonate est celui ayant permis la reconstruction de l'information effacée avec la plus faible résolution. Le polymère étant une thermoplastique plutôt résistant et amorphe, les expériences ont démontré que les contraintes mécaniques se sont réparties sur une grande surface. L'information s'étant répandue sur une grande surface, la résolution nécessaire pour capter l'information et produire une image contrastée des contraintes résiduelles pouvait être limitée [38]. De plus, c'est le seul polymère pour lequel la déformation principale observée était de type tensile [55]. Les expériences ont démontré que la résolution minimale permettant la reconstruction de l'information oblitérée possible sur l'échantillon de polycarbonate était de 100 dpi. Le polyéthylène, avec une résolution minimale de 200 dpi, est le polymère qui présente une résolution minimale nécessaire qui se rapproche le plus de la valeur obtenue pour le polycarbonate. Le module de Young est un indicateur précis permettant de comparer la réponse d'un matériau à une déformation [24]. La valeur déterminée pour le polycarboante est de 2,5 GPa tandis que celle pour le polyéthylène haute densité se situe autour de 1,2 GPa [11, 61]. Plus la valeur du paramètre est faible et moins il faut appliquer de force pour produire une déformation plastique [11]. Bien que la valeur du module de Young du polyéthylène soit inférieure à celle du polycarbonate, les expériences ont démontré que la propagation des contraintes mécaniques était moindre dans le polyéthylène. Cette différence peut possiblement s'expliquer par le fait que la bande Raman sélectionnée pour illustrer les régions avec des contraintes mécaniques résiduelles pour le polycarbonate est une bande spectrale produite par la liaison entre des atomes de carbones en conformation trans [57]. Le polyéthylène ne présentant que peu de ramifications la liaison identifiée comme étant la plus sensible n'est pas présente en majorité dans le plastique et puisqu'elle est retrouvée entre les régions cristallines et amorphes du plastique [54]. Aussi, bien que la réponse principale à la déformation ait été une compression, une élongation a aussi été observée, contrairement au polyarbonate qui a présenté majoritairement une seule réponse, soit une élongation. Le nylatron, avec une résolution minimale nécessaire de 300 dpi suit le polyéthylène. Ce polymère étant certainement le plus dur de tous les échantillons, il est normal que la répartition des contraintes mécaniques soit minimale [11]. La réponse compressive face à la déformation est probablement le facteur qui limite la résolution minimale permettant la reconstruction de l'information oblitérée [37]. Le nylon, en revanche, est le polymère pour lequel la résolution minimale nécessaire à la reconstruction de l'information oblitérée est la plus grande. Les fibres de nylon semblent avoir limité la propagation des contraintes mécaniques dans le matériau [11]. Puisque la réponse principale

est compressive, il faut donc une résolution élevée pour bien être en mesure de distinguer une zone contrainte d'une zone non-contrainte. Cependant, bien que le nylatron soit plus dur que le nylon, le fait que les fibres de polymères soient maintenues par une résine à base de bisulfure de molybdène fait en sorte de rendre le plastique beaucoup plus homogène, permettant ainsi un distribution plus vaste des contraintes dans le matériau. Le module de Young du nylon étant d'environ 3,4 GPa, il est normal que ce plastique soit plus dur que les thermoplastiques, catégorie dont font partie le polycarbonate et le polyéthylène [24, 61]. Ces résultats sont d'autant plus confirmés par l'analyse des résultats de la littérature au test d'impact Izod des différents polymères [11]. Ce test mesure la résistance à l'impact d'un matériau en mesurant le retour de force perçu par le bras percuteur. Le paramètre détermine donc l'énergie nécessaire pour briser l'échantillon[11]. Ainsi, plus l'échantillon sera en mesure de distribuer les contraintes mécaniques sur une grande surface et moins le stress local ressentit sera grand. Le polycarbonate, avec un résultat de 16 (ft lb/in) est naturellement le plus résistant. Suit ensuite le polyéthylène, avec un résultat de 4,0 (ft lb/inch) et finalement le nylon avec un résultat de 2,1 (ft lb/in) [11].

3.6.2 Seuil de détection

Le seuil limite de détection est un paramètre important à considérer. Si l'oblitération ne permet plus la visualisation des contraintes mécaniques ou des déformations structurelles dans le matériau, la reconstruction de l'information effacée ne sera pas concluante [1, 2]. Dans le but de déterminer le seuil limite de détection, certains paramètres doivent être connus.

La force appliquée sur le matériau lors du processus de marquage est le premier de ces paramètres [42]. La distribution et l'intensité de propagation des contraintes dans le matériau seront directement proportionnelles à la force appliquée lors de l'estampillage [11]. Dans le cas présent, la valeur précise de la force appliquée pour produire chaque lettre sur chacun des échantillons n'est pas connue. Cependant, il a été possible d'en faire l'estimation et il sera supposé que les variations étaient négligeables, faisant de cette valeur un point de départ pour tous les plastiques étudiés. En plus de la force appliquée, la forme de l'objet servant à l'indentation aura aussi un impact [42]. Un objet arrondi ne distribuera pas la force de la même manière qu'un objet pointu [11].

Le second paramètre important à connaitre est la profondeur de l'indentation marquée dans le plastique. Cette mesure donne une indication de la réponse du matériau face à la force, ou peut servir à estimer la force utilisée comme démontré précédemment à la sous-section 3.5.2. La profondeur ainsi que la forme de l'indentation visible permettre d'obtenir des renseignement sur la principale contrainte qui serait observée ainsi que sur l'estimation de la distribution des déformations [52].

Ensuite, si la composition chimique et l'arrangement structurel du matériau est connu, les propriétés mécaniques ainsi que les différents modules de forces pertinents peuvent être trouvés en consultant la littérature [24, 61]. Ainsi, il est possible d'obtenir le module de Young, le coefficient de Poisson, la dureté ou le module d'élasticité. Différents tests ont été mis au point dans le but de déterminer les propriétés mécaniques des matériaux [11]. Ces éléments sont d'une importance capitale dans plusieurs domaines, notamment celui de l'ingénierie [11].

Dans le but d'obtenir des valeurs précises et quantitatives, l'outil à utiliser pour estimer le seuil limite de détection permettant de reconstruire l'information suite à une oblitération serait un logiciel de modélisation par éléments finis [53]. Ainsi, il serait possible de simuler une indentation en saisissant les paramètres relatifs au matériau produisant l'impact, notamment sa dureté et sa composition [11]. En incorporant aussi les paramètres relatifs à l'échantillon d'intérêt précédemment mentionnés dans la modélisation, il serait possible d'estimer la profondeur jusqu'à laquelle se seraient répandues les contraintes dans un échantillon [67]. Par simple analyse comparative, il deviendrait alors facile de se prononcer sur les chances de mener à bien une reconstruction suivant la mesure de la profondeur de l'oblitération. La complexité des calculs ainsi que le grand nombre de variables à considérer fait en sorte qu'une simulation numérique serait le meilleur moyen d'obtenir le seuil limite de détection pour n'importe quel matériau plastique, en autant que la force appliquée lors du processus de marquage soit connue [68].

3.6.3 Analyses statistiques

Dans le but de valider que les éléments identifiés par les images spectrales obtenues à la section 3.4 correspondent bien à des zones contraintes ou déformées, des analyses statistiques sur la distribution des données ont été réalisées. Cette analyse visait à démontrer la présence de deux populations distinctes dans les figures ainsi que la quantification du niveau d'incertitude relatif par la détermination de l'écart-type entre les éléments [65].

La notion d'écart-type est un concept mathématique provenant des probabilités et qui est appliqué lors des analyses statistiques [65]. L'écart-type permet une mesure de la distribution d'un jeu de données et est calculé par la racine carré de la variance. L'écart-type peut notamment être utilisé pour quantifier l'intervalle de confiance et ainsi représenter une probabilité d'erreur [65]. Un écart de 3 σ montre donc un niveau de confiance de 99,6 %, et par conséquent une probabilité d'erreur de 0,4 % [65]. Le paramètre σ est obtenu directement par l'équation paramétrique de la fonction de Gauss, représentant la courbe statistique normale [36]. Pour extraire le paramètre, les données seront donc modélisées à l'aide d'un logiciel informatique dans le but d'obtenir une valeur précise du paramètre σ [36]. Pour que les résultats soient valides, il est important que les courbes modélisées pour chacune des populations d'un même jeu de données partagent le même paramètre de largeur à mi-hauteur [25]. De cette manière, l'information d'intérêt pourra être extraite pour calculer une valeur précise de l'écart-type entre les populations en soustrayant les positions centrales des courbes et en divisant ce résultat par le paramètre σ [65].

Distribution du décalage d'une bande Raman

La figure 3.32 montre la distribution des valeurs de chaque pixel de la figure 3.20b selon une répartition en 200 groupes. Deux populations distinctes sont apparentes. La première population, illustrée sous la courbe bleue, regroupe les pixels démontrant une contrainte résiduelle puisque la position mesurée de la bande Raman est décalée vers 1235,5 cm⁻¹. La seconde population, illustrée sous la courbe verte, regroupe les pixels démontrant peu ou pas de contraintes résiduelles. Ces pixels présentent une valeur de la bande Raman étant comprise entre 1236,5 et 1237 cm⁻¹.





Les données sous la courbe bleue, obtenue en modélisant une fonction gaussienne, représentent les pixels contraints. Les données sous la courbes verte, obtenue en modélisant une fonction gaussienne, représentent les pixels non-contraints.

La figure montre aussi que les populations sont bien séparées et distinctes. Ainsi, il serait possible d'établir une valeur seuil située entre les deux populations et qui permettra de distribuer les données en fonction de leur appartenance à la population contrainte ou non-contrainte. Puisqu'il a été démontré précédemment que la contrainte observée était de type tensile en raison du décalage observé

Figure de référence	Decalage de la population non- contrainte (cm^{-1})	$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	Nombre de sous-groupes	Valeur du paramètre sigma	Écart		
Échantillon de polycarbonate (3.20b)	1236,69	1235,69	200	0,09	11,39		
Échantillon de polyéthylène (3.23a)	1441,35	1441,60	500	0,22	3,20		
Échantillon de nylon (3.26)	1630,96	1631,63	200	0,20	3,30		
Échantillon de nylatron (3.29)	1630,71	1631,88	200	0,34	3,48		

Tableau 3.4: Résultats de l'analyse statistique sur la distribution du décalage des bandes Raman de la sous-section 3.6.3

de la bande Raman vers les plus faibles nombres d'ondes, tous les pixels présentant une valeur supérieure à 1236 cm⁻¹ appartiendraient à la population non-contrainte, tandis que tous ceux présentant une valeur inférieure à 1236 cm⁻¹ appartiendraient à la population contrainte. Étant situé près de la population contrainte, le choix de cette valeur seuil se justifie par le fait qu'il faut un décalage minimum de 1 cm⁻¹ pour considérer l'appartenance à la population contrainte. La valeur de 1 cm⁻¹ étant quelque peu supérieure à la résolution spectrale, on assure ainsi de limiter les erreurs possibles [32, 49].

Une fonction gaussienne a été utilisée pour l'étape de modélisation mathématique des données présentées à la figure 3.32, ce qui explique la provenance des courbes bleue et verte [36]. Bien que les données ne correspondent pas parfaitement à une courbe statistique standard, la fonction gaussienne constitue une approximation fiable qui permettra d'alléger quelque peu le traitement statistique. Cette approximation ne tient donc pas en compte de l'asymétrie observée dans la répartition des données. Le paramètre de la largeur à mi-hauteur était de 0,07803 cm⁻¹ pour chaque distribution modélisée. Ainsi, il est possible de déterminer le nombre de sigma séparant les deux groupes de données. En soustrayant la position du centre de la distribution non-contrainte de la position du centre de la région contrainte et en divisant ce nombre par l'écart-type, on obtient une valeur de 11,39. Puisque que 99,7 % de la population est comprise dans un intervalle de plus ou moins 3 sigmas de la valeur centrale de la distribution, la valeur d'écart obtenue confirme statistiquement que les populations sont bien distinctes [65]. Les résultats de l'analyse statistique de la distribution du décalage des bandes Raman utilisées pour produire les images spectrales des polymères de polycarbonate, polyéthylène, nylon et nylatron sont présentées au tableau 3.4. Les valeurs d'écart étant supérieures à 3 pour tous les échantillons, il est possible de conclure que la reconstruction de l'information oblitérée est valide puisque les populations sont distinctes statistiquement [65].

Distribution de la largeur à mi-hauteur

Figure 3.33: Répartition des données de l'image spectrale obtenue sur l'échantillon de nylatron présentée à la figure 3.30



Les données sous la courbe bleue, obtenue par modélisation d'un fonction gaussienne, représentent les pixels non-déformés suite au processus de marquage. Cette population est majoritaire. Les données sous la courbe verte, obtenue par modélisation d'une fonction gaussienne, représentent les pixels indiquant des déformations structurelles locales.

La figure 3.33 présente la distribution de la valeur de chaque pixel de la figure 3.30 selon une répartition en 250 groupes. La figure présente deux populations, identifiées par une courbe bleue et une courbe verte. La population majoritaire, soit celle sous la courbe bleue, comprend tous les pixels ayant une valeur de la largeur à mi-hauteur comprise entre 14 et 17 cm^{-1} . Les pixels faisant partie de cette population sont illustrés en bleu, vert ou jaune sur l'image spectrale par la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm⁻¹ sur la zone oblitérée de l'échantillon de nylatron présentée à la figure 3.30. Cette population présente cependant une certaine asymétrie ainsi qu'une tendance vers la droite, soit vers les valeurs élevées. Cette asymétrie observée est en partie imputable au fait qu'un

certain gradient est constaté dans les valeurs de largeur à mi-hauteur dans l'image. Puisque beaucoup de pixels présentent un léger élargissement et puisque ces éléments ne sont pas suffisamment distincts de la population non-déformée, la courbe semble portée vers la droite. La seconde population, celle sous la courbe verte, comprend tous les pixels ayant une valeur de la largeur à mi-hauteur comprise entre $17 \text{ et } 21 \text{ cm}^{-1}$. Cette population est représentée par tous les pixels illustrés en rouge sur l'image spectrale présentée à la figure 3.30. Cette population est minoritaire puisque le nombre de pixels y étant associé est nettement inférieur au nombre de pixels composant la population sous la courbe bleue.

Figure de référence	${f Largeur a}\ {f mi-hauteur}\ {f de la}\ {f population}\ {f non-}\ {f deformée}\ {f (cm^{-1})}$	Largeur à mi-hauteur de la population déformée (cm^{-1})	Nombre de sous-groupes	Valeur du paramètre sigma	Écart	
Échantillon de polycarbonate (3.21b)	28,57	30,50	200	0,37	2,53	
Échantillon de polyéthylène (3.23b)	28,62	30,00	200	0,42	3,29	
Échantillon de nylon (3.27)	15,51	16,65	400	0,39	2,97	
Échantillon de nylatron (3.30)	15,93	18,94	250	0,81	3,71	

Tableau 3.5: Ré	sultats de	l'analyse	statistique	sur la	distribution	de la	a largeur	à	mi-hauteur
des bandes Ran	nan de la s	ous-sectio	n 3.6.3						

Une fonction gaussienne a été utilisée pour modéliser mathématiquement approximativement les résultats, d'où la provenance des courbes bleue et verte [36]. Bien que les données ne correspondent pas parfaitement à une courbe statistique standard, la fonction gaussienne constitue une approximation fiable qui permettra d'alléger quelque peu le traitement statistique. Cette approximation ne tient donc pas en compte de l'asymétrie observée dans la répartition des données. Dans le but de permettre une analyse statistique de l'écart entre les deux populations, le paramètre de la largeur à mi-hauteur des deux courbes était constant et avait une valeur de 1,91 cm⁻¹. Ainsi, en soustrayant la position maximale de la population sous la courbe verte de la position maximale de la courbe bleue et en divisant le résultat obtenu par l'écart-type, soit 0,81, on obtient un écart de 3,7 [65]. Cette valeur, supérieure au facteur de 3 σ , confirme donc que les populations sont bien distinctes [65]. Les

résultats de l'analyse statistique de la distribution de la largeur à mi-hauteur des bandes Raman utilisées pour produire les images spectrales des polymères de polycarbonate, polyéthylène, nylon et nylatron sont présentées au tableau 3.5. Hormis pour l'échantillon de polycarbonate, la valeur du paramètre sigma est égale ou supérieure à 3 pour tous les échantillons. On peut donc conclure que les populations sont significativement distinctes statistiquement ce qui affirme que la reconstruction est valide [65]. Pour ce qui est du polycarbonate, il est possible que le bruit induit par le processus d'oblitération ait affecté les valeurs. Aussi, bien que ce soit uniquement une simple observation, il a été constaté que l'analyse de la largeur à mi-hauteur des bandes Raman ayant subi une contrainte compressive produisait une image plus contrastée que lorsque la contrainte observée était tensile.

3.6.4 Images binaires

Dans le but d'augmenter le contraste, des traitements ont été apportés aux images ayant permis la reconstruction de l'information oblitérée et présentées à la section 3.4. Suite à l'analyse statistique des résultats, il a été démontré que les données peuvent être réparties en populations deux distinctes. Dans le but d'homogénéiser les couleurs affichées, une image binaire contenant uniquement des pixels noirs ou blancs pourrait être crée en utilisant les graphiques de répartition des données pour identifier une valeur seuil. Ainsi, tous les pixels ayant une valeur inférieure à la valeur seuil seraient noirs et tous ceux supérieurs seraient blancs. De cette manière, l'image obtenue permettrait facilement l'interprétation visuelle de l'information en minimisant les contaminations.

La figure 3.34 présente le résultat obtenu lorsqu'on utilise une valeur seuil située entre les deux populations déterminées par analyse statistique, présentée à la figure 3.32, de la distribution des données de l'image spectrale présentée à la figure 3.20b. L'image résultante est une image bicolore composée uniquement de pixels noirs et blancs. Pour produire cette figure, les pixels affichant une valeur du décalage de la bande Raman supérieure à 1236 cm⁻¹ ont été assignés de la valeur 1 tandis que les pixels avec une valeur inférieure à la valeur seuil ont été assignés de la valeur 0. Ainsi, suite à ce traitement, une image bicolore a été composée en convertissant les pixels assignés de la valeur 0 en noir et ceux de la valeur 1 en blanc. La partie gauche de l'image correspond à la zone n'ayant pas été altérée et la partie droite correspond à la zone oblitérée de l'échantillon de polycarbonate. La figure présentée est celle montrant le meilleur résultat, bien qu'une image bi-couleur ait été obtenue pour chaque échantillon de polymère.

Cet étape de traitement supplémentaire requiert une analyse statistique de la distribution des données dans le but de déterminer une valeur seuil justifiée et pertinente permettant la création de l'image bicolore. Toutefois, certains pixels, malgré le fait que la valeur seuil choisie pour la figure 3.34 soit bel et bien entre les deux populations de données, semblent appartenir à la population contrainte et sont illustrés en noir alors qu'ils devraient présenter la couleur blanche. Ces faux-



Figure 3.34: Image binaire obtenue suite à l'analyse statistique de la distribution des pixels de la figure 3.20b

La figure montre l'image spectrale binaire obtenue suite à la mesure de la zone illustrée à la figure 3.20a. La région à gauche de la ligne rouge correspond à la zone non-oblitérée tandis que la partie droite correspond à la zone oblitérée. La valeur seuil utilisée pour l'image binaire provient de l'analyse statistique présentée à la figure 3.32. Les pixels contraints sont illustrés en noir tandis que les pixels non-contraints sont illustrés en blanc.

positifs peuvent avoir été induits par des contaminations dans le spectre Raman associé à ce pixel ou lors de l'étape de modélisation mathématique des données [25, 65]. Ces pixels, bien que nuisibles, ne font qu'augmenter le niveau de bruit dans l'image en rendant l'arrière-plan moins uniforme [32]. Cependant, certains pixels faisant partie de la lettre "H" sont blancs et devraient être noirs. Bien que le nombre souhaité de faux-positifs devrait être minimal, le nombre de faux-négatifs aura un impact beaucoup plus désastreux sur l'analyse [25]. En effet, l'erreur de détection de ces éléments occasionne une perte d'information [24]. Si le nombre de faux-négatifs est très élevé, la perte d'information occasionnée peut être critique dans les cas où la résolution de l'image serait minimale [65]. C'est donc dire que l'information obtenue pourrait ne pas être suffisante pour permettre d'identifier hors de tout doute un caractère d'un autre. Une attention particulière devrait donc être portée concernant les faux-négatifs.

3.6.5 Image spectrale à deux paramètres

Il a été démontré à la section 3.4 qu'il est possible de reconstruire une information oblitérée dans un polymère par analyse du décalage d'un bande spectrale sensible aux contraintes mécaniques ou par détection des modifications structurelles locales résultant du processus de marquage par l'analyse des variations de la largeur à mi-hauteur des bandes Raman. Dans le cas de certains échantillons, notamment celui du nylon, la composition fibreuse du polymère ainsi que la réponse principale à la déformation plastique, le contraste observé entre une région contrainte et une autre non-contrainte ou entre une région déformée ou non-déformée n'était pas très prononcé. Les interférences provenant de l'arrangement et de la composition du polymère, la réponse majoritaire à la déformation étant de type compressive et la faible distribution des contraintes mécaniques résiduelles impliquant une résolution nécessaire d'au minimum 300 dpi ont en effet limité le processus de reconstruction [11, 52]. Les analyses ont toutefois démontré que les deux variables étudiées, soient la variation de la largeur à mi-hauteur ou le décalage spectral d'une bande Raman, sont indépendantes l'une de l'autre bien qu'elles résultent du même processus ayant induit une déformation plastique [26]. Donc, en multipliant les deux variables et en créant l'image spectrale résultante, le contraste du phénomène à l'observation devrait être augmenté par la création de multiples sous-groupes dans les populations [65]. Ainsi, les pixels présentant une contrainte mécanique ainsi qu'une déformation seront différents de ceux présentant seulement une seule caractéristique. Finalement, les pixels ne présentant pas de contraintes mécaniques résiduelles ni de déformations structurelles seront aussi bien mis en évidence. De cette manière, on s'assure que l'information constatée une fois l'image spectrale obtenue correspondent bien aux éléments détectables tout en garantissant un niveau de confiance très élevé dans les résultats [65].

Figure 3.35: Image spectrale combinant 2 paramètres obtenue sur la zone oblitérée de l'échantillon de nylon



La figure 3.35 présente l'image spectrale obtenue sur la zone oblitérée de l'échantillon de nylon, illustré à la figure 3.25a. L'image a été obtenue en multipliant la valeur du décalage de la bande Raman par la valeur de la largeur à mi-hauteur de la bande spectrale à 1630 cm⁻¹ pour chaque pixel.

Figure 3.36: Reconstruction partielle du caractère oblitéré sur l'échantillon de nylon par image spectrale à deux paramètres



La figure est une superposition de l'image spectrale à deux composantes sur la photographie de la zone d'intérêt de l'échantillon de nylon qui permet la reconstruction partielle de la lettre oblitérée.

La figure 3.35 présente l'image spectrale obtenue suite à la mesure de la zone oblitérée de l'échantillon de nylon en multipliant la valeur du décalage spectral par la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1630 cm^{-1} . Deux bandes rouges foncées, une verticale et une horizontale, sont visibles sur l'image. Ces lignes sont composées par les pixels présentant à la fois une contrainte mécanique résiduelle ainsi qu'une déformation structurelle locale maximales dans le polymère. Le choix de l'échelle fait en sorte que les pixels ayant une valeur supérieure à la gamme choisie seront assignés de la couleur maximale, ce qui explique le fait que l'image soit saturée. Les paramètres de l'échelle ont été définis dans le but de maximiser le contraste visible en utilisant comme référence les images spectrales obtenues par le décalage de la bande Raman et la variation de la largeur à mi-hauteur. De part et d'autre de ces lignes, des zones rouges-orangées sont présentes. Ces régions sont constituées des pixels présentant aussi les deux variables exprimée plus modérément ou simplement une seule des deux variables étudiées. Une zone déformée sera généralement sous-contrainte mais il est possible que cette contrainte soit faible, donc non détectable ou bien qu'elle ne soit simplement pas détectable puisque le type de contrainte ne correspondrait pas au type détectable par l'analyse de la bande spectrale ciblée. Les pixels jaunes et verts illustrent des régions ne présentant pas de contrainte résiduelle ni de déformation structurelle. Tout comme c'était le cas pour les images spectrales obtenues individuellement pour le décalage de la bande Raman ou pour la variation de la largeur à mi-hauteur, dont les images spectrales

sont présentées aux figures 3.26 et 3.27, la figure 3.35 indique des zones contrastées qui semblent correspondre à la partie effacée de la lettre "H".

En comparaison avec les images spectrales obtenues selon une seule variable, la figure 3.35 présente une reconstruction de l'information oblitérée beaucoup plus contrastée. Les fibres de nylon ne sont pas apparentes, tout comme les stries résultant du processus d'oblitération. Aussi, la résolution nécessaire serait de autour de 100 dpi comparativement au 300 dpi minimum demandé pour l'analyse passant par les variations de la largeur à mi-hauteur. La combinaison des deux paramètres lors de la production de l'image spectrale permettrait donc dans certains cas de gagner grandement en temps puisque la résolution nécessaire, c'est-à-dire l'espacement entre chaque pixel, pourrait être 3 fois plus grand que si l'image est construite en fonction du meilleur paramètre.

La figure 3.36 est une superposition de l'image spectrale présentée à la figure 3.35 sur la photographie de la zone anlaysée de l'échantillon de nylon présentée à la figure 3.25a. En comparaison avec les figures 3.25b et 3.25c, la largeur des lignes reconstruite est supérieure à la largeur de la partie toujours visible de la lettre.

CHAPITRE 4 :

CONSIDÉRATIONS POUR L'APPLICATION

Ce chapitre vise à expliciter quelques réflexions en lien avec la possible mise en application de la méthode développée pour la reconstruction future d'information oblitérée dans les polymères. Les éléments abordés seraient à prendre fortement en considération lors de mesures visant à reconstruire un numéro de série sur un objet fait de polymère.

4.1 Limites expérimentales

Les limites expérimentales et techniques associées à la méthode développée sont les principaux facteurs qui auront un impact direct sur les résultats obtenus et sont des éléments qui doivent être considérés et discutés [25].

Le premier paramètre limitant l'application concerne la résolution spatiale et spectrale possible de l'appareil [37]. Bien que des systèmes de spectroscopie Raman portables soient disponibles commercialement, aucun système portable actuel ne possède la résolution spectrale nécessaire pour procéder à la reconstruction d'éléments oblitérés sur des supports polymères [31, 69, 70]. La résolution spatiale, c'est-à-dire la capacité d'un système à distinguer deux points l'un de l'autre, influencera aussi la résolution maximale pouvant être atteinte [11, 61]. Comme il a été démontré, certains échantillons polymères, de par leur composition particulière peuvent faire en sorte de présenter une distribution limitée des contraintes mécaniques résiduelles. Ainsi, si l'équipement employé n'est pas en mesure de résoudre deux points suffisamment rapprochés pour permettre la distinction d'un pixel contraint d'un autre non-contraint, les résultats qui découleront des mesures en seront définitivement affectés [32]. L'appareil doit aussi pouvoir résoudre les bandes spectrales assez précisément si le paramètre d'intérêt est le décalage d'un bande Raman suite à une déformation pour indiquer une contrainte dans le matériau [25]. Comme il a été démontré par les résultats présentés au chapitre 3, le décalage Raman maximal observé suite à une déformation plastique était au plus de 2 cm⁻¹, avec une valeur movenne observée se situant autour de 1 cm^{-1} pour la majorité des échantillons testés. C'est donc dire qu'un instrument possédant une résolution spectrale supérieure à 1 cm⁻¹ ne permettrait pas de constater une différence significativement détachée des erreurs instrumentales possibles. Bien que l'étape de traitement par modélisation mathématique permet quelque peu de pallier les défauts de résolution spectrale instrumentale, un appareil ne rencontrant pas ce critère ne devrait pas être en mesure de reproduire les résultats obtenus lors de ce projet ni d'effectuer convenablement la reconstruction d'information oblitérée [25, 39].

Un second facteur ayant été très limitant lors de ce projet était le temps nécessaire pour procéder à l'acquisition de chaque spectre Raman, donc de chaque pixel, dans le but de composer une image spectrale [37]. Le temps d'acquisition choisi pour chaque échantillon était déterminé en fonction du rapport signal-bruit mesuré et nécessaire pour garantir que toutes les données obtenues puissent être modélisées lors des traitements [25]. L'intensité du signal obtenu est directement proportionnelle au temps d'acquisition [37]. Cependant, le bruit, principalement causé par l'appareil lors de la lecture des valeurs, est proportionnel à la racine du nombre de mesure [25]. Puisque l'intensité du signal croit plus rapidement que le bruit, le fait d'augmenter le temps d'acquisition permet donc d'augmenter également le rapport signal-bruit [25, 37].

Les dimensions de la zone d'analyse influenceront le temps total nécessaire pour réaliser les mesures [37]. Donc, plus le temps demandé pour procéder à l'acquisition de chaque spectre sera grand, plus la mesure totale demandera du temps. Si en plus la résolution minimale est élevée, ce qui impliquera un grand nombre de points requis, les mesures peuvent facilement prendre plusieurs jours. En considérant que le temps d'analyse sur un système est précieux et souhaité être minimal, des mesures qui prendraient une semaine ne seraient sans doute envisagées qu'en cas d'extrême pertinence. La méthode développée, bien qu'efficace, doit se montrer abordable par les organisations judiciaires qui solliciteraient des analyses [32, 39].

Un troisième paramètre relié au temps requis pour l'acquisition des données est l'intensité laser utilisée [37]. Plus l'intensité lumineuse atteignant l'échantillon est élevée, plus l'effet Raman sera prononcé puisque l'intensité des bandes Raman est directement reliée au niveau de population des états excités [39]. Bien qu'il ait été observé que l'intensité laser pouvant être employée n'était pas constante pour tous les échantillons, il est recommandé d'utiliser l'intensité maximale possible sans toutefois induire des effets néfastes. Le premier effet pouvant ainsi survenir suite à l'utilisation d'un laser trop puissant est tout simplement une abrasion [11]. La lumière focalisée sur l'échantillon fera fondre celui, causant ainsi une dégradation non-désirée [11]. Malgré le fait que des effets ne soient pas directement observables, le laser peut causer un échauffement de l'échantillon [71]. L'augmentation de la température tendant généralement à rendre un polymère plus malléable, cet échauffement thermique est néfaste car il peut altérer la structure locale du plastique ce qui se répercutera sur les résultats [11].

Toujours en lien avec le temps requis pour les mesures, le changement des conditions environnementales est aussi un facteur à prendre en considération [37]. La température ainsi que le niveau d'humidité autour de l'instrument de mesure peuvent entrainer des variations instrumentales nonnégligeables si des changements importants se produisent [25]. Les optiques de l'instrument étant sensibles aux variations thermiques, les changements de température devraient être limités. Puisque les optiques peuvent se déformer suivant un échauffement par exemple, le signal mesuré subira des variations [25]. Si c'est variations sont du même ordre de grandeur que les éléments étudiés, il est possible que l'interprétation des données soient altérée [33]. Il est donc conseillé d'installer l'équipement de mesure dans un endroit climatisé et où le niveau d'humidité est relativement stable [32]. D'ailleurs, si les mesures prennent plusieurs heures, les variations climatiques des conditions expérimentales peuvent être limitées. Aussi, il est essentiel de pouvoir effectuer une calibration des données [25]. Dans le cas présent, un échantillon de silicium était mesuré avant l'acquisition des données. Cette mesure permet d'avoir un référentiel précis permettant de compenser pour les variations des conditions expérimentales à chaque jour. Les données étant donc ainsi standardisées, elles pouvaient être comparées sans problèmes. Dans le but de pallier ces variations, l'ajout d'un élément standard servant de contrôle aux mesures serait intéressant [25, 36]. Dans le cas présent, une lampe au xénon aurait permis de calibrer chaque mesure de manière extrêmement précise puisque les bandes spectrales du xénon sont bien définies dans la littérature et indépendante de la température ambiante. Ainsi, en ajustant l'échelle pour que toutes les bandes spectrales du xénon correspondent au valeurs théoriques, on garanti que les mesures sont fiables et précises [71]. L'ajout d'une lampe au xénon est notamment prévue sur le système utilisé lors de ce projet.

En ce qui concerne les influences externes, certains éléments doivent également être considérés, mais dans une moindre mesure puisqu'il peuvent être difficiles à prévoir. Cette catégorie comprend notamment les bris d'équipement ainsi que la disponibilité du système [71]. Une utilisation intense et prolongée d'un instrument accentue sa dégradation. Il est donc possible que des bris d'équipements surviennent [71]. Aussi, le nombre d'utilisateurs sur un système peut accélérer sa dégradation. En ce qui concerne les lasers, ceux-ci ont généralement une durée de vie déterminée. Bien que le nombre d'heures d'utilisation soit considérable, des fluctuations causées par un laser qui serait en fin de vie auront un impact non-négligeable sur les résultats puisque le phénomène Raman dépend principalement de la source d'excitation [32]. Un suivi régulier de l'appareillage devrait donc permettre de limiter fortement l'impact de ce phénomène. Les instruments scientifiques étant des équipements spécifiques, un bris occasionnera généralement un certain délai dans les activités.

4.2 Résolution et nombre de pixels minimal

Bien que la question de la résolution ait été adressée et discutée précédemment, il a été démontré au chapitre 3 que ce paramètre est critique au bon déroulement des expériences [37]. La résolution choisie lors des mesures doit pouvoir permettre de distinguer des éléments différents comme des zones contraintes d'autres non-contraintes ou des zones déformées d'autres non-déformées [39]. Les résultats obtenus sur les différents échantillons ont démontré que la réponse face à la déformation plastique pouvait être majoritairement tensile ou compressive et que cela impliquait une résolution minimale nécessaire. La répartition des contraintes dans le matériau est aussi un facteur agissant sur la résolution minimale requise. Plus les contraintes ou les déformations seront intenses et fortement distribuées et moins la résolution nécessaire sera minimale [72].

Cependant, une question pertinente n'a toutefois pas encore été soulevée et concerne le nombre de pixels minimal nécessaire pour résoudre hors de tout doute un caractère alphanumérique d'un autre. Les caractères d'intérêts comprennent tous les chiffres ainsi que les 26 lettres de l'alphabet sous la forme majuscule et sans accents [5, 6]. En analysant les composantes des polices de type "pixel", il a été constaté qu'il est possible de représenter tous les caractères d'intérêt dans une matrice composée minimalement de 5 pixels latéraux et de 7 pixels verticaux. Il faut donc un rectangle composé d'au minimum 35 pixels pour composer tous les éléments. La résolution devra donc au minimal compter 35 pixels par caractère. Bien que ce nombre de pixel soit suffisant pour résoudre les éléments, il ne tient pas en compte les possibles erreurs de faux-positifs ou de faux-négatifs pouvant survenir lors des mesures. Ainsi, dans le but de minimiser les erreurs d'interprétations possibles, il faudrait au moins tripler cette valeur dans le but d'avoir un minimum de 3 pixels composant chaque trait d'un caractère. Il faudrait donc une matrice de 15 pixels latéraux et 21 pixels verticaux pour un total de 315 pixels par caractère dans le but de garantir une certaine certitude dans les résultats.

Maintenant que la valeur du nombre de pixel nécessaire par caractère a été fixée, il sera possible de discuter de la résolution minimale en dpi requise pour reconstruire un numéro de série oblitéré. Pour ce faire, deux paramètres sont à considérer, soient la dimension générale des caractères ainsi que l'espacement entre ceux-ci. Suite à des mesures effectuées sur certaines armes à feu, il a été déterminé que chaque caractère avait une largeur de 2 mm et une hauteur de 3 mm. En utilisant le nombre de pixel latéraux et verticaux requis par caractère et en combinant ces valeurs avec les dimensions mesurés d'un caractère imprimé provenant d'un numéro de série, on obtient une la résolution minimale d'un peu moins de 200 dpi. En comparaison, les caractères estampillés sur les échantillons de polymères étudiés sont plus grands que ceux observés sur des armes à feu. Cette variation au niveau des dimensions des caractères explique la différence constatée au niveau des résolutions minimales déterminées.

En ce qui concerne l'espacement entre chaque caractère, il a été mesuré que ce paramètre était de 1 mm. Ainsi, un numéro de série comprenant entre 6 et 8 caractères peut être contenu dans un encadré faisant 2,5 cm de largeur et 0,6 cm de hauteur. Ces dimensions comprennent une marge de plus ou moins 2 mm autour des inscriptions. En considérant un temps d'acquisition de 10 secondes pour chaque pixel ainsi qu'une résolution de 200 dpi, il faudrait compter un peu plus de 25 heures pour cartographier une telle zone. Cependant, si on augmente la résolution souhaitée à 300 dpi, il faudrait allouer un peu plus de 58 heures de mesure, soit 2 jours et 10 heures. Il est important de noter que ce temps estimé est déterminé en fonction d'un temps d'acquisition de 10 secondes par pixels. Dans le cas du polycarbonate par exemple, il fallait uniquement 3 secondes par pixels. Ainsi, la mesure pourrait être effectuée en moins de 18 heures.

4.3 Combinaison avec un système de reconnaissance des caractères

Dans le but d'améliorer le processus complet de reconstruction d'information oblitérée et de garantir une certitude lors de l'interprétation des résultats, le procédé développé pourrait être associé à un système informatique pouvant effectuer la reconnaissance de caractères. Ces outils informatiques capables de discerner les différents caractères alphanumériques sont notamment utilisés par les systèmes informatiques de gestion du courrier, puisqu'ils peuvent effectuer la conversion en format informatique de documents manuscrits ou dactylographiés [73]. Ils sont habituellement capables d'extraire l'information d'images ou de fichiers informatiques provenant aussi de numérisation de documents papiers [74].

Le principe de fonctionnement de ces outils informatiques est généralement assez simple et comprend quelques étapes. Puisque les machines et les ordinateurs ne voient uniquement des pixels, ils sont incapables d'interpréter les images [73]. Dans le but de leur rendre l'information textuelle contenue dans une image accessible, des traitements seront nécessaires. Le premier traitement appliqué par les ordinateurs consiste à effectuer une pré-analyse de l'image soumise [73]. Lors de cette étape, des correctifs pourront notamment être apporté dans le but d'améliorer le contraste ou la définition de l'image [74]. Aussi, des correctifs concernant l'alignement ou l'orientation seront ajoutés dans les cas où la numérisation comporterait certaines lacunes [73]. Une fois ces traitements effectués, l'image sera généralement convertie en noir et blanc [74]. Le code de couleur sera donc adapté dans le but de produire une image contenant uniquement des pixels noirs ou blancs, exactement comme ce qui a été fait à la sous-section 3.6.4. Cependant, le fait de convertir une image en format bicolore peut introduire des erreurs. Une tache présente sur un document sera donc convertie en pixels noirs, et cela risque de fausser quelque peu l'interprétation subséquente lors de l'analyse de reconnaissance des caractères [73]. Par cette transformation bicolore, le logiciel sera en mesure de discerner des éléments pouvant être associés à du texte de l'arrière-plan de l'image [74]. Les éléments noirs seront donc segmentés dans le but d'être analysés. Viendra ensuite l'étape d'analyse proprement dite. Les éléments saisis seront comparés à une base de données dans le but d'effectuer l'identification des caractères alphanumériques présents [73]. L'analyse peut se faire selon différents procédés en fonction des algorithmes utilisés. La principale méthode d'analyse consiste toutefois à analyser les pixels et à regrouper l'information récoltée sous forme de matrice [73]. Ainsi, au lieu de reconnaître un caractère complet, le logiciel fera l'identification par comparaisons d'éléments matriciels avec sa base de données référentielle [73]. Un autre type d'algorithme comparera la valeur des pixels voisins à celui analysé et ainsi la reconnaissance des caractères se fera par repérage de motifs particuliers [73]. Ces traitements visent à tenter de réduire les erreurs d'interprétations faites par le logiciel en utilisant comme outils comparatif des modules analysant la composition des mots saisis [73]. Aussi, certains logiciels effectuent une double analyse. Lors du premier passage, des éléments sont identifiés avec un certain niveau de certitude. En fonction des éléments reconnus lors du premier passage, le logiciel s'adaptera lors du second passage pour effectuer une seconde analyse des éléments moins certains en fonction des paramètres jugés certains au premier regard [73]. Bien que ces outils ne soient pas infaillibles, la technologie actuelle fait en sorte qu'ils sont relativement précis et fiables [74].

Le fait qu'il ait été possible de produire une image bicolore ou binaire en transformant les images spectrales obtenues suite à la procédure de reconstruction de l'information effacée sur les polymères étudié démontre que ce procédé serait compatible avec l'utilisation d'un outil permettant la reconnaissance de caractères. Cette combinaison permettrait donc une plus grande automatisation du procédé. Cependant, comme c'est le cas pour le domaine des sciences judiciaires, l'interprétation ne peut provenir uniquement d'éléments informatiques et doit comprendre un facteur humain lors des décisions [39]. Cependant, l'utilisation d'un tel logiciel permettrait possiblement d'augmenter le contraste obtenu lors de la reconstruction ce qui aurait un impact non-négligeable sur le temps d'analyse. En effet, quelques traitements ont parfois été nécessaires dans le but d'augmenter le contraste ou pour permettre de bien distinguer l'information. Une étape de validation humaine serait toujours nécessaire mais il y aurait une plus value à impliquer un tel système lors de la mise en application de la méthode développée par ce projet de recherche. Le fait aussi que des traitements soient apportés par le logiciel permettrait peut-être de compenser pour certains problèmes rencontrés lors de la création de l'image binaire suite à l'analyse statistique. En effet, il était parfois complexe de définir une valeur seuil permettant de bien distinguer les populations. Les méthodes de traitements effectuées par le logiciel de reconnaissance de caractères sont peut-être plus efficaces que la méthode manuelle ayant été employée précédemment.

À la lumière de cette analyse, il serait intéressant d'étudier l'effet qu'apporterait l'utilisation d'un logiciel de reconnaissance des caractères sur la rapidité et la précision des reconstructions. Sans aucun doute, l'utilisation d'un tel outil informatique apporterait des éléments avantageux permettant possiblement d'optimiser la précision ainsi que le temps nécessaire lors des analyses.

CHAPITRE 5 :

EXPÉRIENCES COMPLÉMENTAIRES

Cette section présente les résultats de certaines expériences effectuées tout au long de ce projet de recherche dans le but de tester des hypothèses concernant d'autres méthodes analytiques complémentaires ou futures. La première partie décrit donc quelques expériences réalisées par spectroscopie infrarouge tandis que la seconde partie concerne un essai fait en photoélasticimétrie.

5.1 Spectroscopie Infrarouge

5.1.1 Étude de faisabilité

Dans les premiers moments de ce projet de recherche, une étude de faisabilité a été menée en parallèle entre la spectroscopie Raman et Infrarouge. Les échantillons étudiés lors de cette étape étaient la carte de plastique ABS et l'attache de plastique noire présentés à la section 2.1.3.

Résultats

Les échantillons analysés pour cette étude de faisabilité par spectroscopie Infrarouge sont les mêmes que ceux ayant été utilisés pour les mesures par spectroscopie Raman à la section 3.1. Les mesures ont été effectuées en mode réflexion totale atténuée (ATR) [75]. Un cristal était donc en contact avec l'échantillon et l'appareil ne possédait pas la capacité d'effectuer de l'imagerie. La durée d'intégration était de 16 secondes pour obtenir un spectre.

La figure 5.1a présente le résumé des spectres obtenus par l'analyse effectuée dans différentes zones. La zone de contrôle est un endroit sans modification ni déformation. La figure 5.1b présente le résultat de l'analyse paramétrique de la position de la bande spectrale à 2921 cm⁻¹ en fonction de la position de mesure sur l'échantillon. La bande de contrôle montre la valeur sans contrainte résiduelle. Les données provenant des zones ayant subi des déformations, montrent un décalage de plus ou moins 2 cm^{-1} vers les plus petits nombres d'onde. L'observation d'une variation importante dans la position maximale de la bande spectrale d'absorption suite à une modélisation mathématique soutient l'hypothèse selon laquelle il serait possible de détecter des contraintes mécaniques résiduelles par spectroscopie Infrarouge comme c'est le cas pour la spectroscopie Raman [29].



Figure 5.1: Résultats de l'étude de faisabilité effectuée en spectroscopie Infrarouge

La figure a) présente les spectres infrarouges obtenus lors des mesures à différents endroits sur la carte de plastique ABS. La figure b) montre la position maximale de la bande spectrale d'absorption à 2921 cm⁻¹ en fonction de l'endroit sur l'échantillon. Un décalage vers les plus petits nombres d'onde est observable lorsque la mesure était réalisée dans une zone ayant subi une déformation. La figure c) montre les spectres Infrarouges observés lors des mesures sur l'attache de plastique noire. La figure d) présente la position du maximum de la bande spectrale d'absorption à 2859 cm⁻¹ en fonction de l'endroit sur l'échantillon. Un décalage vers les plus faibles nombres d'onde est observable lorsque la mesure était réalisée dans une zone ayant subi une déformation.

La figure 5.1c illustre les spectres observés par les mesures faites sur l'attache de plastique noire. La figure 5.1d montre le résultat d'analyse des spectres de la figure 5.1c et présente la position maximale de la bande spectrale à 2859 cm^{-1} en fonction de la zone de mesure. Pour les zones sous contraintes, soient la zone pliée et la ligne gravée, un décalage d'environ 1,5 cm⁻¹ pour la mesure faite dans la zone pliée. Le décalage observé n'est que de 0,5 cm⁻¹ pour la zone gravée.

Discussion

Ces expériences, exécutées en parallèle avec celles en spectroscopie Raman présentées précédemment à la section 3.1, visaient de valider le fait qu'il est possible d'observer des contraintes mécaniques par spectroscopie Infrarouge. Les résultats exposés à la figure 5.1 soutiennent l'hypothèse selon laquelle les contraintes mécaniques résiduelles induites par une déformation plastique par exemple, sont observable sous la forme d'un décalage perceptible d'une ou de plusieurs bandes spectrales [29]. Le décalage des bandes spectrales observé est supérieur à la résolution spectrale maximale de l'appareil, qui était de 1 cm⁻¹. L'analyse par modélisation mathématique des courbes permet de réduire d'avantage la résolution spectrale atteignable. Puisque le décalage observé est de l'ordre de plus de 1 cm⁻¹, les variations mesurées ne sont pas imputables à un simple hasard ou à une erreur due à la variation instrumentale [25].

Les résultats illustrés aux figures 5.1b et 5.1d montrent une tendance similaire pour les deux échantillons, soit un décalage vers les plus faibles nombres d'onde pour une bande spectrale mesurée dans une région sous contrainte. De plus, la valeur du décalage observé est similaire et comparable pour les deux échantillons. Toutefois, la figure 5.1d présente un décalage plus important dans la région pliée que dans la région gravée, ce qui n'est pas le cas pour les mesures effectuées sur la carte de plastique ABS. Cette variation peut possiblement s'expliquer par le fait qu'étant donné que l'instrument de mesure n'était pas muni d'un dispositif permettant l'imagerie, il était assez difficile de positionner précisément la pointe du cristal dans une région particulièrement fine. Le pli étant relativement plus large, il est également probable que la pointe du cristal n'ait pas été suffisamment en contact avec la zone la plus déformée de la ligne gravée, ce qui justifie que le décalage de la bande observé soit moindre.

Les résultats expérimentaux soutiennent donc le principe disant qu'une contrainte mécanique aura comme conséquence d'entrainer un décalage d'une ou des bandes spectrales [28, 29]. La spectroscopie Infrarouge, tout comme la spectroscopie Raman, permettrait donc la reconstruction d'information oblitérée sur un plastique par imagerie des contraintes mécaniques résiduelles. Cependant, bien que les résultats soient très encourageants, l'accès à un appareil permettant l'imagerie macroscopique par spectroscopie Infrarouge n'est pas très évident [37]. Pour des raisons d'accès à l'équipement et pour des motifs budgétaires, j'ai préféré approfondir l'étude par spectroscopie Raman.

5.1.2 Caractérisation des échantillons polymères provenant d'armes à feu

Des discussions ont été entamées dans les premières parties de ce projet de recherche avec un spécialiste en balistique du LSJML de Montréal. Ainsi, il m'a été possible d'obtenir un entretien et de visiter les installations de la section balistique du laboratoire. Cette visite m'a permis de mieux connaitre les réalités auxquelles font face les spécialistes en balistique ainsi que de constater l'éventail des outils à leur disposition. De plus, le LSJML possédant une collection d'arme à feu impressionnante, il a été possible d'observer une douzaine de pistolets presque entièrement en polymère. Il a aussi été constaté que ces armes possèdent pour la plupart un numéro de série marqué sur une pièce plastique. Dans le but d'obtenir des informations concrètes sur la composition des différents matériaux polymères employés pour la fabrication d'armes à feu, des échantillons ont été gracieusement fourni pour analyses. Puisque les manufacturiers tiennent à ce que la composition exacte de leurs polymères soient maintenue secrète, il a été impossible d'obtenir des informations par une autre voie qu'en effectuant des analyses sur des échantillons. Cette brève étude visait aussi à permettre de cibler certains polymères d'intérêt particulier pour le projet si on considère les finalités comme une future application sur des armes à feu.

Résultats

Les échantillons offerts étant noirs et opaques, les analyses Raman ont produit un spectre Raman pour chacun des 12 échantillons. Cependant, en raison de la couleur noire et de la forte absorption de la lumière, l'obtention d'un spectre Raman net a été un défi. De plus, puisque le système ne dispose pas de librairie intégrée permettant la comparaison des résultats ainsi qu'une recherche rapide, il a été décidé qu'un FT-IR était un instrument plus susceptible de fournir les résultats escomptés. Ainsi, les expériences concernant cette partie se sont déroulées sur un spectroscope Infrarouge à transformée de Fourrier. En utilisant le mode ATR, il a été possible d'obtenir rapidement un spectre IR clair et net pour chacun des morceaux [75]. Les spectres ont ainsi pu être comparés à la bibliothèque et une brève recherche a permis de conclure que le Nylon est le composé majoritaire pour la majorité des échantillons étudiées. En général, les spectres IR mesurés correspondaient à différents types de Nylon, le type 6,6 étant presque toujours le composé majoritaire. Des traces de polypropylène, de polyéthylène et de poly-diènes ont aussi parfois été observées.

Discussion

Les analyses effectuées ont permis d'identifier que la majorité des armes à feu étudiées, soient 12 modèles différents provenant de 10 manufacturiers, étaient composées majoritairement de Nylon. Bien que différentes sortes de nylon aient été observées, les variations dans les signatures et dans la composition sont négligeables. Les bases de Nylon sont évidemment renforcées avec d'autres matériaux comme de la fibre de verre ou tout simplement par l'ajout d'additifs. Les additifs, notamment le noir de carbone, produisent la couleur noire opaque généralement observée pour les armes à feu [11]. Cette étude visait à définir des plastiques pertinents pour développer les expériences en spectroscopie Raman, mais aussi à identifier les composants qui pourraient influencer le signal mesurable. Étant donné que les mesures Raman sont des mesures de surfaces, la présence d'un enduit ou d'une protection pourrait expliquer pourquoi il était si difficile d'obtenir un spectre Raman sur la face extérieure des échantillons. La face intérieure étant moins lustrée, les expériences ont permis l'obtention de spectres Raman qui concordent avec les compositions déterminées. De plus, la présence de substance permettant d'améliorer les propriétés mécaniques, comme de la fibre de verre par exemple, rend l'identification de la composition complète et précise de ces échantillon très complexe.

Pour des raisons de confidentialité et de sécurité, les détails complets de ces analyses ne seront pas divulgués.

En conclusion de cette étude, le Nylon ainsi que des composés dérivés, notamment le Nylatron, un mélange de Nylon dans une matrice de disulfate de molybdénum, sont justifiés et présenteront donc un intérêt particulier pour ce projet.

5.2 Expérience en photoélasticimétrie

La photoélasticimétrie est une méthode analytique non-destructive qui est basée sur le principe d'interférence causé par des variations d'indice de réfraction lorsque la lumière polarisée se déplace à travers un milieu [61]. Les différences dans le milieu occasionneront des retards des faisceaux lumineux, perceptibles à l'aide d'un simple filtre polariseur [76]. Évidemment, seulement l'échantillon de polycarbonate correspond au critère de transparence nécessaire pour le montage expérimental réalisé au laboratoire.

5.2.1 Résultats des mesures

La figure 5.2 expose les résultat obtenus suite à l'analyse en biréfringence d'un caractère oblitéré de l'échantillon de polycarbonate.

Pour les mesures, une source lumineuse blanche a été installée sous l'échantillon. Le morceau de polycarbonate reposait sur un filtre polariseur, assurant ainsi que la lumière atteignant le plastique soit linéairement polarisée. L'image a été enregistrée par une caméra vidéo placée au dessus de l'échantillon. L'image 5.2a a donc été obtenue sans analyseur et illustre l'échantillon tel que vu par

Figure 5.2: Reconstruction par photoélasticimétrie du caractère effacé de l'échantillon de polycarbonate



L'image a) est une photographie obtenue sans la présence d'un analyseur. La figure montre le caractère le plus à droite sur l'échantillon de polycarbonate présenté à la figure 2.1 sous lumière polarisée (illumination provenant de sous l'échantillon). L'image b) montre la même zone que pour l'image a), mais avec l'ajout d'un second polariseur entre l'échantillon et la caméra. La figure c) montre le résultat obtenu en remplaçant la source lumineuse par une diode laser rouge.

l'oeil humain. La partie gauche de la lettre, laissée intacte pour permettre des comparaisons directes est nette et visible. La partie droite de la lettre ayant été oblitérée, le caractère n'est pas visible.

La figure 5.2b a été prise dans les mêmes conditions que l'image 5.2a, mais en plaçant cette fois un second polariseur dans l'axe optique entre l'échantillon et la caméra. Suite à cet ajout, la partie gauche de la lettre est toujours visible. Cependant, des franges d'interférences sont présentes et montrent la répartition des contraintes mécaniques résiduelles autour de l'indentation toujours visible [41]. Ces franges d'interférences sont aussi présentes dans la partie droite de l'échantillon, zone qui a été oblitérée. Par ces franges, la partie droite de la lettre est ainsi révélée et discernable par l'oeil humain. Cette image permet l'observation de la distribution des contraintes mécaniques résiduelles à l'intérieur du polymère, autant pour la zone de contrôle que pour la zone oblitérée [45]. L'image démontre ainsi que les zones en périphérie du caractère alphanumérique sont sous certaines contraintes résiduelles mais que les autres régions du polymère semblent sans contraintes parce que l'image est uniforme et homogène [45].

5.2.2 Discussion

Il a été mentionné en introduction et démontré lors de ce projet de recherche qu'un processus causant une déformation plastique induirait des changements dans les propriétés optiques des polymères notamment en induisant des changements locaux dans l'arrangement structurel du plastique [2, 4]. Ces modifications peuvent être perçues par l'analyse de l'indice de réfraction du matériau [76]. La mesure en photoélasticimétrie supporte donc la théorie selon laquelle le plastique voit son indice de réfraction être modifié dans les zones ayant été déformées [11]. Pour un polymère transparent, l'analyse en biréfringence est une méthode peu coûteuse et très rapide permettant de visualiser clairement l'information effacée. Les zones périphériques au caractère visible dans la partie gauche de l'échantillon présentent des franges d'interférences qui illustrent la répartition des déformations causées par des contraintes mécaniques résiduelles. Les franges d'interférences visibles dans la partie oblitérée permettent de reconstruire visuellement l'information effacée.

Une analyse intéressante pouvant être tirée des résultats présentés à la figure 5.2 concerne la densité des franges d'interférences observées dans les sous-figures b) et c). Ce paramètre étant directement relié à l'ampleur des déformations, il est possible de comparer, du moins qualitativement, les différentes régions déformées [45]. Ainsi, les régions limitrophes au éléments constituant la lettre "H" présentent une densité compacte des franges d'interférences. Le nombre de franges par unité de surface étant très élevé, il est possible d'affirmer que ces régions sont fortement déformées [45]. Par opposition, la densité de franges observée dans les régions éloignées montrent que les déformations des régions associées sont moins intenses [45]. Cela est démontré par le changement de couleur, à la figure 5.2b, s'étalant sur une grande zone et étant beaucoup moins rapide.

À ce stade, on sait que la principale contrainte observée est de type tensile, ce qui indique que le matériau ce soit étiré sous l'impact [11]. Cela justifie le fait qu'on observe une dilatation de la lettre dans la figure 5.2b. Aussi, on remarque que les zones éloignées de la lettre ne présentent pas de variations au niveau de l'indice de réfraction, impliquant que le polymère est homogène [11, 41]. Fait intéressant, le procédé d'oblitération ne semble pas avoir induit de fortes contraintes mécaniques. Cette observation concorde à ce qui a été observée à la section 3.4.

Cependant, puisque les principaux polymères d'intérêt pour ce projet ne sont pas transparents, la mesure en photoélasticimétrie utilisant la lumière visible n'était pas possible [11]. Toutefois, cette étude démontre que le principe permet de détecter de d'observer les contraintes mécaniques résiduelles dans les plastiques [41, 45]. Une solution envisageable pour les polymères opaques serait donc d'utiliser une longueur d'onde du spectre électromagnétique pour laquelle les polymères seraient transparents. L'imagerie par spectroscopie TéraHertz pourrait donc constituer une piste intéressante [41]. Cette étude permet de justifier et d'appuyer des recherches plus exhaustives concernant la biré-fringence par imagerie THz [77, 78]. Les technologies permettant l'imagerie n'étant pas au point ni

accessibles, il nous a été impossible de tenter des mesures plus poussées pour valider cette hypothèse [77, 78].

CHAPITRE 6 :

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES FUTURES

Le but de ce projet était de mettre au point une méthode valide et reproductible permettant la reconstruction efficace et contrôlée de numéros de série oblitérés dans les polymères. L'hypothèse de départ était que l'imagerie spectrale par spectroscopie vibrationnelle permettrait d'observer la distribution des contraintes mécaniques résiduelles et des déformations structurelles locales induites par le processus de marquage d'un numéro de série par estampillage sur un matériau.

Les résultats obtenus lors de cette étude ont premièrement démontré que la méthode scientifique choisie, soit l'analyse par spectroscopie vibrationnelle, permet l'observation des contraintes mécaniques résiduelles et les déformations structurelles locales par l'analyse des variations du décalage et de la largeur à mi-hauteur de certaines bandes spectrales.

Une fois le principe scientifique démontré et validé, des cartographies ont été réalisées sur quatre échantillons polymères. La construction d'images spectrales obtenues par l'analyse du décalage d'une bande Raman a permis d'observer la distribution des contraintes mécaniques résiduelles dans tous les échantillons. Puisque les contraintes mécaniques résiduelles proviennent du processus de marquage du numéro de série, les images spectrales obtenus reconstruisaient l'aspect initial du polymère avant son oblitération. Parallèlement, les images spectrales obtenues par l'analyse des variations de la largeur à mi-hauteur de bandes spectrales ont permis d'observer des régions ayant subi des déformations structurelles locales induites dans les polymères lors du processus de marquage. Ces images spectrales ont également permis la reconstruction de l'information oblitérée dans tous les échantillons polymères testés.

Les reconstructions des numéros de série obtenues sur les polymères ont également fait l'objet d'analyses statistiques approfondies qui ont démontré que les résultats sont fiables et valides. L'analyse de la variance permet d'établir que les populations contraintes et non-contraintes ou déformées et non-déformées sont statistiquement bien distinctes.

En fonction de ces éléments, il est donc possible de conclure que la méthode développée lors de ce projet de recherche permet la reconstruction du caractère effacé sur quatre échantillons de polymères différents, soient le polycarbonate, le polyéthylène, le nylon 66 et le nylatron. Ces plastiques présentent notamment un intérêt pour les industries mais aussi au niveau forensique puisque la majorité des armes à feu faites de polymères sont composées de nylon noir fortifié, ce qui est exactement le cas du nylatron G5. Bien que seulement quatre polymères aient été étudiés, les résultats expérimentaux obtenus et l'absence d'indications contraires laissent supposer que la méthode serait également efficace sur d'autres types de matériaux polymères.

Bien que ce projet ait démontré que la méthode mise au point permet la visualisation de numéros de série oblitérés dans les polymères par l'observation de contraintes résiduelles et des déformations structurelles, la technique gagnerait fort probablement en efficacité par l'ajout de traitements comme des analyses multivariées par exemple. Ces méthodes pourraient permettre d'étudier non seulement l'évolution des variables seules, mais aussi d'établir des corrélations, ce qui pourrait maximiser les reconstructions. De plus, puisque chaque pixel comprend un spectre complet, ces traitements permettraient de prendre en compte plusieurs variables à la fois et ainsi possiblement réduire les étapes pour exploiter pleinement les données. Également, l'étude effectuée s'est limitée uniquement aux éléments marqués par estampillage. Il serait donc intéressant de réaliser des études en appliquant la méthode mise au point sur des échantillons marqués par un processus autre que l'estampillage. La gravure laser, par exemple, ne produit pas des déformations aussi importantes dans les matériaux mais laisse des traces de carbonisation consécutives à l'ablation de la matière. Aussi, il serait intéressant de conduire une étude sur le vieillissement des polymères soumis à divers éléments comme une illumination UV par exemple pour tenter d'observer si l'information marquée ou oblitérée subit une certaine dégradation dans le temps. Les objets constitués de matériaux céramiques n'ont pas fait l'objet d'analyses lors de ce projet de recherche. Cependant, tout porte à croire que la méthode développée permettrait également la reconstruction de numéros de série oblitérés dans ces matériaux. De plus, les résultats obtenus lors des expériences de photoélasticimétrie tendent à supposer que cette méthode d'analyse permettrait l'obtention de résultats beaucoup plus contrastés et ne nécessitant pas un procédé d'imagerie pixel par pixel. Alors, puisque la majorité des polymères sont opaques dans la gamme spectrale visible, l'imagerie par rayonnement téraHertz constituerait probablement la meilleure piste de solution car les polymères opaques sont généralement transparents à ces longueurs d'ondes. Cependant, l'état actuel des technologies ne permet pas encore la réalisation des expériences. Le développement et l'amélioration des technologies actuelles permettant l'imagerie par rayonnement téraHertz serait donc justifé et pourrait possiblement trouver une application directe au niveaux des sciences forensiques.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- Max M. Houck. Serial Number. In *Encyclopedia of Forensic Sciences*, volume 3, pages 43–47. Elsevier Ltd., 2 edition, 2013.
- [2] Horst Katterwe. Restoration of serial numbers. In Forensic Investigation of Stolen-recovered and Other Crime-related Vehicles. 2006.
- [3] Brian J. Heard. Firearms. In Handbook of Firearms and Ballistics : Examining and Interpreting Forensic Evidence, chapter 1, pages 1–42. Second edition, 2008.
- [4] Horst Katterwe. The recovery of erased numbers in polymers. *Journal of the Forensic Science Society*, 34(1) :11–16, 1994.
- [5] Giacomo Persi Paoli. The Method behind the Mark. Small Arms Survey, (1):1–12, 2010.
- [6] Iihan Berkol. Les systèmes de marquage des armes légères et de petit calibre : Évaluation du coût du marquage. Technical Report 3, 2004.
- [7] Graham Wightman and Jennifer Matthew. Restoration of stamp marks on steel components. *Forensic science international*, 180(1):32–6, 2008.
- [8] Mohd I Mohd Baharum, R. Kuppuswamy, and Azari Abd Rahman. Recovering obliterated engraved marks on aluminium surfaces by etching technique. *Forensic Science International*, 177(2-3) :221–227, 2008.
- [9] R Kuppuswamy. Metallographic Etching of Aluminium and Its Alloys for Restoration of Obliterated Marks in Forensic Science Practice and Investigations. In *Aluminium Alloys, Theory* and *Applications*. 2010.
- [10] Ladário da Silva and P. a M dos Santos. Recovering obliterated laser engraved serial numbers in firearms. *Forensic Science International*, 179(2-3) :63–66, 2008.
- [11] Donald Askeland, Pradeep Fulay, and Wendelin Wright. The Science and Engineering of Materials sixth edition. 2010.
- [12] U. Schmidt, W. Ibach, J. Müller, K. Weishaupt, and O. Hollricher. Raman spectral imaging-A nondestructive, high resolution analysis technique for local stress measurements in silicon. *Vibrational Spectroscopy*, 42(1):93–97, 2006.
- [13] Xavier A. Conlan, Matthew J. Baker, Richard Krieg, Nicholas P. Lockyer, John C. Vickerman, Neil W. Barnett, and Kieran F. Lim. Insight into the swelling mechanism involved in the recovery of serial numbers erased from polymer surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 43(1-2):625–627, 2011.

- [14] Stephan Christen. Wiedersichtbarmachung entfernter Markierungen in Kunststoffen Recovery of erased numbers in Polymers, Université de Lausanne, 2009.
- [15] Bert Weimar and Dirk Herrmann. A simple magneto-optical method for the restoration of erased markings in metals. *Forensic science international*, 207(1-3) :119–21, 2011.
- [16] Yuriy Agalidi, Pavlo Kozhukhar, Sergii Levyi, and Dmitriy Turbin. Enhanced magneto-optical imaging of internal stresses in the removed surface layer. *Nondestructive Testing and Evaluation*, 30(4):347–355, 2015.
- [17] RTI International. Performance Evaluation and Utility Assessment of Magneto-Optical Sensor Technology for Detecting and Visualizing Obliterated Serial Numbers in Firearms. Technical report, 2014.
- [18] Jim Dawson. Magneto-Optical Sensors Bring Obliterated Serial Numbers Back to Life. NIJ Journal, 275, 2015.
- [19] Matesy GmbH. MO sensor instructions. Technical report, 2015.
- [20] Stephan Christen, Margot Pierre, Michael Braune, and Bert Weimar. Recovery of Erased Markings in Polymers. Technical report, 2009.
- [21] Karl Burke, Simon W Lewis, Jay Bett, Taryn E Southurst, Karl Burkel, and Taryn E Southurst. Preliminary Investigations into Using Eugenol to recover Erased Characters on Polymers. *Journal of Forensic Identification*, 57(4) :522–529, 2007.
- [22] Information Bulletin for Shoeprint / Toolmark Examiners, 2013.
- [23] Mujibur R. Khan, Hassan Mahfuz, Ashfaq Adnan, Theodora Leventouri, and Saheem Absar. A study of mechanical behavior and morphology of carbon nanotube reinforced UHMWPE/Nylon 6 hybrid polymer nanocomposite fiber. *Fibers and Polymers*, 15(7) :1484–1492, 2014.
- [24] Peter Atkins and Julio De Paula. *Physical chemistry*, volume 41. 8th editio edition, 2006.
- [25] Ewen Smith and Geoffrey Dent. Modern Raman Spectrocopy : A Practical Approach. 2005.
- [26] Philippe Colomban. Analysis of Strain and Stress in Ceramic, Polymer and Metal Matrix Composites by Raman Spectroscopy. Advances Engineering Materials, (8):535–542, 2002.
- [27] Ruchita S. Das and Y.K. Agrawal. Raman spectroscopy : Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, 57(2) :163–176, 2011.
- [28] S Hyon, W Cha, and Y Ikada. Polymer Deformation Studies by Time Resolved Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polymer Bulletin*, 29(3):119–126, 1983.
- [29] Donal J. Burchell. Deformation Studies of Polymers by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. PhD thesis, University of Massachusetts, 1983.
- [30] Edward G. Bartick. Criminal Forensic Analysis. In Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science, pages 87–109. 2012.

- [31] Emad L. Izake. Forensic and homeland security applications of modern portable Raman spectroscopy. Forensic Science International, 202(1-3) :1–8, 2010.
- [32] John M. Chalmers, Howell G M Edwards, and Michael D. Hargreaves. Vibrational Spectroscopy Techniques : Basics and Instrumentation. In *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, pages 9–44. 2012.
- [33] Andrzej Kudelski. Analytical applications of Raman spectroscopy. Talanta, 76:1–8, 2008.
- [34] S. D. Harvey, M. E. Vucelick, R. N. Lee, and B. W. Wright. Blind field test evaluation of Raman spectroscopy as a forensic tool. *Forensic Science International*, 125(1):12–21, 2002.
- [35] John M. Chalmers, Howell G. M. Edwards, and Michael D. Hargreaves. Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science. 2012.
- [36] Michael Bradley. Curve Fitting in Raman and IR Spectroscopy : Basic Theory of Line Shapes and Applications. Technical report, 2007.
- [37] M. J. Pelletier and C. C. Pelletier. Spectroscopic Theory for Chemical Imaging. Raman, Infrared, and Near-Infrared Chemical Imaging, pages 1–20, 2010.
- [38] John M. Chalmers, Howell G M Edwards, and Michael D. Hargreaves. Vibrational Spectroscopy Sampling Techniques. In *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, pages 45–86. 2012.
- [39] Ali Koc. The Role of Vibrational Spectroscopy. In Forensic CHemistry Handbook, pages 251– 267. First edition, 2012.
- [40] P. H. Mott and C. M. Roland. Birefringence of Polymers in the Softening Zone. *Macromolecules*, 31(20) :7095–7098, 1998.
- [41] Karin Wiesauer and Christian Jördens. Recent advances in birefringence studies at THz frequencies. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 34(11):663–681, 2013.
- [42] H. F. Brinson and Brinson L. C. Stress and Strain Analysis and Measurement. In Polymer Engineering Science and VIscoelasticity : An Introduction, pages 135–174. 2013.
- [43] Y. S. Wong and S. S. Venkatraman. Recovery as a measure of oriented crystalline structure in poly(l-lactide) used as shape memory polymer. Acta Materialia, 58(1):49–58, 2010.
- [44] Michael I. Shribak and Rudolf Oldenbourg. Mapping polymer birefringence in 3D using a polarizing microscope with oblique illumination. *Proceedings of SPIE*, 5462 :57–67, 2004.
- [45] Manuel Servin, J. Anthonio Quiroga, and J. Moisés Padilla. Fringe Pattern Analysis for Optical Metrology, volume XXXIII. 2012.
- [46] A T Johnson. Curvefitting. In Digital Biosignal Processing, number 1, pages 309–336. 1991.
- [47] Robert J Meier. On art and science in curve-fitting vibrational spectra. Vibrational Spectroscopy, 39(October 2005) :266–269, 2005.

- [48] E Neil Lewis and Linda H Kidder. Technologies and Practical Considerations for Implementing Near-Infrared Chemical Imaging. *Raman, Infrared, and Near-Infrared Chemical Imaging*, pages 75–91, 2010.
- [49] Matthew P Nelson and Patrick J Treado. Raman Imaging Instrumentation. In Raman, Infrared, and Near-Infrared Chemical Imaging, pages 21–54. 2010.
- [50] J. Dybal, P. Schmidt, J. Baldrian, and J. Kratochvíl. Ordered Structures in Polycarbonate Studied by Infrared and Raman Spectroscopy, Wide-Angle X-ray Scattering, and Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, 31(19):6611–6619, 1998.
- [51] S. C. Wright, Y. Huang, and N. A. Fleck. Deep penetration of polycarbonate by a cylindrical punch, 1992.
- [52] William G. Perkins and Roger S. Porter. Solid-state deformation of polyethylene and nylon and its effects on their structure and morphology. *Journal of Materials Science*, 12:2355–2388, 1977.
- [53] Marcel Zehnder. Atomistic Simulation of the Elasticity Polymers. PhD thesis, 1997.
- [54] B. H. Stuart. Polymer crystallinity studied using Raman spectroscopy. Vibrational Spectroscopy, 10(2):79–87, 1996.
- [55] J. Debus and D. Dunker. Raman studies on a heavily distorted polycarbonate sample, 2012.
- [56] S. N. Lee, V. Stolarski, A. Letton, and J. Laane. Studies of bisphenol-A-polycarbonate aging by Raman difference spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 521(1-3) :19–23, 2000.
- [57] Takumitsu Kida, Yusuke Hiejima, and Koh-hei Nitta. Raman Spectroscopic Study of Highdensity Polyethylene during Tensile Deformation. International journal of Experimental Spectroscopic Techniques, 1(1):1–6, 2016.
- [58] Heinz W. Siesler. Vibrational Spectroscopy of Polymers. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 16(8):519–541, 2011.
- [59] Li-Ling Cho. Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy. Forensic Science Journal, 6(1) :55–62, 2007.
- [60] A. S. Nielsen and R. Pyrz. A novel approach to measure local strains in polymer matrix systems using polarised Raman microscopy. *Composites Science and Technology*, 62 :2219–2227, 2002.
- [61] David R. Lide. Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition. Handbook of Chemistry and Physics, 53 :2616, 2003.
- [62] Jason V. Miller and Edward G. Bartick. Forensic analysis of single fibers by Raman spectroscopy. Applied spectroscopy, 1149(01) :1–4, 2002.
- [63] Johannes Stadler, Thomas Schmid, and Renato Zenobi. Developments in and practical guidelines for tip-enhanced Raman spectroscopy. *Nanoscale*, 4(6) :1856, 2012.

- [64] Lars Markwort and Bert Kip. Micro-Raman imaging of heterogeneous polymer systems : General applications and limitations. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(2) :231–254, 1996.
- [65] M. J. de Smith. Statistical Analysis Handbook : A comprehensive handbook of statistical concepts, techniques and software tools. 2010.
- [66] Seiji Akita, Hidehiro Nishijima, Takayoshi Kishida, and Yoshikazu Nakayama. Nanoindentation of polycarbonate using carbon nanotube tip. *Japan Journal of Applied Physics*, pages 228–229, 2000.
- [67] J. L. Bucaille, E. Felder, and G. Hochstetter. Identification of the viscoplastic behavior of a polycarbonate based on experiments and numerical modeling of the nano-indentation test. *Journal of Materials Science*, 37(18):3999–4011, 2002.
- [68] Howell G M Edwards. Raman Spectroscopy at Longer Excitation Wavelengths Applied to the Forensic Analysis of Archaeological Specimens : A Novel Aspect of Forensic Geoscience. In Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science, pages 481–511. 2012.
- [69] Edward G. Bartick. In Situ Crime Scene Analysis. In Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science, pages 171–184. 2012.
- [70] Michael D. Hargreaves, Robert L. Green, Wayne Jalenak, Christopher D. Brown, and Craig Gardner. Handheld Raman and FT-IR Spectrometers. In *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, number Chapter 4, pages 275–287. 2012.
- [71] Christoph Cremer and Thomas Cremer. Considerations on a laser-scanning-microscope with high resolution and depth of field. *Microscopica acta*, 81(1):31–44, 1974.
- [72] Paul Geladi, Hans Grahn, and Marena Manley. Data Analysis and Chemometrics for Hyperspectral Imaging. In Raman, Infrared, and Near-Infrared Chemical Imaging, pages 93–107. 2010.
- [73] Line Eikvil. Optical character recognition. Technical report, 1993.
- [74] Najib Ali Mohamed Isheawy and Habibul Hasan. Optical Character Recognition (OCR) System. IOSR Journal of Computer Engineering Ver. II, 17(2):2278–661, 2015.
- [75] Cyril Muehlethaler. L'exploitation des peintures en spray en criminalistique : Mise en place d'une procédure de gestion et de comparaison des spectres infrarouges à l'aide des statistiques multivariées. PhD thesis, Université de Lausanne, 2015.
- [76] H. Ade, R. Toledo-Crow, M. Vaez-Iravani, and R. J. Spontak. Observation of Polymer Birefringence in Near-Field Optical Microscopy. *Langmuir*, 12(2) :231–234, 1996.
- [77] Andrew D. Burnett, John E. Cunningham, A. Giles Davies, Paul Dean, and Edmund H. Linfield. Terahertz Frequency Spectroscopy and its Potential for Security Applications. In *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, pages 295–314. 2012.
- [78] Peter Uhd Jepsen, David G. Cooke, and Martin Koch. Terahertz spectroscopy and imaging -Modern techniques and applications. Laser & Photonics Reviews, 5(1):124–166, 2011.