HAL
open science

Fissuration fragile lente du polyamide 11 : mécanismes et durées de vie en fluage

Xavier Lefebvre

To cite this version:

Xavier Lefebvre. Fissuration fragile lente du polyamide 11 : mécanismes et durées de vie en fluage. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002. Français. NNT : . tel-00005717

HAL Id: tel-00005717

https://pastel.hal.science/tel-00005717v1

Submitted on 5 Apr 2004

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

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

ECOLE DES MINES DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Xavier LEFEBVRE

Le 19 Décembre 2002

FISSURATION FRAGILE LENTE DU POLYAMIDE 11 : MECANISMES ET DUREES DE VIE EN FLUAGE

Directeur de thèse : Roland PIQUES
Co-Directeurs de thèse : Gilles PERRIN
Lucien LAIARINANDRASANA

Jury

M.	Christopher PLUMMER	E.P.F.L.	Président
M.	Jean-Louis GACOUGNOLLE	E.N.S.M.A.	Rapporteur
M.	Jacques VERDU	E.N.S.A.M.	Rapporteur
M.	Gilles PERRIN	Institut Français du Pétrole	Examinateur
M.	Roland PIQUES	E.N.S.M.P.	Examinateur
M.	Lucien LAIARINANDRASANA	E.N.S.M.P.	Examinateur

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris,
B.P. 87, 91003 Evry Cedex

Sommaire

Introduction générale **1**

I - Introduction à la morphologie des polymères semi-cristallins et à leurs mécanismes de déformation **7**

I.1 Structure et Morphologie des polymères semi-cristallins 9

I.1.1. Régularité de la chaîne macromoléculaire 9
I.1.2. Organisation en lamelles…..... 9
I.1.3. … puis en sphérolites 10
a. Phase amorphe inter-sphérolitique 11
b. Propriétés optiques des sphérolites 11
I.1.4. Caractéristiques des matériaux semi-cristallins 11
a. Le taux de cristallinité 11
b. La température de transition vitreuse 12

I.2. Propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins 12

I.2.1 Les étapes de déformation à l'échelle du sphérolite 12
I.2.2. Déformation par bandes de cisaillement ou par crazes 13
I.2.3. Déformation et rupture en mode d'ouverture (mode I) à $T > T_g$ 15
a. Mécanisme de pull-out, succion, ou désenchevêtrement 16
b. Mécanisme de rupture des chaînes 16
c. Mécanisme de crazing 16
I.2.4. Mécanisme de crazing induit par la présence de fissures 18
a. Morphologie d'un craze 18
b. Multi-crazing 20
c. Mécanique élémentaire du craze 21

II - Structure, propriétés physico-chimiques et vieillissement du PA 11 **25**

II.1. Structure du Polyamide 11 27

II.1.1. Synthèse du PA 11 27
II.1.2. Morphologie cristallographique 28
II.1.3. Structures lamellaires et sphérolitiques 29

II.2. Le vieillissement hydrolitique du PA 11 31

II.2.1. Le vieillissement physique du PA 11 31
II.2.2. Le vieillissement chimique du PA 11 32
a. L'absorption d'eau par les polymères 32
b. Configuration spatiale de l'eau dans les polyamides 33

II.3 Caractérisation microstructurale et physico-chimique des matériaux de départ 35

II.3.1. Présentation des deux matériaux fournis 35
a. Le matériau neuf 35
b. Le matériau vieilli en service 35
II.3.2. Caractérisation microstructurale 36
a. Observations microstructurales avec recristallisation 36
b. Observations microstructurales sans recristallisation 36
La cryofractographie : 36
Les attaques chimiques : 37
La cryomicrotomie et l'ultra-cryomicrotomie : 38
II.3.3. Caractérisation physico-chimique des deux matériaux de départ 40
a. Estimation de la masse moléculaire moyenne en nombre 41
b. Estimation des températures de transition vitreuse 42
Transitions vitreuses suivies par MDSC : 42
Transitions vitreuses suivies par DMA : 45

II.4. Détermination d'un temps de vieillissement caractéristique pour le PA 11 47

II.4.1. Les essais de viscosité et de chromatographie 48
a. Les essais de viscosité 48
b. Les essais de chromatographie 49
II.4.2. Les essais Mécaniques 50
a Les essais Charpy 50
b. Les essais de traction 52
II.4.3. Le suivi des températures de transition vitreuse 53
a. Suivi par MDSC 53
b. Suivi par DMA 54
II.4.4. Conclusion sur les conditions de vieillissement 55
II.4.5. Homogénéité du vieillissement dans l'épaisseur de l'éprouvette 57

III - Etude du mécanisme de fissuration fragile lente du polyamide 11 **59**

III.1. Conditions générales des essais mécaniques et des observations 61

III.1.1. Géométrie des éprouvettes 61
a. Prélèvement des éprouvettes 61
b. Préfissuration des éprouvettes de fluage 61
c. Longueur utile déterminée par extensométrie laser 62
III.1.2. Conditions des essais de fluage 62
a. Température des essais 62
b. La machine d'essai 62
c. Valeurs des chargements 63
III.1.3 Conditions d'observations des échantillons 63

III.2. Comportement à la fissuration du PA 11 neuf 63

III.2.1. Conditions des essais de fissuration en fluage sur le PA 11 neuf 63
III.2.2. Observations microscopiques 64

III.3. Etude de la fissuration fragile lente du PA 11 vieilli 60 jours 66

III.3.1. Conditions des essais de fissuration en fluage sur le PA 11 vieilli 66
III.3.2. Description expérimentale de la fissuration fragile lente 67
a. Mise en évidence du caractère lent de la fissuration 67
Début de la propagation 68
En cours de propagation stable: 69
Fin de la propagation stable 69
b. Mise en évidence du caractère fragile de la fissuration 70
III.3.3. Mécanismes de fissuration par crazing 70
a. Observations des faciès 70
b. Observations des profils – Description du mécanisme de crazing 72
Préparation des échantillons : 73
Observation des fissures ouvertes : 73
Description du mécanisme d'avancée de la fissure : 74
Mise en évidence du multi-crazing : 76
Morphologie de la matière à l'intérieur d'un craze : 76
Naissance du craze : 79
III.3.4. Origines de la fissuration fragile lente observée dans le PA 11 vieilli 80
III.3.5. Evaluation de la contrainte de crazing 80

III.4. Etude de l'endommagement dans le matériau vieilli en service 82

III.4.1. Localisation de l'endommagement 82
III.4.2. Comparaison des mécanismes de fissuration du PA 11 vieilli en service avec ceux du PA 11 vieilli en laboratoire 83

IV - Critères analytiques de prévision des durées de vie - Approche Globale **87**

IV.1. Corrélation avec la contrainte nette 90

IV.2. Corrélation avec le facteur d'intensité des contraintes 92

IV.3. Corrélation avec le paramètre de chargement C^*_h 95

IV.3.1. Présentation du paramètre de chargement C^*_h 95
IV.3.2. Détermination des coefficients de la loi de comportement 97
a. Régime de fluage primaire asymptotique 97
b. Coefficients du matériaux vieilli 60 jours (méthode détaillée) 98
Première partie : méthode analytique 98
Deuxième partie : Optimisation numérique 100
c. Coefficients du matériau neuf 101
d. Coefficients des autres matériaux et cohérence de l'ensemble des coefficients 102
IV.3.3. Calcul des paramètres de chargement C^*_h 104
IV.3.4. Comparaison des champs de contraintes analytiques et numériques 108
a. Plasticité étendue et régime stationnaire viscoplastique 108
Champ de contraintes élastoplastique décrit par J 108
Champ de contraintes viscoplastique décrit par C^*_h 109
b. Superposition des deux champs et comparaison au calcul numérique 110

V - Critères numériques de prévision des durées de vie – Approche locale et lois d'endommagement **115**

V.1 Analyse du comportement mécanique du PA 11 117

V.1.1. Mise en évidence du caractère viscoplastique du PA 11 119
a. Mise en évidence de la viscosité du PA 11 119
b. Caractère non-linéaire de la viscosité 119
c. Viscoplasticité 120
V.1.2 Prise en compte du caractère biphasé du matériau, contrainte interne 121
V.1.3 Formalisme de la loi de comportement 121
a. Formalisme général 122
b. Le modèle à Double Déformation Inélastique (DDI) 123

V.2 Identification des paramètres des lois de comportement DDI 125

V.2.1 Méthode de détermination des lois de comportement 125
V.2.2 Coefficients de la loi de comportement du matériau neuf 127
a. Première estimation des coefficients à partir de l'observation des courbes 127
b. Optimisation des coefficients par méthode numérique 128
c. Analyse des courbes simulées 129
d. Interprétation physique des deux termes de déformation viscoplastique 131

V.2.3 Coefficients de la loi de comportement du PA 11 vieilli 60 jours 133
a. Première estimation des coefficients à partir de l'observation des courbes..... 133
b. Valeurs des coefficients optimisées par méthode numérique 134
c. Discussion sur les coefficients et analyse du comportement simulé global..... 134
d. Interprétation physique des deux termes de déformation 136
V.2.4. Comparaison des coefficients du matériau neuf et du matériau vieilli..... 137

V.3 Modélisation de l'endommagement 139

V.3.1 Maillages, hypothèses de calculs et conditions de validité des résultats 139
V.3.2 Prise en compte de l'endommagement 142
a. Présentation d'un modèle non couplé : la loi incrémentale 142
Notions d'endommagement critique D_c et de distance caractéristique X_c 142
b. Présentation du modèle couplé : le modèle GTN..... 142
Lois d'évolution de la porosité..... 144
V.3.3 Détermination des paramètres d'endommagement 145
a. Les essais de référence et les géométries utilisées..... 145
b. Identification des paramètres de la loi incrémentale 145
Estimation de la distance caractéristique 145
Détermination des paramètres A, α et β..... 147
c. Identification des paramètres du modèle GTN..... 149
Détermination d'une loi de comportement adaptée au modèle GTN..... 150
Détermination des coefficients du modèle GTN..... 152
V.3.4 Comparaison des temps à rupture et des longueurs de fissures..... 153
a. Comparaison des longueurs de fissure au moment du temps à rupture..... 154
b. Evolution des longueurs de fissure dans le temps..... 155

V.4 Application à une géométrie fissurée à 45 degrés (Mode I+II) 157

V.4.1 Endommagement calculé à l'aide de la loi incrémentale..... 157
V.4.2 Endommagement calculé à l'aide du modèle GTN..... 159

V.5 Conclusions sur le calcul de l'endommagement 160

Conclusions et perspectives **163**

Références bibliographiques **169**

Annexe A **177**

Annexe **B** **183**

Introduction générale

L'utilisation des polymères est devenue de plus en plus courante dans de multiples domaines d'activités. Le choix d'un matériau polymère se fait désormais parmi un large éventail d'espèces polymères associées à de nombreuses possibilités de mise en forme. La légèreté et le faible coût des polymères en font des matériaux de large diffusion, chaque domaine d'activité exploitant des propriétés spécifiques répondant à leur cahier des charges. La stabilité de ces propriétés dans le temps est un facteur déterminant pour une utilisation industrielle. Parmi ces matériaux, nous nous sommes intéressés au polyamide 11 (PA 11) qui est un polymère thermoplastique semi-cristallin obtenu par polycondensation.

Une température élevée et la présence de fluides constituent un environnement agressif qui n'est pas propice à la longévité des polyamides. Le polymère vieillit progressivement et des conditions de sollicitations qui pouvaient être acceptées par le PA 11 neuf pourraient s'avérer endommageantes pour le matériau vieilli. L'étude a pour but de suivre et de caractériser l'évolution du comportement du PA 11 au cours du vieillissement.

Nous allons montrer que le vieillissement influe fortement sur le comportement à la fissuration du PA 11 en fluage, et qu'une partie de l'endommagement qui a pu être observé sur du PA 11 vieilli en service peut être expliquée sur la base des mécanismes de la fissuration fragile lente que nous avons mise en évidence sur les éprouvettes vieillies de laboratoire sollicitées en fluage. A partir des mécanismes de fissuration observés, plusieurs méthodes de détermination des durées de vie sont proposées. Elles peuvent être classées dans deux grands groupes : l'approche globale et l'approche locale. L'approche globale est une application des concepts de la mécanique de la rupture. Plusieurs paramètres de chargements sont étudiés de manière à pouvoir présenter une courbe maîtresse reliant un paramètre de chargement pertinent avec les temps à rupture des éprouvettes. L'approche locale exploite la connaissance des champs de contrainte et de déformation calculés par éléments finis à l'aide d'un code de calcul. Il est alors possible de définir des modèles permettant de simuler l'endommagement des éprouvettes.

L'étude s'articule de la manière suivante :

- Les mécanismes de fissuration dépendant fortement de la microstructure du polymère, le chapitre I rappelle la morphologie des polymères semi-cristallins ainsi que les mécanismes de déformations qui en résulte.

- Le chapitre II s'intéresse plus particulièrement au PA 11, à sa structure et à ses propriétés mécaniques et physico-chimiques. En suivant l'évolution de nombreux paramètres (viscosité, masse molaire, déformation à la rupture, température de transition, …), nous avons déterminé des conditions de vieillissement qui permettent d'obtenir des éprouvettes de PA 11 vieilli ayant des propriétés semblables à celles du PA 11 vieilli en service. De cette manière, nous pourrons étudier les différences de comportement mécanique à partir d'une géométrie d'éprouvette bien définie.

- L'étude des mécanismes de fissuration est présentée dans le chapitre III. Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats des essais de fluage sur éprouvettes pré-fissurées. On constate une nette différence entre le comportement à la fissuration du PA 11 neuf et celui du PA 11 vieilli. Un mécanisme de fissuration fragile lente est identifié sur le PA 11 vieilli, il prend la forme d'un multi-crazing

qui se propage jusqu'à atteindre le chargement limite de l'éprouvette. Une recherche minutieuse de sites d'endommagement sur le PA 11 vieilli en service permet d'identifier les mêmes mécanismes de fissuration.

- La prédiction des durées de vie par approche globale est développée dans le chapitre IV. La corrélation des temps à rupture est expérimentée avec trois paramètres de chargement : la contrainte nette, le facteur d'intensité des contraintes et le paramètre C^*_h. Les matériaux polymères ayant un comportement fortement visqueux, nous montrons qu'il est nécessaire de prendre en compte le comportement du PA 11 pour obtenir un paramètre pertinent. En outre, la pertinence du paramètre est contrôlée en comparant le champ de contrainte qu'il prédit à celui calculé par le calcul de structure avec une loi de comportement dont la formulation est totalement différente (cf. Chapitre V).

- L'approche locale est développée dans le chapitre V. Nous utilisons une loi de comportement qui rend compte du caractère multiphasé et fortement non-linéaire du PA 11. La loi est identifiée en traction, relaxation, fluage et dip-test pour le PA 11 neuf et le PA 11 vieilli. Connaissant les champs de contrainte et de déformation, il est possible de calculer une variable d'endommagement à partir de différents modèles. Suivant le modèle utilisé, l'endommagement peut être contrôlé par la plus grande contrainte principale, la contrainte hydrostatique ou encore la déformation équivalente de fluage. La pertinence des modèles est contrôlée en comparant les temps à rupture, les longueurs de propagation, et en changeant la configuration de la pré-fissuration.

Les conclusions et des perspectives issues de ce travail sont finalement développées. L'ensemble des références bibliographiques est regroupé en fin de manuscrit.

Chapitre I : Introduction à la morphologie des polymères semi-cristallins et à leurs mécanismes de déformation

Sommaire du chapitre :

I.1 Structure et Morphologie des polymères semi-cristallins 9
I.1.1. Régularité de la chaîne macromoléculaire 9
I.1.2. Organisation en lamelles… 9
I.1.3. … puis en sphérolites 10
a. Phase amorphe inter-sphérolitique 11
b. Propriétés optiques des sphérolites 11
I.1.4. Caractéristiques des matériaux semi-cristallins 11
a. Le taux de cristallinité 11
b. La température de transition vitreuse 12
I.2. Propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins 12
I.2.1 Les étapes de déformation à l'échelle du sphérolite 12
I.2.2. Déformation par bandes de cisaillement ou par crazes 13
I.2.3. Déformation et rupture en mode d'ouverture (mode I) à $T > T_g$ 15
a. Mécanisme de pull-out, succion, ou désenchevêtrement 16
b. Mécanisme de rupture des chaînes 16
c. Mécanisme de crazing 16
I.2.4. Mécanisme de crazing induit par la présence de fissures 18
a. Morphologie d'un craze 18
b. Multi-crazing 20
c. Mécanique élémentaire du craze 21

La matière se présente essentiellement sous deux états : l'état amorphe et l'état cristallin. L'état amorphe est un état désordonné dans lequel les atomes, ions ou molécules sont disposés aléatoirement dans l'espace. Cet état caractérise notamment les gaz et les liquides, mais aussi quelques solides comme les verres minéraux ou les verres métalliques. L'état cristallin caractérise la matière solide. Dans cet état, les atomes, ions ou molécules sont ordonnées de façon périodique dans les trois directions de l'espace. Cette régularité permet la formation de liaisons entre les éléments, la nature de ces liaisons variant en fonction des éléments qu'elles relient. Dans un polymère semi-cristallin, les deux états se côtoient. Une partie de la matière parvient à s'ordonner pour former une phase cristalline, tandis que le reste de la matière, moins apte à cristalliser, reste à l'état amorphe.

Cette première partie est une description morphologique de la structure des polymères semi-cristallins ainsi que de leurs principaux mécanismes de déformation induits par leur microstructure sphérolitique particulière.

I.1 Structure et Morphologie des polymères semi-cristallins

I.1.1. Régularité de la chaîne macromoléculaire

Un polymère est formé à partir d'un fondu. Il est constitué de chaînes organiques polymérisées, c'est à dire de chaînes organiques de grande taille appelées chaînes macromoléculaires qui vont s'organiser de façon plus ou moins aléatoire au cours de l'élaboration du polymère (refroidissement à partir du fondu). Pour qu'un polymère cristallise, il est nécessaire que sa chaîne macromoléculaire montre une forte régularité, mais aussi que sa cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente. Les polymères cristallisables auront une configuration régulière (isotactique ou syndiotactique) ainsi qu'une conformation globale régulière (zig-zag planaire ou hélice pour les polymères thermoplastiques). A l'inverse, les chaînes macromoléculaires composées d'une configuration atactique, ainsi que celles formant une conformation de pelote statistique ne pourront pas cristalliser et resteront à l'état amorphe [Haudin J.M. – 1995].

Cependant, les chaînes macromoléculaires ne sont jamais rigoureusement régulières, et la moindre irrégularité dans l'enchaînement des motifs monomères composant la chaîne, ou la présence d'une ramification par exemple, va avoir pour effet de modifier, de limiter, voire d'empêcher la cristallisation. C'est pourquoi les polymères ayant cristallisés sont appelés polymères semi-cristallins car les polymères ne sont rigoureusement jamais entièrement cristallisés : matière cristallisée et matière amorphe s'organisent pour coexister.

I.1.2. Organisation en lamelles…

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires régulières, qui peuvent mesurer quelques micromètres de longueur, s'organisent et se replient pour former des lamelles (figure I.1). L'épaisseur et la régularité des lamelles dépendent des conditions de cristallisation mais aussi de la rigidité de la chaîne, des ramifications, et des défauts d'enchevêtrement. Ces imperfections favorisent les connexions entre lamelles : elles sont reliées par des morceaux de chaînes macromoléculaires appartenant à d'autres lamelles : ces pontages sont appelés chaînes liens. Parfois, la chaîne macromoléculaire est mal repliée et forme des repliements. A la

périphérie des lamelles, les chaînes liens, les repliements, les bouts de chaînes et les impuretés ne peuvent pas cristalliser et vont former une phase amorphe appelée phase amorphe inter-lamellaire. On appelle longue période L la somme des épaisseurs d'une lamelle cristallisée (l_c) et de la phase amorphe inter-lamellaire (l_a) : $L = l_c + l_a$ (figure I.1). Cette structure lamellaire dont l'épaisseur L est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, est bien spécifique des composés macromoléculaires.

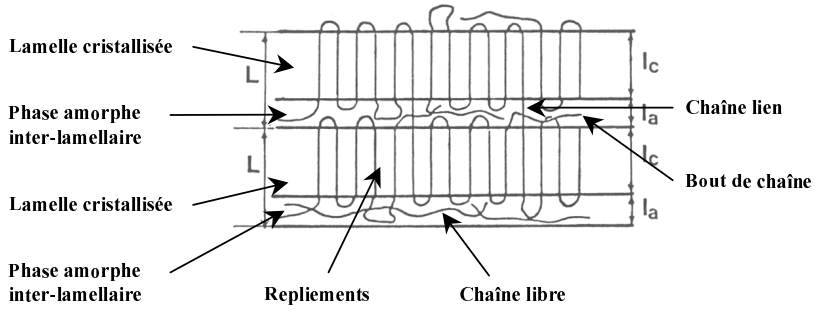


Figure I.1 : Schématisation de l'organisation en lamelles cristallines formées des repliements des chaînes macromoléculaires. Les lamelles sont séparées par une phase amorphe inter-lamellaire composée de chaînes liens, de chaînes libres, de bouts de chaînes et de tout ce qui n'a pas pu cristalliser. [J.M. Haudin – 1995]

I.1.3. … puis en sphérolites

Simultanément à leur formation et à leur croissance, les lamelles peuvent s'organiser pour donner naissance à des sphérolites. Les sphérolites sont généralement de forme sphérique dont la taille peut varier du micromètre au millimètre. Ils sont formés de lamelles qui croissent à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert. L'enveloppe sphérique des sphérolites lors de leur croissance est modifiée lorsqu'ils finissent par se toucher. Ils présentent finalement un contour d'aspect polygonal (figure I.2).

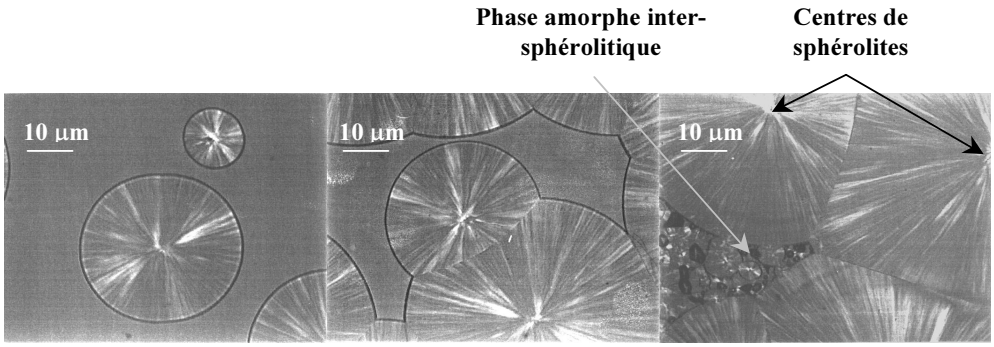


Figure I.2 : Observation de la croissance de sphérolites dans du PET par microscopie optique en transmission en lumière polarisée. Au cours de la croissance, les sphérolites présentent une symétrie sphérique. Lorsqu'ils entrent en contact, leur enveloppe externe finit par devenir polygonale. Entre les sphérolites subsiste une phase amorphe inter-sphérolitique composée de chaînes non cristallisées et d'impuretés.

a. Phase amorphe inter-sphérolitique

Comme pour l'espace inter-lamellaire, l'espace inter-sphérolitique contient tout ce qui n'a pas pu cristalliser : chaînes liens, bouts de chaînes, additifs, imperfections, impuretés. Il existe alors deux principaux domaines constitués de phase amorphe dans les polymères semi-cristallins : le domaine inter-lamellaire et le domaine inter-sphérolitique. Ces deux domaines sont identifiable sur les figures I.1 et I.2.

b. Propriétés optiques des sphérolites

La direction de croissance des sphérolites est la direction radiale, elle correspond à une direction cristallographique bien particulière. Cette organisation, associée à un caractère fortement anisotrope des cristaux polymères leurs confèrent des propriétés optiques intéressantes. Observées en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés, ils présentent généralement des extinctions en forme de croix de Malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur (figure I.3).

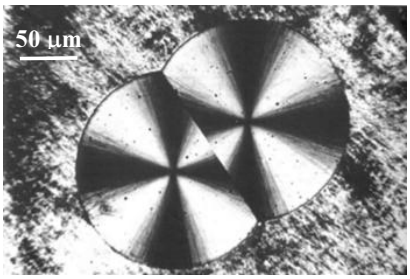


Figure I.3 : Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en transmission en lumière polarisée. L'anisotropie optique des lamelles fait apparaître des extinctions en forme de croix de Malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur [J.M. Haudin – 1995]

I.1.4. Caractéristiques des matériaux semi-cristallins

a. Le taux de cristallinité

Dans un polymère, la quantité de matière cristallisée par rapport à l'ensemble de la matière représente le taux de cristallinité du polymère. Elle peut être défini en masse (x_c) ou en volume (v_c) de la façon suivante :

$$x_c = \frac{M_c}{M_{tot}} \qquad \text{et} \qquad v_c = \frac{V_c}{V_{tot}}$$

où M_c est la masse de la phase cristalline, M_{tot} est la masse totale de l'échantillon, V_c est le volume de la phase cristalline, V_{tot} est le volume total de l'échantillon.

Le taux de cristallinité peut varier pour un même polymère et dépend principalement de la méthode de cristallisation employée, de la cinétique de cristallisation et de la quantité d'additifs introduite.

b. La température de transition vitreuse

D'une manière générale, le caractère désordonné de la phase amorphe lui confère un certain degré de liberté. L'amplitude de ces mouvements va fortement dépendre de la température et connaît généralement deux régimes. Il est possible de définir une température, appelé température de transition vitreuse (T_g), qui délimite ces deux régimes. En dessous de T_g, l'agitation thermique est insuffisante pour permettre le mouvement dans la phase amorphe, elle est à l'état vitreux. Au-dessus de T_g, l'agitation thermique est suffisante pour permettre un mouvement interne de la phase amorphe : elle est à l'état caoutchoutique. La notion de température de transition vitreuse est essentielle pour comprendre le comportement mécanique des polymères semi-cristallins. Au-dessus de T_g, les polymères semi-cristallins se déforment beaucoup car leur phase amorphe à l'état caoutchoutique permet d'accommoder des déformations de grande amplitude. Par contre, en dessous de T_g, la phase amorphe se déforme très peu et peut alors être plus fragile que la phase cristalline.

I.2. Propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins

D'un point de vue mécanique, la morphologie des polymères semi-cristallins induit des mécanismes de déformations particuliers. Outre les mécanismes de déformations communs à tous les cristaux comme le glissement, le maclage et la transformation martensitique, les cristaux lamellaires peuvent donner naissance, aux fortes déformations, à une structure microfibrillaire qui représente la fragmentation des cristaux lamellaires avec dépliement des chaînes.

I.2.1 Les étapes de déformation à l'échelle du sphérolite

D'une manière générale, lorsqu'un sphérolite est soumis à un essai de traction uniaxial :

- Les mécanismes de déformation vont tout d'abord avoir lieu dans la phase amorphe. Au niveau de l'espace inter-lamellaire, il peut y avoir glissement inter-lamellaire sous l'action de la composante de cisaillement (pour les sphérolites à symétrie sphérique) ou séparation inter-lamellaire sous l'action de la composante normale. Ces deux mécanismes sont schématisés sur la figure I.4.

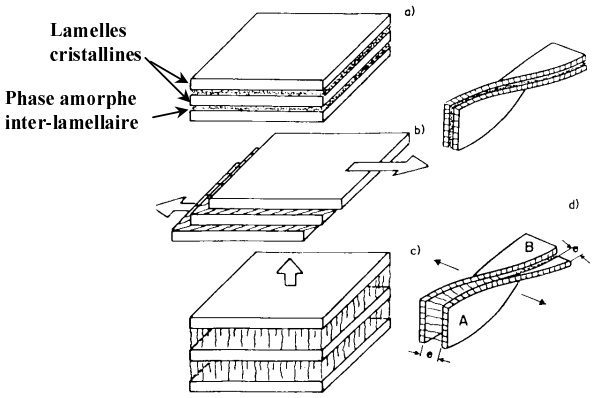


Figure I.4 : Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins. [J.M. Haudin et C. G'Sell – 1995]

a) Etat non déformé (modèle à deux phases).

b) Glissement inter-lamellaire.

c) Séparation inter-lamellaire.

d) Dans le cas de lamelles cristallines torsadées : séparation lamellaire en (A) et glissement interlamellaire en (B).

- Ensuite, les mécanismes cristallographiques tels que glissement, maclage et transformation martensitique vont avoir lieu de manière à basculer progressivement les chaînes dans la direction d'étirement.

- Finalement, on assiste à la destruction des lamelles par fragmentations en blocs cristallins plus petits reliés par des chaînes étirées : c'est la naissance d'une structure microfibrillaire. Peterlin [Peterlin - 1971] a schématisé l'évolution d'une morphologie lamellaire en une morphologie microfibrillaire. Sa représentation est reproduite sur la figure I.5.

La description spécifique de l'évolution de la microstructure du polyamide 11 sous traction uniaxiale a été faite par Jolly et al [Jolly – 2002]. Elle est développée dans le chapitre 2.

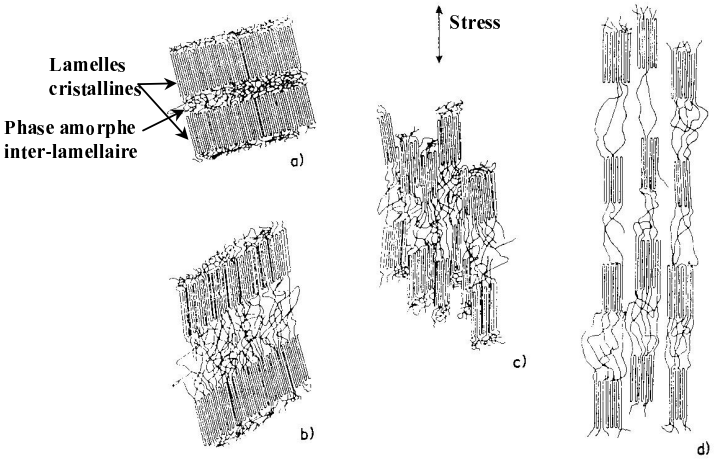


Figure I.5 : Mécanismes de déformation d'une structure semi-cristalline dans les zones diagonales. [Peterlin - 1971]

a) Etat non déformé

b) Extension des molécules de liaison et basculement des chaînes à l'intérieur des lamelles

c) Fragmentation des lamelles en blocs plus petits

d) Alignement des blocs selon la direction d'étirage.

I.2.2. Déformation par bandes de cisaillement ou par crazes

Les mécanismes de déformation à l'échelle sphérolitique, décrits ci-dessus, permettent l'observation de deux principaux mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique :

- Le crazing ;

- Les bandes de cisaillement.

Ces deux modes de déformation plastique ne sont pas exclusifs et sont relativement similaires puisqu'ils concernent tous les deux le déplacement relatif de domaines dont la taille peut varier de 10 nm à 100 nm (figure I.6). Toutefois, le crazing est contrôlé par la plus grande contrainte principale et entraîne la formation de vide dans la matière microfibrillée, alors que les bandes de cisaillement sont contrôlées par la contrainte de cisaillement sans formation de vide. Néanmoins, ces deux mécanismes peuvent se compléter et il est alors possible d'observer des bandes de cisaillement remplies de matière microfibrillée.

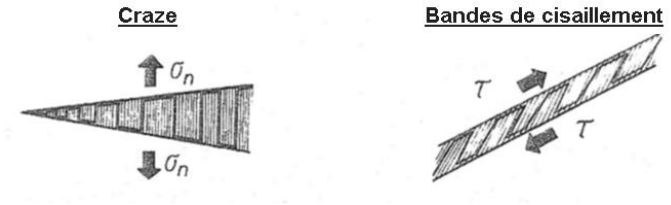


Figure I.6 : Schématisation des deux principaux modes de déformation plastique des polymères semi-cristallins. [K. Friedrich – 1983]
a) Formation de crazes
b) Formation de bandes de cisaillement.

L'observation d'un des mécanismes ou d'une combinaison des deux dépend bien sûr du matériau, mais aussi des conditions de l'essai : température de l'essai, géométrie de l'éprouvette, type de sollicitation, … Dans le cas le plus général [K. Friedrich – 1983] :

- En compression, la plus grande contrainte principale étant compressive, seules les bandes de cisaillement peuvent exister, avec plus ou moins de déformation selon la température de l'essai.

- En traction, le champ de contrainte est tel qu'il existe à la fois une composante principale de traction et une composante de cisaillement. Les mécanismes observés dépendent alors fortement de la valeur de la température de l'essai par rapport à la température de transition vitreuse du matériau (figure I.7) :

  - A une température inférieure à T_g, le mécanisme généralement observé est le crazing. La phase amorphe n'est pas suffisamment mobile pour pouvoir glisser et il n'y a pas de striction.

  - A une température supérieure à T_g, les mécanismes de crazing et de bandes de cisaillement sont souvent liés. Sur une éprouvette lisse, les bandes de cisaillement seront les plus observées, alors que le crazing sera favorisé par une géométrie particulière comme une pré-fissure ou un état de déformation plane (voir paragraphe I.2.4.). Néanmoins, il a été démontré que le crazing était prépondérant lorsque le taux d'allongement des chaînes λ est supérieur à 3 environ, que la densité d'enchevêtrement n'est pas trop importante et que les nœuds soient des nœuds physiques (et non des nœuds chimiques qui ne seraient pas débobinables avec le temps) [Schirrer et Fond– 1995].

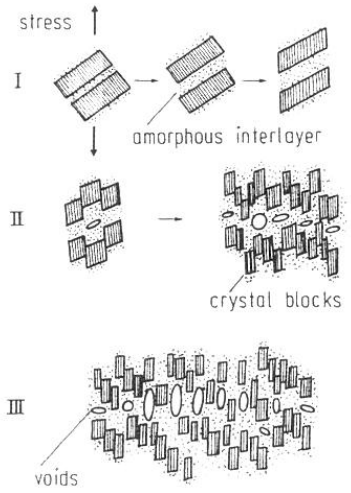


Figure I.7 : Les étapes de formation d'un craze dans un polymère semi-cristallin. [K. Friedrich – 1983]

I) Glissement de matière aux endroits de concentration de contraintes.

II) Lorsque la contrainte seuil est atteinte, apparition de vide dû à la fragmentation des lamelles en blocs plus petits.

III) Transmission longitudinale du mécanisme dû à l'alignement des chaînes.

I.2.3. Déformation et rupture en mode d'ouverture (mode I) à T > T_g

Pour observer les mécanismes de fissuration dans un polymère semi-cristallins, on se place généralement en mode I en présence d'une fissure (figure I.8).

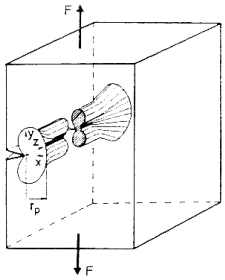


Figure I.8 : Zone plastique dans une éprouvette SEN (Single Edge Notched) sollicité en traction uniaxiale.

Dans le plan de la fissure, trois principaux mécanismes ont pu être identifiés [F. Poulard – 1998], ces mécanismes pouvant être plus ou moins mêlés à du cisaillement, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent :

- La succion (ou « pull-out ») : les chaînes sont désenchevêtrées et extirpées de part et d'autres des lèvres de la fissure ;
- La rupture des chaînes par cassure des liaisons covalentes ;
- Le craquelage (ou « crazing ») , mécanisme très consommateur d'énergie, qui se traduit par la formation d'une microstructure fibrillaire avant rupture finale des fibrilles étirées par pull-out ou scission.

Ces trois mécanismes peuvent avoir lieu en même temps ou se suivrent. Nous allons détailler chacun des trois phénomènes.

a. Mécanisme de pull-out, succion, ou désenchevêtrement

Il y a désenchevêtrement lorsque les chaînes glissent hors de leur tube sans rompre, en subissant les forces de frottement du milieu les entourant (coefficient de frottement ξ). Ce mécanisme peut intervenir si :

- la chaîne est plus courte que la masse molaire minimale nécessaire à un enchevêtrement,
- la densité de chaînes liens est trop faible,
- la vitesse de séparation est très lente.

Lors de la déformation, ce mécanisme peut rester partiel : il peut être accompagné de crazing ou suivi de la rupture des chaînes. Il existe de nombreuses études sur les mécanismes de pull-out ou sur le passage de ce type de mécanisme à un autre (rupture et crazing), citons par exemple [Xu et coll. – 1991], [Creton et coll. – 1992], [Raphael et De Gennes – 1992], [Ji et De Gennes – 1993], [Brown – 1994], [Kramer et coll. – 1994]. Sous certaines hypothèses, [Xu et coll. - 1991] ont déterminé que l'énergie de rupture G_c était proportionnelle à la densité surfacique de pontage Σ et au carré de la longueur des chaînes N :

$$G_c \propto \Sigma . N^2$$

b. Mécanisme de rupture des chaînes

Lorsque l'enchevêtrement et la densité de chaînes liens sont suffisants, ou que le mécanisme de désenchevêtrement est à son maximum, les chaînes ne peuvent plus glisser pour se dégager de la masse polymérique. Soumises à un chargement critique, les chaînes n'auront d'autres choix que de rompre. D'une manière générale, on a rupture des chaînes à une contrainte σ telle que :

$$\sigma = f_b . \Sigma$$

où f_b est la force de rupture d'une liaison et Σ est la densité surfacique de pontage.

c. Mécanisme de crazing

Le mécanisme de crazing est plus complexe que les deux mécanismes précédents et doit être décrit à une plus grande échelle pour les polymères semi-cristallins. Lors du crazing, la microstructure sphérolitique va se transformer en une structure fibrillaire par basculement et élongation des chaînes dans la direction de sollicitation. Dans les polymères semi-cristallins, la largeur de la zone microfibrillée peut s'apparenter à l'ordre de grandeur de plusieurs sphérolites (soit une dizaine de microns). Hui, à partir du modèle de Brown [Creton et coll. – 1992] et [Brown – 1994], donne l'expression théorique suivante pour l'énergie de rupture d'un craze :

$$G_c = \left(\frac{1}{A_c^{\,2}}\right)\frac{\Sigma^2 f_b^{\,2}(2\pi D)}{\sigma_c}\left(\frac{S_{22}}{S_{12}}\right)^{\frac{1}{2}}.(1-\lambda)$$

où D est le diamètre de la fibrille, λ le rapport d'élongation de la fibrille, S_{12} et S_{22} respectivement le module en cisaillement et le module en traction du matériau, σ_c est la contrainte seuil de formation d'un craze, f_b est la force pour casser une chaîne, Σ est la densité surfacique de pontage et A_c est une constante. Dans la mesure où une chaîne lien peut effectuer plusieurs pontages entre les deux interfaces, la densité surfacique de pontage peut être supérieure à la densité surfacique de chaînes liens.

D'après la formule précédente, l'énergie de rupture G_c est proportionnel à la densité surfacique de pontage au carré :

$$G_c \propto \Sigma^2$$

Dans les polymères semi-cristallins, le mécanisme de crazing est généralement celui qui consomme le plus d'énergie.

Finalement ; dans la pratique, suivant la nature du polymère et les conditions expérimentales, la rupture en mode I peut avoir lieu par l'un ou une combinaison de ces trois mécanismes :

- Extraction des chaînes contrôlée par le frottement (ξ) ;
- Rupture des chaînes contrôlée par la résistance des liaisons covalentes (f_b) ;
- Initiation d'un craze lorsque la contrainte de crazing σ_c a pu être atteinte (ce qui implique une densité surfacique de pontage suffisante). Lorsqu'il y a formation d'une microstructure fibrillée, le mécanisme de rupture dépend généralement de la nature et de la longueur des chaînes. Certaines chaînes seront assez libres pour s'extraire d'un des côtés de la fissure (mécanisme d'extraction) alors que les plus liés seront obligées de rompre (mécanisme de rupture).

Suite à une étude complète sur la diffusion des chaînes et la densité de pontages établis de part et d'autre d'une interface d'un assemblage collé, Kramer [Kramer et coll – 1994] à montré qu'il était possible de délimiter les trois domaines correspondant aux trois mécanismes précédents dans un graphique représentant la contrainte d'ouverture σ en fonction de la densité surfacique de pontage Σ (figure I.9).

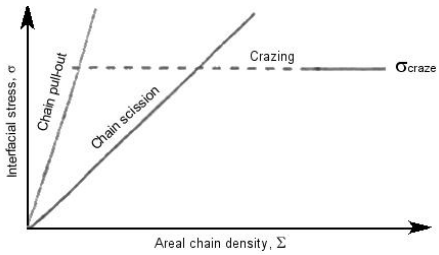


Figure I.9 : Exemple de transitions entre les différents mécanismes de rupture en fonction de la densité surfacique de pontage Σ et de la contrainte d'ouverture σ.

I.2.4. Mécanisme de crazing induit par la présence de fissures

Il est connu que certains matériaux polymères sont très sensibles à la présence de fissures. Généralement, les polymères ductiles ($T > T_g$) sont même d'avantage affectés par la présence de fissure que les polymères fragiles, au point qu'ils peuvent devenir macroscopiquement fragile sous l'influence d'une telle géométrie de chargement [Friedrich – 1983] et [Takano et Nielsen – 1976]. Toutefois, à l'échelle microscopique, ils peuvent conserver leur aspect ductile.

a. Morphologie d'un craze

La figure I.10 représente les modifications de la microstructure le long de la fissure lors de la formation d'un craze. La pointe de fissure est généralement séparée en quatre domaines de A à D :

A - Zone de déformation élastique
B - Région de fibrillation dans laquelle la formation de vide commence
C - Croissance du craze due à l'extension des fibrilles formée en B, et élargissement du domaine de fibrillation vers la matière saine. La longueur de la zone C varie beaucoup d'un polymère à l'autre et elle est fonction des conditions de sollicitations. A titre indicatif, elle peut varier du micron jusqu'au millimètre.
D - Région où le craze se transforme en fissure après rupture ou désenchevêtrement des chaînes, suivant leur nature et leur mobilité.

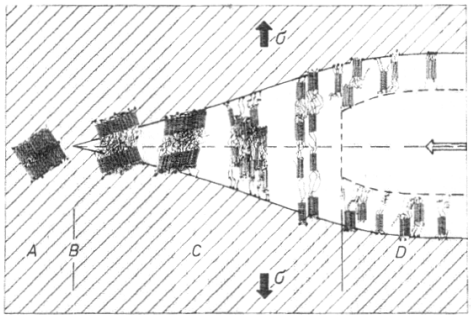


Figure I.10 : Modification de la microstructure semi-cristalline en pointe de fissure au cours de l'avancé d'un craze.
A) Zone de déformation élastique
B) Région de fibrillation dans laquelle la formation de vide commence
C) Croissance du craze due à l'extension des fibrilles formée en B
D) Région où le craze se transforme en fissure après rupture ou désenchevêtrement des chaînes.

Néanmoins, les crazes sont généralement beaucoup plus étendu, et il existe une zone où l'épaisseur du craze est à peu près constante (figure I.11). A titre indicatif, dans un craze de 20 microns d'épaisseur formé dans un polymère semi-cristallin, la zone microfibrillée composée de 60 % à 70 % de vide contient des fibrilles dont le diamètre est compris entre 200

nm et 650 nm, c'est à dire 10 fois plus épais que dans le cas d'un craze formé dans un semi-cristallin à $T < T_g$, ou dans un amorphe [Friedrich – 1983]. En outre, dans les polymères amorphes, les épaisseurs de crazes sont plus de 10 fois plus faibles.

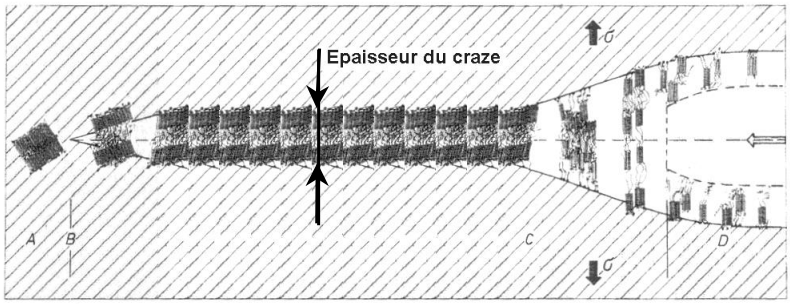


Figure I.11 : Schématisation d'un craze dans un polymère semi-cristallin. La zone de fibrillation peut mesurer plusieurs millimètres de long. L'épaisseur du craze est définie à l'endroit où elle est à peu près constante.

Par ailleurs, les faciès de crazing sont différents suivants la valeur de la température de l'essai. Dans les polymères amorphes, la transition de mécanisme se fait par rapport à la température de transition secondaire T_β du polymère étudié [Schirrer – 1995]. Ces faciès sont schématisés sur la figure I.12 :

- Pour des températures inférieures à T_β, la fissure avance par rupture aléatoire des fibrilles d'un côté ou de l'autre des lèvres de la fissure. Ce mécanisme consomme beaucoup d'énergie et laisse un faciès du type lichen.

- Pour des températures supérieures à T_β, les fibrilles ont assez de mobilité pour se déformer, s'extirper et rompre de manière beaucoup plus uniforme. Le faciès est alors beaucoup plus uniforme et présente un relief quasi plat.

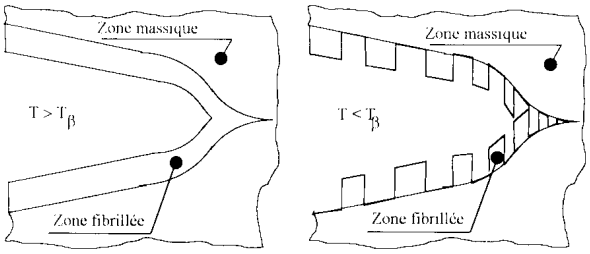


Figure I.12 : Schématisation des faciès de crazing dans un polymère amorphe en fonction de la position de la température de l'essai par rapport à T_β.

On peut penser que ces observations peuvent être transposables au cas des polymères semi-cristallins avec pour température de transition de ce mécanisme la température de transition vitreuse du polymère semi-cristallin étudié.

b. Multi-crazing

La figure I.13 représente l'extension de la zone plastique dans une éprouvette SEN (Single Edge Notched) de Polyéthylène haute densité (HDPE) juste avant la rupture à température ambiante [Kausch – 1983].

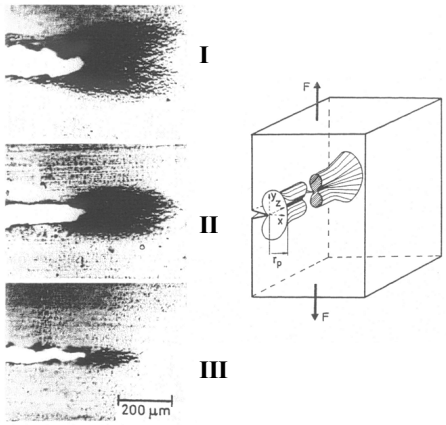


Figure I.13 : Extension de la zone plastique dans une éprouvette SEN de HDPE. La taille de la zone plastifiée est supérieure en conditions de contraintes planes qu'en conditions de déformations planes [Kausch - 1983]

I) 0,5 mm sous la surface

II) 1 mm sous la surface

III) 2 mm sous la surface

La zone plastique, qui est un dense réseau de crazes, est de taille plus importante en surface (condition de contraintes planes) qu'au cœur de l'éprouvette (plus proche des conditions de déformations planes). Lors de la formation d'un craze, la matière fibrillée est étirée. Cette matière étirée finit par être plus résistante dans cet état que dans son état initial et devient suffisamment tenace pour que la déformation se reporte sur les chaînes voisines, ce qui permet la formation de nouveaux crazes. Ce mécanisme peut s'établir sur tout le lieu des points où la contrainte maximale de crazing est atteinte (figure I.14) :

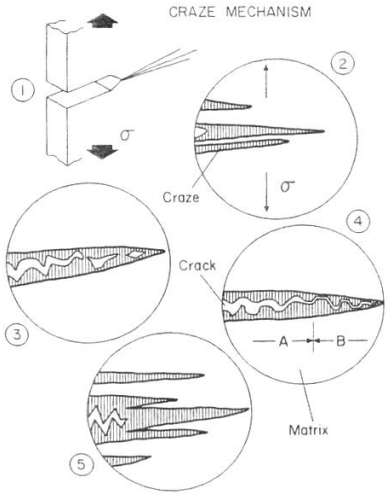


Figure I.14 : Schématisation du mécanisme de multi-crazing [Friedrich – 1983].

1) Direction du chargement et orientation des crazes dans une éprouvette CT.

2) Croissance de crazes individuels

3) Germination et croissance de porosités qui aboutissent à :

4-A) propagation de la fissure,
4-B) propagation du craze.

5) Coalescence latérale des crazes qui aboutit à l'apparition d'une déformation quasi-homogène

La coalescence latérale des crazes (étape n°5 de la figure I.14) est une étape remarquable du mécanisme de multi-crazing. C'est grâce à ce mécanisme que la taille des zones fibrillées est importante en pointe de fissure, et que la déformation y est quasi-homogène.

c. Mécanique élémentaire du craze

Le rayon de la zone plastifiée r_p peut être estimé grâce à des calculs de mécanique de la rupture. Irwin [Irwin - 1964] a déterminé ce rayon en contraintes planes et en déformations planes (voir schéma correspondant figure I.13) :

$$r_p = \frac{K_{Ic}^{\ 2}}{2\pi.\sigma_y^{\ 2}}$$ à la surface en conditions de contraintes planes,

$$r_p = \frac{K_{Ic}^{\ 2}(1-2\upsilon)^2}{2\pi.\sigma_y^{\ 2}}$$ à cœur, en conditions de déformations planes,

où K_{Ic} est le facteur d'intensité des contraintes, ν est le coefficient de poisson et σ_y la contrainte au seuil d'écoulement. Toutefois, ce modèle prédit des zones plastiques circulaires alors qu'elles sont le plus souvent allongées, en particulier lorsqu'il s'agit de zones de crazes dans les polymères. Il semble alors raisonnable, pour mieux estimer l'étendue de la zone de crazing, d'utiliser le modèle de Dugdale [Dugdale – 1960], dérivant d'une analyse des déformations par dislocations due à Barenblatt [Barenblatt – 1962]

Dugdale considère une fissure de longueur 2a prolongée par deux zones plastiques à ses extrémités, dans un matériau linéairement élastique et parfaitement plastique (figure I.15).

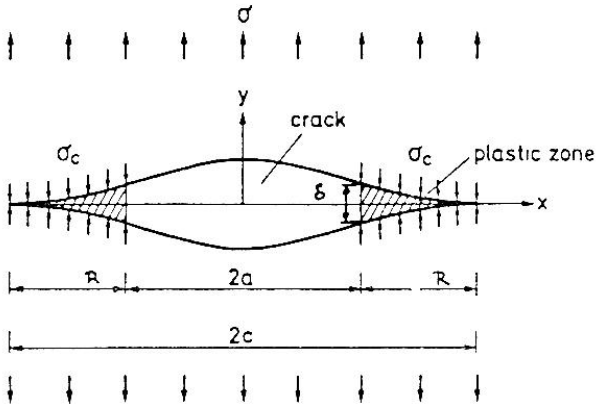


Figure I.15 : Modèle de Dugdale d'une fissure en équilibre prolongée par deux zones plastiques équilibrées par des forces de refermeture. R = r_D est la longueur de la zone plastique, δ est l'ouverture en fond de fissure. [B. Echalier - 1989]

De cette manière, on obtient, pour une fissure contenue dans une plaque de dimension infinie (conditions de contraintes planes), une taille r_D de zone plastique telle que :

$$r_D = a\left(\frac{1}{\cos\left(\frac{\pi}{2}.\frac{\sigma}{\sigma_y}\right)} - 1\right)$$

où σ_y est la contrainte seuil et σ la contrainte appliquée. Dans notre modèle, σ_y correspond à la contrainte de crazing σ_c. En outre, pour des contraintes appliquées faibles devant σ_y, on peut développer le cosinus et obtenir :

$$r_D = \frac{\pi}{8}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_c}\right)^2 \quad \text{où l'on a posé, à rupture, } \sigma\sqrt{\pi.a} = K_{Ic}$$

Sur la base de la mesure mécanique de la ténacité et de la mesure visuelle de r_D, on obtient une estimation de la contrainte de crazing σ_c :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{\pi}{8.r_D}}.K_{Ic}$$

L'ensemble des microfibrilles qui relie les deux lèvres d'un craze est soumis à cette contrainte de crazing. En pointe de fissure, la contrainte d'ouverture est fonction du taux de triaxialité des contraintes, et par conséquent des conditions de contraintes planes ou de déformations planes. En pointe de fissure, la contrainte d'ouverture ne dépasse pas 2,5 fois la contrainte seuil en condition de déformation plane, alors qu'elle est de l'ordre de σ_y en contraintes planes. Pour que le mécanisme de crazing puisse avoir lieu, il est donc nécessaire que la contrainte de crazing soit inférieure à 2,5 fois la contrainte seuil ($\sigma_c < 2{,}5\ \sigma_y$).

Chapitre II : Structure, propriétés physico-chimiques et vieillissement du Polyamide 11

Sommaire du chapitre :

II.1. Structure du Polyamide 11 27
II.1.1. Synthèse du PA 11 27
II.1.2. Morphologie cristallographique 28
II.1.3. Structures lamellaires et sphérolitiques 29
II.2. Le vieillissement hydrolitique du PA 11 31
II.2.1. Le vieillissement physique du PA 11 31
II.2.2. Le vieillissement chimique du PA 11 32
a. L'absorption d'eau par les polymères 32
b. Configuration spatiale de l'eau dans les polyamides 33
II.3 Caractérisation microstructurale et physico-chimique des matériaux de départ 35
II.3.1. Présentation des deux matériaux fournis 35
a. Le matériau neuf 35
b. Le matériau vieilli en service 35
II.3.2. Caractérisation microstructurale 36
a. Observations microstructurales avec recristallisation 36
b. Observations microstructurales sans recristallisation 36
La cryofractographie : 36
Les attaques chimiques : 37
La cryomicrotomie et l'ultra-cryomicrotomie : 38
II.3.3. Caractérisation physico-chimique des deux matériaux de départ 40
a. Estimation de la masse moléculaire moyenne en nombre 41
b. Estimation des températures de transition vitreuse 42
Transitions vitreuses suivies par MDSC : 42
Transitions vitreuses suivies par DMA : 45
II.4. Détermination d'un temps de vieillissement caractéristique pour le PA 11 47
II.4.1. Les essais de viscosité et de chromatographie 48
a. Les essais de viscosité 48
b. Les essais de chromatographie 49
II.4.2. Les essais Mécaniques 50
a Les essais Charpy 50
b. Les essais de traction 52
II.4.3. Le suivi des températures de transition vitreuse 53
a. Suivi par MDSC 53
b. Suivi par DMA 54
II.4.4. Conclusion sur les conditions de vieillissement 55
II.4.5. Homogénéité du vieillissement dans l'épaisseur de l'éprouvette 57

II.1. Structure du Polyamide 11

II.1.1. Synthèse du PA 11

Le PA 11 est synthétisé pour la première fois par Carothers en 1935 [Kohan – 1973]. Sa production à l'échelle industrielle en France date de 1955. On rencontre souvent le PA 11 sous son nom commercial Rilsan ou Nylon 11. Sa formule développée est :

$$HOOC\ [-(CH_2)_{10} – NH - CO]_m - (CH2)_{10} - NH_2$$

Le monomère est préparé à partir de l'huile de ricin, traitée par du méthanol et oxydée en acide undécylénique. Ce dernier, par réactions successives avec le bromure d'hydrogène HBr et l'ammoniaque NH_3 permet d'obtenir l'acide ω-amino undécanoïque (figure II.1) [Kohan, 1973].

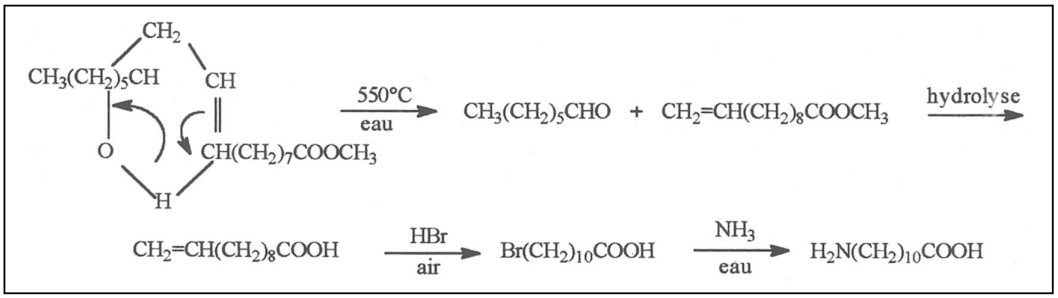


Figure II.1 : Synthèse de l'acide ω-amino undécanoïque [Kohan – 1973]

Le PA 11 est ensuite préparé par condensation de cet acide sous azote à une température de 250°C environ. Les taux de conversion sont généralement élevées (figure II.2) :

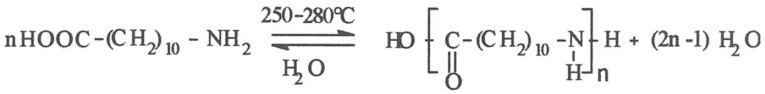


Figure II.2 : Réaction de polycondensation du PA 11

Du fait de la longueurs des motifs aliphatiques $–CH_2-$ et de la disposition des groupes amide dans la chaîne, les polyamides ont des structures variées dont dépendent toutes leurs propriétés. De manière générale, ils présentent de bonnes propriétés mécaniques sur un large domaine de température (entre –50°C et +170°C selon les conditions de sollicitations), une résistance aux chocs répétés et aux sollicitations à grande vitesse, une bonne tenue en fatigue et une résistance aux solvants et aux huiles. Leurs faiblesses sont une grande sensibilité à l'humidité et à l'oxydation à haute température ainsi qu'une résistance limitée au feu.

Ces propriétés entraînent l'utilisation des polyamides dans de vastes domaines d'activités tels que l'automobile, l'électricité et l'électronique, l'industrie pétrolière, l'agroalimentaire ou encore le matériel médical.

II.1.2. Morphologie cristallographique

Lors de la cristallisation d'un polymère, les chaînes macromoléculaires vont tenter de s'arranger pour atteindre leur niveau d'énergie le plus favorable. En fonction des conditions de cristallisation, une plus ou moins grande quantité de chaînes macromoléculaires arrive à cristalliser. Ces chaînes s'organisent en feuillet pour former des plans réticulaires. Théoriquement, deux conformations peuvent exister dans les polyamides : la conformation parallèle (a sur la figure II.3) et la conformation anti-parallèle (b sur la figure II.3). La morphologie de ces conformations est dictée par l'établissement de liaisons hydrogènes entre les groupements -NH d'une chaîne et les groupements -CO de sa voisine. Kinoshita [Kinoshita – 1969] et Slichter [Slichter – 1959] ont démontré par diffraction des rayons X que, dans le PA 11, seuls les plans ayant une conformation parallèle sont observés.

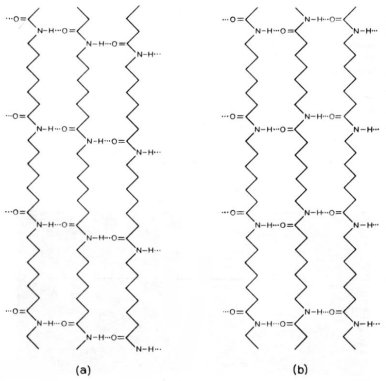
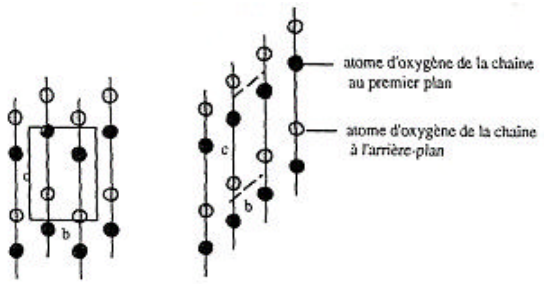


Figure II.3 : Conformations théoriques possibles des chaînes macromoléculaires dans les polyamides, exemple du PA 6. Ces conformations sont imposées par l'emplacement des liaisons hydrogènes :

a) Conformation parallèle : les chaînes se décalent toujours dans la même direction d'une distance fixe. C'est la seule conformation observée dans le PA 11.

b) Conformation anti-parallèle : les chaînes se décalent alternativement dans une direction et son opposée d'une distance fixe.

Dans l'étape suivante de la cristallisation, les plans de conformation parallèle vont s'empiler. L'empilement des plans peut théoriquement s'effectuer selon deux principales dispositions notées α et β sur la figure II.4. Une fois de plus, un seul type d'empilement est observé dans le cas du PA 11, la structure α.



Structure α **Structure β**

Figure II.4 : Empilement des plans selon deux structures :

a) Structure α : les plans se décalent toujours dans la même direction d'une distance fixe.

b) Structure β : les plans se décalent alternativement dans une direction et son opposée d'une distance fixe. C'est l'empilement observé dans le PA 11.

La phase majoritaire du PA 11, notée phase α, consiste en un arrangement selon une maille où les chaînes s'orientent suivant l'axe **c** de la maille. L'axe **a** contient les liaisons hydrogènes des chaînes associées en feuillets selon la conformation parallèle. Les plans s'empilent en se déplaçant alternativement dans une direction et son opposée d'une distance

fixe (structure α, figure II.4). La structure identifiée par RX, de basse symétrie, est triclinique [Jolly – 2002] et la maille est telle que (figure II.5):

a *= 9,46 Å* ***b*** *= 5,35 Å* ***c*** *= 15,17 Å*
α = 52,2 ° *β = 80,4 °* *γ = 63,5 °*

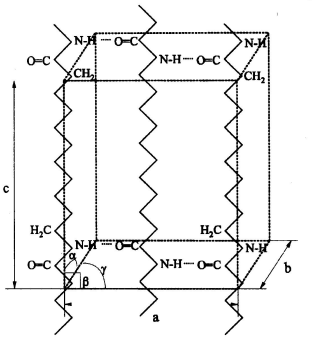


Figure II.5 : Maille cristalline du PA 11 [Jolly – 2002]. L'axe c est orienté selon la chaîne macromoléculaire. Les liaisons hydrogènes sont orientées dans la direction a.

De nombreuses phases peuvent coexister avec la phase triclinique α au sein du PA 11. Les phases les plus rencontrées sont probablement la phase amorphe, toujours présente dans les polymères semi-cristallins, et la phase smectique pseudo-hexagonale δ' [Jolly – 2002]. Le PA 11 est un polymère relativement peu cristallisé, la matière amorphe est souvent présente à plus de 70 % en poids.

II.1.3. Structures lamellaires et sphérolitiques

Les mailles cristallines vont alors s'organiser pour former des lamelles. Ces lamelles s'empilent et se replient de manière à former des sphérolites. Les lamelles sont formées d'un empilement de plans (010) perpendiculairement au rayon du sphérolite [Magill – 1969]. La phase amorphe se situe au niveau des zones inter-lamellaires et inter-sphérolitiques. Dans le PA 11, la phase amorphe inter-lamellaire représente généralement environ 25 % de la phase amorphe totale, la phase amorphe inter-sphérolitique représentant les 75 % restants [Magill-1969].

En fonction des polymères étudiés, la microstructure sphérolitique est plus ou moins difficile à observer. Une méthode pour observer les sphérolites d'un polymère et de recristalliser un film d'épaisseur suffisamment faible pour pouvoir l'observer en microscopie optique en lumière polarisée. Cette méthode a été utilisé par Magill [Magill - 1969], ce qui lui a permis de montrer que les sphérolites du PA 11 sont bien particuliers : ils sont annelés (Figure II.6).

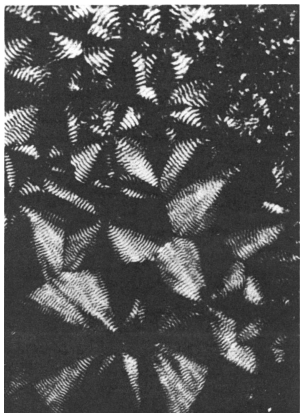


Figure II.6 : Observation des sphérolites du PA 11 en lumière polarisée avec polariseur et analyseur croisés : une faible épaisseur de polymère est recristallisée entre deux plaques de verre. Les annelures concentriques des sphérolites sont dues à la tension coopérative inter-lamellaire [Magill - 1969].

Les annelures sont à mettre en relation avec la forme en hélice des lamelles causé par la tension coopérative inter-lamellaire. Un modèle a été proposé par Breedon [Breedon et al. – 1973] (figure II.7). Le pas des hélices est directement relié à la cinétique de cristallisation du polymère.

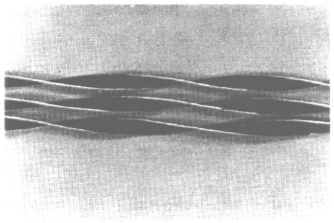


Figure II.7 : Modèle de lamelles torsadées en métal proposé par Breedon et al. [Breedon et al. - 1973]. Le pas des hélices est directement relié à la cinétique de cristallisation du polymère.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que des chaînes liens se formaient entre les lamelles au cours de la cristallisation. Les chaînes liens sont des défauts de cristallisation qui forment des liaisons entre les lamelles. Ces liaisons peuvent être décrites par deux modèles qui sont fonctions du rapport de la quantité de chaînes liens sur la quantité de repliements [Dosière et Point - 1984]:

- Le modèle « switchboard » représente une phase amorphe inter-lamellaire contenant beaucoup de chaînes liens (a sur la figure II.8).

- Le modèle lamellaire représente une phase amorphe inter-lamellaire contenant peu de chaînes liens (b sur la figure II.8).

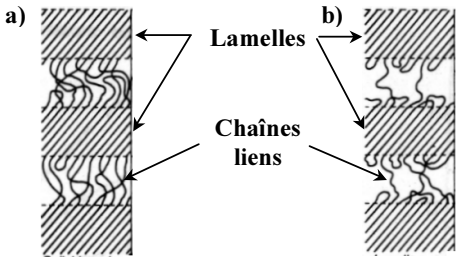


Figure II.8 : Modèles de phases amorphes inter-lamellaires.

a) Modèle switchboard : de nombreuses chaînes liens relient les lamelles.

b) Modèle lamellaire : peu de chaînes liens relient les lamelles.

Dosière et Point [Dosière et Point - 1984], suite à une étude par SAXS du PA 11, ont constaté que la phase amorphe inter-lamellaire du PA 11 contenait peu de chaînes liens. Par conséquent, le modèle retenu pour caractériser la phase amorphe inter-lamellaire du PA 11 est le modèle lamellaire. En outre, cette technique leur a permis d'estimer une épaisseur de lamelle cristalline du PA 11 égale à 7,3 nm.

II.2. Le vieillissement hydrolitique du PA 11

Pour les polymères en général, l'eau est considérée comme un élément tout à fait particulier. Les molécules d'eau ont pour caractéristiques principales d'être de petite taille et d'être polaires, c'est à dire qu'elles auront fortement tendance à créer des liaisons hydrogène aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. Le vieillissement hydrolitique concerne particulièrement les polymères contenant des hétéro-atomes (azote ou oxygène), comme c'est le cas du PA 11 [Verdu - 1985]. Il est catalysé par la présence d'un milieu acide ou basique ou par la présence d'un agent oxydant. En présence d'un polymère tel que le PA 11, des liaisons hydrogènes se créent sans difficulté. J. Verdu [Verdu - 1985] montre clairement qu'il est relativement difficile de pouvoir différencier l'influence des différents phénomènes (hydrolyse, action de la température, diffusion d'une molécule..) au cours du vieillissement. Néanmoins, d'un point de vue pratique, on peut distinguer deux mécanismes d'altération des propriétés d'utilisation des polyamides en présence d'eau :

- Les mécanismes physiques résultant du lessivage de la microstructure sous l'action de l'eau.

- Les mécanismes chimiques dans lesquels l'hydrolyse des chaînes aura généralement pour conséquence une diminution de la masse moléculaire et une fragilisation du polymère.

Notons que tous ces processus seront évidemment accélérés par la température. Le vieillissement induit par le milieu aqueux et la température étant les phénomènes les plus préjudiciables pour le PA 11, on s'intéressera tout particulièrement à en expliquer les mécanismes et ses conséquences.

II.2.1. Le vieillissement physique du PA 11

Le vieillissement physique se caractérise par la disparition progressive d'un adjuvant sous l'action de l'eau, ce qui aura pour conséquence la perte des propriétés que celui-ci apportait auparavant. J. Verdu [Verdu - 1990] énonce différents exemples de pertes d'adjuvants. Dans le cas où un vieillissement en immersion s'accompagne d'une extraction, la solubilité de l'adjuvant dans le solvant est primordiale. La disparition d'un stabilisant par extraction conditionnera la durée de vie du matériau, et dans ce cas deux stades de vieillissement sont observés [Verdu - 1985]:

- Un premier stade où le plastifiant est consommé mais assure encore la protection du matériau, on parle alors de vieillissement lent.

- Un second stade où la disparition totale du plastifiant entraîne une accélération brusque de la dégradation.

Dans une situation industrielle, de la matière est échangée entre le PA 11, le fluide transporté et le milieu environnant. Les fluides (eau, produits hydrocarbonés) sont absorbés et le principal additif du PA 11, le plastifiant, peut alors être extrait. La perte du plastifiant va avoir pour effet de rigidifier le matériau suite au rétablissement de nombreuses liaisons hydrogènes entre les chaînes macromoléculaires, ce qui étaient auparavant empêchées par la présence du plastifiant. La phase amorphe devient donc de moins en moins mobile, ce qui aura pour conséquence une augmentation de sa température de transition vitreuse.

II.2.2. Le vieillissement chimique du PA 11

On appelle vieillissement chimique les conséquences du vieillissement sur le squelette microstructural d'un polymère. Les conséquences chimiques d'un vieillissement sont un morcellement du squelette de la macromolécule et ceci suivants différents mécanismes :

- Des coupures intramoléculaires conduisant à une diminution de la masse molaire ou une diminution de la densité de réticulation et donc une perte des propriétés mécaniques.

- Des réactions de réticulation, en particulier pour les polymères comportant des doubles liaisons dans la chaîne ou des groupements réactifs n'ayant pas été polymérisés.

- Des réactions au niveau des groupements latéraux : substitution d'un groupe par un autre, élimination de groupes au profit d'une double liaison, cyclisation intramoléculaire.

La coupure des chaînes est particulièrement néfaste à la tenue des propriétés mécaniques du polymère au cours du vieillissement. En effet, la cohésion des lamelles cristallines, qui est assurée par la présence des chaînes liens en particulier, est menacée. Finalement, ces mécanismes de vieillissement chimiques peuvent complètement modifier le comportement d'un polymère, et en particulier sa déformation à rupture : le matériau vieilli se rapproche d'un comportement du type fragile.

Le mécanisme d'hydrolyse repose principalement sur deux mécanismes qui se suivent dans le temps. Tout d'abord, la disposition du polymère a absorber l'eau va être décisive pour que l'hydrolyse puisse avoir lieu. Ensuite, la configuration spatiale que vont prendre les molécules d'eau absorbées va conditionner l'importance de l'hydrolyse.

a. L'absorption d'eau par les polymères

Afin de mieux comprendre l'interaction qui peut exister entre l'eau et les polyamides, nous allons nous intéresser aux paramètres de solubilité de deux types de polymères que sont le polyéthylène et le polyamide. Le paramètre de solubilité est un paramètre découlant d'un bilan des énergies cohésives du composant [Van Krevelen – 1976] :

$$E_{cohésive} = E_{dispersion} + E_{forces.polaires} + E_{liaisons.hydrogènes}$$

Exprimé en terme de solubilités partielles, l'équation précédente devient :

$$\delta^2(J/cm^3) = \delta^2{}_{dispersion} + \delta^2{}_{forces.polaires} + \delta^2{}_{liaisons.hydrogènes}$$

Les solubilités partielles se calculent à partir des composantes énergétiques des différents groupements chimiques composant la chaîne polymère [Van Krevelen - 1976]. Les valeurs des solubilités sont regroupées dans le tableau II.1.

	δ $(J/cm^3)^{0,5}$	δ_d $(J/cm^3)^{0,5}$	δ_p $(J/cm^3)^{0,5}$	δ_h $(J/cm^3)^{0,5}$
Polyéthylène	15,8* à 17,1*	17,6	0	0
Polyamide 6-6	22,8	18,5	5,1	12,3
Polyamide 11	22,0	18,1	5,1	11,4

* : Valeurs expérimentales

Tableau II.1 : Solubilités partielles et totales calculées à partir des composantes énergétiques des groupements chimiques dans une chaîne de polyéthylène, de polyamide 6-6 et de polyamide 11 [Van Krevelen- 1976]. La solubilité totale du polyéthylène est une valeur expérimentale.

La présence de groupements amides dans les PA, absents de la chaîne polyméthylénique de base qui constitue à elle seule le PE, se traduit par une forte augmentation des paramètres de solubilité partielle δ_p et surtout δ_h**.** De ce fait, les polyamides vont être surtout sensibles aux solvants ayant un δ_h élevé. L'action des solvants peut alors être classée en trois catégories :

- Solvants à δ_h élevés. Cette catégorie englobe essentiellement les molécules capables de participer à des liaisons hydrogènes fortes en fournissant elles-mêmes l'hydrogène. Les acides forts, les phénols et les alcools fluorés pourront dissoudre totalement les polyamides.

- Solvants à δ_h moyens. L'eau, les alcools et d'autres solvants très polaires pourront gonfler fortement la microstructure du PA 11.

- Solvants à δ_h faibles. Ces solvants, qu'ils soient apolaires (alcanes) ou polaires (éthers, cétones), auront peu d'action sur le PA 11.

b. Configuration spatiale de l'eau dans les polyamides

Puffr et Sebenda [Puffr et Sebenda - 1967] ont donné une représentation générale de la configuration spatiale de l'eau dans les polyamides. D'un point de vue morphologique, l'eau absorbée peut être différenciée suivant la nature de la liaison qu'elle forme avec les groupements amides accessibles de la phase amorphe. L'absorption des molécules d'eau se fait uniquement dans la phase amorphe du polymère, voire dans une partie seulement de la phase amorphe appelée phase amorphe accessible. La partie cristalline est généralement inaccessible

par l'eau. Trois états de l'eau ont été distingués en fonction de la quantité d'eau absorbée par le polymère :

- Les premières molécules d'eau absorbées forment deux liaisons hydrogène avec les deux carbonyles (C=O) par l'intermédiaire du doublet libre des atomes d'oxygène (Figure II.9). Les liaisons hydrogène créées ont la même force, c'est à dire la même énergie de liaison, que les liaisons hydrogènes initialement présentes dans le matériau.

  - La liaison hydrogène préexistante entre le groupement *C=O* et le groupement *NH* du groupement voisin n'est pas rompue ;
  - Cette première étape sature lorsqu'une molécule d'eau pour deux groupements *CONH* a été absorbée ;
  - Cette eau est dite fortement liée et possède très peu de mobilité.

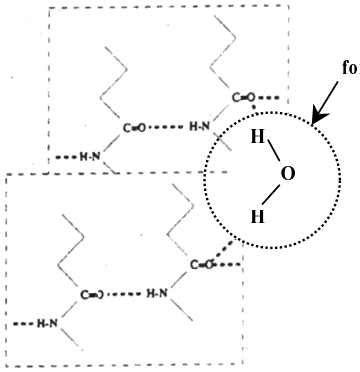


Figure II.9 : Première étape : introduction de l'eau fortement liée en formant deux nouvelles liaisons hydrogènes.

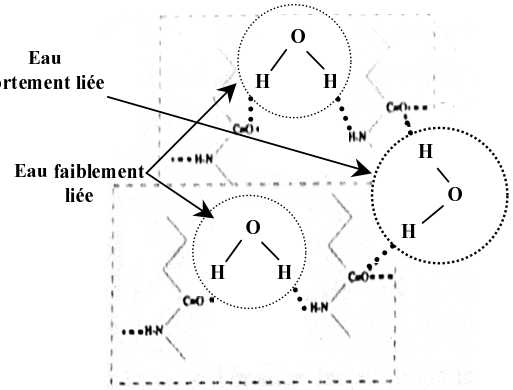


Figure II.10 : Deuxième étape : introduction de l'eau faiblement liée en remplacement des liaisons hydrogènes pré-existantes

- Lorsque la quantité d'eau absorbée augmente, le gonflement du polymère entraîne un éloignement des groupements *CONH* liés par les liaisons hydrogène. Ceci rend possible l'hydratation de nouveaux centres. Une autre molécule d'eau va alors se fixer entre le CO et le NH de deux groupements voisins, en réalisant une liaison CO-HOH-HN (Figure II.10) [Razumovskii - 1985].

  - Cette nouvelle liaison hydrogène coupe la liaison hydrogène préexistante dans le polymère ;
  - Cette eau est faiblement liée au polymère ;
  - Ce processus d'absorption prend fin lorsqu'il existe une molécule d'eau pour un groupement amide.

- Lorsque toutes les liaisons hydrogènes ont été remplacées par les molécules d'eau, le gonflement de la matrice et la relaxation des chaînes permettent une absorption complémentaire [Zimm et Lundberg - 1956], [Lundberg – 1968]. On assiste alors à la création d'agrégats de molécules d'eau.

II.3 Caractérisation microstructurale et physico-chimique des matériaux de départ

II.3.1. Présentation des deux matériaux fournis

Le PA 11 utilisé dans l'industrie pétrolière est un grade particulier : il s'agit du PA 11 BESNO P40 TL +. Il est plastifié à 13 % en poids avec la N-butylbenzène sulfonamide (BBSA) et contient un antioxydant. Le rôle du plastifiant est d'interrompre certaines liaisons hydrogènes entre les chaînes macromoléculaires du PA 11, ce qui a pour effet de les rendre plus mobiles. De ce fait, le matériau plastifié est moins rigide, mais sa résistance au fluage est inchangée puisque les chaînes liens sont intactes.

a. Le matériau neuf

La masse moléculaire en nombre (Mn) du grade de ce PA 11 est de l'ordre de 35 000 g/mol alors qu'elle n'est que d'environ 20 000 g/mol pour les grades commerciaux. Pour se rapprocher le plus possible des propriétés de ce matériau, et par conséquent augmenter la validité de cette étude, nous avons utilisé le grade PA 11 BESNO P40 TL X dont la masse molaire est de l'ordre de 35 000 g/mol (tableau II.2).

Grade du PA 11	Référence	Masse moyenne en nombre (Mn)
Commercial	BESNO P40 TL	20 000 g/mol
Industrie pétrolière	BESNO P40 TL +	35 000 g/mol
Utilisé dans l'étude	BESNO P40 TL X (lot b032)	35 000 g/mol

Tableau II.2 : Masse moyenne en nombre de différents grade de PA 11. Le grade utilisé dans cette étude à la même masse moyenne en nombre que celui utilisé dans l'industrie pétrolière.

Les granulés (lot b032) nous ont été fournis par la société ATOCHEM puis extrudés par l'Institut Français du Pétrole (IFP) sous forme de plaques de 6,5 mm d'épaisseur. Ces plaques nous ont permis de mener l'ensemble de l'étude. Dans la suite, lorsque ce matériau sera utilisé brut de réception, il sera appelé matériau neuf.

b. Le matériau vieilli en service

Le deuxième matériau fourni est un PA 11 vieilli en service. Il correspond à un état de vieillissement limitant pour une utilisation industrielle.

II.3.2. Caractérisation microstructurale

Il existe plusieurs manières de révéler la microstructure sphérolitique d'un polymère semi-cristallin. Certaines techniques sont à privilégier en fonction des propriétés du polymère, du type d'échantillon étudié et des observations attendues. On peut distinguer deux grandes familles de techniques d'observations microstructurales suivant que le matériau est observé recristallisé ou non.

a. Observations microstructurales avec recristallisation

Si le but recherché n'est pas l'observation de la microstructure initiale d'un échantillon, telle qu'elle se présente dans une éprouvette de fluage par exemple, la méthode la plus efficace est de recristalliser le polymère avant de l'observer. Dans ce cas, la microstructure initiale du polymère est perdue mais la recristallisation d'un film ou d'une surface se traduit par l'apparition d'une microstructure plus grande et mieux ordonnée que dans une éprouvette brute. Selon la technique utilisée et l'épaisseur des films de PA 11 choisie, la taille des sphérolites observés dans la littérature peut varier de 1 à 20 µm. L'observation peut se faire :

- Au microscope optique (cliché de Magill, voir figure II.6 paragraphe II.1.2) étant donné que le caractère anisotrope des cristaux polymères ainsi que leur organisation radiale à l'intérieur du sphérolite entraînent l'apparition de croix de Malte entre polariseur et analyseur croisés (voir paragraphe I.1.3.b.).

- Au microscope électronique à balayage (MEB), pour des observations à une plus faible échelle. N. Chaupart [Chaupart – 1995] a attaqué directement des films de PA 11 sous le faisceau électronique du MEB. Le polymère recristallise in-situ et les sphérolites deviennent visibles.

b. Observations microstructurales sans recristallisation

Dans le cas d'une étude mécanique comme la notre, l'objectif est de décrire fidèlement la microstructure du matériau telle qu'elle est dans une éprouvette, c'est à dire sans modifier la microstructure par une recristallisation. Ainsi nous sommes certains que la microstructure observée est réellement celle qui est sollicitée mécaniquement. Trois principales techniques sont envisageables : la cryofractographie, les attaques chimiques et la cryomicrotomie (voire l'ultra-cryomicrotomie).

<u>La cryofractographie :</u>

C'est la technique la plus facile à mettre en œuvre. Il s'agit de refroidir fortement l'échantillon, en le plongeant dans l'azote liquide par exemple, et de le fracturer à cette température. Aux très basses températures, les chaînes macromoléculaires sont complètement figés. Par conséquent, les faciès de rupture révèlent exactement la microstructure initiale du polymère. Nos observations au microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) de faciès de PA 11 neuf nous ont permis de révéler une microstructure sphérolitique d'une taille de 5 microns de diamètre environ (Figure II.11).

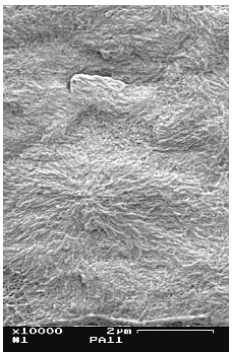


Figure II.11 : Observation au microscope électronique à effet de champ d'une surface fracturée dans l'azote liquide. La microstructure est figée pendant la rupture ce qui permet d'observer une microstructure sphérolitique d'un diamètre de 5 microns environ

En cryofractographie, les reliefs observés sont la conséquence d'une différence de ductilité locale entre les phases amorphes et cristallines. Le fait que les deux phases soient présentes nous empêche d'aboutir à une bonne observation des domaines inter-sphérolitiques ainsi que des lamelles. C'est pourquoi nous nous sommes intéressé aux attaques chimiques. En effet, le but recherché lors d'une attaque chimique est de mettre en solution la phase amorphe tout en conservant intact la phase cristalline. De ce fait, les interfaces entre chaque phase seraient mieux visibles.

Les attaques chimiques :

Des attaques sont maintenant bien connues pour révéler la microstructure de certains polymères. Par exemple, pour observer les sphérolites de polyéthylène (PE) on utilise des attaques permanganiques ($KMnO_4$). Pour effectuer une bonne attaque, il faut que la solution utilisée attaque préférentiellement la phase amorphe à la phase cristalline. Pour le PA 11, aucune attaque n'est à ce jour bien définie mais nous avons noté, à partir de la littérature, que la N-méthylpyrrolidone (NMP) pouvait être un bon candidat [Van Krevelen - 1976].

La NMP, qui sert notamment de solvant d'extraction dans l'industrie pétrolière, est un solvant de nombreux polymères. Dans le cas du PA 11, sans dissoudre totalement la surface, il semblerait que ce solvant choisisse de dissoudre préférentiellement la phase amorphe libre, sans attaquer la phase cristalline. Les surfaces attaquées sont ensuite observées au MEB-FEG. Utilisé pur sur le PA 11 neuf, ce sont des attaques d'une durée comprise entre 1 et 16 heures qui ont permis de révéler une microstructure sphérolitique dont le diamètre est compris entre 2 à 5 µm. Au-delà de 16 heures d'attaque, la matière est trop attaquée et la microstructure est complètement dissoute. La figure II.12 regroupe les observations MEB-FEG à des grandissements de plus en plus importants d'une surface extrudée de PA 11 neuf attaquée pendant 16 heures à la NMP.

Nous distinguons à la fois les frontières polygonales des sphérolites (A et B de la figure II.12) ainsi que les lamelles cristallines (C de la figure II.12). Par conséquent, les zones amorphes inter-sphérolitiques et inter-lamellaires ont bien été dissoutes préférentiellement à la phase cristalline lors de l'attaque chimique. Les meilleures observations ont été faites sur la surface extrudée des plaques d'épaisseur de 6,5 mm, ce qui pourrait signifier que les sphérolites se forment préférentiellement en peau. En outre, la surface extrudée est brute de découpe, ce qui n'est pas le cas d'échantillons prélevés dans l'épaisseur des éprouvettes pour lesquels la découpe peut dégrader la microstructure sphérolitique.

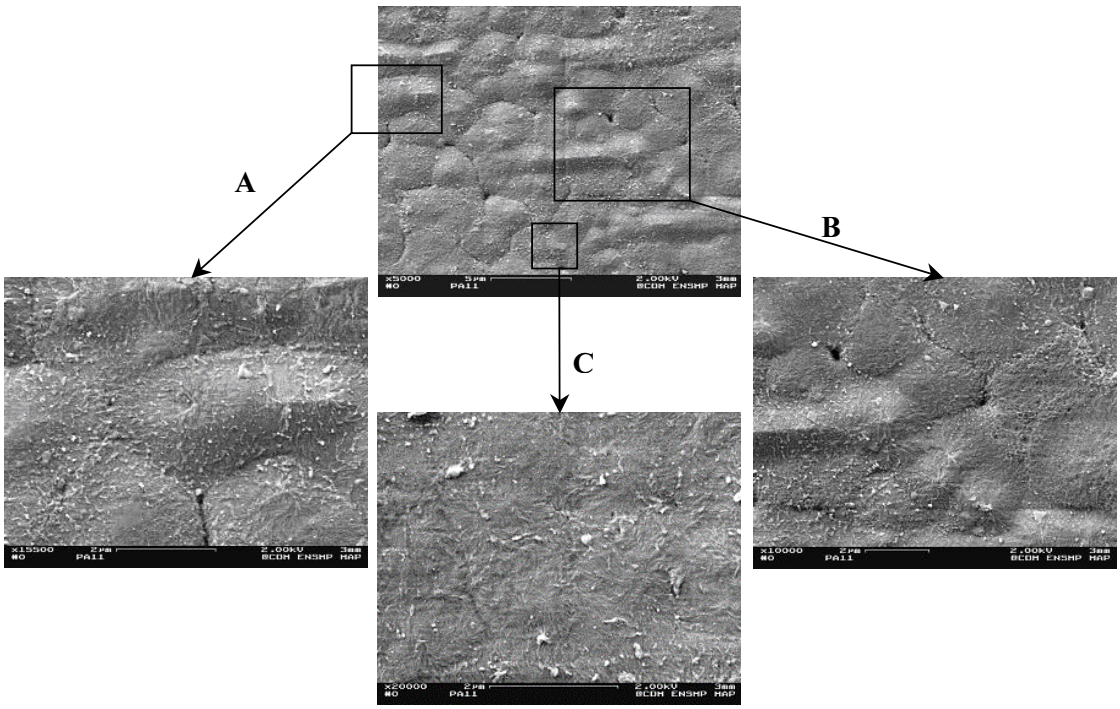


Figure II.12 : Observations de la microstructure sphérolitique de la surface de plaques de PA 11 extrudées après 16 heures d'attaque à la NMP.

A) et B) Le diamètre des sphérolites varie entre 2 µm et 5 µm. le domaine inter-sphérolitique est bien visible et fait ressortir la forme polygonale de l'enveloppe des sphérolites

C) Observation des lamelles cristallines en paquets. La phase amorphe inter-lamellaire a été dissoute préférentiellement à la phase cristalline.

Après attaque chimique d'une surface, nous ne pouvons pas être totalement certains d'observer la microstructure initiale du matériau. Il se pourrait que la surface de l'échantillon attaqué change de microstructure au contact de la solution. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques afin de confirmer cette caractérisation microstructurale.

La cryomicrotomie et l'ultra-cryomicrotomie :

La microtomie consiste à découper des lames minces dans un échantillon massif. Il est alors possible d'observer à la fois les lames minces découpées mais aussi la surface de l'échantillon massif qui a alors subit un surfaçage. Un microtome permet de faire des lames de l'ordre du micron alors qu'un ultramicrotome peut découper des lames minces d'une dizaine de nanomètre. Le préfixe « cryo » vient du fait que ces appareils peuvent être équipés d'un dispositif de refroidissement à l'azote qui permet de découper des échantillons jusqu'à la température de l'azote liquide.

La figure II.13 est une observation en microscopie optique en transmission avec polariseur et analyseur croisés d'une lame de 5 microns d'épaisseur de PA 11 neuf découpée au cryomicrotome. Sur cette figure prise au grandissement maximal, nous arrivons à distinguer les annelures concentriques caractéristiques de la forme en hélice des lamelles du

PA 11 (voir paragraphe II.1.2). Chaque famille d'annelures concentriques délimite un domaine correspondant à un sphérolite. Les croix de Malte généralement observés sur les polymères en lumière polarisée sont ici très déformées et pas très bien visibles, peut-être est-ce dû au faible diamètre des sphérolites ainsi qu'au passage du couteau du microtome qui déforme la microstructure. Il est difficile de se prononcer sur la valeur du diamètre des sphérolites étant donné que leurs frontières ne sont pas bien distinctes et semblent s'interpénétrer. Néanmoins, leur diamètre semble rester inférieur à 10 µm. Nous avons tenter d'observer cette surface au MEB, mais l'observation d'un l'échantillon surfacé (c'est à dire sans relief) au MEB fait apparaître une surface plane ne laissant rien ressortir de remarquable.

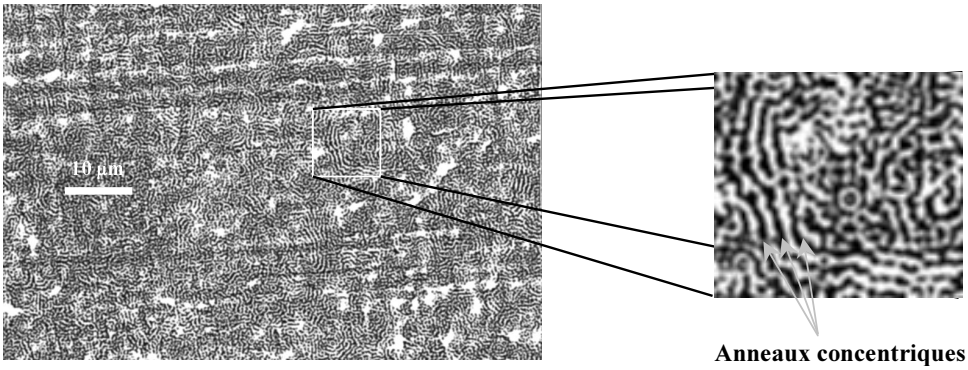


Figure II.13 : Observation en microscopie optique en transmission en lumière polarisée d'une lame de PA 11 de 5 µm d'épaisseur découpée au cryomicrotome. On aperçoit les anneaux concentriques caractéristiques des lamelles torsadées du PA 11. Il est difficile de se prononcer sur la valeur du diamètre des sphérolites mais il semble être inférieur à 10 µm. Le contour des domaines a été accentué par un logiciel de dessin.

A partir de ces observations, nous pouvons dire que la cryomicrotomie n'est pas suffisamment performante pour aboutir à des observations de qualité. Même en se plaçant à très basse température avec un couteau neuf, le couteau laisse des traces sur les surfaces et la microstructure semble déformée. Nous avons alors tenté de faire des découpes ultramicrotomiques.

L'ultra-cryomicrotomie permet de faire des lamelles de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Toutefois, lors des essais de découpe, il est apparut que le PA 11 est un des matériaux qui se découpe le plus mal, comparé à d'autres polymères, aux métaux, aux mousses, voire même aux élastomères. L'observation de l'échantillon surfacé n'a rien donné de plus qu'en cryomicrotomie classique, la matière semble encore déformée et arrachée par le couteau diamant. Par contre, l'observation des lames minces d'une centaine de nanomètres au MEB a permis une observation précise de la microstructure du PA 11 neuf (figure II.14). Encouragé par ce résultat, nous avons alors tenté de passer une lame mince au microscope électronique en transmission (MET), sans résultat.

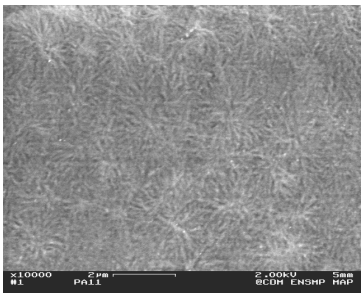


Figure II.14 : Observation MEB-FEG d'une lamelle d'une centaine de nanomètre de PA 11 découpée en ultra-cryomicrotomie. Les lamelles cristallines composant les sphérolites sont bien visibles. Le diamètre moyen des sphérolites est de 2 µm.

A l'aide des différentes techniques, nous avons pu décrire avec précision la microstructure sphérolitique du PA 11 neuf. Sur le récapitulatif du tableau II.3, nous constatons que le diamètre des sphérolites que nous avons observés est plus faible que le diamètre de ceux mentionnés dans la littérature : 2 à 5 µm pour nos sphérolites comparé à 15 µm en moyenne dans la littérature [Magill - 1969], [Kohan – 1973], [Chaupart – 1995].

	Technique utilisée	**Moyen d'observation**	**Diamètre des sphérolites**
Littérature	Recristallisation (Magill)	optique	10 µm à 20 µm
	Recristallisation (Chaupart)	MEB	10 µm
Présentes observations	Cryofractographie	MEB	5 µm
	Attaques chimiques	MEB	2 à 5 µm
	Cryomicrotomie	optique	< 10 µm
	Ultra-cryomicrotomie	MEB	2 µm à 3 µm

Tableau II.3 : Récapitulatif des techniques utilisées pour révéler la microstructure sphérolitique du PA 11. Les diamètres des sphérolites observés sans recristallisation pendant cette étude sont plus faibles que ceux observé dans la littérature, avec recristallisation.

La différence observée entre le diamètre des sphérolites peut raisonnablement s'expliquer par le fait que les échantillons de la littérature sont toujours recristallisés, ce qui permet la formation d'une microstructure plus grosse que dans un polymère massif. D'autre part, il semblerait que les tailles des sphérolites observés dans nos plaques extrudées soit plus importantes à cœur qu'en surface : 2 à 5 µm en surface (attaque chimique), jusqu'à 10 µm dans l'épaisseur (cryofractographie et cryomicrotomie). Cette observation peut être la conséquence du refroidissement plus rapide en surface des plaques extrudées qu'à cœur.

II.3.3. Caractérisation physico-chimique des deux matériaux de départ

Les deux matériaux fournis, PA 11 neuf et PA 11 vieilli en service n'ont pas la même histoire. Ils n'ont donc pas, a priori, les mêmes caractéristiques physico-chimiques. Nous allons principalement exploiter trois paramètres pour décrire l'état physico-chimique dans lequel se trouvent ces deux polymères :

- L'évolution de la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) est un bon indicateur du vieillissement chimique. La masse moléculaire moyenne en nombre permet d'estimer la longueur des chaînes macromoléculaires. Au cours du vieillissement, elle permet de savoir si la longueur des chaînes a augmenté (suite à une recristallisation par exemple), ou si au contraire elle a diminué (suite à une hydrolyse par exemple).

- La mesure des températures de transition vitreuse (T_g) est un bon indicateur du vieillissement physique. L'évolution des T_g d'un polymère permet de suivre la tendance du matériau à se plastifier (diminution de T_g) ou à se déplastifier (augmentation de T_g). ce qui confère au matériau un comportement plus ou moins fragile à une température donnée. En-dessous de T_g les mouvements des phases amorphes sont très limités, elles sont à l'état vitreux : les déformations acceptées sont très faibles et le matériau aura un comportement plutôt fragile. Par contre, au-dessus de T_g, la phase amorphe est dans un état caoutchoutique ce qui permet au matériau de se déformer beaucoup plus, il aura un comportement plutôt ductile.

a. Estimation de la masse moléculaire moyenne en nombre

La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) est mesuré à l'aide d'un chromatographe à perméation de gel (GPC). Cette technique consiste à mettre en solution l'échantillon, puis à forcer la solution à passer à travers des capillaires. Les chaînes sont classées en fonction de leur taille par rapport à leur moment de passage en sortie de capillaires. Ces essais, menés par l'IFP, ont déterminé une masse moléculaire moyenne d'environ 12800 g/mol pour le matériau vieilli en service, soit moins de la moitié de celle du PA 11 neuf qui est de 35000 g/mol (tableau II.4).

Matériau	**Mn**
Neuf	35000 g/mol
Vieilli en service	~ 12800 g/mol
Déplastifié	35000 g/mol

Tableau II.4 : Valeurs des masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) pour les matériaux de départ : le PA 11 neuf et le PA 11 vieilli en service. Ces valeurs sont comparées au matériau déplastifié.

Le PA 11 déplastifié garde exactement la même masse moléculaire moyenne en nombre que le PA 11 neuf. Ceci confirme que la déplastification n'affecte pas la longueur des chaînes. Par contre, le matériau vieilli voit sa masse moléculaire moyenne en nombre fortement chuter : un grand nombre de chaînes ont été coupées lors de son utilisation. La coupure des chaînes est la conséquence de l'hydrolyse du matériau. Par conséquent, nous vérifions que la chromatographie d'exclusion stérique est une méthode qui permet de mesurer le vieillissement chimique des matériaux, c'est à dire la coupure des chaînes.

b. Estimation des températures de transition vitreuse

Pour estimer les températures de transition vitreuse (T_g) des deux matériaux de départ, nous avons utilisé deux techniques : la MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimeter) et la DMA (Dynamic Mechanical Analysis)

Transitions vitreuses suivies par MDSC :

La MDSC permet d'avoir une bonne indication des températures de transition et de fusion du PA 11. Cette technique nous renseigne aussi sur le taux de cristallinité des matériaux, sachant que les valeurs ne peuvent être exploitées qu'à titre comparatif étant donné le caractère arbitraire de l'enthalpie de fusion du PA 11 supposé 100 % cristallin, prise à 226 J/g [Van Krevelen - 1976].

L'équipement utilisé est une MDSC TA instrument 2920 CE. La DSC conventionnelle (Differential Scanning Calorimeter) consiste à mesurer la différence de flux de chaleur à apporter à deux cellules, l'une contenant l'échantillon et l'autre contenant une référence, de manière à ce qu'elles suivent exactement la même rampe de température. En DSC modulée (MDSC), on utilise les mêmes cellules qu'en DSC classique, mais une oscillation sinusoïdale de la température (modulation) est superposée à la rampe de température conventionnelle. La température T de l'échantillon vaut, à un temps t :

$$T(t) = T_0 + \alpha.t + \beta.\sin(\omega.t)$$

où :

- T_0 est la température de départ de l'essai. Pour balayer une large plage de température, nous avons démarré les essais à T_0 = - 90 °C ;
- Le coefficient α représente la vitesse de chauffe. Nous avons déterminé que la vitesse de chauffe la plus adéquate pour déterminer les températures de transitions du PA 11 était α = 2 °C/min ;
- Le paramètre β représente l'amplitude de la modulation. Il s'est avéré qu'une amplitude de +/- 2 °C nous donnait les meilleurs résultats ;
- La fréquence des oscillations ω se détermine en rapport avec leur amplitude β. Nous avons réglé une oscillation de la vitesse de chauffe de +/- 2 °C par minute, soit un paramètre ω égal à $2\pi/60$ s^{-1}.

La vitesse de chauffe résultante est donc parfois plus rapide, parfois plus lente, que la vitesse de chauffe linéaire sous jacente représentée par le paramètre α. Cette évolution de température non plus constante mais modulée sinusoïdalement est utilisée de façon à pouvoir déconvoluer le signal obtenu par transformées de Fourier en un signal réversible et un signal irréversible. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque l'on s'intéresse à des matériaux dont les transitions vitreuses sont très faiblement marquées, comme le PA 11, la DSC conventionnelle ne pouvant faire la part du bruit et du signal lors des transitions. En

utilisant la MDSC, le signal réversible n'est pas bruité par le passage de phénomènes irréversibles (perte d'eau, recristallisation, …).

Néanmoins, même avec la technique MDSC, les transitions vitreuses du PA 11 ne sont pas parfaitement visibles sur le signal réversible. Pour mieux mettre en évidence les transitions, nous avons dû dériver le signal réversible. Par conséquent, les minima locaux de la figure II.15 correspondent aux températures de transition.

Pour le PA 11 neuf, nous trouvons deux températures de transitions. Une première, que nous appelleront Tg_{low} (Tg_l), égale à -15 °C et une deuxième, que nous appelleront Tg_{up} (Tg_u), égale à + 45 °C. La présence de deux transitions peut avoir plusieurs explications qui peuvent être complémentaires les unes des autres :

- La première explication est la possibilité qu'il existe deux familles de phase amorphe différentiables par leur mobilité [Struik – 1987] :

  - La plus faible température de transition vitreuse, Tg_l, correspondrait à la phase amorphe la plus mobile, c'est à dire la plus éloignée des domaines cristallisés. Il peut s'agir principalement de la phase amorphe inter-sphérolitique qui serait plus libre que la phase amorphe inter-lamellaire.

  - La température de transition vitreuse la plus élevée, Tg_u, correspondrait à la zone amorphe la moins mobile, celle la plus proche de la phase cristalline. Il peut s'agir principalement de la phase amorphe inter-lamellaire qui reste coincée entre les lamelles.

- La deuxième explication provient de la présence même du plastifiant. En effet, d'une manière générale, un matériau plastifié peut présenter deux transitions : l'une correspondant à sa phase amorphe plastifiée, l'autre correspondant à une transition du plastifiant lui-même. Pour le moment, il est difficile d'associer chaque transition observée à l'une ou l'autre des espèces. D'autre part, en complément à la première explication, on peut très bien imaginer que les deux familles de phase amorphe décrite par Struik [Struik – 1987], amorphe libre et amorphe liée, soient le résultat d'une différence de concentration en plastifiant dans ces deux phases. Les deux facteurs, accessibilité et mobilité des phases amorphes, étant probablement liés.

- La troisième explication réside dans le fait que deux phases non cristallines coexistent dans le PA 11 : la phase amorphe et la phase smectique δ' [Jolly – 2002]. Tg_l pourrait être la température de transition vitreuse de la phase amorphe du fait de son absence totale d'ordre, alors que Tg_u pourrait être la température de transition vitreuse de la phase smectique. Par ailleurs, en complément aux deux premières explications, on pourrait très bien imaginer que la phase amorphe soit uniformément plastifiée, que la phase smectique ne le soit pas du tout, et que leur emplacement par rapport à la phase cristallisée soit différente, ce qui expliquerait aussi la présence de deux T_g.

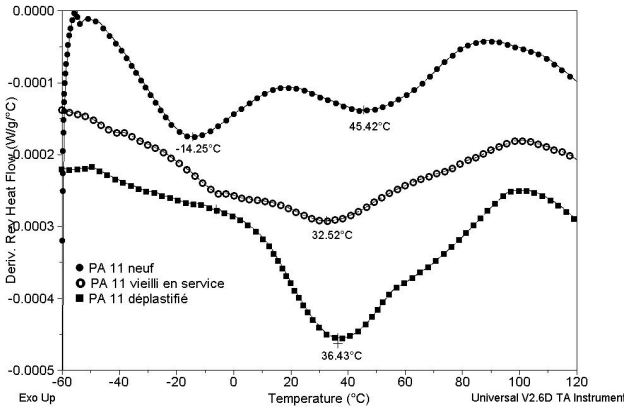


Figure II.15 : Dérivées, par rapport à la température, du flux de chaleur réversible des matériaux neuf, vieilli en service et déplastifié. Les minima correspondent aux T_g des matériaux.

Dans le cas du PA 11 vieilli en service, une seule T_g est trouvée, elle est égale à + 33 °C. Cette valeur peut être comparée à la T_g du matériau déplastifiée qui est égale à + 36°C. Au cours du vieillissement, le polymère perd peu à peu son plastifiant. Les chaînes amorphes vont par conséquent être de moins en moins mobiles et leur T_g va augmenter. Au cours du vieillissement, c'est donc Tg_l du matériau neuf qui va progressivement augmenter jusqu'à atteindre la T_g du matériau déplastifié. Par conséquent, le matériau vieilli en service est presque entièrement déplastifié.

En ce qui concerne Tg_u, sa présence est probablement le reflet d'une transition du plastifiant. Tg_u sera présente et constante tant qu'il restera du plastifiant, puis disparaîtra lorsque l'ensemble du plastifiant aura été évacué.

Pour récapituler, nous avons mentionné dans le tableau II.5 les températures de transitions vitreuses, les taux de cristallinité et les températures de fusion pour le matériau neuf, le matériau vieilli en service et le matériau déplastifié. Les taux de cristallinité varient trop légèrement et trop aléatoirement d'un échantillon à l'autre pour pouvoir interpréter leurs évolutions. Par ailleurs, les matériaux vieillis et déplastifié ont une température de fusion légèrement supérieure au matériau neuf. La présence de plastifiant dans le matériau neuf pourrait être responsable de sa plus faible température de fusion.

Etat du PA 11	**Tg_l**	**Tg_u**	**% cristallin**	**T_f**
Neuf	- 15 °C	+ 45 °C	14 % - 18 %	178 °C
Vieilli en service	T_g = + 33 °C	disparu	15 % - 16 %	184 °C
Déplastifié	T_g = + 36 °C	disparu	15 % - 18 %	183 °C

Tableau II.5 : Tableau récapitulatif des transitions vitreuses mesurées par MDSC sur les PA 11 neufs, vieillis en service et déplastifiés. Tg_l représente la température de transition de la phase amorphe alors que Tg_u est une transition du plastifiant.

Transitions vitreuses suivies par DMA :

La DMA est normalement plus précise que la DSC conventionnelle pour révéler les températures de transition. Cette technique consiste à imposer à un échantillon un spectre de déplacement sinusoïdal d'amplitude et de fréquence donnée, en mesurant simultanément la réponse de l'échantillon en fonction de la température. L'amplitude de déformation est telle que la réponse du matériau est viscoélastique. Ainsi, en fonction de la température, le matériau réagira différemment à cette sollicitation : d'un comportement élastique (fragile) à très basse température, son comportement est de plus en plus visqueux (ductile) lorsque la température augmente. Au passage de la transition ductile-fragile, la phase amorphe du matériau est la machine sont en résonance.

Les paramètres mesurés sont le module de conservation G' et le module de perte G''. G' représente la réponse élastique, réversible, du matériau alors que G'' représente la partie visqueuse, irréversible. On calcule généralement Tan δ = G'/G''. De cette manière, les aires situées sous les pics de la courbe Tan δ = f (T) représentent, pour une famille de chaînes macromoléculaire donnée (la phase amorphe par exemple), l'énergie nécessaire à leur passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Par conséquent, les pics de Tan δ = f (T) représentent des températures de transition.

Dans notre cas, le montage utilisé est celui à double encastrement car il permet une meilleure précision des résultats. L'amplitude des sollicitations est de 20 µm, leur fréquence est de 1 Hz. La rampe de température est de 3°C par minute, de - 150 °C à + 150 °C.

Les spectres viscoélastiques du PA 11 neuf, du PA 11 vieilli en service et du PA 11 déplastifié sont représentés sur la figure II.16 :

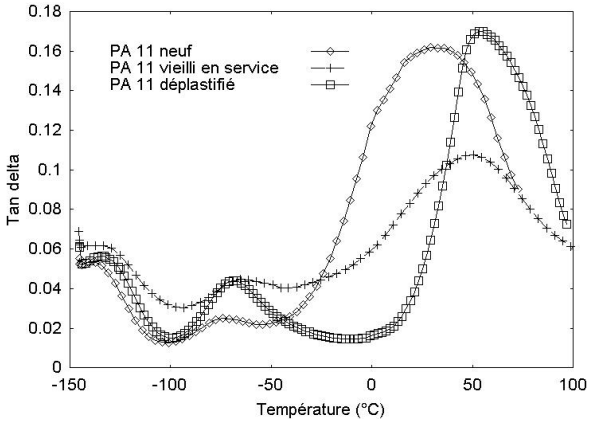


Figure II.16 : Spectres viscoélastiques du PA 11 neuf, vieilli en service et déplastifié. Les transitions centrées sur –70 °C sont dues à l'eau [Echallier - 1989]. Les transitions les plus importantes correspondent aux T_g des matériaux.

Les transitions les plus importantes correspondent aux transitions de la phase amorphe des matériaux, les transitions secondaires centrées sur – 70°C étant dues à l'eau [Echalier - 1989]. Par cette technique, la T_g du PA 11 neuf est mesurée à 28 °C, celle du matériau vieilli

en service est grimpée à 50 °C alors que celle du matériau déplastifié vaut 54 °C (tableau II.6).

Etat du PA 11	Tg
Neuf	28 °C
Vieilli en service	50 °C
Déplastifié	54 °C

Tableau II.6 : Tableau récapitulatif des transitions vitreuses mesurées par DMA sur les PA 11 neufs, vieillis en service et déplastifiés.

La proximité de la T_g du PA 11 vieilli en service avec celle du PA 11 déplastifié confirme la conclusion apportée par les résultats des essais MDSC : le matériau vieilli en service à pratiquement perdu tout son plastifiant. Toutefois, les valeurs des T_g mesurées par MDSC et par DMA sont différentes. Le tableau II.7 regroupe la valeur des T_g mesurées par les deux techniques :

Etat du PA 11	Tg mesurée par MDSC	Tg mesurée par DMA
Neuf	- 15 °C	28 °C
Vieilli en service	33 °C	50 °C
Déplastifié	36 °C	54 °C

Tableau II.7 : Tableau comparatif des transitions vitreuses mesurées par DMA et par MDSC sur les PA 11 neufs, vieillis en service et déplastifiés.

L'écart entre les T_g mesurées par MDSC et par DMA des matériaux vieillis en service en déplastifiés est constant : environ 17 °C. Cet écart vient du fait que les deux techniques sont fondamentalement différentes, il paraît normal que les valeurs ne soit pas tout à fait identiques. Par contre, cet écart est de 43 °C pour le matériau neuf, soit 26 degré de plus que pour les autre matériaux. Nous pouvons tenter d'expliquer cette différence en supposant que la DMA mesure la réponse mécanique globale du matériau alors que la MDSC recense la capacité thermique de toutes les espèces. Nous avions mesuré deux T_g pour le PA 11 neuf, -15 °C et 33 °C. la valeur de T_g donnée par DMA pourrait être une moyenne de ces deux valeurs.

II.4. Détermination d'un temps de vieillissement caractéristique pour le PA 11

Les essais mécaniques sont effectués sur des éprouvettes ayant une géométrie de forme haltère. Pour étudier l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques du PA 11, nous devons réaliser des essais mécaniques sur des éprouvettes de matériau neuf et sur des éprouvettes de matériau vieilli. Par conséquent, il est nécessaire de faire vieillir une partie des éprouvettes de PA 11 neuf. Il faut pouvoir déterminer un temps de vieillissement qui permettra d'obtenir des éprouvettes de PA 11 vieilli en laboratoire ayant les mêmes propriétés que le PA 11 vieilli en service.

Pour caractériser le vieillissement par hydrolyse, nous avons vu au court des paragraphes précédents que nous devons étudier :

- Le lessivage du plastifiant (vieillissement physique) ;
- La coupure des chaînes liens (vieillissement chimique).

En fonction des techniques d'analyses que nous allons utiliser, nous suivrons plutôt l'évolution du lessivage ou plutôt l'évolution de la coupure des chaînes. Pour caractériser au mieux l'état de vieillissement, nous nous sommes efforcés d'utiliser des techniques assez lointaines les unes des autres. Elles sont regroupées dans le tableau II.8. Dans la mesure du possible, les propriétés du matériau vieilli en laboratoire seront comparées à celles du matériau vieilli en service.

Technique utilisée	Mesure du vieillissement physique	Mesure du vieillissement chimique	Comparaison avec le matériau vieilli en service
Essais de viscosité et Chromatographie	Non	Oui	Possible
Essai Charpy	Indirectement, a priori oui	Indirectement, a priori oui	Difficile
Essais mécaniques	Indirectement, a priori oui	Indirectement, a priori oui	Difficile
Analyses MDSC	Oui	Non	Possible
Analyses DMA	Oui	Non	Possible

Tableau II.8 : Présentation des techniques qui permettent de mesurer soit le vieillissement physique soit le vieillissement chimique, soit une combinaison des deux.

Lors du vieillissement, les matériaux absorbent de l'eau. Pour certains essais, et en particulier ceux faisant intervenir la température (essais mécaniques, MDSC et DMA), il est nécessaire d'avoir un matériau stable pendant toute la durée de l'essai. C'est pourquoi tous les matériaux vieillis subissent une opération de recuit à 90 °C pendant 8 jours avant d'être utilisé.

Dans l'ordre chronologique, nous avons effectué :

- Les essais de viscosité. Ces essais sont comparés à la fois aux données de viscosité du matériau vieilli en service, mais aussi à des données de chromatographie par perméation de gel (GPC) grâce à l'établissement, par l'IFP, d'une relation du type Mark-Houwink entre la viscosité inhérente et la masse moléculaire moyenne en nombre. Ces essais nous donneront une première idée du temps de vieillissement à effectuer.

- Les essais Charpy. Ils ont été menés en cherchant à observer une transition ou un seuil à partir duquel le matériau sera considéré comme suffisamment vieilli. Ces essais permettront d'estimer un temps de vieillissement que nous pourrons comparer avec celui déterminé par essai de viscosité. Néanmoins, ils ne sont qu'indicatifs car nous ne pouvons pas effectuer d'essai Charpy sur le matériau vieilli en service étant donné sa forme et sa trop faible épaisseur.

- Les essais de traction permettent ensuite de vérifier que le vieillissement se traduit bien par une fragilisation du matériau. Les données fournies par cette technique seront, elles aussi, difficile à comparer avec celles du matériau vieilli en service du fait que les géométries sollicitées ne sont pas les mêmes.

- Les analyses MDSC et DMA permettront finalement de vérifier que le temps de vieillissement déterminé à partir des techniques précédentes fournit un matériau dont les caractéristiques, en terme de transitions vitreuses en particulier, correspondent au matériau vieilli en service.

Finalement, il faudra vérifier, au bout du temps de vieillissement déterminé ci-dessus, que le vieillissement est homogène dans toute l'éprouvette.

II.4.1. Les essais de viscosité et de chromatographie

a. Les essais de viscosité

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'IFP. La viscosité inhérente d'un échantillon est obtenue en dissolvant 0,5 g de PA 11 dans 100 mL de m-crésol et en mesurant le temps nécessaire à cette solution pour passer à travers un tube capillaire calibré à 20 °C (ASTM D 2857). Ensuite, en corrigeant la valeur obtenue avec la quantité de plastifiant restante, la viscosité inhérente corrigée est obtenue et peut être directement reliée à la masse moléculaire en nombre du polymère. La viscosité inhérente corrigée du PA 11 vieilli en service est égale à 1,00 +/- 0,08 dL/g (données IFP).

Les échantillons sont tout d'abord vieillis à 120 °C à différents pH : pH 7, pH 4 sous pression de CO_2 et pH 4 tampon. Ces échantillons sont ensuite prélevés au bout de différents temps de vieillissement et leur viscosité est mesurée comme décrit précédemment. Les courbes de viscosité en fonction du temps de vieillissement pour les 3 pH sont regroupées sur la figure II.17.

La valeur du pH influence fortement la vitesse de dégradation du polymère : plus le milieu de vieillissement est acide, plus la vitesse de dégradation est importante :

- A pH 4 tampon, la dégradation est beaucoup trop rapide : une erreur d'un jour dans l'estimation du temps de vieillissement peut avoir un effet catastrophique sur le matériau.

- A pH 7, le temps de vieillissement nécessaire pour obtenir une viscosité inhérente corrigée proche de celle du matériau vieilli en service est trop important. Au bout de 90 jours de vieillissement, la viscosité du matériau est encore supérieure à 1,1 dL/g.

- A pH 4 sous pression de CO_2, la viscosité décroît progressivement. Le passage autour de 1,00 dL/g se fait doucement : de 1,05 dL/g au bout de 30 jours, elle atteint 0,95 dL/g au bout de 60 jours. Le vieillissement dans ces conditions semble être le mieux adapté à notre étude quant à la vitesse d'évolution de la viscosité. Néanmoins, la durée du vieillissement reste à préciser dans l'intervalle de 30 à 60 jours.

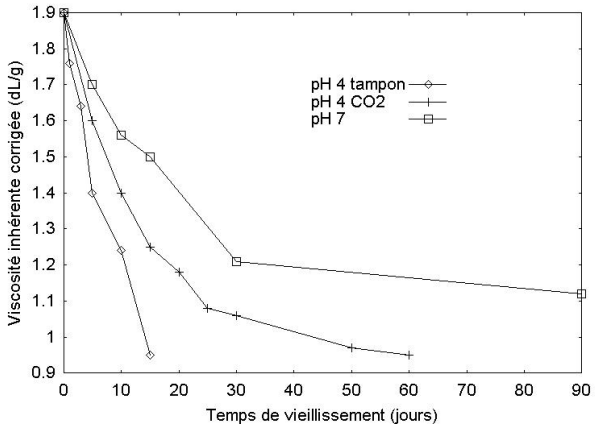


Figure II.17 : Courbes de viscosité inhérente corrigée de PA 11 vieilli à 120 °C à différents pH. Le vieillissement dans les conditions pH 4 sous pression de CO_2 présente le meilleur profil pour notre étude

b. Les essais de chromatographie

Des tests de chromatographie à perméation de gel (GPC) ont été réalisé à l'IFP dans l'objectif d'obtenir une courbe maîtresse reliant la viscosité inhérente corrigée d'un échantillon avec sa masse moyenne en nombre. Des échantillons sont vieillis à pH 6-7 à différentes températures : 90 °C, 100 °C, 120 °C et 140 °C. Après différents temps de vieillissement, deux échantillons sont retirés à chaque prélèvement : l'un est testé en GPC, l'autre est testé en viscosimétrie. De cette manière, ils obtiennent une relation directe entre la masse moyenne en nombre et la viscosité inhérente corrigée. Cette relation peut être exprimée par une loi du type Mark-Houwink :

$$[\eta] = K.(M_n)^a$$

où [η] est la viscosité inhérente corrigée, M_n est la masse moyenne en nombre, K et a sont des paramètres dépendant du matériau.

Nous allons alors reprendre les valeurs de viscosité que nous avons déterminées dans le paragraphe précédent. Ces valeurs peuvent être converties en terme de masse moyenne en nombre grâce à la relation de Mark-Houwink établie. Les valeurs des masses moyennes sont regroupées dans le tableau II.9 :

Etat du PA 11	Mn (g/mol)
Neuf	30 000
Vieilli 30 jours	15 300
Vieilli 60 jours	13 300
Vieilli en service	12 800 +/- 2 660

Tableau II.9 : Evolution des masses moléculaires moyennes en nombre du PA 11 au cours de son vieillissement à pH 4 sous pression de CO_2, 120 °C.

D'après ces valeurs, il semblerait que le vieillissement de 60 jours permettrait aux éprouvettes de PA 11 de se rapprocher au mieux du matériau vieilli en service. Les conditions provisoires du vieillissement sont indiquées dans le tableau II.10. Néanmoins, étant donné la marge d'erreur sur la masse moyenne en nombre du matériau vieilli en service, ce résultat est sujet à caution, c'est pourquoi nous allons compléter ces résultats par d'autres techniques de caractérisation.

Température	Pression	pH	Durée du vieillissement
120°C	21 bars de CO_2	4	~ 60 jours

Tableau II.10 : Conditions de vieillissement déterminé par essais de viscosité et de chromatographie

II.4.2. Les essais Mécaniques

Les essais mécaniques ont été choisis de manière à balayer un large domaine de vitesses de sollicitation. Les essais Charpy vont tester le matériau de manière dynamique alors que les essais de tractions caractérisent le matériau à des vitesses beaucoup plus faibles.

a Les essais Charpy

L'essai Charpy consiste à casser un échantillon par l'impact d'un marteau sur un pendule instrumenté. L'énergie absorbée au moment de l'impact est proportionnelle à la résilience de l'échantillon, tandis que sa raideur est donnée par la pente du chargement en fonction du temps. La résilience permet de déterminer la ténacité et la raideur permet de déterminer le module d'Young. Ces deux grandeurs intrinsèques au matériau peuvent nous permettre d'évaluer directement l'effet du vieillissement sur les propriétés du matériau. La

vitesse du marteau au moment de l'impact est de 2,9 m/s et son énergie est égale à 5,18 Joules. La distance entre les supports de la machine est de 60 mm, les échantillons, d'une largeur de 10 mm et d'une épaisseur de 6 mm, sont pré-entaillés selon leur largeur de 2 mm.

Les échantillons sont vieillis selon les conditions de vieillissement déterminées au paragraphe précédent. Seule la durée du vieillissement reste à confirmer. Toutes les 5 jours, 6 échantillons sont ôtés de l'autoclave : cinq des six sont testés à une température de - 5°C, le dernier est testé à - 20°C. L'évolution de la résilience mesurée à -5 °C et à -20 °C est tracée sur la figure II.18 :

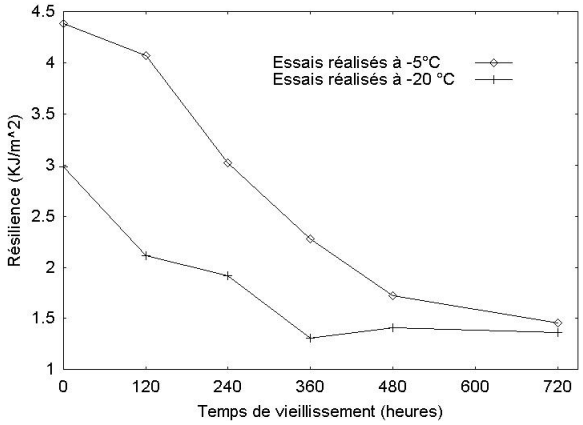


Figure II.18 : Evolution de la résilience du PA 11 mesurée par essai Charpy au cours du vieillissement. Le palier fragile est atteint pour des durées de vieillissement différentes suivant la température de l'essai Charpy.

Dans un cas, à –5°C, la résilience est stabilisée au bout de 30 jours (soit 720 heures) de vieillissement. Dans l'autre cas, à –20°C, la résilience est stabilisée dès 15 jours (soit 360 heures) de vieillissement. Ces résultats sont étonnant étant donné que nous sommes sensés suivre l'évolution de la fragilisation du matériau au cours du vieillissement. Or, la fragilisation est la même pour chacune des 6 éprouvettes prélevées au même moment. Si la température à laquelle se déroule l'essai Charpy influence la position du palier fragile (vis à vis du degré de vieillissement), c'est qu'un autre phénomène entre en jeu.

Au cours du vieillissement, la température de transition vitreuse du PA 11 augmente à cause de la perte de son plastifiant. De -15 °C pour le PA 11 neuf, la température de transition vitreuse peut grimper jusqu'à atteindre celle du PA 11 déplastifiée qui est égale à + 36 °C. De ce fait, la position du palier fragile rend plutôt compte du temps au bout duquel la température de transition vitreuse des l'échantillons dépasse celle de l'essai Charpy. Ce n'est donc pas une mesure intrinsèque du vieillissement. En outre, nous avons prouvé au paragraphe précédent que les propriétés du matériau vieilli 60 jours étaient différentes de celles du matériau vieilli 30 jours. L'essai Charpy n'arrivant pas à rendre compte de ces différences, nous n'utiliserons pas ces résultats pour déterminer le temps de vieillissement.

b. Les essais de traction

Pour caractériser rapidement le comportement mécanique du PA 11 au cours du vieillissement, nous avons décidé de le tester en traction à 90 °C. Les essais sont effectués à vitesse de traverse constante de 120 mm/min, ce qui correspond à une vitesse de 5.10^{-2} s^{-1} dans le cas de nos éprouvettes. En plus du PA 11 neuf et déplastifié, nous avons sélectionné deux états de vieillissement pour les tests: le PA 11 vieilli 30 jours et le PA 11 vieilli 60 jours. Les essais de traction de ces matériaux sont reportés sur la figure II.19. La déformation à rupture du PA 11 vieilli en service a été estimée par l'IFP, elle fluctue entre 80 % et 100 % (données IFP).

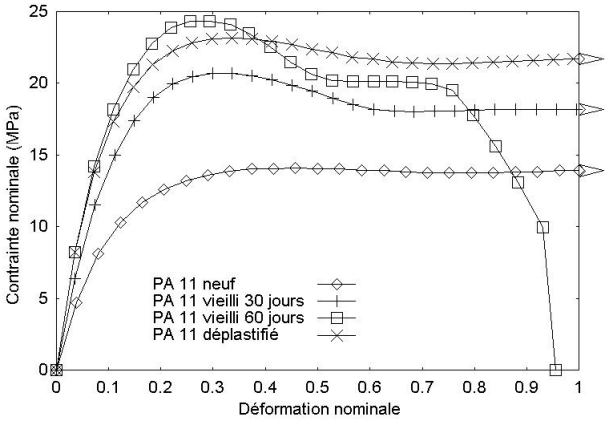


Figure II.19 : Courbes de traction à 90 °C du PA 11 neuf, vieilli 30 jours, vieilli 60 jours et déplastifié. Seul le PA 11 vieilli 60 jours à une déformation à rupture de l'ordre de celle du PA 11 vieilli en service, entre 80 % et 100 %.

Alors que les déformations à rupture du matériau neuf, du matériau déplastifié et du matériau vieilli 30 jours dépassent largement la capacité de la machine, correspondant à environ 100 % de déformation nominale, nous constatons immédiatement que la déformation à rupture du matériau vieilli 60 jours est beaucoup plus faible : de l'ordre de 95 %. Cette valeur se situe exactement dans la plage de déformation à rupture du matériau vieilli en service. Par conséquent, cette technique confirme la durée du vieillissement de 60 jours préconisée par la technique GPC et, dans une moindre mesure, par la technique viscosimétrique.

II.4.3. Le suivi des températures de transition vitreuse

a. Suivi par MDSC

Comme pour la caractérisation en traction, nous avons sélectionné les matériaux correspondant à 30 jours et à 60 jours de vieillissement. Le PA 11 neuf, le PA 11 déplastifié et le PA 11 vieilli en service ont été caractérisé au paragraphe II.3.3.b. Sur la figure II.20, nous avons reporté, pour chaque matériau, les courbes dérivées, par rapport à la température, du signal réversible. A partir de cette figure, nous pouvons constater que :

- Le matériau vieilli 30 jours conserve encore deux températures de transition vitreuse : Tg_l à - 10 °C et Tg_u à + 45 °C :
  - La présence de Tg_u indique qu'il reste encore du plastifiant dans ce matériau.
  - Tg_l a augmenté s'est déplacé de –15 °C à -10 °C au cours de ce vieillissement. Ceci montre que le vieillissement physique, c'est à dire le lessivage du plastifiant, a débuté. Néanmoins, Tg_l est loin d'atteindre l'unique T_g trouvée pour le matériau vieilli en service, + 33 °C.
- Le matériau vieilli 60 jours nous conforte dans le choix du temps de vieillissement :
  - Ce matériau possède une unique température de transition vitreuse.
  - La valeur de cette température de transition vitreuse, + 33 °C, est très proche de celle du PA 11 vieilli en service (+33 °C) et du PA 11 déplastifié (+36 °C). Cette fois-ci, le lessivage du plastifiant est complet.

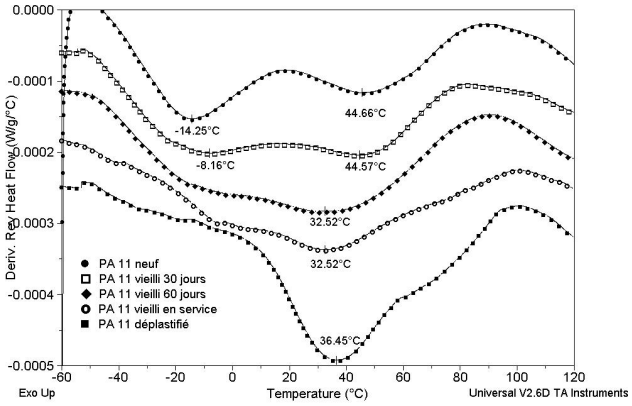


Figure II.20 : Dérivées, par rapport à la température, du flux de chaleur réversible des PA 11 étudiés. Au cours du vieillissement, la transition vitreuse passe de –15 °C à 33 °C. La transition à 45 °C correspond à une transition du plastifiant.

Dans le tableau II.11, nous avons reporté l'ensemble des caractéristiques MDSC des différents PA 11 :

Etat du PA 11	Tgl	Tgu	% cristallin	T_f
Neuf	- 15 °C	+ 45 °C	14 % - 18 %	178 °C
Vieilli 30 jours	- 10 °C	+ 45 °C	~ 14 %	179 °C
Vieilli 60 jours	+ 33 °C	absente	~ 17 %	180 °C
Vieilli en service	+ 33 °C	absente	15 % - 17 %	184 °C
Déplastifié	+ 36 °C	absente	15 % - 18 %	183 °C

Tableau II.11 : Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques mesurées par DSC modulée sur l'ensemble des PA 11. Le PA 11 vieilli 60 jours est celui qui possède les propriétés les plus proches de celles du matériau vieilli en service.

Il semblerait que le pourcentage cristallin augmente légèrement au cours du vieillissement en laboratoire. Etant donné les écarts observés entre les valeurs du pourcentage cristallin des matériaux neufs et vieillis en service, cette légère augmentation ne nous semble pas significative pour interpréter un quelconque phénomène.

A l'inverse, la température de fusion semble augmenter d'une manière moins prononcée lors du vieillissement en laboratoire que lors du vieillissement en service. Une fois encore, les différences observées ne nous semblent pas significatives.

En conclusion, selon les conditions de vieillissement retenus, la technique de DSC modulée confirme à son tour une durée de vieillissement de 60 jours.

b. Suivi par DMA

Les matériaux sélectionnés sont de nouveau les matériaux ayant subit 30 jours et 60 jours de vieillissement. Le PA 11 neuf, le PA 11 déplastifié et le PA 11 vieilli en service ont été caractérisé au paragraphe II.3.3.b. Les spectres viscoélastiques des PA 11 testés sont regroupés sur la figure II.21.

Au cours du vieillissement, nous observons la disparition progressive du pic situé à 28°C, tandis qu'un pic situé à 50 °C apparaît :

- Le matériau vieilli 30 jours possède encore ces deux pics :
  - Sa phase amorphe encore partiellement plastifiée est responsable du pic situé à 28 °C, ce pic était le seul présent pour le PA 11 neuf dont la phase amorphe est plastifiée.
  - Les chaînes déplastifiées sont moins mobiles. Par conséquent, leur transition se situe à des températures plus élevées. Le pic situé à 50 °C reflète la présence de ces chaînes. En effet, le matériau déplastifié et le matériau vieilli en service possèdent uniquement ce pic.

- Le matériau vieilli 60 jours ne possède plus qu'un seul pic :
  - Le pic situé à 28 °C a complètement disparu, preuve que la totalité du plastifiant a été extrait du polymère.
  - Le pic correspondant aux chaînes déplastifiées, situé à 50 °C, est présent sous une forme particulière : le pic démarre à 50 °C et s'étend jusqu'à 68 °C. Cet effet n'est pas observé sur le matériau vieilli en service.

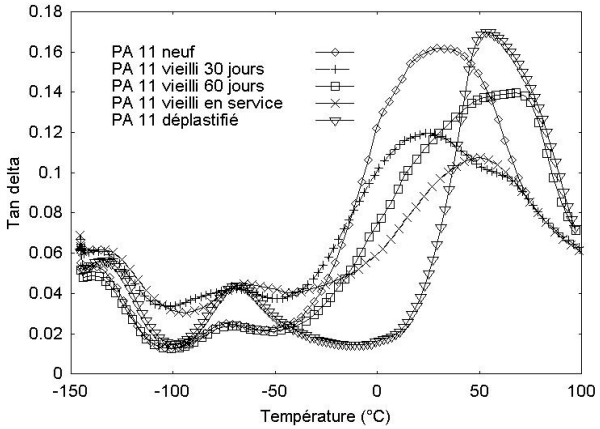


Figure II.21 : Spectres viscoélastiques de tous les PA 11 étudiés. Au cours du vieillissement, la transition située à 28°C disparaît tandis qu'une nouvelle apparaît à 50 °C.

Le matériau vieilli 60 jours est celui qui correspond le mieux à celui vieilli en service : ses chaînes sont entièrement déplastifiées. Néanmoins, la forme du pic correspondant aux chaînes déplastifiées du matériau vieilli 60 jours est singulière. Nous pensons que cette forme particulière s'explique par la différence des conditions de vieillissement : dans le cas du matériau vieilli en service, le vieillissement s'effectue au contact d'hydrocarbures et dure plusieurs année. Dans le cas du matériau vieilli 60 jours, le vieillissement est effectué dans l'eau acidifiée pendant seulement deux mois. On peut raisonnablement penser que le vieillissement du PA 11 dans des hydrocarbures peut entraîner la formation de molécules plus compatibles avec la matrice polymère que dans le cas d'un vieillissement dans l'eau. D'autre part, la considérable durée de vieillissement dans les hydrocarbures laisse peut-être le temps aux chaînes coupées d'être éjectées du polymère. Toutefois, cet effet aurait dû être visible en GPC.

II.4.4. Conclusion sur les conditions de vieillissement

Pratiquement la totalité des essais de caractérisation effectués sur l'ensemble des matériaux concourent à dire qu'une durée de vieillissement de 60 jours permet d'obtenir des éprouvettes de laboratoire dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont comparables à celles du matériau vieilli en service. La conclusion de chaque famille d'essai est regroupée dans le tableau II.12.

Technique utilisée	Temps de vieillissement estimé	
	30 jours	60 jours
Viscosimétrie	✕	✕
Chromatographie		✕
Essais Charpy	**?**	**?**
Essais de traction		✕
Analyse MDSC		✕
Analyse DMA		✕

Tableau II.12 : Tableau récapitulatif du temps de vieillissement préconisé par chaque famille d'essai de caractérisation effectué sur l'ensemble des PA 11. La durée de 60 jours est retenue pour vieillir nos éprouvettes.

Les essais viscosimétriques nous ont laissés indécis sur le choix du temps de vieillissement, mais nous ont permis d'adopter les conditions de vieillissement en terme de pH et de température. Ensuite, l'ensemble des techniques nous a indiquer le choix d'une durée de 60 jours. Seul l'essai Charpy ne nous a pas permis pas de nous prononcer du fait de l'évolution des températures de transition vitreuse au cours du vieillissement.

Par conséquent, les conditions de vieillissement sont les suivantes (tableau II.13):

Température	Pression	pH	Durée du vieillissement
120°C	21 bars de CO_2	4	60 jours

Tableau II.13 : Conditions de vieillissement nécessaires pour obtenir des éprouvettes de PA 11 vieillies ayant les mêmes propriétés que le PA 11 vieilli en service.

La plupart des techniques précédentes étaient des analyses globales, c'est à dire qu'elles s'intéressent au comportement d'une grande quantité de matière. Elles ne permettent pas d'affirmer que le vieillissement est homogène dans les éprouvettes. Seule l'analyse MDSC, en prélevant des échantillons à différentes épaisseurs de nos éprouvettes, nous permet de dire que le vieillissement paraît homogène. Néanmoins, nous voulons confirmer ce résultat à l'aide d'un calcul théorique de diffusion.

II.4.5. Homogénéité du vieillissement dans l'épaisseur de l'éprouvette

Pour être assuré que le vieillissement est homogène dans les éprouvettes, nous allons calculer le temps nécessaire à l'eau pour qu'elle diffuse jusqu'au centre d'une éprouvette. Si ce temps de diffusion est faible devant les 60 jours de vieillissement, l'eau disposera à peu près de la même durée d'action en surface et à cœur de l'éprouvette. Le vieillissement sera alors considéré comme homogène.

A partir de la théorie de la diffusion Fickienne, la distance de diffusion x d'un fluide à l'intérieur d'un matériau, gouvernée par un coefficient de diffusion D, au bout d'un temps t, peut être estimée par :

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = Const$$

Les travaux de F. Poulard [Poulard – 1998] sur le PA 11 ont permis de déterminer la valeur de la constante, elle est égale à 1,156. Nous savons de plus que le coefficient de diffusion D suit une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

De plus, le PA 11 peut en théorie absorber jusqu'à 2 % de son poids en eau [Poulard – 1998], et D est indépendant de la concentration en eau. Connaissant E_a, D_0 et $D_{90\,°C}$ [Poulard – 1998], Il est possible de calculer la valeur de D à n'importe qu'elle température, et particulier à celle notre vieillissement : 120 °C :

Avec $\begin{cases} \mathbf{E_a = 60 kJ/mol} \\ \mathbf{D_0 = 7.694.10^{-3}\ m^2/s} \\ \mathbf{D_{90\,°C} = 17{,}7.10^{-12}\ m^2/s} \end{cases}$ on trouve : $\mathbf{D_{120\,°C} = 8{,}15.10^{-11}\ m^2/s}$

A partir de $D_{120\,°C}$, il est maintenant possible de calculer en combien de temps l'eau atteint le centre d'une éprouvette. L'eau diffusant par les deux faces de l'éprouvette, il faut qu'elle parcoure la demi-épaisseur d'une éprouvette, soit 3,25 mm. La durée nécessaire à l'eau pour parcourir cette distance est :

$$\mathbf{t_{(120\,°C;3{,}25\,mm)} = 24246 \text{ secondes, soit environ 7 heures.}}$$

Sur la totalité de la durée du vieillissement, le centre de l'éprouvette sera en présence d'eau 7 heures de moins que la surface. Ce temps de diffusion représente moins de 0,5 % des 60 jours de vieillissement, ce qui est négligeable. Ce résultat confirme que les conditions de vieillissement déterminé permettent d'obtenir un vieillissement homogène dans l'épaisseur de l'éprouvette.

Chapitre III : Etude du mécanisme de fissuration fragile lente du polyamide 11

Sommaire du chapitre :

III.1. Conditions générales des essais mécaniques et des observations 61
III.1.1. Géométrie des éprouvettes 61
a. Prélèvement des éprouvettes 61
b. Préfissuration des éprouvettes de fluage 61
c. Longueur utile déterminée par extensométrie laser 62
III.1.2. Conditions des essais de fluage 62
a. Température des essais 62
b. La machine d'essai 62
c. Valeurs des chargements 63
III.1.3 Conditions d'observations des échantillons 63
III.2. Comportement à la fissuration du PA 11 neuf 63
III.2.1. Conditions des essais de fissuration en fluage sur le PA 11 neuf 63
III.2.2. Observations microscopiques 64
III.3. Etude de la fissuration fragile lente du PA 11 vieilli 60 jours 66
III.3.1. Conditions des essais de fissuration en fluage sur le PA 11 vieilli 66
III.3.2. Description expérimentale de la fissuration fragile lente 67
a. Mise en évidence du caractère lent de la fissuration 67
Début de la propagation 68
En cours de propagation stable: 69
Fin de la propagation stable 69
b. Mise en évidence du caractère fragile de la fissuration 70
III.3.3. Mécanismes de fissuration par crazing 70
a. Observations des faciès 70
b. Observations des profils – Description du mécanisme de crazing 72
Préparation des échantillons : 73
Observation des fissures ouvertes : 73
Description du mécanisme d'avancée de la fissure : 74
Mise en évidence du multi-crazing : 76
Morphologie de la matière à l'intérieur d'un craze : 76
Naissance du craze : 79
III.3.4. Origines de la fissuration fragile lente observée dans le PA 11 vieilli 80
III.3.5. Evaluation de la contrainte de crazing 80
III.4. Etude de l'endommagement dans le matériau vieilli en service 82
III.4.1. Localisation de l'endommagement 82
III.4.2. Comparaison des mécanismes de fissuration du PA 11 vieilli en service avec ceux du PA 11 vieilli en laboratoire 83

L'amorçage d'un mode de fissuration fragile est très difficile à déceler dans une structure complète étant donné qu'il génère très peu de déformation. Il est quasiment impossible de détecter précocement de telles fissures, la ruine de la structure pouvant alors apparaître sans prévenir. Ce mode de fissuration fragile à déjà été mis en évidence sur d'autres polymères comme le Polyéthylène (PE) [Hamouda – 2000]. Soumis à un chargement de fluage, des tubes de PE se fissurent avec très peu de déformation à une température où leur comportement devrait être ductile. Etant donné que la propagation de la fissure s'effectue sur de longues durées, de quelques heures à plusieurs mois, cette fissuration fragile est appelée fissuration fragile lente.

III.1. Conditions générales des essais mécaniques et des observations

III.1.1. Géométrie des éprouvettes

a. Prélèvement des éprouvettes

Les éprouvettes sont prélevées dans les plaques extrudées à l'IFP d'épaisseur 6,5 mm. Elles sont découpées en forme d'haltère par technique jet d'eau. Un mélange d'eau et d'abrasif, porté à 1450 bars, est envoyé sous forme d'un pinceau de 1 mm de diamètre dont les déplacements sont pilotés par ordinateur. La précision de la découpe est de 2/10 de mm. Après avoir vérifié que le sens de prélèvement des éprouvettes avait très peu d'influence sur le comportement mécanique global, nous avons décidé de prélever toutes les éprouvettes dans le sens travers afin d'accentuer un éventuel effet de fibrage qui pourrait être induit lors de l'extrusion.

b. Préfissuration des éprouvettes de fluage

Afin d'observer un endommagement de fluage en laboratoire, nous avons implanté des fissures sur le côté des éprouvettes de manière à favoriser la concentration de contraintes en pointe de fissure. Ces éprouvettes sont du type DENT (Double Edge Notched Tensile specimen). Cette préfissuration permet de franchir l'étape d'amorçage des fissures, et de concentrer l'endommagement du matériau en pointe de fissure, à l'endroit où la concentration des contraintes est maximale.

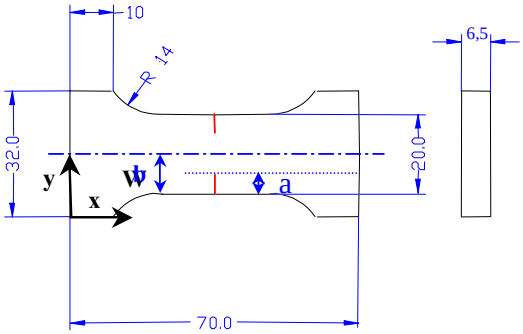


Figure III.2 : Géométrie des éprouvettes DENT. b est la demi-largeur de l' éprouvette. a est la longueur de chaque fissure

Les préfissures sont implantées à l'aide d'un bâti équipé d'une lame de rasoir et d'un comparateur mesurant avec précision la longueur de la préfissure. La longueur c du ligament non fissuré (c=b–a) (voir figure III.2) est systématiquement mesurée au macroscope avant essai. Une caractéristique supplémentaire des éprouvettes DENT est leur rapport a/b, que l'on peut généralement faire varier entre 0,1 et 0,5.

c. Longueur utile déterminée par extensométrie laser

La longueur utile des éprouvettes grâce à l'extensométrie laser. La longueur utile est la longueur qui permet de superposer la courbe de déformation nominale mesurée par l'intermédiaire du déplacement de la traverse avec celle mesurée par le laser sur une zone de déformation homogène. En utilisant cette méthode, la longueur utile des éprouvettes DENT est estimée à L_0 = 38 mm.

III.1.2. Conditions des essais de fluage

a. Température des essais

Pour étudier l'évolution des mécanismes de fissuration au cours du vieillissement, nous allons étudier le PA 11 neuf et le PA 11 vieilli. Le vieillissement sur éprouvettes de laboratoire est tel que ces éprouvettes vieillies atteignent des propriétés similaires à celle du matériau vieilli en service. La durée et les conditions de vieillissement ont été déterminées au chapitre 2. La température des essais mécaniques est fixée à 90 °C, ce qui correspond à une température intéressant l'utilisation du PA 11.

b. La machine d'essai

Une seule machine a servi à effectuer tous les essais. D'un côté, cela permet de réduire les différences d'étalonnage entre plusieurs machines mais, d'un autre côté, il n'était possible de faire qu'un seul essai à la fois, ce qui est assez contraignant, principalement lorsqu'il s'agit d'essais de fluage.

- La machine est équipée d'un four à lampes halogènes. Il est régulé à 90 °C à +/- 0,4 °C, sous air à pression atmosphérique.
- La température est mesurée en surface de l'éprouvette à l'aide d'un thermocouple.
- Le chargement est effectué à l'aide d'un vérin électrique.
- Le déplacement est mesuré à l'aide de deux capteurs LVDT placés de chaque côté de l'éprouvette. Leur course est de 40 mm.
- Généralement, nous avons utilisé la vitesse maximum de la machine c'est à dire 120 mm/min, soit environ $5{,}26.10^{-2}$ s^{-1}. En particulier, cette vitesse est utilisée lors de la mise en charge des essais de fluage.

c. Valeurs des chargements

La propagation lente d'une fissure en fluage ne peut s'effectuer que pour des chargements inférieurs au chargement limite de l'éprouvette, c'est à dire pour des chargements inférieurs à celui pour lequel il y aurait une fissuration ductile rapide à 90 °C. La température de transition vitreuse du PA 11 neuf mesurée par MDSC est de –15 °C, celle du matériau vieilli est de +33 °C (chapitre 2). Par conséquent, dans les deux cas les essais de fluage sont effectués à une température largement au-dessus de leur T_g. A 90 °C, la phase amorphe est à l'état caoutchoutique et devrait pouvoir se déformer beaucoup avant de rompre.

III.1.3 Conditions d'observations des échantillons

Pour les observations réalisées au microscope électronique à balayage (MEB), les échantillons sont généralement métallisés sur une épaisseur de 2,5 nanomètres et observées sous une tension d'accélération de 2 KV dans un MEB à effet de champ (MEB-FEG). Dans certains cas qui seront précisés, les échantillons ne sont pas métallisés.

La microscope optique est utilisée en transmission et en réflexion, avec ou sans lumière polarisée. Les conditions sont précisées lors de l'observation.

III.2. Comportement à la fissuration du PA 11 neuf

III.2.1. Conditions des essais de fissuration en fluage sur le PA 11 neuf

Pour déterminer le chargement de fluage adéquate à l'observation d'une fissuration fragile lente, nous devons nous placer en dessous du chargement limite de l'éprouvette. Pour des éprouvettes de PA 11 neuf non fissurées, la contrainte au seuil en traction est de l'ordre de 14 MPa (figure II.17).Cette valeur représente le chargement limite des éprouvettes de PA 11 neuf non fissurées. Les fissures implantées mesurent chacune 1 mm de profondeur. Le rapport a/b est donc de 0,1. Malgré la présence des fissures qui modifient la forme des champs de contraintes et de déformations dans l'éprouvette, nous allons supposer que cette valeur représente aussi le chargement limite en terme de contrainte nette dans une éprouvette fissurée. La contrainte nette σ_{nette} dans une éprouvette fissurée représente la force F divisée par la section non fissurée :

$$\sigma_{nette} = \frac{F}{2.c.e}$$

où e est l'épaisseur de l'éprouvette et c la demi-largeur du ligament non fissuré.

Une éprouvette fissurée soumise à une contrainte nette de 14 MPa rompt immédiatement, sans stade de fluage. Le chargement doit donc être abaissé pour pouvoir observer un régime de fissuration lente. Ce n'est qu'à partir d'une contrainte nette de 13,5 MPa environ que l'on commence à observer un régime de fluage, c'est à dire un régime où la fissure est stationnaire. Les essais effectués sur matériau neuf sont répertoriés dans le tableau III.1. Sur trois essais, deux atteignent la rupture alors que les fissures du troisième ne se propagent pas.

	Réf	Chargement (N)	c=b-a (mm)	Contrainte nette (MPa)	Temps à rupture	Rupture fragile	Rupture ductile	Absence de propagation
Matériau neuf	1NF	1569	8,95	13,49	60 s		×	
	2NF	1486	8,95	12,77	430 000 s		×	
	3NF	1454	8,95	12,50	> 1.10^7 s			×

***Tableau III.1* : Détails des conditions des essais de fluage à 90 °C sur éprouvettes DENT de PA 11 neuf. Lorsque le chargement s'éloigne de la contrainte seuil, les échantillons passent d'un mode de rupture ductile à une absence de propagation des préfissures.**

Les faciès des essais qui ont rompu, dont un est représenté sur la figure III.3, sont fortement ductiles, ce qui est probablement dû au fait que la valeur du chargement est encore très proche de la contrainte seuil. Pour obtenir une fissuration fragile lente, il faut pouvoir s'éloigner davantage de la contrainte seuil. Or, en diminuant la contrainte nette appliquée, la fissure passe d'un régime ductile à un régime où elle ne se propage pas. En conclusion, le domaine de contraintes dans lequel une fissure pourrait propager de manière fragile lente dans le PA 11 neuf ne semble pas exister.

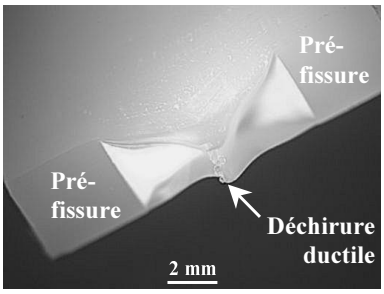


Figure III.3 : Rupture ductile des éprouvettes DENT de PA 11 neuf (a/b= 0,5). Le ligament non-préfissuré présente beaucoup de déformation, ce qui caractérise un comportement ductile.

III.2.2. Observations microscopiques

Nous allons alors nous intéresser à l'essai qui n'a pas rompu au bout de 1.10^7 s, référence 3NF, afin d'observer si la fissure s'est propagée. Dans une éprouvette haltère, malgré une déformation plus importante en surface, le maximum de l'endommagement se trouve à mi-épaisseur de l'éprouvette du fait qu'une triaxialité des contraintes plus forte s'y concentre. Pour observer l'éprouvette à mi-épaisseur en pointe de préfissure, nous allons découper l'éprouvette dans un plan xy (voir figure III.1) à l'aide d'un microtome cryogénique (voir paragraphe II.3.2.b). Nous observons l'échantillon massif surfacé grâce au couteau du microtome. Les observations MEB, figure III.4, indiquent que la fissure n'a pas propagé. Néanmoins, du fait de la grande ductilité du PA 11 neuf, les chaînes fortement étirées en pointe de fissure au cours de l'essai de fluage ont tendance à profiter de la surface libre de la découpe pour relaxer.

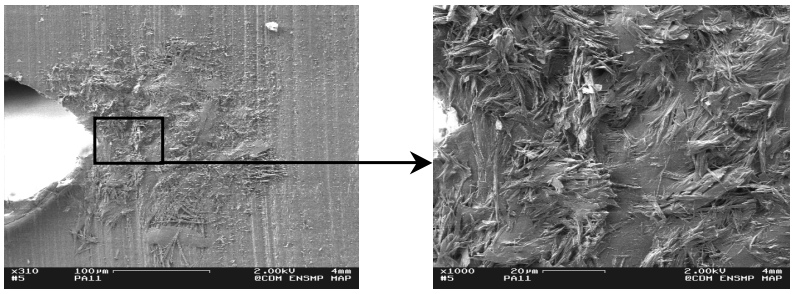


Figure III.4 : Observation de la pointe de fissure d'une éprouvette de PA 11 neuf fissurée après sollicitation de fluage. La fissure n'a pas propagé mais les chaînes fortement étirées profitent de la surface libre de découpe pour relaxer

Pour compléter ces observations, nous avons observé au microscope optique la préfissure symétrique à la précédente. L'échantillon est découpé à température ambiante à l'aide d'une micro-tronçonneuse disposant d'un disque de découpe ayant une épaisseur de 200 microns. Contrairement à ce que nous imaginions, la découpe à température ambiante à l'aide de cet appareil permet d'obtenir un très bon état de surface. La figure III.5 est un cliché de la pointe de préfissure. Cette observation confirme que la pointe de préfissure s'est fortement émoussée et qu'il n'y a pas eu de propagation.

L'endommagement du matériau neuf semble ne pas arriver à localiser. Nous pouvons avancer plusieurs hypothèses à ce comportement :

- La longueur des chaînes macromoléculaires est suffisante pour que la densité d'enchevêtrement permette le transfert du chargement de chaînes en chaînes.

- Le transfert du chargement peut encore être amélioré par une densité de chaînes liens suffisantes qui vont résister au chargement.

- La forte ductilité du matériau à cette température, due à l'incorporation de plastifiant, permet un émoussement très important. Cette ductilité permet au matériau de bien relaxer les contraintes.

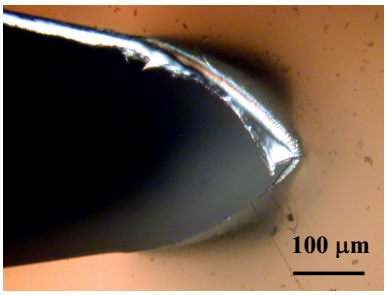


Figure III.5 : Préfissure émoussée dans le matériau neuf. Nous n'observons pas de propagation.

Finalement, le PA 11 neuf possède des propriétés physico-chimiques qui lui permettent de ne pas fissurer en mode fragile sous un chargement inférieur à la contrainte seuil. Nous avons vu, dans le chapitre II, que le vieillissement du matériau consistait principalement en la coupure des chaînes (vieillissement chimique) et en la perte du plastifiant (vieillissement physique). Ces deux phénomènes pourraient changer complètement le comportement en fissuration du PA 11 soumis à une sollicitation de fluage.

III.3. Etude de la fissuration fragile lente du PA 11 vieilli 60 jours

Dans le chapitre 2, nous avons décrit les mécanismes que subit la microstructure du PA 11 lors du vieillissement. En quantifiant les conséquences des vieillissements chimiques et physiques, nous avons montré que le PA 11 vieilli 60 jours correspondait à un état de vieillissement identique à celui du PA 11 vieilli en service. C'est pourquoi, pour comprendre les mécanismes de fissuration du PA 11 vieilli en service, le PA 11 vieilli 60 jours est le matériau d'étude adéquat pour révéler une éventuelle fissuration fragile lente.

III.3.1. Conditions des essais de fissuration en fluage sur le PA 11 vieilli

La détermination du chargement à appliquer s'est faite de la même manière que pour le matériau neuf. Sur la figure II.17, nous constatons que la contrainte seuil du matériau vieilli 60 jours est de 24,4 MPa. Nous avons donc commencé nos essais de fluage en appliquant une contrainte nette de 24 MPa sur des éprouvettes fissurées, puis nous avons baissé successivement la contrainte au cours des essais suivants. Cette fois-ci, les fissures implantées sont telles que a/b = 0,5. Cette valeur est plus habituelle dans l'objectif de calculs analytiques de la mécanique de la rupture lors de la détermination de différents paramètres de chargement (voir chapitre 4).

Toutes les éprouvettes vieillies en laboratoire sont recuites avant d'être testées, ceci afin d'éliminer l'eau qu'elles ont absorbée au cours du vieillissement. Sans cette précaution, on assiste à l'établissement d'un régime de fluage négatif (la déformation diminue avec le temps), jusqu'à ce que toute l'eau soit extraite du polymère.

Les caractéristiques des essais de fluage sur éprouvettes vieillies fissurées sont répertoriées dans le tableau III.2. Cette fois-ci, tous les essais se sont achevés par la rupture de l'éprouvette. Les faciès présentent beaucoup moins de déformation que dans le cas du matériau neuf (figure III.6). C'est pourquoi nous qualifions cette fissuration de fissuration fragile.

	Référence	Chargement (N)	c=b-a (mm)	Temps à rupture (s)	Fissuration fragile
Matériau Vieilli	Fl2vf1579a	1060	5,15	630	×
	Fl2vf157a	1023	4,99	1 880	×
	Fl2vf1559a	1008	4,98	6 000	×
	Fl2vf1562a	984	4,84	11 800	×
	Fl2vf1512a	1005	5,1	15 600	×
	Fl2vf155a	987	4,87	58 000	×
	Fl2vf1523a	980	4,87	152 300	×
	Fl2vf15a	960	4,87	573 000	×
	Fl2vf1488a	980	5,05	780 000	×
	Fl2vf1499a	1002	5,13	810 000	×
	Fl2vf1470a	981	5,11	1 450 000	×

***Tableau III.2* : Détails des conditions des essais de fluage à 90 °C sur éprouvette DENT de PA 11 vieilli. L'ensemble des essais s'est conclu par la fissuration fragile de l'éprouvette.**

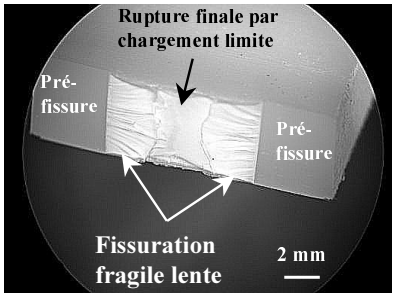


Figure III.6 : Caractère fragile de la fissuration dans le PA 11 vieilli. Le faciès de propagation fragile lent présente très peu de déformation et se termine par une rupture fragile rapide par chargement limite.

III.3.2. Description expérimentale de la fissuration fragile lente

a. Mise en évidence du caractère lent de la fissuration

Pour montrer que la longueur de la fissure évolue régulièrement dans le temps et non pas brusquement lors de la rupture, l'idéal serait de pouvoir mesurer la longueur de propagation de la fissure au cours du temps. L'éprouvette se situant dans un four au cours de l'essai, il n'était pas possible de mesurer in-situ l'évolution de la longueur des fissures. D'autre part, la longueur des fissures étant maximale au cœur des éprouvettes pour des raisons de triaxialité des contraintes, l'observation de la surface des échantillons n'est pas suffisante. Une solution possible consiste à effectuer plusieurs essais de fluage en conservant le même paramètre de chargement. De cette manière, si les essais étaient tous menés à terme, les éprouvettes testées devraient rompre pour un même temps à rupture. Cependant, en arrêtant chaque essai au bout d'un temps différent, il est possible d'accéder à l'évolution de la longueur de la fissure en fonction du temps.

Comme il très difficile d'implanter deux fois de suite des préfissures identiques, il faut déterminer le paramètre de chargement qui permettra d'affirmer que telle éprouvette sous tel

chargement aura le même temps à rupture que telle autre, préfissurée différemment et soumise à autre chargement. Intuitivement, on pourrait penser que la contrainte nette ou le facteur d'intensité des contraintes permettent de résoudre ce problème, mais ces paramètres ne prennent pas en compte le comportement du matériau. Dans notre cas, nous verrons dans le chapitre 4 qu'il convient d'utiliser le paramètre de chargement C^*_h.

Pour évaluer les longueurs de fissure au cours du temps, nous avons pris comme référence l'état de chargement d'un essai de fluage long : l'essai référencé Fl2v1470a (voir tableau III.2). Nous avons alors lancé successivement des essais de fluage sur des éprouvettes fissurées soumises au même paramètre de chargement C^*_h. Chaque essai est ensuite interrompu au bout d'un temps de fluage différent.

Les observations des longueurs de fissure demandent une préparation des échantillons car la longueur de fissure maximale est observée à cœur. Les éprouvettes sont découpées à mi-épaisseur à température ambiante à l'aide d'une micro tronçonneuse équipée d'un disque de 200 µm d'épaisseur. Nous avons reporté sur la figure III.7 la valeur des longueurs de fissure mesurées en fonction du temps au bout duquel l'essai est arrêté. Le point correspondant à l'essai le plus long a été arrêté juste avant la rupture à $1{,}45.10^6$ secondes (essai référencé Fl2vf1470a).

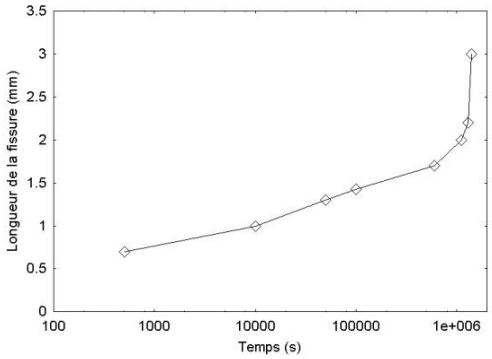


Figure III.7 : Longueur des fissures mesurées sur des éprouvettes DENT 90°C dont les essais de fluage, effectués sous un même paramètre de chargement, ont été interrompu au bout de durées différentes.

Les observations présentées sur les figures III.8 à III.10 sont effectuées au microscope optique en transmission en lumière polarisée avec analyseur et polariseur croisés. Toutefois, les même photos sont réalisables en lumière blanche en incidence rasante de la surface (éclairage depuis la préfissure, vers la fissure). Les fissures observées sur ces figures ne sont soumises à aucune force d'ouverture, c'est pourquoi elles se sont refermées lors de l'arrêt de l'essai de fluage.

Début de la propagation, t = 700 s (figure III.8) :

La mise en charge des essais de fluage dure à peu près 5 secondes. La propagation de la fissure démarre très tôt car dès 700 secondes de fluage, la fissure mesure déjà 0,7 mm. Au tout début de l'essai, on reconnaît une fissuration dite en epsilon. La fissure principale amorcée par la plus grande contrainte principale était en compétition avec deux bandes de cisaillement de part et d'autre de la fissure. Ensuite, le mécanisme de crazing prend largement le dessus.

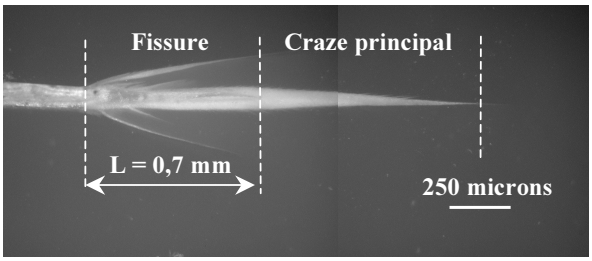


Figure III.8 : Propagation d'une fissure dans du PA 11 vieilli au cours d'un essai de fluage à 90 °C. Longueur de la fissure après 700 secondes de fluage.

En cours de propagation stable, t = 10 000 s (figure III.9) :

Au cours de l'essai, nous constatons que la fissuration est stable et que malgré une longueur de fissure déjà importante au bout de 10 000 secondes, environ 1 mm, la structure ne rompt pas. Le mécanisme de multi-crazing commence à faire son apparition : nous voyons que les bords de la fissure principale sont coupés par de nombreuses crazes secondaires.

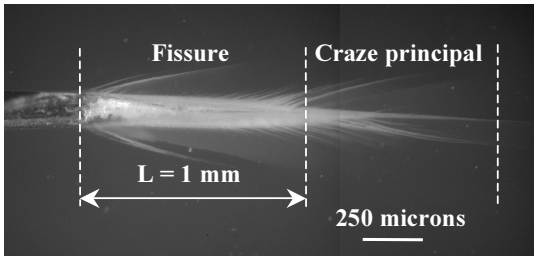


Figure II.9 : Propagation d'une fissure dans du PA 11 vieilli au cours d'un essai de fluage à 90 °C. Longueur de la fissure après 10000 secondes de fluage.

Fin de la propagation stable, t = 1 450 000 s (figure III.10) :

Dans les heures précédent la fin de l'essai, la fissure mesure plus de 2 mm (figure III.10). La rupture par chargement limite a lieu lorsque la fissure atteint une taille d'environ 3 mm. Le mécanisme de multi-crazing est de plus en plus important au cours de la propagation de la fissure, ce qui est sans doute dû au fait que la contrainte nette est de plus en plus élevée.

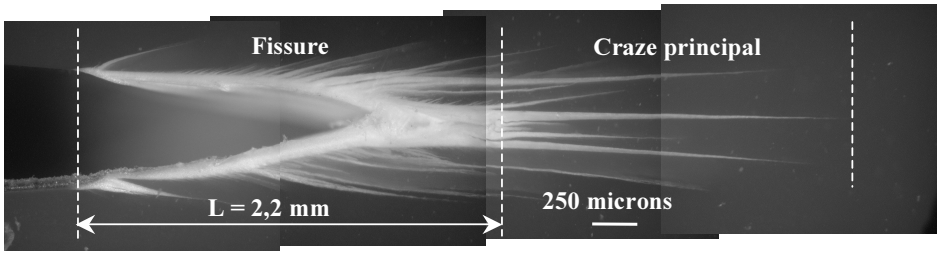


Figure III.10 : Propagation d'une fissure dans du PA 11 vieilli au cours d'un essai de fluage à 90 °C. Longueur de la fissure après $1{,}45.10^6$ secondes de fluage.

L'évolution progressive des fissures au cours de l'essai de fluage démontre bien le caractère lent de la fissuration. Nous voyons que la fissure a la possibilité d'atteindre des longueurs très importantes par rapport à la largeur des éprouvettes. Ceci est dû au renforcement du matériau par les fibrilles du craze principal. Les fibrilles se cassent ou se désenchevêtrent progressivement. La fin de l'essai est probablement le moment où les 2 crazes correspondant aux deux fissures en vis à vis sur l'éprouvette se rejoignent. A tout instant, la longueur du craze principal est pratiquement équivalente à la longueur de la fissure.

b. Mise en évidence du caractère fragile de la fissuration

Les observations en microscopie optiques (figures III.8 à III.10) du profil de la fissuration présentent des caractéristiques fragiles :

- Déformation très localisée entre les lèvres de la fissure
- Peu d'émoussement en pointe de la fissure
- Présence de multiples zones endommagées en pointe de fissure dont les formes rappellent celle du multi-crazing.

Pour d'avantage caractériser le caractère fragile de la fissuration et décrire ses mécanismes, nous devons travailler à l'échelle du MEB.

III.3.3. Mécanismes de fissuration par crazing

Pour décrire les mécanismes de fissuration à l'échelle micrométrique, nous allons utiliser la microscopie électronique à balayage. Deux familles d'observations vont être possibles :

- L'observation des faciès de rupture. (plans yz figure III.2)
- L'observation du profil de fissuration. (plans xy figure III.2)

a. Observations des faciès

Le faciès de rupture révèle la matière telle qu'elle est laissée après le passage de la fissure. Sur la figure III.11, les préfissures implantées à la lame de rasoir se situent en haut et en bas du cliché. La zone entre les préfissures mesure environ 10 mm. On constate qu'il y a une propagation symétrique des fissures sur 3 mm environ de chaque côté vers le centre. Ensuite, la section étant devenue trop faible pour accommoder le chargement, on assiste à une fissuration catastrophique rapide par chargement limite. On observe un effet relativement marqué de la différence de triaxialité dans l'éprouvette : la fissure se propage plus à mi-épaisseur de l'éprouvette que sur les faces externes.

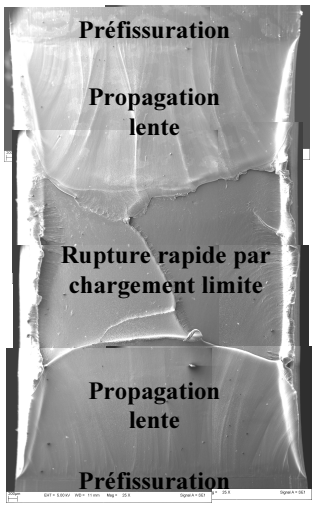


Figure III.11 : Faciès de rupture d'une éprouvette DENT de PA 11 vieilli après propagation de la fissure en fluage à 90°C

Sur certaines éprouvettes, nous observons la présence de particules sur le trajet de la fissure (Annexe A). Dans ce cas, la rupture a lieu pour des temps beaucoup plus courts. La croissance d'une cavité autour de la particule entraîne la formation de coniques autour des particules lors du passage de la fissure. Les résultats de ces essais n'ont pas été pris en compte étant donné que le paramètre « présence d'une particule » n'est pas nécessaire à la fissuration fragile lente.

Dans la zone de propagation lente, le faciès de rupture est relativement plat et régulier. Il semble poreux et composé d'une multitude de fibrilles plus ou moins enchevêtrées et marquées par des stries (figure III.12). Si la morphologie semble homogène, l'observation de la zone de début de propagation et de la zone de fin de propagation révèle tout de même une différence : l'espacement entre les stries est plus important en fin de propagation qu'en début de propagation. La distance inter-stries passe d'environ 0,5 microns en début de propagation (figure III.12) à plus de 2 microns en fin de la propagation (figure III.13). En outre, les stries semblent être plus prononcées en fin d'essai.

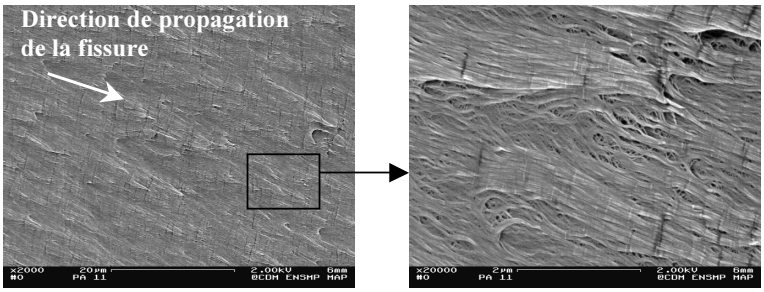


Figure III.12 : Observation de stries sur le faciès de rupture en début de propagation. La distance inter-stries est d'environ 0.5 microns. Eprouvette DENT de PA 11 vieilli, fluage à 90 °C.

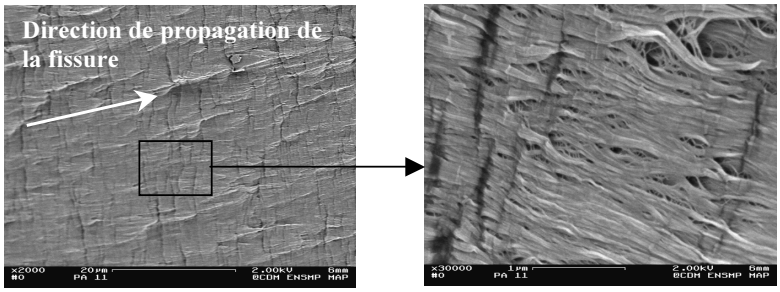


Figure III.13 : Observation de stries sur le faciès de rupture en fin de propagation. La distance inter-stries est d'environ 2 microns. Eprouvette DENT de PA 11 vieilli, fluage à 90 °C.

La présence de ces stries est probablement relative à la grande extension des chaînes en pointe de fissure. Lorsque les chaînes très étirées en pointe de fissure cassent ou se désenchevêtrent, elles doivent alors s'accommoder à la plus faible déformation d'ensemble de la surface du faciès, notamment lorsque l'éprouvette n'est plus chargée après rupture ou interruption de l'essai. Cette accommodation est rendue possible par la formation de bourrelets. Ces bourrelets sont visibles sur une coupe xy (figure III.14). Au cours de la propagation, la section diminuant et la contrainte nette augmentant, l'émoussement est de plus en plus prononcée. Par conséquent, les chaînes en pointe de fissure sont étirées sur une plus grande surface, ce qui induit des stries plus espacées mais plus prononcées.

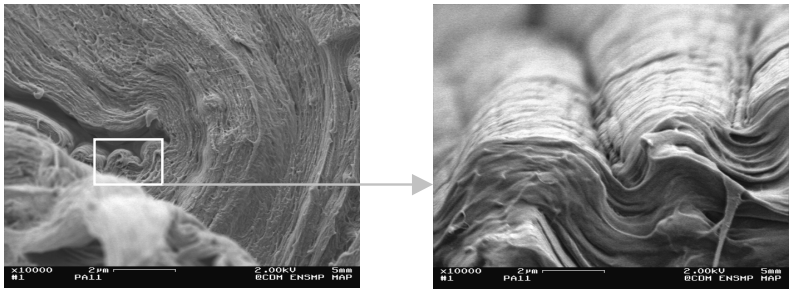


Figure III.14 : Détails de la formation des stries visibles sur les faciès en fin de propagation, la fissure n'étant plus chargée. Il s'agit vraisemblablement de bourrelets formés par la relaxation des chaînes étirées après le passage de la fissure. Coupe xy d'une fissure non chargée, après fluage.

b. Observations des profils – Description du mécanisme de crazing

Les faciès observés précédemment révèlent uniquement la surface de propagation de la fissure. Pour avoir une meilleure description du mécanisme de fissuration, il est nécessaire d'observer l'état de la matière en profondeur. Nous avons interrompu des essais de fluage après propagation finie de la préfissure. Pour observer l'intérieur des éprouvettes, nous les avons découpées selon des plans xy.

Préparation des échantillons :

Pour décrire les mécanismes de fissuration observés sur les échantillons, il est nécessaire que la découpe ne modifie pas leur microstructure. Pour figer cette microstructure, la méthode la plus efficace a été de faire de la cryofractographie. Les échantillons sont cassés à demi-épaisseur selon un plan xy (figure III.15) dans l'azote liquide à l'aide d'une lame de rasoir. Deux entailles sont usinées de part et d'autres de l'échantillon de manière à guider la fissure dans le plan à mi-épaisseur lors de la rupture dans l'azote liquide.

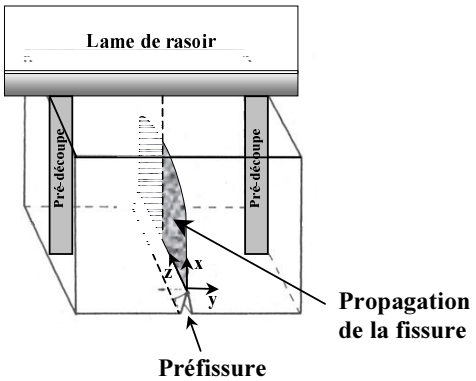


Figure III.15 : schéma du dispositif utilisé pour fracturer les échantillons selon un plan xy dans l'azote liquide

Observation des fissures ouvertes :

Lorsque les éprouvettes de fluage sont déchargées avant rupture, le fond de la fissure se referme. L'observation des zones endommagées est alors rendue difficile du fait que les crazes sont des zones extensibles. Pour remédier à ce problème, nous avons utilisé un appareillage qui nous permet de maintenir la fissure ouverte lors des observations microscopiques. De cette manière, les détails de la pointe de la fissure et l'intérieur des crazes sont beaucoup mieux visibles.

La figure III.16 regroupe les observations faites sur une fissure maintenue ouverte. Sur la figure III.16.a, un craze principal et de multiples autres crazes plus courts et plus étroits prolongent la fissure. Entre le craze principal et les crazes secondaires subsiste de la matière saine (figure III.16.b). Sur la figure III.16.c, on constate que la matière microfibrillée contenu dans un craze est fortement orientée. Les crazes secondaires sont probablement créés lorsque, localement, les chaînes du craze principal ont atteint leur limite d'extension. Les efforts sont alors entièrement transmis par les chaînes étirées du craze principal. A sa périphérie, la contrainte de crazing va être atteinte et la formation d'un craze secondaire commence. La matière saine sert alors de réservoir à chaînes macromoléculaires. En grandissant, les crazes consomment peu à peu les zones semi-cristallines. Ces mécanismes débouchent sur l'observation du phénomène de multi-crazing dans lequel la matière est traversée par une multitude de crazes.

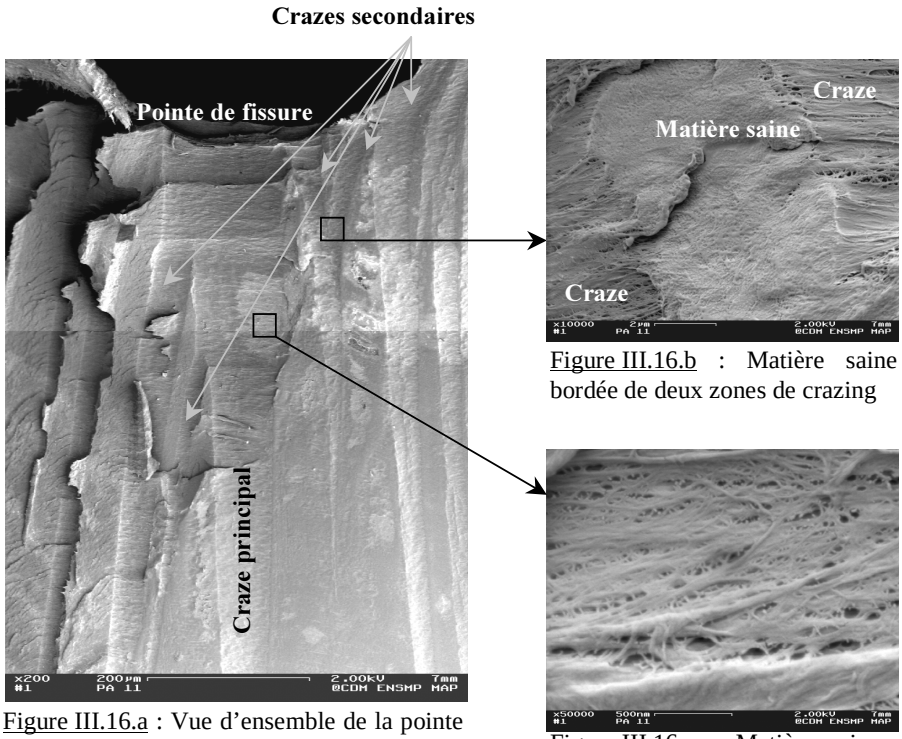


Figure III.16.a : Vue d'ensemble de la pointe de fissure ouverte. Observation du craze principal et des multiples crazes secondaires

Figure III.16.b : Matière saine bordée de deux zones de crazing

Figure III.16.c : Matière micro-fibrillée et orientée à l'intérieur d'un craze ouvert

Figure III.16 : Observation du mécanisme de multi-crazing sur une fissure ouverte dans une éprouvette de PA 11 vieilli après essai de fluage interrompu à 90 °C.

Description du mécanisme d'avancée de la fissure :

Sur la figure III.17, nous observons une autre fissure ouverte sur laquelle le mécanisme d'avancée de la fissure est bien visible. Nous voyons que la fissure a bifurqué du craze principal pour rejoindre un craze secondaire situé sur sa gauche. La prochaine étape est modélisée par la flèche en pointillés : la fissure bifurque vers le craze secondaire situé de l'autre côté du craze principal. La fissure se propage donc de manière à relier alternativement les crazes secondaires situés de part et d'autre du craze principal.

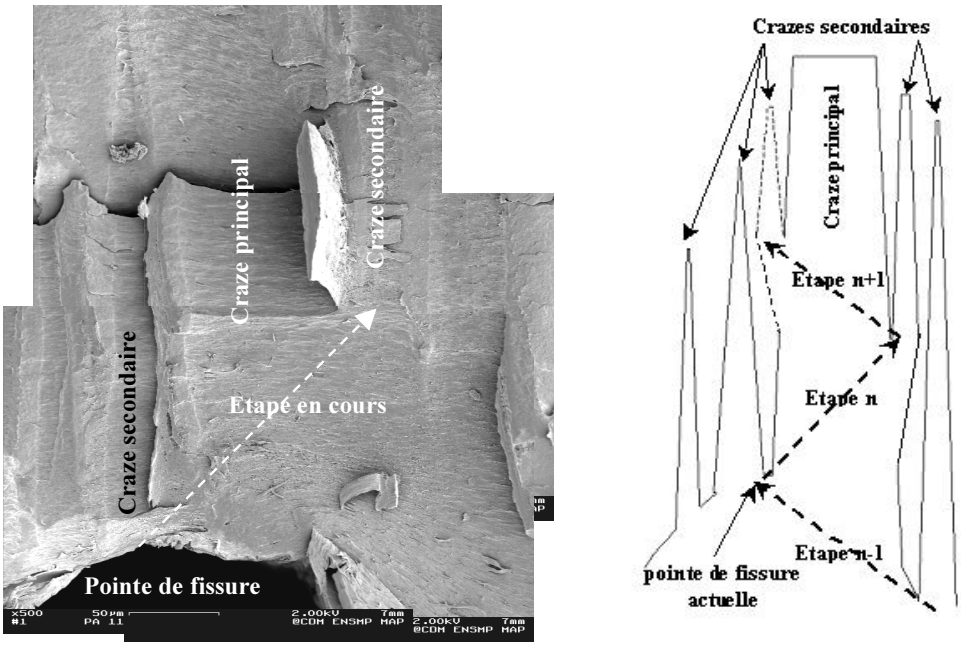


Figure III.17 : Mécanisme de propagation de la fissure parmi les crazes. La fissure relie alternativement les crazes secondaires situés de part et d'autres du craze principal. L'étape en cours est l'étape n.

Dans ce mécanisme, la fissure peut parfois décider de se propager dans un craze secondaire comme c'est le cas sur la figure III.18. Cet échantillon a été découpé à froid au microtome. Cette technique ne permet pas de révéler autant de détail qu'en cryofractographie mais nous pouvons tout de même observer que la fissure a bifurqué de sa direction initiale. Cela peut être le cas lorsque le craze secondaire oppose moins de résistance à la propagation de la fissure que le craze principal. Dans ce cas, le craze secondaire peut se transformer en craze principal et le mécanisme de fissuration peut continuer à l'identique. Néanmoins, la direction de fissuration reste toujours très proche de l'axe de préfissuration selon lequel la contrainte d'ouverture est maximale.

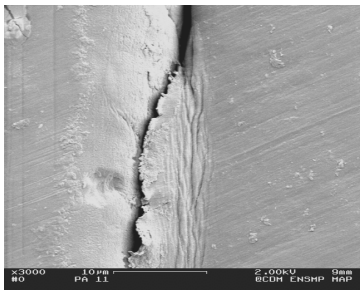


Figure III.18 : Dans cet échantillon, la fissure a bifurqué dans un craze secondaire. Ce dernier a été transformé en craze principal.

Mise en évidence du multi-crazing :

Pour mettre en évidence l'existence des crazes secondaires et du multi-crazing, nous allons fissurer une éprouvette dans un sens perpendiculaire à la direction de propagation de la fissure, c'est à dire selon un plan yz tel que l'échantillon est schématisé sur la figure III.15. Nous utilisons de nouveau la technique de la cryofractographie, en prenant bien soin de guider la fissure selon un plan coupant les plans de propagation par multi-crazing, en avant du front de fissure.

Le mécanisme de multi-crazing est observé sur la figure III.19. L'épaisseur de chaque couche de matière saine entre les crazes secondaires est d'environ 5 µm, ce qui correspond à peu près à la taille caractéristique de la microstructure sphérolitique.

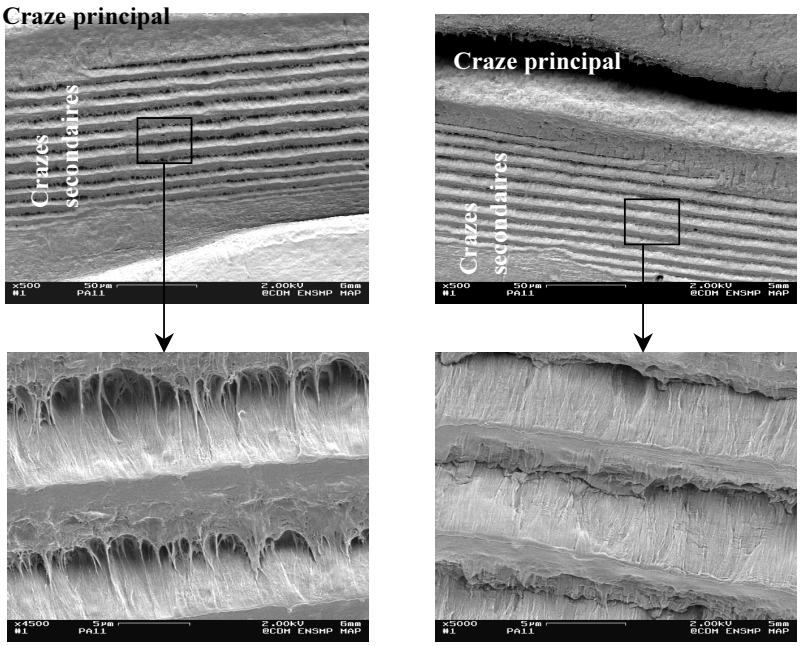


Figure III.19 : Mise en évidence du mécanisme de multi-crazing en fluage à 90°C dans le PA 11 vieilli. Le craze principal est entouré de nombreux crazes secondaires

Morphologie de la matière à l'intérieur d'un craze :

Lorsque la fissure est maintenue ouverte, la morphologie des crazes est difficilement observable étant donné que les fibrilles sont fortement étirées. Pour observer la matière à l'intérieur d'un craze, nous allons de nouveau utiliser des éprouvettes fracturées dans l'azote liquide selon un plan xy mais, cette fois-ci, nous n'exercerons pas de forces pour maintenir la fissure ouverte lors de l'observation. De cette manière, les fibrilles ne sont pas trop étirées ce qui nous permet de mieux observer la morphologie du craze.

Sur la figure III.20, nous observons une zone de multi-crazing. A l'intérieur des crazes, nous voyons que la matière est fortement fibrillée et que la porosité est très importante. Nous pouvons décrire la morphologie du craze de la manière suivante :

- Globalement, la morphologie du craze qui ressort est un état complètement désordonné dans lequel les chaînes macromoléculaires tentent de se désenchevêtrer.

- Toutefois, localement dans le craze, on peut retrouver des restes de la microstructure sphérolitique qui n'est pas disloquée par la croissance du craze. Il semblerait donc que, dans certaines configurations, le sphérolite ne soit pas totalement détruit par le passage de la fissure. Par conséquent, le mécanisme de destruction des lamelles cristallines pourrait ne pas suivre l'intégralité du mécanisme proposé par Peterlin (voir chapitre 1, figure I.5).

- Par ailleurs, la microstructure sphérolitique de la zone saine ne semble pas du tout affectée par la proximité du craze, c'est pourquoi l'interface craze/matière saine est très visible. La zone saine sert de réservoir à chaînes macromoléculaires pour le craze. Les chaînes affectées par la micro-fibrillation le sont uniquement très proche de l'interface craze/matière saine. Les mêmes observations avaient été faites sur le PE par Hamouda [Hamouda – 2000]

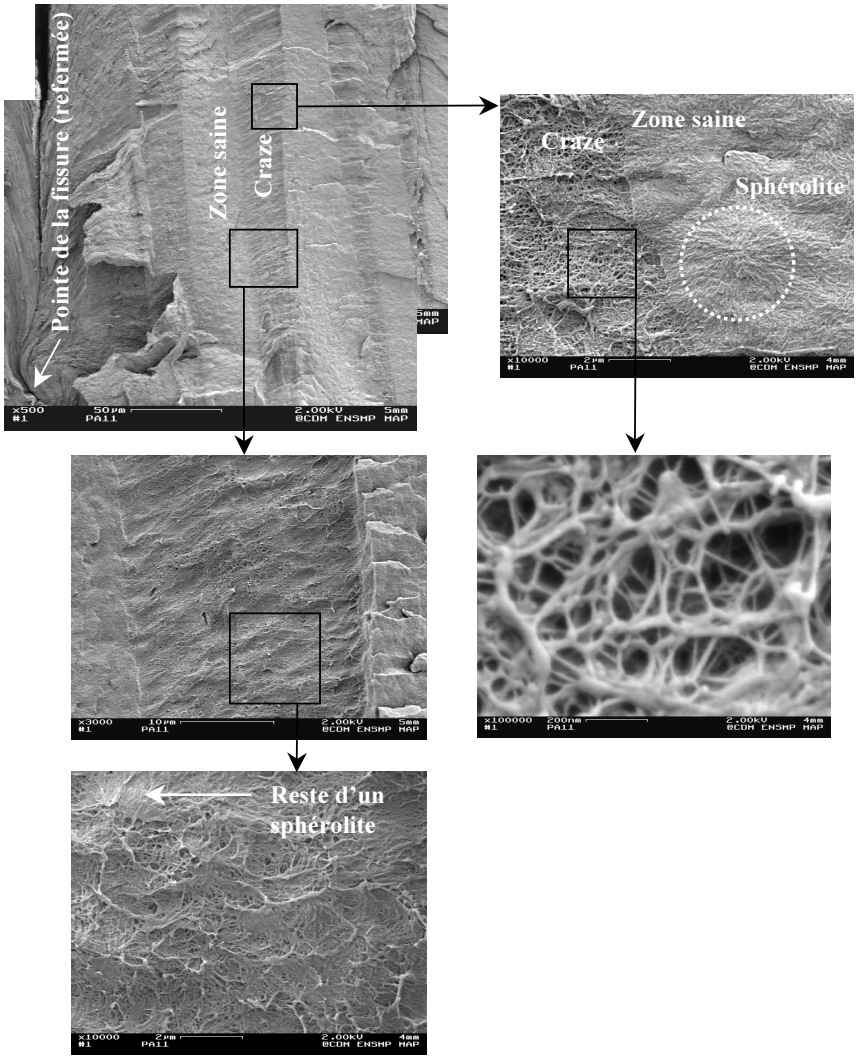


Figure III.20 : Morphologie de la matière contenue dans un craze. Le craze est principalement composé de fibrilles désenchevêtrées, même si quelques amas de lamelles cristallisées restent visibles. La zone saine ne semble pas du tout affectée par la présence du craze, c'est pourquoi l'interface craze/matière saine est très prononcée.

Naissance du craze :

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.2.4.c, il est possible de définir une contrainte au-dessus de laquelle le craze peut se créer, elle est appelée contrainte de crazing. En fonction des matériaux, cette contrainte de crazing est plus ou moins proche de la contrainte seuil en traction :

- Si elles sont très proches, la ductilité du matériau est trop importante lors de la sollicitation et la rupture observée est ductile, c'est le cas du PA 11 neuf.

- Lorsque la contrainte de crazing est suffisamment lointaine de la contrainte seuil, l'éprouvette peut être chargée de telle manière que le matériau ne rentre pas dans un mode de déformation ductile. De ce fait, Il s'endommage progressivement et on assiste à la formation de crazes. C'est le cas du PA 11 vieilli. Ce comportement peut s'apparenter à celui du coton :

  - En tirant trop vite et trop fort, il est très difficile de rompre du coton : les chaînes n'ont pas le temps de se désenchevêtrer et elles doivent rompre toutes en même temps de manière ductile avec beaucoup d'énergie.

  - En tirant plus doucement et moins vite, il est beaucoup plus facile de couper du coton : les chaînes ont le temps de s'arranger pour se désenchevêtrer ou pour rompre de manière progressive. Ce mécanisme est beaucoup plus long mais il a besoin d'une énergie instantanée plus faible.

Pour observer le mécanisme de propagation d'un craze, nous nous sommes placés bien en avant du front de la fissure, à l'endroit où le craze principal naît. A cet endroit, on observe sur la figure III.21 que la fibrillation a lieu dans des zones privilégiées. Les sphérolites sont évités et le chemin de crazing semble correspondre à la phase amorphe inter-sphérolitique.

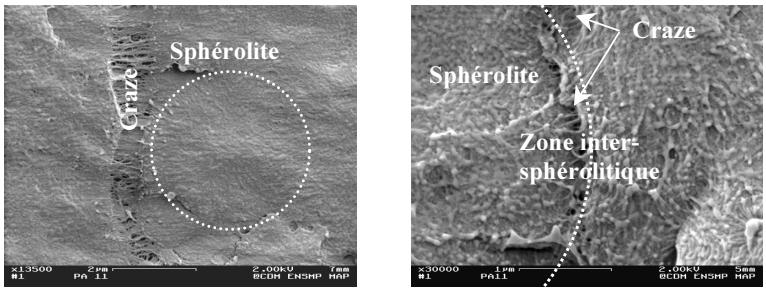


Figure III.21 : Détails de la propagation d'un craze. La fibrillation semble s'amorcer dans la phase amorphe inter-sphérolitique.

Par la suite, lors de l'élargissement du craze, la fibrillation va toucher l'ensemble de la microstructure. La figure III.22 est une cryofractographie sur laquelle la zone de crazing s'est détachée pour laisser du vide. La figure III.23 est une zone de crazing attaquée à l'aide du solvant qui nous a servi à révéler microstructure, la NMP (voir chapitre 2). Sur ces deux figures et sur la figure III.20, nous voyons que les sphérolites sont disloqués par le passage du

craze. La fibrillation ne suit plus de chemin particulier et les bords du craze deviennent globalement droits et parallèles.

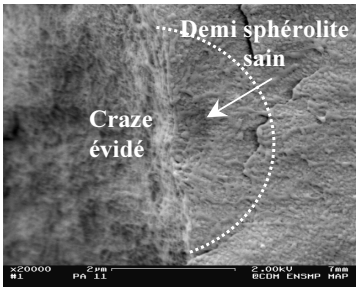


Figure III.22 : Craze évidé par cryofractographie. Le front du craze n'est pas modifié par la présence du sphérolite.

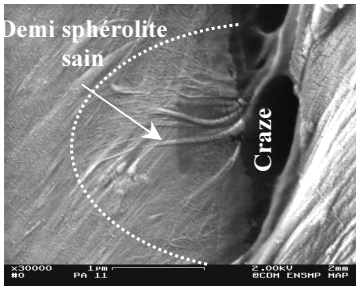


Figure III.23 : Dislocation des fibrilles d'un sphérolite suite à l'élargissement du craze.

III.3.4. Origines de la fissuration fragile lente observée dans le PA 11 vieilli

Contrairement à l'état non vieilli, le PA 11 vieilli est sensible à la fissuration en fluage. La fissuration fragile lente du PA 11 vieilli consiste principalement en la naissance et en la propagation de crazes. Ces phénomènes sont la conséquence du vieillissement subi par le matériau :

- Privé de son plastifiant, le PA 11 vieilli ne peut plus s'émousser suffisamment pour relaxer les contraintes. L'apparition des premières porosités se localise à des endroits de concentrations de contraintes, qui dans notre cas semblent correspondrent aux interfaces inter-sphérolites.

- Affectées par le vieillissement qui a coupé une partie des chaînes de la phase amorphe inter-lamellaire, les lamelles des sphérolites sont fragilisées. Elles vont glisser peu à peu les unes sur les autres pour accommoder la déformation et compenser le manque de mobilité due à la perte du plastifiant. La fibrillation gagne alors l'ensemble de la microstructure qui sert de réservoir à chaînes macromoléculaires.

III.3.5. Evaluation de la contrainte de crazing

Pour compléter la caractérisation des crazes dans le PA 11 vieilli, nous allons proposer une évaluation de la contrainte de crazing. Dans la partie I.2.4.c., nous avons rappelé l'expression de la contrainte de crazing calculée à l'aide du modèle du Dugdale. En considérant que la taille de la zone endommagée par le mécanisme de crazing ($\sigma > \sigma_c$) correspond à la zone plastifiée ($\sigma > \sigma_y$), nous pouvons définir la contrainte de crazing σ_c telle que :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{\pi}{8.r_D}}.K_{Ic} \qquad \text{Eq. III.1}$$

où K_{Ic} est le facteur d'intensité des contraintes critique et r_D est la taille de la zone endommagée par crazing.

La taille de zone endommagée par crazing correspond à la longueur du craze principal (voir figures III.8 à III.10). Le facteur d'intensité des contraintes critique K_{Ic} se mesure ou se calcule à partir des paramètres de chargement et de la géométrie des éprouvettes (voir chapitre 4). D'après l'équation III.1, la constante λ est telle que :

$$r_D = \lambda . K_{Ic}{}^2 \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\pi}{8.\sigma_c{}^2} \text{ , ce qui nous donne : } \quad \sigma_c = \sqrt{\frac{\pi}{8\lambda}} \text{ .}$$

A partir des essais interrompus que nous avons effectué, nous pouvons tracer l'évolution de la longueur de crazing en fonction de K_{Ic}^2 (figure III.24) :

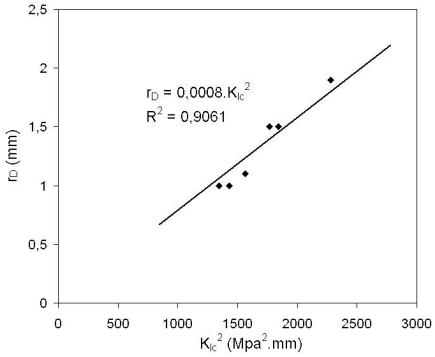


Figure III.24 : Longueur de crazing en fonction du facteur d'intensité des contraintes pour les essais de fluage interrompus sur PA 11 vieilli. La corrélation avec le modèle de Dugdale n'est pas très bonne (R^2 = 0,9061).

Avec le modèle de Dugdale, λ est égale à 0,0008 Mpa^{-2}, ce qui donne une valeur de la contrainte de crazing σ_{cD} égale à :

$$\sigma_{cD} = 22{,}3 MPa$$

Sur la figure III.24, nous voyons que la corrélation est imparfaite. Pour l'améliorer, il faudrait ajouter un terme correctif à l'expression reliant r_D à K_{Ic}^2, de manière à ce que :

$$r_D = \lambda . K_{Ic}{}^2 - r_0$$

Cette correction peut être attribuée à l'existence d'un seuil en dessous duquel le mécanisme de crazing ne peut avoir lieu. Ce seuil peut être défini par un facteur d'intensité des contraintes seuil K_0 tel que :

$$K_0 = \sqrt{\frac{r_0}{\lambda}}$$

Grâce à cette correction, la corrélation est meilleure (figure II.25) :

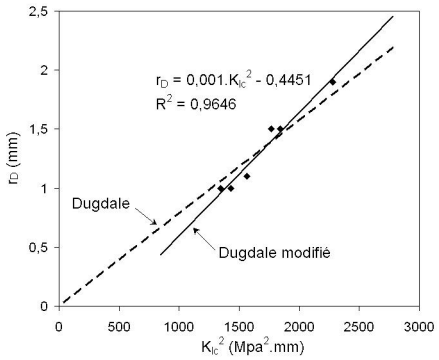


Figure III.25 : Longueur de crazing en fonction du facteur d'intensité des contraintes pour les essais de fluage interrompus sur PA 11 vieilli. La corrélation avec le modèle de Dugdale modifié est meilleure (R^2 = 0,9646).

Avec le modèle corrigé, λ_{cor} est égal à 0,001. Par conséquent, la contrainte de crazing corrigée σ_{cc} est égale à :

$$\sigma_{cc} = 19,82 MPa$$

La formation de crazes dans le PA 11 vieilli s'effectuerait donc sous une contrainte de crazing égale à ~ 20 MPa.

III.4. Etude de l'endommagement dans le matériau vieilli en service

Le PA 11 vieilli en service a atteint un degré de vieillissement pour lequel ses propriétés mécaniques sont limitantes pour une utilisation industrielle.

III.4.1. Localisation de l'endommagement

L'investigation d'un éventuel endommagement dans le matériau vieilli en service a permis de localiser une zone endommagée composée :

- d'un liseré de matière endommagé parallèle à la surface, à environ 150 µm de profondeur, formé par une multitude de micro-fissures.
- de fissures plus importantes reliant le liseré de micro-fissures précédent à la surface en contact avec la structure.

La figure III.26 est représentative de ce cas de fissuration : l'étendue de la zone endommagée est importante et nous distinguons bien à la fois le liseré endommagé par des micro-fissures à ~ 150 µm de profondeur, et des fissures plus importantes qui relient le liseré de matière endommagée à la surface. Ces zones sont proches de la surface et peuvent s'étendre sur des distances de l'ordre du millimètre.

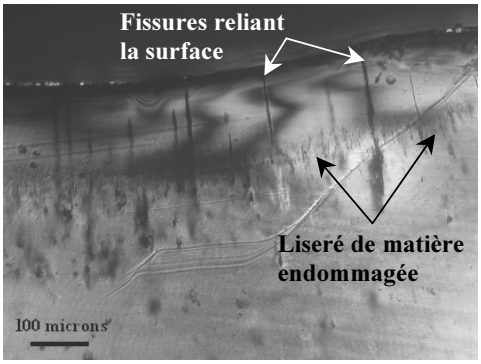


Figure III.26 : Endommagement observé le long des surfaces en contact avec la structure.

III.4.2. Comparaison des mécanismes de fissuration du PA 11 vieilli en service avec ceux du PA 11 vieilli en laboratoire

En réalisant de la cryofractographie dans les zones d'endommagement du PA 11 vieilli en service, on obtient une coupe dans l'épaisseur du matériau. Sur la coupe de la figure III.27, effectuée le long d'une des fissures qui débouchent à la surface, on distingue le liseré de matière endommagé situé entre 100 µm et 200 µm de profondeur ainsi que la fissure qui relie la surface.

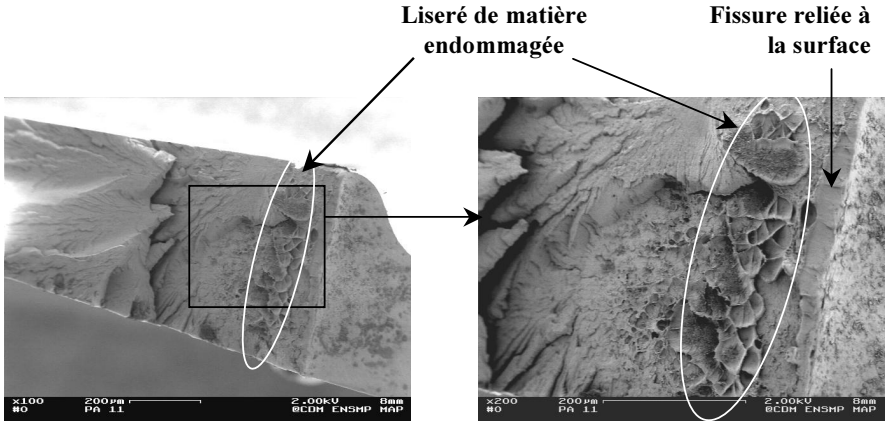


Figure III.28 : Observation après cryofractographie de l'endommagement du PA 11 vieilli en service. On observe le liseré de matière endommagé ainsi qu'une fissure débouchant à la surface.

Dans les éprouvettes DENT de PA 11 vieilli en laboratoire, le mécanisme d'endommagement a été décrit comme la formation d'un multi-crazing conduisant à la fissuration fragile lente. En ce qui concerne le PA 11 vieilli en service, la figure III.28 est une observation de la zone d'endommagement sur laquelle une partie du liseré endommagé ainsi qu'une fissure débouchant à la surface sont visibles. Sur les agrandissements effectués sur la surface de propagation de la fissure, nous constatons que le faciès de propagation semble identique à celui observé sur les éprouvettes de fluage de PA 11 vieilli en laboratoire : le faciès est composé de chaînes macromoléculaires étirées dans le sens de la propagation et

régulièrement striées. L'orientation des chaînes macromoléculaires sur les faciès indique que la fissure se propage de la surface vers la zone endommagée située à ~ 150 µm de profondeur.

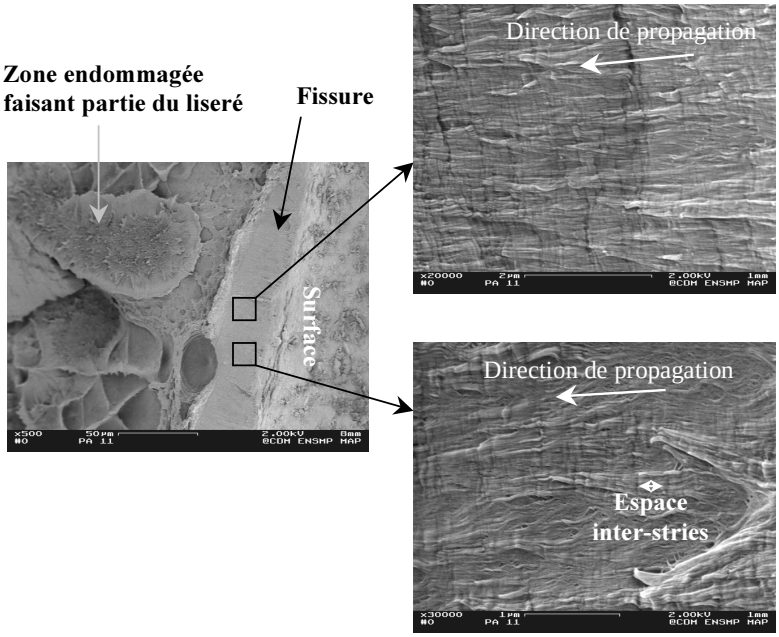


Figure III.28 : ***Observations après cryofractographie de la zone d'endommagement du PA 11 vieilli en service. Détails de la zone endommagée et de la direction de propagation de la fissure. L'espace inter-stries est estimé à 0,2 µm, à comparer à celui du PA 11 vieilli en laboratoire observé sur la figure III.13.***

Toutefois, l'espace inter-stries mesuré sur la figure III.28 a des dimensions plus faibles que celui mesuré sur les éprouvettes DENT de PA 11 vieilli en laboratoire (cf. figure III.13). En début de propagation sur éprouvette DENT, l'espace inter-stries mesurait environ 0,5 µm alors qu'il ne mesure que 0,2 µm environ dans le PA 11 vieilli en service. Cet écart peut probablement s'expliquer par la différence de chargement subit par le matériau vieilli en service et par le matériau vieilli en laboratoire. Le matériau vieilli en service est vraisemblablement beaucoup moins chargé que nos éprouvettes de laboratoire, ce qui peut expliquer l'apparition d'un espace inter-stries plus faible provoqué par un émoussement plus faible.

En conclusion, nous pouvons affirmer que :

- Les conditions de vieillissement en laboratoire permettent de reproduire sur des éprouvettes DENT sollicitées en fluage le mécanisme de fissuration fragile lente observé dans le PA 11 vieilli en service.

- Le PA 11 vieilli en service est probablement soumis à un chargement plus faible que les éprouvettes DENT. Par conséquent, l'émoussement dans le matériau vieilli en service est plus faible, ce qui favorise l'apparition d'un faciès de propagation des fissures avec un espace inter-strie plus faible.

Chapitre IV : Critères analytiques de prévision des durées de vie - Approche Globale

Sommaire du chapitre :

IV.1. Corrélation avec la contrainte nette **90**
IV.2. Corrélation avec le facteur d'intensité des contraintes **92**
IV.3. Corrélation avec le paramètre de chargement C^*_h **95**
IV.3.1. Présentation du paramètre de chargement C^*_h **95**
IV.3.2. Détermination des coefficients de la loi de comportement **97**
a. Régime de fluage primaire asymptotique **97**
b. Coefficients du matériaux vieilli 60 jours (méthode détaillée) **98**
Première partie : méthode analytique **98**
Deuxième partie : Optimisation numérique **100**
c. Coefficients du matériau neuf **101**
d. Coefficients des autres matériaux et cohérence de l'ensemble des coefficients **102**
IV.3.3. Calcul des paramètres de chargement C^*_h **104**
IV.3.4. Comparaison des champs de contraintes analytiques et numériques **108**
a. Plasticité étendue et régime stationnaire viscoplastique **108**
Champ de contraintes élastoplastique décrit par J **108**
Champ de contraintes viscoplastique décrit par C^*_h **109**
b. Superposition des deux champs et comparaison au calcul numérique **110**

Les mécanismes de fissuration décrits dans le chapitre précédent laissent ressortir un net effet du vieillissement sur le comportement à la fissuration du PA 11. Pour décrire quantitativement les conséquences de ce vieillissement, nous allons nous appuyer sur des calculs de la mécanique de la rupture. La connaissance d'un paramètre pertinent de la mécanique de la rupture, corrélé par exemple à un temps à rupture, permet l'établissement d'une courbe maîtresse de prévision des durées de vie du PA 11. D'autre part, il permet d'estimer les champs de contraintes et de déformations en pointe de fissure.

Nous exploitons les résultats des éprouvettes fissurées sollicitées en fluage (charge constante) à 90°C (température constante) pour lesquelles nous utilisons certaines méthodes de calculs simplifiées de paramètre de chargement. Ces méthodes sont généralement liées à l'étude de l'amorçage et de la propagation d'une fissure en fluage afin de corréler soit un temps à l'amorçage t_i , soit un temps à rupture t_r, soit une vitesse de propagation de fissure da/dt, au paramètre de chargement adapté au matériau ainsi qu'aux conditions de sollicitations. Dans notre cas, étant donné que la propagation des fissures est lente et a lieu pendant toute la durée de l'essai (cf. chapitre 3), il est intéressant de corréler le paramètre mécanique choisi avec le temps à rupture t_r correspondant à la durée totale de l'essai de fluage.

Nous avons vu dans le chapitre 3 que le PA 11 neuf n'est pas sujet à fissurer selon le mode fragile lent. Les propriétés mécaniques dues à sa morphologie lui permettent de résister à la formation des crazes. Ce n'est qu'au cours de son vieillissement que la fissuration fragile lente peut s'établir. Un vieillissement de 30 jours dans les conditions déterminées au chapitre 2 permet déjà d'amorcer le mécanisme de fissuration fragile lente. Néanmoins, les éprouvettes doivent subir 60 jours de vieillissement afin qu'elles aient des propriétés semblables à celles du PA 11 vieilli en service. Pour que l'effet du vieillissement sur la corrélation avec le temps à rupture soit pris en compte, nous allons utiliser les résultats du PA 11 neuf, du PA 11 vieilli 30 jours et du PA 11 vieilli 60 jours.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à trois paramètres de chargement : la contrainte nette (σ_{nette}), le facteur d'intensité des contraintes K défini par Tada, Paris et Irwin [Tada, Paris et Irwin - 2000], et enfin le paramètre de chargement C^*_h définie par H. Riedel [Riedel – 1981]. Nous estimerons ensuite le degré de validité du paramètre de chargement retenu par rapport à une approche du type calculs de structure par éléments finis.

IV.1. Corrélation avec la contrainte nette

Pour une éprouvette fissurée, la notion de contrainte nette permet de connaître l'évolution de l'état de chargement de l'éprouvette, en prenant en compte le fait que sa section non fissurée diminue à cause de la propagation de la fissure. L'expression de la contrainte nette σ_{nette} est la suivante :

$$\sigma_{nette}(MPa) = \frac{F}{2.c.e}$$

où F est la force appliquée en Newton, c est la demi-longueur du ligament non fissuré en mm et e est l'épaisseur des éprouvettes en mm (e = 6,5 mm). Pour un même chargement F, la contrainte nette qui s'exerce sur la section non fissurée est croissante lorsque c diminue, c'est à dire lorsque la fissure se propage. Dans le tableau IV.1, nous avons reporté les caractéristiques des essais de fluage sur PA 11 neuf, vieilli 30 jours et vieilli 60 jours.

	Référence	Chargement (N)	c=b-a (mm)	Contrainte Nette (MPa)	Temps à rupture (s)
Neuf	1NF	1569	8.95	**13.49**	**60**
	2NF	1486	8.95	**12.77**	**431 400**
	3NF	1454	8.95	**12.50**	**> 10 000 000**
Vieilli 30 jours	1VF1	961	5.0	**14.79**	**900**
	2VF1	982	5.3	**14.25**	**3 200**
	3VF1	945	5.3	**13.75**	**100 000**
	4VF1	943	5.4	**13.44**	**1 300 000**
Vieilli 60 jours	Fl2vf1579a	1060	5.15	**15.83**	**630**
	Fl2vf157a	1023	4.99	**15.77**	**1 880**
	Fl2vf1559a	1008	4.98	**15.57**	**6 000**
	Fl2vf1562a	984	4.84	**15.64**	**11 800**
	Fl2vf1512a	1005	5.1	**15.16**	**15 600**
	Fl2vf155a	987	4.87	**15.59**	**58 000**
	Fl2vf1523a	980	4.87	**15.17**	**152 300**
	Fl2vf15a	960	4.87	**14.89**	**573 000**
	Fl2vf1488a	980	5.05	**14.93**	**780 000**
	Fl2vf1499a	1002	5.13	**15.02**	**810 000**
	Fl2vf1470a	981	5.11	**14.74**	**1 450 000**

Tableau IV.1 : Valeurs des contraintes nettes des essais de fluage à 90°C sur éprouvette DENT de PA 11 neuf, vieilli 30 jours et vieilli 60 jours, ainsi que leur temps à rupture.

Sur la figure IV.1, nous avons tracé, pour chaque PA 11 testé, l'évolution de la contrainte nette en fonction du temps à rupture. Nous pouvons faire plusieurs observations :

- Tout d'abord, les valeurs des contraintes nettes des matériaux vieillis au regard de leur temps à rupture sont très dispersées, en particulier pour le PA 11 vieilli 60 jours. Cette dispersion signifie que la corrélation entre le paramètre de chargement σ_{nette} avec le temps à rupture des essais de fluage n'est probablement pas pertinente.

- Ensuite, les coefficients des lois puissance qui sont identifiées sur la corrélation des matériaux vieillis 30 jours et 60 jours sont éloignés : -77 pour le moins vieilli et –99 pour le plus vieilli. Etant donné que le mécanisme de fissuration est identique dans ces deux matériaux, les coefficients des lois puissance devraient être similaires. Cette observation peut de nouveau résulter du fait que la contrainte nette n'est probablement pas le paramètre pertinent à corréler avec les temps à rupture du PA 11 sollicité en fluage.

- Finalement, la valeur algébrique des contraintes nettes calculées augmente avec la durée du vieillissement subie par le matériau. En suivant cette loi, plus un matériau est vieilli, plus il résisterait à la fissuration fragile lente. Cet artéfact est la conséquence d'un raidissement du matériau : la contrainte seuil des matériaux vieillis augmente avec leur durée du vieillissement. Ils doivent par conséquent être davantage chargés que le matériau neuf.

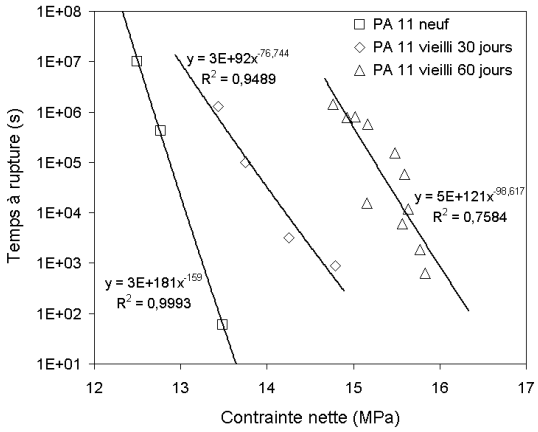


Figure IV.1 : Corrélations entre la contrainte nette et le temps à rupture pour les essais de fluage à 90°C sur éprouvettes DENT de PA 11 neuf, vieilli 30 jours et vieilli 60 jours.

Ces observations nous amènent à faire plusieurs remarques :

- D'une part, le caractère nocif des fissures n'est pas pris en compte dans l'évaluation de la contrainte nette, alors que la présence des fissures entraîne l'apparition de champs de contraintes et de déformations bien particuliers en pointe de fissure (concentration des contraintes, distribution de contraintes dans le ligament), dont l'intensité est en partie responsable de la propagation de la fissure.

- D'autre part, nous constatons expérimentalement que pour une même contrainte appliquée, plus le matériau est vieilli et plus sa déformation est faible (cf. les courbes de fluage du chapitre 5). La contrainte nette ne reflète qu'un état de contrainte global en excluant par exemple la relaxation des contraintes en pointe de fissure ou encore la plus grande rigidité des PA 11 vieillis, c'est à dire tout ce qui fait partie du comportement mécanique du matériau.

Pour améliorer la corrélation, nous allons utiliser un paramètre de chargement qui prend en compte la nocivité des fissures. Le facteur d'intensité des contraintes K contrôle les singularités de contraintes et des déformations au voisinage d'une fissure. Il permet de prendre en compte la nocivité des fissures implantées dans les éprouvettes et dans les structures en mécanique linéaire de la rupture (loi de comportement élastique linéaire).

IV.2. Corrélation avec le facteur d'intensité des contraintes

Autour d'une fissure contenue dans un corps élastique à deux dimensions, les contraintes σ_{ij} en un point P dans un repère polaire (r,φ) peuvent s'exprimer de la manière suivante :

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}}.f_{ij}(\varphi) \quad \text{avec i,j = x,y,z}$$

où r est la distance par rapport à la pointe de la fissure, f_{ij} est une fonction angulaire et K est le facteur d'intensité des contraintes, fonction du chargement et de la géométrie.

Si le chargement est appliqué normalement au plan de la fissure (mode I), la contrainte d'ouverture σ_{yy} qui s'applique dans le plan de la fissure (φ = 0) est donné par :

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}}$$

Par conséquent, la contrainte d'ouverture dans le plan de la fissure d'un matériau élastique idéal décroît en suivant l'évolution de $1/r^{0,5}$. Dans ce type de matériau, le champ des contraintes est entièrement défini par la seule connaissance du facteur d'intensité des contraintes K_I. Dans la pratique, ce champ de contrainte n'est pas accessible expérimentalement, et des expressions basées sur des méthodes inverses ont été développées pour calculer le facteur d'intensité des contraintes en fonction de la contrainte appliquée σ et de la longueur de la fissure a. Dans le cas général :

$$K_I = A.\sigma.\sqrt{a}$$

où A est un facteur correctif dépendant de la géométrie du corps considéré.

Dans notre cas, les éprouvettes utilisées sont du type DENT (cf schéma figure III.2). L'expression du facteur d'intensité des contraintes de ces éprouvettes est définie par Tada, Paris et Irwin [Tada, Paris et Irwin - 2000] :

$$K_I(MPa\sqrt{m}) = \sigma.\sqrt{\pi.a}F\left(a/b\right)$$

où σ est la contrainte nominale en MPa, a est la longueur de la fissure en m, b est la demi-largeur de l'éprouvette en m et F(a/b) est une fonction tabulée telle que F(0,1) = 1,12 et F(0,5) = 1,18 [Bowie – 1964] et [Yamamoto – 1972].

Le tableau IV.2 regroupe les résultats des calculs du facteur d'intensité des contraintes pour chaque essai de fluage. Sur la figure IV.2, nous avons tracé, pour chaque PA 11, l'évolution du facteur d'intensité des contraintes en fonction du temps à rupture. Nous pouvons faire plusieurs observations :

- Comparé aux corrélations que nous trouvions avec la contrainte nette, les corrélations entre les valeurs du facteur d'intensité des contraintes K_I et le temps à rupture sont légèrement meilleures, mais elles restent encore trop approximatives, surtout en ce qui concerne le PA 11 vieilli 60 jours.

- Les valeurs de K_I augmentent avec la durée du vieillissement. Ce phénomène était déjà observé dans le cas de la contrainte nette. Ces deux paramètres présentent l'inconvénient de ne pas prendre en compte le comportement respectif de chaque matériau et suivent l'évolution du chargement sans se soucier du comportement viscoplastique du matériau.

- Enfin, les coefficients des lois puissance identifiées pour les deux matériaux vieillis se sont rapprochées, avec un exposant de –114 pour le PA 11 vieilli 30 jours et –112 pour le PA 11 vieilli 60 jours. Le mécanisme de fissuration étant le même pour les deux matériaux vieillis, ceci indique que la corrélation avec le facteur d'intensité des contraintes est meilleur qu'avec la contrainte nette, du moment que l'on ne compare pas les niveaux de vieillissement entre eux.

	Référence	Chargement (N)	a (mm)	Contrainte nominale (MPa)	K_I ($MPa.m^{0,5}$)	Temps à rupture (s)
Neuf	1NF	1569	1	12.13	**0.7615**	**60**
	2NF	1486	1	11.49	**0.7212**	**431 400**
	3NF	1454	1	11.24	**0.7057**	**>10 000 000**
Vieilli 30 jours	1VF1	961	4.95	7.43	**1.0380**	**900**
	2VF1	982	4.65	7.59	**1.0275**	**3200**
	3VF1	947	4.65	7.32	**0.9915**	**100 000**
	4VF1	943	4.55	7.29	**0.9765**	**1 300 000**
Vieilli 60 jours	Fl2vf1579a	1060	4.8	8.19	**1.1271**	**630**
	Fl2vf157a	1023	4.96	7.91	**1.1057**	**1 880**
	Fl2vf1559a	1008	4.97	7.79	**1.0906**	**6 000**
	Fl2vf1562a	984	5.11	7.61	**1.0795**	**11 800**
	Fl2vf1512a	1005	4.85	7.77	**1.0741**	**15 600**
	Fl2vf155a	987	5.08	7.63	**1.0796**	**58 000**
	Fl2vf1523a	980	5.08	7.58	**1.0614**	**152 300**
	Fl2vf15a	960	5.08	7.42	**1.0408**	**573 000**
	Fl2vf1488a	980	4.9	7.58	**1.0528**	**780 000**
	Fl2vf1499a	1002	4.82	7.75	**1.0676**	**810 000**
	Fl2vf1470a	981	4.84	7.58	**1.0463**	**1 450 000**

Tableau IV.2 : Valeurs des facteurs d'intensité des contraintes des essais de fluage à 90°C sur éprouvettes DENT de PA 11 neuf, vieilli 30 jours et vieilli 60 jours, ainsi que leur temps à rupture.

La prise en compte de la géométrie de la fissure par l'intermédiaire de sa longueur a et du degré de nocivité qu'elle engendre sur les éprouvettes DENT permet d'améliorer la corrélation. Cette amélioration est visible à la fois sur les coefficients de régression, mais aussi sur la proximité des pentes de corrélation en loi puissance des deux matériaux vieillis. Néanmoins, les coefficients de régression restent un peu faibles et surtout cette corrélation indique que plus le PA 11 est vieilli et plus il résisterait à la fissuration fragile lente. Pour rendre compte de la fragilisation du matériau au cours du vieillissement, il s'avère nécessaire de choisir un paramètre qui dépende aussi du comportement viscoplastique du matériau.

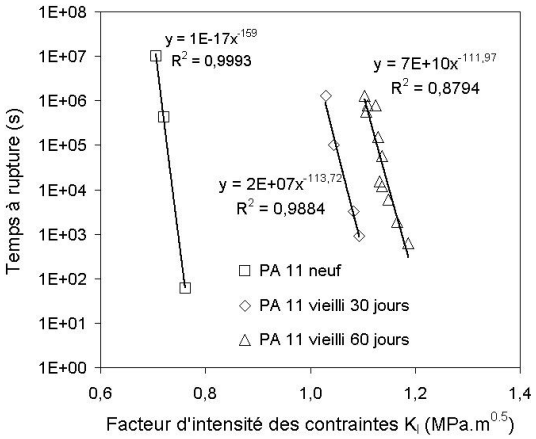


Figure IV.2 : Corrélations entre le facteur d'intensité des contraintes et le temps à rupture pour les essais de fluage à 90°C sur éprouvettes DENT de PA 11 neuf, vieilli 30 jours et vieilli 60 jours.

IV.3. Corrélation avec le paramètre de chargement C^*_h

Lorsqu'une structure fissurée est sollicitée à haute température avec un effet du temps, une zone viscoplastique se développe autour de la pointe de la fissure et croît dans la zone élastoplastique initiale. En fonction du développement de la déformation de fluage, les champs de contraintes et de déformations vont ensuite évoluer dans le temps et dans l'espace. Dans certains cas on observe, à chargement constant et au bout d'un temps suffisamment long, qu'un état de fluage asymptotique secondaire prévaut dans toute la structure : la vitesse de déformation devient constante. Dans d'autres, comme c'est le cas par exemple pour de nombreux polymères [Hamouda – 2000], le fluage primaire joue un rôle prépondérant pour le comportement à haute température du matériau, la vitesse de déformation est dans ce cas toujours décroissante.

Ces comportements différents peuvent trouver une origine dans la nature des liaisons constitutives du matériau. Dans les matériaux métalliques, le régime de fluage secondaire correspond à un état à partir duquel le nombre de dislocations apportées par la déformation, responsables de l'écrouissage du matériau, entre en équilibre avec les phénomènes diffusionels de restauration : la vitesse de déformation devient constante. Cet équilibre est favorisé par la présence des liaisons métalliques relativement faibles vis à vis des liaisons covalentes présentes dans les polymères. Dans le cas des polymères, les phénomènes diffusionels sont beaucoup moins marqués, et l'écrouissage du matériau est donc toujours croissant. C'est pourquoi la vitesse de déformation est toujours décroissante.

IV.3.1. Présentation du paramètre de chargement C^*_h

Au même titre que J et C^* qui caractérisent les singularités de contraintes et de déformations en pointe de fissure respectivement en plasticité étendue HRR [Hutchinson – 1968], [Rice et Rosengren – 1968] et en viscoplasticité lors du fluage stationnaire [Rice et Riedel – 1980], Riedel [Riedel - 1981] a montré que l'introduction du fluage primaire permet de définir un paramètre C^*_h, analogue aux précédents (J et C^*), et qui correspond aussi à une intégrale indépendante du contour quand le matériau est dans un état asymptotique de fluage primaire. Cet état est atteint lorsque la relaxation des contraintes est stabilisée.

L'utilisation des paramètres J, C^*_h et C^* repose sur l'emploi de loi de comportement du type loi puissance. Pendant le régime asymptotique de fluage primaire, la loi de comportement multiaxiale d'un matériau obéissant au critère de Von-Mises est la suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{3}{2} B' \sigma_{eq}^{n'-1} \varepsilon_{eq}^{-p} s_{ij}$$

où B', n' et p sont des paramètres matériau et s_{ij}, σ_{eq} et ε_{eq} représentent respectivement le tenseur déviateur des contraintes, la contrainte équivalente au sens de Von-Mises, et la déformation équivalente viscoplastique au sens de Von-Mises.

En uniaxial, l'intégration du temps nous donne :

$$\varepsilon = B_1 \sigma^{n_1} t^{p_1}$$

Avec :
$$\begin{cases} B_1 = [B'(1+p)]^{\frac{1}{1+p}} \\ n_1 = \dfrac{n'}{p+1} \\ p_1 = \dfrac{1}{p+1} \end{cases}$$

Pour des chargements proportionnels dépendant du temps, la nature homogène de la loi de comportement, des équations d'équilibre et des équations de compatibilité nous autorise à écrire le tenseur des contraintes sous la forme :

$$\sigma_{ij}(r,\theta,t) = P(t).\overline{\sigma}_{ij}(r,\theta)$$

où P(t) est un paramètre de chargement dépendant du temps et $\overline{\sigma}_{ij}(r,\theta)$ une fonction ne dépendant que de r et de θ. Pour des chargements proportionnels, l'intégration en temps de la loi de comportement conduit à l'expression :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{3}{2}\left\{\frac{B'(1+p)\overline{\sigma}^{n'}}{[P(t)]^n}\int_0^t [P(\tau)]^n.d\tau\right\}^{\frac{1}{1+p}} \frac{s_{ij}}{\sigma_{eq}}$$

L'indépendance de la relation précédente vis à vis des coordonnées spatiale est une condition de l'indépendance du contour de l'intégrale J de Rice [Rice – 1968]. L'indépendance en temps de J et du produit $\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}$ est identique. A chargement constant, on a par exemple $J \propto t^{1/(1+p)}$. L'intégrale J multipliée par n'importe quelle fonction du temps reste indépendante du contour. Par analogie avec l'intégrale C^*, il devient alors judicieux de définir une intégrale indépendante du temps et du choix du contour à chargement constant :

$$C_h^* = J(t)\left[\frac{[P(t)]^{n'}}{\int_0^t [P(\tau)]^{n'} d\tau}\right]^{\frac{1}{1+p}}$$

Maintenant, si P(t) = P = constante, l'intégrale s'intègre facilement et :

$$C_h^* = \frac{J(t)}{t^{\frac{1}{1+p}}} = \frac{J(t)}{t^{p_1}}$$

En reprenant la loi puissance décrivant le régime asymptotique de fluage primaire ($\varepsilon = B_1 \sigma^{n_1} t^{p_1}$), on peut faire l'hypothèse que le matériau se comporte comme s'il était élastique non linéaire avec un coefficient $B(t) = B_1 t^{p1}$ qui dépend du temps. Elle peut alors s'écrire :

$$\varepsilon = B_1 \sigma^{n_1} t^{p_1} = B(t) \sigma^{n_1}$$

Par analogie avec le champ HRR en élastoplasticité, on peut déduire l'expression du champ de contrainte viscoplastique pour un matériau qui flue en fluage primaire étendu :

$$\sigma_{ij}(r,\theta) = \left[\frac{C_h^*}{B_1 I_{n_1} r} \right]^{\frac{1}{n_1+1}} \tilde{\sigma}_{ij}(\theta, n_1)$$

où C^*_h est le paramètre de chargement en fluage primaire stabilisé (en $N/mm.s^{p1}$), B_1 et n_1 sont les coefficients de la loi de fluage primaire stabilisée, I_{n1} est une intégrale connue dépendante de n_1 [Shih – 1983], r est la distance par rapport à la pointe de fissure en mm et $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}(\theta, n_1)$ est une fonction angulaire connue dépendante de θ et de n_1 [Shih – 1983].

Dans notre cas, une propagation de fissure peut être envisagée bien avant l'état de fluage étendu. Juste après la mise en charge, une zone de fluage transitoire appelée « zone de fluage à petite échelle » (small scale creep) prévaut alors en pointe de fissure, avant d'atteindre le régime de fluage étendu (primaire dans notre cas). Dans ces conditions, l'intégrale C^*_h définie précédemment n'est plus indépendante du contour d'intégration. Cependant, Riedel et Rice ont montré, pour l'intégrale C*, qu'elle redevient indépendante du contour si on choisit un contour d'intégration suffisamment proche de la pointe de fissure, là où la déformation de fluage est dominante. Pour justifier l'utilisation de C^*_h en présence de fissures qui se propagent, nous pouvons faire l'analogie avec C^*, et choisir un contour d'intégration suffisamment proche de la fissure, là où la déformation de fluage est dominante.

IV.3.2. Détermination des coefficients de la loi de comportement

Un travail expérimental préliminaire est nécessaire afin d'identifier la loi de comportement de fluage primaire stabilisé. Ce travail passe par le dépouillement d'essais de comportement en fluage sur éprouvettes lisses, de manière à déterminer B_1, n_1 et p_1.

a. Régime de fluage primaire asymptotique

Dans un premier temps, il faut démontrer que les éprouvettes lisses de PA 11 sollicitées en fluage restent dans un régime de fluage primaire asymptotique. Cette vérification nous autorisera à identifier la loi puissance sur les essais de comportement de fluage.

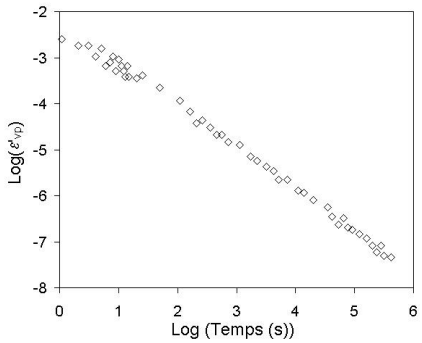


Figure IV.3 : Evolution de la vitesse de déformation vraie de fluage au cours d'un essai de fluage à 90°C sur du PA 11 vieilli 60 jours. La vitesse de déformation viscoplastique ne se stabilise pas sur l'intervalle de durée envisagé.

Sur la figure IV.3, nous avons tracé en coordonnées bi-logarithmiques l'évolution de la vitesse de déformation vraie de fluage en fonction du temps. La déformation vraie de fluage est obtenue en ne prenant que la partie de la déformation se produisant lorsque le chargement est constant. Néanmoins, la contrainte est réactualisée en permanence en fonction de l'évolution de la section de l'éprouvette (cf. chapitre 5). Sur la figure IV.3, nous remarquons que la vitesse de déformation ne se stabilise pas, tout du moins sur l'intervalle de durée correspondant approximativement à la durée des essais de fluage sur éprouvettes DENT. Par conséquent, au cours d'un essai de fluage, le PA 11 est dans un état de fluage primaire asymptotique, et n'entre pas dans un régime de fluage stationnaire.

A partir de ce résultat, nous pouvons déterminer les paramètres B_1, n_1 et p_1 de la loi de comportement ($\varepsilon = B_1 \sigma^{n_1} t^{p_1}$) de chaque matériau (neuf, vieilli 30 jours et vieilli 60 jours). Nous allons utiliser un programme d'optimisation après avoir approché les valeurs par une méthode analytique. Nous allons détailler la méthode pour la détermination des coefficients du matériau vieilli 60 jours.

b. Coefficients du matériaux vieilli 60 jours (méthode détaillée)

Première partie : méthode analytique

La première étape de la méthode analytique consiste à tracer le logarithme de la déformation vraie de fluage en fonction du logarithme du temps. Dans le domaine où le matériau est en régime de fluage primaire, il est possible d'effectuer une régression linéaire entre les deux coordonnées dans un diagramme bi-logarithmique (figure IV.4) :

$$Log(\varepsilon) = p_1.Log(t) + Log(B_1.\sigma^{n_1})$$

Nous voyons sur la figure IV.4 que le régime de fluage primaire est déjà bien établi au-delà de 1.10^5 secondes. D'après la forme de la loi puissance que nous utilisons, la pente de la droite donne p_1 et l'ordonnée à l'origine donne $\log(B_1.\sigma^{n1})$, et ceci pour chaque essai.

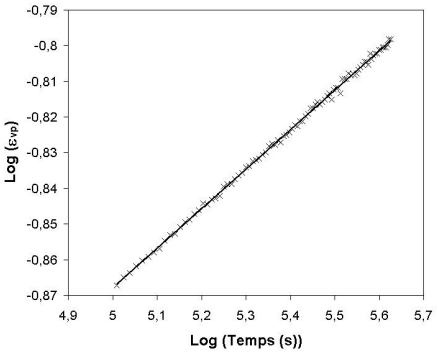


Figure IV.4 : Evolution de la déformation vraie de fluage au cours d'un essai de fluage à 90°C sur du PA 11 vieilli 60 jours. Au delà de 1.10^5 secondes, le matériau suit parfaitement la loi puissance.

Quatre essais de fluage sur éprouvettes lisses ont été effectué pour identifier la loi de comportement du matériau vieilli 60 jours, ce qui nous donne 4 valeurs de p_1. Une valeur moyenne est alors donnée à p_1, puis cette valeur est ré-injectée dans la loi de comportement des 4 essais, de manière à obtenir de nouvelles valeurs pour $Log(B_1.\sigma^{n1})$.

Dans la deuxième étape, nous prenons les valeurs de $Log(B_1.\sigma^{n1})$ de chaque essai calculées avec le p_1 moyen, et nous traçons son évolution en fonction de la valeur à 1.10^5 secondes de la contrainte vraie de l'essai correspondant (figure IV.5) :

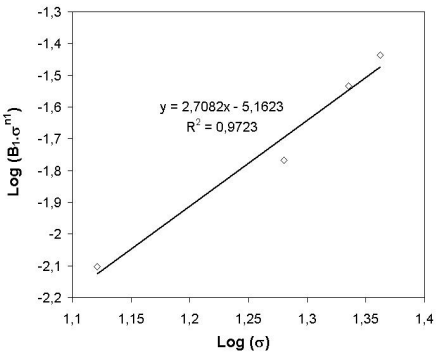


Figure IV.5 : Evolution des valeurs de $Log(B_1.\sigma^{n1})$ de chaque essai calculées avec p_1 moyen en fonction de la valeur de la contrainte vraie prise à 1.10^5 secondes de l'essai correspondant.

Puisque l'équation de la droite identifiée par régression linéaire sur la figure IV.5 s'écrit :

$$Log\left(B_1.\sigma^{n_1}\right) = n_1.Log(\sigma) + Log(B_1),$$

la pente de la droite représente n_1 et son ordonnée à l'origine représente $log(B_1)$.

A partir de cette méthode analytique, les coefficients trouvés pour le PA 11 vieilli 60 jours sont regroupés dans le tableau IV.3:

Paramètres du PA 11 vieilli 60 jours (méthode analytique)	**p_1**	**n_1**	**B_1**
	0,1	2,7082	$6{,}88.10^{-6}\ s^{-p1}.MPa^{-n1}$

Tableau IV.3 : Valeur des paramètres de la loi de comportement de fluage primaire asymptotique du PA 11 vieilli 60 jours déterminée par méthode analytique

Deuxième partie : Optimisation numérique

La valeur des paramètres déterminée analytiquement représente la valeur de départ d'une optimisation que nous allons effectuer à l'aide du module « Optimisation » du code de calcul Zebulon et d'un programme en langage C. Les données d'optimisation sont les courbes de déformation vraie de fluage en fonction du temps pour les 4 essais du matériau vieilli (figure IV.6).

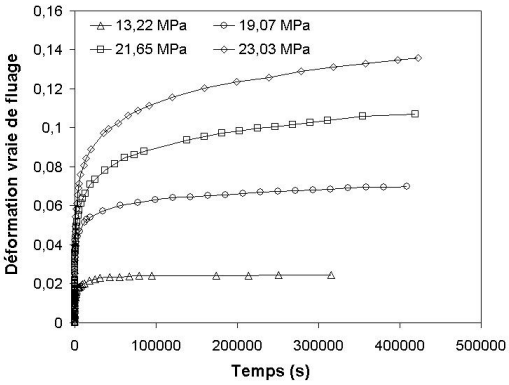


Figure IV.6 : Courbes expérimentales de fluage sur éprouvettes lisses de PA 11 vieilli 60 jours à 90°C. Déformation vraie de fluage en fonction du temps.

En pratique, l'efficacité d'une optimisation repose beaucoup sur le poids relatif que nous donnons à chaque essai en fonction de l'importance que nous voulons lui donner. Par la suite, le paramètre de chargement nous sert à estimer le champ de contraintes en pointe de fissures d'éprouvettes fissurées. Les contraintes en pointe de fissure étant supérieures à la contrainte nette appliquée, les essais de caractérisation sous de grandes contraintes sont à priori plus représentatifs. Finalement, il faut trouver le meilleur compromis pour avoir de bons résultats pour les fortes contraintes, sans pour autant pénaliser les faibles contraintes.

Les paramètres optimisés pour le matériau vieilli 1440 heures sont regroupés dans le tableau IV.4. La loi de fluage primaire asymptotique du PA 11 vieilli 60 jours s'écrit donc :

$$\varepsilon_{vp} = 1{,}78.10^{-6}.\sigma^{3{,}1617}.t^{0{,}0969}$$

Paramètres optimisés du PA 11 vieilli 60 jours	p_1	n_1	B_1
	0,0969	3,1617	$1{,}78.10^{-6}\ s^{-p1}.MPa^{-n1}$

Tableau IV.4 : Valeur des paramètres de la loi de comportement de fluage primaire asymptotique du PA 11 vieilli 60 jours après optimisation des paramètres déterminés analytiquement.

Sur la figure IV.7, nous avons tracé les courbes simulées avec cette loi de fluage primaire ainsi que les courbes expérimentales de fluage :

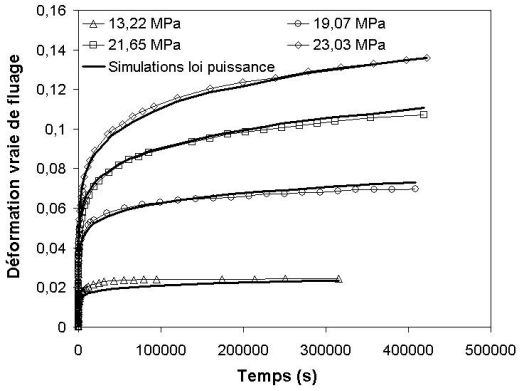


Figure IV.7 : Comparaison des courbes de fluage simulées avec la loi puissance de fluage primaire asymptotique avec les courbes expérimentales. Fluage à 90°C sur éprouvettes lisses de PA 11 vieilli 60 jours

Cette loi de comportement simplifiée apporte des simulations qui semblent en bon accord avec les courbes expérimentales de fluage sur le PA 11 à 90°C. A partir de cette loi, nous pourrons calculer le paramètre de chargement C^*_h de chaque essai pour le corréler au temps à rupture de l'essai correspondant. La méthode de détermination des coefficients de la loi puissance, développée ici pour le matériau vieilli 60 jours, a été utilisé pour déterminer les coefficients du matériau neuf, du matériau vieilli 30 jours et du matériau vieilli sous relaxation.

c. Coefficients du matériau neuf

Estimés analytiquement à partir de la méthode présentée ci-dessus dans le matériau vieilli 60 jours, les paramètres du PA 11 neuf avant optimisation sont les suivants (tableau IV.5) :

Paramètres du PA 11 neuf (méthode analytique)	p_1	n_1	B_1
	0,051	2,03	$3{,}18.10^{-4}\ s^{-p1}.MPa^{-n1}$

Tableau IV.5 : Valeur des paramètres de la loi de comportement de fluage primaire asymptotique du PA 11 neuf déterminée par méthode analytique

Ces paramètres sont ensuite optimisés en suivant la même méthode que pour le PA 11 vieilli 60 jours. Les valeurs des paramètres optimisés pour le fluage primaire asymptotique du PA 11 neuf sont regroupées dans le tableau IV.6. La loi puissance de fluage primaire asymptotique du PA 11 neuf s'écrit donc :

$$\varepsilon_{vp} = 1{,}97.10^{-4}.\sigma^{2,2095}.t^{0,0498}$$

Paramètres optimisés du PA 11 neuf	p_1	n_1	B_1
	0,0498	2,2095	$1,97.10^{-4}\ s^{-p1}.MPa^{-n1}$

Tableau IV.6 : Valeur des paramètres de la loi de comportement de fluage primaire asymptotique du PA 11 neuf après optimisation des paramètres déterminés analytiquement.

Les courbes de fluage expérimentales et simulées du PA 11 neuf sont tracées sur la figure IV.8. Comme c'était le cas pour le PA 11 vieilli, la simulation du fluage du PA 11 neuf à 90°C par la loi puissance de fluage primaire asymptotique semble reproduire correctement le comportement de fluage expérimental.

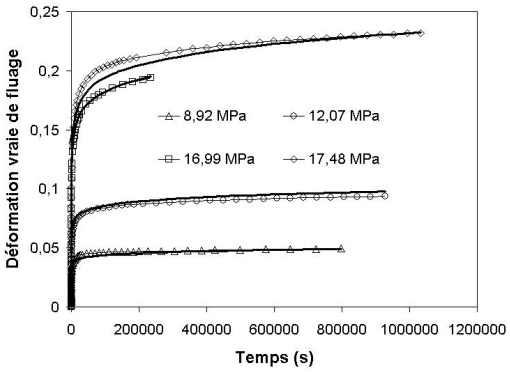


Figure IV.8 : Comparaison des courbes de fluage simulées avec la loi puissance de fluage primaire asymptotique avec les courbes expérimentales. Fluage à 90°C sur éprouvettes lisses de PA 11 neuf.

d. Coefficients des autres matériaux et cohérence de l'ensemble des coefficients identifiés

Pour compéter l'étude, nous avons déterminé les coefficients d'un PA 11 vieilli 30 jours ainsi que ceux d'un matériau vieilli 60 jours sous charge (cf. Annexe B). Les paramètres sont calculés analytiquement et optimisés de la même manière que ceux des matériaux neuf et vieilli 60 jours. Dans le tableau IV.7, nous avons regroupé les valeurs optimisées des coefficients des lois de fluage primaire stabilisées pour chacun des PA 11 étudiés.

	n_1	p_1	B_1 ($s^{-p1}.MPa^{-n1}$)
Neuf	**2,2095**	**0,0498**	**$1,97.10^{-4}$**
Vieilli 30 jours	**2,689**	**0,0768**	**$1,23.10^{-5}$**
Vieilli 60 jours	**3,1617**	**0,0969**	**$1,78.10^{-6}$**
Vieilli sous charge	**2,72**	**0,0823**	**$2,06.10^{-6}$**

Tableau IV.7 : Valeur des paramètres des lois de comportement de fluage primaire asymptotique à 90°C de chaque PA 11 étudié.

La comparaison des coefficients trouvés pour les différents PA 11 (tableau IV.7) nous amene à faire plusieurs observations :

- Le coefficient n_1 nous permet de caractériser le comportement des matériaux étudiés par comparaison avec un comportement limite linéaire Newtonien pour lequel n_1 est égal à 1. Dans notre cas, ce coefficient augmente avec la durée de vieillissement, ce qui veut dire que le PA 11 a un comportement de moins en moins linéaire au fur et à mesure qu'il vieillit.

- Le coefficient n_1 du matériau vieilli sous charge (cf. Annexe B) se situe entre celui du matériau vieilli 30 jours et celui du matériau vieilli 60 jours. Ceci signifie probablement que le vieillissement sous charge à des conséquences différentes sur les propriétés du matériau qu'un simple vieillissement. L'étirement des chaînes macromoléculaires au cours du vieillissement pourrait avoir pour effet de réduire l'intensité des vieillissements physique et chimique en limitant l'accès des zones hydrolysables.

- Les valeurs de p_1 indiquent la dépendance du comportement du matériau au temps. De la même manière que n_1, le paramètre p_1 augmente progressivement en fonction de la durée de vieillissement. Ceci indique que le comportement du PA 11 dépend de plus en plus du temps au fur et à mesure qu'il vieillit et s'éloigne donc d'un comportement Newtonien pour lequel on aurait $p_1 = 0$.

- En ce qui concerne le coefficient p_1 du matériau vieilli sous charge, nous pouvons faire la même remarque que pour le coefficient n_1 : pour une durée de vieillissement donnée, le vieillissement sous charge en réduit les conséquences.

- Le coefficient B_1 est une constante permettant l'ajustement des courbes en hauteur. Son évolution en fonction des différents vieillissements est logique, d'une part par rapport aux autres coefficients, et d'autre part par rapport à ce que nous avons mentionné dans les points précédents.

Etant donné que la loi de fluage est de nature très phénoménologique, ces interprétations physiques de la variation des coefficients en fonction du degré de vieillissement du PA 11 sont peut-être risquées. Néanmoins, les coefficients ont l'air cohérent pour chacun des matériaux.

IV.3.3. Calcul des paramètres de chargement C^*_h

Les paramètres de la loi de comportement de fluage primaire stabilisé ayant été identifiées pour chaque PA 11 étudié à partir d'essais de caractérisation en fluage, nous allons pouvoir estimer le paramètre de chargement C^*_h de chaque essai de fluage sur éprouvette DENT. Ce paramètre sera ensuite relié au temps à rupture de chaque essai. Dans le cas où cette corrélation est pertinente, nous aurons construit une courbe maîtresse reliant un paramètre de chargement au temps à rupture des éprouvettes.

L'expression du paramètre C^*_h est fonction de la géométrie des éprouvettes utilisées. Pour les d'éprouvettes DENT, il est défini par Kumar, German et Shih [Kumar, German et Shih – 1981] par analogie avec J en plasticité. Ils le définissent de la manière suivante :

$$C_h^*(N/mm.s^{p_1}) = B_1.c.h_1.\sigma_{ref}^{(n_1+1)}$$

où c = b-a est la demi-longueur du ligament en mm, B_1 (en $s^{-p1}.MPa^{-n1}$) et n_1 sont les paramètres de la loi de comportement de fluage primaire stabilisée, h_1 est une fonction tabulée du rapport a/b [Shih – 1983], et σ_{ref} est la contrainte de référence en MPa.

La notion de contrainte de référence est liée à celle de longueur de référence qui permettent toutes deux d'établir une analogie entre une éprouvette fissurée et une éprouvette lisse fictive. La contrainte de référence d'une éprouvette fissurée pour laquelle on exprime le déplacement par rapport à une longueur de référence est la contrainte qui, appliquée sur une éprouvette lisse fictive, produit le même déplacement sur une base de mesure égale à la longueur de référence [Piques – 1989], [Boyle – 1983], [Freeman – 1979] et [Haigh – 1975]. On peut définir la contrainte de référence en considérant que sa valeur tend vers la contrainte d'écoulement du matériau quand le chargement appliqué P de l'éprouvette fissurée tend vers sa valeur limite P_y :

$$\sigma_{ref} = \sigma_y \frac{P}{P_L}$$

Kumar, German et Shih [Kumar, German et Shih – 1981] ont défini une contrainte de référence dans le cas d'éprouvettes DENT. Nous utiliserons celle qui correspond à un état de contraintes planes puisque c'est l'état correspondant le mieux à la géométrie de nos éprouvette (voir chapitre V). Dans ce cas, la contrainte de référence est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_{ref}(MPa) = \frac{\sqrt{3}.P}{4.c.e}$$

où P est la valeur du chargement en Newton, c = b-a est la demi-longueur du ligament en mm et e est l'épaisseur de l'éprouvette en mm.

Nous avons regroupé les résultats de tous les essais sur chacun des matériaux dans le tableau IV.8. En particulier sont mentionnés la valeur de la contrainte de référence et du paramètre C^*_h. Rigoureusement, du fait que l'unité du paramètre C^*_h dépend de p_1, nous ne

devrions pas tracer la corrélation entre le temps à rupture et le paramètre C^*_h pour tous les matériaux sur une même figure. Néanmoins, dans un premier temps, nous avons tout de même fait cette représentation pour nous rendre compte de la position des matériaux les uns par rapport aux autres (Figure IV.9).

L'observation de la figure IV.9 et du tableau IV.8 nous amène à faire plusieurs remarques :

- Au cours du vieillissement, le PA 11 devient plus raide, principalement à cause de la perte du plastifiant. La contrainte de référence ne tenant compte que de la géométrie et du chargement de l'éprouvette, elle va suivre l'évolution de la raideur du matériau : elle augmente avec la durée du vieillissement subie par le matériau. Ce phénomène est identique à celui décrit pour la contrainte nette ou le facteur d'intensité des contraintes.

- Par contre, à partir du moment où la loi de comportement de fluage primaire stabilisée de chaque matériau est prise en compte, la tendance s'inverse : l'évolution du paramètre de chargement va bien dans le sens d'une fragilisation au cours du vieillissement. Finalement, l'évolution du paramètre C^*_h montre que la résistance du PA 11 face à la fissuration fragile lente diminue avec la durée du vieillissement, et c'est bien ce que nous constatons expérimentalement.

- En outre, les pentes de régression des matériaux vieillis 30 jours et 60 jours sont pratiquement identiques, respectivement -26 et -27. Cette constatation confirme que ces deux matériaux vieillis connaissent le même mécanisme de fissuration fragile lente, qui n'est pas le même que celui du matériau neuf et ni celui du matériau vieilli 60 jours sous charge. Ces résultats sont à mettre en relation avec les observations expérimentales :

  - Le matériau neuf n'est pas soumis à la fissuration fragile lente ;

  - Le matériau vieilli 60 jours sous charge fissure par mécanisme de fissuration fragile lente, mais sous des chargements beaucoup plus élevés que pour le matériau vieilli 60 jours sans chargement. La mise sous tension du réseau semi-cristallin de l'éprouvette au cours du vieillissement a probablement eu pour effet, d'une part, de diminuer l'importance du vieillissement. D'autre part, les mécanismes mis en jeu lors de la fissuration en fluage ne sont pas les mêmes que lorsque le vieillissement est effectué sans chargement puisque les coefficients des régressions puissances ne sont pas les mêmes.

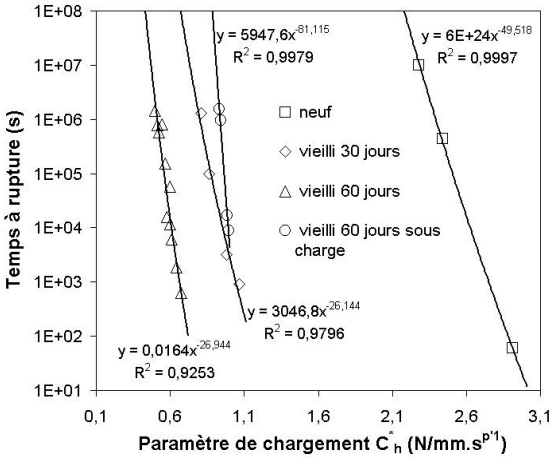


Figure IV.9 : Corrélations entre le paramètre de chargement C^*_h et le temps à rupture pour les PA 11 neuf, vieilli 30 jours, vieilli 60 jours et vieilli 60 jours sous charge. Les coefficients de régression puissance des matériaux vieillis 30 jours et vieilli 60 jours sont quasiment identiques, et le classement des matériaux va bien dans le sens d'une fragilisation du matériau au cours du vieillissement

	Référence	Chargement (N)	c=b-a (mm)	Contrainte de référence (MPa)	C^*_h (N/mm.s^{p1})	Temps à rupture (s)
PA 11 neuf	1NF	1569	8.95	11.68	**2.910**	**60**
	2NF	1486	8.95	11.06	**2.444**	**431 400**
	3NF	1454	8.95	10.82	**2.279**	**>10 000 000**
PA 11 vieilli 30 jours	1VF1	961	5	12.81	**1.101**	**900**
	2VF1	982	5.3	12.34	**1.017**	**3 200**
	3VF1	947	5.3	11.91	**0.892**	**100 000**
	4VF1	943	5.4	11.64	**0.835**	**1 300 000**
PA 11 vieilli 60 jours	Fl2vf1579a	1060	5.15	13.71	**0.673**	**630**
	Fl2vf157a	1023	4.99	13.66	**0.643**	**1 880**
	Fl2vf1559a	1008	4.98	13.48	**0.609**	**6 000**
	Fl2vf1562a	984	4.84	13.54	**0.601**	**11 800**
	Fl2vf1512a	1005	5.1	13.13	**0.556**	**15 600**
	Fl2vf155a	987	4.87	13.50	**0.597**	**58 000**
	Fl2vf1523a	980	4.87	13.14	**0.543**	**152 300**
	Fl2vf15a	960	4.87	12.89	**0.502**	**573 000**
	Fl2vf1488a	980	5.05	12.93	**0.517**	**780 000**
	Fl2vf1499a	1002	5.13	13.01	**0.539**	**810 000**
	Fl2vf1470a	981	5.11	12.76	**0.498**	**1 450 000**
PA 11 vieilli sous charge	Fl2vcf232a	1290	4,78	20,15	**0,994**	**9 000**
	Fl2vcf233a	1284	4,76	20,14	**0,988**	**17 000**
	Fl2vcf227a	1277	4,81	19,82	**0,941**	**945 000**
	Fl2vcf2275a	1320	5,05	19,51	**0,932**	**1 550 000**

Tableau IV.8 : Valeurs du paramètre de chargement C^*_h des essais de fluage à 90°C sur éprouvette DENT de PA 11 neuf, vieilli 30 jours, vieilli 60 jours, et déplastifié, ainsi que leur temps à rupture.

Pour représenter rigoureusement les courbes maîtresses des PA 11 vieillis, il convient de faire apparaître un seul matériau par figure. La corrélation du matériau vieilli 30 jours est représentée sur la figure IV.10 et celle du matériau vieilli 60 jours est représentée sur la figure IV.11.

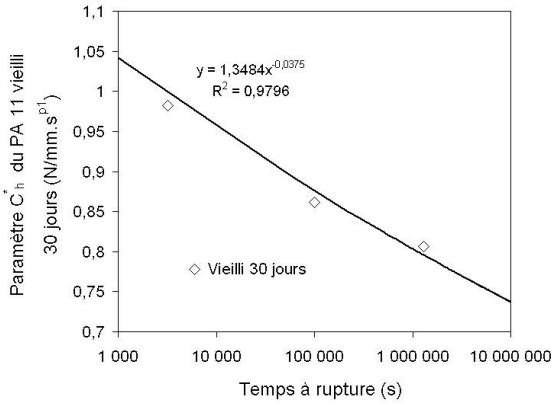


Figure IV.10 : Courbe maîtresse du PA 11 vieilli 30 jours reliant le paramètre de chargement C^*_h au temps à rupture en fluage à 90°C.

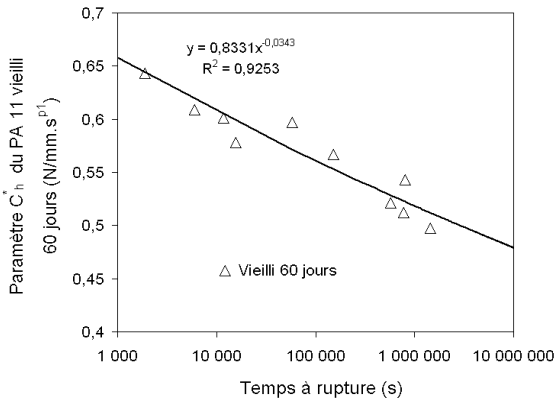


Figure IV.11 : Courbe maîtresse du PA 11 vieilli 60 jours reliant le paramètre de chargement C^*_h au temps à rupture en fluage à 90°C.

Les courbes maîtresses permettent d'établir une corrélation du type loi puissance entre le paramètre de chargement C^*_h et le temps rupture t_r. Les lois identifiées sont les suivantes :

- Pour le matériau vieilli 30 jours : $\boldsymbol{C^*_h.t_r^{0,0375} = 1,3484}$ avec $R^2 = 0,9796$
- Pour le matériau vieilli 60 jours : $\boldsymbol{C^*_h.t_r^{0,0343} = 0,8331}$ avec $R^2 = 0,9253$

où t_r est le temps à rupture en secondes et C^*_h en $N/mm.s^{p1}$.

Nous voyons en outre que les corrélations entre le paramètre C^*_h et le temps à rupture possèdent des coefficients de régressions qui sont meilleurs que ceux qui étaient obtenus lors de la corrélation du temps à rupture avec le facteur d'intensité des contraintes ou avec la contrainte nette. Le paramètre C^*_h semble être le paramètre pertinent pour estimer le temps à rupture du PA 11 : grâce à la prise en compte du comportement, les valeurs du paramètre ne sont pas faussées par le changement des propriétés mécaniques globales, comme la contrainte seuil lors du vieillissement par exemple.

Une étape supplémentaire pour confirmer la pertinence du paramètre C^*_h consiste à comparer le champ de contrainte en pointe de fissure calculé de manière analytique à partir de ce paramètre, avec celui obtenu par éléments finis (cf. chapitre 5). De cette manière nous vérifions que le paramètre C^*_h permet de bien définir l'état de contrainte à l'intérieur des éprouvettes.

IV.3.4. Comparaison des champs de contraintes analytiques et numériques

L'apparition d'un endommagement dans une éprouvette fissurée dépend en grande partie des niveaux de contrainte et de déformation auxquels est soumise la matière. Dans les éprouvettes DENT, la présence de fissures augmente le niveau des contraintes en pointe de fissure du fait que la triaxialité y est plus importante qu'à cœur de l'échantillon. La connaissance de ces singularités en pointe de fissure est en enjeu important puisqu'il gouverne en grande partie l'intensité de l'endommagement. Les paramètres de chargement de Riedel et Rice ont été développé afin d'estimer les singularités de contraintes en pointe de fissure d'une éprouvette sous sollicitation de fluage. Dans notre cas, le paramètre de chargement décrivant le régime de fluage primaire asymptotique des éprouvettes de PA 11 est le paramètre C^*_h.

En pointe de fissure, la contrainte d'ouverture $\sigma_{\theta\theta}$ est la contrainte qui tente de séparer les deux lèvres de la fissure : c'est elle qui conditionne en grande partie l'avancée de la fissure. Nous allons comparer le champ de la contrainte d'ouverture en pointe de fissure calculé à partir du paramètre C^*_h avec celui résultant du calcul numérique par éléments finis à l'aide d'une loi viscoplastique. Un bon accord entre les deux approches est garant de leur pertinence.

a. Plasticité étendue et régime stationnaire viscoplastique

Au cours d'un essai de fluage, le PA 11 passe d'un régime de plasticité étendue décrit par l'intégrale J à un régime stationnaire viscoplastique décrit par l'intégrale C^*_h. Ces deux régimes se suivent dans le temps et dans l'espace : au cours de la relaxation, le domaine viscoplastique apparaît en pointe de fissure où il remplace progressivement le champ élastoplastique initial. Loin de la pointe de fissure, le champ élastoplastique est alors redistribué : les contraintes locales augmentent sous l'effet de la relaxation des contraintes en pointe de fissure sous chargement constant.

<u>Champ de contraintes élastoplastique décrit par J</u>

L'utilisation de l'intégrale J suppose que le caractère visqueux du matériau n'a pas encore eu le temps de s'affirmer. Dans le cas du PA 11, il s'agit des touts premiers moments de fluage juste après la mise en charge : le comportement du matériau peut être modélisé par la loi de comportement élastoplastique suivante :

$$\varepsilon = B_0.\sigma^n$$

Dans ce cas, l'intégrale J peut alors être définie de la manière suivante [Kumar, German et Shih – 1981] :

$$J = B_0.c.h_1.\sigma_{ref}{}^{(n+1)}$$

où c = b-a est la demi-longueur du ligament en mm, B_0 et n sont les paramètres de la loi de comportement élastoplastique, h_1 est une fonction tabulée du rapport a/b [Shih – 1983], et σ_{ref} est la contrainte de référence en MPa.

Nous avons identifié les coefficients n et B_0 sur le début des essais de fluage du PA 11 vieilli 60 jours (tableau IV.9):

$$\varepsilon = 4{,}35.10^{-3}.\sigma^{1,1}$$

Paramètres de la loi élasto-plastique identifiée sur le PA 11 vieilli 60 jours	**n**	**B_1**
	1,1	$4{,}35.10^{-3}$ MPa^{-n}

Tableau IV.9 : Valeur des paramètres optimisés de la loi de comportement élastoplastique identifiée sur le PA 11 vieilli 60 jours. Conditions de fluage sur éprouvettes lisses à 90°C

En élastoplasticité, Hutchinson Rice et Rosengren [Hutchinson – 1968], [Rice et Rosengren – 1968] définissent la contrainte d'ouverture $\sigma_{\theta\theta}$ de la manière suivante (champ HRR) :

$$\sigma_{\theta\theta}(r,\theta,t=0) = \left(\frac{J}{B_0 I_n r}\right)^{\frac{1}{n+1}} .\tilde{\sigma}_{\theta\theta}(\theta,n)$$

où J est le paramètre de chargement en élastoplasticité (en N/mm), B_0 et n sont les coefficients de la loi de comportement élastoplastique, I_n est une intégrale connue dépendante de n_1 [Shih – 1983], r est la distance par rapport à la pointe de fissure en mm et $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}(\theta,n_1)$ est une fonction angulaire connue dépendante de θ et de n [Shih – 1983].

Au cours de l'essai, les contraintes en pointe de fissure se relaxent : à cet endroit, le champ de contrainte élastoplastique est progressivement remplacé par le champ de contrainte viscoplastique. Le champ élastoplastique est alors redistribué et translaté vers le centre de l'éprouvette.

Champ de contraintes viscoplastique décrit par C^*_h

Le paramètre C^*_h caractérise le champ de contraintes en pointe de fissure dans un matériau dont la réponse dépend fortement du temps (cf. la présentation du paramètre en partie IV.3.1). En viscoplasticité, le champ de contrainte d'ouverture $\sigma_{\theta\theta}$ est définie par analogie avec le champ HRR. Riedel et Rice l'expriment de la manière suivante [Riedel - 1981] [Riedel et Rice – 1980] :

$$\sigma_{\theta\theta}(r,\theta) = \left(\frac{C_h^*}{B_1 I_{n_1}.r}\right)^{\frac{1}{1+n_1}} .\tilde{\sigma}_{\theta\theta}(\theta,n_1)$$

où C^*_h est le paramètre de chargement en fluage primaire stabilisé (en N/mm.s^{p1}), B_1 et n_1 sont les coefficients de la loi de fluage primaire stabilisée, I_{n1} est une intégrale connue dépendante de n_1 [Shih – 1983], r est la distance par rapport à la pointe de fissure en mm et $\tilde{\sigma}_{\theta\theta}(\theta, n_1)$ est une fonction angulaire connue dépendante de θ et de n_1 [Shih – 1983].

Sous chargement constant, la relaxation des contraintes en pointe de fissure qui entraîne l'apparition du champ viscoplastique en pointe de fissure est aussi responsable de l'augmentation du niveau des contraintes élastoplastiques dans le reste de l'éprouvette.

b. Superposition des deux champs et comparaison au calcul numérique

Nous allons comparer l'évolution spatiale des champs de contrainte élastoplastique et viscoplastique avec le champ de contrainte déterminée par le calcul de structure par éléments finis. La loi de comportement utilisée pour le calcul de structure est totalement différente des lois puissance utilisées pour évaluer les paramètres mécaniques. C'est une loi viscoplastique à deux termes (modèle DDI) nous permettant de simuler à la fois les réponses aux temps courts (tractions, mises en charge) et aux temps longs (fluage, relaxation). La concordance des champ de contrainte déterminés à partir de ces deux famille de lois renforcerait le caractère prédictif des deux approches.

Nous nous plaçons à un temps de fluage au bout duquel le PA 11 vieilli 60 jours se trouve dans un régime de fluage primaire établi ($t > 1.10^5$ s, cf figure IV.4) : $t = 1.10^6$ s. La figure IV.12 regroupe les 3 estimations du champ de contraintes $\sigma_{\theta\theta}$: le champ numérique, le champ analytique élastoplastique et le champ analytique viscoplastique. Tous les champs sont calculés avec une longueur de fissure actualisée (a/b = 0,72).

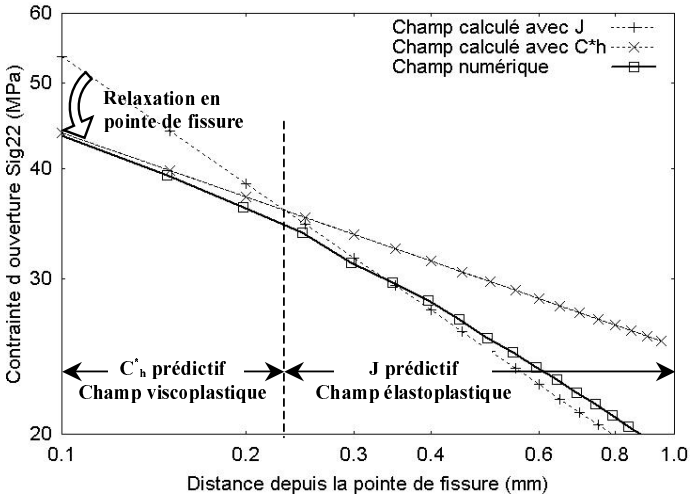


Figure IV.12 : Comparaison des champs de contrainte d'ouverture en pointe de fissure déterminés numériquement et analytiquement au cours du fluage primaire asymptotique d'une éprouvette DENT de PA 11 vieillie. La relaxation en pointe de fissure est importante ce qui fait que le champ viscoplastique est prédictif sur les premiers 250 µm depuis la pointe de fissure. Ensuite, le champ élastoplastique redistribué reste valable.

La figure IV.12 permet de faire plusieurs observations :

- Le champ numérique peut être décomposé en deux zones :

  - Sur les premiers 250 µm depuis la pointe de fissure, la relaxation des contraintes est importante. Dans cette zone, le champ viscoplastique calculé à partir de C^*_h est prédictif de l'état de contrainte calculé numériquement par éléments finis.

  - Au-delà de 250 µm, le champ de contrainte est élastoplastique : le champ calculé à partir de J est prédictif de l'état de contrainte calculé numériquement par éléments finis.

- En pointe de fissure, la prise en compte de la relaxation des contraintes du matériau permet d'abaisser de plus de 10 MPa le niveau de la contrainte estimée analytiquement en régime élastoplastique. De cette manière, la contrainte estimée en régime viscoplastique est identique à celle calculée numériquement. L'écart qui existe entre le calcul élastoplastique et le calcul viscoplastique en pointe de fissure n'est pas négligeable étant donné que la contrainte d'ouverture influence directement l'intensité de l'endommagement et la vitesse de propagation des fissures. Dans le cas du PA 11, le maximum de l'endommagement semble localisé en pointe de la fissure, sur une étendue qui est de l'ordre de 200 µm (figure IV.13) : la valeur des contraintes à cet endroit joue par conséquent un rôle très important dans la vitesse de propagation de la fissure.

- A la fois les pentes des champs de contrainte analytiques et numériques, mais aussi les valeurs des contraintes analytiques et numériques coïncident plutôt bien sur chacun des deux régimes, ce qui renforce la pertinence des deux méthodes. Ceci confirme que le paramètre C^*_h permet de suivre l'état de chargement du PA 11 au cours du vieillissement et que la corrélation de ce paramètre de chargement avec les temps à rupture en fluage est pertinente.

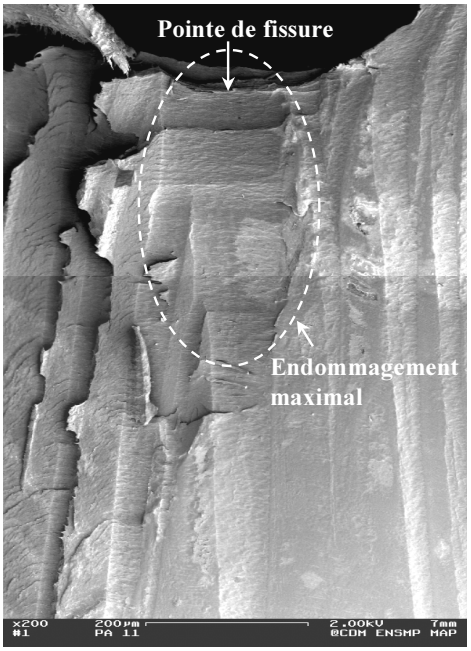


Figure IV.13 : Localisation de l'endommagement maximal en pointe de fissure sur une cryofractographie avec fissure maintenue ouverte. L'endommagement maximal s'étend sur environ 200 µm depuis la pointe de la fissure

Finalement, la pertinence du paramètre C^*_h est démontrée en vérifiant que la prise en compte de la relaxation du matériau est indispensable à la bonne estimation de la contrainte d'ouverture en pointe de fissure. La prise en compte du comportement du PA 11 au cours du fluage a donc permis d'établir des courbes maîtresses robustes reliant le paramètre de chargement C^*_h au temps à rupture des éprouvettes :

- Pour le PA 11 vieilli 30 jours : $\boldsymbol{C^*_h . t_r^{0,0375} = 1,3484}$
- Pour le PA 11 vieilli 60 jours : $\boldsymbol{C^*_h . t_r^{0,0343} = 0,8331}$

(t_r en secondes et C^*_h en $N/mm.s^{p1}$)

Chapitre V : Critères numériques de prévision des durées de vie – Approche locale et lois d'endommagement

Sommaire du chapitre :

V.1 Analyse du comportement mécanique du PA 11 117
V.1.1. Mise en évidence du caractère viscoplastique du PA 11 119
a. Mise en évidence de la viscosité du PA 11 119
b. Caractère non-linéaire de la viscosité 119
c. Viscoplasticité 120
V.1.2 Prise en compte du caractère biphasé du matériau, contrainte interne 121
V.1.3 Formalisme de la loi de comportement 121
a. Formalisme général 122
b. Le modèle à Double Déformation Inélastique (DDI) 123
V.2 Identification des paramètres des lois de comportement DDI 125
V.2.1 Méthode de détermination des lois de comportement 125
V.2.2 Coefficients de la loi de comportement du matériau neuf 127
a. Première estimation des coefficients à partir de l'observation des courbes 127
b. Optimisation des coefficients par méthode numérique 128
c. Analyse des courbes simulées 129
d. Interprétation physique des deux termes de déformation viscoplastique 131
V.2.3 Coefficients de la loi de comportement du PA 11 vieilli 60 jours 133
a. Première estimation des coefficients à partir de l'observation des courbes 133
b. Valeurs des coefficients optimisées par méthode numérique 134
c. Discussion sur les coefficients et analyse du comportement simulé global 134
d. Interprétation physique des deux termes de déformation 136
V.2.4. Comparaison des coefficients du matériau neuf et du matériau vieilli 137
V.3 Modélisation de l'endommagement 139
V.3.1 Maillages, hypothèses de calculs et conditions de validité des résultats 139
V.3.2 Prise en compte de l'endommagement 142
a. Présentation d'un modèle non couplé : la loi incrémentale 142
Notions d'endommagement critique D_c et de distance caractéristique X_c 142
b. Présentation du modèle couplé : le modèle GTN 142
Lois d'évolution de la porosité 144
V.3.3 Détermination des paramètres d'endommagement 145
a. Les essais de référence et les géométries utilisées 145
b. Identification des paramètres de la loi incrémentale 145
Estimation de la distance caractéristique 145
Détermination des paramètres A, α et β 147
c. Identification des paramètres du modèle GTN 149
Détermination d'une loi de comportement adaptée au modèle GTN 150
Détermination des coefficients du modèle GTN 152
V.3.4 Comparaison des temps à rupture et des longueurs de fissures 153
a. Comparaison des longueurs de fissure au moment du temps à rupture 154
b. Evolution des longueurs de fissure dans le temps 155
V.4 Application à une géométrie fissurée à 45 degrés (Mode I+II) 157
V.4.1 Endommagement calculé à l'aide de la loi incrémentale 157
V.4.2 Endommagement calculé à l'aide du modèle GTN 159
V.5 Conclusions sur le calcul de l'endommagement 160

L'approche locale exploite la connaissance de l'état de contrainte et de déformation en tout point d'une géométrie. Ceci est possible grâce à l'utilisation d'un code de calcul par éléments finis qui, à partir de lois de comportement identifiées pour chaque matériau, calcule le champ de contrainte et de déformation dans une géométrie donnée. L'établissement d'une durée de vie passe par plusieurs étapes :

- *Tout d'abord, la détermination des lois de comportement du matériau homogène sur un volume élémentaire représentatif (RVE en anglais) du matériau. Un VER est un cube élémentaire de matière, sans défaut.*

- *Ensuite, l'application des lois de comportement à une structure donnée. Cette étape est généralement menée dans le cadre de la mécanique des milieux continus à l'aide, par exemple, du calcul par éléments finis. A partir des lois de comportement déterminées dans la première étape, le code de calcul estime les contraintes et les déformations en tout point de la géométrie.*

- *L'estimation de l'endommagement à l'intérieur de la structure à partir des champs de contrainte et de déformation déterminés précédemment. Cette évaluation est basée sur l'établissement d'un critère d'endommagement dépendant de différents paramètres mécaniques comme par exemple la plus grande contrainte principale, la déformation viscoplastique équivalente, la porosité…*

- *La modélisation de la propagation d'une fissure macroscopique, conséquence de la prise en compte de l'endommagement. Finalement, la modélisation de la fissuration permet de proposer une durée de vie. La durée de vie est le temps au bout duquel une structure donnée n'est plus apte à supporter les chargements imposés.*

V.1 Analyse du comportement mécanique du PA 11

Les lois de comportement utilisées aux chapitre 4 en application de la mécanique non linéaire de la rupture sont des lois simplifiées de formes spécifiques du type loi puissance. Elles sont adaptées à l'utilisation des intégrales de contour (J, C^*_h et C^*) dans le cadre général de la mécanique de la rupture des matériaux. Dans le cas de matériaux hétérogènes tels que les polymères semi-cristallins, ces lois simplifiées ne sont pas véritablement adaptées à la description locale des champs mécaniques. En outre, ces lois sont valables uniquement lors d'une sollicitation du type fluage.

Une loi de comportement robuste doit être capable de simuler un plus grand nombre possible de variétés d'essais expérimentaux. Ces différents essais doivent révéler le comportement du matériau dans diverses situations. Parmi les essais courants, nous pouvons citer :

- L'essai de traction consiste à imposer à une éprouvette un déplacement croissant au cours du temps. On mesure la déformation et la contrainte résultant de ce déplacement. Cet essai peut par exemple être piloté à vitesse de déplacement constante ou à vitesse de déformation constante et il est généralement mené jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

- L'essai de fluage consiste à imposer un chargement constant à l'éprouvette. On mesure alors la réponse en déformation pendant une durée déterminée. Cette durée peut s'étaler de quelques heures à plusieurs mois selon les phénomènes mis en jeu lors de la déformation.

- L'essai de dip-test s'effectue à la suite d'un essai de fluage. Il consiste à abaisser le niveau de chargement d'un rapport donné par rapport au niveau de chargement initial de fluage. Ce nouveau chargement est ensuite gardé constant et la déformation de l'éprouvette est mesurée comme lors de l'essai de fluage. La déformation de l'éprouvette est généralement mesurée jusqu'à la stabilisation de la déformation.

- L'essai de relaxation consiste à imposer un déplacement constant. On mesure alors l'évolution au cours du temps de la contrainte résultante de ce déplacement. Comme pour un essai de fluage, la durée des essais de relaxation peut s'étaler de quelques heures à plusieurs mois selon les phénomènes mis en jeu lors de la déformation.

Ces 4 variétés d'essais vont être utilisés pour déterminer les coefficients des lois de comportement des différents PA 11. Néanmoins, les résultats des essais de fluage resteront dominants dans l'évaluation des coefficients étant donné que nous voulons établir des critères de durées de vie suite à la fissuration fragile lente de l'éprouvette soumise à une sollicitation du type fluage.

Par ailleurs, les polymères sont des matériaux qui se déforment beaucoup. A des taux de déformation importants, les définitions de contrainte nominale et de déformation nominale perdent leur validité. Ils sont remplacés par des paramètres prenant en compte l'évolution de la section de l'éprouvette, dans des hypothèses de déformation isochore. Ces nouveaux paramètres sont appelés contrainte vraie et déformation vraie et leur expression sont les suivantes :

$$\varepsilon_{vraie} = \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad \text{et} \quad \sigma_{vraie} = \frac{F}{S_0 . e^{-\varepsilon_{vraie}}}$$

où L_0 est la longueur de référence déterminée par extensométrie laser (cf. paragraphe III.1.1.c), F est la force appliquée et S_0 est la section initiale de l'éprouvette.

Dans un premier temps, nous allons analyser la réponse d'éprouvettes de PA 11 neuf soumises à différentes sollicitations afin de caractériser d'une manière la plus complète possible le comportement du PA 11. Cette étape est indispensable afin d'utiliser la loi de comportement la plus adaptée au comportement du matériau. La géométrie des éprouvettes a été présentée au chapitre III.1.

V.1.1. Mise en évidence du caractère viscoplastique du PA 11

Nous allons montrer que le comportement du PA 11 présente de la viscosité, que cette viscosité n'est pas linéaire, et enfin qu'elle est couplée à de la plasticité. De cette manière, nous pourrons affirmer que le PA 11 possède un comportement viscoplastique.

a. Mise en évidence de la viscosité du PA 11

Le caractère visqueux du PA 11 peut s'observer lors d'un essai de traction. La figure V.1 représente la réponse du PA 11 neuf soumis à deux essais de traction à deux vitesses de déplacement différentes. La vitesse de déplacement la plus lente est de 5 mm/min, soit $2{,}2.10^{-3}$ s^{-1}, alors que la plus rapide est de 120 mm/min, soit $5{,}3.10^{-2}$ s^{-1}. La courbe est interrompue à 50 % de déformation vraie car, au-delà de cette valeur, les éprouvettes présentent de la striction.

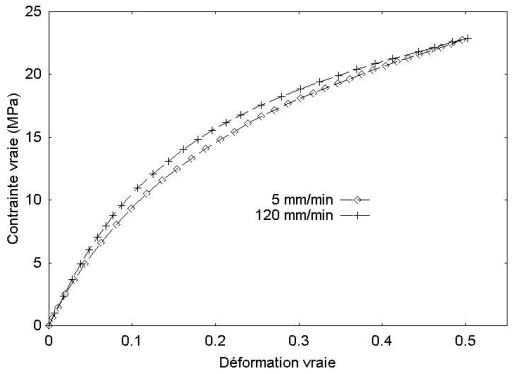


Figure V.1 : Courbes de traction du PA 11 neuf à deux vitesses de déplacements : 5mm/min ($2{,}2.10^{-3}$ s^{-1}) et 120 mm/min ($5{,}3.10^{-2}$ s^{-1}). Le domaine élastique est très réduit et laisse apparaître le caractère fortement visqueux du PA 11.

A partir de la figure V.1, nos pouvons faire plusieurs observations :

- Le domaine élastique correspondant approximativement au domaine linéaire en début d'essai est très réduit, ce qui indique que la viscosité est très rapidement mise en jeu. L'allure des courbes résulte manifestement d'un comportement visqueux.

- Les réponses du matériau aux deux vitesses de déplacement sont similaires, ce qui semble indiquer que la vitesse de sollicitation a très peu d'effet sur le comportement du matériau.

b. Caractère non-linéaire de la viscosité

Un matériau possède une viscosité linéaire si, pour deux histoires de chargements proportionnels, $\sigma_2(t) = \lambda\, \sigma_1(t)$, les réponses correspondantes sont à tout instant dans le même rapport, c'est à dire $\varepsilon_2(t) = \lambda\, \varepsilon_1(t)$. Nous allons montrer que la viscosité du PA 11 n'est pas linéaire :

- Les courbes de 4 essais de fluage sont regroupées sur la figure V.2. Ces essais ont été menés respectivement à 6 MPa, 8 MPa, 10 MPa et 12 MPa de contrainte nominale. Il est clair que les réponses du PA 11 en terme de déformations ne

sont pas proportionnelles aux contraintes appliquées. L'éprouvette sollicitée sous 6 MPa de contrainte nominale atteint une déformation asymptotique d'environ 10 %. Si la viscosité était linéaire, la déformation asymptotique de l'éprouvette soumise à 12 MPa devrait se situer aux alentours de 20 %, or elle se situe à près de 40 %.

- Les courbes de 5 essais de relaxation sont regroupées sur la figure V.3. Les éprouvettes ont été soumises respectivement à des déformations de 5 %, 10%, 15%, 20 % et 25%. Nous voyons clairement que la contrainte asymptotique de l'essai soumis à 20 % de déformation n'est pas égale à deux fois celle de l'essai soumis à 10 % de déformation.

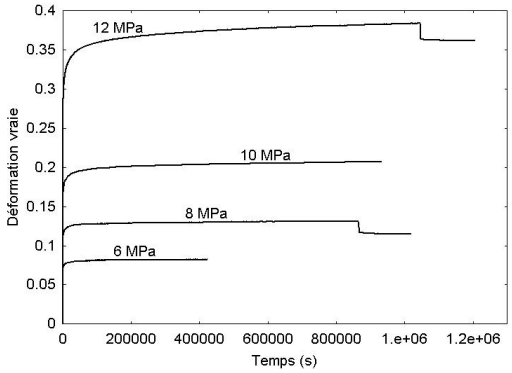


Figure V.2 : Courbes de fluage du PA 11 neuf sous 4 valeurs de chargements nominaux : 6 MPa, 8 MPa, 10 MPa et 12 MPa. Si le PA 11 avait un comportement viscoélastique, la déformation asymptotique de l'essai sous 12 MPa devrait être le double de celle correspondant à l'essai sous 6 MPa.

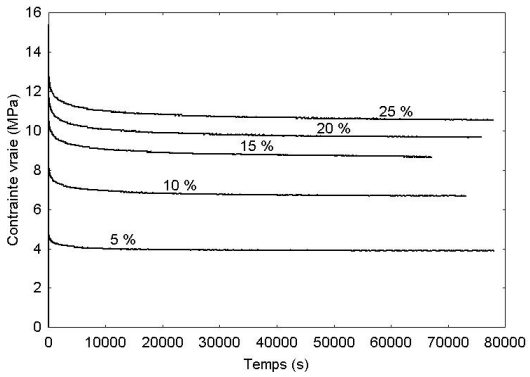


Figure V.3 : Courbes de relaxation du PA 11 neuf sous 4 valeurs de déformations nominales imposées : 5%, 10%, 15%, 20% et 25%. Si le PA 11 avait un comportement viscoélastique, la contrainte asymptotique de l'essai soumis à 20% de déformation devrait être le double de celle correspondant à l'essai sous 10% de déformation.

La linéarité par rapport aux chargements proportionnels (essais de fluage) et la linéarité par rapport aux déformations proportionnelles (essais de relaxation) ne sont pas respectées : la viscosité du PA 11 est par conséquent non-linéaire.

c. Viscoplasticité

Un matériau viscoélastique est un matériau qui présente des phénomènes d'élasticité retardée, c'est à dire que si nous attendons suffisamment longtemps, sa réponse est réversible. Nous allons montrer que le PA 11 n'est pas viscoélastique.

Un essai de fluage recouvrance consiste à imposer un chargement nul après une période de fluage. La figure V.4 est la courbe d'un essai de recouvrance (12 MPa – 0 MPa) sur du PA

11. Lors de l'interruption du chargement, nous constatons qu'une partie seulement de la déformation est réversible : il s'agit de la déformation élastique et de la partie élastique de la déformation visqueuse. Près de la moitié de la déformation initiale de fin de fluage est irréversible : la déformation asymptotique à charge nulle représente les déformations plastiques. Ces déformations rémanentes confirment le caractère viscoplastique du PA 11.

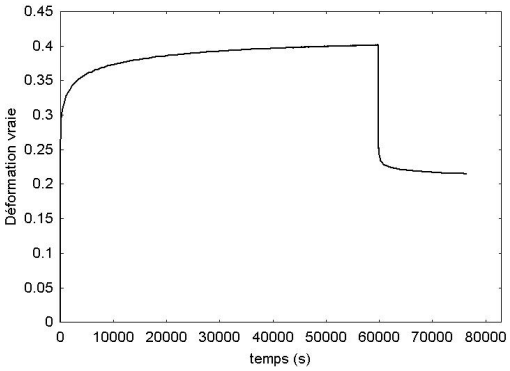


Figure V.4 : Essai de fluage recouvrance. Dans la première partie de l'essai, une contrainte nominale de 12 MPa est imposée. Dans la deuxième partie de l'essai, le chargement imposé est nul. Près de la moitié de la déformation subsiste : ce sont des déformations plastique.

V.1.2 Prise en compte du caractère biphasé du matériau, notion de contrainte interne

Au cours de la déformation d'un polymère semi-cristallin, les chaînes macromoléculaires peuvent plus ou moins bouger en fonction de leur nature. Le caractère hétérogène du matériau aboutit au fait que certaines chaînes macromoléculaires sont suffisamment mobiles pour pouvoir glisser les unes sur les autres, il s'agit des chaînes contenues dans les phases amorphes, alors que d'autres chaînes en position beaucoup plus stable ne s'éloigneront que très peu de leur position d'équilibre, il s'agit des chaînes cristallisées. Certaines chaînes arrivent donc à relaxer les contraintes alors que d'autres doivent subir les contraintes que le chargement global leur impose. Ces différences de comportement aboutissent à la formation de secteurs de concentrations de contraintes qui sont fonctions du comportement des chaînes macromoléculaires environnantes. Pour rendre compte numériquement de l'interaction entre phase amorphe et phase cristalline, plusieurs mesures s'imposent :

- Tout d'abord, pour qu'il y ait interaction entre deux phases, il est nécessaire que chaque phase ait sa propre loi de comportement. La phase amorphe et la phase cristalline auront donc leur propre loi de comportement.

- Ensuite, pour modéliser le fait que les contraintes effectivement ressenties par chaque phase peuvent être localement différentes, il est nécessaire d'associer à chaque phase une contrainte interne globale qui représente l'effet d'écran d'une phase sur l'autre.

V.1.3 Formalisme de la loi de comportement

Pour mieux traduire le comportement macroscopique du matériau, et prendre en compte son caractère biphasé, nous allons utiliser un modèle à deux termes. Le premier correspondra à la réponse du matériau aux temps courts tandis que le second correspondra à la réponse du matériau aux temps longs. A chaque terme sera associé une contraintes interne dont la

formulation a été développée dans le cadre de la thermodynamique des milieux continus [Germain – 1973], [Lemaître et Chaboche, 1985].

a. Formalisme général

En petites déformations, on admet la partition de la déformation totale en déformation élastique et viscoplastique :

$$\overline{\overline{\varepsilon}} = \overline{\overline{\varepsilon}}_e + \overline{\overline{\varepsilon}}_{vp} \qquad \text{(V.1)}$$

En intégrant la notion de contraintes internes dans la formulation de la vitesse de déformation développée par Lemaître et Chaboche [Lemaître et Chaboche, 1985], on peut définir la vitesse de déformation viscoplastique de la manière suivante, en uniaxial :

$$\dot{\varepsilon}_{vp} = \left(\frac{\sigma - \sigma_i}{K}\right)^n = \left(\frac{\sigma_v}{K}\right)^n \qquad \text{(V.2)}$$

où $\dot{\varepsilon}_{vp}$ est la vitesse de déformation plastique, σ_i est la contrainte interne, σ est la contrainte appliquée, K et n sont les paramètres de la loi de comportement. On définie la contrainte visqueuse, notée σ_v, comme étant la différence entre σ et σ_i.

La contrainte interne peut être décomposée en la somme de contraintes élémentaires. En multiaxial, on peut décrire la contrainte visqueuse de la manière suivante [Lemaître et Chaboche, 1985], [Chaboche, 1983] :

$$\sigma_v = J\left(\overline{\overline{\sigma}} - \overline{\overline{X}}\right) - R \qquad \text{(V.3)}$$

où J désigne une distance dans l'espace des contraintes. Pour un matériau obéissant au critère de Von Mises, J est défini de telle manière que :

$$J\left(\overline{\overline{\sigma}} - \overline{\overline{X}}\right) = \left[\left(\frac{3}{2}\left(\overline{\overline{\sigma'}} - \overline{\overline{X'}}\right) : \left(\overline{\overline{\sigma'}} - \overline{\overline{X'}}\right)\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(V.4)}$$

où $\overline{\overline{\sigma'}}$ et $\overline{\overline{X'}}$ représentent les déviateurs des tenseurs $\overline{\overline{\sigma}}$ et $\overline{\overline{X}}$.

Chaque terme de l'équation (V.3) peut être mis en relation avec le comportement mécanique du PA 11 :

- R est un seuil viscoplastique. Il représente la valeur de la contrainte locale à partir de laquelle les mécanismes visqueux vont pouvoir se manifester. Dans les polymères, les dimensions du domaine élastique étant très limitées, le seuil viscoplastique est par conséquent très faible. Il s'écrit sous la forme d'une loi d'écrouissage isotrope du matériau qui tend à élargir la taille du domaine élastique :

$$R = R_0 + Q(1 - e^{-b\varepsilon_{vp}}) \qquad \text{(V.5)}$$

où R_0, Q et b sont les paramètres de l'écrouissage isotrope.

- $\overline{\overline{X}}$ est appelée contrainte cinématique. Elle est gouvernée par une loi d'écrouissage cinématique non-linéaire qui représente la translation du domaine élastique dans l'espace des contraintes. Dans le cas des polymères semi-cristallins, la contrainte cinématique rend compte du glissement des chaînes macromoléculaires, c'est à dire du caractère viscoplastique du matériaux. En multiaxial, elle s'exprime sous la forme :

$$\overline{\overline{X}} = \frac{2}{3} C \overline{\overline{\alpha}} \qquad \text{avec} \qquad \dot{\overline{\overline{\alpha}}} = \dot{\overline{\overline{\varepsilon}}}_{vp} - \frac{3}{2}\frac{D}{C}\overline{\overline{X}}\dot{\varepsilon}_{eq}$$

En passant en uniaxial, $\dot{\varepsilon}_{eq} = \dot{\varepsilon}_{vp}$. On peut alors exprimer X de la manière suivante :

$$X = \frac{C}{D}(1 - e^{-D\varepsilon_{vp}}) \qquad \text{(V.6)}$$

où C et D sont les paramètres de l'écrouissage cinématique.

Finalement, nous pouvons exprimer la vitesse de déformation viscoplastique équivalente en uniaxial ($\dot{\varepsilon}_{eq} = \dot{\varepsilon}_{vp}$) :

$$\dot{\varepsilon}_{eq} = \left\langle \frac{|\sigma - X| - R}{K} \right\rangle^n \qquad \text{(V.7)}$$

où <F> représente la partie positive de F.

b. Le modèle à Double Déformation Inélastique (DDI)

Ce modèle a déjà été utilisé pour modéliser le comportement de polymères comme le polyéthylène [Hamouda, 2000]. L'équation (V.7) est l'équation de base dont nous avons besoin pour définir le comportement macroscopique du PA 11. Pour tenir compte du caractère hétérogène du matériau, nous pouvons décomposer la déformation viscoplastique totale en deux déformations viscoplastiques élémentaires :

$$\varepsilon_{vp} = \varepsilon_{vp1} + \varepsilon_{vp2} \qquad \text{(V.8)}$$

ε_{vp1} représentera la déformation viscoplastique aux temps courts, lors de la mise en charge en particulier, alors que ε_{vp2} représentera la déformation viscoplastique aux temps longs, par exemple lors d'un essai de fluage. A partir de l'équation (V.7), nous pouvons exprimer chaque vitesse de déformation viscoplastique :

$$\dot{\varepsilon}_{vp1} = \left\langle \frac{|\sigma - X_1| - R_1}{K_1} \right\rangle^{n_1} \qquad \text{et} \qquad \dot{\varepsilon}_{vp2} = \left\langle \frac{|\sigma - X_2| - R_2}{K_2} \right\rangle^{n_2} \qquad \text{(V.9)}$$

où X_i est l'écrouissage cinématique, R_i est l'écrouissage isotrope et K_i et n_i sont les paramètres de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{vp_i}$. Ces équations représentent le modèle à double déformations inélastiques (DDI). En ce qui concerne le PA 11, les écrouissages contenus dans les équations (V.9) vont prendre la forme suivante :

- Tout d'abord, les écrouissages cinématiques vont apporter le caractère visqueux non linéaire du PA 11, de telle sorte que :

$$X_1 = \frac{C_1}{D_1}(1 - e^{-D_1 \varepsilon_{vp1}}) \qquad \text{et} \qquad X_2 = \frac{C_2}{D_2}(1 - e^{-D_2 \varepsilon_{vp2}}) \qquad \text{(V.10)}$$

Nous voyons que nous avons besoin de quatre paramètres - C_1, D_1, C_2 et D_2 – pour définir l'écrouissage cinématique du PA 11.

- Ensuite, nous supposerons que la taille du domaine plastique est sensiblement constante, de telle sorte que l'écrouissage R se réduise à un seuil viscoplastique :

$$R_1 = R_{01} \qquad \text{et} \qquad R_2 = R_{02} \qquad \text{(V.11)}$$

Seulement deux paramètres sont donc nécessaires pour déterminer les seuils viscoplastiques : R_{01} et R_{02}.

L'équation (V.1) décomposait le comportement du matériau en deux parties : une partie élastique et une partie viscoplastique. La partie viscoplastique du comportement est définie par 10 paramètres : 5 pour les temps courts (n_1, K_1, C_1, D_1, R_{01}) et 5 pour les temps longs (n_2, K_2, C_2, D_2, R_{02}). A ces 10 paramètres, il faut ajouter le module de Young E qui caractérisera la déformation élastique, le coefficient de Poisson ν étant pris égal à 0,4. La figure V.5 récapitule les 11 paramètres qu'il faut connaître pour déterminer le comportement du matériau.

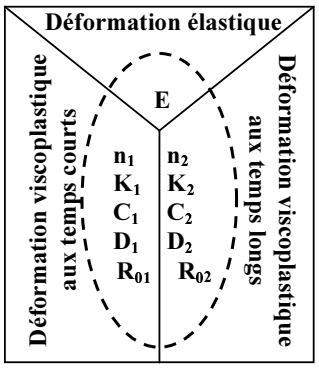


Figure V.5 : Les 11 paramètres de la loi DDI à identifier pour chaque matériau : 5 paramètres pour chacun des deux termes viscoplastiques et E pour le terme élastique. Le coefficient de Poisson ν est pris égal à 0,4.

V.2 Identification des paramètres des lois de comportement DDI

Nous allons principalement nous intéresser aux lois de comportement du PA 11 neuf et du PA 11 vieilli 60 jours. Le PA 11 neuf parce qu'il est représentatif des propriétés initiales du polymère, et le PA 11 vieilli 60 jours parce que ses propriétés sont similaires à celles du matériau vieilli en service. Les lois de comportement sont tout d'abord identifiées sur des éléments de volume. Elles serviront par la suite à connaître les champs de contrainte et de déformation dans une géométrie donnée.

Dans la partie V.1, nous avons retenu une loi de comportement qui s'applique au PA 11 : il s'agit du modèle DDI. Ce modèle comprend 11 coefficients. Ces coefficients vont être identifiés sur des essais de traction, de fluage (et dip-test) et de relaxation menés sur des éprouvettes lisses (sans fissure). La modélisation de ces essais est ensuite effectuée sur élément de volume représentatif (RVE) à partir des données expérimentales. La comparaison des courbes expérimentales avec les courbes simulées permet l'établissement de la loi de comportement des matériaux homogènes.

V.2.1 Méthode de détermination des lois de comportement

La détermination d'un nombre important de coefficients requiert l'utilisation d'une méthode de travail. La méthode décrite ci-dessous n'a pas la prétention d'être universelle et ne reflète que les grandes lignes d'action lors de l'optimisation des 11 coefficients. Nous allons utiliser le fait que la loi DDI se scinde en deux parties correspondant à deux domaines d'action temporels différents :

- Dans un premier temps, nous nous focalisons sur les essais de traction. Un essai de traction représente une sollicitation de mise en charge : les phénomènes visqueux restent minoritaires et les mécanismes de déformations représentent la réponse du matériau aux temps courts. Par conséquent, nous allons simuler ces essais en n'utilisant que le premier terme viscoplastique (ε_{vp1}) auquel il faut rajouter la déformation élastique :

- Comme première approche du module de Young E, nous pouvons utiliser la partie linéaire de la courbe des essais de traction. En effet, au tout début d'un essai de traction, le comportement d'un matériau est supposé être élastique pur. Dans ce cas, les contraintes et les déformations suivent la loi de Hooke, c'est à dire :

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$$

- Pour la partie viscoplastique, il reste cinq coefficients (n_1, K_1, C_1, D_1, R_{01}).

  Le coefficient n_1 est un indicateur de la non-linéarité de la phase amorphe. Aux temps courts, cette non-linéarité est relativement faible et le matériau se rapproche d'un comportement newtonien pour lequel n_1 est égal à 1.

  Le paramètre R_{01} représente le seuil de contrainte à partir duquel la déformation viscoplastique ε_{vp1} va débuter. Sur la courbe de traction, il peut correspondre, en

première approximation, à la contrainte à partir de laquelle la réponse du matériau n'est plus linéaire.

Les paramètres C_1 et D_1 caractérisent le comportement asymptotique. D'après l'équation (V.6), la contrainte X_1 sature à la valeur C_1/D_1 lorsque l'exponentielle $e^{-D\varepsilon_{vp}}$ tend vers 0. Or, cette exponentielle tend vers 0 à moins de 1% près quand la déformation viscoplastique atteint la valeur $5/D_1$. A contrainte constante σ, la vitesse de déformation viscoplastique décroît lorsque la déformation viscoplastique augmente. Elle peut devenir nulle si $(C_1/D_1) + R_1$ est supérieur à σ. Plus les valeurs de C/D et de R sont faibles, moins la saturation est possible.

Enfin, le paramètre K_1 est un facteur multiplicatif qui représente l'intensité de la vitesse de déformation. Il est par conséquent responsable du niveau global des courbes.

- Dans un second temps, nous pouvons nous intéresser aux essais plus longs comme le fluage et la relaxation. Le comportement à long terme va nous permettre à la fois de déterminer les coefficients de la déformation viscoplastique ε_{vp2}, mais aussi d'affiner les paramètres déterminés grâce aux essais de traction.

- Les essais de dip-test représentent une décharge élastique suivie d'un fluage « négatif ». L'intensité de la décharge élastique peut nous permettre d'affiner la valeur du module de Young E que nous avons déterminé précédemment à partir des essais de tractions.

- Les coefficients n_2, K_2, C_2, D_2 et R_{02} caractérisent la déformation à long terme :

  Le coefficient n_2 représente le degré de mobilité de la phase cristalline. Plus la phase cristalline est mobile et plus n_2 sera faible et se rapprochera de n_1. Pour une première approche, nous pourrons estimer que n_2 est deux à trois fois plus grand que n_1.

  Le paramètre R_{02} représente le seuil de contrainte à partir duquel la déformation viscoplastique ε_{vp2} va débuter. Dans le cas où la contrainte appliquée σ est inférieure à R_{02}, la vitesse de déformation viscoplastique aux temps longs restera nulle. R_{02} représente donc la contrainte à partir de laquelle les mécanismes visqueux se manifestent. Dans le cas de matériaux fortement visqueux comme les polymères, R_{02} est généralement assez faible.

  Les paramètres C_2 et D_2 représentent le comportement asymptotique de la phase cristalline. Leurs effets sur le comportement sont les mêmes que dans le cas de ε_{vp1}.

  K_2 est un facteur multiplicatif qui représente l'intensité de la vitesse de déformation aux temps longs. Il a donc lui aussi un effet marqué sur la vitesse de fluage.

Ces deux étapes nous permettent de donner une valeur approximative aux onze coefficients de la loi de comportement DDI. Il faut ensuite faire varier individuellement chaque coefficient pour mieux révéler l'influence qu'ils ont sur les courbes des différents essais. Ce n'est que lorsqu'un jeu de coefficient semble correct sur l'ensemble des courbes que nous pouvons penser l'améliorer en utilisant des méthodes d'optimisation numériques. En effet, une optimisation sur 11 coefficients à l'aide de méthodes numériques ne sera bénéfique que dans le cas où les intervalles des valeurs prises par les coefficients initiaux ne sont pas trop grand. Typiquement, les coefficients ne devraient pas varier de plus de 50 % afin de conserver la valeur physique que nous leur avons donnée.

V.2.2 Coefficients de la loi de comportement du matériau neuf

a. Première estimation des coefficients à partir de l'observation des courbes

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, une première estimation des coefficients va être possible à partir d'essais de traction puis à partir d'essais de fluage.

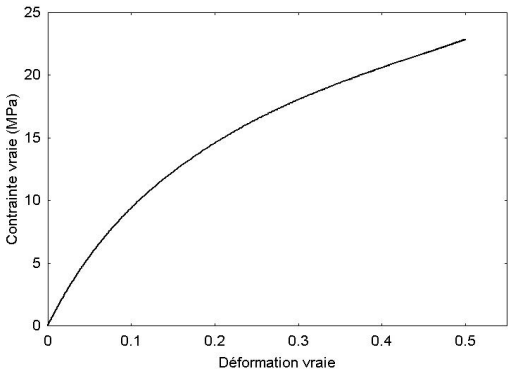


Figure V.6 : Courbe de traction du PA 11 neuf. Cet essai permet d'avoir une première idée du module de Young apparent ainsi que des coefficients du premier terme viscoplastique.

- Le comportement en traction (figure V.6) permet tout d'abord d'estimer plusieurs paramètres :

➢ Le domaine linéaire correspondant à la réponse élastique du matériau semble s'arrêter à des contraintes inférieures à 5 MPa. Dans ce domaine, la déformation élastique (contrôlée par le module de Young) est dominante et la déformation viscoplastique ε_{vp1} doit débuter. Nous allons supposer que la vitesse de déformation viscoplastique débute à peu près en milieu de zone élastique, afin qu'elle ait le temps de s'imposer face à la déformation élastique. Le seuil viscoplastique R_{01}, qui représente approximativement la contrainte pour laquelle ε_{vp1} débute, prendra donc dans un premier temps la valeur de 2,5 MPa.

➢ Dans la zone élastique, nous pouvons estimer un module de Young E apparent en traction égal à 120 MPa.

➢ Nous supposerons que la mise en charge a un comportement relativement linéaire. Nous prendrons en première approximation n_1 égal à 2.

- Le comportement en fluage (figure V.7) permet d'estimer d'autres paramètres, et d'affiner la valeur des premiers :

➢ La déformation mesurée d'une éprouvette soumise à un essai de fluage sous 6 MPa atteint rapidement un palier. Ceci indique que la vitesse de déformation aux temps longs est quasi-nulle sous une contrainte de 6 MPa. En première approximation, nous supposerons donc que le seuil viscoplastique R_{02} est situé à la moitié de cette valeur (de quoi laisser une marge suffisante pour qu'une vitesse non nulle puisse s'établir), soit un seuil viscoplastique R_{02} égal à 3 MPa.

➢ Nous prendrons arbitrairement un exposant n_2 égal à 3 fois n_1, soit $n_2 = 6$.

➢ La réponse du matériau aux essais de dip-tests, correspondant dans notre cas à des relâchements de 25 % de la contrainte initiale, devrait permettre d'affiner la valeur du module de Young.

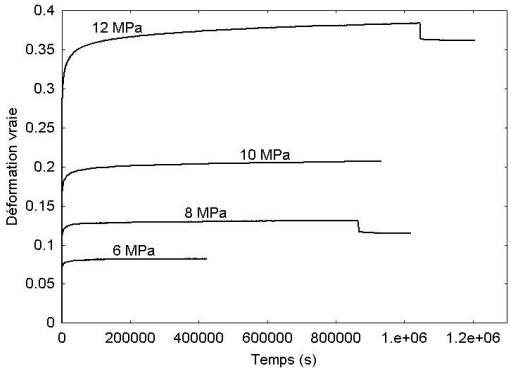


Figure V.7 : Courbes de fluage du PA 11 neuf sous 4 valeurs de chargements nominales : 6 MPa, 8 MPa, 10 MPa et 12 MPa. Ces essais permettent d'identifier les paramètres du deuxième terme viscoplastique et d'affiner ceux du premier terme.

Il est difficile d'estimer avec précision les contraintes d'écrouissage X_1 et X_2. Ce n'est qu'en testant plusieurs jeux de paramètres (C_1, D_1, C_2, D_2) sur les essais que nous pouvons nous faire une idée plus précise de leur valeur.

b. Optimisation des coefficients par méthode numérique

Les coefficients dont la valeur est estimée ci-dessus sont optimisés par méthode numérique. La méthode employée est appelée méthode SQP (pour Sequential Quadratic Programming) ou méthode PLM (pour Projected Lagrangian Method), intégrée dans le code de calcul par éléments finis Zébulon.

L'optimisation numérique consiste à comparer les simulations sur rve avec les courbes expérimentales de fluage, de dip-test, de traction et de relaxation correspondant aux essais effectués sur matériau neuf. A la suite de ces optimisations, nous sommes en mesure de proposer un jeu de coefficients dont les valeurs sont regroupées dans le tableau V.1:

E	n_1	K_1	C_1/D_1	D_1	R_{01}	n_2	K_2	C_2/D_2	D_2	R_{02}
200 MPa	2.32	8.26 MPa	28.28 MPa	5.22	1.6 MPa	6.36	27.56 MPa	17.28 MPa	8.47	3.95 MPa

Tableau V.1 : Valeur optimisée des coefficients de la loi de comportement DDI du PA 11 neuf.

En ce qui concerne les coefficients que nous avons pu estimer directement à partir des courbes d'essai au paragraphe V.2.2.a, les écarts entre la valeur estimé et la valeur optimisé ne sont pas trop importants (tableau V.2). Ce constat renforce l'interprétation physique que nous voulons donner à chaque paramètre :

	E	n_1	R_{01}	n_2	R_{02}
Paramètre estimé	200 MPa	2.00	2.5 MPa	4 à 6	3.00 MPa
Paramètre optimisé	267 MPa	2.32	1.6 MPa	6.36	3.95 MPa
Raison possible de cette évolution	Décharge lors du Dip-test	/	E optimisé plus élevé	/	/

Tableau V.2 : Valeur de départ et valeur optimisé des coefficients que nous pouvions préalablement estimer avant optimisation à partir des courbes expérimentales.

c. Analyse des courbes simulées

La comparaison des courbes expérimentales avec les courbes simulées laisse globalement apparaître une bonne corrélation :

- Pour l'essai de traction (figure V.8), nous pouvons constater que la corrélation d'ensemble est bonne. La mise en charge est légèrement surestimée par le calcul, ce qui indique que la valeur apparente du module de Young E optimisée est légèrement supérieure à celle calculée à partir des courbes expérimentales. A partir des courbes de traction, nous avions calculé la valeur apparente de E à 150 MPa. Néanmoins, pour simuler correctement la décharge lors du dip-test, l'optimisation propose une valeur apparente de E égale à 200 MPa.

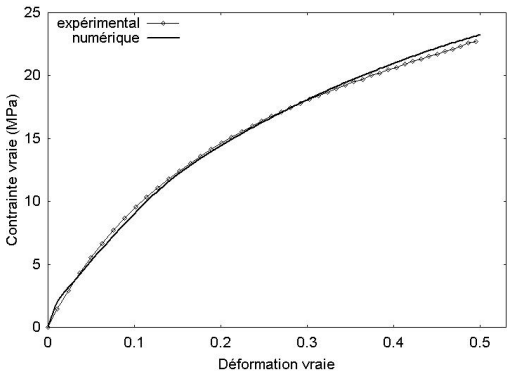


Figure V.8 : Courbe expérimentale et courbe numérique d'un essai de traction sur du PA 11 neuf. Le module de Young apparent est légèrement surestimé afin de simuler correctement les décharges lors d'essais de dip-test.

- En ce qui concerne le fluage, la corrélation des essais est représentée sur deux figures afin de vérifier que les simulations étaient à la fois correctes aux temps courts et aux temps longs :

- Sur la figure V.9, les essais de fluage sont représentés dans leur totalité. L'allure globale du comportement de fluage, c'est à dire en particulier que les niveaux de déformation, les vitesses de déformation et le comportement en dip-test de 25% en fin d'essai (décharge de 25 % du chargement initial) sont semblables à l'expérience.

- Plus précisément, afin de vérifier si la mise en charge est correctement reproduite, seul le début des essais de fluage est représenté sur la figure V.10 : les mises en charge simulées suivent bien l'allure des courbes expérimentales et ce, même dans les touts premiers moments des essais de fluage.

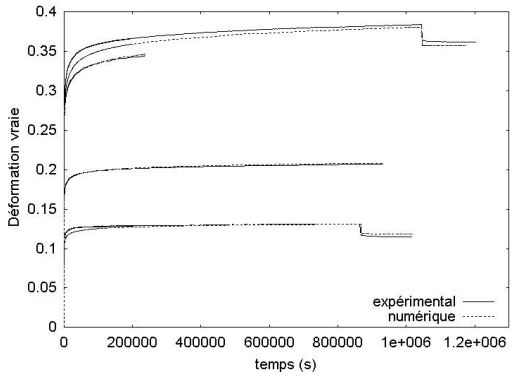


Figure V.9 : Courbes expérimentales et numériques des essais de fluage du PA 11 neuf. Les niveaux de déformation, les vitesses de déformation ainsi que les décharges lors des dip-test de 25% sont bien reproduits.

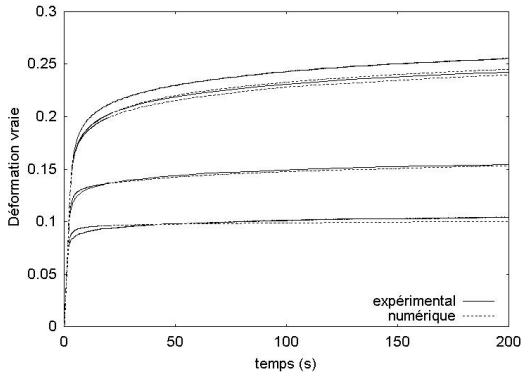


Figure V.10 : Courbes expérimentales et numériques des mises en charge des essais de fluage du PA 11 neuf. Le domaine présenté s'étend de 0 à 200 secondes. Les simulations reproduisent correctement les mises en charge.

- Pour les essais de relaxation, la corrélation est aussi vérifiée à deux échelles, aux temps courts et aux temps longs :

- Sur la figure V.11, la totalité des essais est représentée. On vérifie que l'allure globale du comportement en relaxation, c'est à dire en particulier que le niveau de la contrainte asymptotique et la vitesse de relaxation sont analogues à l'expérience.

- La simulation de la relaxation pour les temps courts est représentée sur la figure V.12. Malgré une mise en charge calculée légèrement surestimée, l'allure des courbes de relaxation aux temps courts montre un bon accord avec l'expérience.

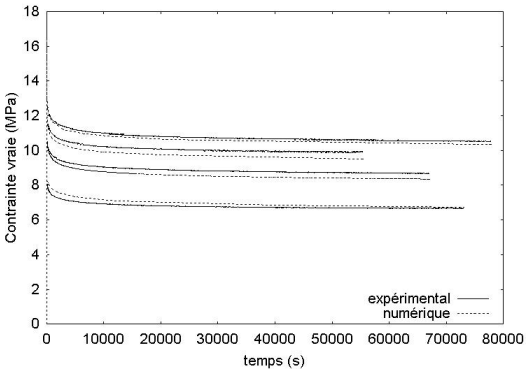


Figure V.11 : Courbes expérimentales et numériques des essais de relaxation du PA 11 neuf. Le niveau des contraintes asymptotiques ainsi que les vitesses de relaxation sont bien reproduits.

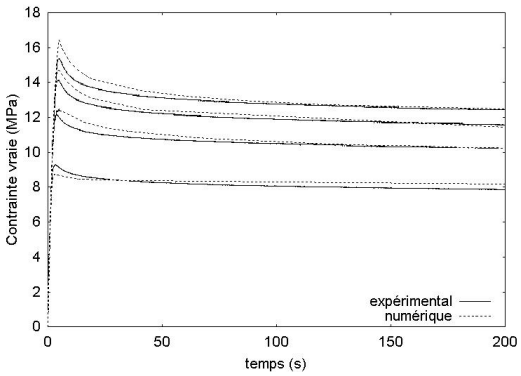


Figure V.12 : Courbes expérimentales et numériques des mises en charge des essais de relaxation du PA 11 neuf. Les simulations reproduisent correctement les mises en charge malgré une légère surestimation de la contrainte maximale lors de la mise en charge.

d. Interprétation physique des deux termes de déformation viscoplastique

L'utilisation de la loi DDI permet de simuler convenablement le comportement du PA 11 aux temps courts et aux temps longs grâce à l'utilisation de deux termes de déformation viscoplastique. Pour renforcer l'interprétation physique des ces deux déformations, nous allons détailler l'effet de chacun de ces deux termes sur l'allure globale du comportement. En découplant les deux termes, nous allons caractériser le domaine d'action de chacune des deux déformations viscoplastiques. Nous pouvons par exemple nous intéresser à la modélisation d'un essai de fluage avec, tout d'abord, uniquement la vitesse de déformation primaire ε_{vp1} et, ensuite, avec uniquement la vitesse de déformation secondaire ε_{vp2}. Les courbes obtenues permettent de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- Aux temps courts, figure V.13, la déformation viscoplastique primaire ε_{vp1} augmente très rapidement en début d'essai puis se stabilise progressivement au cours du temps. Ce terme est donc principalement actif au début de l'essai, lors de la mise en charge. Il simule le comportement d'une phase plutôt mobile, ayant un caractère visqueux peu marqué. Dans un polymère semi-cristallin, la phase la plus mobile est la phase amorphe, c'est pourquoi nous associons le terme de déformation primaire au comportement quasi élastoplastique de la phase amorphe du PA 11.

- La déformation viscoplastique secondaire ε_{vp2} augmente aussi en début d'essai, mais de façon plus progressive (figure V.14). Elle est majoritairement responsable de la vitesse de déformation globale de l'échantillon. Tout en étant de plus en plus faible, la vitesse de déformation secondaire ne s'annule pas et diminue moins vite que celle correspondant à la déformation primaire. La persistance d'une vitesse de déformation dans le temps indique un comportement très visqueux, caractéristique de chaînes macromoléculaires peu mobiles. C'est pourquoi nous associons le deuxième terme de déformation au comportement de la phase cristalline du PA 11.

- En traçant la déformation en fonction du temps en coordonnées logarithmiques, (figure V.15), nous pouvons observer globalement que la vitesse de déformation secondaire est deux fois plus importante que la vitesse de déformation primaire. En outre, la vitesse de déformation secondaire est quasi-linéaire en fonction du logarithme du temps.

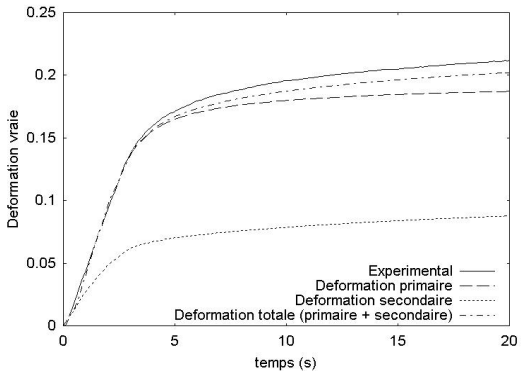


Figure V.13 : Courbes expérimentales et numériques de fluage aux temps courts du PA 11 neuf. La déformation primaire présente un seuil alors que la déformation secondaire évolue plus régulièrement

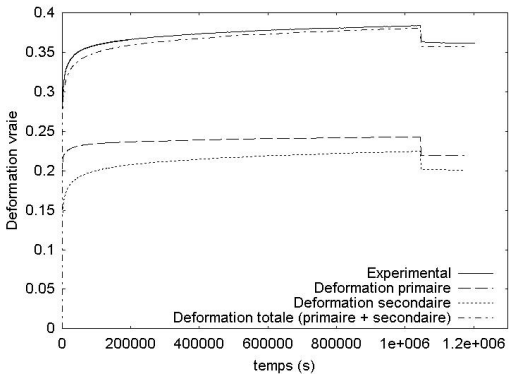


Figure V.14 : Courbe expérimentale et courbes numériques de fluage aux temps longs du PA 11 neuf. Le premier terme de déformation forme un seuil et le deuxième terme impose sa vitesse.

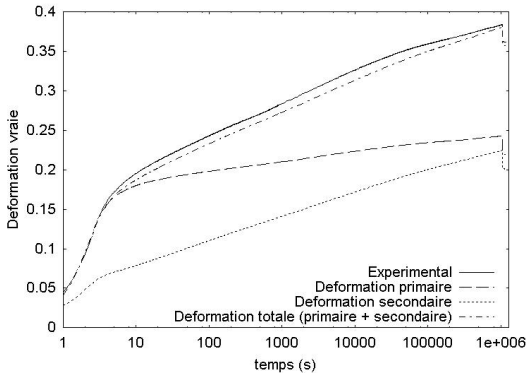


Figure V.15 : Courbe expérimentale et courbes numériques de fluage aux temps longs du PA 11 neuf. Le temps est en coordonnées logarithmique. La vitesse de déformation secondaire est deux fois plus grande que la vitesse de déformation primaire.

Finalement, les deux termes de la loi DDI permettent de prendre en compte le caractère biphasé du PA 11, dont le comportement est schématisé par le mécanisme de Peterlin (cf. figure I.5) [Perterlin - 1971] :

- Le premier terme de déformation simule le comportement de la phase amorphe, mobile, qui va se déformer dès les premiers moments de l'essai et arrive à saturation lorsque les chaînes macromoléculaires sont étirées. Ce mécanisme correspond à l'étape b) du modèle de déformation des polymères semi-cristallins proposé par Peterlin (cf. figure I.5). Lors d'un essai mécanique, ce mécanisme est principalement actif aux temps courts, lors des mises en charge.

- Le deuxième terme de déformation simule le comportement de la phase cristalline, beaucoup moins mobile instantanément, mais qui autorise des mouvements progressifs de faibles amplitudes dans le réseau cristallin par la formation de dislocation par exemple. Ce mécanisme correspond à l'étape c) du modèle de déformation des polymères semi-cristallins proposé par Peterlin (cf. figure I.5). Lors d'un essai mécanique, ce mécanisme devient progressivement plus important que le mécanisme précédent ; il est en particulier responsable de la vitesse de déformation en fluage aux temps longs.

V.2.3 Coefficients de la loi de comportement du PA 11 vieilli 60 jours

a. Première estimation des coefficients à partir de l'observation des courbes

La valeur approximative des coefficients initiaux peut être estimée de la même manière que dans le cas du matériau neuf. A partir d'essais de traction, puis d'essais de fluage, nous pouvons déterminer un certain nombre de paramètres :

- Le comportement en traction, figure V.16, permet d'estimer plusieurs paramètres :

➢ Le domaine linéaire correspondant à la réponse élastique du matériau semble s'arrêter à des contraintes de l'ordre de 6 à 7 MPa. Dans ce domaine, la déformation élastique (contrôlée par le module de Young apparent) est dominante et la déformation viscoplastique ε_{vp1} doit débuter. Comme dans le cas du PA 11 neuf, nous allons supposer que la vitesse de déformation viscoplastique débute à peu près en milieu de zone élastique, afin qu'elle ait le temps de s'imposer face à la déformation élastique. Le seuil viscoplastique R_{01}, qui représente approximativement la contrainte pour laquelle ε_{vp1} débute est donc dans un premier temps estimé à 3,5 MPa.

➢ Dans la zone élastique, nous pouvons estimer un module de Young E apparent égal à 265 MPa.

➢ Comme pour le matériau neuf, nous supposerons que la mise en charge a un comportement relativement linéaire. Nous prendrons en première approximation n_1 égal à 2.

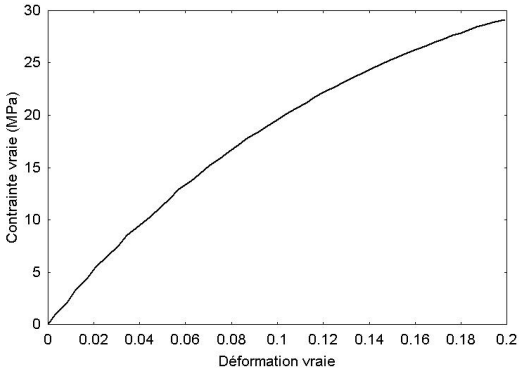


Figure V.16 : Courbe expérimentale de traction du PA 11 vieilli. Cet essai permet d'avoir une première idée du module de Young apparent ainsi que des coefficients du premier terme viscoplastique.

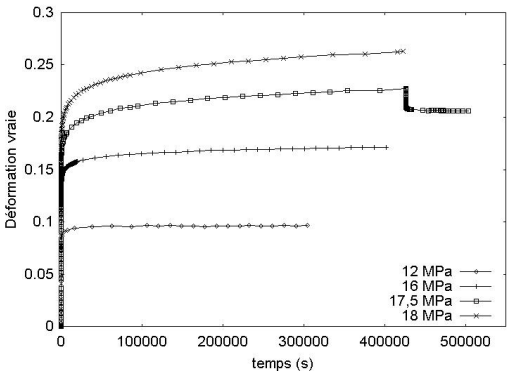


Figure V.17 : Courbes expérimentales de fluage du PA 11 vieilli. Ces essais permettent d'identifier les paramètres du deuxième terme viscoplastique et d'affiner ceux du premier terme.

- Le comportement en fluage, figure V.17, permet d'estimer d'autres paramètres :

  - La vitesse de déformation d'une éprouvette soumise à un essai de fluage sous 12 MPa tend rapidement vers 0. Ceci indique que la vitesse de déformation aux temps longs est quasi-nulle sous une contrainte de 12 MPa. En première approximation, nous supposerons que le seuil viscoplastique R_{02} est égal à la moitié de cette valeur (de quoi laisser une marge suffisante pour qu'une vitesse non nulle puisse s'établir), soit R_{02} égal à 6 MPa.

  - Nous prendrons arbitrairement un exposant n_2 égal à 3 fois n_1, soit $n_2 = 6$.

  - La réponse du matériau aux essais de dip-tests, correspondant dans notre cas à des relâchements de 25 % de la contrainte initiale, devrait permettre d'affiner la valeur du module de Young.

Il est difficile d'estimer avec précision les contraintes d'écrouissage X_1 et X_2. Ce n'est qu'en testant plusieurs jeux de paramètres (C_1, D_1, C_2, D_2) sur les essais que nous pouvons nous faire une idée plus précise de leur valeur.

b. Valeurs des coefficients optimisées par méthode numérique

Les coefficients du matériau vieilli sont optimisés de la même manière que ceux correspondant au matériau neuf. Les simulations sur rve des essais de traction, de fluage dip-test et de relaxation sont comparées aux courbes expérimentales. Le module d'optimisation du code de calcul Zebulon permet de sortir le jeu de coefficient suivant (tableau V.3) :

E	n_1	K_1	C_1/D_1	D_1	R_{01}	n_2	K_2	C_2/D_2	D_2	R_{02}
267 MPa	2.32	31.02 MPa	27.72 MPa	15.63	3.94 MPa	4.65	63.97 MPa	16.79 MPa	21.34	6.67 MPa

Tableau V.3 : Valeur optimisée des coefficients de la loi de comportement DDI du PA 11 vieilli.

c. Discussion sur les coefficients et analyse du comportement simulé global

La comparaison des courbes expérimentales avec les courbes simulées laisse globalement apparaître une bonne corrélation :

- Pour l'essai de traction, figure V.18, nous constatons que la mise en charge est correctement simulée, ce qui indique que le module de Young estimé sur la courbe de traction a pu être gardé lors de l'optimisation. En effet, la valeur optimisée du module de Young est de 267 MPa alors qu'elle était estimée à 265 MPa. Aucun réajustement n'a été nécessaire pour simuler la décharge lors du dip-test.

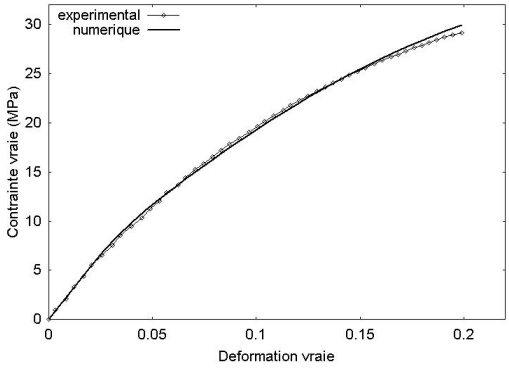


Figure V.18 : Courbe expérimentale et courbe numérique d'un essai de traction sur du PA 11 vieilli. Le module de Young apparent simule parfaitement la mise en charge élastique (jusqu'à 6 MPa).

- En ce qui concerne le fluage, la corrélation des essais est représentée sur deux figures afin de vérifier que les simulations sont correctes à la fois aux temps longs et aux temps courts :

➢ Sur la figure V.19, la totalité de la durée des essais de fluage est représentée. On vérifie que l'allure globale du comportement de fluage, c'est à dire en particulier les niveau de déformation, les vitesses de déformation et les décharges en fin d'essai (dip-test) sont similaires à l'expérience.

➢ Plus précisément, afin d'observer la mise en charge, seul le début des essais est représenté sur la figure V.20. Nous constatons que les mises en charge simulées sont sous-estimées d'environ 10 %. Etant donné que la corrélation d'ensemble est bonne, nous considérons que cette erreur est acceptable.

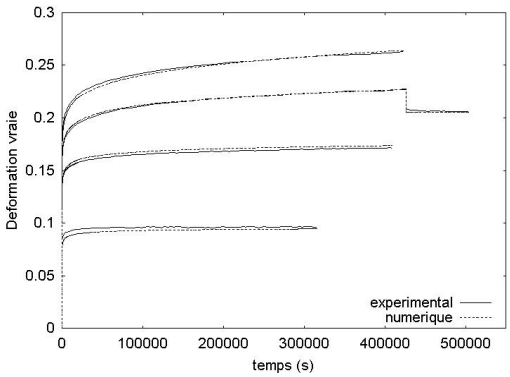


Figure V.19 : Courbes expérimentales et numériques des essais de fluage du PA 11 vieilli. Les niveaux de déformation, les vitesses de déformation ainsi que les décharges lors des dip-test de 25% sont bien reproduits.

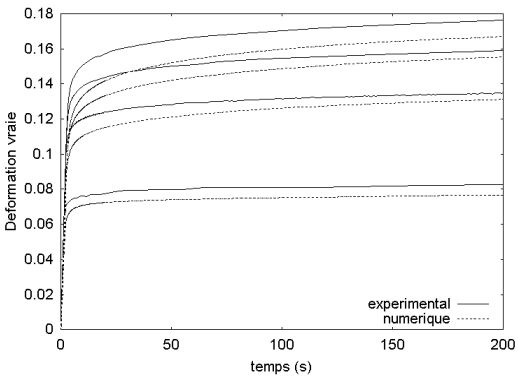


Figure V.20 : Courbes expérimentales et numériques des mises en charge des essais de fluage du PA 11 neuf. L'écart entre les courbes simulées et les courbes expérimentales atteint au maximum 10 % en fin de mise en charge.

- Pour les essais de relaxation, la corrélation est aussi vérifiée à deux échelles : aux temps courts et aux temps longs :

➢ Sur la figure V.21, la totalité des essais est représentée. Malgré une légère sous-estimation de la contrainte relaxée, on vérifie que l'allure globale du comportement en relaxation, c'est à dire le niveau des contraintes asymptotiques et la vitesse de relaxation, sont analogues à l'expérience.

➢ La simulation de la relaxation pour les temps courts est représentée sur la figure V.22. Malgré une mise en charge calculée légèrement surestimée, l'allure des courbes de relaxation aux temps courts montre un bon accord avec l'expérience.

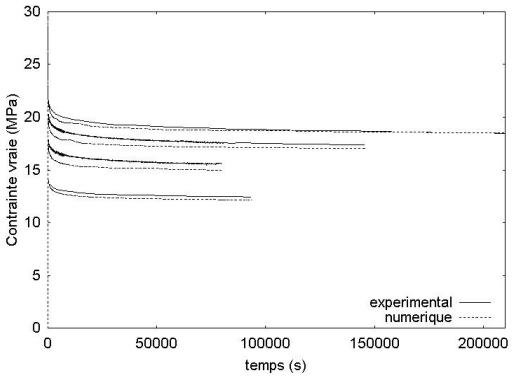


Figure V.21 : Courbes expérimentales et numériques des essais de relaxation du PA 11 vieilli. Le niveau des contraintes asymptotiques ainsi que les vitesses de relaxation sont corrects.

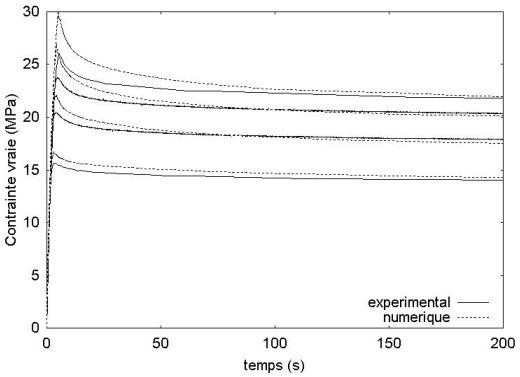


Figure V.22 : Courbes expérimentales et numériques des mises en charge des essais de relaxation du PA 11 vieilli. Les simulations reproduisent correctement les mises en charge malgré une surestimation de la contrainte maximale lors de la mise en charge.

d. Interprétation physique des deux termes de déformation

De la même manière que pour le matériau neuf, nous avons découplé les deux termes de déformations afin d'observer leur influence sur le comportement global du matériau vieilli. Nous avons simulé un essai de fluage avec tout d'abord uniquement le premier terme, puis avec uniquement avec le deuxième terme, et enfin avec les deux termes. Les courbes numériques sont comparées à la courbe expérimentale sur la figure V.23.

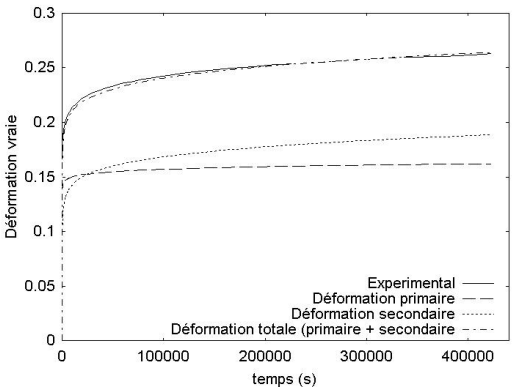


Figure V.23 : Courbe expérimentale et courbes numériques de fluage aux temps longs du PA 11 vieilli. Le premier terme de déformation forme un seuil et le deuxième terme impose sa vitesse de déformation.

La figure V.23 confirme que le premier terme de déformation permet de simuler la mise en charge en formant un palier en début d'essai alors que le deuxième terme reproduit plutôt la vitesse de déformation en fluage. L'interprétation physique est la même que pour le PA 11 neuf (cf. paragraphe V.2.2.d): chaque terme peut être associé à la déformation d'une phase du polymère dont l'évolution temporelle suit le modèle de déformation proposée par Peterlin [Peterlin – 1971]. D'autre part, on observe que les deux termes de déformation interagissent l'un sur l'autre puisque la déformation totale, obtenue en utilisant les deux termes de déformations, n'est pas égale à la somme de la déformation obtenue avec le premier terme et de celle obtenue avec le deuxième terme.

V.2.4. Comparaison des coefficients du matériau neuf et du matériau vieilli

Certains coefficients ou rapports entre coefficients sont pratiquement identiques pour le matériau neuf et le matériau vieilli. Il s'agit de n_1, de C_1/D_1 et de C_2/D_2 (Tableau V.4). Ce phénomène n'ayant pas été recherché lors de l'optimisation des coefficients des deux matériaux, le fait qu'ils restent constant tendrait à prouver qu'ils ne varient pas en fonction du vieillissement du PA 11. Dans ce cas, si nous cherchions à élaborer une loi de comportement fonction du vieillissement du matériau, la détermination des coefficients en serait facilitée.

	n_1	C_1/D_1	C_2/D_2
PA 11 neuf	2.32	28.28 MPa	17.28 MPa
PA 11 vieilli	2.32	28.28 MPa	16.79 MPa

Tableau V.4 : Coefficients restant constants dans le PA 11 entre l'état neuf et l'état vieilli

Le tableau V.4 permet de formuler plusieurs remarques :

- Nous avons identifié le paramètre n_1 comme étant l'exposant de fluage de la phase amorphe du PA 11. Par nature, le vieillissement n'affectant que la phase amorphe (cf. chapitre 2), il est étonnant que ce paramètre reste constant.

- Les rapports C_1/D_1 et C_2/D_2 représentent respectivement la valeur asymptotique de la contrainte interne X_1 et X_2. Nous vérifiions qu'il existe bien un domaine de contrainte dans lequel la vitesse de déformation primaire est nulle alors que la vitesse de déformation secondaire est non nulle. Si nous faisons abstraction des seuils plastiques, ce domaine correspond aux contraintes comprises entre C_2/D_2 et C_1/D_1.

- Dans l'espace des contraintes, C_1/D_1 et C_2/D_2 représentent deux ensembles ayant une taille limite asymptotique qui ne varie pas en fonction du vieillissement. Leur taille asymptotique est constante égale à C_i/D_i quand ε_i tend vers $5/D_i$, mais leur position varient en fonction du seuil plastique R_{0i}, fonction du vieillissement.

Dans le tableau V.5, nous comparons l'ensemble des coefficients du matériau neuf et du matériau vieilli. Nous voyons qu'une grande partie des coefficients change dans le passage entre le matériau neuf et le matériau vieilli.

	E	n_1	K_1	C_1/D_1	D_1	R_{01}	n_2	K_2	C_2/D_2	D_2	R_{02}
PA 11 neuf	200	2.32	8.26	~ 28	5.22	1.6	6.36	27.56	~ 17	15.63	3.95
PA 11 vieilli	267	2.32	31.02	~ 28	8.47	3.94	4.65	63.97	~ 17	21.34	6.67
Evolution	↗	=	↗	=	↗	↗	↘	↗	=	↗	↗

Tableau V.5 : Evolution des paramètres de la loi DDI lors du passage du PA 11 neuf au PA 11 vieilli.

Le vieillissement rend le PA 11 plus raide, c'est à dire que pour une même contrainte, le matériau vieilli se déforme beaucoup moins que le matériau neuf. Ce phénomène est en particulier dû à la perte du plastifiant au cours du vieillissement (voir chapitre 2 et 3). A partir du tableau V.5 nous pouvons vérifier que le vieillissement entraîne :

- L'augmentation du module de Young. La perte de plastifiant entraîne une rigidification du matériau.

- L'augmentation de K_1 et de K_2. Le matériau vieilli est plus rigide et n'autorise pas l'apparition de déformations aussi importantes que le matériau neuf.

- L'augmentation de D_1 et de D_2 : Les vitesses de déformations saturent pour des déformations proportionnelles à $5/D_i$. Dans le matériau vieilli, les vitesses de déformation saturent donc pour des déformations plus faibles, ce qui est corollaire au fait qu'il présente moins de déformation.

- L'augmentation de R_{01} et R_{02}. Le matériau vieilli est plus rigide : la viscosité prend place pour des contraintes plus élevées.

- La diminution de n_2. A l'état non vieilli, la cohésion des lamelles cristallines est renforcée par la présence de chaînes liens qui relient les lamelles entre elles (cf. figure I.1). Lors du vieillissement, une partie des chaînes liens est hydrolysée et n'assure plus son rôle. Les lamelles cristallines deviennent donc davantage mobiles et le comportement de la phase cristalline se rapproche de celui de la phase amorphe, ce qui se traduit par la diminution de n_2.

V.3 Modélisation de l'endommagement

La loi de comportement du matériau homogène étant identifiée, l'objectif est dorénavant de reproduire le comportement local du matériau, notamment en présence de fissures se propageant dans l'éprouvette et pouvant éventuellement mener à la rupture. La modélisation de la fissuration requiert l'utilisation d'une variable d'endommagement locale qui caractérise l'état du dommage en tout point d'une éprouvette.

Il existe deux grandes classes de variables d'endommagement suivant qu'elles sont couplées ou non à la loi de comportement. En fonction du modèle utilisé, il décrira soit uniquement le temps à l'amorçage d'un mécanisme (modèle non couplé), soit un temps à l'amorçage suivi d'une propagation de fissure (modèle couplé) :

- Les variables non couplées sont totalement indépendantes de la loi de comportement du matériau, c'est à dire que l'endommagement n'affecte pas le comportement du matériau. Ces variables sont calculées en post-processeur à la suite du calcul de la structure complète sans endommagement. Ces variables sont appliquées à des fissures stationnaires et sont utilisées dans le but d'atteindre une durée à l'amorçage d'un mécanisme donné.

- Les variables couplées dépendent d'un modèle dont la loi d'évolution est couplée à chaque instant à la loi de comportement du matériau. A chaque pas du calcul, la variable d'endommagement est calculée en fonction de l'état de contrainte et de déformation de chaque point de Gauss. Ces modèles permettent d'appliquer en temps réel les modifications résultantes de l'endommagement sur la loi de comportement homogène du matériau. L'établissement d'un critère de rupture local conduit à la modélisation en temps réel de l'avancée de la fissure. Ces modèles permettent de décrire l'amorçage et la propagation d'une fissure.

Pour qu'un modèle soit pertinent, il est nécessaire qu'il corresponde avec l'expérience sur le plus grand nombre d'aspects possibles. Dans notre cas, nous avons choisi d'identifier les paramètres des lois d'endommagement en tenant compte à la fois du positionnement des temps à rupture et des longueurs de propagation de fissure. La pertinence des modèles est ensuite évaluée en changeant la configuration des fissures (fissures en mode mixte I+II).

V.3.1 Maillages, hypothèses de calculs et conditions de validité des résultats

Les calculs de structures sont effectués sur des maillages reproduisant fidèlement la géométrie expérimentale des éprouvettes et en particulier la longueur des pré-fissures. Néanmoins, afin de réduire les temps de calculs, on est tenté de simplifier la géométrie réelle en passant par exemple d'une géométrie tridimensionnelle (3D) à une géométrie bidimensionnelle (2D) avec hypothèse de contraintes planes (CP) ou de déformations planes (DP). Sur la figure V.24, nous comparons les réponses de calculs numériques effectués avec différentes hypothèses avec la réponse expérimentale d'un essai de fluage sur éprouvette DENT de PA 11 vieilli. Quatre hypothèses de calculs sont comparés :

- en 2D : contraintes planes et déformations planes ;

- en 3D : maillage complet 3D ;

- en maillage mixte 2D/3D : maillage de la zone de la fissure en 3D tandis que le reste de l'éprouvette est en contraintes planes.

Pour le moment, nous utilisons uniquement la loi de comportement du matériau homogène sans utiliser de variable d'endommagement.

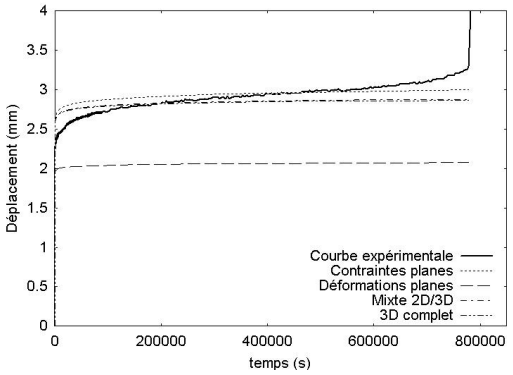


Figure V.24 : Courbe expérimentale et courbes numériques d'un essai de fluage sur éprouvette DENT de PA 11 vieilli. Quatre conditions de calcul sont testées : CP, DP, 3D et mixte 2D(CP)/3D.

Tout d'abord, nous remarquons sur la figure V.24 que les hypothèses de calculs influent fortement sur la réponse numérique de la structure :

- En ce qui concerne les calculs strictement 2D, on observe une nette différence entre le mode de déformations planes et le mode de contraintes planes. Du point de vue de la réponse globale du matériau, on constate que le mode de calcul correspondant le mieux à l'expérience est le calcul en contraintes planes. Ceci provient du fait que nos éprouvettes sont peu épaisses (6,5 mm) et que l'effet d'épaisseur est donc peu marqué (une plaque d'épaisseur infinie est dans un état de déformations planes). Ce constat confirme la validité de l'hypothèse de contraintes planes utilisée dans l'approche globale développée dans le chapitre 4. Néanmoins, pour pouvoir par la suite coupler l'endommagement à la loi de comportement, nous ne pouvons pas nous contenter des calculs 2D en contraintes planes. En effet, un ligament soumis à un chargement en contraintes planes strictionne immédiatement du fait des conditions aux limites l'obligeant à conserver $\sigma_{zz} = 0$ sur ses deux faces.

- La troisième dimension peut être introduite soit sur l'ensemble de l'éprouvette, soit seulement sur une zone nécessitant son utilisation. Nous avons décrit au point précédent que la fissure ne pouvait être traitée ni en contraintes planes à cause de la striction, ni en déformations planes à cause d'une trop faible épaisseur de l'éprouvette. La zone de la fissure doit donc être maillée en trois dimensions. Lorsque seule la zone de la fissure est maillée en 3D alors que le reste de l'éprouvette est traitée en CP, il s'agit d'un calcul mixte 2D/3D. Lorsque toute l'éprouvette est traitée en 3D, il s'agit d'un calcul 3D complet. Etant donné la très faible différence de la réponse globale calculée entre le 2D/3D mixte et le 3D complet, nous avons décidé d'effectuer les calculs à partir de maillages mixtes 2D/3D, ce qui réduit considérablement les temps de calculs. Les éléments du maillage présents sur le trajet de la fissure ont une largeur de

100 microns, une hauteur de 50 microns, et une épaisseur de 3,25/3 ≈ 1,08 mm (figure V25).

D'autre part, les vitesses de fluage stabilisé calculées sont toutes inférieures à la vitesse de fluage expérimentale. La principale différence entre les simulations et l'expérience qui peut expliquer ce phénomène est que les fissures expérimentales se propagent, alors que les simulations sont appliquées pour le moment à des fissures stationnaires. La section nette de l'éprouvette simulée restant constante, les déformations calculées resteront inférieures aux déformations mesurées expérimentalement.

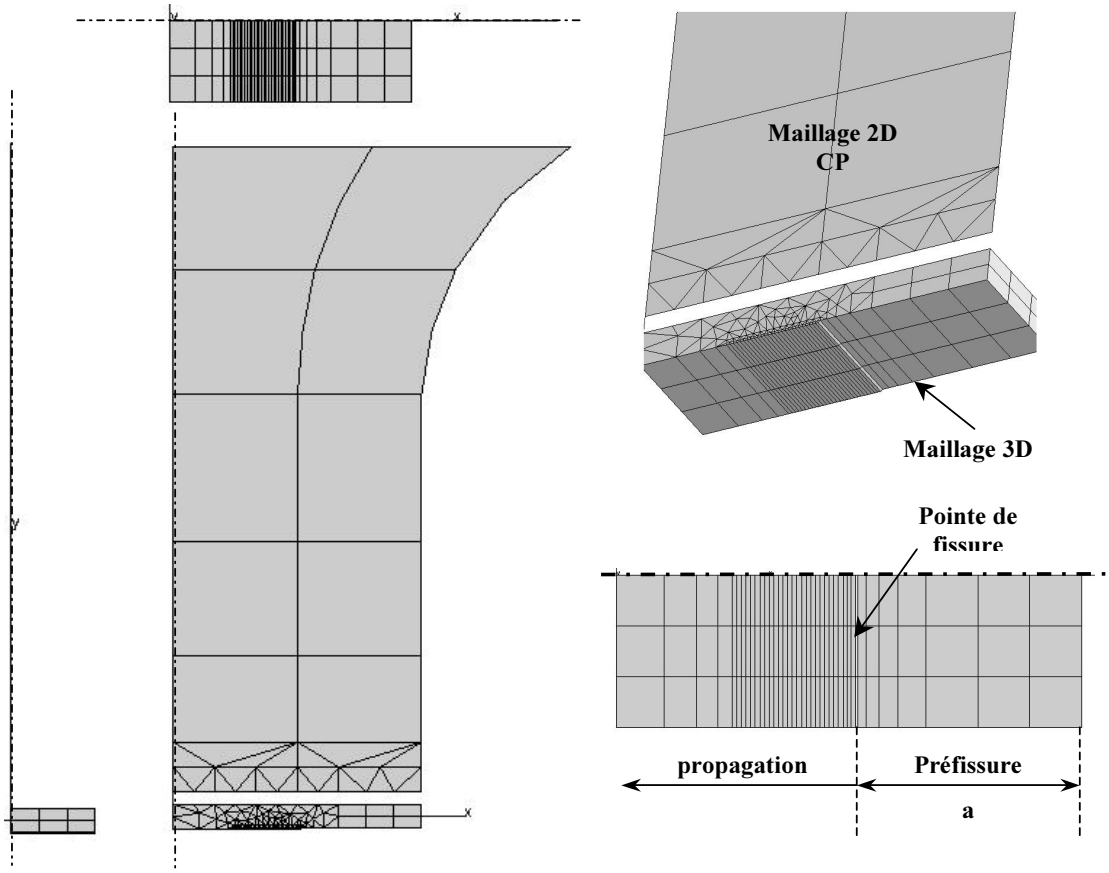


Figure V.25 : Détails du maillage de l'éprouvette pour les calculs 2D(contraintes planes)/3D. Seulement ¼ de l'éprouvette est maillée pour des raisons de symétrie. En pointe de fissure, les éléments ont pour dimension : 100 µm dans le sens de la propagation de la fissure, 50 µm dans la hauteur de l'éprouvette, et environ 1.08 mm dans la largeur.

V.3.2 Prise en compte de l'endommagement

a. Présentation d'un modèle non couplé : la loi incrémentale

La loi incrémentale a été développée dans un cadre qui constitue une extension de la mécanique des milieux continus. On associe à l'endommagement une variable interne phénoménologique notée D. Une formulation intéressante de cette variable interne a été proposé par A. Diboine [Diboine – 1982] et C. Levaillant [Levaillant – 1984]. Elle s'appuie sur une loi incrémentale qui s'exprime sous la forme suivante :

$$dD = A.\Sigma^{\alpha}.\varepsilon_{eqf}{}^{\beta}.d\varepsilon_{eqf} \tag{V.12}$$

où Σ (MPa) est la plus grande contrainte principale, ε_{eqf} est la déformation équivalente de fluage au sens de Von Mises (déformation vraie), D est la variable d'endommagement et A, α et β sont des constantes dépendantes du matériau.

Par l'intermédiaire des coefficients α et β, la loi incrémentale permet de privilégier le contrôle de l'endommagement soit par la plus grande contrainte principale, soit par la déformation équivalente de fluage, et ceci en fonction des mécanismes mis en jeu lors de la fissuration.

Notions d'endommagement critique D_c et de distance caractéristique X_c

Le temps à l'amorçage d'un mécanisme donné est atteint lorsque la variable d'endommagement D a atteint sa valeur critique D_c à la distance caractéristique X_c, autrement dit $D = D_c$ à la distance $X = X_c$.

J. Lemaître et J. L. Chaboche [Lemaître et Chaboche – 1985], D.R. Hayhurst [Hayhurst – 1983], R. Billardon [Billardon – 1987] ou encore S. Murakami et coll. [Murakami et coll. - 1988] définissent la fissure comme le lieu des points entièrement endommagés, c'est à dire le lieu des points où la variable D est égal à 1. Nous prendrons comme valeur d'endommagement critique la valeur 1. La distance caractéristique X_c est à déterminer à partir de la géométrie des éprouvettes.

b. Présentation du modèle couplé : le modèle GTN

Nous utilisons le modèle de Gurson, Tvergaard et Needleman (modèle GTN) [Gurson – 1977] [Tvergaard – 1986]. Ce modèle de couplage a été développé pour simuler l'endommagement de matériaux qui s'endommagent par germination et croissance de cavités. Il permet la simulation de l'endommagement et de la rupture dans les matériaux ductiles. Le PA 11 est un matériau visqueux et il ne contient pas de pores : à l'évidence il ne remplit pas les conditions pour suivre ce modèle. Néanmoins, il est intéressant d'utiliser ce modèle pour avoir la possibilité de simuler une avancée de fissure en temps réel au cours du calcul, ce qui semble plus pertinent vis à vis de l'expérience.

Initialement, le modèle développé par Gurson [Gurson – 1977] décrit la croissance d'une cavité sphérique dans une matrice parfaitement plastique. Le potentiel plastique est défini par :

$$\phi(\underline{\underline{\Sigma}}, f, \sigma_0) = \frac{\Sigma_{eq}^{\ 2}}{\sigma_0^{\ 2}} + 2f\cosh\left(\frac{3\Sigma_m}{2\sigma_0}\right) - (1+f^2) \qquad \text{(V.13)}$$

où $\underline{\underline{\Sigma}}$ est le tenseur des contraintes macroscopiques (matrice + porosité), Σ_{eq} est la contrainte macroscopique équivalente, $\Sigma_m=\Sigma_{kk}/3$ est la contrainte macroscopique moyenne, f est la porosité du matériau et σ_0 est la limite d'élasticité de la matrice.

Par la suite, ce modèle a été modifié par Tvergaard et Needleman [Tvergaard et Needleman – 1984] [Tveegard – 1986] pour, d'une part, prendre en compte la possibilité d'un écrouissage du matériau et, d'autre part, prendre en compte l'interaction entre les cavités formées :

- La prise en compte de l'écrouissage du matériau s'effectue en remplaçant dans l'expression V.13 la limite d'élasticité de la matrice parfaitement plastique σ_0 par la résistance à l'écoulement de la matrice écrouissable $\sigma_y = f(p)$. La variable p est la variable d'écrouissage, elle représente la déformation plastique effective. L'écrouissage est supposé isotrope et il se calcule en supposant l'égalité de la dissipation plastique microscopique (de porosité f) et de la dissipation macroscopique. Son évolution est donnée par :

$$(1-f)\dot{p}\sigma_y = \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_p : \underline{\underline{\Sigma}} \qquad \text{(V.14)}$$

- La prise en compte d'une interaction entre les cavités va permettre de rendre compte de l'accélération de la croissance des cavités pendant le stade de coalescence. On introduit alors la notion de porosité critique au-delà de laquelle la porosité f est plus endommageante que si elle restait sphérique. La porosité est alors définie à l'aide de la fonction f^* de la manière suivante :

$$f^*(f) = \begin{cases} f & \text{si} \quad f \le f_c, \\ f_c + \delta(f - f_c) & \text{si} \quad f \ge f_c, \end{cases} \qquad \text{(V.15)}$$

Suite à ces modifications, le modèle GTN prend la forme :

$$\phi\left(\underline{\underline{\Sigma}}, f, \sigma_y\right) = \frac{\Sigma_{eq}^{\ 2}}{\sigma_y^{\ 2}} + 2q_1 f^* \cosh\left(\frac{3q_2\Sigma_m}{2\sigma_y}\right) - (1 + q_1^{\ 2} f^{*2}) \qquad \text{(V.16)}$$

Lois d'évolution de la porosité

La porosité évolue suite à l'action de deux mécanismes :

- La croissance des cavités existantes. La croissance de la porosité est fonction de la variation de volume de la matrice. A partir du principe de conservation de la masse, cette variation de volume est directement liée à la trace du tenseur des vitesses de déformation macroscopiques $\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_p$:

$$\dot{f}_{croissance} = (1-f)trace(\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_p) \qquad \text{(V.17)}$$

où $$tr(\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_p) = tr\left(\dot{\lambda}\frac{\partial\phi}{\partial\underline{\underline{\Sigma}}}\right) = \dot{\lambda}\frac{3q_1q_2f^*}{\sigma_y}\sinh\left(\frac{3q_2\Sigma_m}{2\sigma_y}\right) \neq 0 \qquad \text{(V.18)}$$

- La germination de nouvelles cavités. La germination de nouvelles cavités peut prendre différentes formes. Son expression générale est la suivante :

$$\dot{f}_{germi} = B_n\dot{\sigma}_{eff} + A_n\dot{p} \qquad \text{(V.19)}$$

où $\dot{\sigma}_{eff} = \alpha\dot{\sigma}_{eq} + \beta\dot{\sigma}_{kk}$. B_n et A_n sont des constantes représentant l'intensité de la germination contrôlée respectivement en contrainte et en déformation. La figure V.26 schématise les trois principales lois de germination utilisées dans la littérature [Tanguy – 2001]:

a) La germination en amas,

b) La germination continue,

c) La germination statistique.

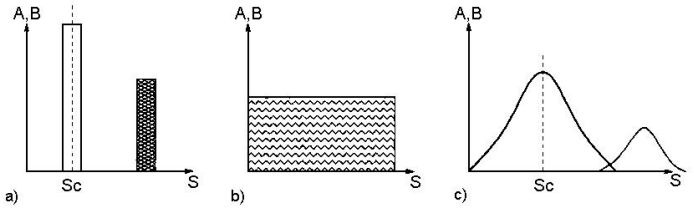


Figure V.26 : Schématisation des trois principales lois de germination utilisées dans la littérature [Tanguy – 2001] :
a) La germination en amas
b) La germination continue
c) La germination statistique.

V.3.3 Détermination des paramètres d'endommagement

a. Les essais de référence et les géométries utilisées

Nous avons vu au chapitre 3 que les éprouvettes de PA 11 vieilli 60 jours étaient sensibles au mécanisme de fissuration fragile lente en fluage. Expérimentalement, cette fissuration fait suite à l'apparition d'un endommagement sous forme de crazes que nous avons décrit dans le chapitre 3. Pour déterminer numériquement les temps à rupture et simuler la propagation des fissures, les 5 essais de fluage les plus longs sont sélectionnés afin d'identifier les paramètres des lois d'endommagement. Les caractéristiques essentielles de ces 5 essais sont regroupées dans le tableau V.6. L'optimisation des coefficients des lois d'endommagement se fera de manière à obtenir le meilleur accord à la fois en terme de temps à rupture, mais aussi en terme de longueur de propagation de fissure.

	Référence	Chargement	c = b-a	Temps à rupture (s)
Essai A	Fl2vf1523a	975 N	4.87 mm	152 300 s
Essai B	Fl2vf15a	955.5 N	4.87 mm	573 000 s
Essai C	Fl2vf1488a	978 N	5.05 mm	780 000 s
Essai D	Fl2vf1499a	1003 N	5.13 mm	810 000 s
Essai E	Fl2vf1470a	980 N	5.1 mm	1 450 000 s

Tableau V.6 : Caractéristiques des essais sélectionnés pour déterminer les coefficients des lois d'endommagement

b. Identification des paramètres de la loi incrémentale

D'après l'expression V.12, trois paramètres sont à identifier pour déterminer la loi incrémentale. Il s'agit des paramètres :

- α, représentant le poids de l'endommagement contrôlé par la plus grande contrainte principale,
- β, représentant le poids de l'endommagement contrôlé par la déformation de fluage,
- A, correspondant à un facteur multiplicatif qui norme l'endommagement de manière à définir $D_c = 1$.

Estimation de la distance caractéristique

La loi incrémentale est une loi non couplée. De ce fait, elle calcule une propagation de l'endommagement et non une longueur de fissure. Elle permet de simuler l'amorçage d'un mécanisme donné. Dans notre cas, lors d'un essai de fluage sur éprouvette fissurée, deux principaux mécanismes ont été décrit au paragraphe 3 (figure V.27):

- La fissuration fragile lente a lieu sur la quasi-totalité de la durée de l'essai de fluage. Elle commence dès la mise en charge et s'arrête lorsque le chargement limite est atteint.

- La fissuration fragile rapide prend le relais quand le chargement limite est atteint. Cette étape est plus courte que la précédente car l'éprouvette a atteint un stade qui ne lui permet plus de résister au chargement.

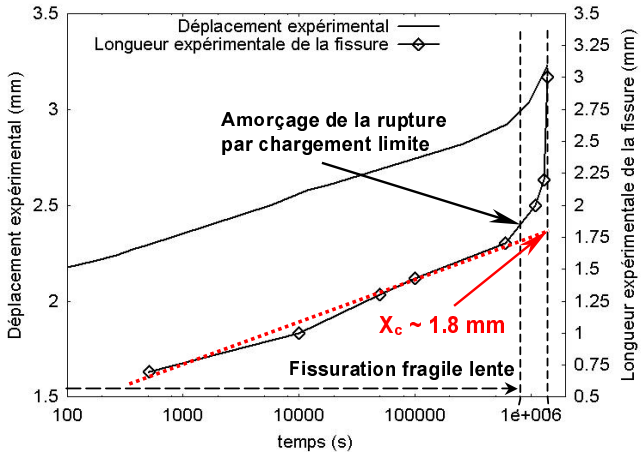


Figure V.27 : Le mécanisme de fissuration fragile lente a lieu sur pratiquement toute la durée de l'essai de fluage. Nous remarquons que la distance critique peut être évaluée en supposant que l'évolution de la vitesse du mécanisme de fissuration fragile lent reste constante jusqu'au temps à rupture.

Dans notre cas, l'évolution du paramètre d'endommagement D aura pour but de simuler la propagation de la fissuration fragile lente jusqu'à ce que l'éprouvette atteigne son chargement limite. Nous dirons que le temps à rupture d'une éprouvette est atteint lorsque l'endommagement critique D_c est atteint à la distance critique X_c. Pour déterminer la distance X_c, nous supposerons que le mécanisme de fissuration fragile lente a lieu jusqu'à ce que l'éprouvette atteigne son chargement limite. Le chargement limite P_L d'une éprouvette DENT est défini lorsque les fissures ont atteint leur taille critique X_c :

$$P_L = 2.\sigma_y.(c - X_c).e$$

où σ_y est la contrainte seuil, c est la demi-largeur non-fissuré initiale de l'éprouvette et e est l'épaisseur de l'éprouvette. A partir de cette équation, on en obtient facilement l'expression de la distance critique X_c :

$$X_c = c - \frac{P_L}{2.\sigma_y.e}$$

La contrainte seuil du PA 11 vieilli a été déterminé au paragraphe II.4.2.b : elle est égale à 24 MPa. La valeur des distances critiques de propagation des fissures pour chacun des 5 essais de fluage sur DENT est mentionnée dans le tableau V.7 :

	Essai A	Essai B	Essai C	Essai D	Essai E
Distance critique de propagation (X_c)	1.75 mm	1.80 mm	1.92 mm	1.92 mm	1.96 mm

Tableau V.7 : Distance critique de propagation des fissures pour les cinq essais de fluage de référence.

Nous pouvons remarquer que, pour un essai donné, la distance critique de propagation de la fissure peut être déterminée en supposant que l'évolution de la vitesse du mécanisme de fissuration fragile lente est stable jusqu'au temps à rupture de l'essai (cf. figure V.27). La précision du maillage étant de 100 µm sur la surface de propagation des fissures, nous allons utiliser une valeur moyenne de la distance critique que nous appliquerons à toutes les éprouvettes DENT. D'après le tableau V.7 et la figure V.27, la valeur moyenne de la distance critique sera prise égale à 1,8 mm.

Détermination des paramètres A, α et β

Nous dirons d'une éprouvette que son temps à rupture est atteint lorsque la variable d'endommagement D atteint la valeur $D_c = 1$ à la distance $X_c = 1{,}8$ mm de la pointe de la fissure. De cette manière, nous pourrons suivre l'évolution dans le temps du lieu des points de Gauss pour lesquels $D = D_c$, ce qui représentera l'avancée de la fissuration fragile lente.

Le calcul de l'endommagement est effectué en post-processeur sur des maillages mixtes 2D/3D. La taille du ligament variant légèrement d'un essai à l'autre pour des raisons expérimentales, chacun des 5 essais du tableau V.6 possédant sa propre géométrie. L'objectif est alors de comparer, entre chaque essai, la longueur du lieu des points pour lesquels $D = D_c$ au cœur de l'éprouvette. Les coefficients α et β permettent de modifier la vitesse d'endommagement en privilégiant le contrôle par la contrainte ou par la déformation, le coefficient A permet de normer l'endommagement tel que D_c soit égal à 1. L'objectif est de trouver les coefficients qui permettent d'obtenir, pour chacun des 5 essais, des longueurs de zone endommagée égales à 1,8 mm lorsque le temps à rupture expérimental propre à chaque essai est atteint. Les coefficients permettant d'avoir le meilleur accord entre les 5 essais sont les suivants (tableau V.8):

A	α	β
0.323	0.3816	-0.8288

Tableau V.8 : Valeur des coefficients de la loi incrémentale.

Nous voyons d'après ces résultats que, lors de l'intégration de la loi d'endommagement, la contrainte est élevée à la puissance $\alpha = 0{,}3816$ alors que la déformation de fluage est homogène à une puissance $\beta + 1 = 0{,}1712$. L'endommagement du PA 11 est donc davantage contrôlé par la plus grande contrainte principale que par la déformation équivalente de fluage. Nous présentons sur la figure V.28 les maillages des 5

essais au moment où le lieu des points pour lesquels $D > D_c$ atteint numériquement une longueur de 1,8 mm au cœur de l'éprouvette. Pour chaque essai, nous avons mentionné le temps au bout duquel $D = D_c$ à 1,8 mm du fond de fissure initiale.

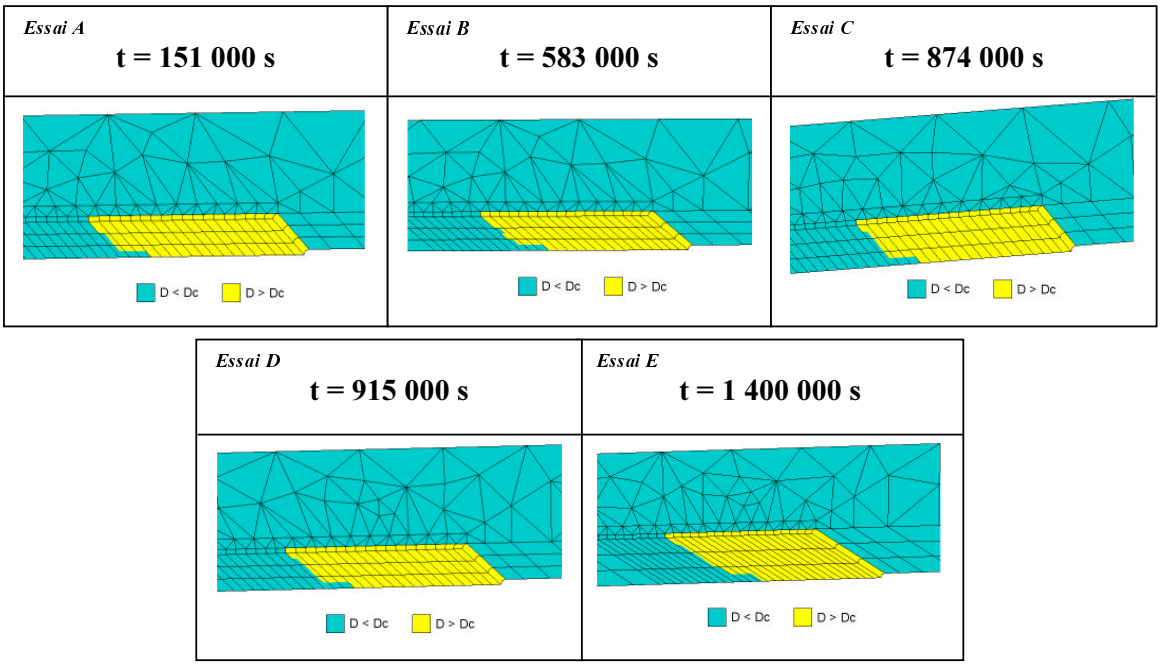


Figure V.28 : Estimation pour chaque essai de la durée de fluage au bout de laquelle le lieu des points de Gauss pour lesquels l'endommagement a atteint l'endommagement critique s'étend sur 1,8 mm depuis la pointe de la fissure.

Nous pouvons alors comparer les temps à rupture expérimentaux avec ceux calculés à l'aide de la loi incrémentale d'endommagement. La figure V.29 compare les temps expérimentaux et calculés par l'intermédiaire d'un histogramme, ce qui permet de mieux apprécier les différences entre les temps à rupture calculés et les temps à rupture expérimentaux. La figure V.30 présente, dans un diagramme logarithmique, la corrélation entre les temps à rupture expérimentaux et les temps calculés bordée de deux marges correspondant à un écart de + ou - 15 %. A partir de ces figures, nous constatons que les temps à rupture estimés à l'aide de la loi incrémentale présentent une marge d'erreur inférieure à 15 % par rapport aux temps à rupture expérimentaux.

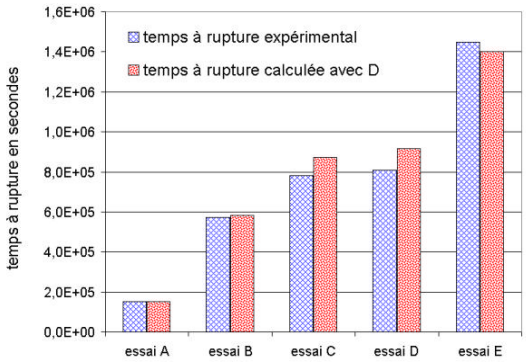


Figure V.29 : Histogrammes comparant les temps à rupture expérimentaux et les temps à rupture calculés par la loi incrémentale.

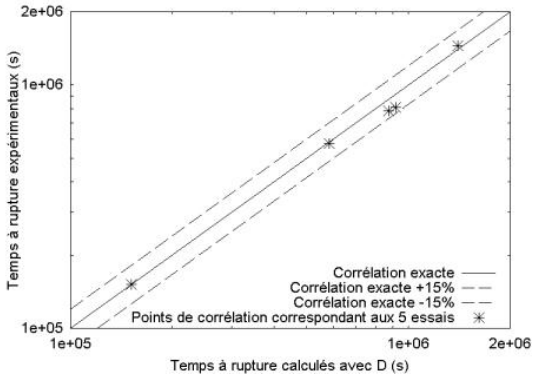


Figure V.30 : Corrélation entre les temps à rupture expérimentaux et les temps à rupture calculés à l'aide de la loi incrémentale. L'intervalle d'erreur est de +/- 15%.

c. Identification des paramètres du modèle GTN

Le modèle GTN dont l'expression finale est donnée à la formule V.16 requiert la détermination de plusieurs paramètres. Certains de ces paramètres sont propres aux mécanismes de germination et de croissance de cavités, ce qui fait que de nombreux auteurs les ont déjà identifiés. C'est le cas de q_1 qui est ajusté à partir de calculs sur cellules élémentaires décrivant un type d'interaction donnée. Les valeurs de q_1 sont généralement comprises entre 1,25 et 1,5 suivi le modèle étudié : 1,25 pour [Koplik et Needleman – 1988] 1,47 pour [Perrin et Leblond – 1990] et 1,5 pour [Tvergaard – 1982].

Les paramètres nécessitant d'être déterminés dans notre cas sont :

- La porosité initiale f_0. D'après les études microstructurales que nous avons effectuées (cf. chapitre 3), le PA 11 contient très peu de porosité à l'état non déformé. Ceci nous conduit à prendre une porosité initiale très faible, nous prendrons $f_0 = 1.10^{-6}$.

- La loi d'évolution de la porosité, c'est à dire la fonction f^* : f_c et δ (cf. formule V.15). Ces deux paramètres représentent l'interaction des cavités formées. Cette interaction est responsable de l'augmentation de la vitesse de croissance des cavités. Ces paramètres sont a priori difficiles à déterminer expérimentalement, surtout dans une matrice ne contenant initialement que très peu de porosités : pas de précipités, très peu d'impuretés. f_c et δ seront donc optimisés à partir des 5 essais de référence.

- Le taux de germination des cavités (cf. formule V.19). Nous prendrons un taux de germination dépendant uniquement de la vitesse de déformation plastique avec une loi de germination continue. La germination continue nécessite la connaissance d'un seuil bas et d'un seuil haut correspondant respectivement au début et à l'arrêt de la germination, et d'un facteur de germination.

  - Le seuil bas représente un niveau de déformation plastique au-delà duquel la porosité naît. Nous proposons de l'identifier sur une courbe de traction comme

étant le niveau de déformation pour lequel l'état de striction devient catastrophique (figure V.31). A ce niveau de déformation, la matière ne peut plus continuer à glisser sur elle-même comme elle le fait depuis le début de la striction. Des cavités se forment et coalescent pour aboutir à la rupture finale. D'après la courbe de traction, figure V.31, le seuil bas p_{c_min} est égal à 65 %.

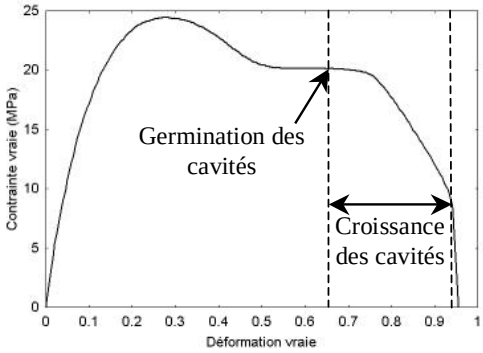


Figure V.31 : Positionnement sur une courbe de traction expérimentale des mécanismes de germination et de croissance des cavités déterminées numériquement.

- Nous choisissons de conserver le terme de germination pour toute déformation plastique supérieure à p_{c_min}, ce qui revient à prendre un seuil haut très élevé. Nous prenons p_{c_max} égal à 200 %.

- Le facteur de germination γ est la valeur du taux de germination ayant lieu entre p_{c_min} et p_{c_max}. Sa valeur paraît difficilement approchable expérimentalement, c'est pourquoi elle sera optimisée à partir des 5 essais de référence.

Le modèle GTN étant couplé à la loi de comportement, l'évolution de la porosité et la propagation de la fissure est calculé à chaque pas du calcul. Néanmoins, dans la version 8.2 du code de calcul Zebulon, il n'est pas possible de prendre l'intégralité de la loi de comportement DDI telle que nous l'avons établie pour le PA 11 au paragraphe V.2.3. Lors de l'utilisation du modèle GTN, un seul écrouissage isotrope est accepté. Le choix entre ε_{vp1} et ε_{vp2} doit se faire en fonction du rôle de chacune des deux déformations.

Détermination d'une loi de comportement adaptée au modèle GTN

Nous avons vu que le premier terme de déformation avait pour fonction de créer un palier de déformation lors de la mise en charge, alors que le deuxième terme de déformation avait plutôt tendance à reproduire la déformation de fluage. Pour modéliser des mécanismes qui ont lieu au cours du fluage telles que la germination et la croissance de cavités, il semble logique d'utiliser le terme de déformation qui simule la vitesse de déformation de fluage, c'est à dire ε_{vp2}. Toutefois, le fait de n'utiliser qu'un terme de déformation empêche le matériau de se déformer normalement : le seuil viscoplastique du deuxième terme est placé relativement haut (R_{02} = 6,67 MPa). En dessous de cette valeur, aucune déformation visqueuse n'est possible et les contraintes, habituellement relaxées par le premier terme de déformation, restent dans ce cas très élevées. Ceci entraîne l'apparition de contraintes d'ouverture anormalement élevées en pointe de fissure, jusqu'à empêcher toute propagation stable. Par ailleurs, la réponse macroscopique calculée est beaucoup plus faible que la réponse expérimentale.

Pour remédier à ce problème, nous avons choisi d'associer le seuil viscoplastique de la déformation primaire à la déformation secondaire. Dans la pratique nous remplaçons dans le deuxième terme de déformation le seuil viscoplastique R_{02} par R_{01}. Ainsi, le matériau se déforme sous des valeurs de contrainte adaptées ce qui permet de simuler une avancée de fissure stable. Les coefficients sont rappelés dans le tableau V.9:

E	n_2	K_2	C_2/D_2	D_2	R_{02}
267 MPa	4.65	63.97 MPa	16.79 MPa	21.34	3.94 MPa

Tableau V.9 : Pour utiliser le modèle de Gurson, le deuxième terme de la loi de comportement est conservé en remplaçant le seuil viscoplastique R_{02} par R_{01} afin d'adapter la valeur des contraintes et des déformations à l'utilisation d'un seul terme de déformation.

Lors de la simulation d'un essai de fluage avec ces coefficients (figure V.32) :

- la réponse macroscopique calculée est en bon accord avec l'expérience,
- contrairement aux simulations dont l'endommagement est calculé avec un modèle non-couplé (loi incrémentale) ou non pris en compte (figure V.24), la vitesse de fluage est cette fois-ci bien reproduite.

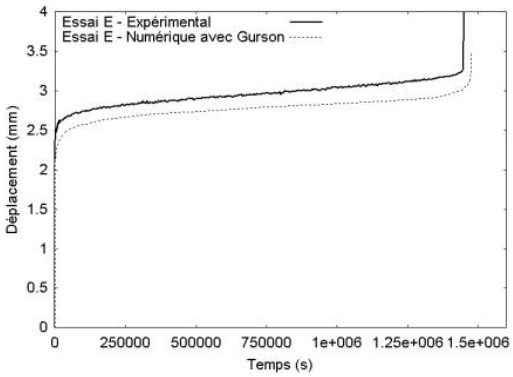


Figure V.32 : Comparaison du déplacement mesuré expérimentalement avec celui simulé à l'aide de la loi de comportement spécifique au modèle de Gurson. Le niveau de déformation et la vitesse de fluage sont correctement reproduits.

Détermination des coefficients du modèle GTN

La fonction f^* (f_c et δ) et le facteur de germination γ sont déterminés grâce aux 5 essais de fluage de référence. En cherchant la meilleure corrélation possible avec à la fois les temps à rupture expérimentaux et les longueurs de propagation de fissures, une étude paramétrique des coefficients a permis de sortir le jeu de paramètre suivant (tableau V.10) :

f_c	δ	γ	p_{c_min}	p_{c_max}
0.09	4.00	0.071	0.65	2.00

Tableau V.10 : Paramètres du modèle GTN permettant la meilleure corrélation avec à la fois les temps à rupture expérimentaux et les longueur de propagation de fissure.

Les figures V.33 et V.34 rendent compte de l'avancée de la fissure au cours de la simulation de l'essai de fluage. La grandeur représentée est la contrainte d'ouverture (Sig22), le premier plan représente le plan de symétrie de l'éprouvette.

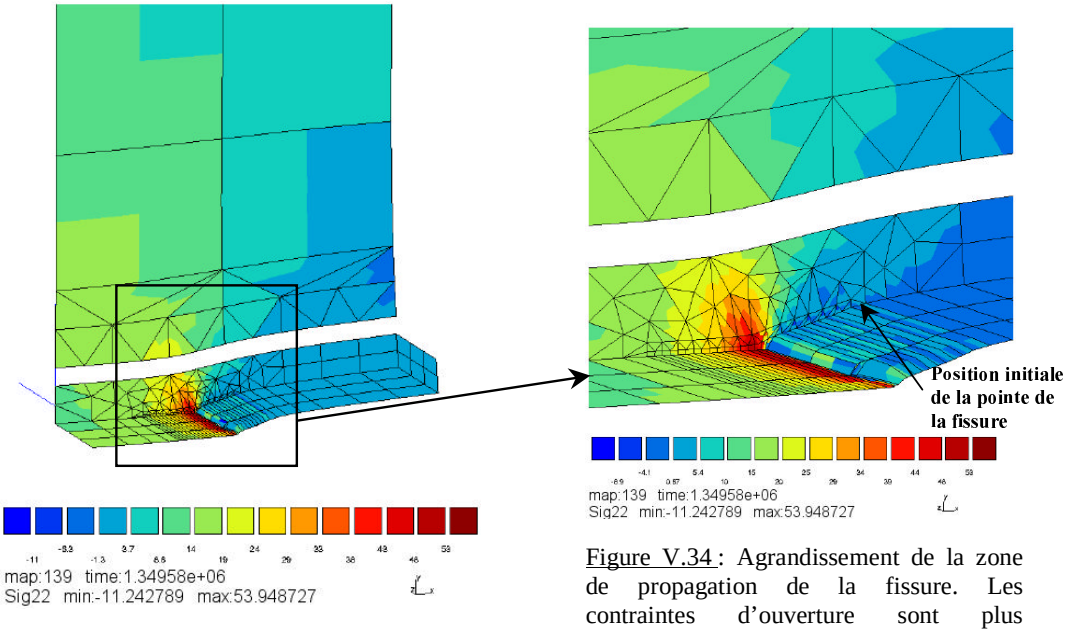


Figure V.33 : Simulation d'un essai de fluage avec prise en compte de l'endommagement avec le modèle GTN : la fissure se propage au cours de la simulation. Le premier plan est le plan de symétrie de l'éprouvette.

Figure V.34 : Agrandissement de la zone de propagation de la fissure. Les contraintes d'ouverture sont plus importantes à cœur de l'éprouvette.

Afin de comparer les champs expérimentaux et numériques de la contrainte d'ouverture, la figure V.35 rassemble une moitié du faciès d'une éprouvette expérimentale et une moitié de la zone de propagation du maillage 3D précédent. La triaxialité des contraintes plus importante à cœur qu'en surface, imposée par la géométrie de l'échantillon, a pour conséquence de faire propager la fissure plus vite à cœur qu'en surface : cet effet est appelé

effet tunnel. Nous pouvons constater sur la figure V.35 que l'effet tunnel est bien reproduit par le calcul par éléments finis et que les diminutions de section visibles sur les côtés des demi-éprouvettes sont du même ordre de grandeur.

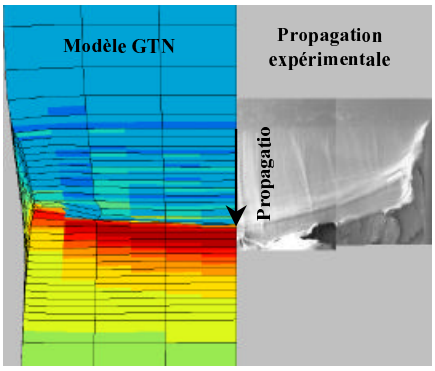


Figure V.35 : Comparaison de la géométrie de la zone de propagation entre une demi-éprouvette simulée avec le modèle GTN et une demi-éprouvette expérimentale. L'effet tunnel et les diminutions de section sont bien reproduits par le calcul

Cette étude paramétrique permet d'aboutir à un bon accord entre les temps à rupture expérimentaux et les temps à rupture calculés. Ils sont comparés plus précisément sur l'histogramme de la figure V.36. La figure V.37 présente, dans un diagramme logarithmique, la corrélation entre les temps à rupture expérimentaux et les temps calculés bordée de deux marges correspondant à un écart de + ou - 20 %. A partir de ces figures, nous constatons que les temps à rupture estimés à l'aide du modèle GTN présentent une marge d'erreur inférieure à 20 % par rapport aux temps à rupture expérimentaux.

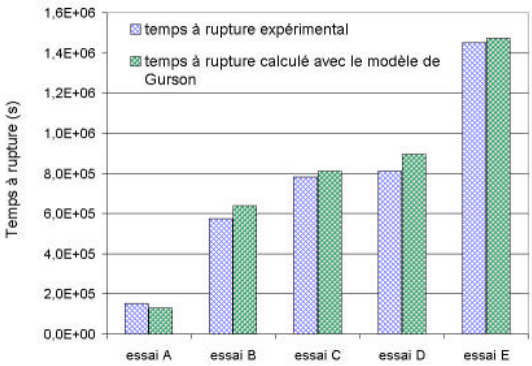


Figure V.36 : Histogrammes comparant les temps à rupture expérimentaux et les temps à rupture calculés à l'aide du modèle GTN.

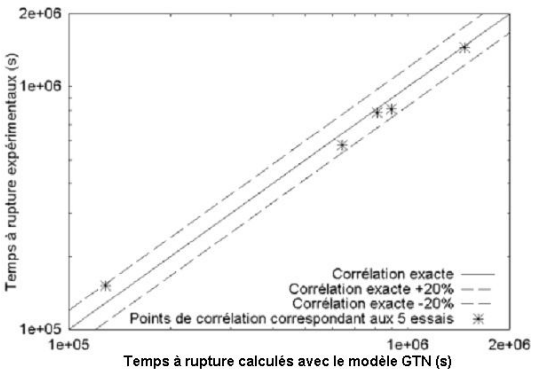


Figure V.37 : Corrélation entre les temps à rupture expérimentaux et les temps à rupture calculés à l'aide du modèle GTN. L'intervalle d'erreur est de +/- 20%.

V.3.4. Comparaison des temps à rupture et des longueurs de fissures simulés à l'aide des deux modèles d'endommagement

L'optimisation des coefficients des lois d'endommagement est effectuée en tenant compte à la fois du positionnement des temps à rupture et des longueurs de propagation de fissure. Dans la paragraphe précédente, nous comparons les temps à ruptures calculés par chacun des deux modèles ; les deux modèles donnent des résultats en bon accord avec

l'expérience. Néanmoins, ceci concerne uniquement la partie finale de l'essai, c'est à dire le moment où l'éprouvette casse. Etant en présence d'un mécanisme de fissuration lente, il est important que le modèle reproduise la longueur de la fissure pendant toute la durée de l'essai, c'est pourquoi nous devons nous intéresser à l'évolution dans le temps de la longueur de la fissure calculée.

a. Comparaison des longueurs de fissure calculées au moment du temps à rupture

Sur la figure V.38, nous avons regroupé deux demi-éprouvettes : la longueur de fissure de la première moitié est calculée à l'aide de la loi incrémentale alors que celle de la deuxième moitié est calculée à l'aide du modèle GTN. L'état de fissuration de chaque demi-éprouvette correspond au temps à rupture. Dans le cas de la loi incrémentale, nous entendons par longueur fissurée le lieu des points où le paramètre d'endommagement D atteint la valeur critique D_c.

D'une manière générale, les longueurs de fissure calculées par les deux modèles au moment de la rupture sont en bon accord avec l'expérience (figure V.39). Dans le cas de la loi incrémentale, le longueur critique moyenne X_c avait été définie de telle manière qu'on ait cette corrélation, et nous constatons que l'utilisation d'une longueur critique moyenne n'est pas pénalisante. Dans le cas du modèle GTN, la longueur de fissure critique correspond au moment où la fissuration s'accélère catastrophiquement.

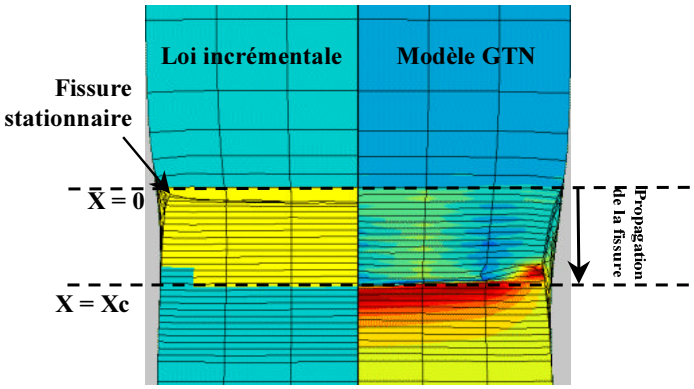


Figure V.38 : Comparaison des longueurs de fissure calculées à l'aide de la loi incrémentale ($D = D_c$) et à l'aide du modèle GTN.

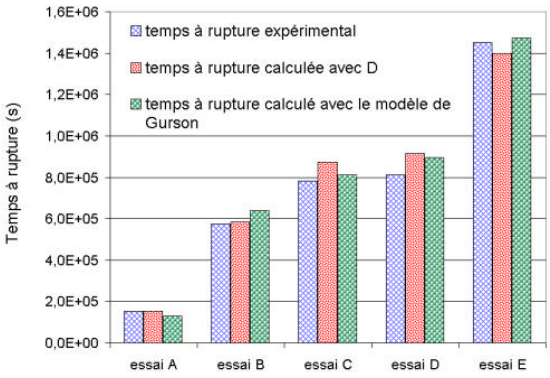


Figure V.39 : Histogrammes comparant les temps à rupture expérimentaux et les temps à rupture calculés à l'aide des deux modèles d'endommagement : la loi incrémentale et le modèle GTN.

b. Evolution des longueurs de fissure dans le temps

Pour décrire l'évolution expérimentale des longueurs de fissure, nous nous sommes intéressés à l'essai de référence de fluage le plus long, l'essai E. A la suite de cet essai, d'autres essais ont été lancés avec le même paramètre de chargement C^*_h que l'essai E (cf. chapitre 4) de manière que ces éprouvettes aient le même temps à rupture que l'essai E. Néanmoins, ces essais sont arrêtés au bout de différentes durées de fluage. En mesurant la longueur de la fissure à cœur de chaque éprouvette, nous obtenons l'évolution de la longueur fissurée en fonction du temps.

Parallèlement à ces essais expérimentaux, des calculs avec prise en compte de l'endommagement à l'aide de la loi incrémentale ou à l'aide du modèle GTN sont lancés. Dans le cas de la loi incrémentale, le calcul s'effectuant à fissure stationnaire, nous appellerons longueur fissurée le lieu des points pour lesquels la variable d'endommagement D atteint la valeur d'endommagement critique D_c. Le dépouillement des cartes de calcul correspondant à différentes durées de fluage permet d'estimer l'évolution de la longueur de la fissure calculée en fonction du temps.

La comparaison de la longueur de fissure expérimentale avec les longueurs simulées à l'aide des deux modèles d'endommagement est représentée sur la figure V.40. Les évolutions des longueurs fissurées en fonction du temps pour chacun des 2 modèles fait apparaître une nette différence.

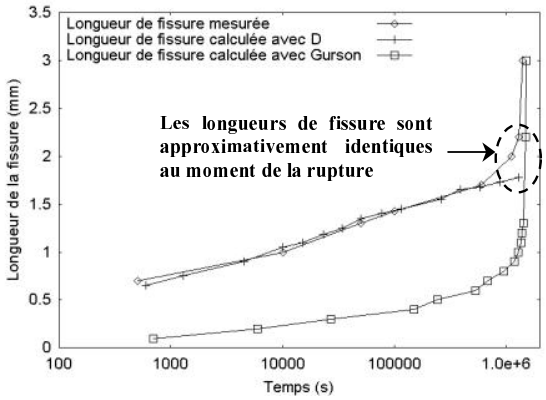


Figure V.40 : Comparaison des longueurs de fissure expérimentales et calculées. Les deux modèles d'endommagement donnent des résultats très différents.

A partir de la figure V.40, nous constatons que les deux modèles ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- La loi incrémentale permet de simuler correctement la longueur endommagée au cours de la fissuration fragile lente, c'est à dire du début de l'essai jusqu'au moment ou la fissuration s'accélère. L'accélération de la fissuration est due à un effet de structure : la section de l'éprouvette devient trop faible, le chargement limite est atteint. Il est logique qu'un modèle non couplé, c'est à dire s'appliquant à une fissure stationnaire ne puisse pas reproduire ce phénomène d'accélération de la fissuration.

- Au cours de la fissuration fragile lente, le modèle GTN simule une longueur de fissure plus faible que l'expérience. L'étude paramétrique que nous avons

effectué n'a pas permis de trouver des coefficients permettant de reproduire à la fois les temps à rupture et l'évolution de la longueur fissurée dans le temps :

- Avec le modèle GTN, le chargement limite est atteint pour une longueur de fissure de 1 mm environ. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la formation de crazes lors de la fissuration fragile lente n'est pas en accord avec l'hypothèse de matrice isotrope imposée par le modèle GTN. Ces crazes, dont la longueur est environ égale à celle de la fissure (cf. figure III.10), permet au matériau de mieux résister à la contrainte d'ouverture car l'ensemble des fibrilles contenues dans le craze oppose davantage de résistance que si la matière était saine. Par conséquent l'endommagement ne serait plus contrôlé par la contrainte hydrostatique mais par la plus grande contrainte principale.

- En revanche, l'accélération de la fissuration en fin d'essai est bien reproduite. Il s'agit de la rupture par chargement limite permettant de déterminer les temps à rupture. On peut cependant s'interroger sur la pertinence de ce type de modèle pour simuler l'endommagement associé aux mécanismes mis en jeu lors de la fissuration fragile lente.

- Nous constatons qu'au moment de la rupture, les longueurs de fissure calculées à l'aide des deux modèles sont à peu près identiques. C'est ce qui a permit d'établir la figure V.38.

Pour tenter de confirmer ces résultats, nous allons appliquer ces deux modèles à une configuration de fissuration différente des précédentes. Ces essais vont nous permettre de dire si les modèles calés précédemment sont robustes.

V.4 Application à une géométrie fissurée à 45 degrés (Mode I+II)

Pour vérifier la pertinence des modèles utilisés dans les paragraphes précédents, nous allons les appliquer à une nouvelle géométrie de défaut. Nous allons utiliser les mêmes éprouvettes haltères mais, cette fois-ci, elles seront entaillées au centre et à 45 degrés (figure V.41). De cette manière, la fissure est sollicitée en mode mixte I+II. Ces éprouvettes sont testées en fluage et leur temps à rupture expérimental est comparé au temps à rupture calculé à l'aide de la loi incrémentale ou du modèle GTN. Les maillages utilisés dans cette partie sont des maillages entièrement tridimensionnels (3D complet, figure V.42). Pour des raisons de symétrie, seule la demi-épaisseur de l'éprouvette est maillée.

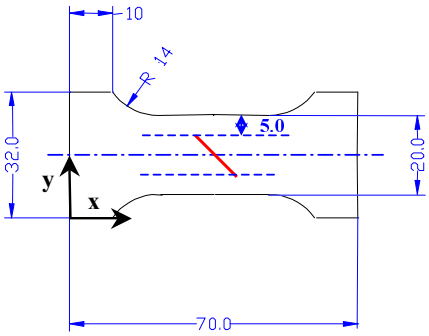


Figure V.41 : Géométrie des éprouvettes fissurées à 45°

Nous allons prendre pour référence l'essai expérimental ayant atteint le plus grand temps à rupture. Cet essai a duré $6{,}5.10^6$ secondes, soit environ 75 jours.

V.4.1 Endommagement calculé à l'aide de la loi incrémentale

Nous appliquons la loi incrémentale identifiée précédemment à la géométrie fissurée à 45 degrés. Etant donné que ces nouvelles éprouvettes fissurées à 45° ont la même expression de la contrainte nette que les éprouvettes DENT (avec a/b=0.5), nous supposons que la distance caractéristique dans cette nouvelle configuration n'a pas changée , soit X_c = 1.8 mm.

Sur la figure V.43, nous voyons sur le maillage initial que la longueur fissurée, c'est à dire le lieu des points de Gauss pour lesquels D est supérieur à D_c, atteint 1,8 mm au bout d'environ $5{,}67.10^6$ secondes. Par ailleurs, des calculs sur des maillages présentant des zones de raffinement différentes de celles présentées sur la figure V.43 prouvent que ce n'est pas le maillage qui oriente la fissure : l'endommagement se propage toujours perpendiculairement à la plus grande contrainte principale (figure V.44). Expérimentalement, les fissures se propagent effectivement perpendiculairement à la plus grande contrainte principale. Ceci confirme le fait que l'endommagement dépend très peu de la déformation équivalente de fluage.

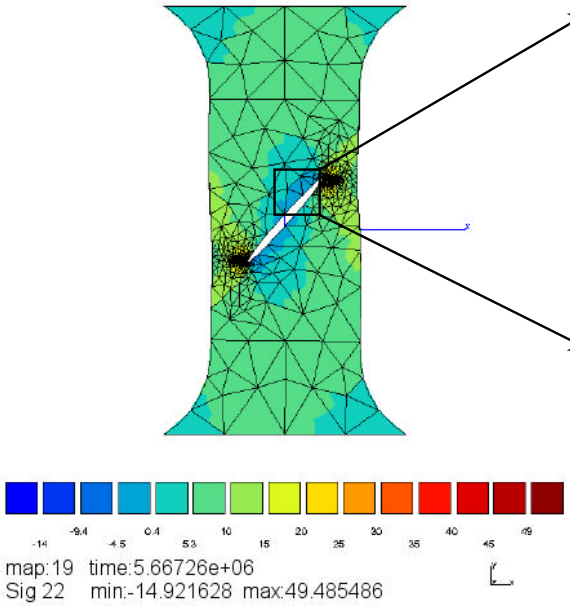


Figure V.42 : Eprouvette fissurée à 45°. Le maillage est entièrement tri-dimensionnel.

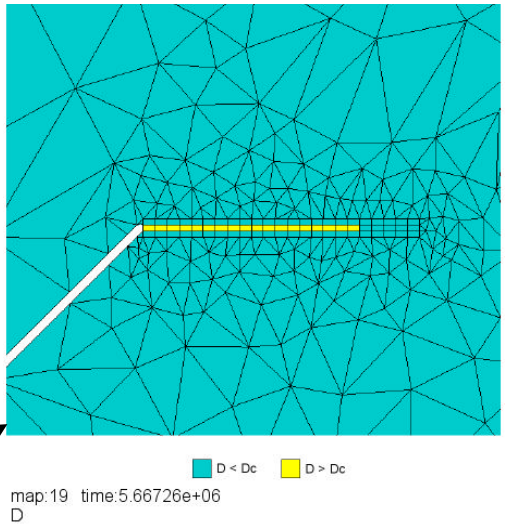


Figure V.43 : La distance critique est atteinte au bout de $5{,}67.10^6$ s. La propagation se fait perpendiculairement à la plus grande contrainte principale. Maillage initial.

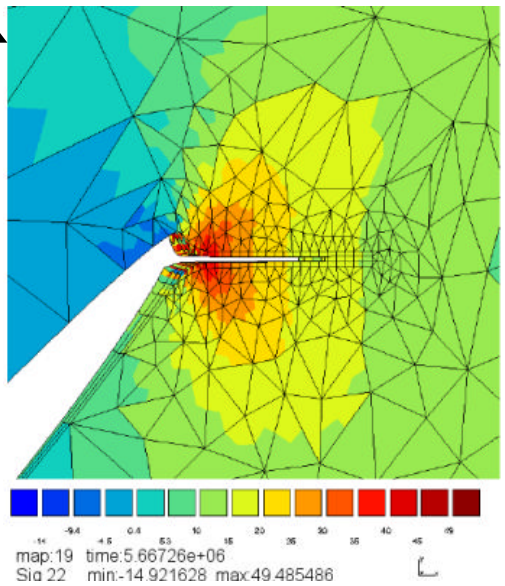


Figure V.44 : Champ mécanique de la contrainte d'ouverture en pointe de fissure à 45° sur fissure stationnaire. Les éléments ayant atteint l'endommagement critique ont été enlevé. La propagation se fait perpendiculairement à la plus grande contrainte principale.

La marge d'erreur entre le temps expérimental et le temps simulé est d'environ 13 % (tableau V.11), ce qui situe cet essai dans les mêmes marges que celles établies sur les éprouvettes DENT :

Temps à rupture expérimental	Temps à rupture calculé	Ecart
6 500 000 s	5 670 000 s	12,8 %

Tableau V.11 : Le temps à rupture calculé à l'aide de la loi incrémentale sur éprouvette fissurée à 45° diffère de 12,8 % du temps à rupture expérimental.

Nous pouvons ajouter le résultat de cet essai sur éprouvette fissuré à 45° à la base de donnée établie sur éprouvette DENT, ce qui permet de présenter une corrélation d'ensemble entre les temps à rupture expérimentaux et les temps à rupture calculés avec la loi incrémentale (Figure V.45) :

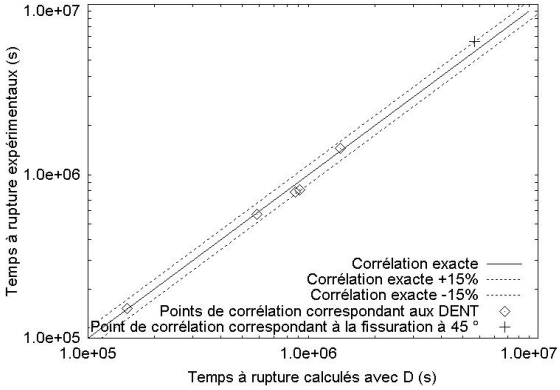


Figure V.45 : Corrélation entre le temps à rupture expérimental et le temps à rupture calculé à l'aide de la loi incrémentale D. La corrélation s'inscrit dans une marge d'erreur de 15%.

Ce résultat montre que la loi incrémentale semble être un modèle robuste pour la détermination des temps à rupture du PA 11 soumis à la fissuration fragile lente en fluage :

- Elle permet de déterminer les temps à rupture avec une marge d'erreur de 15%,
- Elle permet de simuler la longueur de propagation des fissures,
- Elle est transposable à une autre configuration de fissure.

V.4.2 Endommagement calculé à l'aide du modèle GTN

Le modèle GTN dont les paramètres ont été identifiés précédemment est appliqué à la géométrie fissurée à 45°. Nous constatons que les éprouvettes calculées avec ce modèle présentent des temps à rupture beaucoup trop faibles par rapport à l'expérience. A titre d'exemple, la simulation de l'essai ayant expérimentalement duré $6{,}5.10^6$ s présente un temps à rupture calculé de seulement $1{,}2.10^4$ secondes (figures V.46 et V.47).

Nous pouvons en conclure que les paramètres du modèle GTN que nous avons identifié pour les éprouvettes DENT ne sont pas transposables à cette nouvelle configuration de fissure. Il semblerait donc que le modèle GTN ne soit pas adapté à la simulation des mécanismes d'endommagement mis en jeu lors de la fissuration fragile lente du PA 11.

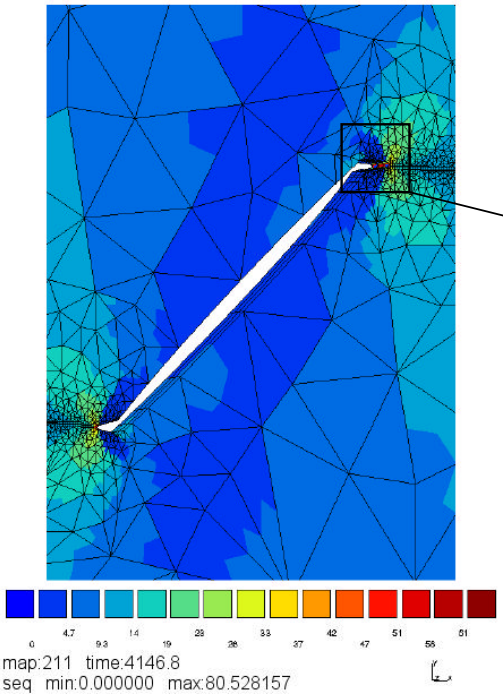


Figure V.46 : Champ mécanique de la contrainte équivalente dans une éprouvette fissurée à 45° sous sollicitation de fluage avec prise en compte de l'endommagement par le modèle GTN.

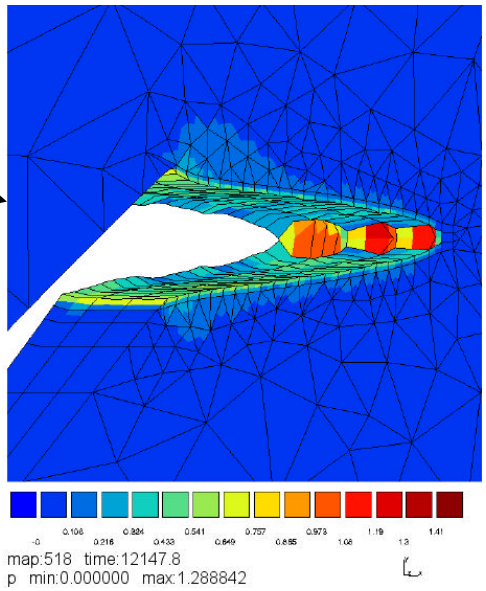


Figure V.47 : Carte de la déformation plastique au moment où le chargement limite est atteint. Le chargement limite est atteint beaucoup trop rapidement par rapport à l'expérience.

V.5 Conclusions sur le calcul de l'endommagement

Dans le cas particulier d'une géométrie donnée, l'identification des paramètres des deux modèles d'endommagement étudiés permet de prévoir des durées de vie en bon accord avec l'expérience. L'écart entre les temps à rupture expérimentaux et numériques sur une géométrie donnée ne dépasse pas 15% pour la loi incrémentale d'endommagement et 20% pour le modèle GTN. Néanmoins, la pertinence du modèle GTN est rapidement mise en défaut :

- Pour une géométrie donnée, l'évolution de la longueur de la fissure en fonction du temps est largement sous-estimée par le modèle. L'étude paramétrique que nous avons menée n'a pas permis d'accéder à un jeu de paramètre simulant à la fois des temps à rupture et des longueurs de fissures en accord avec l'expérience, même pour une configuration de fissuration donnée.

- Dès que la configuration de la fissuration est modifiée, la prédiction des temps à rupture par le modèle GTN est très éloignée de l'expérience.

Le modèle GTN suppose que la matrice du matériau reste isotrope au cours de l'endommagement, et que cet endommagement est principalement contrôlée par la contrainte hydrostatique. Or, la formation de crazes dans le PA 11 s'apparente à de la fibrillation. La matière contenue dans un craze n'est plus isotrope et il semble en effet normal de contrôler l'endommagement par la plus grande contrainte principale. Par conséquent nous sommes sceptiques quant à la pertinence du modèle GTN à simuler les mécanismes mis en jeu lors de la fissuration fragile lente du PA 11.

En contrôlant l'endommagement par la plus grande contrainte principale, la loi d'endommagement incrémentale apporte de meilleurs résultats :

- Quand le mécanisme de fissuration mis en jeu est la fissuration fragile lente, les longueurs de fissure calculées sont en bon accord avec l'expérience.

- L'estimation des temps à rupture sur une configuration de fissuration différente coïncide avec la marge d'erreur de 15% déterminée sur éprouvette DENT.

La loi incrémentale semble donc être suffisamment robuste pour simuler les mécanismes de fissuration fragile lente dans le PA 11. Pour valider ce résultat et rendre cette loi d'endommagement encore plus pertinente, il serait intéressant :

- soit d'utiliser le module développé actuellement dans le code Zebulon permettant de relâcher les nœuds au cours de la propagation de la fissure,

- soit de coupler cette loi d'endommagement à la loi de comportement DDI.

Dans les deux cas, l'endommagement fourni par la loi incrémentale aurait une influence sur le comportement global et local du matériau. En particulier, les vitesses de déformation en fluage seraient mieux reproduites. La comparaison de ces deux techniques pourrait être intéressante.

Conclusions et Perspectives

L'étude a permis de révéler l'existence d'un mécanisme de fissuration fragile lente dans le PA 11 vieilli. Nous connaissons maintenant les conditions qui favorisent son déclenchement et les moyens les mieux appropriés pour la caractériser :

- **Conditions de vieillissement**

  Les conditions de vieillissement ont été définis de manière à obtenir des éprouvettes de PA 11 ayant les mêmes propriétés mécaniques et physico-chimiques que le PA 11 vieilli en service. Le vieillissement du PA 11 consiste en un vieillissement physique, le lessivage du plastifiant, et en un vieillissement chimique, la coupure des chaînes liens reliant les lamelles cristallines. Les deux mécanismes de vieillissement influencent fortement le comportement du PA 11. Nous avons constaté que l'intensité du vieillissement pouvait être suivie par l'évolution de nombreux paramètres comme la viscosité inhérente, la masse moléculaire en nombre, la déformation à rupture ou encore la température de transition, mais que le recoupement de plusieurs de ces techniques était nécessaire à l'établissement d'un durée de vieillissement précise.

- **Mécanisme de fissuration fragile lente**

  Le vieillissement influence nettement le comportement à la fissuration du PA 11. Le PA 11 neuf est fortement ductile : la présence de plastifiant dans la matrice autorise la formation d'un émoussement important en pointe de fissure tout en conservant une forte ténacité grâce à la présence des chaînes liens. Cet émoussement permet aux contraintes de pointe de fissure d'être rapidement relaxées, ce qui évite toute propagation de la fissure. Inversement, dans le matériau vieilli, les chaînes sont beaucoup moins mobiles à cause de la perte du plastifiant et les lamelles cristallines ont perdu en cohésion à cause de la coupure des chaînes liens. Par conséquent, les contraintes sont difficilement relaxées car les chaînes bougent peu, et la matière peut se désenchevêtrer beaucoup plus facilement suite à la décohésion des lamelles cristallines. On assiste alors à la formation d'un mécanisme de multi-crazing : la fissure se propage dans un craze principal tout en formant de multiples crazes secondaires adjacents au craze principal au cours de la propagation.

  La comparaison des faciès obtenus en laboratoire sur les éprouvettes de fluage avec certaines zones d'endommagement observées sur le PA 11 vieilli en service permet d'affirmer que les mécanismes d'endommagement mis en jeu sont similaires.

- **Courbes maîtresses reliant C^*_h au temps à rupture des éprouvettes**

  Nous avons prouvé la nécessité de prendre en compte la loi de comportement du matériau pour pouvoir établir une corrélation pertinente entre un paramètre issu de la mécanique non-linéaire de la rupture avec des temps à rupture. En effet, les matériaux polymères ont un comportement visqueux et fortement non-linéaire, il est donc indispensable de prendre en compte la relaxation des contraintes en pointe de fissure, d'autant plus que l'endommagement observé sur les éprouvettes est maximal sur les premiers 200 µm à partir de la pointe de la fissure. De cette manière, nous avons pu superposer les champs de contraintes prédits d'une part par le paramètre de chargement C^*_h basé sur une loi puissance simplifiée, et d'autre part par la loi de

comportement beaucoup plus robuste utilisée pour les calculs par éléments finis. De cette manière, la pertinence des deux approches est confortée.

- **Loi de comportement**

Les polymères semi-cristallins sont des matériaux viscoplastiques et multiphasés, chaque phase ayant ses propres propriétés viscoplastiques. Il est donc intéressant de simuler leur comportement à l'aide d'un modèle qui puisse tenir compte du comportement de chaque phase et de l'interaction qu'elle peuvent avoir entre elles. Le modèle à Double Déformation Inélastique (modèle DDI) permet cet exercice en intégrant une contrainte interne dans chacun des deux termes de déformation : le premier pour la phase amorphe, le deuxième pour la phase cristalline. De cette manière, nous pouvons modéliser le mécanisme de fibrillation (le crazing étant un mécanisme de fibrillation) telle qu'elle a été schématisée par Peterlin dans les polymères semi-cristallins [Peterlin – 1971]. Soumises à un chargement, ce sont tout d'abord les chaînes amorphes qui vont se déformer puis, lorsqu'elles sont totalement étirées, les lamelles cristallines commencent à basculer et à se fragmenter. Lors de la simulation, le premier terme de la loi DDI simule la déformation aux temps courts engendrée par la phase amorphe alors que le deuxième terme de la loi impose la vitesse de déformation engendrée par la fragmentation progressive des lamelles cristallines.

La manière dont les coefficients des lois de comportement du PA 11 évoluent entre l'état neuf et l'état vieilli du PA 11 semble en partie pouvoir s'expliquer physiquement. En particulier, l'accroissement de la rigidité globale du PA 11 vieilli entraîne l'augmentation des seuils viscoplastiques et du module apparent, mais la coupure des chaînes liens génère une phase cristalline plus mobile, associée à un coefficient de non-linéarité plus proche de celui de la phase amorphe qu'à l'état neuf.

- **Modélisations de l'endommagement**

Le mécanisme de fibrillation par crazing entraîne une anisotropie de la matière qui n'est pas prise en compte par le modèle d'endommagement de Gurson (modèle GTN). L'utilisation d'une loi incrémentale contrôlant l'endommagement par la plus grande contrainte principale, la contrainte d'ouverture dans notre cas, est beaucoup plus pertinente. Cette loi d'endommagement incrémentale permet d'estimer les temps à ruptures d'éprouvettes sollicitées dans des configurations de pré-fissuration différentes (mode I et mode I+II) avec une marge d'erreur de 15 %. De plus, elle permet de simuler la longueur de propagation de fissures obéissant au mécanisme de fissuration fragile lente avec un très bon accord avec l'expérience.

- **Perspectives**

Les deux approches retenues permettant de prédire une durée de vie, l'approche simplifiée en C^*_h et l'approche locale fournie par la loi incrémentale d'endommagement, semblent robustes. Mais si la transferabilité de la loi incrémentale a été vérifiée sur deux configurations de fissuration, il reste néanmoins

nécessaire que ces deux approches soient évaluées sur un essai industriel grandeur nature.

Références bibliographiques

[Barenblatt – 1962] : G.I. Barenblatt, Advances in applied mechanics, 1962, vol 7, p 55

[Billardon – 1987] : R. Billardon, *Strain softening and mesh-sensitivity of fully coupled strain and damage finite element analysis*, Int. seminar on high temperature fracture mechanisms and mechanics, 1987, Dourdan, France

[Breedon et al. – 1973] : E. Breedon et al, Scanning electron microscopy observations of polyethylene spherulites, Journal of materials science, 1973, vol 8, p 143-145

[Bowie – 1964] : O. L. Bowie, *Rectangular tensile sheets with symmetric edge cracks*, Journal of applied mechanics, 1964, vol 31, p 208

[Boyle – 1983] : J. T. Boyle, *The reference stress method and its role in high temperature design*, in : Engineering approaches to high temperature design, ed. B.Wilshire, DRJ Owen, Pineridge Press, 1983, p 313-370

[Brown – 1994] : H. R. Brown, *Adhesion between polymers*, IBM Journal of Research and Development, 1994, vol 38, 4, p 379-389

[Chaboche, 1983] : J.L. Chaboche, *Sur les lois de comportement des matériaux sous sollicitations monotones ou cycliques*, La Recherche aérospatiale, 1983, vol 5, p 363-375

[Chaupart – 1995] : N. Chaupart, *Vieillissement hydrolitique du Polyamide 11*, Thèse, Paris VI, 1995

[Creton et coll. – 1992] :C. Creton, E. J. Kramer, C. Y. Hui et H. R. Brown, *Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers*, Macromolecules, 1992, vol 25, p 3075-3088

[Diboine – 1986] : A. Diboine, *Etude de la propagation des fissures en fatigue-fluage-oxydation à 650°C dans un superalliage à base nickel, l'Inconel 718*, Thèse, Ecole des Mines de Paris, 1986

[Dosière et Point - 1984]: M. Dosière et J. J. Point, Anisotropic swelling of doubly oriented nylon-11 with lamellar structure, Journal of polymer science, polymer physics ed., 1984, vol 22, p 749-758

[Dugdale – 1960] : D.S. Dugdale, Journal of the mechanics and physics of solids, 1960, vol 8, p 100

[Echalier - 1989] : B. Echalier, *Transition ductile-fragile d'un polyamide 11 plastifié*, Thèse, UTC, Compiègne, 1989

[Freeman – 1979] : B. L. Freeman, *The estimation of creep crack growth rates by reference stress methods*, International journal of fracture, 1979, vol 15, p 179-190

[Friedrich – 1983] : K. Friedrich, *Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics*, in : Crazing in Polymer, ed. H.H. Kausch, Springer-Verlag, 1983, p 226-271

[Germain – 1973] : P. Germain, Cours de mécanique des milieux continus, tome I, Masson, 1973

[Gurson – 1977] : A. L. Gurson, *Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth : part I, yield criteria and flow rules for porous ductile media*, Journal of engineering materials and technology, 1977, vol 99, p 2-15

[Haigh – 1975] : J. R. Haigh, *The mechanisms of macroscopic high temperature crack growth*, Part II – Review and reanalysis of previous work, Materials science and engineering, 1975, vol 20, p 225-235

[Hamouda – 2000] : H. Ben Hadj Hamouda, *Endommagement et fissuration en fluage du Polyéthylènes extrudés : approche locale – approche globale*, Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2000

[Haudin – 1995] : J.M. Haudin, *Structures morphologiques des polymères semi-cristallins,* in : Introduction à la mécanique des polymères, ed. C. G'Sell et J.M. Haudin, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995, p 97-115

[Hayhurst – 1983] : D. R. Hayhurst, *On the role of creep continuum damage in structural mechanics*, in : Engineering approaches to high temperature design, ed. B. Wilshire, DRJ. Owen, Pineridge Press, 1983, p 85-176

[Hutchinson – 1968] : J. W. Hutchinson, *Plastic stress and strain fields at a crack tip*, Journal of the mechanics and physics of solids, 1968, vol 16, p 337-347

[Irwin - 1964] : G.R. Irwin et F.A. Mc Clintock, *Plasticity aspects of fracture mechanics*, in : Fracture toughness testing and its applications, ASTM STP 381, ASTM, 1964, p 84-113

[Ji et De Gennes – 1993] : H. Ji et P. G. De Gennes, *Adhesion via connector molecules : the many stitch problem*, Macromolecules, 1993, vol 26, p 520-525

[Jolly – 2002] : L. Jolly, A. Tidu, J.J. Heizmann, B. Bolle, *Microstructure evolutions in polyamide PA11 under small uniaxial extension*, Polymer, 2002, vol 43, p 6839-6851

[Kausch – 1983] : H.H. Kausch, Crazing in polymers, Springer-Verlag, 1983

[Kinoshita – 1969] : Kinoshita, Makromolekulare chemie, 33, 1969, 1

[Kohan – 1973] : M. I. Kohan, Nylon Plastics, Wiley Interscience, 1973, p 295

[Koplik et Needleman – 1988] : J. Koplik et A. Needleman, *Void growth and coalescence in porous plastic solids*, International journal of solids and structures, 1998, p 835-853

[Kramer et coll. – 1994] : E. J. Kramer, L. J. Norton, C. A. Daï, Y. Sha et C. Y. Hui, *Strengthening polymer interfaces*, Faraday Discussions, 1994, vol 98, p 31-46

[Kumar, German et Shih – 1981] : V. Kumar, M.D. German, C.F. Shih, *An engineering approach for elastic-plastic fracture*, 1981, EPRI report NP 1931, p 3-15

[Lemaître et Chaboche, 1985] : J. Lemaître et J. L. Chaboche, Mécanique des matériaux solides, Dunod, 1985

[Levaillant – 1984] : C. Levaillant, *Approche métallographique de l'endommagement d'aciers inoxydables austénitiques sollicités en fatigue plastique ou en fluage : description et interprétation physique des intéractions fatigue-fluage-oxydation*, Thèse, UTC, Compiègne, 1984

[Lundberg – 1968] : Polymers preprints, 1968, vol 9, p 1496

[Magill – 1969] : Magill, Journal of polymer science, part A-2, 1969, vol 7, p 123-142

[Murakami et coll. - 1988] : S. Murakami, M. Kawai et H Rong, *Finite element analysis of creep crack growth by a local approach*, International journal of mechanical sciences, 1988, vol 30, p 491-502

[Perrin et Leblond – 1990] : G. Perrin et J.B. Leblond, *Analytical study of a hollow sphere made of plastic porous material and subjected to hydrostatic tension – Application to some problems in ductile fracture of metals*, International journal of plasticity, 1990, vol 6, p 677-699

[Peterlin - 1971] : A. Peterlin, *Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene*, Journal of materials science, 1971, vol 6, p 490-508

[Piques – 1989] : R. Piques, *Mécanique et mécanismes de l'amorçage et de la propagation des fissures en viscoplasticité dans un acier inoxydable austénitique*, Thèse, Ecole des Mines de Paris, 1989

[Poulard – 1998] : : F. Poulard, *Adhésion du Polyamide 11 – Mécanismes et vieillissement hygrothermal*, Thèse, Ecole des Mines de Paris, 1998

[Puffr et Sebenda - 1967] : R. Puffr and J. Sebenda, Journal of polymer science, part C, 1967, 16, p 79

[Raphael et De Gennes – 1992] : E. Raphaël et P. G. De Gennes, *Rubber-rubber adhesion with connector molecules*, Journal of physical chemistry, 1992, 96, p 4002-4007

[Razumovskii - 1985] : L.P. Razumovskii and al, *Sorption of water by aliphatic polyamides. review*, Polymer science USSR, 1985, 27, 4, p 751-768

[Rice – 1968] : J. R. Rice, *Path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks*, Journal of applied mechanics, 1968, vol 35, p 379-386

[Rice et Rosengren – 1968] : J. R. Rice and G. F. Rosengren, *Plane strain deformation near a crack tip in a power law hardening material*, Journal of the mechanics and physics of solids, 1968, vol 16, p 1-12

[Riedel – 1981] : H. Riedel, *Creep deformation at crack tips in elastic-viscoplastic solids*, Journal of the mechanics and physics of solids, 1981, vol 29, p 35-49

[Riedel et Rice – 1980] : H. Riedel and J. R. Rice, *Tensile cracks in creeping solids*, in : Fracture mechanics, 12th conference, ASTM STP 700, ed. PC Paris, ASTM, 1980, p 112-130

[Schirrer et Fond – 1995] : R. Schirrer et C. Fond, *Quelques aspects de la rupture des polymères : craquelures, microcisaillements et renforcement aux chocs*, La revue de métallurgie-CIT/Sciences et génie des matériaux, 1995, 9, p 1027-1042

[Shih – 1983] : C. F. Shih, *Tables of Hutchinson-Rice-Rosengren singular field quantities*, Brown University, 1983

[Slichter – 1959] : Slichter, Journal of polymer science, 1959,vol 36, p 259-266

[Struik – 1987] : L.C.E. Struik, *The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers. I*, Polymer, 1987, vol 28, p 1521-1533

[Tada, Paris et Irwin - 2000] : H. Tada, P. Paris et G. Irwin, *The stress analysis of cracks handbook*, 3rd ed., Del Research Corporation, 2000, part II, p 46-47

[Tanguy – 2001] : B. Tanguy, *Modélisation de l'essai Charpy par l'approche locale de la rupture – Application au cas de l'acier 16MND5 dans le domaine de la transition*, Thèse, Ecole des Mines de Paris, 2001

[Takano et Nielsen – 1976] : M. Takano et L.E. Nielsen, *Notch sensitivity of polymeric materials*, Journal of applied polymer science, 1976, vol 20, p 2193-2207

[Tvergaard – 1982] : V. Tvergaard, *Influence of void nucleation on ductile shear fracture at a free surface*, Journal of the mechanics and physics of solids, 1982, vol 30, p 399-425

[Tvergaard – 1986] : V. Tvergaard, *Analysis of creep crack growth by grain boundary cavitation*, International journal of fracture, 1986, vol 31, p 183-209

[Tvergaard et Needleman – 1984] : V. Tvergaard et A. Needleman, *Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar*, Acta metallurgica, 1984, vol 32, p 157-169

[Van Krevelen – 1976] : D.W. Van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, 1976

[Verdu - 1985] : J. Verdu, *Traité des plastiques : Action de l'eau*, Techniques de l'ingénieur, A3165, 1985, 6 p

[Verdu - 1990] : J. Verdu, *Traité des plastiques : Vieillissement chimique*, Techniques de l'ingénieur, A3150, 1990, 17 p

[Xu et coll. – 1991] : D. B. Xu, C. Y. Hui, E. J. Kramer et C. Creton, *A micromechanical model of crack growth along polymer interfaces*, Mechanics of materials, 1991, vol 11, p 257-268

[Yamamoto – 1972] : Y. Yamamoto and N. Tokuda, *Determination of stress intensity factors in cracked plates by the finite element method*, NAUT Report No 4003, Dpt of naval Architecture, University of Tokyo, 1972

[Zimm et Lundberg - 1956] : B.H. Zimm and J.L. Lundberg, Journal of physical chemistry, 1956, 60, p 425

Annexe A : Présence de particules, Microanalyses X

Sur certains faciès de rupture d'éprouvettes DENT de PA 11 sollicitées en fluage, on observe la formation de conique sur le trajet de la fissure (figure A.1). Ces coniques sont le résultat d'une interaction entre le mécanisme de propagation de la fissure et un mécanisme de cavitation. Au cours de la déformation, les particules favorisent la décohésion de la matière : une cavité peut se développer autour des particules. Lorsque le front de fissure rencontre cette cavité en croissance, on assiste à la formation de ces coniques dont la forme dépend des vitesses relatives des deux phénomènes [Echalier – 1989]. Certains faciès comportent de nombreuses coniques, comme c'est le cas de celui présenté sur la figure A.2. Dans tous les cas, il est possible d'observer la présence d'une ou de plusieurs particules au centre de la conique sur au moins un des côtés du faciès. La figure A.3 regroupe les observation de centres de coniques observées sur différents faciès.

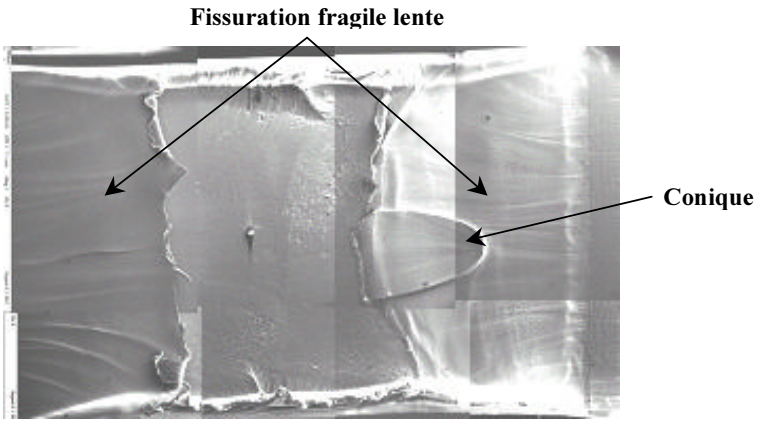


Figure A.1 : Observation d'une conique sur le faciès de propagation de la fissure dans une éprouvette DENT de PA 11 sollicitée en fluage

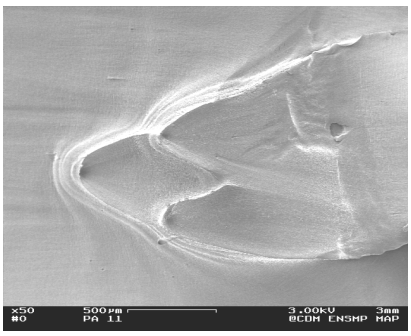


Figure A.2 : Observation de trois coniques présentent sur un faciès de rupture. Des particules sont présentes au centre de chacune de ces coniques.

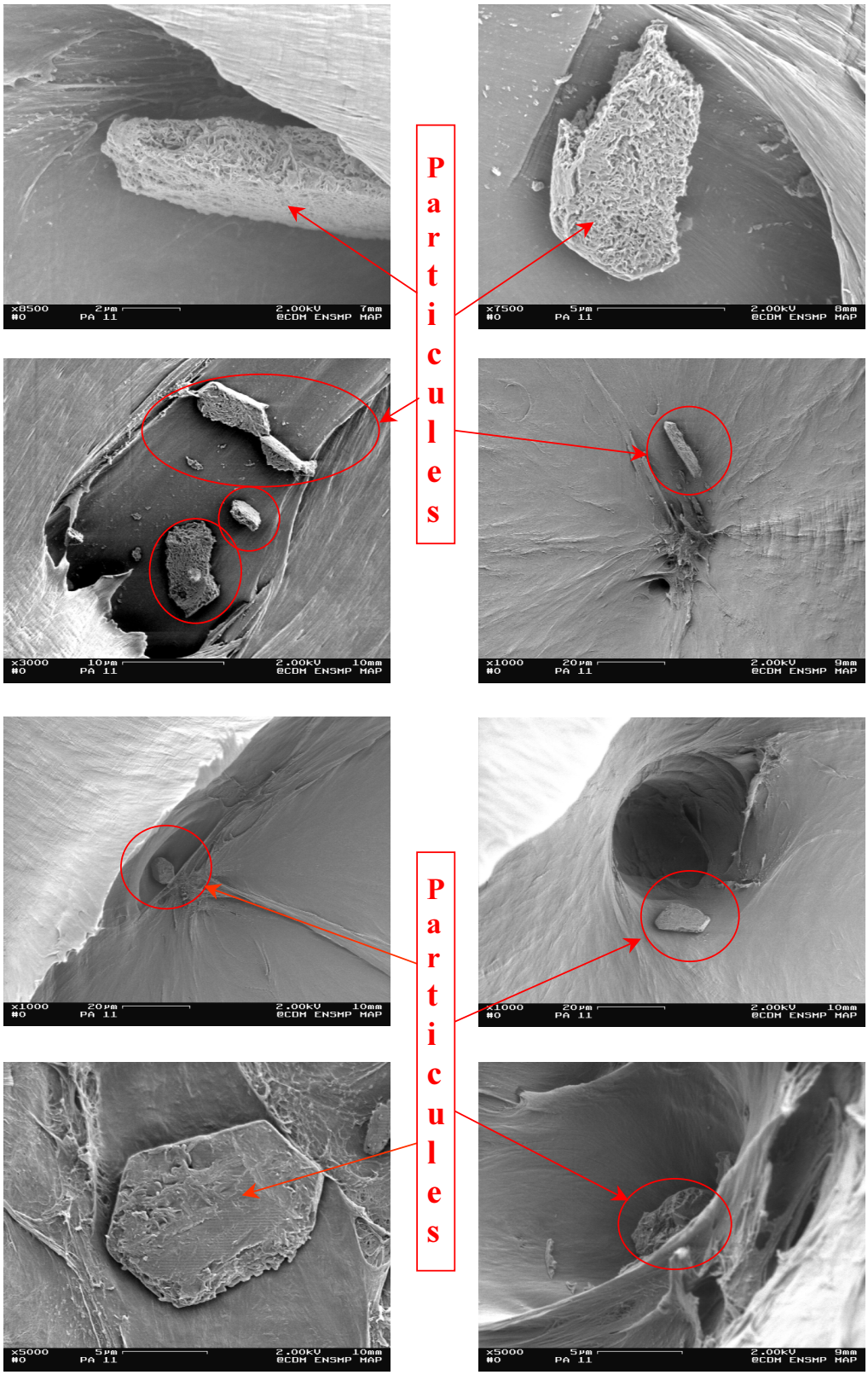


Figure A.3 : Au centre des coniques, il est toujours possible d'observer une ou plusieurs particules sur au moins l'un des deux côtés du faciès.

La composition de ces particules peut être déterminées par une microanalyse aux rayons X. Un pointé sur la matrice puis un pointé sur une particule nous indique les différences de composition entre les deux éléments. La microanalyse de la matrice est représentée sur la figure A.4, celle d'une particule est représentée sur la figure A.5. Suite à l'analyses de nombreuses particules, il semblerait qu'elles soient toutes composées des mêmes éléments les distinguant de la matrice : le sodium (Na), le phosphore (P) et le soufre (S). Le carbone (C) et l'oxygène (O) proviennent de la matrice polymère. L'azote présent dans la chaîne du PA 11 n'est pas révélé par cette analyse. Par contre la présence de soufre dans la matrice résulte de sa plastification par du N-buthylbenzène sulfonamide (BBSA). La présence d'Or (Au) et de Palladium (Pd) dans les deux composés est la conséquence de la métallisation de l'échantillon.

L'origine des trois éléments distinctifs composant les particules (sodium, phosphore et soufre) peut être mis en relation avec les principaux additifs du PA 11 introduits lors de sa fabrication :

- Pour le phosphore, il provient sans doute de l'antioxydant qui est ajouté pour stabiliser les peroxydes se formant au cours du temps.

- En ce qui concerne le soufre, il est un des principaux éléments constitutifs du plastifiant BBSA, ce qui fait qu'on le retrouve aussi dans la matrice polymère plastifiée.

- L'origine du sodium est moins évidente. En effet, les industriels utilisent généralement du potassium comme agent de polymérisation ou comme stabilisant. Dans certains cas, il est peut-être possible d'utiliser des composés à base de sodium qui remplacerait ceux à base de potassium.

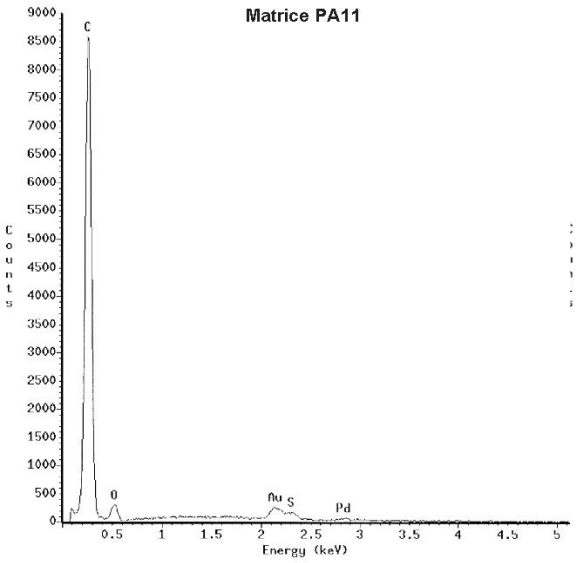


Figure A.4 : Microanalyse X de la matrice PA 11. La présence de soufre est due au plastifiant, le carbone et l'oxygène à la chaîne macromoléculaire, l'or et la palladium à la métallisation.

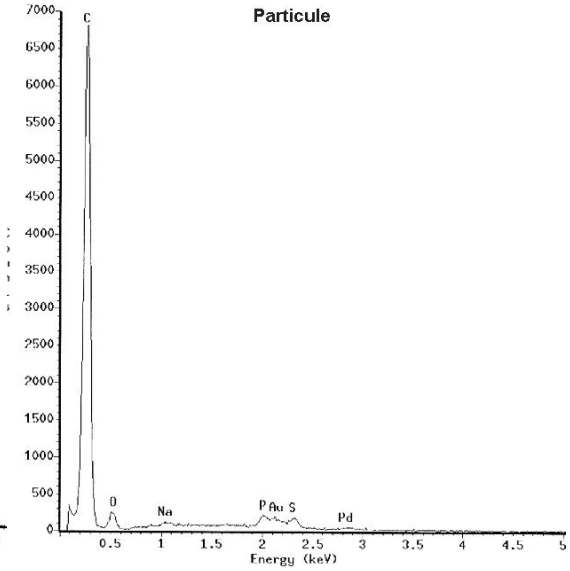


Figure A.5 : Microanalyse X d'une particule. En plus des éléments trouvés dans la matrice, du sodium et du phosphore sont présents.

Annexe B : Description du vieillissement sous charge

De manière à révéler un éventuel couplage entre les mécanismes de vieillissement physique et chimique avec le niveau de sollicitation du PA 11, nous avons réalisé des essais de vieillissement sous charge. Un bâti a été conçu pour pouvoir faire vieillir quatre éprouvettes à la fois sous des niveaux de chargement différents. Le chargement résulte d'un déplacement imposé par l'intermédiaire d'une vis raccordée au mors supérieur de chaque éprouvette.

Figure B.1 : Bâti de vieillissement sous charge. Chaque éprouvette peut être sollicitée a un niveau de déformation différent. Exemple de vieillissement sur éprouvettes préfissurées.

Pour évaluer le niveau de contrainte auquel est soumis une éprouvette pendant le vieillissement, nous avons reproduit les mises en charge sur une machine de traction équipée d'un four. Le niveau de déformation maximal que nous pouvons atteindre sur du PA 11 neuf sans que les éprouvettes rentrent en striction est de 25% (cf. figure II.19) .Trois procédures de relaxation à 25% de déformation nominale ont été testées (figure B.2) :

- Mise en charge à 23°C et relaxation à 120°C,
- Mise en charge à 90°C et relaxation à 120°C,
- Mise en charge à 120°C et relaxation à 120°C.

Nous constatons qu'une grande partie des contraintes se relaxe du fait de l'élévation de la température de l'ambiante à +120°C et des propriétés viscoplastiques du matériau. En outre, plus la température de mise en charge est basse, plus la contrainte relaxée à 120°C est faible. En supposant que les mécanismes de déformations puissent être découplées, nous pouvons expliquer ce phénomène de la manière suivante :

- Considérons la mise en charge de deux éprouvettes, l'une à 23°C et l'autre à 120°C. Les chaînes macromoléculaires du polymère sont davantage mobiles à 120°C qu'à 23°C. De ce fait, les mécanismes de plasticité sont plus important pendant la mise en charge à 23°C. Par conséquent, pour un même déplacement

imposé la déformation visqueuse sera plus élevée pour la mise en charge à 120°C.

- Ensuite, la relaxation s'effectue à 120°C pour les deux éprouvettes. D'après le point précédent et en supposant que la part de déformation qui se relaxe à 120°C est toujours la même, il restera plus de déformation visqueuse dans l'éprouvette mise en charge à 120°C. Par conséquent, les contraintes relaxées de l'éprouvette mise en charge à 120°C resteront supérieures à celles de l'éprouvette mise en charge à 23°C.

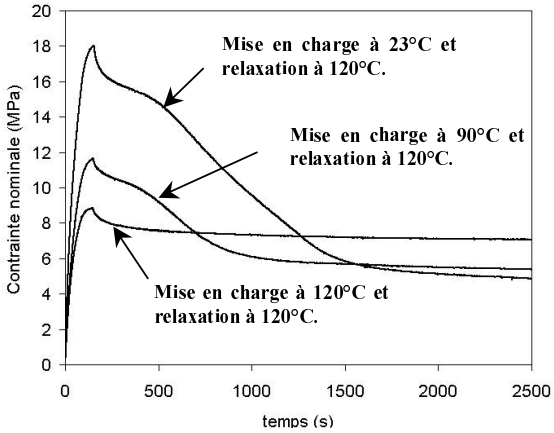


Figure B.2 : Relaxation des contraintes dans une éprouvette soumise à 25% de déformation nominale imposée. Trois procédures sont représentées.

Le vieillissement s'effectue dans des autoclaves à 120°C sous 21 bars de CO_2, il est donc impossible de les ouvrir une fois qu'ils sont en température. Etant donné le faible niveau des contraintes relaxées mis en évidence par la figure B.2, nous avons décidé que la mise en charge des éprouvettes sur le bâti de vieillissement se ferait à 23°C, ce qui facilite considérablement la procédure du vieillissement.