



HAL
open science

Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres PA 66

Alba Marcellan

► **To cite this version:**

Alba Marcellan. Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres PA 66. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003. Français. <NNT : >. <tel-00353844>

HAL Id: tel-00353844

<https://pastel.hal.science/tel-00353844v1>

Submitted on 16 Jan 2009

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.



HAL Authorization



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

Alba MARCELLAN

le 16 décembre 2003

**MICROSTRUCTURES, MICROMECHANISMES ET COMPORTEMENT À
RUPTURE DE FIBRES PA 66**

Directeurs de thèse : AR. BUNSELL, L. LAIARINANDRASANA, R. PIQUES

M. Christopher PLUMMER, EPFL
M. Jean Louis HALARY, ESPCI
M. Andrea PAVAN, CMIC-Milano
M. Anthony R. BUNSELL, ENSMP
M. Lucien LAIARINANDRASANA, ENSMP
M. R. PIQUES, ENSMP
M. Gilles ROBERT, RHODIA
M. Philippe COLOMBAN, LADIR - Université Paris VI

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité
Invité

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

*Caminante, con tus huellas
el camino, y nada más ;
caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.
Al andar se hace camino,
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.
caminante, no hay camino,
sino estelas en la mar.*

*Voyageur, ce sont tes traces
Le chemin, et rien d'autre ;
Voyageur, il n'y a pas de chemin,
On fait son chemin en marchant.
En marchant, on fait son chemin,
Et en regardant derrière soi
On voit le sentier que plus jamais
On ne pourra parcourir.
Voyageur, il n'y a pas de chemin,
Rien que des sillages sur la mer.*

"Proverbios y cantares", Antonio Machado (1903-1938)

Remerciements

En premier lieu, je souhaiterais adresser mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de lire, examiner, rapporter, annoter, ... bref, de se pencher attentivement sur les pages de ce mémoire. Leurs observations et regards critiques ont été encourageants et contribuent à la publication de ce mémoire. Merci donc à **Christopher Plummer**, **Jean Louis Halary** et **Andrea Pavan**.

Mes remerciements vont ensuite à **Jean-Pierre Trottier**, directeur du Centre des Matériaux (CdM), qui chaque année recrute une nouvelle génération de thésards. En octobre 2000, je faisais partie de celle-là. Pendant ces trois années passées, j'ai eu la chance de travailler dans un environnement – tant scientifique qu'humain – exceptionnel.

Je n'oublie pas que cette thèse a été financée, et donc rendue possible, grâce à l'apport mutuel de deux entités du groupe Rhodia : le Centre de Recherches de Lyon et Rhodia Industrial Yarns (Suisse). Je remercie tout particulièrement **Gilles Robert** et **Lassad Nasri** pour l'intérêt qu'ils ont porté à l'étude et le climat de confiance qu'ils ont bien voulu établir. Votre enthousiasme et disponibilité m'ont rendu le parcours plus aisé!

Je salue par là même mes collègues "thésardes-Rhodia", **Cécile Ibanes** et **Juliette Cayer-Barrioz**.

Incontournables, les directeurs de thèse, par ordre alphabétique :

Anthony Bunsell, **Lucien Laiarinandrasana**, **Roland Piques**.

Trois directeurs de thèse, c'est beaucoup. Beaucoup d'orientations, de discussions, d'argumentations, de négociations... mais toutes convergent autour d'une fibre de trente microns d'épaisseur! De là à couper les cheveux en quatre... mais, l'aventure scientifique et humaine que vous m'avez offerte a été d'autant plus enrichissante.

Anthony Bunsell, je le remercie pour le soutien et la confiance qu'il m'a témoignés. Son expérience, son sens critique et son recul sur cette thématique "fibre" nous ont permis d'aller plus loin. Et puis, ma rencontre avec l'univers de la Fibre Society restera gravée...

Lucien Laiarinandrasana, je le remercie pour sa constance : toujours disponible, rassurant, mesuré ; sa présence m'a permis de traverser les instants de doute ou les avis de tempête avec plus de sérénité. Le temps consacré et son implication, notamment dans la partie numérique, ont été considérable. Merci.

Roland Piques, je le remercie de m'avoir initiée à la mécanique ; en cours de DEA d'abord, puis lors de mon stage au CdM. Sa confiance, son intégrité, sa générosité et son exigence ont été des moteurs-clés dans ce travail. Et malgré ses retards chroniques aux rendez-vous (et toc!), les séances de travail (week-ends et jours fériés compris) ont toujours été fructueuses ou tout du moins enthousiasmantes.

Ces années de "recherche" resteront inoubliables, merci à vous trois.

Ce travail a été l'occasion de nouer une collaboration avec les spectroscopistes du LADIR. Je tiens à remercier vivement **Philippe Colombar** de m'avoir accueillie et intégrée dans sa fine équipe. Son dynamisme, son exigence et sa disponibilité dans les instants critiques ont été les ingrédients déterminants dans la réussite de ce projet. Merci pour toutes ces discussions, critiques, remarques ou conseils. Un salut chaleureux à **Gérard Sagon** et aux sympathiques thésards du LADIR (**Sophie**, **Céline**, **Mickaël**...)

D'autres collaborations ont permis d'étoffer notre étude. Je pense à messieurs **Jean-Marc Haudin** et **Gabriel Monge** du CEMEF pour leur contribution aux techniques de diffraction-X. L'accueil fut mémorable et une petite question : "à quand les petits angles, Gaby?"

Merci à **Philippe Menez**, **Charlotte Basire** et **Frédéric Brun** du CRL-Rhodia pour les mesures de biréfringence et les essais mécaniques sur la machine magique.

Une multitude de protagonistes ont peuplé cette aventure. Cette thèse, c'est avant tout trois années au CdM avec des compagnons de parcours pour partager les réussites et les caps difficiles.

D'abord ceux de tous les jours (ou presque) qui répondent aux "ch'comprends pas, ça marche pas" :

Yves Favry, concepteur des machines d'essais mécaniques et supporter quotidien du moral des thésards (indispensable!). Discussions animées, franches rigolades et véritable mémoire du labo (désolée...). Je lui dois beaucoup et lui suis très reconnaissante !

Jean-Christophe Teissedre, monsieur une solution à la minute. Sans essais, pas de résultat, pas d'interprétation, pas de théorie, pas de simulation (!), bref pas de recherche, pas de thèse...

Daniel Pachoutinsky, dresseur de rayons-X. Ses connaissances scientifiques et son humour au beau fixe ont fait que les jours (et soirées) passé(e)s au labo RX ont été un réel plaisir. Merci Pachou!

D'autres plus occasionnels, mais que je n'oublie pas :

Marie-Hélène Berger, pour sa contribution à l'étude et les très bons moments passés au MET ;

Yann Auriac, pour ses multiples dépannages : toujours présent après des "au secours!" ;

Maria Betbeder, pour ses compétences au MEB et mes sauts de joie quand nous avons vu l'improbable ;

Jean-Dominique Bartout, ses conseils philosophico-techniques et son humour ; le couple

Alain Naslot - Joseph Valy, bref, le pôle électronique "toujours-de-bonne-humeur" du labo (sans électronique, pas de manip, blablabla...) ;

James Gibier, véritable orfèvre des tours/fraiseuses, conseils et discussions enrichissantes, "à quand ton expo?" ;

Odile Adam, documentaliste et dénicheuse d'ouvrages et de références incomplètes. Merci pour ta contribution : rigueur, efficacité et patience (?)... ;

Grégory Sainte-Luce, notre marabout du systèmes réseau et PC et qui entend des kyrielles de "je pense qu'il y a conflit" ;

Nicole De Dave, pour sa disponibilité et ses coups de pouce ;

Martine Dadci, pour sa patience devant les questions "paye et droit du travail" ;

Liliane Locicero, pour son écoute, tous les jours aussi charmante... ;

Liliane Milleraux, pour ses clichés numériques...et ses diverses interventions ;

Franck Bluzat ; **Antoine Locicero** ;

Jérôme Labrousse ; **Anne Laurent** ; **François Grillon** ; **Brigitte Raviart** ; **Sylvie Lemercier** ;

Véronique Diamantino ; **Anne-Françoise Gourgues** ; **Anne Piant** ; **Loïc Nazé** ; **Alain Thionnet** ;

Michel Bousuge et **André Pineau** (bien-sûr... un bureau toujours ouvert pour des discussions notamment celles du samedi après-midi...).

Et puis une pensée pour mes collègues thésards ceux déjà délivrés ou les autres :

les **Alexis**, **Stéphane**, **Nicolas**, **Olivier**, **Luc**, **Bénédicte**, **Sylvain** (x2), **Khaled**, **Thierry**, **Mélanie**, **Amel**,

Amine, **Sébastien** / **Ludovic**, **Olivier**, **Christophe**, **Céline**, **Mélissa**, **Benjamin**, **Yann**, **Julien** ...

Le lecteur patient comprendra à ce stade que la présente énumération ne saurait prétendre à l'exhaustivité. Alors, à tous ceux que je viens de citer et qu'à ceux que je n'ai peut-être pas cité mais que je n'oublierai pas : **MERCI!**

Une pensée enfin pour mes parents, Aimé et Blanche, ma sœur, mis abuelos et Rodolphe...

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction – démarche | 1 |
| Chapitre 1. Présentation du matériau. Elaboration et modèles microstructuraux..... | 5 |
| 1.1 - Les fibres PA66 : historique et généralités | 7 |
| 1.2 - De la synthèse du polymère au fil commercialisé : un procédé industriel complexe.. | 9 |
| 1.2.1 - Synthèse du polymère et conditionnement | 9 |
| 1.2.2 - Voies d'élaboration des fibres synthétiques : la production "multi" et "mono" filament..... | 10 |
| 1.3 - Description structurale de la fibre de PA66 : du micro au macro, état de l'art..... | 12 |
| 1.3.1 - Propriétés de la phase amorphe : conformations de la macromolécule | 12 |
| 1.3.2 - Microstructure des régions cristallines : polymorphisme | 13 |
| 1.3.3 - Les différents modèles microstructuraux : de Statton à Oudet | 15 |
| 1.4 - Les matériaux d'étude : propriétés générales et nomenclature utilisée..... | 19 |
| Chapitre 2. Caractérisation microstructurale multi-échelle | 21 |
| 2.1 - Description des conditions et techniques d'analyse | 23 |
| 2.1.1 - Analyse par diffraction des Rayons-X et désommmation des pics | 23 |
| 2.1.1.1 - Principe du montage expérimental et conditions..... | 23 |
| 2.1.1.2 - Définition du profil de désommmation : hypothèses et méthodologie | 25 |
| 2.1.1.3 - Exploitation et définition des paramètres microstructuraux | 28 |
| 2.1.2 - Calorimétrie différentielle à balayage..... | 30 |
| 2.1.2.1 - Principes de la DSC / MDSC..... | 30 |
| 2.1.2.2 - Conditions expérimentales..... | 31 |
| 2.1.3 - Microscopie optique : la Biréfringence..... | 32 |
| 2.1.4 - Microscopie Electronique à Balayage..... | 33 |
| 2.2 - A l'échelle de la fibre : des dispersions..... | 35 |
| 2.2.1 - Distribution des diamètres unitaires..... | 35 |
| 2.2.2 - Etat de surface..... | 37 |
| 2.3 - Microstructure des fibres FUHP – FHP – MT : résultats de l'analyse DRX..... | 38 |
| 2.3.1 - Domaines cristallins : résultats..... | 38 |
| 2.3.1.1 - Phases en présence et indexation des pics..... | 38 |
| 2.3.1.2 - Taille apparente de cristallites et distribution..... | 39 |
| 2.3.1.3 - Orientation des phases cristallines..... | 41 |
| 2.3.1.4 - Indices de cristallinité..... | 43 |
| 2.3.2 - Régions amorphes : résultats..... | 43 |

| | |
|--|------------|
| 2.3.2.1 - Evolution des paramètres de pics : existence d'un domaine orienté | 43 |
| 2.3.2.2 - Fraction en masse du domaine amorphe orienté | 44 |
| 2.3.2.3 - Degré d'orientation des phases amorphes..... | 45 |
| 2.3.3 - Autres résultats DRX | 46 |
| 2.3.3.1 - Influence de la procédure de désommatation : analyse DRX classique..... | 46 |
| 2.3.3.2 - Arrangement cristallin dans une section transversale | 47 |
| 2.4 - Caractérisation physico-chimique des fibres FHP – FUHP – MT : résultats complémentaires | 49 |
| 2.4.1 - Analyse calorimétrique différentielle à balayage : résultats..... | 49 |
| 2.4.1.1 - Fusion des cristallites : résultats de DSC | 49 |
| 2.4.1.2 - Mobilité des domaines amorphes : résultats de MDSC..... | 50 |
| 2.4.2 - Evaluation de la biréfringence : résultats | 51 |
| 2.5 - Validation de l'analyse microstructurale | 53 |
| 2.6 - Synthèse : un comparatif des fibres FUHP, FHP et MT..... | 56 |
| | |
| Chapitre 3. Micro-mécanismes de déformation – localisation des propriétés microstructurales..... | 61 |
| 3.1 - Procédure expérimentale : la micro-spectroscopie Raman et analyse DRX <i>in situ</i> . | 63 |
| 3.1.1 - La micro-spectroscopie Raman..... | 63 |
| 3.1.1.1 - L'effet Raman : quelques généralités..... | 63 |
| 3.1.1.2 - Application à la micro-mécanique : principe..... | 64 |
| 3.1.1.3 - Repères bibliographiques : de l'indexation du spectre à l'analyse micro-mécanique..... | 65 |
| 3.1.1.4 - Principe expérimental et conditions d'observation confocales | 67 |
| 3.1.2 - Analyse DRX <i>in situ</i> : rappel du dispositif et conditions expérimentales | 68 |
| 3.2 - Identification des micro-mécanismes de déformation..... | 70 |
| 3.2.1 - Réponse vibrationnelle à une sollicitation mécanique : la micro-extensométrie Raman | 70 |
| 3.2.1.1 - Choix des modes de vibration sensibles à la sollicitation mécanique | 70 |
| 3.2.1.2 - Analyse des modes de vibration collectifs : résultats | 73 |
| 3.2.2 - Evolution des paramètres microstructuraux sous sollicitation : résultats DRX | 74 |
| 3.2.2.1 - Régions amorphes : évolutions..... | 75 |
| 3.2.2.2 - Domaines cristallins : évolutions..... | 78 |
| 3.3 - Analyse des propriétés locales de la fibre : état de contrainte local..... | 83 |
| 3.3.1 - Gradient de propriétés : effet cœur/peau | 83 |
| 3.3.1.1 - Evaluation ponctuelle : étude systématique Stokes / anti-Stokes..... | 83 |
| 3.3.1.2 - Identification du profil en section transversale | 84 |
| 3.3.2 - Résultat complémentaire : localisation de la déformation | 85 |
| 3.4 - Synthèse : micro-mécanismes de déformation et propriétés locales..... | 87 |
| | |
| Chapitre 4. Analyse et identification du comportement mécanique ; simulation numérique..... | 93 |
| 4.1 - Caractérisation mécanique multiaxiale de la fibre : procédure expérimentale..... | 95 |
| 4.1.1 - Evaluation de la section de la fibre | 95 |
| 4.1.2 - Machines d'essais mécaniques..... | 95 |
| 4.1.2.1 - Dispositif d'essais mécaniques "faible charge"..... | 95 |
| 4.1.2.2 - Dispositif mécanique "gros monofilament" MG..... | 96 |
| 4.1.3 - Contrôle <i>in situ</i> de la déformation transverse : description du dispositif..... | 97 |
| 4.1.4 - Analyse du comportement transverse : essai brésilien..... | 98 |
| 4.1.4.1 - Principe de l'essai brésilien..... | 98 |
| 4.1.4.2 - Dispositif expérimental et dépouillement de l'essai brésilien..... | 99 |
| 4.2 - Caractérisation du comportement mécanique : résultats..... | 101 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.1 - Analyse du comportement longitudinal : résultats | 101 |
| 4.2.1.1 - Traction monotone : allure et dispersion du comportement | 101 |
| 4.2.1.2 - Traction monotone et effet de vitesse : réponse viscoélastique | 103 |
| 4.2.1.3 - Comportement au cours d'un cycle : réversibilité | 105 |
| 4.2.1.4 - Relaxation : existence d'un seuil viscoplastique | 106 |
| 4.2.2 - Analyse du comportement transverse : résultats | 107 |
| 4.2.2.1 - Evaluation du coefficient de Poisson | 107 |
| 4.2.2.2 - Compression transverse : résultats des essais brésiliens | 109 |
| 4.2.3 - Caractérisation mécanique du comportement : synthèse | 111 |
| 4.3 - Modélisation du comportement par Eléments Finis..... | 113 |
| 4.3.1 - Simulation du comportement fibrillaire : bibliographie | 113 |
| 4.3.2 - Les lois de comportement : choix et analyse des modèles | 114 |
| 4.3.2.1 - Lois hyperélastiques quasi-incompressibles | 114 |
| 4.3.2.2 - Lois viscoélastiques | 116 |
| 4.3.3 - Simulation du comportement : résultats et validation | 118 |
| 4.3.3.1 - Identification des lois de comportement : démarche | 118 |
| 4.3.3.2 - Comportement hyperélastique pur | 119 |
| 4.3.3.3 - Comportement visco-hyperélastique | 120 |
| 4.3.4 - Etude comparative : impact de l'anisotropie sur le comportement mécanique | 123 |
| 4.3.4.1 - Hypothèses et choix du modèle | 124 |
| 4.3.4.2 - Effet de triaxialité : discussion | 128 |
| 4.3.5 - Modélisation numérique du comportement : synthèse | 131 |
| | |
| Chapitre 5. La rupture : mécanismes et analyse numérique..... | 133 |
| 5.1 - Procédure expérimentale..... | 135 |
| 5.1.1 - Généralités et effet d'élançement | 135 |
| 5.1.2 - Localisation de la déformation : quantification du comportement local pour la fibre MG... .. | 136 |
| 5.1.3 - Observation des morphologies de rupture et essai mécanique <i>in situ</i> | 137 |
| 5.2 - Endommagement et morphologie des faciès de rupture | 138 |
| 5.2.1 - Essais interrompus : analyse de la surface | 138 |
| 5.2.2 - Observation des faciès de rupture en sollicitation uniaxiale | 138 |
| 5.3 - Caractérisation des mécanismes de rupture : régime de fissuration sub-critique.. | 147 |
| 5.3.1 - Observation <i>in situ</i> des mécanismes de fissuration sub-critique : FUHP | 147 |
| 5.3.2 - Quantification des mécanismes de fissuration sub-critique sur la fibre MG | 150 |
| 5.4 - Approche "macro" : caractéristiques moyennes à rupture et traitement statistique de la rupture | 155 |
| 5.4.1 - Caractéristiques moyennes à rupture : comparaison des fibres FHP – FUHP – MT | 155 |
| 5.4.2 - Traitement statistique de la rupture | 156 |
| 5.4.2.1 - Statistique de Weibull : généralités et identification des paramètres " m " et " σ_0 " | 156 |
| 5.4.2.2 - Traitement statistique : comparaison des fibres FHP – FUHP – MT : résultats | 158 |
| 5.4.2.3 - Statistique de Weibull : modèle analytique prenant en compte l'effet de vitesse | 161 |
| 5.5 - Modélisation numérique de la rupture de la fibre MG : calcul du champ de contraintes local et notion de ténacité. | 163 |
| 5.5.1 - Introduction – description de la procédure | 163 |
| 5.5.2 - De la fissuration sub-critique à la rupture brutale : propagation numérique de la fissure | 163 |
| 5.5.2.1 - Identification du comportement : élastoplastique | 163 |
| 5.5.2.2 - Maillage des fibres MG-E01, MG-E03 et MG-E04 | 165 |
| 5.5.2.3 - Modélisation du régime de fissuration sub-critique : méthode des "complaisances" | 166 |
| 5.5.3 - Calcul de l'intégrale J et singularité des contraintes pour la fibre MG | 172 |
| 5.5.3.1 - Détermination numérique de J : approche globale | 172 |
| 5.5.3.2 - Singularité des contraintes en pointe de fissure | 174 |
| 5.6 - Modélisation numérique de la rupture. Application à la fibre FUHP : approche globale / approche locale..... | 176 |

| | |
|--|------------|
| 5.6.1 - Identification du comportement FUHP et calcul de l'intégrale J : approche globale | 176 |
| 5.6.2 - Statistique de rupture : approche locale | 179 |
| 5.7 - Synthèse : rupture et analyse numérique | 182 |
| | |
| Chapitre 6. Synthèse et discussion générale | 185 |
| 6.1 - Traction monotone – des macro- aux nano-mécanismes : synthèse. | 187 |
| 6.1.1 - Echelle mécanique : synthèse. Analyse du comportement et de la rupture, FUHP. | 187 |
| 6.1.2 - Gradient de propriétés, FUHP : synthèse. | 189 |
| 6.1.3 - Micro-mécanismes de déformation, FUHP : synthèse. | 190 |
| 6.1.4 - Paramètres microstructuraux pertinents : comparaison des fibres FUHP, FHP et MT. | 191 |
| 6.2 - Comportements dissipatifs, endommagement et rupture : discussion. | 194 |
| 6.3 - Vers une proposition d'architecture microstructurale. | 198 |
| | |
| Conclusions et perspectives | 203 |
| | |
| Annexes | 209 |
| Annexe 1. Distances interréticulaires pour les phases α_I , α_{II} , β et γ du PA66 | 211 |
| Annexe 2. Essais mécaniques en traction monotone : des dispersions | 213 |
| Annexe 3. Ensemble des essais brésiliens réalisés : FUHP et MG | 217 |
| Annexe 4. Transformation finie:formalisme des grandes déformations | 219 |
| Annexe 5. Du facteur d'intensité de contrainte K à l'intégrale de contour J | 223 |
| | |
| Références | 225 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Rhodia en quelques chiffres : 4 divisions – 8 marchés..... | 1 |
| Figure 1.1 : Synthèse du nylon par Julian Hill en 1946..... | 7 |
| Figure 1.2 : Production mondiale des fibres artificielles en 1997..... | 8 |
| Figure 1.3 : Arbre de la chimie du sel nylon 66..... | 9 |
| Figure 1.4 : Schéma de principe d'une chaîne de filage "multifilament"..... | 11 |
| Figure 1.5 : Représentation en perspective de la maille unitaire du PA66, forme α | 14 |
| Figure 1.6 : Arrangement des feuillettes moléculaires pour les formes cristallines α et β | 14 |
| Figure 1.7 : Modèle à cordes de Statton..... | 16 |
| Figure 1.8 : Modèle de Peterlin..... | 16 |
| Figure 1.9 : Modèle de Prevorsek..... | 17 |
| Figure 1.10 : Structure proposée par Oudet ^[OUD86] pour une fibre de téréphtalate (PET)..... | 17 |
| Figure 1.11 : Caractéristiques mécaniques en traction monotone des fibres FUHP, FHP, MT et MG... .. | 20 |
| Figure 2.1 : Schéma de principe du montage diffractométrique..... | 23 |
| Figure 2.2 : Porte-échantillon du diffractomètre..... | 24 |
| Figure 2.3 : Superposition des diffractogrammes θ - 2θ pour des angles azimutaux φ variables..... | 25 |
| Figure 2.4 : Désommission d'un diffractogramme équatorial, $\varphi = 0^\circ$ (FHP)..... | 27 |
| Figure 2.5 : Désommission d'un diffractogramme méridien, $\varphi = 90^\circ$ (FHP)..... | 27 |
| Figure 2.6 : Modèle généralisé pour les orientations des polymères semi-cristallins..... | 29 |
| Figure 2.7 : Schéma de principe d'une mesure de biréfringence sur un matériau fibrillaire..... | 33 |
| Figure 2.8 : Histogrammes représentatifs des distributions de diamètres, pour FHP et FUHP..... | 35 |
| Figure 2.9 : Etat de surface des fibres FUHP, FHP et MT..... | 36 |
| Figure 2.10 : DRX via la méthode Debye-Scherrer, plan film FUHP..... | 38 |
| Figure 2.11 : Diffractogrammes méridiens et équatoriaux FUHP, FHP et MT..... | 40 |
| Figure 2.12 : Variations de la largeur à mi-hauteur et de la TAC en fonction de l'azimut..... | 41 |
| Figure 2.13 : Variations des intensités du pic (100) en fonction de l'azimut pour FUHP, FHP et MT... .. | 42 |
| Figure 2.14 : Rapport des intensités des pics (010), (110) et (100) pour FUHP, FHP et MT..... | 42 |
| Figure 2.15 : Evolution des largeurs à mi-hauteur du halo amorphe en fonction de φ | 44 |
| Figure 2.16 : Evolution des positions du halo amorphe en fonction de φ | 44 |
| Figure 2.17 : Evolution de l'intensité amorphe en fonction de φ | 44 |
| Figure 2.18 : Evolution de l'intensité amorphe en fonction de φ , Gaussienne associée..... | 45 |
| Figure 2.19 : Balayage azimutal de la raie (100), $2\theta^u$ fixe = $20,7^\circ$, FHP..... | 46 |
| Figure 2.20 : Balayage azimutal de la raie (002) β , FHP..... | 47 |
| Figure 2.21 : Clichés de diffraction électronique et aspect de la coupe transversale, FHP..... | 48 |
| Figure 2.22 : Thermogrammes DSC des fibres FUHP, FHP et MT : domaine de fusion..... | 49 |
| Figure 2.23 : Thermogrammes MDSC des fibres FHP : domaine de transition vitreuse..... | 51 |
| Figure 2.24 : Synthèse – schématisation comparative des fibres FUHP, FHP et MT..... | 59 |
| Figure 3.1 : Nature des informations pouvant être extraites par spectrométrie Raman..... | 63 |
| Figure 3.2 : Représentation du potentiel vibrationnel /double analyse mécanique et physico-chimique..... | 64 |
| Figure 3.3 : Spectre FT-Raman d'une pastille de PA66..... | 66 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3.4. : Schéma de principe du dispositif confocal, type Dilor X-Y. | 67 |
| Figure 3.5. : Procédure de sollicitation sous spectroscopie Raman. | 68 |
| Figure 3.6. : Niveaux de déformation étudiés par DRX (FUHP-05% et FUHP-10%)..... | 69 |
| Figure 3.7. : Spectre Infrarouge en mode réflexion : fibre FUHP et raies relatives à l'ensimage. | 70 |
| Figure 3.8. : Spectre Raman général pour les polarisations perpendiculaire et parallèle..... | 71 |
| Figure 3.9. : Etude préliminaire : bandes à 1132 cm^{-1} et 1442 cm^{-1} | 72 |
| Figure 3.10. : Modes collectifs basse fréquence pour des polarisations perpendiculaire (\perp) et parallèle (\parallel).... | 72 |
| Figure 3.11. : Déplacement de la raie $T'_{\text{chaîne}}$ en fonction de la contrainte nominale macroscopique..... | 73 |
| Figure 3.12. : Evolution des largeurs à mi-hauteur du halo amorphe en fonction de φ | 75 |
| Figure 3.13. : Evolution des positions du halo amorphe en fonction de φ | 75 |
| Figure 3.14. : Evolution de l'intensité amorphe en fonction de φ | 75 |
| Figure 3.15. : Evolution de l'intensité amorphe en fonction de φ et Gaussienne associée..... | 76 |
| Figure 3.16. : Diffractogrammes FUHP-00%-05%-10% non déconvolués, configuration méridienne.... | 77 |
| Figure 3.17. : Diffractogrammes FUHP-00%-05%-10%, non déconvolués, configuration équatoriale. . | 79 |
| Figure 3.18. : Variations de la largeur à mi-hauteur et de la TAC, FUHP-00%-05%-10%. | 80 |
| Figure 3.19. : Variations des intensités du pic (100), FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%. | 81 |
| Figure 3.20. : Rapport des intensités des pics (010),(110) et (100), FUHP-00%-05% -10%. | 82 |
| Figure 3.21. : Allure des spectres polarisés dans la gamme $-400 +400 \text{ cm}^{-1}$ pour FUHP. | 83 |
| Figure 3.22. : Acquisition en ligne à travers une section diamétrale de la fibre FUHP non sollicitée..... | 84 |
| Figure 3.23. : Acquisition en ligne le long d'un défaut et micrographie optique correspondante, FUHP. | 85 |
| Figure 3.24. : Visualisation des niveaux d'effort imposés sur une courbe de traction caractéristique. | 87 |
| | |
| Figure 4.1. : Dispositif de traction, vue d'ensemble et mors, dédié aux fibres FUHP, FUHP et MT..... | 96 |
| Figure 4.2. : Dispositif de traction, vue d'ensemble et mors, utilisé pour le "gros monofilament", MG. .. | 97 |
| Figure 4.3. : Dispositif optique longue focale permettant le suivi de la déformation transverse, MG. | 97 |
| Figure 4.4. : Allure du profil de contrainte d'une barre circulaire de rayon R compressée..... | 98 |
| Figure 4.5. : Principe de l'essai brésilien et présentation du dispositif expérimental (CRL). | 99 |
| Figure 4.6. : Comportement mécanique des fibres FUHP, FHP, MT et MG, ($TM : 3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)..... | 101 |
| Figure 4.7. : Comportement mécanique en traction monotone, FUHP ($TM : 1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)..... | 102 |
| Figure 4.8. : Comportement mécanique en traction monotone du monofilament MT ($TM : 1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).... | 102 |
| Figure 4.9. : Influence de la vitesse de sollicitation sur MG – Superposition des essais TM et TB. | 103 |
| Figure 4.10. : Influence de la vitesse de sollicitation sur FUHP – Essais TH, TM et TB..... | 104 |
| Figure 4.11. : Influence de la vitesse de sollicitation sur FHP – Essais TH, TM et TB..... | 104 |
| Figure 4.12. : Influence de la vitesse de sollicitation sur MT – Essais TH, TM et TB..... | 104 |
| Figure 4.14. : Courbe de charge/décharge sur fibre unitaire FUHP. | 105 |
| Figure 4.3. : Conditions des essais de charge/décharge..... | 105 |
| Figure 4.14. : Essais de relaxation matérialisés sur le comportement ; FUHP-TM. | 106 |
| Figure 4.15. : Relaxation des contraintes normalisées en $\sigma / \sigma_{\text{max}}$ en fonction du temps ; FUHP. | 106 |
| Figure 4.16. : Evolution du rapport $\sigma / \sigma_{\text{max}}$ au temps t, en fonction de la déformation imposée. | 107 |
| Figure 4.17. : Déformations transverse nominale et longitudinale nominale, MG. | 108 |
| Figure 4.18. : Evolution du coefficient de Poisson ν_{LT} , MG. | 108 |
| Figure 4.19. : Comportements médians transverses et longitudinaux des fibres FUHP et MG. | 109 |
| Figure 4.20. : Evolution du coefficient d'anisotropie E_l/E_t en fonction de la déformation. | 110 |
| Figure 4.21. : Schématisation d'une courbe de traction et matérialisation des seuils A, B et C. | 112 |
| Figure 4.22. : Illustration du modèle couplé de Takayanagi, appliqué à une fibre semi-cristalline. | 113 |
| Figure 4.23. : Illustration du modèle rhéologique de Maxwell généralisé. | 118 |
| Figure 4.24. : Simulation numérique de l'essai expérimental "FUHP-THX.exp"..... | 120 |
| Figure 4.25. : Superposition des essais FUHP-TH, TM et TB représentés en fonction du temps. | 121 |
| Figure 4.26. : Simulation de l'essai expérimental "FUHP-TMX.exp"..... | 122 |
| Figure 4.27. : Simulation de l'essai expérimental "FUHP-TBX"..... | 122 |
| Figure 4.28. : Superposition des simulations FUHP-TH, TM et TB..... | 122 |
| Figure 4.29. : Simulation de la relaxation des contraintes, "FUHP-R06-R10-R15.exp"..... | 123 |
| Figure 4.30. : Comportement mécanique FUHP assimilé quadri-linéaire..... | 124 |
| Figure 4.31. : Maillage initial 2D axisymétrique entaillé..... | 127 |
| Figure 4.32. : Cartographie des isovaleurs σ_{22} pour le domaine E_l | 129 |
| Figure 4.33. : Comparaison des comportements isotrope et isotrope transverse..... | 130 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.34. : Evolution des contraintes principales en fonction de la distance au fond d'entaille. | 130 |
| Figure 5.1. : Effet d'entaille (essais E03 et E02) sur le comportement moyen MG-TM. | 135 |
| Figure 5.2. : Illustration de l'effet d'une entaille sur le comportement moyen de la fibre. | 136 |
| Figure 5.3. : Définition des paramètres d'ouverture de fissure : " δ ", " Δ " et " Δa ". | 136 |
| Figure 5.4. : Planche 1 – Micrographies MEB : analyse de la surface des fibres FUHP, MT et MG ... | 139 |
| Figure 5.5. : Planche 2 – Micrographies MEB : faciès de rupture des fibres FHP et FUHP. | 140 |
| Figure 5.6. : Planche 2 (suite) – Micrographies MEB : faciès de rupture des fibres FUHP et FHP. | 142 |
| Figure 5.7. : Planche 3 – Micrographies MEB : faciès de rupture des fibres MT. | 143 |
| Figure 5.8. : Planche 4 – Micrographies MEB : faciès de rupture des fibres MG. | 144 |
| Figure 5.9. : Planche 5 – Micrographies MEB : cryofractographie des fibres FUHP, FHP et MT. | 145 |
| Figure 5.10. : Micro-traction in situ en enceinte MEB sur une fibre FUHP non-entaillée. | 148 |
| Figure 5.11. : Faciès de rupture correspondant à l'essai in situ, FUHP. | 149 |
| Figure 5.12. : Comportement de la fibre pré-entaillée MG-E01 par rapport à un essai MG-TB. | 150 |
| Figure 5.13. : Schématisation d'un faciès de traction : définition des paramètres a_0 et a_f | 150 |
| Figure 5.14. : Faciès de rupture en traction correspondant aux essais sur fibres pré-entaillées. | 151 |
| Figure 5.15. : Evolution de l'ouverture δ , Δ et Δa en fonction de la déformation équivalente, MG. | 152 |
| Figure 5.16. : Résultats expérimentaux MG-E01-E02-E03-E04 représentés en fonction de δ | 153 |
| Figure 5.17. : Identification des paramètres de Weibull, fibres FUHP, FHP et MT pour TH-TM et TB. | 160 |
| Figure 5.18. : Influence des paramètres " b " et " Q " de la loi d'écoulement isotrope. | 164 |
| Figure 5.19. : Simulation numérique du comportement MG, loi élasto-plastique. | 164 |
| Figure 5.20. : Maillage des structures MG-E01, MG-E03 et MG-E04 ; définition des axes et 'nsets'. | 165 |
| Figure 5.21. : Simulation des courbes F - δ ; calcul pour des fissures stationnaires et optimisation de a^* | 168 |
| Figure 5.22. : Cartographie des isovaleurs de σ_{33} , fissure stationnaire a^* (MG-E01). | 169 |
| Figure 5.23. : Comparaison des courbes F - δ simulées et expérimentales, propagation de fissure de a_0 à a^* | 170 |
| Figure 5.24. : Cinétique de propagation de la fissure. | 171 |
| Figure 5.25. : Définition des contours d'intégration, calcul de l'intégrale J (2D). | 172 |
| Figure 5.26. : Calcul de J pour les structures MG-E01, MG-E03 et MG-E04 (contours Γ_1 , Γ_2 , Γ_3). | 173 |
| Figure 5.27. : Distribution de σ_{11} , σ_{22} et σ_{33} en fonction de la distance depuis le fond d'entaille. | 174 |
| Figure 5.28. : Distribution de la contrainte maximale d'ouverture σ_{33} | 175 |
| Figure 5.29. : Maillage de la structure FUHP*. | 176 |
| Figure 5.30. : Comportement local 'FUHP*' et résultat du calcul numérique sur la structure fissurée. | 177 |
| Figure 5.31. : Extrapolation de la loi de comportement et comportement mécanique expérimental (FUHP). | 177 |
| Figure 5.32. : Cartographie des isovaleurs σ_{33} , calcul mené sur la structure FUHP*. | 178 |
| Figure 5.33. : Calcul de J pour la structure FUHP*. Evolution de J le long du front de fissure. | 179 |
| Figure 5.34. : Distribution des contraintes au voisinage du front de fissure. | 180 |
| Figure 5.35. : Superposition des chargements imposés et probabilités de rupture Pr et Pr^* calculées. | 181 |
| Figure 6.1. : Allure caractéristique du comportement en traction monotone, FUHP. | 187 |
| Figure 6.2. : Corrélacion entre diamètre initial de la fibre et contrainte vraie à 14% de déformation. | 188 |
| Figure 6.3. : Schématisation du gradient de propriétés dans la section de la fibre. | 189 |
| Figure 6.4. : Visualisation des niveaux de déformation étudiés. | 190 |
| Figure 6.5. : Evolution quantitative des différentes phases. | 191 |
| Figure 6.6. : Comportement et microstructure des fibres FUHP, FHP et MT. | 192 |
| Figure 6.7. : Effets dissipatifs : évolution des paramètres E_d/E_f et $\epsilon_r/\epsilon_{max}$ | 195 |
| Figure 6.8. : Les courbes 'T-Rxx%', fibre ayant subi préalablement une relaxation. | 195 |
| Figure 6.9. : Comportement mécanique relatif aux essais 'T-Rxx%', seconde mise en charge. | 195 |
| Figure 6.10. : Zone de transition : du régime de fissuration sub-critique au déclenchement de l'instabilité. | 197 |
| Figure 6.11. : Schématisation des modèles en parallèle, a), de Prevorsek, et en série, b), de Peterlin. | 198 |
| Figure 6.12. : Echelle microfibrillaire : organisation des domaines amorphes et cristallins. | 199 |
| Figure 6.13. : Macrofibrilles identifiées dans la zone de propagation sub-critique. | 200 |
| Figure 6.14. : Schématisation des micro-mécanismes de déformation identifiés et effets d'échelle. | 201 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1.1. : Influence de l'humidité relative HR sur la température de transition vitreuse. | 13 |
| Tableau 1.2. : Les différents paramètres de maille proposés dans la bibliographie. | 15 |
| Tableau 1.3. : Nomenclature utilisée suite aux données fournies par Rhodia. | 19 |
| | |
| Tableau 2.1. : Valeurs de $\langle \cos^2 \phi \rangle$ et de f pour trois états d'orientation. | 28 |
| Tableau 2.2. : Conditions expérimentales DSC et MDSC. | 32 |
| Tableau 2.3. : Diamètres moyens des fibres FUHP, FHP et MT. | 37 |
| Tableau 2.4. : Perfection cristalline et proportion en phase α_1 des fibres FUHP, FHP et MT. | 39 |
| Tableau 2.5. : Largeurs à mi-hauteur et TAC des pics cristallins C_1 et C_2 , désommission équatoriale. | 39 |
| Tableau 2.6. : Fonctions d'orientation cristalline et angles équivalents pour FUHP, FHP et MT. | 42 |
| Tableau 2.7. : Indices de cristallinité des fibres FUHP, FHP et MT. | 43 |
| Tableau 2.8. : Largeurs à mi-hauteur et positions du halo amorphe, configurations équatoriale et méridienne. | 43 |
| Tableau 2.9. : Fraction en masse des domaines amorphes orienté et isotrope pour FUHP, FHP et MT. | 45 |
| Tableau 2.10. : Fonctions d'orientations amorphe et amorphe orientée pour FUHP, FHP et MT. | 45 |
| Tableau 2.11. : Fonctions d'orientation cristalline obtenues avec et sans désommission, FHP. | 47 |
| Tableau 2.12. : Températures de fusion et taux de cristallinité pour FUHP, FHP et MT. | 49 |
| Tableau 2.13. : Températures de transition vitreuse pour FUHP, FHP et MT. | 51 |
| Tableau 2.14. : Biréfringences moyennes intrinsèques et après rupture des fibres FUHP, FHP et MT. | 51 |
| Tableau 2.15. : Evaluation des fonction d'orientation amorphe $f_{ab,z}$ d'après les valeurs de biréfringence. | 52 |
| Tableau 2.16. : Synthèse – paramètres d'orientation des fibres FUHP, FHP et MT. | 53 |
| Tableau 2.17. : Synthèse – taille des domaines cristallins des fibres FUHP, FHP et MT. | 54 |
| Tableau 2.18. : Synthèse – indice de cristallinité des fibres FUHP, FHP et MT. | 54 |
| Tableau 2.19. : Synthèse – récapitulatif des paramètres évalués via DRX, DSC et biréfringence. | 58 |
| | |
| Tableau 3.1. : Attribution des pics selon Maddams et al. | 66 |
| Tableau 3.2. : Indexation des principales raies pour une polarisation \perp (v : élongations). | 71 |
| Tableau 3.3. : Largeur à mi-hauteur et position du halo amorphe, configurations équatoriales et méridiennes. | 76 |
| Tableau 3.4. : Fraction en masse des domaines amorphes orientés et isotropes, FUHP-00%-05%-10%. | 77 |
| Tableau 3.5. : Fonctions d'orientation amorphes et amorphes orientées, FUHP-00%-05%-10%. | 78 |
| Tableau 3.6. : Evolutions de la perfection cristalline pour FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%. | 78 |
| Tableau 3.7. : Evolution des largeurs à mi-hauteur et TAC des pics cristallins C_1 et C_2 | 80 |
| Tableau 3.8. : Evolution de la fonction d'orientation cristalline, FUHP-00%-05%-10%. | 81 |
| Tableau 3.9. : Variation de l'indice de cristallinité pour les états FUHP-00%-05%-10%. | 82 |
| Tableau 3.10. : Valeurs moyennes des positions du pic basse fréquence, FUHP. | 83 |
| Tableau 3.11. : Tableau récapitulatif de l'analyse DRX pour les états FUHP-00%-05%-10%. | 89 |
| | |
| Tableau 4.1. : Définition des essais de traction TH, TM et TB, et vitesses de déformation correspondantes. | 96 |
| Tableau 4.2. : Modules initiaux E_i pour les fibres FUHP, FHP, MT et MG. | 101 |
| Tableau 4.4. : Modules initiaux – longitudinaux et transverses – évalués pour FUHP et MG. | 110 |
| Tableau 4.5. : Paramètres C_{ij} de la loi hyperélastique. | 120 |
| Tableau 4.6. : Paramètres (g_i, τ_i) retenus pour la loi viscoélastique. | 120 |
| Tableau 4.7. : Coefficients des matrices de rigidité dans les cas isotrope et isotrope transverse. | 128 |
| Tableau 4.8. : Déplacements imposés pour chaque domaine linéaire. | 128 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 5.1. : Dimensions des pré-entailles a_0 et de la fissure sub-critique a_f évaluée d'après les faciès..... | 151 |
| Tableau 5.2. : Comparaison des dimensions de la fissure sub-critique : a_f ou bien a_{max} | 154 |
| Tableau 5.3. : Caractéristiques moyennes à rupture, comparaison des fibres FUHP, FHP et MT. | 155 |
| Tableau 5.4. : Caractéristiques moyennes à rupture des fibres MG..... | 156 |
| Tableau 5.5. : Valeur des paramètres de Weibull (m, σ_0) estimés sur 30 essais..... | 159 |
| Tableau 5.6. : Valeurs identifiées du paramètre n , avec $da/dt \propto K_I^n$ | 162 |
| Tableau 5.7. : Valeur des paramètres optimisés de la loi d'écoulement plastique | 164 |
| Tableau 5.8. : Valeurs des paramètres a_0, a_{max}, a_f et a^* | 166 |
| Tableau 5.9. : Comparaison des dimensions déterminées numériquement a^* ou d'après faciès a_f | 175 |
| Tableau 5.10. : Valeurs retenues des paramètres pour le calcul de la probabilité de rupture Pr^* | 180 |

INTRODUCTION – DEMARCHE

1. Contexte industriel – Rhodia et la fibre PA66

Les applications des fibres Polyamide 66 (PA66) ont aujourd'hui largement dépassé le seul marché textile. Offrant des performances et technicités croissantes, la fibre PA66 est utilisée dans diverses industries telles que l'automobile, la sérigraphie, le papier, le milieu médical, etc.

Rhodia, groupe de Chimie de Spécialités, se positionne parmi les leaders mondiaux des intermédiaires polyamide et des fibres hautes performances. De la synthèse des intermédiaires à la production de fibres et fils à haute technicité, le marché du Polyamide (PA) constitue un secteur clef du groupe. Rhodia se déploie en quatre divisions et touche huit marchés stratégiques (Cf. Fig. 1).

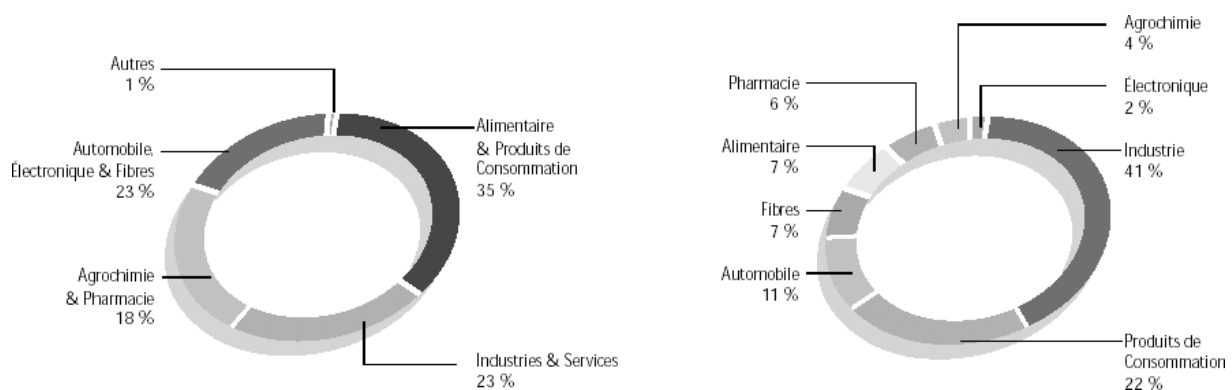


Figure 1 : Rhodia en quelques chiffres : 4 divisions – 8 marchés, données extraites de la brochure institutionnelle 2002.

On retrouve dans la division "Automobile, Electronique et Fibres", le groupe "Technical Fibers" spécialisé dans les fibres de haute technicité pour les industries de pointe. Le groupe est leader mondial sur les fibres PA non tissées et les monofilaments haute performance. Afin de garder son avance technologique sur ses produits à haute valeur ajoutée, Rhodia recherche une amélioration constante de la résistance, longévité et fiabilité de ses fibres. Ces axes de progrès sont des objectifs clairement identifiés du groupe et l'impact de la microstructure sur les performances mécanique est au centre de la problématique.

2. Objectifs de l'étude et démarche

L'objectif premier de l'étude est d'apporter une réponse relative aux mécanismes microstructuraux qui contrôlent les propriétés mécaniques de la fibre PA66 en traction monotone et jusqu'à la rupture finale.

L'étude s'articule autour de trois fibres industrielles commercialisées par Rhodia – diamètre moyen d'environ 30 μm – dont les propriétés macroscopiques diffèrent sensiblement. Une présentation détaillée des divers échantillons est réalisée dans le chapitre 1. L'étude se focalisera plus spécifiquement sur la fibre possédant les meilleures propriétés mécaniques et qui présente un enjeu stratégique d'importance pour Rhodia.

Une identification des mécanismes induits en traction monotone – comportement et rupture – est menée au moyen du couplage d'analyses structurales, mécaniques et numériques.

Une étude comparative de la microstructure est réalisée, parallèlement à une caractérisation, à l'échelle macroscopique, du comportement mécanique des différentes fibres unitaires. Au-delà, on s'intéressera aux évolutions microstructurales induites au cours d'un chargement mécanique en traction. Enfin, une simulation numérique de rupture sera menée à l'appui d'une quantification expérimentale des mécanismes de fissuration.

3. Enoncé du plan

Chapitre 1. PRESENTATION DU MATERIAU. ELABORATION ET MODELES MICROSTRUCTURAUX : GENERALITES

Le chapitre 1 expose des généralités et quelques pré-requis nécessaires à la lecture du mémoire.

La nomenclature utilisée ainsi qu'une description des fibres de l'étude sont présentés.

De la macromolécule à la fibre sous forme de bobine, les principales étapes du procédé d'élaboration sont abordées. D'autre part, divers modèles microstructuraux proposés dans la littérature sont repris afin de dresser un portrait schématique de l'architecture microstructurale.

Chapitre 2. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE MULTI-ECHELLE

A travers une caractérisation microstructurale approfondie, le chapitre 2 réalise une étude comparative des différentes fibres et aboutit à l'identification de paramètres microstructuraux pertinents. L'analyse est principalement basée sur la définition d'une procédure de désommation des pics de diffraction des rayons-X (DRX) aux grands angles.

La fiabilité de la méthode DRX développée est discutée à l'appui de techniques annexes (MDSC, DSC et biréfringence).

Chapitre 3. MICROMECHANISMES DE DEFORMATION ET LOCALISATION DES PROPRIETES MICROSTRUCTURALES

Après avoir fiabilisé notre méthodologie DRX, l'étude des évolutions microstructurales induites au cours d'une déformation – conditions *in situ* – se focalise sur la fibre ultra-haute performance.

Le couplage des techniques DRX et micro-spectroscopique Raman permet d'identifier clairement des micromécanismes de déformation.

En outre, un gradient de propriétés est révélé à l'échelle de la fibre : un différentiel de contraintes résiduelles est mis en évidence.

Chapitre 4. ANALYSE ET IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE ; SIMULATION NUMERIQUE

Ce chapitre marque un changement d'échelle : il s'agit d'une caractérisation du comportement "macroscopique" de la fibre.

Les comportements mécaniques des différentes fibres sont analysés via des essais de traction monotone sur fibre unitaire, menés pour différentes vitesses de déformation. Le comportement mécanique de la fibre ultra-haute performance est, quant à lui, décrit avec des essais supplémentaires de relaxation des contraintes et des cycles de charge/décharge.

L'identification du comportement visco-hyperélastique de la fibre conduit à une simulation numérique du comportement. Une étude numérique comparative vient quantifier l'impact de l'anisotropie mécanique au voisinage d'une singularité géométrique.

Chapitre 5. LA RUPTURE : MECANISMES ET ANALYSE NUMERIQUE

Ce chapitre traite des derniers stades de déformation, avant la rupture de la fibre.

Dans un premier temps, la morphologie de rupture est étudiée d'après des micrographies comparatives de faciès de rupture. A l'appui d'une fibre modèle de plus gros diamètre (200 μ m), les cinétiques de fissuration sub-critiques sont caractérisées.

Après un comparatif des caractéristiques moyennes à rupture – approche "macro" –, une étude numérique cherche à évaluer les gradients de contraintes et de déformations en fond de fissure. Un calcul du paramètre J est proposé (taux de restitution d'énergie), ainsi qu'une distribution numérique de probabilité de rupture.

Chapitre 6. SYNTHÈSE ET DISCUSSION GÉNÉRALE

Le dernier chapitre fait une synthèse générale. La convergence des analyses menées amène à une discussion vers une proposition d'architecture microstructurale.

Chapitre 1.

PRESENTATION DU MATERIAU. ELABORATION ET MODELES MICROSTRUCTURAUX : GENERALITES

La fibre Polyamide 66, thermoplastique semi-cristallin, possède une architecture multi-échelle complexe. Le procédé de mise en forme, par filage, permet au matériau d'atteindre des propriétés remarquables ; et par voie de conséquence, les applications techniques de ces fibres sont multiples.

De la synthèse du polymère à sa commercialisation sous forme de bobine, une description schématique des principales étapes du procédé sera présentée et la distinction entre les procédés "monofilament" et "multi-filament" sera abordée.

Après quelques généralités, ce chapitre exposera la structure du matériau, un "état de l'art" de la schématisation morphologique multi-échelle.

Enfin, les propriétés générales des échantillons seront spécifiées : les données techniques fournies par Rhodia, la nomenclature utilisée ainsi qu'une approche du comportement mécanique permettant d'identifier les matériaux d'étude.

1.1 - Les fibres PA66 : historique et généralités

La production industrielle des polymères – artificiels ou de synthèse – s'inscrit dans une histoire vieille seulement d'un siècle. L'apparition des premiers polymères dans la vie courante se fait avec des matériaux dits "régénérés". Les dérivés cellulosiques sont les premiers à être étudiés avec notamment la fibre Rayonne. Un peu plus tard, les premiers caoutchoucs synthétiques (le néoprène) et la bakélite (Léo Baekeland, 1909) seront élaborés. On ne parle pas encore de polymère de synthèse, puisque le constituant de base – la molécule de cellulose pour les dérivés cellulosiques – est l'œuvre de la nature.

C'est dans la période de l'entre-deux Guerres que la naissance de la fibre nylon se produit. A l'époque, le contrôle des procédés chimiques va constituer un véritable enjeu stratégique. Alors que l'industrie américaine se place comme premier producteur de produits minéraux, à faible valeur ajoutée, l'industrie allemande a, quant à elle, une très nette avance en chimie organique. L'Allemagne dispose alors du quasi-monopole en ce qui concerne les colorants, les produits pharmaceutiques et la synthèse des intermédiaires. Mais, en dépit des travaux des éminents chercheurs allemands, comme Herman Staudinger qui développe le concept de macromolécule en 1920 (Nobel 1953), ce n'est pas chez l'allemand IG-Farben que la première fibre synthétique sera développée, mais aux Etats-Unis, dans la société E.I. du Pont de Nemours & Co.

L'invention et le développement du premier polymère de synthèse, le nylon, ou plus précisément le Polyamide 66, sont le fruit du travail des chimistes de Du Pont entre le début des années 30 et 1938-39. L'histoire de la recherche et du développement du nylon 66 est bien connue. Tout d'abord, grâce aux brochures et autres documents publiés par Du Pont dès le lendemain de la guerre : l'entreprise prend d'ores et déjà conscience que le nylon constitue une réussite technique et commerciale. Ainsi en 1946, le département des relations publiques de Du Pont demande aux mêmes chimistes qui avaient découvert le nylon douze ans plus tôt de reproduire les expérimentations devant un photographe pour les immortaliser sur la pellicule (Cf. Fig. 1.1). De plus, la mort prématurée et tragique, en 1937, de Wallace Carothers, le grand chimiste inventeur du nylon (il met fin à ses jours après plusieurs années de dépression), ajoute une dimension dramatique et mémorable à l'affaire.

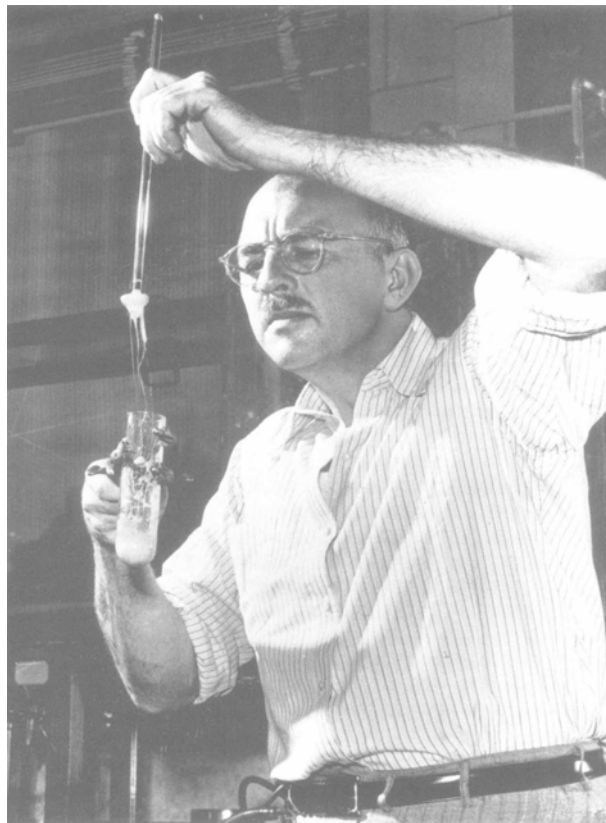


Figure 1.1 : Synthèse du nylon par Julian Hill en 1946 ^[ND101].

L'un des chimistes de Carothers montre comment il a extrait le premier filament de nylon.

Entre l'invention de la fibre nylon et sa commercialisation, il s'écoulera une période de cinq ans pendant laquelle les chercheurs hésitent encore sur la formulation chimique : ils abandonnent le polyester au profit des polyamides, certainement à cause de leur bonne tenue en température. En 1935, via la polycondensation, le polyamide 66 (PA66) est mis au point.

En s'inspirant du procédé d'élaboration de la fibre Rayonne (cellulose), la technique est adaptée pour du filage à l'état fondu et sous haute pression. Dès 1937, les ingénieurs de Du Pont sont en mesure de fabriquer un fil continu.

C'est en 1938 que la société américaine commercialise son invention et donne à cette nouvelle fibre le nom de Nylon. Presque au même moment, le Polyamide 6 est découvert en Allemagne et, un peu plus tard, le Polyamide 11 sera mis au point en France.

Crissant, soyeux, brillant, léger, infroissable, élastique, le nylon a révolutionné le textile et ouvert la voie aux fibres synthétiques hautes performances. "Si c'est du nylon, c'est plus joli, et, oh!, si vite sec !", vantait la réclame : on est bien loin aujourd'hui du symbole de modernité futile que la fibre nylon représentait dans les années 50.

De nos jours, les polymères représentent un marché considérable. D'après la Société Française de Chimie, 4% des matières premières pétrolières seraient destinées à la synthèse des plastiques.

La production des fibres synthétiques et cellulosiques représente environ 20% de la production mondiale totale de matières plastiques. La part des fibres synthétiques est très largement majoritaire par rapport aux fibres cellulosiques, soit, en tonnage commercialisé par an, 21,3 Mt contre 2,8 Mt.

Parmi les fibres synthétiques, on détermine trois grandes familles : les fibres de Polyester (polytéréphthalate d'éthylène, PET), de Polyacrylique (PAC) et de Polyamide (PA).

L'essentiel des applications concerne le textile. Mais, aujourd'hui, on trouve des fibres synthétiques dans bon nombre d'applications techniques (automobile, renforts, sport et loisir) qui exigent des performances mécaniques et une excellente fiabilité.

La fibre PA66 technique est un produit à haute valeur ajoutée. Ses principales propriétés sont sa résistance à la chaleur, sa rigidité, sa stabilité dimensionnelle ainsi que sa résistance à l'abrasion.

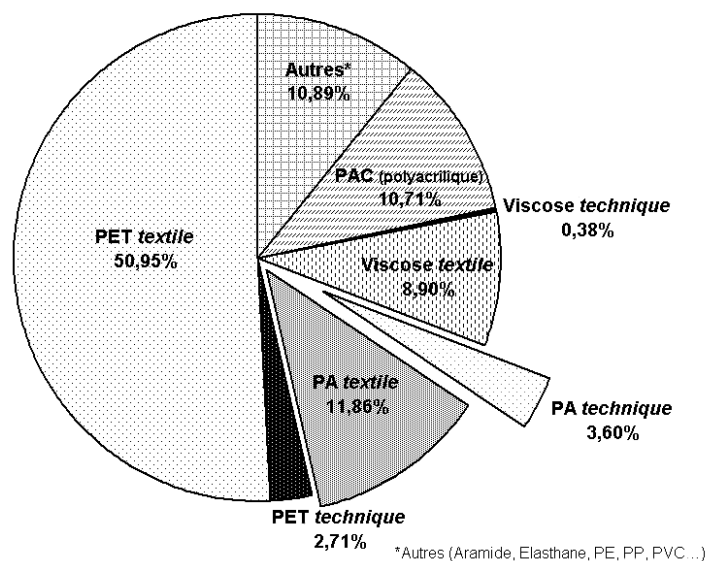
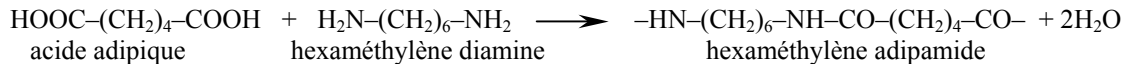


Figure 1.2. : Production mondiale des fibres artificielles en 1997 [TEC97].

1.2 - De la synthèse du polymère au fil commercialisé : un procédé industriel complexe

1.2.1 - Synthèse du polymère et conditionnement

La synthèse du Polyamide 66 ou poly(hexaméthylène adipamide) est souvent décrite en deux étapes : tout d'abord la synthèse des intermédiaires, les monomères, et, ensuite, la phase de polymérisation en elle-même. En schématisant, le polyamide 66 est le résultat de la polycondensation d'une diamine et d'un diacide :



Les deux chiffres "6-6" correspondent au nombre d'atomes de carbone que comportent respectivement les constituants de base : la diamine et le diacide.

Synthèse des intermédiaires du Polyamide 66.

Les voies de synthèse des intermédiaires, l'hexaméthylènediamine (HMD) et l'acide adipique, sont multiples. L'arborescence – la plus couramment utilisée – de la chimie du nylon 66 se construit à partir des produits d'origine pétrolière (butadiène, cyclohexane), de gaz naturel, d'ammoniac et d'acide nitrique [MOL97] (Cf. Fig. 1.3.).

L'acide adipique est synthétisé à partir d'un mélange de cyclohexanol/cyclohexanone – obtenu par l'oxydation sous air du cyclohexane – et l'HMD via hydrogénation d'un adiponitrile – dérivé d'un acide adipique.

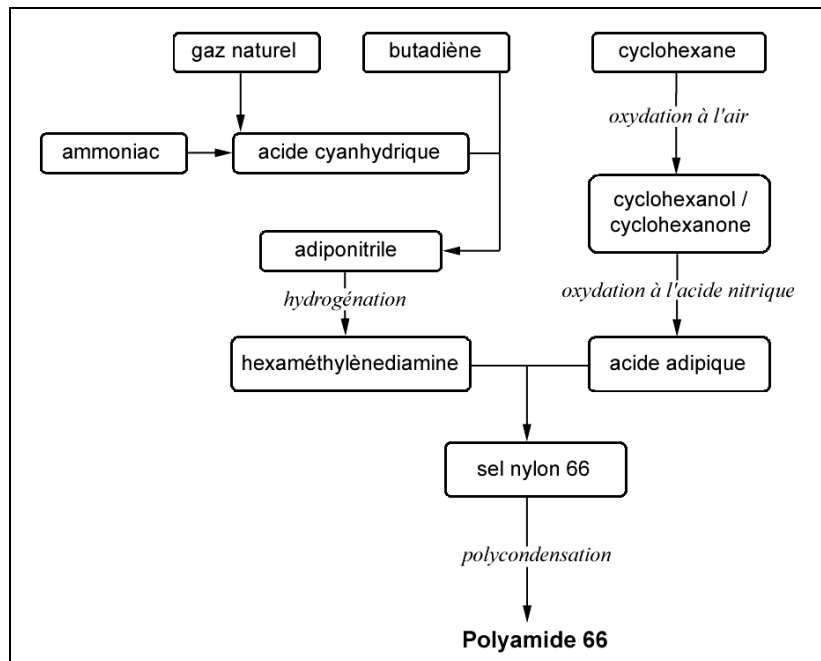


Figure 1.3. : Arbre de la chimie du sel nylon 66, d'après Mollard [MOL97].

La synthèse du Polyamide 66.

Une fois les intermédiaires obtenus, ils sont transformés sous forme de sel nylon 66, l'adipate d'hexaméthylènediamine : $^+\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3^+$, $^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^-$. La stœchiométrie est alors contrôlée précisément à travers une mesure du pH. En outre, la diamine étant assez volatile, la valeur de pH de référence est stabilisée aux environs de 7,6.

Le sel est homogénéisé et dosé, en régulant pression et température, pour obtenir la concentration souhaitée. La solution est conditionnée à une température d'environ 210°C sous une pression de 1,7 MPa, de sorte à faire désorber une importante quantité d'eau : c'est l'étape de prépolymérisation. Ensuite, la pression est abaissée à la pression atmosphérique et la température est portée à 265°C (au-dessus de la température de fusion) ; là, une quantité supplémentaire d'eau va s'évaporer, permettant ainsi de passer de ce que l'on appelle le "prépolymère" au polymère proprement dit. L'ajout de matifiant, tel que le dioxyde de titane, est effectué à ce stade.

La polycondensation consiste à abaisser la teneur en eau ; le polymère évolue alors vers des viscosités croissantes. Le malaxage de la masse réactionnelle vient faciliter la séparation de la phase vapeur du polymère liquide. Les paramètres de contrôle du degré de polymérisation sont la température, la concentration d'eau dissoute et le temps de séjour.

Le polymère est ensuite entraîné, par surpression de gaz inerte, sous forme de ruban, hors de l'autoclave. Les rubans sont trempés (dans l'eau), coupés sous forme de granulés, séchés, et stockés à l'abri de l'humidité.

Aucun catalyseur n'est absolument nécessaire pour la polymérisation du nylon 66, mais, néanmoins, certains catalyseurs sont parfois utilisés tels que carbonates, oxydes, halogénures métalliques, acides forts et litharge (solution d'oxyde de plomb, soude caustique et soufre) ^[KOH73,SUZ00].

D'autre part, la réaction amine/acide, pour se produire, nécessite une température élevée, mais peut se produire en phase solide, en-dessous la température de fusion ^[KOH73].

1.2.2 - Deux voies d'élaboration des fibres synthétiques : la production "multi" et "mono" filament

L'opération de filage, c'est-à-dire de transformation d'une masse visqueuse de polymère en un filament continu, est un procédé d'élaboration complexe et qui conditionne en grande partie les propriétés physiques et mécaniques du matériau.

On distingue deux types de procédés : le filage à l'état fondu ("melt spinning") et le filage à partir d'une solution concentrée. Le premier procédé, de loin le plus répandu dans l'industrie, est celui mis en œuvre pour la fabrication des fibres PA 66, et plus généralement des polymères thermoplastiques. Ce procédé est plus économique, moins polluant et simple à mettre en œuvre pour des matériaux dont le point de fusion est bien défini.

Il existe deux voies dans les procédés de filage à l'état fondu : l'élaboration du multifilament et du monofilament. Dans le premier cas le produit final est un fil, ou toron, constitué d'un certain nombre de fibres ou brins ; dans le second, il s'agit d'une seule fibre (la filière n'est alors constituée que d'un seul trou).

La figure 1.4. schématise le procédé "multifilament". Du polymère fondu à la fibre, le matériau va subir des cycles thermo-mécaniques complexes :

① *La fusion du polymère dans l'extrudeuse (310°C).*

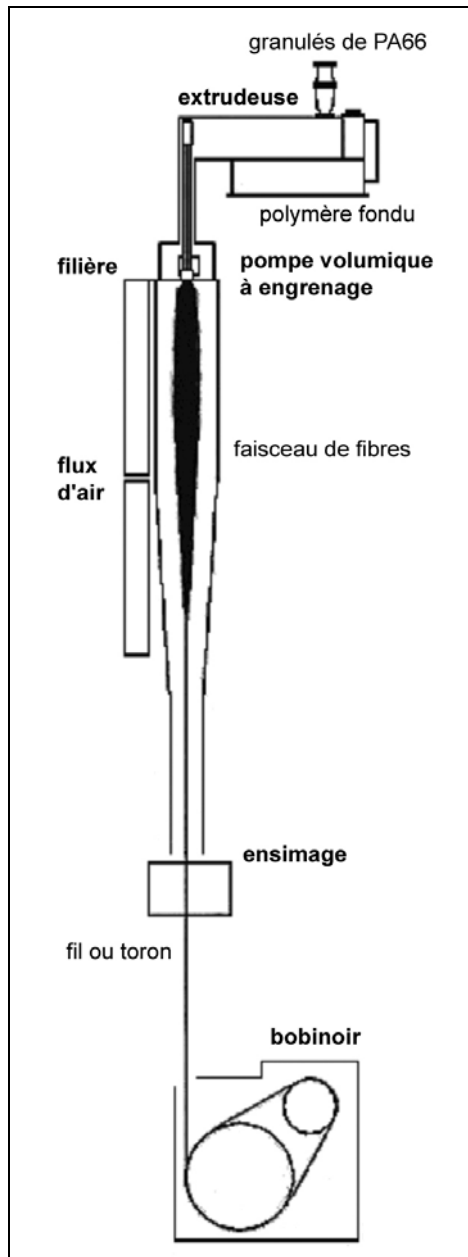
La température choisie pour réaliser cette fusion est environ de 50°C supérieure à la température de fusion du polymère. Une légère surpression de gaz inerte est maintenue pour éviter les phénomènes d'oxydation et d'hydrolyse du matériau.

A noter qu'une avancée de la réaction de polymérisation peut avoir lieu à ce stade.

② *Le filage du polymère par la filière (290°C).*

Cette étape constitue la mise en forme effective du matériau. Le "bloc de filage" se compose d'une filière, d'un milieu filtrant (poudres métalliques ou sables) et d'une pompe volumétrique à engrenage qui assure le débit contrôlé de l'extrusion.

La filière est constituée d'une plaque percée d'un certain nombre d'ouvertures dont le nombre et la forme sont variables. Les trous de filière, dans le cas le plus usuel, sont constitués d'un orifice circulaire, précédé d'un avant-trou en tronc de cône de diamètre plus élevé. Les dimensions sont optimisées de manière à obtenir un écoulement laminaire. Les mécanismes de cisaillement du polymère ne sont pas négligeables sur les parois des trous de filière et semblent être à l'origine d'une cristallisation induite ^[MAG93].



Enfin, en dépit du système de filtration, des particules non ou mal fondues, appelées "gels", d'environ un micromètre, peuvent parfois se glisser dans le procédé et constituent des défauts rédhibitoires pour la qualité du filament.

③ *Le refroidissement des fibres sous filière (25°C).*

Cette opération de trempe s'effectue à l'aide d'une puissante soufflerie qui dirige le courant d'air perpendiculairement à la direction de filage.

④ *L'ensimage (70°C).*

Cette opération consiste à déposer une fine couche de substance chimique "huileuse" sur les fibres. C'est une étape indispensable pour une production continue à l'échelle industrielle. L'ensimage garantit une lubrification des fibres de manière à faciliter leur passage dans les différents outils du procédé de bobinage, ainsi qu'à éliminer les éventuelles surcharges électrostatiques.

⑤ *Le bobinage des fils (de 70 à 200°C).*

Cette phase du procédé est déterminante en ce qui concerne les propriétés mécaniques du filament. Le fil ensimé est appelé en contrebas de la chaîne de filage par un mécanisme d'enroulement. Une paire de bobinoirs (un délivreur, un étireur) permet, à chaud, grâce à des vitesses de rotation différentes d'étirer la fibre de plusieurs fois sa taille initiale. Le rapport des vitesses définit le taux d'étirage ou "draw ratio".

Des paires de bobinoirs spécifiques permettent d'affiner les cycles thermo-mécaniques.

Les vitesses typiques de filage se situent entre 750 et 4000 m/min. Pour certaines applications, ces vitesses peuvent aller jusqu'à 7000 m/min.

Le procédé d'élaboration de "monofilament" est sensiblement identique. On retrouve les mêmes étapes caractéristiques, si ce n'est que l'on file dans ce cas une seule fibre, en condition humide. Après extrusion, le filament est trempé dans un bain de coagulation.

Ce type de filage garantit, entre autres, une bonne régularité du diamètre.

Figure 1.4. : Schéma de principe d'une chaîne de filage "multifilament".

1.3 - Description structurale de la fibre de PA66 : du micro au macro, état de l'art

1.3.1 - Propriétés de la phase amorphe : conformations de la macromolécule

La liaison Hydrogène et sensibilité à l'eau

La molécule de poly(hexaméthylène adipamide) est une molécule linéaire, sans encombrement stérique particulier, ce qui lui confère une bonne flexibilité. Les polyamides possèdent la particularité de créer un sous-réseau d'interactions inter-chaînes relativement fortes : entre les groupements carbonyle et NH s'établissent des ponts hydrogène. La présence de ces groupements, fortement polaires, est par ailleurs responsable de la forte sensibilité des polyamides à l'humidité : la molécule d'eau ayant tendance à diffuser dans la phase amorphe et à y créer des interactions hydrogène. Puffr et Sebenda donnent une représentation générale de la configuration spatiale de l'eau dans les polyamides ^[PUF67]. D'un point de vue morphologique, l'eau absorbée se différencie suivant la nature de la liaison qu'elle forme avec les groupements amides accessibles. Trois états sont distingués en fonction de la quantité d'eau absorbée par le polymère :

- les premières molécules d'eau absorbées forment deux liaisons hydrogène avec deux groupements carbonyles adjacents ($C = O$) par l'intermédiaire du doublet libre de l'atome d'oxygène : le pontage préexistant entre le groupement $C = O$ et le groupement voisin $N - H$ n'est pas rompu.
- une fois la saturation de ces sites atteinte, la quantité d'eau absorbée va provoquer un gonflement du polymère, entraînant un éloignement des groupements CONH liés par ponts hydrogène. L'hydratation de nouveaux centres est rendue possible : la molécule d'eau va alors se fixer entre le CO et le NH de deux groupement voisins, en réalisant une liaison $CO - HOH - HN$. La liaison hydrogène préexistante est coupée ; cette eau est moins fortement liée au polymère que celle des premiers sites.
- lorsque toutes les liaisons hydrogène sont substituées par les molécules d'eau, les nouvelles molécules d'eau se regroupent sous forme d'agrégats.

Longueur des macromolécules

La longueur des chaînes macromoléculaires, ainsi que leur dispersion ou polymolécularité, sont des paramètres pertinents pour ce qui est des propriétés mécaniques du matériau final. Les masses molaires moyennes en nombre pour des applications dites "hautes performances" sont optimisées aux environs de 21500 g.mol^{-1} , correspondant à des chaînes de quelques dizaines de nanomètres. L'indice de polydispersité est, quant à lui de l'ordre de 2 et la masse molaire moyenne entre enchevêtrements est évaluée à environ 2500 g.mol^{-1} .

A haute température, dans l'état condensé, les chaînes de la phase amorphe se distribuent sous forme de pelote statistique (ou spaghetti). Les interactions – entre atomes et entre chaînes – sont multiples : liaisons covalentes ($\sim 100 \text{ kJ/mol}$), hydrogène ($\sim 30 \text{ kJ/mol}$) ou Van der Waals ($\sim 10 \text{ kJ/mol}$). Par définition, ces liaisons ont des propriétés spécifiques distinctes en termes d'intensité, de sélectivité spatiale (distance d'interaction) et sont présentes dans le matériau dans des proportions variables.

De la structure de la chaîne macromoléculaire et des forces qui assurent sa cohésion découle la propriété de thermoplasticité. Les polymères thermoplastiques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition vitreuse (réversible). Ces polymères sont généralement mis en forme à partir de l'état fondu et sont susceptibles d'être recyclés assez aisément.

La température de transition vitreuse.

La température de transition vitreuse, caractéristique des phases amorphes, marque la transition entre l'état vitreux, état figé hors d'équilibre thermodynamique, et l'état caoutchoutique (vers un comportement fluide).

Du fait de l'aspect cinétique qu'elle revêt, la température de transition vitreuse ne se définit pas "thermodynamiquement" de façon univoque. Un grand nombre de théories existent sur le phénomène et les mécanismes mis en jeu. Fox et Flory, dans les années 50, décrivent le mécanisme en s'appuyant sur le

concept de volume libre dynamique. Par définition, le volume libre représente l'espace inoccupé qui existe entre les macromolécules. Un polymère amorphe suggère un espace résultant du compactage incomplet des chaînes, dû à leur conformation statistique (pelote statistique). Le volume total (par gramme de matière) peut être considéré comme étant la somme du volume libre et du volume occupé (comprenant non seulement le volume propre des molécules, mais aussi le volume associé à leurs mouvements vibratoires). Dans le domaine de transition vitreuse, la fraction de volume libre dynamique est insuffisante pour permettre le mouvement des longues portions de chaînes associées à la transition ; cependant, par faible élévation de la température, des mouvements coopératifs se mettent en place. La théorie de Fox et Flory suggère que dans un polymère amorphe, le volume libre dynamique reste constant jusqu'à une certaine limite – la température de transition vitreuse – au-dessus de laquelle le volume libre augmente.

La flexibilité des chaînes, la taille et la polarisabilité des groupes latéraux, la masse molaire ou encore l'humidité sont des paramètres qui affectent la détermination de la température de transition vitreuse ("glass transition", Tg).

| PA66 | sec | 50% HR | 100% HR |
|--|----------------|----------------|------------------|
| Température de transition vitreuse, Tg | 46°C* – 66°C** | 16°C* – 35°C** | -37°C* – -15°C** |

Tableau 1.1. : Influence de l'humidité relative HR sur la température de transition vitreuse. (Evaluation d'après des mesures DSC* et DMTA**) [BRA99].

Le domaine de transition étant assez large et proche de l'ambiante, l'humidité relative (HR) et la température sont des paramètres indispensables à prendre en compte (Cf. Tab. 1.1.). Analyser les propriétés micro ou macroscopiques du PA66 à une température donnée T, sous-entend étudier le système dans un état "thermodynamique" donné : le référentiel de température est donné par T-Tg.

Du repliement des chaînes à la cristallisation.

La macromolécule de poly(hexaméthylène adipamide), en dépit de sa longueur et de la relative complexité de son architecture, peut, sous un certain nombre de conditions thermodynamiquement favorables, former des arrangements tridimensionnels réguliers que l'on qualifie de domaines cristallins ou cristallites.

Il y a cristallisation partielle du polymère : localement les chaînes se replient et s'orientent parallèlement les unes aux autres, liées par des forces intermoléculaires de Van der Waals ou des ponts hydrogène [KEL57,KOE68,DRE70,CAN69]. La distribution dans l'espace des groupements amine et carbonyle de la macromolécule va influencer la structure et la stabilité des phases cristallines du polymère.

Une particularité des polymères semi-cristallins est leur aptitude à initier une cristallisation à haute température. En fournissant l'énergie calorifique nécessaire à la mobilité des macromolécules, on favorise le repliement de chaînes, d'où la cristallisation. Ce phénomène est évalué en mesurant le retrait du matériau sous air chaud.

1.3.2 - Microstructure des régions cristallines : polymorphisme

Les premières études sur la structure cristalline de PA66 commencent avec Fuller, Baker et Paper [FUL40]. Ils déterminent l'unité de répétition de l'axe de la chaîne macromoléculaire et montrent que les macromolécules adoptent une conformation en zigzag planaire.

Bunn et Garner [BUN47] sont les premiers à réaliser une étude détaillée de la structure cristalline des fibres du PA66. Depuis, différentes études ont permis d'identifier les principaux polymorphismes α , β et γ (Cf. Tab. 1.2.). La phase majoritaire, notée α , consiste en un arrangement selon une maille triclinique pour laquelle l'axe de la chaîne carbonée est confondu avec l'axe cristallographique c (Cf. Fig. 1.5.). La conformation la plus favorable associe les chaînes (structure zigzag planaire) en plans ou feuillets contenant un nombre maximal de ponts hydrogène entre les groupements -NH d'une chaîne et les groupements -CO de sa voisine (plan contenant a et c). Ces plans successifs se déplacent toujours dans la même direction d'une distance fixe.

Une seconde maille monoclinique β , diffère peu de la première : c'est dans l'alternance des feuillets qu'elle se différencie. Les feuillets se déplacent alternativement de la même distance (Cf. Fig. 1.6.). A noter que la direction **a**, contenant les liaisons hydrogène est hors plan, perpendiculaire au plan de la figure.

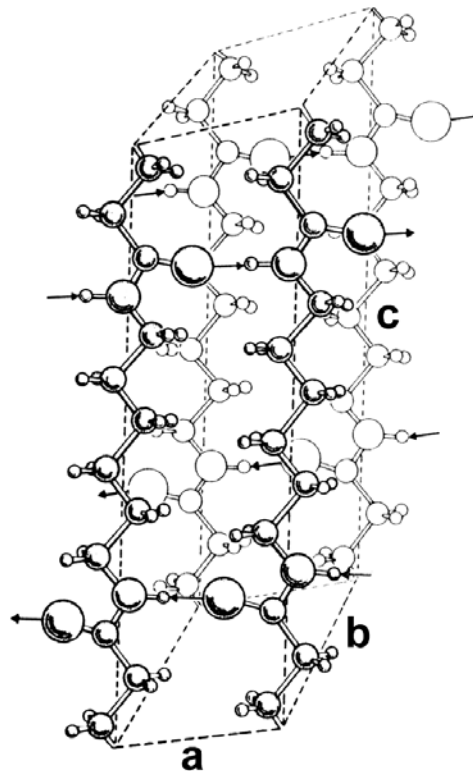


Figure 1.5. : Représentation en perspective de la maille unitaire du PA66, forme α ^[KOH73].
Les liaisons hydrogène sont matérialisées par des flèches ($a=4,9\text{Å}$, $b=5,4\text{Å}$, $c=17,2\text{Å}$ et $\alpha=48,5^\circ$, $\beta=77,0^\circ$, $\gamma=63,5^\circ$).

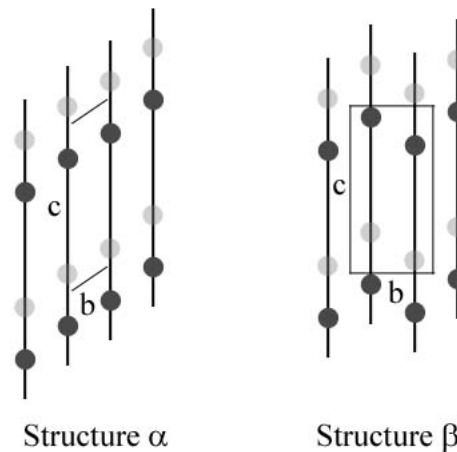


Figure 1.6. : Arrangement des feuillets moléculaires pour les formes cristallines α et β .
● atomes d'oxygène du premier plan ; ● atomes d'oxygène de l'arrière-plan.

D'autres formes sont décrites dans la littérature ; Brill ^[BRI43], Slichter ^[SL158] et Starkweather ^[STA84] décrivent une forme pseudo-hexagonale, notée γ , qui apparaît à haute température. Lorsque le PA66 est chauffé, progressivement, la distance entre les pics (100) et (010,110) diminue, pour ne donner qu'un seul pic vers 175°C . Cette transition à haute température est appelée transition de Brill .

Haberkorn et al. ^[HAB79], en étudiant la phase α , mettent en évidence un arrangement cristallin plus complexe. L'évaluation de certaines propriétés physiques (taux de cristallinité, enthalpie de fusion) pour des échantillons non orientés d'origines variées (cristallisation à partir de l'état fondu ou de solution), les

amènent à définir deux types de phases cristallines α tricliniques désignées α_I et α_{II} . Elles se caractérisent par une organisation légèrement différente. La phase α_I est considérée comme l'organisation la plus proche de la maille de Bunn et Garner et la mieux ordonnée ($d_{\alpha I} = 1,24$ contre $d_{\alpha II} = 1,15$ ^[STA84]). La phase α_I semble s'obtenir soit par cristallisation isotherme à une température supérieure à 220°C, par recuit au-dessus de la transition de Brill après trempe ou bien encore par traitement sous air chaud à 180°C. Quant à la phase α_{II} , beaucoup moins ordonnée, elle s'obtient pour des températures de cristallisation inférieures à 100°C et des temps courts. Les autres conditions de cristallisation conduisent à une variation continue des phases α_I et α_{II} . Ces auteurs interprètent la perfection cristalline en termes de proportion de phase α_I ou α_{II} . Par ailleurs, la phase α_I seule n'est mise en évidence que pour des échantillons ayant un taux de cristallinité supérieur à 50% ^[HAB79].

| Paramètres de maille | α [BUN47] | α_I / α_{II} [STA84] | | β [BUN47] | γ [COL78] |
|----------------------|------------------|----------------------------------|---------|-----------------|------------------|
| a | 4,9 Å | 4,97 Å | 4,95 Å | 4,9 Å | 5,0 Å |
| b | 5,4 Å | 5,47 Å | 5,45 Å | 8,0 Å | 5,9 Å |
| c | 17,2 Å | 17,29 Å | 17,12 Å | 17,2 Å | 16,2 Å |
| α | 48,5° | 48,35° | 51,80° | 90,0° | 57,0° |
| β | 77,0° | 76,60° | 79,90° | 77,0° | 90,0° |
| γ | 63,5° | 62,50° | 63,30° | 67,0° | 60,0° |

Tableau 1.2 : Les différents paramètres de maille proposés dans la bibliographie.

1.3.3 - Les différents modèles microstructuraux : de Statton à Oudet ^[OUD94, PON98]

Des matériaux massifs, mis en forme en général par moulage ou extrusion et qui ont des comportements isotropes, il faut distinguer les morphologies fibrillaires. Le procédé de filage, et notamment les taux d'étirage élevés qu'il met en jeu, conditionne le matériau en provoquant une orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires. Des analyses par diffraction des rayons-X ont montré, dès le début des années soixante, qu'à taux d'étirement croissants, on augmente le nombre de chaînes alignées parallèlement à l'axe de la fibre. Les propriétés exceptionnelles obtenues avec les matériaux sous forme de fibres – rigidification et résistance à la rupture – s'expliquent par cette densification du nombre de liaisons covalentes en position de supporter une charge dans la direction de filage.

Depuis une quarantaine d'années, moult modèles ont été proposés afin de dresser un archétype de la morphologie des fibres synthétiques.

Le premier, le plus simple, rend compte de la structure biphasée et schématise le matériau à l'aide d'un modèle de micelles frangées. Plus tard, on introduit la notion de repliement de chaîne dans les zones cristallines, via des études réalisées sur des monocristaux de polyéthylène préparés à partir de solution diluée ^[KEL57].

Le modèle de W.O. Statton (1959) ^[STA59] introduit le concept de *microfibrille* – molécules en agrégats longilignes – et développe le principe de nature fibrillaire, caractéristique des matériaux fortement anisotropes (Cf. Fig.1.7.). La microfibrille est constituée, selon lui, d'une alternance de zones amorphes et cristallines. L'analyse de clichés de diffraction des rayons-X aux petits angles permet de définir un intervalle moyen entre zones cristallines et une longueur moyenne entre les milieux de deux zones cristallines consécutives de la même microfibrille, que l'on nomme "longue période".

Après avoir étudié les mécanismes de déformation de la structure sphérolitique en structure fibrillaire, A. Peterlin, en 1967 ^[PET67], affine le modèle en introduisant le concept de repliement de chaînes cristallines et en mettant en lumière le rôle des molécules de liaison (Cf. Fig. 1.8.). Les *molécules liens* ("tie molecules") constituent un lien entre les cristallites aussi bien à l'intérieur des microfibrilles (A) qu'entre celles-ci (B) ; on les appelle respectivement liaisons intrafibrillaires et interfibrillaires. Dans cette schématisation, c'est la densité et le degré de tension des molécules liens intramicrofibrillaires qui sont supposés être responsables des propriétés mécaniques (résistance et module de Young). Par contre, la population de molécules liens – dite intermicrofibrillaire – constitue une phase amorphe de faible densité

et qui a un impact négligeable sur les propriétés mécaniques. La dimension latérale des microfibrilles est évaluée entre 100 et 200 Å.



Figure 1.7. : Modèle à cordes de Statton^[STA59]. Schématisation de la structure microfibrillaire : alternance de régions ordonnées denses et de régions amorphes. Une ligne symbolise une macromolécule ; l'espace entre microfibrilles est exagéré.

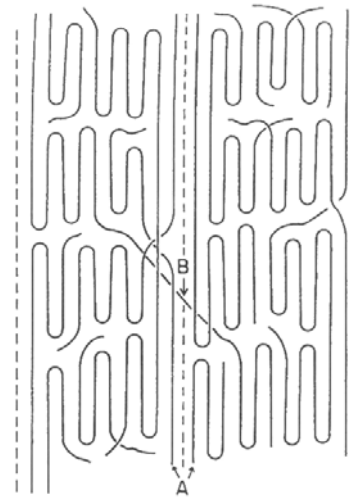


Figure 1.8. : Modèle de Peterlin^[PET67]. Les chaînes moléculaires sont repliées et on note deux populations de chaînes liens : (A) intrafibrillaires et (B) interfibrillaires.

Le modèle de Prevorsek (71/73) franchit une étape décisive dans la description de la microstructure des fibres PA66^[PRE71]. Ce modèle résulte d'importants travaux qu'il a réalisés sur les fibres polyéthylène téréphtalate (PET) et qui ont été étendus aux Polyamides 6 et 66.

Le modèle s'est imposé en proposant deux morphologies de phase amorphe : un domaine amorphe *isotrope* (A) et un domaine qualifié d'*amorphe orienté* (B) constitué de chaînes fortement étirées (Cf. Fig. 1.9.).

En étudiant la longueur des domaines amorphes (via diffraction des rayons-X aux petits angles), il obtient des résultats contradictoires qui l'amèneront à parler d'une double population de phase amorphe. Il met en évidence des domaines amorphes de taille supérieure à 1500 Å alors que la dimension des domaines amorphes séparant les cristallites au sein d'une même microfibrille est de l'ordre de 100 Å.

L'analyse de l'influence du taux d'étirage sur les propriétés microstructurales des fibres PA6^[PRE73], oppose Prevorsek aux premiers résultats de Peterlin. A taux d'étirage croissants, il observe deux phénomènes antagoniques : le diamètre moyen des microfibrilles diminue alors que la distance moyenne entre microfibrilles subit une augmentation. Or, sachant que la variation de diamètre des microfibrilles est proportionnellement supérieure à la variation de diamètre de la fibre, il en déduit que la phase amorphe intermicrofibrillaire est formée aux dépens d'une microfibrille dite "faible". En outre, il montre que la structure interne des microfibrilles demeure inchangée.

Contrairement aux hypothèses de Peterlin, Prevorsek désigne la phase interfibrillaire comme étant l'élément le plus rigide de la fibre, et explique l'existence de cette phase par la transformation partielle d'une microfibrille dite "faible" en une phase amorphe orientée, dense, rigide et métastable. Les principales propriétés mécaniques sont, selon lui, contenues dans cette phase ; et d'autant plus qu'il s'agit de fibres fortement étirées.

L'importance de cette phase amorphe orientée dans le comportement de la fibre à été par la suite confirmée^[PON98], la phase interfibrillaire garantissant alors la stabilité dimensionnelle de la fibre.

La compréhension du rôle joué par la phase intermicrofibrillaire n'est pas triviale mais est d'une importance décisive pour la compréhension des mécanismes microstructuraux de déformation. Des travaux de modélisation du comportement mécanique, inspirés des modèles composites – cristallites

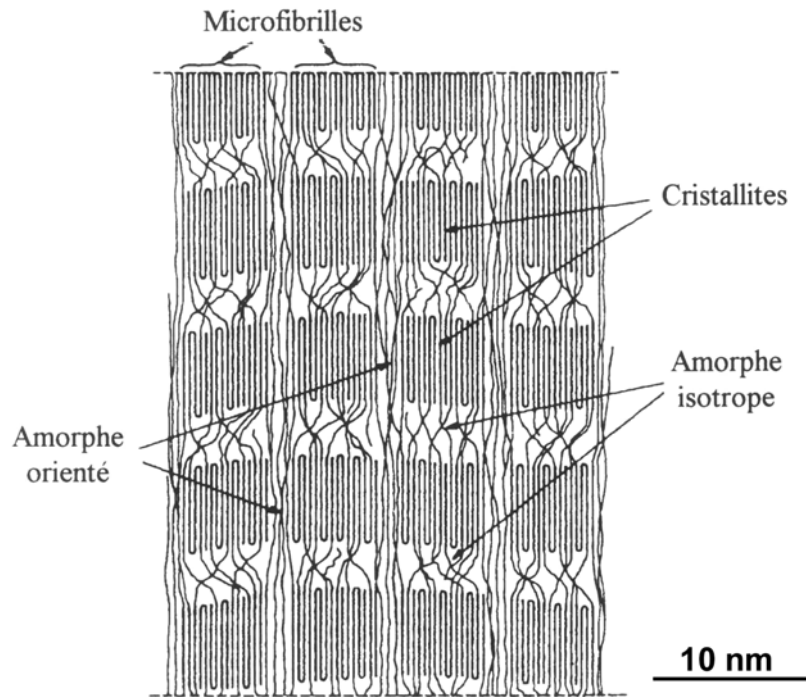


Figure 1.9. : Modèle de Prevorsek ^[PRE73].
Illustration de l'arrangement microstructural du nylon 6, à échelle.

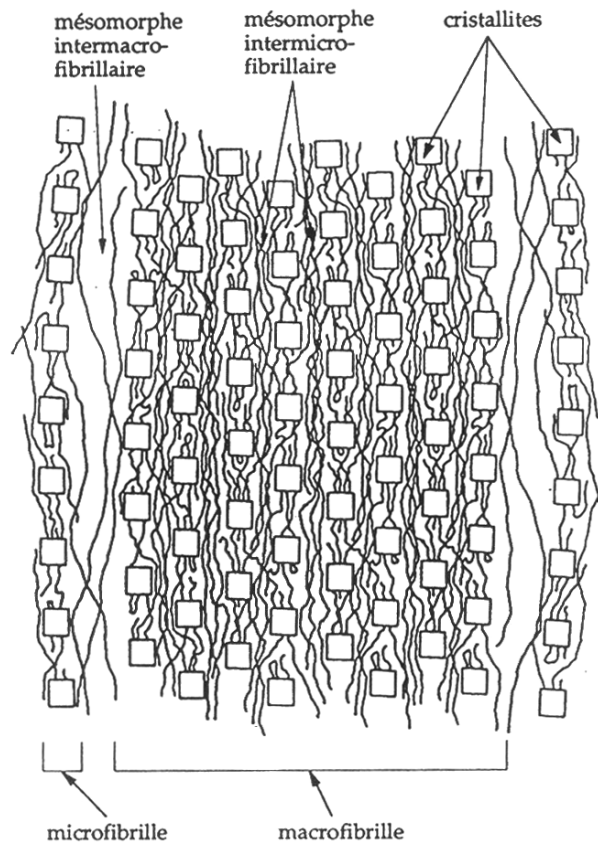


Figure 1.10. : Structure proposée par Oudet ^[OUD86] pour une fibre de téréphtalate (PET).
Les microfibrilles s'organisent en agrégats définis comme des macrofibrilles ;
les carrés représentent des cristallites.

baignés dans une matrice amorphe – ont permis d'apporter des éléments de réponse. Les modèles de Takayanagi ^[TAK66], Prevorsek et al. ^[PRE73,77] et Hearle et al. ^[HEA87], posent le problème d'intégration des deux phases – amorphe et cristalline – dans un assemblage en série ou en parallèle. La conclusion de ces études tend à s'écarter du modèle plutôt "en série" proposé par Peterlin et légitime le modèle de Prevorsek, notamment pour les fibres à taux d'étirage élevés.

Dans cet arrangement complexe, C. Oudet, en 1986, propose un schéma de la sur-structure composée d'unités plus grandes : les *macrofibrilles* (Cf. Fig. 1.10.). Les macrofibrilles sont composées de groupements de dizaines de microfibrilles. Le diamètre caractéristique de la macrofibrille est de l'ordre de 300 à 1000 Å. La liaison entre macrofibrilles est réalisée par la phase amorphe orientée.

Ces macrofibrilles ont été révélées par différentes techniques : pelage de fibres ^[OUD86], observation de surfaces de fibres érodées par bombardement ionique ^[HIE72], observation MET ^[REI76] ou bien encore par diffraction des rayons-X aux petits angles ^[MUR96].

C. Oudet, en isolant la phase intermacrofibrillaire, déduit qu'elle possède une densité inférieure à celle de la phase intermicrofibrillaire. Prevorsek ne semble pas avoir détecté cette différence de densité, mais il met en évidence une orientation préférentielle des macrofibrilles près de la surface. Ces effets de cœur/peau, dus aux différentes cinétiques de refroidissement, sont à prendre en considération en particulier dans l'étude des conditions de rupture ^[KOH73,BAR55].

En dépit de ces observations, la compréhension des micromécanismes de déformation et du rôle de chacune des entités microstructurales sur les propriétés macroscopiques n'est pas univoque. Et l'évaluation quantitative de ces évolutions demeure complexe et soumise à discussion.

1.4 - Les matériaux d'étude : propriétés générales et nomenclature utilisée

L'ensemble des échantillons fournis par Rhodia correspond à des matériaux industriels développés et commercialisés depuis un certain nombre d'années. Les bobines proviennent du pôle de production "Industrial Yarns" d'Emmenbrücke (Suisse).

Trois types de fibres – de diamètre moyen 30 μm – ayant des propriétés mécaniques distinctes (Cf. Fig. 1.11.), ont été étudiées afin de multiplier les approches et de s'appuyer sur un argumentaire comparatif :

- deux types de multifilaments dédiés principalement au renforcement pneumatique :
FUHP dite Fibre "Ultra-Haute Performance" et **FHP**, Fibre "Haute Performance";
- un monofilament employé notamment pour la confection de tissus de tamisage :
MT, une fibre "Textile".

Enfin un échantillon supplémentaire, noté **MG**, un monofilament "Gros diamètre" – environ 200 μm – est venu en support à l'étude pour contourner des difficultés techniques d'observation optique des mécanismes.

L'étude s'est focalisée sur la fibre ayant les meilleures propriétés mécaniques, FUHP, laquelle présente aussi un enjeu stratégique d'importance pour Rhodia.

Une analyse comparative de la morphologie des fibres FUHP, FHP et MT a été réalisée (Cf. Chapitre 2.).

La fibre MG est venue en support de l'étude portant sur l'évaluation de certaines propriétés transversales (Cf. Chapitre 4.) et sur la compréhension des mécanismes de rupture et de propagation de fissure (Cf. Chapitre 5.).

On rappellera que l'étude se déroule dans le domaine de transition vitreuse ($T_g = 16^\circ\text{C}$ à 50% H.R. ^[BRA99]), ce qui conduit à un comportement mécanique influencé par le paramètre temps, caractéristique de la composante visqueuse.

Le tableau 1.3. fait la synthèse des données techniques fournies par Rhodia.

| Caractéristiques | FUHP Fibre Ultra-Haute Performance | FHP Fibre Haute Performance | MT Monofilament Textile | MG Monofilament Gros |
|-----------------------------|---|--|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Référence | Type 654 | Type 650 | Type F111 | <i>D181</i> |
| Filament | Multifilament | Multifilament | Monofilament | <i>Gros monofilament</i> |
| Densité linéaire (en dtex)* | 7.5 dtex* | 7.5 dtex* | 8 dtex* | <i>360 dtex*</i> |
| Diamètre fibre unitaire | 29 μm | 29 μm | 30 μm | <i>200 μm</i> |
| Nombre de filaments | 280 | 280 | 1 | <i>1</i> |
| Contrainte à rupture | 92,0 cN/tex** 1045,MPa | 86,5 cN/tex** 983 MPa | 57,0 cN/tex** 648 MPa | <i>54,0 cN/tex** 614 MPa</i> |
| Déformation à rupture | 21,0% | 21,8% | 39,0% | <i>23%</i> |
| Rétrécissement à air 180°C | 6,7% | 8,7% | 4,3% | <i>11,5 %</i> |
| Ajouts | --- | --- | 0,4% de poudre de TiO ₂ | --- |

* le dtex équivaut à la masse en grammes d'une longueur de 10 000 mètres de fil.
 ** le cN/tex est homogène à des MPa, le rapport d'unité est : 1GPa = 88 cN/tex (densité du PA 66 d = 1,14).

Tableau 1.3. : Nomenclature utilisée suite aux données fournies par Rhodia.

En anticipant sur le chapitre 4, l'allure du comportement mécanique des quatre types de fibres est présentée en figure 1.11. Les contraintes et déformations sont représentées en valeurs nominales, soit respectivement calculées F/S_0 et $\Delta l/l_0$.

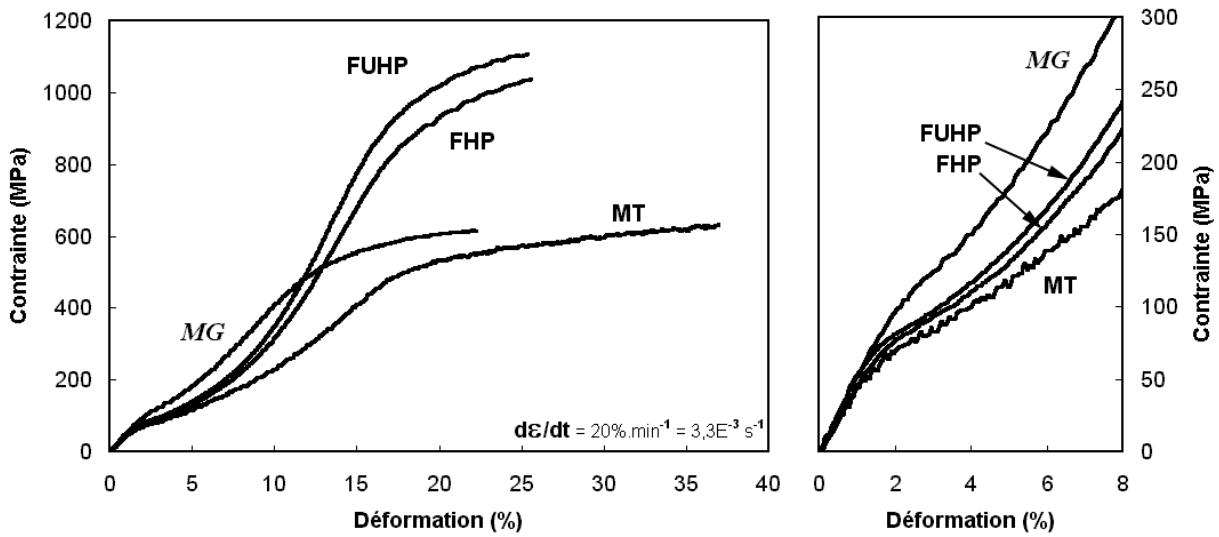


Figure 1.11. : Caractéristiques mécaniques en traction monotone des fibres FUHP, FHP, MT et MG. Contraintes et déformations nominales (21°C, 50% HR, $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Chapitre 2.

CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE MULTI-ECHELLE

De l'échelle du filament unitaire à celle des macromolécules, la fibre révèle une microstructure complexe et des dispersions. Une caractérisation microstructurale approfondie permet de définir un certain nombre de concepts caractérisés par des paramètres tels que l'indice de cristallinité, les fonctions d'orientation cristalline et amorphe, la taille des cristallites...

Une étude comparative des fibres ultra-haute performance (FUHP), haute performance (FHP) et le monofilament textile (MT), sera réalisée afin d'identifier au mieux les paramètres microstructuraux caractérisant les propriétés "macroscopiques", i.e. mécaniques, du matériau.

L'analyse sera principalement basée sur la définition d'une procédure de désomation des pics de diffraction des rayons-X (DRX) aux grands angles. La méthode, en décorrélant les contributions amorphe et cristalline, permet de caractériser des domaines pertinents tels que les phases amorphe et amorphe orientée.

Enfin, la validation de la fiabilité de la méthodologie développée, sera menée en confrontant les résultats de DRX à des analyses thermiques différentielles (DSC et MDSC) et de la biréfringence. Ces dernières techniques, éprouvées et fréquemment mises en œuvre, permettent d'accéder à des caractéristiques communes, notamment le taux de cristallinité, la taille des lamelles cristallines, la fonction d'orientation cristalline...

2.1 - Description des conditions et techniques d'analyse

Les différentes techniques d'analyse mises en œuvre dans cette étude sont présentées dans cette partie. Seront décrits les conditions d'essai et les développements apportés, en commençant par la diffraction des rayons-X (couplée à la méthodologie de désommatation), suivie de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC et MDSC), de la biréfringence et, pour terminer, de la microscopie électronique

2.1.1 - Analyse par diffraction des Rayons-X et désommatation des pics

2.1.1.1 - Principe du montage expérimental et conditions

Principe du dispositif : du montage diffractométrique θ - 2θ à l'analyse de texture

L'analyse de la microstructure des polymères orientés a souvent été menée au moyen de la diffraction des rayons-X (DRX) aux grands angles. Etant donné la complexité des structures étudiées – mailles cristallines de faible symétrie et coexistence d'une phase désordonnée – les techniques basées sur la méthode des poudres ont été adaptées à l'analyse d'échantillons texturés. Deux types de montages sont en général couplés : la méthode Debye-Scherrer en chambre plane et la diffractométrie θ - 2θ à compteur.

Du fait que la texture de la fibre est fortement marquée selon un axe très proche de la direction de filage, une simple rotation azimutale de l'échantillon suffit à révéler l'orientation fibrillaire. La mesure consiste à réaliser des diffractogrammes (θ - 2θ) en configuration transmission sur des faisceaux de fibres – disposés parallèlement les uns aux autres – pour un angle azimutal donné, φ (Cf. Fig. 2.1.).

A noter que la fibre est considérée à symétrie de révolution. En réalisant une analyse sur un ensemble de fibres – où la position relative entre fibres est aléatoire – l'hypothèse est difficilement contournable.

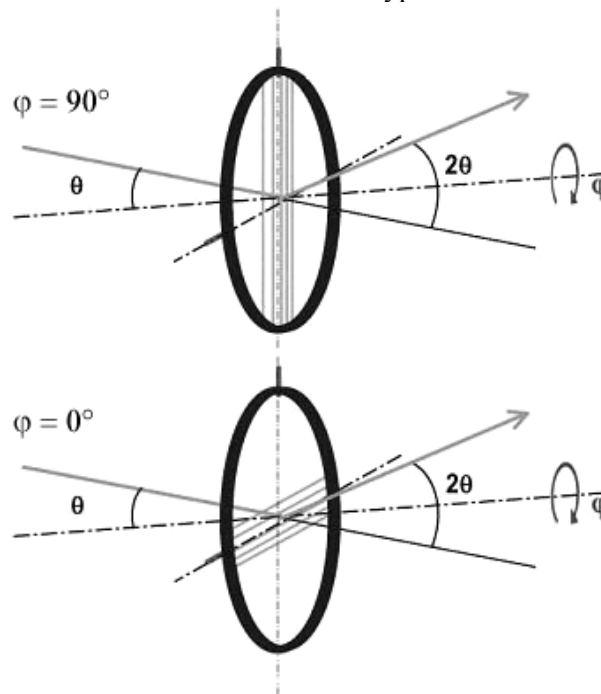


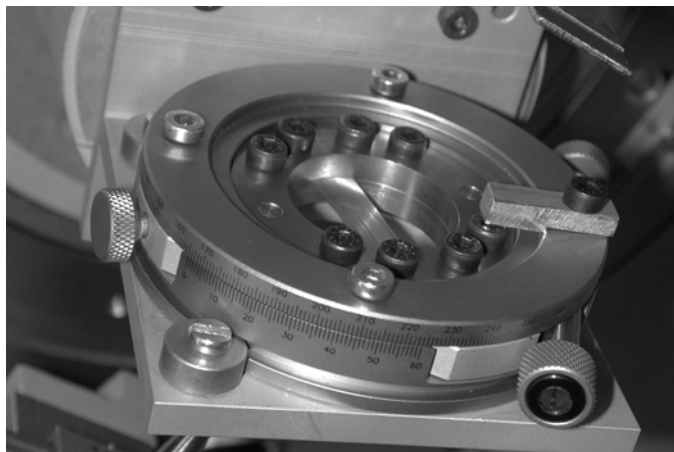
Figure 2.1. : Schéma de principe du montage diffractométrique. Définition des positions méridienne $\varphi = 90^\circ$ et équatoriale $\varphi = 0^\circ$.

L'évolution du nombre de familles de plans (hkl) donné, en position de diffraction en fonction de l'azimut φ , permet de quantifier l'orientation des phases en présence. On parle alors de deux positions de référence correspondant à des extrema : la position équatoriale, $\varphi = 0^\circ$, et la position méridienne, $\varphi = 90^\circ$ (Cf. Fig.

2.1.). Outre le calcul de fonction d'orientation, le traitement des résultats nous permet d'accéder à un certain nombre de paramètres microstructuraux : perfection cristalline, taille des cristallites, indice de cristallinité...

Mise au point expérimentale et conditions d'essais

Le dispositif mis en œuvre pour cette étude a été développé au CdM en collaboration avec D. Pachoutinsky et Y. Favry. Le dispositif présente la particularité de réaliser l'analyse d'échantillons sous des conditions mécaniques de sollicitation (Cf. Chapitre 3).



*Figure 2.2. : Porte-échantillon du diffractomètre.
Les fibres sont maintenues sous tension à l'aide d'une couronne de serrage.*

Le principal point d'incertitude de l'analyse repose sur la variation du volume diffractant. L'échantillon testé et "vu" par le faisceau incident de rayons-X n'est pas homogène : il s'agit d'un arrangement de fibres accolées les unes contre les autres faisant apparaître des interstices variables. Les différentes déclinaisons de l'échantillon en θ et en φ font varier la surface d'impact du faisceau sur l'échantillon. Aucun marqueur présent dans la fibre ne permet "d'étalonner" la dose. Afin de réduire l'erreur introduite, qui peut avoir une influence marquée pour des exploitations quantitatives du signal (facteur d'orientation, taux de cristallinité), le dispositif expérimental a été optimisé de sorte à "symétriser" au mieux le faisceau. Le faisceau est mis en forme par un collimateur circulaire, positionné précisément sur l'axe de rotation azimutal. Ainsi, pour les inclinaisons qui nous intéressent – c'est-à-dire $2\theta = 15$ à 40° – la tache ($\varnothing \approx 3\mu\text{m}$) est quasi-circulaire ; et donc les variations du volume diffractant en fonction de l'angle φ peuvent être négligées.

Conditions d'essais

Le diffractomètre utilisé est de type Siemens D500. Les conditions d'illumination sont optimisées à 40 kV et 10 mA, avec une anticathode de Cobalt ($\lambda_{\text{Co}} = 1,789 \text{ \AA}$). Le faisceau est filtré par un filtre de Fe (pour éliminer les rayons $K\beta$) et mis en forme avec un collimateur circulaire de diamètre 2 mm. Le compteur est un détecteur linéaire Elphyse.

L'anticathode la plus souvent utilisée pour les polymères est en cuivre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,540 \text{ \AA}$), qui réduit le bruit de fond (diffusion dans l'air), et améliore donc le rapport signal sur bruit. Ici, cependant, le cobalt a été préféré puisqu'il sépare mieux les pics et facilite une procédure de déconvolution.

Les diffractogrammes sont enregistrés sur une fenêtre angulaire d'intérêt $15^\circ < 2\theta < 40^\circ$, le temps de comptage est optimisé à 500 ms par pas.

Le balayage des angles azimutaux est réalisé avec une précision $1/60^\circ$. La définition de la procédure de désommatation est ajustée pour les fibres FHP : les incréments azimutaux sont imposés de -90° à $+90^\circ$, par pas de 5° . La procédure est ensuite réduite à une gamme angulaire comprise entre -5° et $+90^\circ$, pour des pas de $2,5^\circ$ à 10° (traitements concernant FUHP et MT) ; les évolutions entre -90° et -5° sont construites par symétrie.

Les fichiers obtenus sont traités avec le logiciel Diffract/AT et déconvolués avec le logiciel Topas P de la Société Brücker.

2.1.1.2 - Définition du profil de désommatation : hypothèses et méthodologie

Pourquoi la désommatation : quelques repères bibliographiques

La diffraction des rayons-X (DRX) a été largement utilisée pour l'analyse du polymorphisme du polyamide 66. Des études ont par ailleurs cherché, via DRX, à corrélérer l'orientation cristalline des fibres de nylon 6 ou 66 avec des paramètres de mise en forme – citons les travaux de Dumbleton et al. [DUM68], Danford et al. [DAN78] et Prevorsek [PRE73] –, avec des propriétés mécaniques sous déformation ou à rupture (Simpson et al. [SIM81], Prevorsek et al. [PRE71a-b]). Certains travaux soulignent les difficultés induites par le polymorphisme du nylon 6, ainsi Roldan et al. [ROL63] montrent les limites de la technique à cause de l'impossibilité de séparer les différentes contributions polymorphes du diffractogramme.

La figure 2.3. présente la superposition des diffractogrammes obtenus pour les différents azimuts : pour chaque incrément azimutal, une population de cristallites est placée en condition de diffraction. Outre l'effet d'orientation très marqué, l'existence d'une contribution amorphe dans le diffractogramme est sous-jacente. De plus, les distances d'interaction des phases cristalline et amorphe étant comparables (les valeurs des densités cristalline et amorphe sont assez proches, respectivement 1,220 et 1,095 [HAB79,STA84]), halo amorphe et pics cristallins se chevauchent. Salem montre qu'une analyse sans déconvolution du signal, en traitant "l'enveloppe" globale du diffractogramme, aboutit à des résultats erronés [SAL87]. Une étude plus récente de Galeski et al. [GAL91] va dans ce sens. En étudiant des fibres nylon 6, il démontre l'utilité de la déconvolution pour établir des figures de pôles cohérentes.

Ces erreurs d'interprétation auxquelles peut donner lieu une étude de diffractogrammes non déconvolués ont poussé certains auteurs à travailler en déconvoluant les diffractogrammes – notamment de nylon 6 – [HEU81,MUR90-97,GAL91,PON98,JOL00]. Une partie des analyses que nous menons par la suite s'appuie sur la méthodologie proposée par ces auteurs.

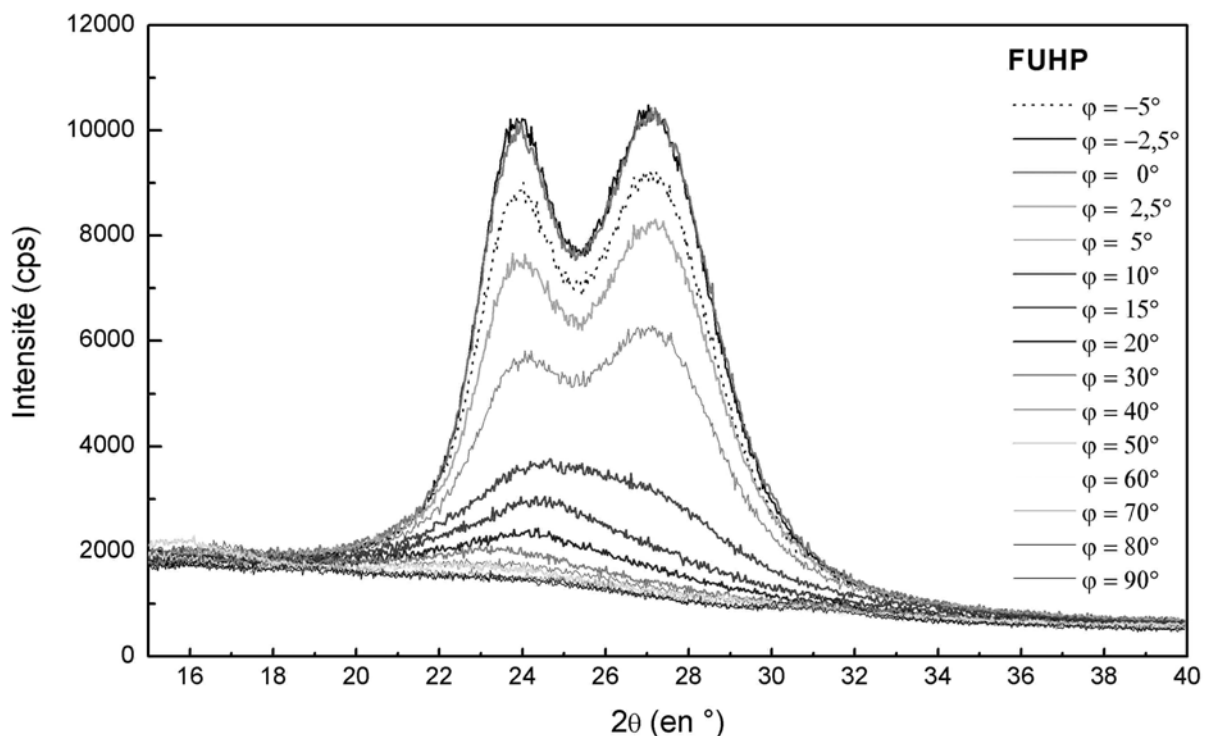


Figure 2.3. : Superposition des diffractogrammes θ - 2θ pour des angles azimutaux ϕ variables, FUHP.

Dans la fenêtre angulaire d'étude, les deux pics principaux correspondent respectivement aux plans (100) et au doublet (010),(110). Il faut souligner ici le fait que les positions des pics sur le diffractogramme global ne coïncident pas avec les positions théoriques calculées d'après les paramètres de la maille cristallographique. Cette différence résulte notamment des conditions thermodynamiques de cristallisation – proportion de phase α_I et α_{II} –, mais aussi de la convolution des différents pics cristallins et du halo amorphe.

Aujourd'hui, les outils informatiques à disposition permettent de mettre en œuvre aisément ce type de traitement mathématique. Les résultats des optimisations restent discutables, certes, mais la validation ou non d'un calcul d'optimisation reste à l'appréciation de l'opérateur.

Choix du type de fonction

Afin de séparer correctement les contributions amorphe et cristalline par une procédure de séparation – déconvolution ou désommatation – il est essentiel de choisir un type de fonction représentatif des pics.

Certains auteurs préconisent la fonction de Gauss. Galeski et al. ont obtenu de très bons résultats pour l'analyse de polymères semi-cristallins mis en forme par injection (plaques PA6 ^[GAL91], plaques HDPE ^[BAR96]) ou bien encore L. Jolly dans un travail plus récent traitant du PA11 ^[JOL00]. D'autres, en travaillant sur des fibres nylon 6, comme Heuvel et al. ^[HEU76], ou Murthy et al. ^[MUR90-97] qui présentent aujourd'hui les travaux les plus aboutis, s'accordent à désigner la fonction de type Pearson VII comme la mieux adaptée et la plus stable pour leur procédure de désommatation. La fonction de type Pearson VII symétrique est de la forme :

$$I(x) = \frac{I_0}{\left(1 + 4\left(\frac{x - x_0}{\Delta 2\theta}\right)^2 (2^{1/m} - 1)\right)^m} \quad \text{avec } m > 1/2 \text{ (condition de convergence)}$$

où I_0 correspond à l'intensité du pic, x_0 à la position du centre du pic, $\Delta 2\theta$ la largeur à mi-hauteur, et m un paramètre de forme. Chaque fonction de Pearson VII est définie par ces quatre paramètres indépendants. Le paramètre m permet de faire varier le profil du pic d'une courbe de type Lorentz ($m=1$) à une fonction de Gauss ($m \rightarrow \infty$).

Isoler n pics d'un diffractogramme implique de trouver les solutions d'un calcul à $4n$ inconnues ; le nombre de degrés de liberté doit être minimisé pour stabiliser les solutions de l'ajustement. Le paramètre de forme, m , est en général fixé.

Heuvel et al. optimisent leur procédure de désommatation en fixant respectivement à 1,4 et 5 les paramètres de forme des pics cristallins et du halo amorphe ^[HEU76]. Murthy et al. adoptent une valeur proche de 2 pour tous les pics, y compris le pic amorphe. Ces derniers proposent de fixer également les largeurs à mi-hauteur d'après calcul : connaissant la position du pic et la densité de la phase associée, via un raisonnement basé sur le principe de sphères dures, la largeur à mi-hauteur peut être déduite ^[ROS90]. Cette hypothèse est très forte puisqu'elle conditionne le degré d'arrangement – soit en termes de perfection cristalline, soit en termes de taille des domaines diffractants – de la phase considérée. En outre, les auteurs supposent alors que les valeurs des densités amorphe et cristalline sont invariantes, quelle que soit la mise en forme du matériau.

A. Ponnouradjou, quant à lui, utilise un paramètre de forme fixe et égal à 1,7 pour tous les pics, mais préfère laisser libres les largeurs à mi-hauteur ^[PON98]. En tout état de cause, les paramètres de forme demeurent peu décisifs pour ce qui est des résultats de l'exploitation quantitative.

Méthodologie de désommatation

La définition d'un profil de pic repose sur un certain nombre de choix et d'hypothèses. Peu d'études portent sur le PA66 ; nous citerons toutefois Murthy et al. ^[MUR95b].

Les figures 2.4 et 2.5 présentent les résultats d'une désommatation pour les positions équatoriale et méridienne (fibres FHP). La figure 2.4. présente la décomposition du diffractogramme en trois contributions : "C₁" et "C₂", les pics cristallins correspondant respectivement aux plans (100) et au doublet (010),(110), et "am", le halo amorphe. La contribution cristalline est maximale en configuration équatoriale. La figure 2.5. illustre la contribution amorphe pour une position méridienne. Le pic "P₁" est attribué à la famille de plans cristallins (015), en position de diffraction pour $\varphi = 90^\circ$.

Pour procéder au traitement de désommatation, il s'agit d'abord de faire le choix d'une gamme angulaire 2θ qui soit exploitable et représentative d'une grande source d'informations du diffractogramme total. La gamme d'étude retenue est comprise entre : $15^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$.

Le dénombrement des pics est réalisé manuellement à l'appui de tables cristallographiques (Annexe 1). Le profil de pics retenu est de type Pearson VII, symétrique, avec un paramètre de forme fixé à 2 pour tous les pics, halo amorphe compris.

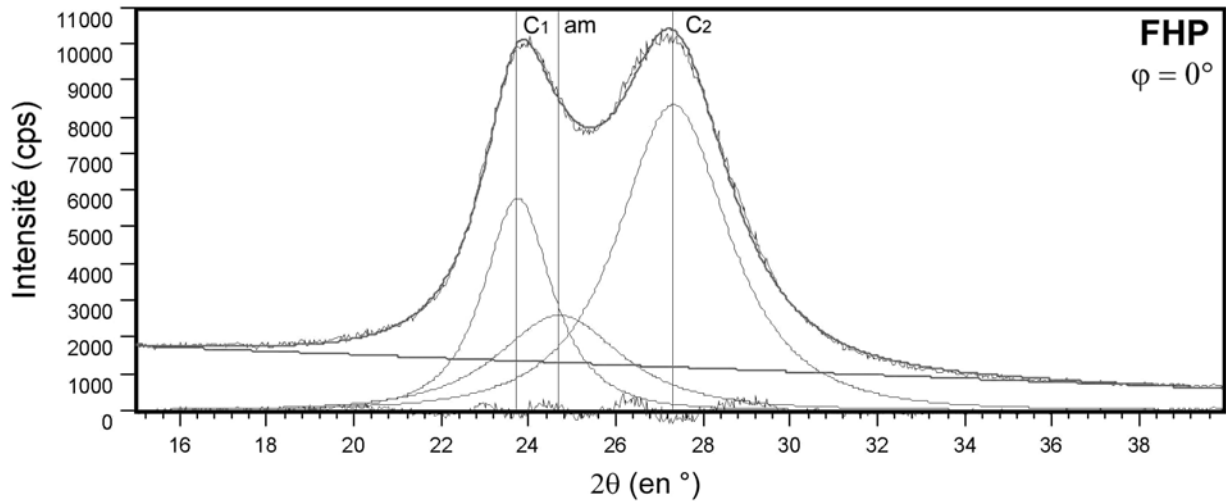


Figure 2.4. : Désommission d'un diffractogramme équatorial, $\varphi = 0^\circ$ (FHP).

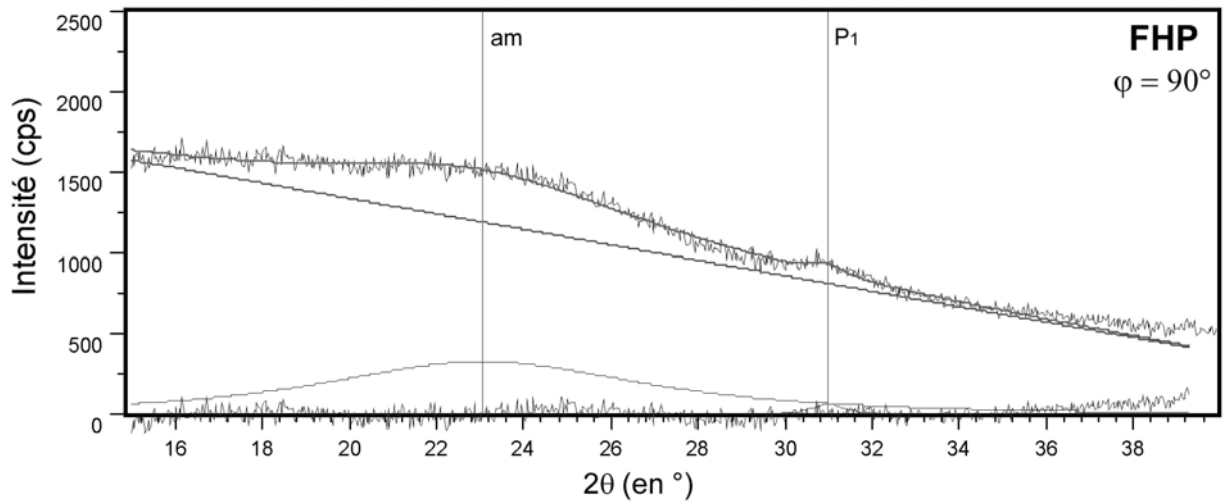


Figure 2.5. : Désommission d'un diffractogramme méridien, $\varphi = 90^\circ$ (FHP).

Le bruit de fond est considéré linéaire pour simplifier la lisibilité des solutions optimisées. Le bruit de fond est de la forme :

$$\text{bkgd} = \text{bkgd}_1 \times 2\theta + \text{bkgd}_2$$

bkgd_1 est optimisé d'après $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$, il est supposé constant pour tous les diffractogrammes ;

bkgd_2 est variable (dû notamment à des pics annexes présents pour certaines orientations φ , par exemple (002) et (015) pour φ aux alentours de 90°).

La position des pics cristallins principaux C_1 et C_2 est considérée fixe en fonction de l'azimut, φ . Etant donné le polymorphisme de la phase cristalline α , notamment en termes de proportion de phases α_I et α_{II} , le calcul théorique des distances d'interaction via les paramètres cristallographiques ne permet pas de positionner les deux pics. Les positions $2\theta_{100}$ et $2\theta_{010,110}$ sont donc déterminées via optimisation d'un diffractogramme équatorial. Cette étape est déterminante puisque le choix des positions des pics cristallins conditionne l'existence même du halo amorphe.

L'optimisation est conduite en laissant l'ensemble des paramètres libres, la convergence pour des valeurs stables et cohérentes détermine le choix de $2\theta_{100}$ et $2\theta_{010,110}$: des largeurs à mi-hauteur de pics et une position du halo amorphe cohérentes (à l'appui des travaux de Murthy et al. ^[MUR95b], qui donnent une position approximative du halo amorphe du PA66). Ces positions sont fixées par la suite. Restent libres les paramètres position et largeur à mi-hauteur du halo amorphe et largeur à mi-hauteur des pics C_1 et C_2 . Topas P, le logiciel de désommission utilisé, permet une optimisation des différents paramètres par une méthode mathématique itérative des moindres carrés.

2.1.1.3 - Exploitation et définition des paramètres microstructuraux

De la mesure à la détermination de la fonction d'orientation cristalline

Le concept de fonction d'orientation pour quantifier le degré d'orientation axiale des fibres est développé par Hermans et al. pour des fibres de cellulose ^[HER48]. Cette fonction prend la forme :

$$f_{\phi} = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1 \right)$$

où $\langle \cos^2 \phi \rangle$ représente la valeur moyenne, sur tout le volume, du carré du cosinus de l'angle ϕ , correspondant à l'angle entre un cristal donné et l'axe de la fibre.

La nature de cette fonction implique que la distribution des axes cristallographiques soit de symétrie cylindrique. Le tableau 2.1. présente les valeurs de $\langle \cos^2 \phi \rangle$ et de la fonction d'orientation, f , pour 3 états d'orientation extrêmes ; \mathbf{z} étant la direction de référence (pour une fibre, \mathbf{z} est confondu avec l'axe de la fibre).

| Orientation par rapport à la direction de référence \mathbf{z} | | | |
|--|-----------|-----------|-----------------|
| Paramètre | parallèle | aléatoire | perpendiculaire |
| $\langle \cos^2 \phi \rangle$ | 1 | 1/3 | 0 |
| f | 1 | 0 | - 1/2 |

Tableau 2.1. : Valeurs de $\langle \cos^2 \phi \rangle$ et de f pour trois états d'orientation.

Stein ^[STE56] propose l'application du traitement de Hermans sous forme de 3 équations, afin d'isoler les axes cristallographiques :

$$f_{a,z} = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \phi_{a,z} \rangle - 1 \right) ; f_{b,z} = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \phi_{b,z} \rangle - 1 \right) ; f_{c,z} = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle - 1 \right)$$

Pour des axes cristallographiques orthogonaux, on applique la relation d'orthogonalité :

$$\langle \cos^2 \phi_{a,z} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{b,z} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1 \quad \text{et} \quad f_{a,z} + f_{b,z} + f_{c,z} = 0$$

Pour ce qui est de l'orientation des fibres, c'est le paramètre $f_{c,z}$ que l'on cherche à évaluer car, conventionnellement, l'axe \mathbf{c} correspond aux chaînes moléculaires.

L'information $\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle$ se déduit expérimentalement d'après la distribution d'intensité $I_{hkl}(\phi, \beta)$ (Cf. Fig. 2.6.). Le nombre total de normales aux plans (hkl) orientés avec une latitude φ et une colatitude ϕ est proportionnel à la circonférence du cercle de rayon r . Au lieu d'obtenir $\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle$ moyenné sur toute la surface, il suffit de pondérer la distribution d'intensité $I_{hkl}(\phi, \beta)$ par $\sin \phi$. On obtient alors :

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad \text{où} \quad I(\phi) = \int_0^{\pi/2} I(\phi, \beta) d\beta$$

Wilchinsky propose alors un traitement mathématique applicable à des systèmes non orthogonaux ^[WIL59] (Cf. Fig. 2.6.).

Soient les axes cristallographiques $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ de coordonnées cartésiennes respectives u, v, z et $\mathbf{N}(hkl)$ la normale des plans (hkl).

Soit \mathbf{c} , la direction d'intérêt considérée.

On pose :

\mathbf{N} et \mathbf{Z} les vecteurs unitaires des directions \mathbf{N} et \mathbf{Z} , et e, f, g les cosinus des directions \mathbf{N} dans la base $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{c})$ de vecteur unitaire $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$. Par projection :

$$\mathbf{Z} = (\cos \phi_{u,z}) \mathbf{i} + (\cos \phi_{v,z}) \mathbf{j} + (\cos \phi_{c,z}) \mathbf{k}$$

$$\mathbf{N} = e\mathbf{i} + f\mathbf{j} + g\mathbf{k}$$

Le produit scalaire donne :

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{Z} = \cos \phi_{hkl,z} = e \cos \phi_{u,z} + f \cos \phi_{v,z} + g \cos \phi_{c,z}$$

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle = e^2 \langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle + f^2 \langle \cos^2 \phi_{v,z} \rangle + g^2 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle$$

$$+ 2ef \langle \cos \phi_{u,z} \cdot \cos \phi_{v,z} \rangle + 2fg \langle \cos \phi_{v,z} \cdot \cos \phi_{c,z} \rangle + 2eg \langle \cos \phi_{c,z} \cdot \cos \phi_{u,z} \rangle$$

La relation d'orthogonalité devient :

$$\langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{v,z} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1$$

e, f et g se déterminent d'après la structure cristallographique du cristal ; 6 inconnues restent à résoudre. Or, la relation d'orthogonalité d'une part, et le choix de familles de plans particulières d'autre part, nous permettent de réduire ce nombre d'inconnues.

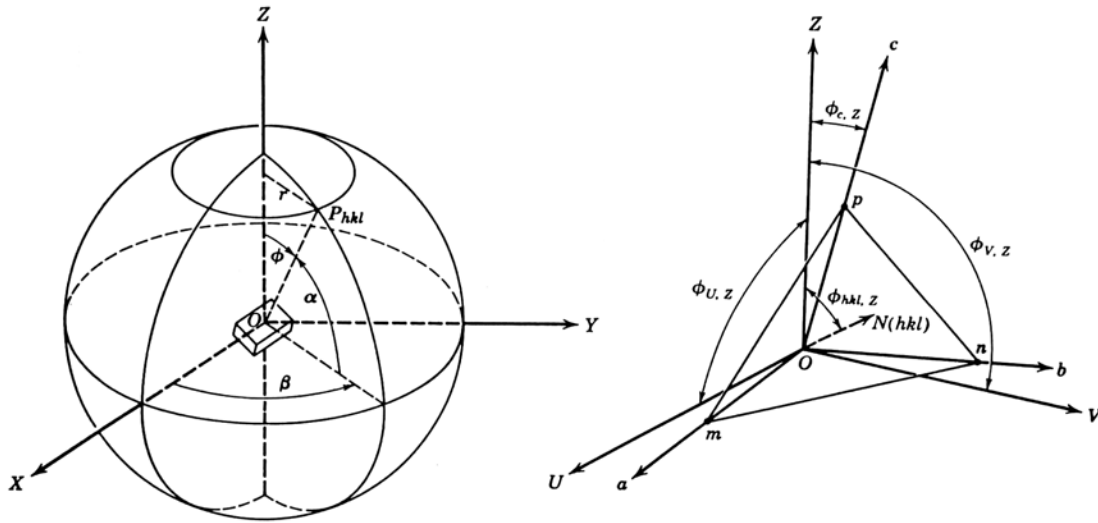


Figure 2.6. : Modèle généralisé pour les orientations des polymères semi-cristallins ^[WIL59].

Pour une orientation parfaite des cristallites selon l'axe de la fibre $f_{c,z} = 1$, l'angle de la figure noté α est confondu avec ce que nous avons appelé "angle azimutal" ϕ .

Ainsi, pour le cas triclinique, phase majoritairement de type α , où les plans les plus intenses sont de la forme $(hk0)$, seuls 3 plans indépendants sont nécessaires pour résoudre l'équation. On obtient :

$$\langle \cos^2 \phi_{100,z} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle$$

$$\langle \cos^2 \phi_{010,z} \rangle = e^2 \langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle + f^2 \langle \cos^2 \phi_{v,z} \rangle + 2ef \langle \cos \phi_{u,z} \cdot \cos \phi_{v,z} \rangle$$

$$\langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle = e^2 \langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle + f^2 \langle \cos^2 \phi_{v,z} \rangle + 2ef \langle \cos \phi_{u,z} \cdot \cos \phi_{v,z} \rangle$$

Soient θ_1 et θ_2 les angles formés respectivement par les plans (100) et (010) , (100) et (110) . Par calcul, on trouve : $\theta_1 = 114,03^\circ$ et $\theta_2 = 64,28^\circ$.

Les hypothèses suivantes sont posées :

- Les intensités des plans (010) et (110) sont égales, soit $\langle \cos^2 \phi_{010,z} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle$. En effet les deux plans sont confondus et la séparation des pics est impossible.
- Les doubles produits sont négligés.

Après résolution du système, on obtient :

$$\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 1 - 2 \langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle \quad \text{et} \quad \langle \cos^2 \phi_{u,z} \rangle = \langle \cos^2 \phi_{100,z} \rangle$$

$$f_{c,z} = -2 f_{100,z}$$

Donc, seule la variation de l'intensité du pic relatif aux plans (100) en fonction de ϕ est la donnée expérimentale nécessaire pour évaluer la fonction d'orientation cristalline $f_{c,z}$.

Certains auteurs utilisent d'autres plans cristallins, mais les méthodes calculatoires sont identiques et reposent sur les mêmes hypothèses. Dumberton et al. ^[DUM68] utilisent les plans $(1,3,14)$. Devillers ^[DEV93] a calculé la fonction d'orientation à partir d'un balayage azimutal sur la réflexion (002) .

Mais, plus communément, les plans cristallins (100) et le doublet $(010),(110)$ de la maille triclinique sont deux raies suffisamment intenses pour conduire à des mesures quantitatives ^[MAG93].

Au même titre que la fonction d'orientation cristalline $f_{c,z}$, les fonctions d'orientation amorphe $f_{am,z}$ et amorphe orientée $f_{ao,z}$ peuvent être établies en s'appuyant sur la même méthodologie.

L'évaluation des incertitudes liées aux différents paramètres se révèle assez complexe, puisqu'il s'agit d'estimer les erreurs dues à la procédure de désomation (pour l'ensemble des diffractogrammes) ainsi qu'à l'interpolation des données (Cf. Fig. 2.13. et 2.18.). Les barres d'erreur sont définies à partir des écarts-types moyens obtenus pour chaque type de paramètre. Les incertitudes entachées aux paramètres $f_{c,z}$, $f_{am,z}$, et $f_{ao,z}$ sont respectivement évaluées à $\pm 0,005$, $\pm 0,01$ et $\pm 0,01$.

Contributions cristallines et indice de cristallinité

Différentes méthodes de détermination du taux de cristallinité des polymères semi-cristallins ont été étudiées, notamment par Hermans et Weidinger^[HER61]. Les auteurs supposent qu'entre deux valeurs angulaires θ_1 et θ_2 du diffractogramme, l'intensité des raies cristallines I_c est proportionnelle au taux de phase cristalline X_c , tandis que l'intensité du halo amorphe I_a est proportionnelle au taux de phase amorphe $(1-X_c)$. Ils proposent un étalonnage expérimental des coefficients de proportionnalité, en réalisant des mesures sur un même polymère, préparé pour différents taux de cristallinité. Cette méthode dédiée aux échantillons isotropes est adaptée par Statton^[STA63] pour les matériaux texturés. Néanmoins, la technique suggère d'obtenir des "échantillons étalons" de référence, contenant des taux de cristallinité variables. L'hypothèse forte de ce type de travail consiste à considérer, pour un polymère donné, la phase amorphe invariante quel que soit le niveau de texturation.

A partir des courbes d'intensité des différents pics en fonction de φ , le rapport de l'intensité totale diffractée par les phases cristallines sur l'intensité totale diffractée renseigne sur le degré de cristallinité. Les résultats obtenus constituent des indices comparatifs plus que des critères absolus. Une évaluation rigoureuse nécessiterait soit d'intégrer de l'espace réciproque (plan film) d'après la méthode de Ruland^[ALE69], soit de connaître précisément les pouvoirs réflecteurs des différentes phases.

Au vu des angles d'incidence de travail 2θ , les corrections dues à la géométrie du dispositif expérimental sont négligées (défocalisation du faisceau, absorption des rayons-X dans l'épaisseur de l'échantillon et, enfin, variation du volume diffractant). L'incertitude sur le paramètre X_c est évalué à environ $\pm 2\%$.

Largeur à mi-hauteur des pics cristallins et taille apparente de cristallites

La distribution de position angulaire $2\theta_{hkl}$ par rapport au maximum d'intensité d'une raie de diffraction, c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur $\Delta 2\theta_{hkl}$, est inversement proportionnelle à l'épaisseur moyenne des cristaux suivant la normale N_{hkl} . L'équation de Scherrer évalue la taille apparente des cristallites TAC (en Å) suivant la normale aux plans, via un calcul dont le principe est assez similaire aux calculs de pouvoir de résolution des réseaux optiques^[WIL59] :

$$TAC_{hkl} = \frac{0,9 \lambda}{\Delta \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

où λ est la longueur d'onde utilisée, et $\Delta \theta_{hkl}$ la largeur à mi-hauteur (en rad).

Cette interprétation en termes de taille apparente de cristallite consiste à faire un choix dans l'interprétation de la largeur des raies ; certains auteurs préfèrent y voir la manifestation de distorsions de réseau.

L'incertitude liée à $\Delta \theta_{hkl}$ est de l'ordre de $\pm 0,01^\circ$ pour les plans (100) et d'environ $\pm 0,02^\circ$ pour le doublet (010),(110), correspondant respectivement à une erreur de $\pm 1\text{Å}$ et de $\pm 2\text{Å}$ sur la détermination de TAC_{hkl} .

Position relative des pics cristallins et perfection cristalline

La perfection cristalline est mesurée, sur les diffractogrammes équatoriaux, comme l'écart angulaire $\Delta \theta$ entre les pics correspondant aux plans (100) et (010),(110).

La proportion en phase α_I est utilisée comme un paramètre d'ordre puisque α_I est plus dense, plus ordonnée que α_{II} . Une relation linéaire entre $\Delta \theta$ et la proportion de phase α_I est proposée par Haberkorn et al.^[HAB79a]. L'espacement entre les raies (100) et (010),(110) pour une anticathode de cuivre est tabulée : $\Delta \theta_{Cu} = 105 \text{ min}$ pour α_I pur ; $\Delta \theta_{Cu} = 25 \text{ min}$ pour α_{II} pur.

Les incertitudes sur les positions respectives des pics (100) et (010),(110) sont de $\pm 0,04^\circ$ et $\pm 0,08^\circ$.

2.1.2 - Calorimétrie différentielle à balayage

2.1.2.1 - Principes de la DSC / MDSC

Le principe de base des méthodes enthalpiques différentielles consiste à disposer, symétriquement, un échantillon et une référence dans un four et à les soumettre à un programme thermique ; la réponse est enregistrée, soit en termes de puissance thermique nécessaire à fournir pour atteindre la consigne de température ; soit – dans le cas le plus général – en termes de différence de flux de chaleur. Après une calibration adéquate du support, le signal mesuré par les thermocouples est converti en flux de chaleur : $dQ/dt = \Delta T/R$ où R est la résistance thermique du support.

Les programmes thermiques de DSC classique (Differential Scanning Calorimetry) sont en général linéaires ou isothermes. En MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry), ces mêmes types de programmes sont "convolués" par de faibles perturbations sinusoïdales comprises dans des gammes de temps plus courtes. Via la modulation du signal, des informations complémentaires à la DSC classique sont accessibles : le flux de chaleur total est "déconvolué" en flux de chaleur dit "réversible" et "non réversible". Le flux de chaleur mesuré s'exprime sous la forme : $dQ/dt = C_p (dT/dt) + f(t,T)$ où C_p est la chaleur spécifique de l'échantillon et $f(t,T)$ une fonction qui régit la réponse cinétique.

Les signaux moyens – non perturbés – sont calculés à la fois pour la température et pour le flux de chaleur, la moyenne permettant de soustraire l'effet de la perturbation sinusoïdale. Le flux de chaleur résultant est alors appelé flux de chaleur total, HF ("heat flow"), et contient les mêmes informations qu'une réponse de DSC classique, aussi bien qualitativement que quantitativement [VAN96]. L'utilisation d'un algorithme basé sur des transformations de Fourier permet d'extraire du signal les composantes cycliques – flux de chaleur et cycle de température imposé –. L'intérêt est de gagner en sensibilité, en réduisant le rapport signal/bruit. Pour chaque cycle, la capacité calorifique dite "cyclique", C_p , est évaluée (en $J.K^{-1}$). En multipliant la capacité calorifique, mesurée pour chaque période d'oscillation, par la vitesse de chauffe moyenne – linéaire –, le flux de chaleur "réversible" (REV) peut être calculé. Le flux de chaleur "non-réversible" (NREV) est défini comme la différence du flux de chaleur total et du flux de chaleur réversible.

La définition de ces différents flux correspond à certains événements thermiques identifiés :

Flux réversible, REV (*composante capacité calorifique*) :

fusion ou transition vitreuse ;

Flux non-réversible, NREV (*réponse cinétique : phénomènes se déroulant dans le rythme de la modulation*) :

cristallisation à froid, décomposition, polymérisation, relaxation des contraintes ou encore évaporation.

Flux total, HF : somme de tous les événements thermiques.

Outre les ambiguïtés qui subsistent au sujet de la validité de la séparation des signaux en termes de transitions thermodynamiques réversibles et non-réversibles *stricto sensu*, la MDSC s'avère concrètement utile pour révéler des transitions cachées (mélanges, présence d'eau, effet de recristallisation), détecter des transitions vitreuses en augmentant les limites de détection des changements de capacité calorifique, ou encore pour mesurer des capacités calorifiques en conditions quasi-isothermes.

2.1.2.2 - Conditions expérimentales

Préparation des échantillons

La préparation des échantillons en DSC et MDSC est identique. Les fibres sont coupées et introduites dans un creuset d'aluminium non hermétique. L'impact de l'environnement – température et humidité relative – sur la transition vitreuse des nylons, et plus particulièrement sous forme de fibres, est d'importance. Certains auteurs tels que Khanna et al. [KHA95,KHA97] préconisent un séchage préliminaire des fibres de polyamide : deux jours sous ultra-vide puis quelques minutes dans le calorimètre à 50°C, en garantissant un contact avec l'atmosphère extérieure inférieure à 1 minute. Ces derniers craignent néanmoins une modification des propriétés de l'échantillon quand il s'agit de réaliser des mesures de cristallinité [KHA95]. Du fait de la lourdeur expérimentale et de l'altération possible des échantillons, certains travaux s'affranchissent de cette l'étape [OUD86,MAG93,PON98,NAS00].

Les fibres sont stockées et préparées en salle climatisée, à température et hygrométrie contrôlée (21°C et 50% d'humidité relative). Les échantillons sont ensuite déposés le plus rapidement possible dans l'enceinte du calorimètre, conservée sous flux continu d'argon. Aucune procédure de déshydratation n'est réalisée sur les échantillons de l'étude. En revanche, un contrôle systématique de la perte d'eau est effectué par pesée avant et après essai.

Paramètres d'essai

Les essais sont réalisés sur un analyseur enthalpique différentiel DSC 2920 Modulated DSC de la société TA Instruments. Les paramètres des programmes thermiques de MDSC ou de DSC s'avèrent complexes à fixer : chaque jeu de paramètres est optimisé pour un type de transition et un échantillon donné.

En DSC classique, l'augmentation de la rampe de température (vitesse de chauffe) ou de la masse de l'échantillon, améliore le rapport signal sur bruit au détriment de la résolution. Lorsque le signal est convolué par oscillations, certaines autres conditions imputées à la modulation s'ajoutent : amplitude en température et période du cycle sont à optimiser. L'amplitude maximale doit être significative pour respecter les conditions de "chauffage exclusif" et donc éviter toute recristallisation sur une période de modulation. D'autre part, la période de la modulation doit s'affranchir de l'inertie thermique et assurer un bon contrôle de la consigne. Enfin, ces paramètres – interdépendants – sont fonction de la masse d'échantillon introduite et de l'étendue – en température – de la transition thermodynamique. Pour l'analyse d'une transition donnée, impliquant la séparation du flux de chaleur total en flux réversible et non-réversible, il est nécessaire de réaliser un nombre minimum de cycles dans le domaine de transition.

Le domaine de fusion est étudié par DSC classique. Une rampe de température de 10°C/min est généralement utilisée pour ce type d'essais et se justifie dans la littérature [MAG93,SIM98,NAS00,VAS00] parce qu'elle garantit une bonne sensibilité du signal tout en évitant une recristallisation du matériau.

La transition vitreuse, T_g , transition de faible énergie, est peu visible pour les polyamides en général. Sa détection est d'autant plus difficile que les taux de cristallinité et d'orientation de l'échantillon sont élevés [JIN84] ; la MDSC a permis de la révéler.

Les paramètres utilisés sont résumés dans le tableau 2.2.

| Transition | Paramètres d'essai |
|-------------------------------|--|
| Transition vitreuse, T_g | masse 2 à 5 mg équilibre à - 50°C modulation $\pm 2^\circ\text{C}$ toutes les 80 s isotherme pendant 5 min 3°C/min jusqu'à 200°C |
| Fusion, T_f | masse 2 à 5 mg équilibre à 40°C isotherme pendant 5 min 10°C/min jusqu'à 300°C |

Tableau 2.2. : Conditions expérimentales DSC et MDSC.

2.1.3 - Microscopie optique : la Biréfringence

Principe et généralités

La biréfringence est une technique d'analyse optique, de type interférométrique, permettant de caractériser l'anisotropie d'un matériau. Dans le cas de milieux fortement anisotropes, une biréfringence se manifeste par un comportement optique différent selon la direction du champ électrique de la vibration lumineuse.

La mesure de biréfringence, dans le cas d'une fibre à symétrie axiale, consiste à faire une mesure de la différence des indices de réfraction selon les directions principales d'anisotropie $n_{//}$ et n_{\perp} . Dans un polymère semi-cristallin, la biréfringence peut être décomposée en deux contributions provenant des régions amorphe et cristalline [STE56] :

$\Delta = \chi f_c \Delta_c^\circ + (1 - \chi) f_a \Delta_a^\circ$ où χ est le taux de cristallinité (en volume), Δ_c° et Δ_a° respectivement, les biréfringences intrinsèques d'un cristal parfait et de la phase amorphe et f_c , f_a les fonctions d'orientation cristalline et amorphe.

Les valeurs Δ_c° et Δ_a° sont tabulées : $\Delta_c^\circ = 0.096$ et $\Delta_a^\circ = 0.077$ [DAV65], utilisées par Danford et al. [DAN78] et par Devillers [DEV93] ; ou bien $\Delta_c^\circ = \Delta_a^\circ = 0.073$ [CUL57], utilisées par d'autres [DUM68,SIM81,PRE73], constituent une bonne approximation.

Lorsque les biréfringences intrinsèques sont connues, la fonction d'orientation amorphe peut être déduite après avoir mesuré la fonction d'orientation cristalline – par DRX, en l'occurrence – et le taux de cristallinité χ par ailleurs (via DSC).

Les mesures de biréfringence sont d'utilisation très courante pour l'étude des fibres. De nombreux auteurs mettent en parallèle cette technique avec la diffraction des rayons-X pour caractériser le degré d'orientation de la fibre.

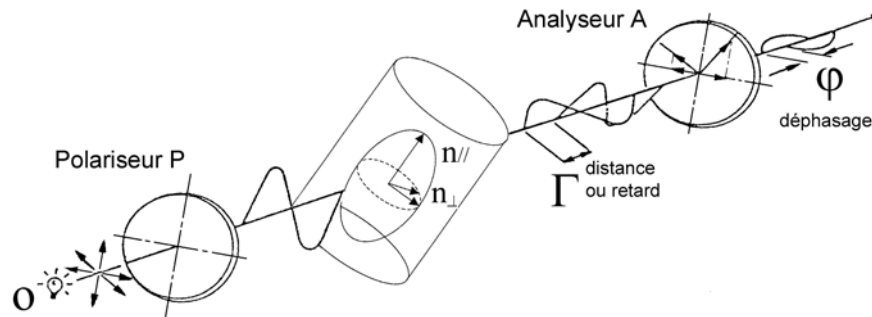


Figure 2.7. : Schéma de principe d'une mesure de biréfringence sur un matériau fibrillaire.

Le dispositif orthoscopique, présenté figure 2.7., permet d'évaluer le déphasage φ , de deux rayons ayant traversé de la fibre. Le rayon provenant du polariseur P peut être décomposé, une fois dans la fibre, par projection suivant les directions principales, en deux rayons ayant respectivement les directions de vibration dites "axiale" et "radiale". Etant donné que les deux rayons – de fréquence et d'intensité identiques – ont des vitesses de propagation différentes, une différence de marche Γ est observée.

La différence de marche Γ est liée à l'épaisseur d traversée et à la biréfringence, par la relation : $\Gamma = d \cdot \Delta$. Après l'analyseur, les deux ondes déphasées sont ramenées dans la direction de transmission de l'analyseur et donnent lieu à des interférences répondant aux conditions de recombinaison d'interférences constructives ou destructives. Dans le cas d'un rayonnement polychromatique, on assiste à une série de franges claires et sombres pour différentes longueurs d'ondes. La mesure de biréfringence consiste à évaluer le déphasage φ avec un compensateur qui superpose un retard, variable et connu, au retard intrinsèque de l'objet biréfringent.

Dispositif expérimental et conditions d'essais

Ces mesures ont été réalisées au CRL (Rhodia), en collaboration avec le groupe APC/CPH. La source lumineuse utilisée – polychromatique – est destinée aux mesures de biréfringences moyennes, la sensibilité de l'appareil ne permettant pas de se prononcer sur d'éventuelles hétérogénéités dans la section de la fibre.

Le microscope, de type Leica, est monté avec des polariseurs linéaires croisés, un objectif (x63) et un oculaire (x10). La compensation est réalisée à l'aide d'un compensateur de Berek de type N5459, ordre 13, $C = 2,68$ (constante étalon pour λ moyen = 550 nm, lumière blanche).

La présence d'un réticule et d'une échelle graduée dans l'oculaire permettent, après étalonnage, de faire un repérage de la frange sombre, ainsi qu'une mesure du diamètre de la fibre.

Les fibres sont fixées sur une lame de verre "porte-objet" à l'aide d'une bande adhésive. Les fibres sont plongées dans un liquide d'immersion (goutte d'huile de paraffine $n = 1,475$), pour éviter les phénomènes de diffusion en bord d'échantillon, ainsi que des différences de marches expérimentales trop élevées. L'échantillon est recouvert d'une lamelle "couvre-objet".

2.1.4 - Microscopie Electronique à Balayage

Le principal écueil de la microscopie électronique, appliquée aux polymères, est la sensibilité du matériau à l'échauffement, conjuguée à son caractère non-conducteur.

Les MEB thermoélectroniques classiques impliquent des tensions de travail de l'ordre de quelques dizaines de kiloVolts. Une forte métallisation du matériau devient indispensable, ceci au détriment des détails d'observation. La technologie de MEB à effet de champ permet de travailler à des tensions accélératrices de quelques kiloVolts seulement avec d'excellentes qualités d'observation. Les observations de l'étude ont été réalisées avec ce dernier type de microscope. Il s'agit d'un microscope Zeiss Gemini 982. Les conditions d'observation sont optimisées à 2kV et 4mm de distance de travail. Les échantillons sont métallisés à l'or-palladium (couche de l'ordre de 2 à 3 nm).

Les observations réalisées sont de plusieurs types : une évaluation du diamètre et de l'état de surface de la fibre avant essai ou encore une analyse statistique de la dispersion des diamètres.

Dans le dernier cas, la méthode consiste à traiter de façon statistique la répartition du diamètre des monofilaments constituant une mèche de fibres. Cette analyse est mise en œuvre en réalisant l'enrobage

d'un fil. L'ensemble des 280 brins est enrobé avec de la résine Epofix, polymérisant à froid. L'échantillon est ensuite poli (pâte diamantée) jusqu'à 3 μm et métallisé (or/palladium 3 nm). Pour finir, les photos sont traitées par analyse d'image. Les coupes des fibres faisant apparaître des sections régulières et circulaires, l'analyse consiste simplement à reconstituer le contour de la fibre (au facteur d'échelle près). L'incertitude du traitement par analyse d'image s'élève à 0,5 μm (problème de régularité géométrique, de séparation des contours, grandissement MEB $\times 500$).

En ce qui concerne la mesure ponctuelle du diamètre de la fibre, à des grandissement de 3000, l'erreur est évaluée à $\pm 0,1 \mu\text{m}$.

L'utilisation du MEB pour ce type de mesures implique un étalonnage systématique, dans les conditions d'observation, avec des grilles étalons.

2.2 - A l'échelle de la fibre : des dispersions

Les résultats sont présentés suivant un ordre macro/micro : de l'échelle de la fibre unitaire, révélée notamment par microscopie électronique à balayage, vers la micro, voire la nano-structure de la fibre.

2.2.1 - Distribution des diamètres unitaires

La régularité du titre – ou section – est un élément fondamental, puisqu'il va conditionner les forces à rupture. Deux types de dispersions métrologiques sont à considérer : la variation de la section le long d'une même fibre, ou bien, quand il s'agit d'un multifilament, la dispersion des diamètres entre fibres d'un même fil. Dans le cas où la section peut être considérée circulaire, l'analyse de la section revient à une mesure de diamètre (vue de profil ou de coupe pour les enrobages).

Variations le long d'une même fibre.

L'analyse est menée en réalisant des mesures ponctuelles de diamètre au MEB. Le monofilament MT montre une très bonne régularité sur des distances de plusieurs mètres. Le diamètre moyen est évalué à 29,8 μm , avec une dispersion de plus ou moins 0,2 μm . Les multifilaments FUHP et FHP montrent un comportement analogue, la variation maximale mesurée est de l'ordre de 1%, sur des distances de plusieurs centimètres.

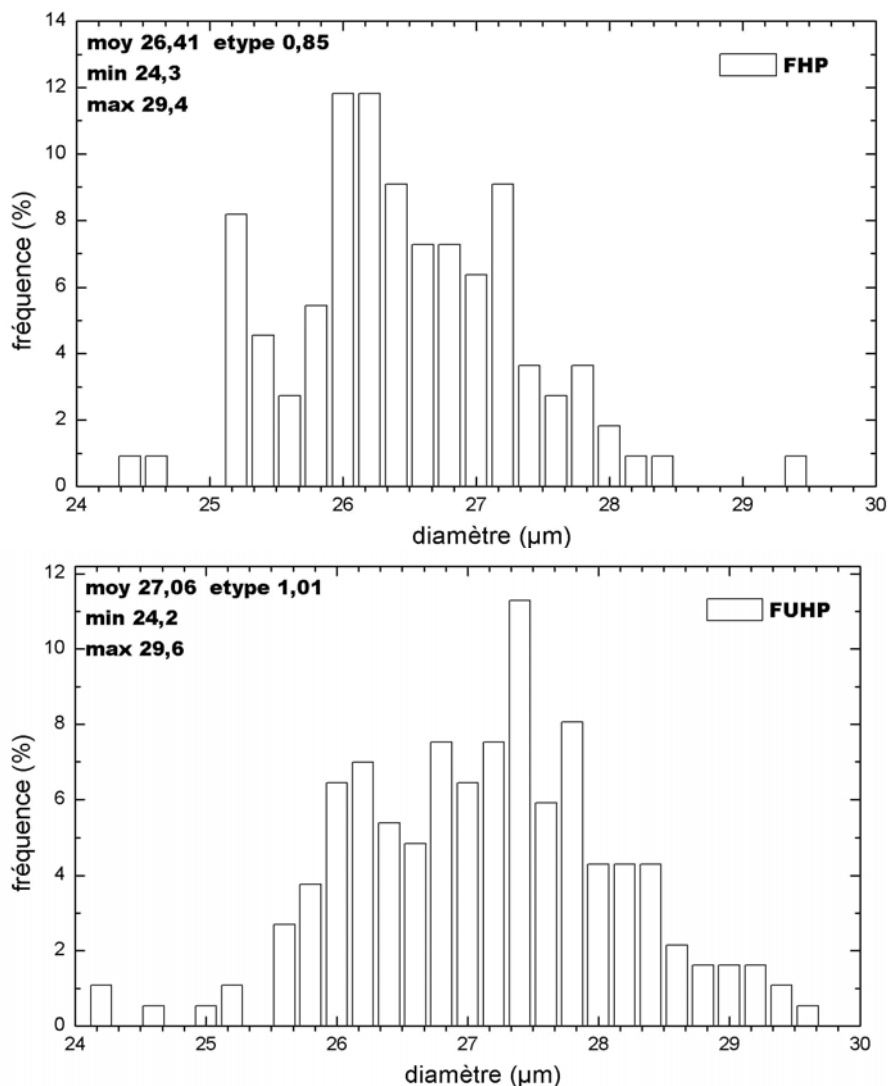


Figure 2.8. : Histogrammes représentatifs des distributions de diamètres, pour FHP et FUHP.

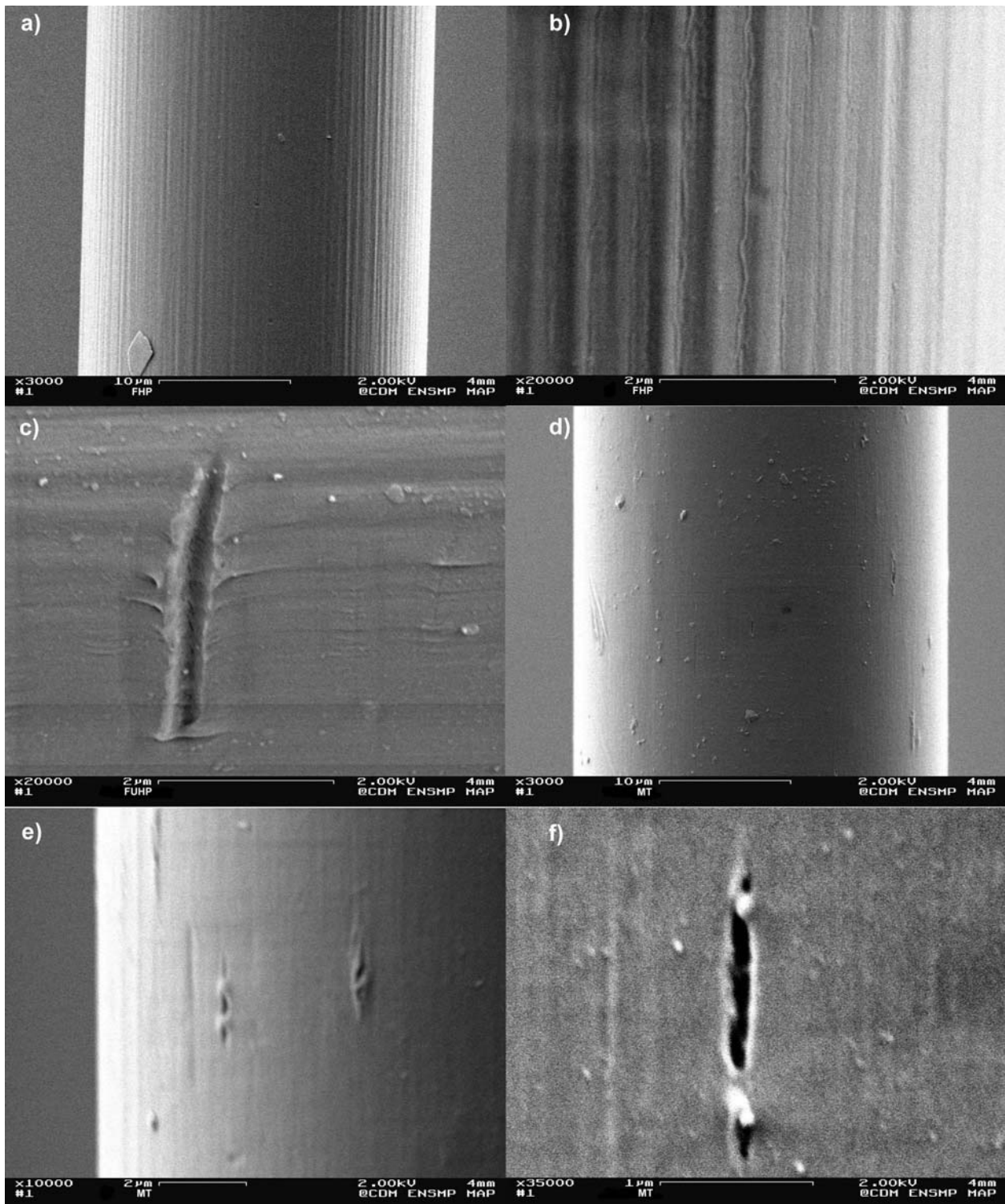


Figure 2.9. : Etat de surface des fibres FUHP, FHP et MT.

Dispersion des diamètres d'un même fil (multifilament).

Par définition, le monofilament MT n'est pas concerné. En revanche, les multifilaments FUHP et FHP révèlent des dispersions importantes de diamètre entre fibres d'un même fil. Un écart maximal de 5,4 μm peut être atteint entre les valeurs extrêmes d'une même nuance de fil, soit plus de 18% de disparité. Au total, plus de 150 mesures de diamètre pour chaque nuance de fil sont réalisées pour l'exploitation statistique. Les histogrammes représentatifs de la dispersion de diamètres des fibres FUHP et FHP montrent, figure 2.8., deux distributions gaussiennes centrées respectivement sur les valeurs moyennes 27,1 μm et 26,4 μm . La répartition FHP présente une légère asymétrie et bien que l'écart-type moyen soit

inférieur pour FHP (0,85 μm contre 1,01 μm pour FUHP) ; plusieurs populations de diamètres semblent coexister.

| Echantillons | FUHP | FHP | MT |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Diamètres moyens (μm) | 27,1 \pm 1,1 | 26,4 \pm 0,9 | 29,8 \pm 0,2 |

Tableau 2.3. : Diamètres moyens des fibres FUHP, FHP et MT.

D'autre part, l'analyse d'image a été complétée par l'étude d'un enrobage de multifilament FHP (sans entrelacement) en réalisant, conjointement à la mesure de diamètre, un repérage systématique des fibres dans la mèche de fibres en vue d'apporter une réponse à cette dispersion du diamètre. La répartition des monofilaments dans la mèche enrobée ne semble pas être corrélée avec leur diamètre. Reste à déterminer dans quelle mesure le procédé d'enrobage du fil dans la résine, ainsi que les différentes étapes intervenant lors du procédé, perturbent la localisation des monofilaments par rapport à leur position d'origine en sortie de filière.

2.2.2 - Etat de surface

L'état de surface de la fibre "brute", avant essai, est déterminant. La rupture est pilotée en grande partie par la présence de défauts extrinsèques. Localement, l'hétérogénéité engendre des champs de déformations et contraintes élevés, initiant puis favorisant la propagation d'une fissure.

Les contacts successifs que la fibre subit lors du procédé de mise en forme avec la filière, le bloc d'ensimage, puis les bobines d'étirage multiplient les risques d'endommagements locaux.

L'état de surface des échantillons FUHP, FHP et MT a été étudié via observations MEB (Cf. Fig. 2.9.). On retrouve deux grandes familles de défauts : les stries et les entailles – longitudinales et hors axe –.

Les fibres FUHP et FHP révèlent les mêmes types de défauts dans des proportions comparables. Des stries régulières sont présentes assez fréquemment en surface, avec une périodicité inférieure au micron (Cf. Fig 2.9., planches a et b). D'autre part, plus rarement, des entailles sévères sont observées – dans l'axe ou hors axe – (Cf. Fig. 2.9., planche c).

Pour ce qui est de MT, pas de stries, mais des entailles (dans l'axe et hors axe) sont mises en évidence. Plus fréquemment, des entailles longitudinales sont observées, à proximité desquelles on retrouve parfois des grains de dioxyde de titane (Cf. Fig. 2.9., planche f). Il semble que des inclusions de TiO_2 de taille sub-micrométrique (de l'ordre de 0,2 μm) soient venues "rayer" la surface de la fibre au cours d'un contact.

2.3 - Eléments de la microstructure des fibres FUHP – FHP – MT : résultats de l'analyse DRX

2.3.1 - Domaines cristallins : résultats

2.3.1.1 - Phases en présence et indexation des pics

Indexation préliminaire : cliché plan de Debye-Scherrer

La méthode Debye-Scherrer en chambre plane a l'avantage de réaliser une évaluation qualitative quasi-instantanée du degré d'orientation. La mesure se fait dans un large domaine angulaire continu, révélant ainsi de possibles discontinuités dans le cliché. Cette technique constitue une étape préliminaire pour ajuster les paramètres de la méthode diffractométrique détaillée plus bas, concernant notamment le choix des incréments d'azimut et de la plage angulaire 2θ de mesure. Ces essais ont été réalisés au CEMEF, avec la participation de G. Monge.

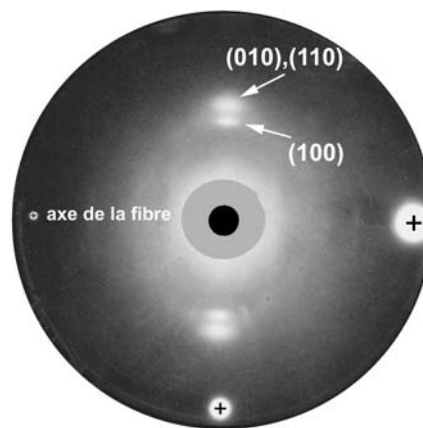


Figure 2.10. : DRX via la méthode Debye-Scherrer, plan film FUHP. Distance de travail 7 cm, anticathode de cuivre.

Les trois types d'échantillons ont été testés et les clichés révèlent une texture très fortement marquée. Une fois l'indexation réalisée, on identifie les plans (100) et le doublet (010),(110) respectivement pour les taches internes et externes. Bien que la distance de travail ne nous permette pas de résoudre convenablement la tache relative aux plans (002), au centre du cliché, il est possible de deviner la présence de la phase β .

Différencier les échantillons – interprétations quantitatives de la proportion des phases en présence ou de leur orientation – n'est pas envisageable.

Indexation des pics et phases en présence

Les positions des différentes phases α_I , α_{II} , β et γ susceptibles d'être rencontrées sont calculées systématiquement pour les paramètres de maille proposés dans la littérature (Cf. Annexe 1).

En superposant les diffractogrammes obtenus pour les deux configurations extrêmes – équatoriale $\varphi = 0^\circ$ et méridienne $\varphi = 90^\circ$ – les principaux pics, indexés dans littérature notamment par Bunn et Garner ^[BUN47], sont identifiés (Cf. Fig. 2.11.).

En position équatoriale, les plans (100) et le doublet (010),(110), émergeant du halo amorphe, correspondent à la phase α , que l'on différencie en phase α_I et α_{II} ^[HAB79a]. Ainsi, d'après les données de Haberkorn et al., l'indice de perfection cristalline – ou proportion en phase α_I – est évalué au tableau 2.4. pour les nuances de fibres analysées.

Les résultats permettent de conclure que la phase α_I , la plus ordonnée, est largement majoritaire dans nos trois nuances. On note néanmoins un taux légèrement inférieur pour l'échantillon textile.

| Echantillon | FUHP | FHP | MT |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| Perfection cristalline, ($\theta_{(010),(110)} - \theta_{(100)}$) | 91,6 min ($\pm 1,2$) | 91,6 min ($\pm 1,2$) | 86,2 min ($\pm 1,2$) |
| Proportion de phase α_1 | 83,3 % ($\pm 1,5$) | 83,3% ($\pm 1,5$) | 76,5 % ($\pm 1,5$) |

Tableau 2.4. : Perfection cristalline et proportion en phase α_1 des fibres FUHP, FHP et MT.

La phase β est, quant à elle, identifiable en configuration méridienne pour la réflexion (002) située à $2\theta = 12,5^\circ$. Bien qu'une évaluation quantitative n'ait pas été réalisée, la présence de phase β s'avère très minoritaire devant la phase α . Aucune présence de phase γ n'est décelée.

La présence du halo amorphe n'est pas intuitive sur le diffractogramme équatorial. C'est pour $\varphi = \pm 90^\circ$, lorsque la contribution des phases cristallines disparaît, que le halo devient visible. Murthy et al. évaluent la position du halo amorphe d'après des films de PA66 100% amorphes à $2\theta_{Cu}$ entre $20,5$ et $21,2^\circ$; cette valeur semble tout à fait convenir pour nos échantillons ^[MUR95b].

En ce qui concerne la fibre MT, la faible teneur de TiO_2 ou anatase (JCPDS 21-1272) – de l'ordre de 0,4% – rend difficile l'identification dans le signal diffracté.

En outre, la normale des plans (1,3,14) a la particularité d'être quasi-alignée à la direction cristallographique c (angle de 2°) et constitue une direction de glissement privilégiée pour l'accommodation de la déformation plastique ^[ZAU62]. L'angle entre les plans (1,3,14) et (100) de la phase α est évalué à $89,02^\circ$.

Par la suite, étant donné que nous nous intéressons davantage à des problématiques d'orientation qu'à l'étude du polymorphisme cristallin, nous ne considérerons qu'une seule phase, α , avec les paramètres donnés par Bunn et Garner.

2.3.1.2 - Taille apparente de cristallites et distribution

La formule de Scherrer permet d'évaluer la taille apparente des cristallites, TAC, à partir de la largeur à mi-hauteur des pics cristallins. L'élargissement des raies est pris en compte uniquement en termes de taille de domaine diffractant et non pas en termes de distorsion ou de perfection cristalline. Pour être en mesure de décorréler les deux phénomènes, il faudrait accéder à des raies d'une même famille de plans, pour des ordres de diffraction distincts.

Après désommission, les largeurs à mi-hauteur des pics (100) et (010),(110), notées respectivement $\Delta 2\theta_{100}$ et $\Delta 2\theta_{010+110}$, nous renseignent sur la TAC selon les normales à (hk0). Du fait de la forte texturation du matériau, les contributions cristallines des pics (100) et (010),(110) s'atténuent pour finalement s'épuiser pour des azimuts supérieurs à 20° , en valeur absolue. Les désommissions des pics cristallins C_1 et C_2 opérées de $\varphi = -20^\circ$ à $\varphi = 20^\circ$, permettent d'interpréter la TAC en termes de distribution.

Largeurs à mi-hauteur et TAC, désommission équatoriale

Les largeurs à mi-hauteur des pics C_1 et C_2 ainsi que les TAC calculées sont données dans le tableau 2.5. Les valeurs TAC_{100} correspondent à la largeur du cristal suivant la direction du paramètre cristallin a , c'est-à-dire suivant la direction des ponts hydrogène. C'est cette dimension qui sera appelée "taille des cristallites". L'interprétation des valeurs $TAC_{010+110}$ est moins claire, car il s'agit d'un pic composite reflétant les contributions d'un doublet. Cependant, à titre indicatif, les valeurs $\Delta 2\theta_{010+110}$ et leurs évolutions peuvent fournir des informations sur d'éventuelles modifications morphologiques ^[MUR95].

| Echantillon | FUHP | FHP | MT |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\Delta 2\theta_{100}$ (en $^\circ$) | 1,706 ($\pm 0,02$) | 1,636 ($\pm 0,02$) | 1,844 ($\pm 0,02$) |
| TAC_{100} (en Å) | 55 (± 1) | 58 (± 1) | 51 (± 1) |
| $\Delta 2\theta_{010+110}$ (en $^\circ$) | 2,834 ($\pm 0,04$) | 2,782 ($\pm 0,02$) | 2,982 ($\pm 0,04$) |
| $TAC_{010+110}$ (en Å) | 33 (± 2) | 34 (± 2) | 31 (± 2) |

Tableau 2.5. : Largeurs à mi-hauteur et TAC des pics cristallins C_1 et C_2 , désommission équatoriale.

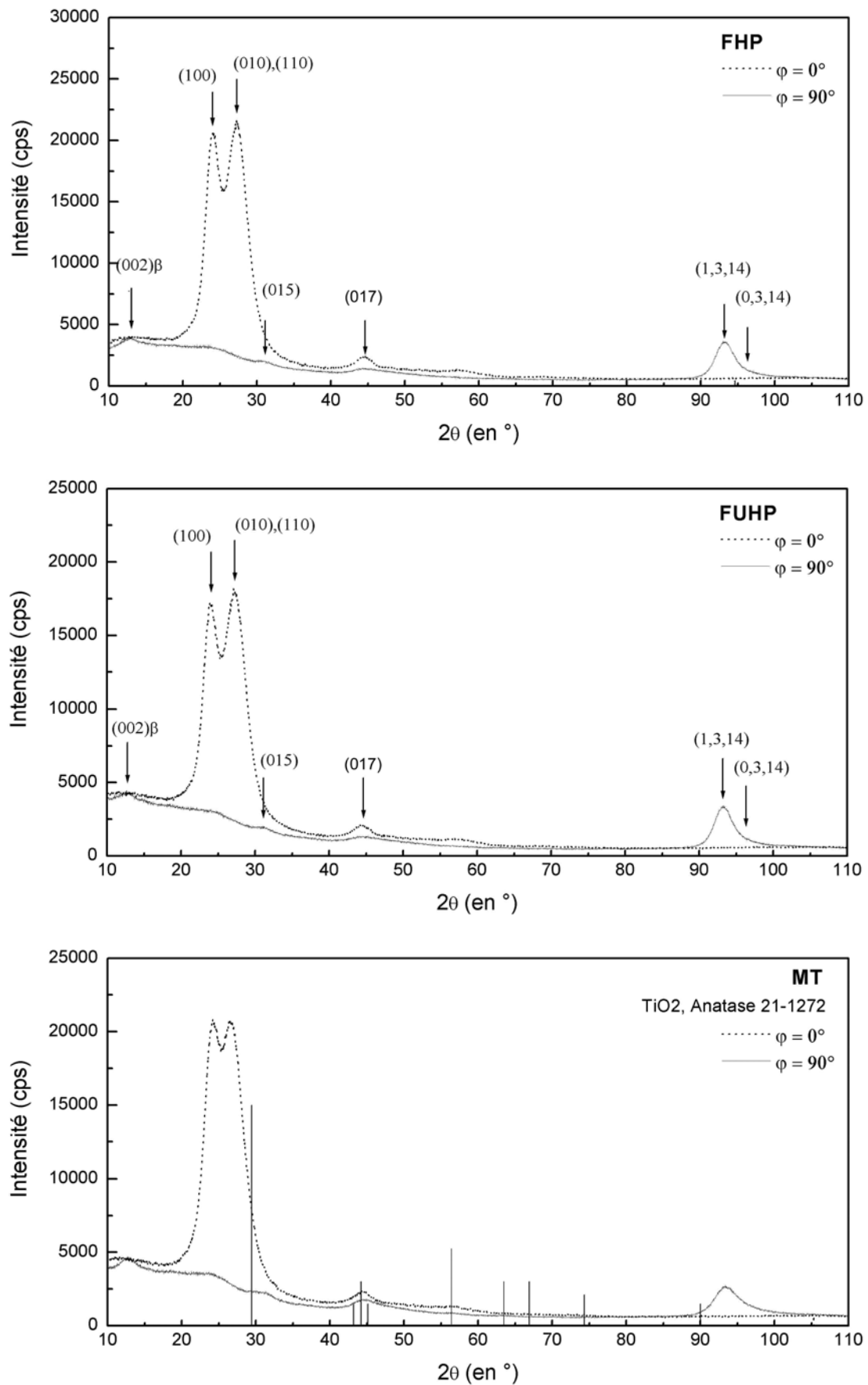


Figure 2.11. : Diffractogrammes méridiens et équatoriaux FUHP, FHP et MT.

Les valeurs obtenues de TAC, de l'ordre d'une cinquantaine d'angströms, sont cohérentes et constituent, dans une certaine mesure, une validation de la procédure de déconvolution ^[MAG93,DEV93,NAS00]. Les TAC des trois échantillons sont similaires. On note toutefois la légère tendance à révéler des cristallites de plus petite taille dans la fibre MT.

La valeur de TAC concernant le doublet est quasi-invariante. La stabilité du doublet s'explique par la procédure d'optimisation des paramètres qui s'avère plus stable pour le doublet : pic plus large et ne chevauchant que de très peu le halo amorphe.

Distribution de TAC

La largeur à mi-hauteur du pic cristallin (100), $\Delta 2\theta_{C1}$, évolue sensiblement en fonction de l'azimut. La valeur minimale est obtenue autour de l'équateur et croît lorsque φ augmente. Traduit en termes de taille de cristallites, ce résultat signifie que les cristaux les plus gros sont orientés préférentiellement suivant l'axe des fibres. L'évolution de la taille des cristallites a également été mise en évidence sur le PA6 par certains auteurs ^[PON98,MUR90].

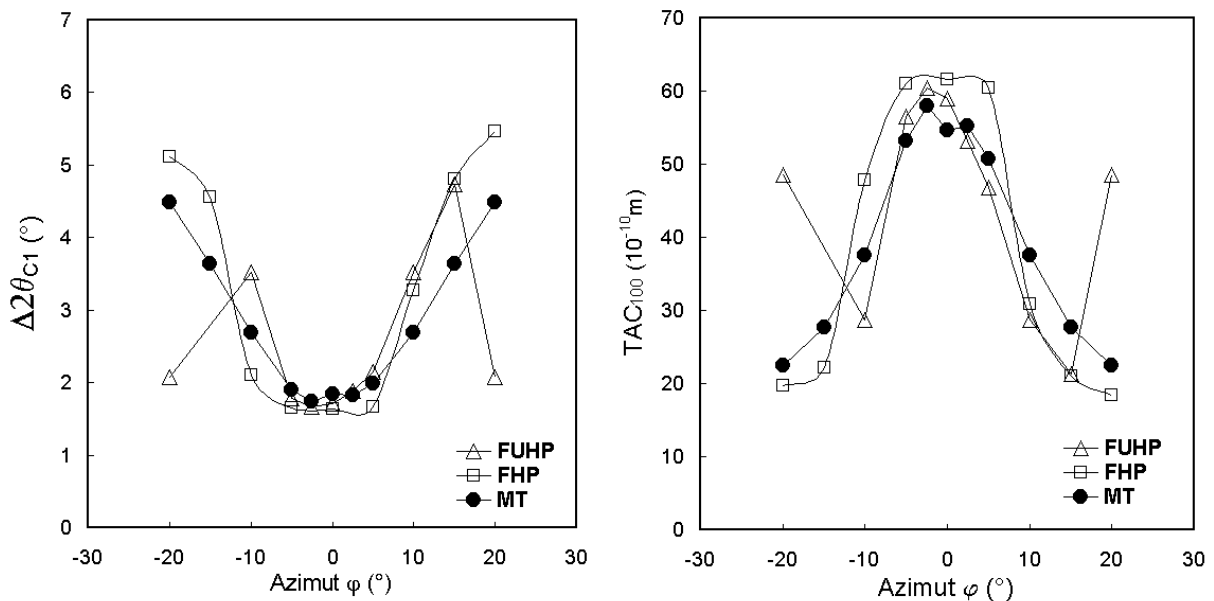


Figure 2.12. : Variations de la largeur à mi-hauteur et de la TAC des fibres FUHP, FHP et MT, en fonction de l'azimut.

A noter que plus on s'éloigne de la position équatoriale, $\varphi = 0^\circ$, le signal émanant des domaines cristallins étant moins important, l'erreur de détermination due à la désommation augmente. Les points correspondant à des azimuts $\pm 20^\circ$, pour l'échantillon FUHP notamment, sont à considérer avec plus de prudence.

De plus, on rappelle que les paramètres relatifs aux fibres FUHP et MT sont optimisés pour des azimuts de -5° à $+90^\circ$; les points correspondant aux azimuts compris entre -90° et -10° sont construits par symétrie.

L'allure des distributions des trois types de fibres est comparable. FUHP présente une distribution de TAC_{100} plus étroite. Les variations de $TAC_{010+110}$ sont semblables mais moins marquées.

2.3.1.3 - Orientation des phases cristallines

L'orientation des phases cristallines est évaluée, à l'aide des courbes de variation de l'intensité du pic cristallin (100), en fonction de l'azimut. Ces courbes sont données en figure 2.13.

Un ajustement par des fonctions de Gauss permet de décrire ces variations d'intensité de façon continue dans l'espace des φ , et aide à l'évaluation de la fonction d'orientation cristalline $f_{c,z}$.

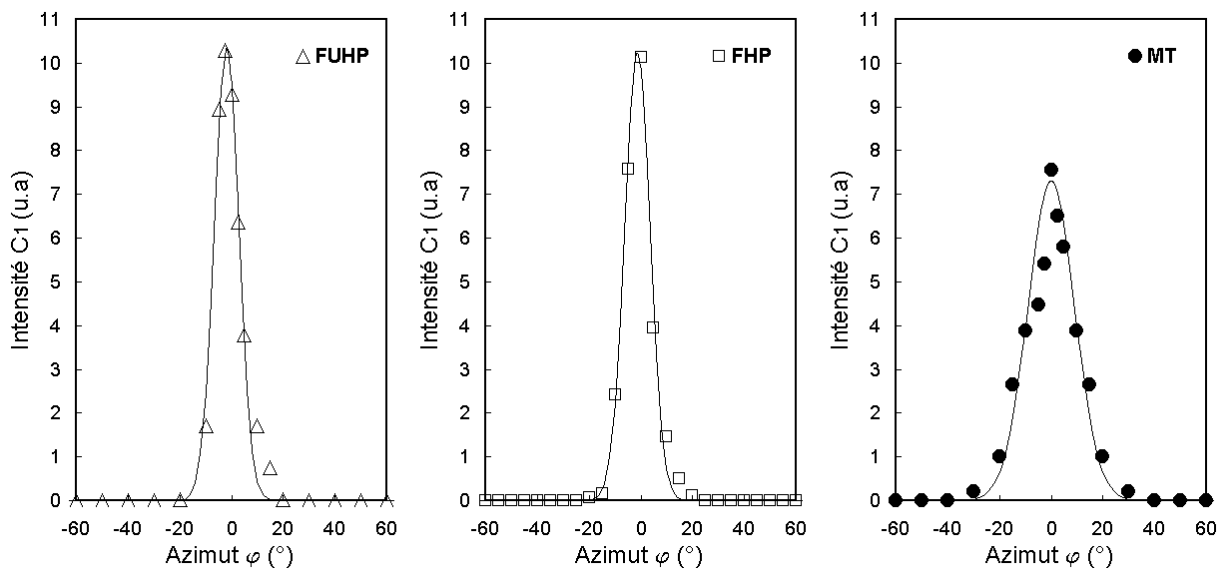


Figure 2.13. : Variations des intensités du pic (100) en fonction de l'azimut pour FUHP, FHP et MT.

L'identification des paramètres de la fonction I est de la forme : $I = I_0 \exp\left(-\frac{4 \ln(2)}{\Delta\phi^2} \phi^2\right) + I_p$

où I_0 est l'intensité maximale, $\Delta\phi$ la largeur à mi-hauteur et I_p une ligne de base. Les résultats du calcul de la fonction d'orientation de Hermans figurent au tableau 2.6.

| Echantillons | FUHP | FHP | MT |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $f_{c,z}$ | 0,980 ($\pm 0,005$) | 0,978 ($\pm 0,005$) | 0,929 ($\pm 0,005$) |
| $\phi_{c,z}$ | 4,7° | 4,9° | 8,9° |

Tableau 2.6. : Fonctions d'orientation cristalline et angles équivalents pour les fibres FUHP, FHP et MT.

La fonction d'orientation de Hermans peut être exprimée en termes de valeur moyenne de l'angle $\phi_{c,z}$, formé par les directions de l'axe cristallographique c et de l'axe de la fibre z .

Les valeurs trouvées sont cohérentes pour des fibres PA et montrent une très forte orientation des domaines cristallins selon la direction de filage.

Les filaments techniques FUHP et FHP se distinguent de la fibre textile, MT, par leurs degrés d'orientation cristalline.

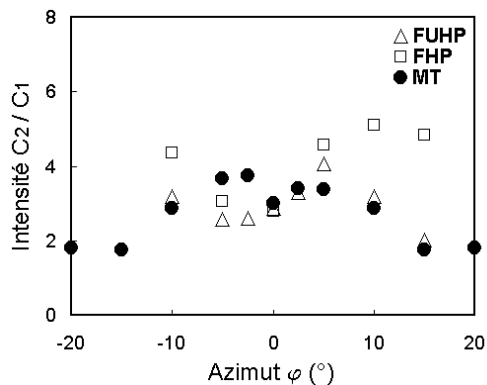


Figure 2.14. : Rapport des intensités des pics (010),(110) et (100) pour FUHP, FHP et MT.

A noter que les rapports des intensités relatives C_2 et C_1 , figurant en 2.14., ne sont pas imposés mais sont de l'ordre de 3 ou 4. Ce paramètre représente un indicateur de confiance de la désommission.

2.3.1.4 - Indices de cristallinité

L'étape de désomation, puis de mise en équation de la variation de l'intensité en fonction de l'angle azimutal par des fonctions gaussiennes, nous permet d'évaluer un indice de cristallinité, X_c . Il correspond au rapport de la somme des aires sous les courbes $I(hkl)$ en fonction de φ (relatives à des plans cristallins) sur la somme totale des intensités diffractées sur tout le volume.

Rentrent en compte dans le calcul les contributions cristallines des plans qui apparaissent pour certains azimuts : $(002)_\beta$ à $2\theta \approx 16^\circ$, (015) à $2\theta \approx 31^\circ$ et TiO_2 à $2\theta \approx 29^\circ$. Le tableau 2.7. compile les résultats.

| Echantillons | FUHP | FHP | MT |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| X_c (en %) | 46,2 ($\pm 2,0$) | 38,8 ($\pm 2,0$) | 44,4 ($\pm 2,0$) |

Tableau 2.7. : Indices de cristallinité des fibres FUHP, FHP et MT.

Les échantillons atteignent d'importants taux de cristallinité avec des valeurs proches du maximum envisageable (vers 55% pour le PA66 ^[MUR95a]).

2.3.2 - Régions amorphes : résultats

2.3.2.1 - Evolution des paramètres de pics : existence d'un domaine orienté

La méthodologie suivie s'inspire des travaux de Murthy et al. ^[MUR90-96], appliqués notamment aux fibres PA6. La base de ces méthodes est l'analyse des variations des paramètres définissant le halo amorphe, en fonction de l'angle azimutal φ . Ces paramètres sont la largeur à mi-hauteur ($\Delta\theta_{am}$), la position ($2\theta_{am}$) et l'intensité du halo (I_{am}). L'évolution de ces différents paramètres permet de fournir des renseignements sur la morphologie des domaines amorphes.

La largeur à mi-hauteur, la position ainsi que l'intensité du halo amorphe subissent des variations significatives en fonction de l'angle azimutal. Les courbes sont données pour les trois nuances de fibres par les figures 2.15. à 2.17. : les mêmes types de variations de $\Delta 2\theta_{am}$, $2\theta_{am}$ et I_{am} sont identifiés. Ces évolutions mettent en lumière l'hétérogénéité de la phase amorphe qui montre une densité supérieure en position équatoriale : $2\theta_{am}$ est maximal en position équatoriale, révélant des distances caractéristiques d'interaction minimales quand les macromolécules sont orientées parallèlement à l'axe de la fibre.

D'autre part, les variations de $\Delta 2\theta_{am}$ montrent que les domaines amorphes orientés – pour les macromolécules alignées selon l'axe de la fibre – sont plus étendus dans une direction perpendiculaire à l'axe de la fibre que les domaines amorphes isotropes. Il est possible d'interpréter les variations de $\Delta 2\theta_{am}$ en termes de dispersion de distances d'interaction, à savoir que les domaines amorphes orientés semblent montrer une meilleure régularité de densité.

Enfin, la variation de l'intensité du halo amorphe traduit aussi l'effet de texturation de la phase amorphe.

Le tableau 2.8. présente les valeurs des largeurs à mi-hauteur et des positions pour les configurations équatoriale et méridienne.

| Echantillon | | FUHP | FHP | MT |
|---|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| position équatoriale $\varphi = 0^\circ$ | $\Delta 2\theta_{am}$ ($^\circ$) | 2,480 | 2,852 | 2,634 |
| | $2\theta_{am}$ ($^\circ$) | 24,41 ($\pm 0,1$) | 24,48 ($\pm 0,1$) | 24,68 ($\pm 0,1$) |
| position méridienne $\varphi = 90^\circ$ | $\Delta 2\theta_{am}$ ($^\circ$) | 6,000 | 7,962 | 6,412 |
| | $2\theta_{am}$ ($^\circ$) | 23,17 ($\pm 0,3$) | 23,05 ($\pm 0,3$) | 23,35 ($\pm 0,3$) |

Tableau 2.8. : Largeurs à mi-hauteur et positions du halo amorphe pour les configurations équatoriale et méridienne.

Largeur à mi-hauteur du halo amorphe

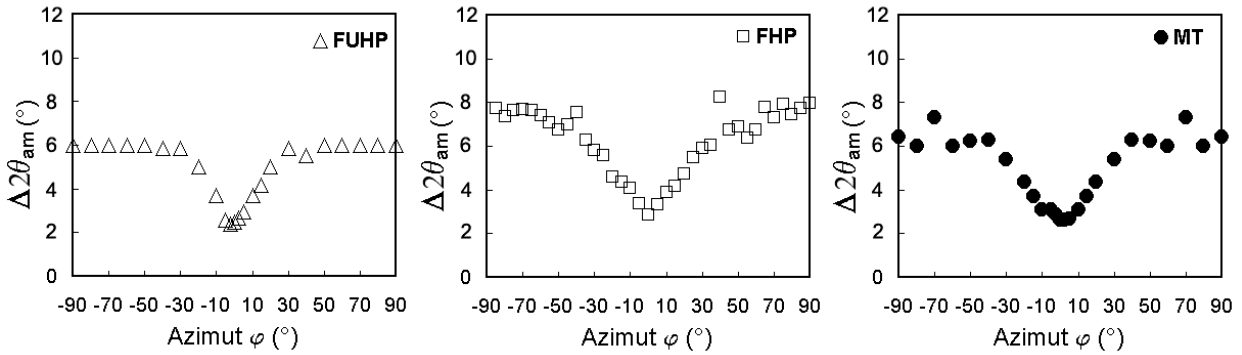


Figure 2.15. : Evolution des largeurs à mi-hauteur du halo amorphe en fonction de φ .

Position du halo amorphe

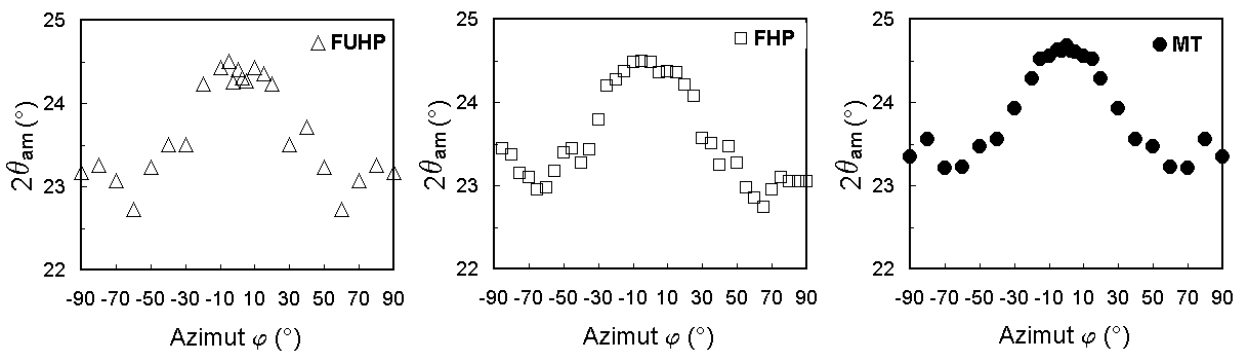


Figure 2.16. : Evolution des positions du halo amorphe en fonction de φ .

Intensité du halo amorphe

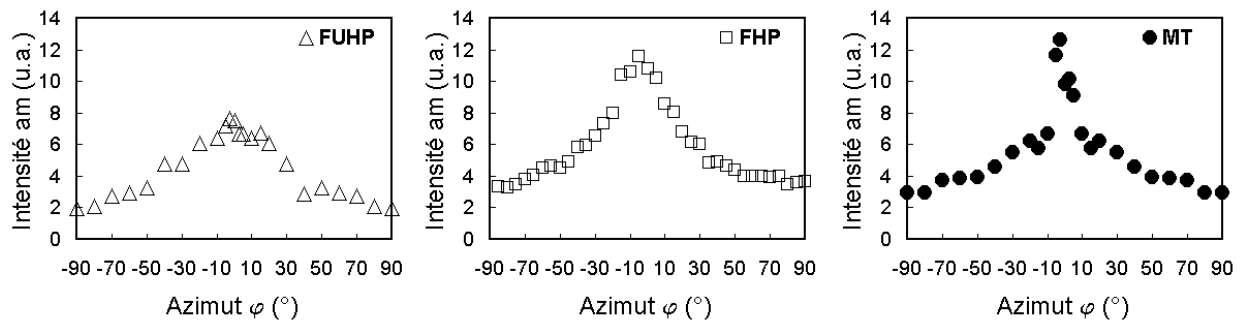


Figure 2.17. : Evolution de l'intensité amorphe en fonction de φ .

2.3.2.2 - Fraction en masse du domaine amorphe orienté

L'analyse de la courbe de variation de l'intensité diffractée par les phases amorphes, figure 2.17., met en évidence l'existence d'une phase amorphe orientée – traduite par un pic – et d'une phase amorphe isotrope – présence de la ligne de base. Les figures 2.18. présentent les variations de l'intensité du halo amorphe ainsi que l'allure des courbes ajustées via fonction de Gauss translatée de I_p (Cf. 2.3.1.3.). Murthy et al. ^[MUR95a] proposent de traiter le signal en considérant que la contribution sous la ligne de base est attribuée à des domaines amorphes indépendants de l'orientation, donc des domaines amorphes dits "isotropes". Au-dessus de la ligne de base, la contribution est supposée être le fait de la composante anisotrope de la phase amorphe, constituée de chaînes orientées préférentiellement suivant l'axe des fibres.

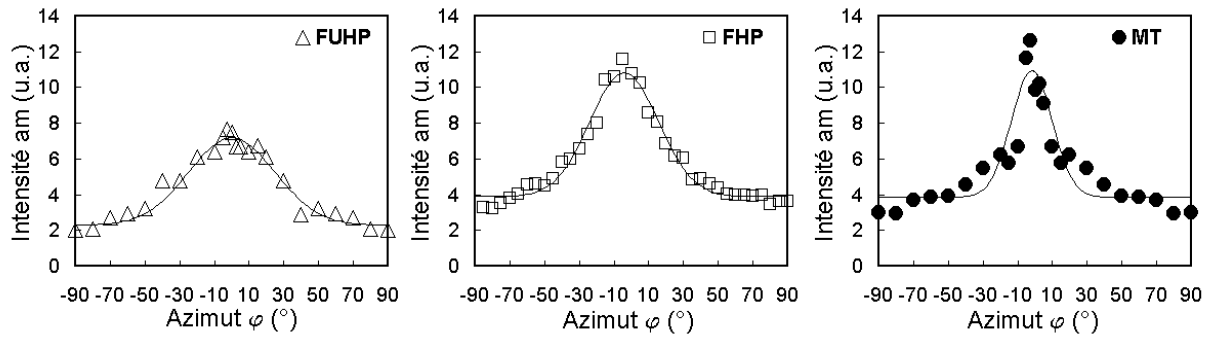


Figure 2.18. : Evolution de l'intensité amorphe en fonction de φ et superposition avec la Gaussienne associée.

Une méthode de quantification de la proportion de ces deux phases consiste à réaliser le rapport des contributions, en termes d'aire sous la courbe, de ce qui est au-dessus de la ligne de base sur l'aire totale sous la courbe : on définit la fraction de phase amorphe orientée, F_{ao} . Les indices de phase amorphe isotrope, X_{ai} , et phase amorphe orienté, X_{ao} , s'obtiennent d'après l'évaluation de l'indice de cristallinité (Cf. Tab. 2.9.).

| Echantillons | FUHP | FHP | MT |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| F_{ao} (en %) | 42,4 | 33,0 | 23,1 |
| X_{ao} (en %) | 22,8 ($\pm 1,0$) | 20,2 ($\pm 1,0$) | 12,8 ($\pm 1,0$) |
| X_{ai} (en %) | 31,0 ($\pm 1,0$) | 41,1 ($\pm 1,0$) | 42,8 ($\pm 1,0$) |

Tableau 2.9. : Fraction en masse des domaines amorphes orienté et isotrope pour FUHP, FHP et MT.

L'allure du profil de pic représentant l'intensité du halo amorphe MT en fonction de l'azimut (Cf. Fig. 2.18.) s'est révélé difficilement compatible avec une Gaussienne, et ce malgré les multiples itérations. Une assez forte discontinuité apparaît pour des azimuts de l'ordre de $\pm 10^\circ$, zone pour laquelle l'intensité des pics cristallins semble diminuer fortement. L'existence d'une troisième population de phase amorphe, très orientée, semble être mise en évidence dans la fibre textile, MT.

De manière à procéder à l'étude comparative des trois nuances de fibres, la fibre MT a néanmoins subi la même procédure d'exploitation. La fibre ultra-haute performance, FUHP, présente la fraction de phase amorphe orientée maximale suivie des fibres FHP et de la fibre textile MT. Les indices de phase amorphe orientée sont assez voisins pour les deux fibres hautes performances, en comparaison avec MT.

2.3.2.3 - Degré d'orientation des phases amorphes

La fonction d'orientation amorphe $f_{am,z}$ est calculée à partir de la variation de l'intensité du halo amorphe ; la fonction d'orientation amorphe orientée est évaluée $f_{ao,z}$ en considérant la courbe sans ligne de base. Les calculs sont menés de la même façon que pour la fonction d'orientation cristalline. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.10.

| Echantillons | FUHP | FHP | MT |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $f_{am,z}$ | 0,655 ($\pm 0,01$) | 0,651 ($\pm 0,01$) | 0,639 ($\pm 0,02$) |
| $f_{ao,z}$ | 0,783 ($\pm 0,01$) | 0,857 ($\pm 0,01$) | 0,942 ($\pm 0,02$) |
| $\phi_{am,z}$ | 28,6° | 28,9° | 29,4° |
| $\phi_{ao,z}$ | 22,4° | 18,0° | 11,5° |

Tableau 2.10. : Fonctions d'orientations amorphe et amorphe orientée, angles équivalents pour FUHP, FHP et MT.

La prise en compte de la ligne de base a une influence considérable sur l'évaluation de $f_{am,z}$. On note qu'alors que la fibre FUHP possède la fonction d'orientation amorphe la plus élevée (0,655), le degré d'orientation maximal des domaines amorphes orientés est obtenu pour la fibre FHP (0,857 contre 0,783). Les angles équivalents $\phi_{am,z}$ et $\phi_{ao,z}$ correspondent respectivement à la valeur moyenne, en valeur absolue, de l'angle formé par les chaînes macromoléculaires amorphes et amorphes orientées avec l'axe de la fibre. La valeur de $f_{ao,z}$ pour MT traduit la difficulté d'ajuster la fonction de Gauss au profil d'intensité en fonction de l'angle azimutal.

2.3.3 - Autres résultats DRX

2.3.3.1 - Influence de la procédure de désommmation : analyse DRX classique

Des mesures complémentaires ont été réalisées au CEMEF, avec un appareillage qui réalise les rotations azimutales de façon continue. Cette procédure permet d'avoir une description plus précise des contributions d'un pic donné, à un 2θ donné, dans l'espace des angles ϕ ; en revanche, les diffractogrammes ne sont pas déconvolués.

Description du dispositif et conditions

Diffractomètre Philips X-Pert Organiser ; fentes de divergence $0,5^\circ$; balayage 2θ entre 8° et 100° ; temps d'acquisition 1s ; pas d'acquisition $\Delta 2\theta$ de $0,02^\circ$; pas angulaire $\Delta\phi$ de $0,1^\circ$. L'anode utilisée est en cuivre, $\lambda_{Cu} = 1,54\text{\AA}$. Les plans (100) et (002) β sont investigués pour les positions respectives $2\theta_{100}^{Cu} = 20,7^\circ$ et $2\theta_{002}^{Cu} = 10,6^\circ$. Les angles 2θ restent fixes, et seul l'angle azimutal est balayé de -90° à $+90^\circ$.

Fonction d'orientation cristalline

Les figures 2.19. et 2.20. présentent les balayages azimutaux des raies (100) et (002) pour la fibre FHP. La raie (100) en fonction de l'azimut révèle la contribution des domaines amorphes, avec un pied de pic largement étalé. Afin de réaliser le calcul de $f_{c,z}$, nous retiendrons la méthode utilisée par Paris et Magnet ^[PAR92,MAG93].

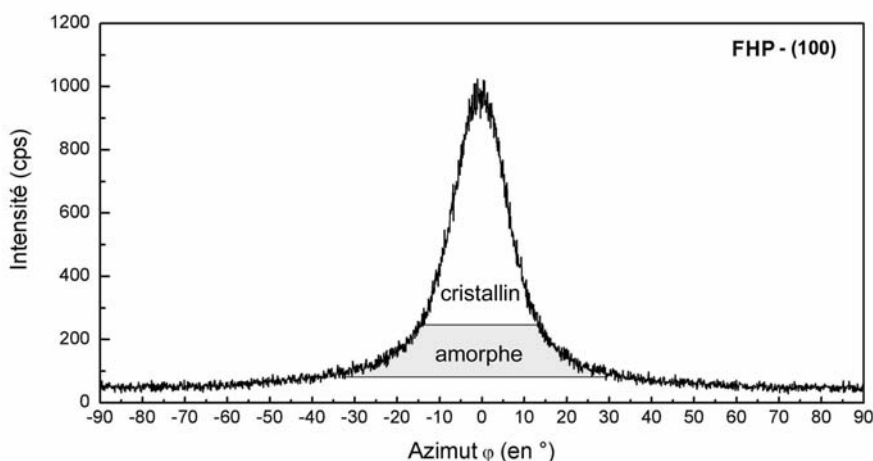


Figure 2.19. : Balayage azimutal de la raie (100), $2\theta^{Cu}$ fixe = $20,7^\circ$, FHP.

La contribution amorphe est soustraite du pic de manière assez simple, en tronquant le pied du pic. Les résultats obtenus sans désommmation sont comparés à la méthode avec désommmation (Cf. Tab. 2.11.).

| Echantillons | FHP avec désommation | FHP sans désommation |
|--------------|----------------------|----------------------|
| $f_{c,z}$ | 0,978 (\pm 0,005) | 0,964 |
| $\phi_{c,z}$ | 4,9° | 8,9° |

Tableau 2.11. : Fonctions d'orientation cristalline et angles équivalents pour deux protocoles (avec et sans désommation), FHP.

Les valeurs trouvées sont similaires ; l'effet d'orientation cristalline est moins marqué dans le cas présent, étant donné qu'une partie de signal amorphe doit encore se superposer aux contributions des plans (100).

Double texturation

En ce qui concerne la distribution des plans (002) β dans l'espace, l'intensité du pic est assez faible et le signal très bruité (Cf. Fig. 2.20.).

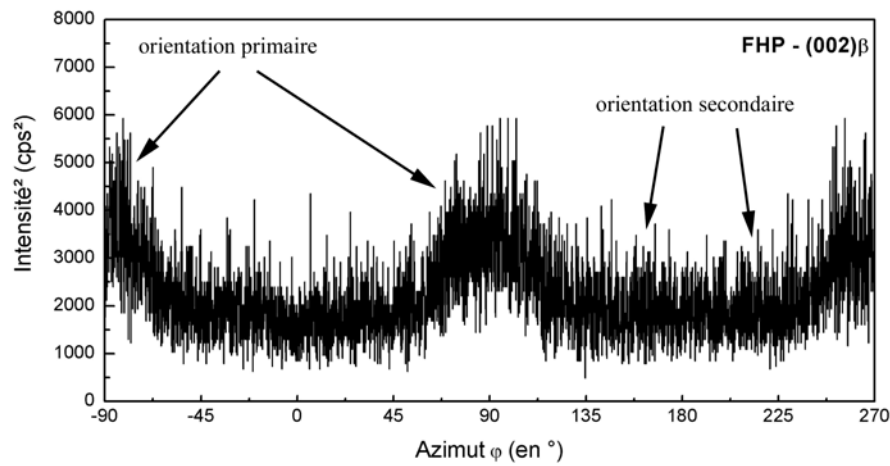


Figure 2.20. : Balayage azimutal de la raie (002) β , FHP.

Deux pics classiques sont centrés en $\varphi = 90^\circ$ et $\varphi = 270^\circ$, dont les maxima principaux sont attendus pour $\Delta\varphi \pm 15^\circ$. Par simple calcul, on trouve que la normale au plan (002) de la phase β , c'est-à-dire c^* , est orientée de $14,15^\circ$ par rapport à c , axe des macromolécules.

De l'allure générale du diffractogramme – fortement bruitée –, semble se dégager un effet de double texture : deux doubles pics sont centrés sur $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 180^\circ$. L'effet se traduirait par l'existence d'une seconde population de cristallites β , minoritaire, ayant leur axe c perpendiculaire à la direction d'étirage.

Ce phénomène a par ailleurs été observé, de manière plus significative, sur des fibres de Polypropylène. Paris ^[PAR92] constate que l'existence de cette double texture est directement liée à des paramètres du procédé. En diminuant le taux d'étirage, par un phénomène de cristallisation secondaire des molécules rejetées par la première population de cristallites, la double texture serait favorisée.

2.3.3.2 - Arrangement cristallin dans une section transversale

Elaboration des coupes transversales et conditions d'observation

La Microscopie Electronique en Transmission (MET), combinée à la diffraction des électrons, permet une étude fine de l'arrangement microstructural. L'étape de préparation des échantillons est incontournable et discriminante : l'échantillon est aminci, l'épaisseur de la lame doit impérativement être inférieure à quelques dizaines de nanomètres. Les coupes de l'étude ont été réalisées au CdM. La coupe, d'épaisseur moyenne 60 nm, est réalisée par ultramicrotomie sur couteau diamant. Des conditions de coupe à une température inférieure à la température de transition vitreuse du matériau sont préconisées.

Pour des échantillons polymères, la faible conductivité de l'échantillon et sa faible résistance à la dégradation thermique imposent des conditions restrictives d'observation pour lesquelles la dose projetée sur le matériau est réduite drastiquement ^[HAG80] : haute tension de 150 kV, spot size 5, diaphragme condenseur minimum (15 mm), pour réduire encore le diamètre du faisceau, et le rendre plus parallèle.

Arrangement cristallin

Le mode image n'a pas permis de mettre en évidence des contrastes entre les phases cristallines et les phases amorphes. Le contraste de densité ne s'observe pas aisément sur les fibres de PA66. La taille caractéristique des zones sondées en mode diffraction est de l'ordre de 2 à 3 μm de diamètre. Les clichés de diffraction électronique présentés figure 2.21. révèlent des distances interréticulaires correspondant aux plans (100), et au doublet (010),(110), respectivement l'anneau interne et le double anneau externe.

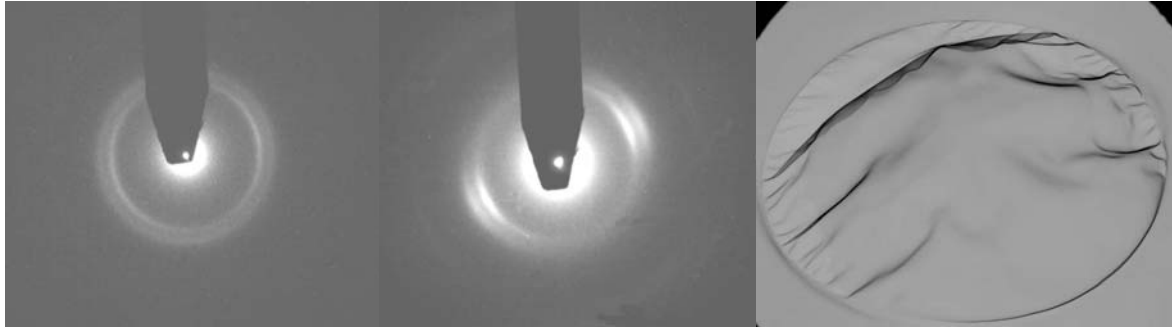


Figure 2.21. : Clichés de diffraction électronique et aspect de la coupe transversale, FHP.

L'aspect caractéristique des lames obtenues (Cf. Fig. 2.21. à droite) est largement froissé. Des effets de renforcement des anneaux de diffraction sont observés au niveau de ces plis. Une observation systématique de différentes zones – du centre à la périphérie de la fibre – n'a pas permis de révéler d'éventuels effets cœur/peau, notamment à cause des artéfacts dus aux plis.

Par ailleurs, l'allure des clichés – anneaux continus – nous indique que les cristallites, orientés selon l'axe de la fibre, sont arrangés aléatoirement selon l'axe c : il n'y a pas de symétrie radiale ou ortho-radiale des domaines cristallins.

2.4 - Caractérisation physico-chimique des fibres FHP – FUHP – MT : résultats complémentaires

2.4.1 - Analyse calorimétrique différentielle à balayage : résultats

2.4.1.1 - Fusion des cristallites : résultats de DSC

Evaluation de la perte d'eau

La perte d'eau est évaluée afin de réaliser une correction sur le taux de cristallinité. La mesure est réalisée par pesée, avant et après thermogramme, sur un ensemble de 30 essais. Le pourcentage de masse d'eau est commun aux trois nuances d'échantillons testés et est évalué à environ 4% (écart-type moyen de 1%), valeur légèrement élevée par rapport aux données fournies dans la littérature (3 à 5% d'humidité absorbée pour 50 à 80% HR ^[KHA⁹⁵]). La précision de la balance est estimée à 0,02 mg.

Fusion des cristallites : température et enthalpie de fusion

La superposition des trois thermogrammes, relatifs à FUHP, FHP et MT, fait apparaître clairement deux comportements de fusion distincts : un léger épaulement à gauche pour les fibres FUHP et FHP, et un double pic de fusion bien marqué pour la fibre MT (Cf. Fig. 2.22). Le tableau 2.12. présente les résultats moyens obtenus.

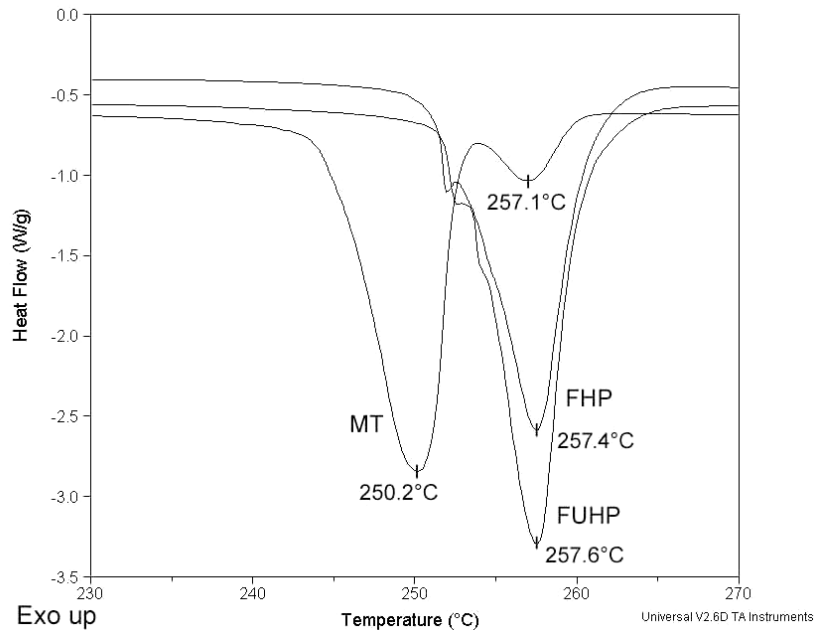


Figure 2.22. : Thermogrammes DSC des fibres FUHP, FHP et MT : domaine de fusion.

| Caractéristiques DSC | FUHP | FHP | MT |
|----------------------|---------------|---------------|-------------------------------|
| Tf (°C) | 257,6 (± 0,0) | 257,3 (± 1,1) | 250,6 (± 0,6) / 257,6 (± 0,8) |
| L _c (Å) | 107 | 104 | 68 / 107 |
| X en masse (%) | 44,7 (± 0,3) | 41,0 (± 2,8) | 44,4 (± 0,6) |

Tableau 2.12. : Températures de fusion et taux de cristallinité pour FUHP, FHP et MT.

Pour des fibres FUHP et FHP, les températures de fusion ne se distinguent pas d'un type d'échantillon à l'autre. L'asymétrie du pic – épaulement gauche – est souvent rencontrée ^[HAG78, OUD86, NAS00] et s'explique par différents "états" cristallins : des formes cristallines distinctes, des populations de tailles de cristallites différentes ou bien des distorsions du cristal et des imperfections cristallines. La première hypothèse semble peu probable pour le PA66 selon Khanna ^[KHA92], car le PA66 existe en majorité selon une seule forme, la forme α . La plupart des auteurs identifient ce double pic comme caractéristique de la vitesse de refroidissement du matériau, lors de sa mise en forme (degré de perfection cristalline et/ou tailles de cristallites) ^[VAN95-96, KHA92-97, SIM98]. Plus récemment, Vasanthan et al. ^[VAS00] mettent en doute ces interprétations en désignant un effet de recristallisation rapide en cours d'essai.

Les indices de cristallinité X (en masse) sont évalués à partir des valeurs de ΔH_c , enthalpie de fusion d'un cristal parfait, disponibles dans la littérature (191 J/g ^[HAB79] à 230 J/g ^[BRA99]). Le calcul effectué est de la forme : $X = \Delta H_{exp} / 196$ où ΔH_{exp} représente l'intégration du pic de fusion, et $\Delta H_c = 196$ J/g ^[INO63].

Les résultats révèlent les taux de cristallinité des fibres FUHP et FHP : respectivement 41% et 45%.

Les thermogrammes MT présentent un comportement singulier avec deux pics endothermiques bien résolus, reflétant deux populations de cristallites. Le premier pic, centré sur 250°C, est environ dix fois plus intense que le second, centré sur 257°C. La majorité de l'édifice cristallin s'effondre donc vers 250°C, valeur faible comparée aux autres nuances de PA66 étudiées. Le second pic, quant à lui, correspond à une gamme de températures de fusion plus classique. La somme de ces deux pics donne un taux de cristallinité très élevé, comparable aux fibres FUHP et FHP, avec une valeur d'environ 44%.

L'équation de Thomson-Gibbs permet de quantifier la taille des lamelles cristallines en reliant la température de fusion T_f , à l'épaisseur de la lamelle L_c :

$$T_f = T_c \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_c L_c} \right)$$

où σ_e est l'énergie de surface des lamelles cristallines, faces perpendiculaires à l'épaisseur ($J.m^{-2}$);

ρ_c , la masse volumique des lamelles cristallines ($kg.m^{-3}$);

ΔH_c , l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait ($J.kg^{-1}$);

T_c , la température de fusion d'un cristal de taille infinie (K).

Ce calcul nécessite l'obtention de valeurs théoriques d'énergie de surface, de température et d'enthalpie de fusion. La phase α étant considérée largement majoritaire, les constantes retenues de la littérature correspondent aux lamelles α du polyamide 66 ^[BRA99]. Les études récentes donnent ainsi une température de fusion théorique de 270°C, une densité de 1,24 ainsi qu'une énergie de surface de 0,0296 $J.m^{-2}$. Les calculs figurent tableau 2.12.

A noter que l'épaisseur de la lamelle, L_c , correspond à la dimension des cristallites dans la direction longitudinale (selon l'axe de la fibre).

Les grains sub-microniques de TiO_2 contenus dans le monofilament textile MT semblent jouer le rôle d'impuretés, de sites de nucléation de la germination hétérogène. La germination hétérogène, moins coûteuse énergétiquement, initie la cristallisation à une température moins élevée ; mais, en contrepartie, la cristallisation est moins parfaite : la taille des domaines cristallins plus réduite, les réseaux plus distordus... Ainsi, le premier pic peut être attribué à la fusion de cristallites issus de la germination hétérogène ; le second, à une population de cristallites comparables, en taille et distorsion, à ceux rencontrés dans les échantillons non chargés en TiO_2 .

2.4.1.2 - Mobilité des domaines amorphes : résultats de MDSC

La transition vitreuse est révélée via le signal réversible "REV" de MDSC (Cf. Fig. 2.23). La MDSC permet d'isoler le signal relatif à la perte d'eau dans le flux non réversible "NREV" et ainsi de marquer plus clairement la transition vitreuse sur le flux réversible. Cette perte d'eau s'observe au niveau du large pic endothermique centré sur 100°C. L'effet observé est décrit par Khanna et al. ^[KHA90,97]. Le tableau 2.13. présente les résultats moyens obtenus.

La faible répétabilité des mesures – variations de quelques degrés – ne nous permet pas de différencier le comportement des phases amorphes des 3 nuances de fibres. Une partie de cette incertitude peut être attribuée à la préparation des échantillons et, notamment, à l'influence de l'humidité sur la transition vitreuse. Khanna et al. ^[KHA95] proposent une procédure expérimentale statistique adaptée à la MDSC comprenant une trentaine d'essais.

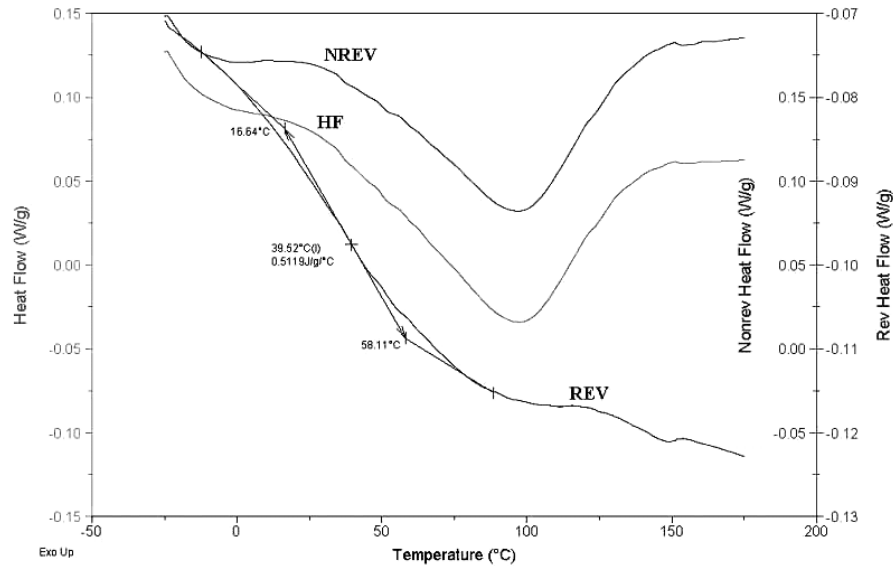


Figure 2.23. : Thermogrammes MDSC des fibres FHP : domaine de transition vitreuse.

| Caractéristiques MDSC | FUHP | FHP | MT |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Transition vitreuse, Tg (°C) | 40,2 (± 2,0) | 39,5 (± 0,7) | 40,1 (± 1,5) |

Tableau 2.13. : Températures de transition vitreuse pour FUHP, FHP et MT.

D'autre part, dans la gamme de températures du thermogramme – -50 à 200°C – aucun effet de recristallisation en cours de chauffage n'est observé. Ce phénomène se produit pour les nylons 66 à une température T d'environ 60°C, (Khanna et al. ^[KHA97] donnent Tf – T = 201°C ou T – Tg = 20°C). Cette recristallisation, souvent masquée, en DSC, par le large pic endothermique dû à la perte d'humidité absorbée, est normalement révélé via MDSC. Le pic endothermique centré sur 100°C, présent sur le signal non-réversible, 'NREV', révèle les mécanismes de désorption d'eau auxquels s'ajoutent probablement des mécanismes de relaxation enthalpique des domaines amorphe et amorphe orienté.

2.4.2 - Evaluation de la biréfringence : résultats

Au total, pour chaque type d'échantillon, une vingtaine de mesures est réalisée. Les biréfringences Δ des trois nuances de fibres, FUHP, FHP et MT, sont testées, ainsi que les biréfringences Δ_R de ces mêmes échantillons sollicités jusqu'à rupture (Cf. Tab. 2.14.).

| Echantillon | FUHP | FHP | MT |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Diamètre (μm) | 27,4 | 28,2 | 31,4 |
| Δ (10^{-3}) | 61,6 (± 0,7) | 60,0 (± 1,2) | 55,3 (± 1,1) |
| Δ_R (10^{-3}) | 61,7 (± 1,5) | 60,9 (± 1,4) | 56,7 (± 1,0) |
| $\Delta_R - \Delta$ (10^{-3}) | 0,15 | 0,79 | 1,43 |

Tableau 2.14. : Biréfringences moyennes intrinsèques et après rupture des fibres FUHP, FHP et MT

Les valeurs de biréfringence Δ trouvées pour des échantillons "non sollicités" permettent de hiérarchiser les fibres en fonction de leur orientation globale : FUHP présente le degré d'orientation maximal, suivi de FHP ; enfin, MT révèle une orientation nettement moins marquée.

En ce qui concerne les valeurs de biréfringence Δ_R , une augmentation de l'orientation de la fibre est mesurée : à l'orientation intrinsèque de la fibre non sollicitée, s'ajoute une orientation rémanente due à

l'étirage de la fibre jusqu'à la rupture. A noter que l'effet est d'autant plus marqué que la fibre est peu orientée.

La relation de Stein, donnée en 2.1.3., permet, après évaluation préalable du taux de cristallinité, de la fonction d'orientation cristalline et enfin des valeurs de biréfringences Δ_c° et Δ_a° tabulées pour les phases cristalline et amorphe, de déduire par calcul la fonction d'orientation amorphe.

Pour distinguer l'évaluation de la fonction d'orientation amorphe déduite par biréfringence de celle évaluée par DRX, on la notera $f_{ab,z}$. Les résultats sont comparés dans le tableau 2.15. pour deux couples de valeurs de Δ_c° et Δ_a° , les plus utilisés.

On donne * pour $\Delta_c^\circ = 0.096$ et $\Delta_a^\circ = 0.077$ [DAV65] et ** pour $\Delta_c^\circ = \Delta_a^\circ = 0.073$ [CUL57].

| Echantillon | FUHP | FHP | MT |
|-------------|------------------|------------------|------------------|
| $f_{ab,z}$ | 0,505* – 0,749** | 0,511* – 0,727** | 0,407* – 0,636** |

Tableau 2.15. : Evaluation des fonction d'orientation amorphe $f_{ab,z}$ d'après les valeurs de biréfringence.

* pour $\Delta_c^\circ = 0,096$ et $\Delta_a^\circ = 0,077$ et ** pour $\Delta_c^\circ = \Delta_a^\circ = 0,073$.

Les valeurs de $f_{ab,z}$ sont encadrées par les valeurs de Δ_c° et Δ_a° choisies. Les valeurs de taux de cristallinité introduites dans le calcul correspondent aux mesures de DSC – le taux massique étant converti en taux volumique.

La hiérarchisation des trois échantillons est claire : les fibres FUHP et FHP ont des valeurs voisines avec toutefois une meilleure orientation pour FUHP. Quant à la fibre MT, elle présente une orientation des domaines amorphes moins prononcée si on la compare aux fibres techniques.

2.5 - Validation de l'analyse microstructurale

L'intérêt de la désomation des diffractogrammes est multiple. Comme il est mentionné dans la littérature, ce type de procédure évite les erreurs d'interprétation des diffractogrammes. Sans désomation, en s'affranchissant de la contribution amorphe, un calcul de la fonction d'orientation cristalline révèle un degré d'orientation des domaines cristallins moins marqué qu'une évaluation "avec" désomation : 0,964 contre 0,978 (Cf. 2.3.3.1.). En outre, en décorrélat les contributions amorphe et cristalline, la composante anisotrope des domaines amorphes, qui semble être un élément clé des propriétés mécaniques, est accessible et peut être caractérisée par des paramètres tels que la fraction de phase amorphe orientée ou la fonction d'orientation amorphe.

La technique se base sur l'optimisation mathématique des profils de pics : la validité physique des solutions et des grandeurs obtenues n'est pas flagrante et doit être soumise à discussion.

Un certain nombre d'arguments viennent étayer la robustesse de la méthode :

- les positions des pics cristallins sont en accord avec les paramètres cristallographiques de la bibliographie.
- les résultats obtenus – largeur à mi-hauteur et position du halo amorphe – vont dans le même sens que les travaux antérieurs réalisés sur les fibres nylon 6 ^[MUR90-97,PON98] ou nylon 66 ^[MUR95a]. Ainsi, à défaut de pouvoir réaliser un échantillon témoin 100% amorphe – les cinétiques de cristallisation étant trop élevées – nous nous sommes référés aux travaux de Murthy. Les valeurs optimisées pour les fibres FUHP, FHP et MT – respectivement, 2θ : 24,41°, 24,48° et 24,68° – sont comprises dans la fourchette angulaire qu'il indique ($2\theta_{C_0}$ de 23,8 à 24,7°).
- l'analyse du rapport des intensités relatives des pics cristallins C_1 et C_2 (Cf. Fig. 2.14.) révèle des valeurs cohérentes avec un rapport de l'ordre de 3 ou 4 en configuration équatoriale.
- en croisant les analyses, à l'appui de la biréfringence et de la DSC, l'intérêt de la technique DRX et sa fiabilité sont mises en évidence. Les paramètres d'orientation (moyenne et amorphe), de taille de domaines cristallins ou encore d'indice de cristallinité sont vérifiés.

Orientation moyenne et amorphe (Cf. Tab. 2.16.)

L'évaluation de l'orientation globale de FUHP, FHP et MT par biréfringence permet de hiérarchiser les fibres en fonction de leurs performances mécaniques. La tendance est vérifiée par DRX : MT montre une orientation nettement moins marquée que pour les deux échantillons techniques.

De plus, la fonction d'orientation amorphe $f_{am,z}$ calculée par DRX est comprise dans la fourchette des résultats de $f_{ab,z}$ obtenue via biréfringence ; l'ordre de grandeur est acceptable aux incertitudes de biréfringences intrinsèques, Δ_c° et Δ_a° , près.

| Performance mécanique | FUHP ultra-haute performance | FHP haute performance | MT textile (+ TiO ₂) |
|------------------------|--|---------------------------------|---|
| <i>Orientation</i> | | | |
| $f_{c,z}$ | 0,980 ($\pm 0,005$) | 0,978 ($\pm 0,005$) | 0,929 ($\pm 0,005$) |
| $f_{am,z}$ | 0,655 ($\pm 0,01$) | 0,651 ($\pm 0,01$) | 0,639 ($\pm 0,02$) |
| Δ (10^{-3}) | 61,6 ($\pm 0,7$) | 60,0 ($\pm 1,2$) | 55,3 ($\pm 1,1$) |
| $f_{ab,z}^{* - **}$ | 0,505-0,749 | 0,511-0,727 | 0,407-0,636 |

Tableau 2.16. : Synthèse – paramètres d'orientation des fibres FUHP, FHP et MT.

* pour $\Delta_c^\circ = 0,096$ et $\Delta_a^\circ = 0,077$ et ** pour $\Delta_c^\circ = \Delta_a^\circ = 0,073$.

Taille des cristallites (Cf. Tab. 2.17.)

La tendance, mise en lumière par DRX, est vérifiée par DSC via les températures de fusion.

| Performance mécanique Taille des cristallites | FUHP ultra-haute performance | FHP haute performance | MT textile (+ TiO ₂) |
|--|---------------------------------|--------------------------|--|
| TAC ₁₀₀ (Å) | 55 (±1) | 58 (±1) | 51 (±1) |
| Tf (°C) | 257,6 (±0,0) | 257,3 (±1,1) | 250,6 (±0,6) / 257,6 (±0,8) |
| L _c (Å) | 107 | 104 | 68 / 107 |

Tableau 2.17. : Synthèse – taille des domaines cristallins des fibres FUHP, FHP et MT.

La fibre textile MT révèle une taille de domaines cristallins sensiblement différente des deux autres échantillons. La valeur moyenne identifiée par DRX est interprétée de manière plus sensible avec la DSC. Les thermogrammes font apparaître clairement deux populations de cristallites. Les premiers, sensiblement plus petits, sont largement majoritaires dans un rapport 9/10 ; les seconds sont de dimensions assimilable à ceux rencontrés pour FUHP et FHP.

A noter, que la valeur obtenue de L_c, correspondant à la dimension longitudinale du cristallite, est nettement supérieure à la valeur de TAC₁₀₀ – dimension transverse – calculée via DRX.

Or, les conditions strictes d'application de l'équation de Thomson-Gibbs supposent que l'épaisseur L_c de la lamelle cristalline est nettement inférieure à la lamelle en elle-même – cadre des polymères massifs ou sphérolitiques – ; le calcul ne prend alors en compte que l'énergie de surface des lamelles cristallines perpendiculaires à l'épaisseur.

Les valeurs de L_c sont données à titre indicatif, afin de donner une interprétation chiffrée de l'écart de température mesuré entre les fibres FUHP, FHP et MT (environ 7°C).

Indice de cristallinité (Cf. Tab. 2.18.)

Un excellent accord des données DRX et DSC est observé. La mise en œuvre de l'optimisation sur une totalité d'une soixantaine de diffractogrammes, comprenant chacun jusqu'à trois pics, pour des azimuts variables, ne permet pas d'avoir une lisibilité du taux de cristallinité : il s'agit d'intégrer les intensités relatives à tous les pics cristallins et de les comparer à l'intensité totale diffractée par l'échantillon sur tout le volume. Les indices calculés sont cohérents et biens corrélés avec des mesures fiables effectuées via DSC.

| Performance mécanique Indice de cristallinité | FUHP ultra-haute performance | FHP haute performance | MT textile (+ TiO ₂) |
|--|---------------------------------|--------------------------|--|
| X _c DRX % | 46 (± 2) | 39 (± 2) | 44 (± 2) |
| X _c DSC % | 45 (± 0,3) | 41 (± 2,8) | 44 (± 0,6) |

Tableau 2.18. : Synthèse – indice de cristallinité des fibres FUHP, FHP et MT.

A noter que la similitude des valeurs identifiées par DRX et DSC est remarquable. Ces deux techniques d'évaluation du taux de cristallinité conduisent, pourtant, le plus souvent, à des résultats très distincts.

Khanna et al. ^[KHA97] proposent une étude comparative de l'évaluation de l'indice de cristallinité X_c, via DSC classique d'une part, et DRX d'autre part, en s'appuyant des travaux de Murthy et al. ^[MUR90-95a]. Les auteurs mettent en lumière les importantes disparités de X_c obtenues via les deux techniques, notamment pour des échantillons peu cristallisés (procédés à refroidissement rapide) : les cristallites, de plus petite taille, élargissent les pics cristallins diffractés DRX, souvent au profit de la phase amorphe ; l'évaluation DRX sous-estime alors le taux de cristallinité. D'autre part, des phénomènes de cristallisation pendant la rampe de température pourraient conduire aussi à une surestimation du taux de cristallinité en DSC. A noter que l'effet n'a pas été observé pour nos échantillons.

Ces différentes concordances tendent à légitimer physiquement les opérations de désomation.

Certains résultats obtenus sur l'analyse des phases cristallines et des régions amorphes apportent, de surcroît, des éléments supplémentaires à la compréhension de l'édifice microstructural. Après avoir testé la robustesse de la méthodologie mise en œuvre, la discussion et l'analyse comparative des résultats peut être envisagée. Le tableau 2.19. récapitule la synthèse des résultats obtenus par les différentes techniques.

2.6 - Synthèse : un comparatif des fibres FUHP, FHP et MT

A l'échelle de la fibre unitaire, des dispersions sont mises en évidence : des dispersions de titre – équivalent au diamètre – ou des défauts de surface plus ou moins nocifs. Le mode d'élaboration "multi", d'où sont issues FUHP et FHP, révèle d'importantes dispersions du diamètre au sein d'un même fil (jusqu'à 5 μm). La fibre MT, bien que présentant une bonne régularité de titre, montre des défauts sévères en surface. Les inclusions sub-microniques de TiO_2 – de l'ordre de 0,2 μm – blessent la fibre au cours du procédé d'élaboration. La répartition et la taille de ces irrégularités pilotent pour une large part les performances mécaniques, puisqu'elles conditionnent l'initiation puis la propagation d'une fissure.

A une échelle plus fine – la nanostructure –, la compréhension de l'édifice microstructural est fondamentale : le polymorphisme cristallin, la dichotomie entre domaines amorphes et domaines amorphes orientés déterminent le comportement mécanique. Il s'agit de synthétiser les concepts introduits – en termes de contributions cristalline et amorphe – dans l'exploitation de l'analyse DRX.

Domaines cristallins

Phases en présence – indexation des pics

- l'indexation des pics et le calcul de perfection cristalline désignent la phase α_1 comme largement majoritaire.
- la phase β , monoclinique, présente sous forme de traces pour les pics (002).
- aucune présence de phase γ n'est mise en évidence.

Arrangement des zones cristallines

▫ les cristallites orientés selon z – axe de la fibre – ne présentent pas de texture dans la section de la fibre : les cristallites sont répartis aléatoirement autour de z .

▫ les zones cristallines apparaissent bien plus ordonnées pour les fibres techniques FUHP et FHP que pour l'échantillon textile, MT.

La proportion en phase α_1 est, en quelque sorte, un paramètre d'ordre puisque α_1 est plus dense, plus ordonnée que α_{II} . Les trois fibres présentent un taux de phase α_1 majoritaire, notamment pour FUHP et FHP avec 83% ; MT en contient un taux légèrement inférieur, 76%.

▫ Les fibres FUHP et FHP présentent les degrés d'orientation cristalline proches et maximums (0,980 et 0,978), suivies du monofilament textile MT avec une valeur plus faible (0,929).

▫ la taille apparente des cristallites (TAC_{100}) définie par DRX, permet une évaluation moyenne de la dimension des domaines cristallins dans une direction transverse. Les résultats révèlent une tendance vérifiée et affinée par l'interprétation des thermogrammes de DSC. Les fibres FHP présentent les zones cristallines les plus étendues suivies immédiatement par FUHP. Le monofilament textile montre une TAC en moyenne plus faible ; le comportement de fusion met en évidence deux populations de lamelles cristallines : une première, de dimension réduite et largement majoritaire (90%), et une seconde, de taille identique aux cristallites rencontrés pour les échantillons techniques.

▫ les cristallites les plus gros sont orientés selon l'axe de la fibre.

FUHP présente une distribution de TAC100 plus étroite. Heuvel et al. [HEU81] et Salem et al. [SAL87] montrent que la forme de la distribution varie avec l'étirage de la fibre : à étirage croissant, ils assistent à un resserrement de la distribution.

Indice de cristallinité

□ les indices de cristallinité montrent un degré de cristallisation élevé avec des valeurs de l'ordre de 40%. On note des taux de cristallinité voisins pour FUHP et MT (environ 45%), et la fibre FHP présente un taux légèrement inférieur (40%) : l'indice de cristallinité, à lui seul, ne détermine pas les propriétés mécaniques. L'effet d'orientation, c'est-à-dire la densité et la distribution dans l'espace des chaînes covalentes en position de supporter la charge, est, lui aussi, un paramètre décisif.

Outre les effets dus à l'élaboration, qui semblent difficilement identifiables tant le procédé est complexe, la présence du matifiant dans le monofilament textile – l'ajout de TiO_2 – semble considérablement modifier la microstructure de la fibre.

Les inclusions d'anatase, de taille sub-micronique ($< 0,2 \mu\text{m}$) sont le siège d'une cristallisation hétérogène. L'ajout de TiO_2 pousse la cristallisation dans le matériau, au détriment de la taille et/ou de la perfection des domaines cristallins. En conséquence, la fibre MT présente un taux de cristallinité considérable avec des domaines cristallins réduits ; les interconnexions cristallites/matrice amorphe sont plus nombreuses.

Domaines amorphes

Le modèle de Prevorsek [PRE71] illustre les concepts de phase amorphe isotrope et amorphe orientée. La localisation de ces entités n'est rendue possible qu'à partir d'interprétations de clichés de diffraction des rayons-X aux petits angles. L'analyse menée ne permet pas de localiser ces différents paramètres dans l'architecture de la fibre ; néanmoins, il s'avère que le concept de phase amorphe orientée est utile pour la compréhension des interactions micro/macro, i.e. impact de la morphologie microstructurale sur les performances mécaniques.

La synthèse des tendances observées au sujet des domaines amorphes est réalisée ci-dessous.

Orientation des domaines amorphes

□ l'existence d'une phase amorphe orientée se caractérise pour les réflexions équatoriales : les variations de l'intensité du halo en fonction de l'azimut révèlent une orientation préférentielle des domaines amorphes selon la direction de la fibre.

□ le degré d'orientation des domaines amorphes est quantifié par le paramètre $f_{\text{am},z}$, au même titre que la fonction d'orientation d'Hermans $f_{c,z}$ pour les phases cristallines.

On note une hiérarchisation de l'orientation amorphe des trois fibres : FUHP : 0,655, FHP : 0,651 et suivi de MT avec 0,639.

L'orientation est marquée pour l'ensemble des fibres, sensiblement moins pour MT.

□ le paramètre $f_{\text{ao},z}$ traduit l'orientation amorphe orientée en s'affranchissant de la composante isotrope. Contrairement à la hiérarchisation classique notée pour $f_{\text{am},z}$, à savoir une orientation graduelle qui va de pair avec le degré d'étirage des fibres, $f_{\text{ao},z}$ montre la tendance inverse. La fibre MT présente la fonction d'orientation amorphe orientée maximale (0,942), suivie de FHP (0,857) et FUHP (0,783).

La valeur très élevée obtenue pour MT est sans doute spécifique au procédé.

Densité et dimension des domaines amorphes orientés

□ les variations de position du halo amorphe révèlent des degrés de compaction des chaînes macromoléculaires : une phase amorphe orientée plus dense (position de diffraction maximale à l'équateur et minimale en configuration méridienne).

□ un comparatif des positions du halo amorphe, $2\theta_{\text{am}}$, révèle une tendance inattendue : la phase amorphe orientée de la fibre ultra-haute performance, FUHP, s'avère être la moins dense.

Le phénomène est mis en évidence pour les positions de diffraction du halo, $2\theta_{am}$; on a respectivement: $24,41^\circ$ pour FUHP, $24,48^\circ$ pour FHP et $24,68^\circ$ pour MT. La tendance s'observe aussi pour la phase amorphe isotrope, mais le signal est trop ténu en position méridienne pour conclure.

□ la largeur à mi-hauteur du halo amorphe, $\Delta 2\theta_{am}$, nous renseigne, à titre indicatif, sur les dimensions des régions amorphes, par analogie avec la TAC obtenue pour les domaines cristallins via l'équation de Scherrer.

Avec $\Delta 2\theta_{am}$ minimum en position équatoriale et maximum au méridien, on montre que les dimensions, dans une direction perpendiculaire à la fibre, des domaines diffractants sont supérieures pour les chaînes amorphes orientées. Les domaines amorphes isotropes sont donc plus réduits.

□ aux dispersions près, les domaines amorphes orientés dont la dimension transverse est la plus réduite – ceux présentant une moins bonne régularité dans la compaction des chaînes amorphes – sont présents pour FHP, suivi par MT et FUHP.

Les largeurs à mi-hauteur en position équatoriale, $\Delta 2\theta_{am}$, permettent qualitativement d'interpréter la dimension des domaines amorphes orientés ; on trouve : FHP : $2,852^\circ$, suivi de MT : $2,634^\circ$ et FUHP : $2,480^\circ$.

Indices de phases amorphes isotrope et orientée ; fraction de phase amorphe orientée

□ les indices de phase isotrope sont équivalents pour FHP et MT : respectivement 41% et 43%. En revanche la fraction de phase amorphe orientée, F_{ao} , est très différente pour ces deux fibres : FHP (0,33) et MT (0,23).

La présence de phase amorphe orientée est maximale pour la fibre FUHP, suivie de FHP et de MT.

| Performance mécanique Récapitulatif des techniques | | FUHP ultra-haute performance | FHP haute performance | MT textile (+ TiO ₂) |
|---|---|---------------------------------|--------------------------|---|
| DRX + Désommat | α_l % | 83 ($\pm 1,5$) | 83 ($\pm 1,5$) | 76 ($\pm 1,5$) |
| | X_c % | 46 (± 2) | 39 (± 2) | 44 (± 2) |
| | X_{ao} % | 23 (± 1) | 20 (± 1) | 13 (± 1) |
| | X_{ai} % | 31 (± 1) | 41 (± 1) | 43 (± 1) |
| | F_{ao} | 0,42 | 0,33 | 0,23 |
| | $f_{c,z}$ | 0,980 ($\pm 0,005$) | 0,978 ($\pm 0,005$) | 0,929 ($\pm 0,005$) |
| | $f_{am,z}$ | 0,655 ($\pm 0,01$) | 0,651 ($\pm 0,01$) | 0,639 ($\pm 0,02$) |
| | $f_{ao,z}$ | 0,783 ($\pm 0,01$) | 0,857 ($\pm 0,01$) | 0,942 ($\pm 0,02$) |
| | TAC ₁₀₀ (Å) | 55 (± 1) | 58 (± 1) | 51 (± 1) |
| | $\Delta 2\theta_{am} (\varphi = 0^\circ)$ | $2,480^\circ$ | $2,852^\circ$ | $2,634^\circ$ |
| $2\theta_{am} (\varphi = 0^\circ)$ | $24,41^\circ (\pm 0,1)$ | $24,48^\circ (\pm 0,1)$ | $24,68^\circ (\pm 0,1)$ | |
| DSC | $X_{c \text{ DSC}}$ % | 45 ($\pm 0,3$) | 41 ($\pm 2,8$) | 44 ($\pm 0,6$) |
| | Tf (°C) | 257,6 ($\pm 0,0$) | 257,3 ($\pm 1,1$) | 250,6 ($\pm 0,6$)/257,6 ($\pm 0,8$) |
| | L_c (Å) | 107 | 104 | 68 / 107 |
| Biréfringence | Δ (10^{-3}) | 61,6 ($\pm 0,7$) | 60,0 ($\pm 1,2$) | 55,3 ($\pm 1,1$) |
| | $f_{ab}^{* - **}$ | 0,505-0,749 | 0,511-0,727 | 0,407-0,636 |
| | $\Delta_R - \Delta$ (10^{-3}) | 0,1 | 0,8 | 1,4 |

Tableau 2.19. : Synthèse – récapitulatif des paramètres évalués via DRX, DSC et biréfringence.

* pour $\Delta_c^\circ = 0,096$ et $\Delta_a^\circ = 0,077$ et ** pour $\Delta_c^\circ = \Delta_a^\circ = 0,073$.

L'ensemble des résultats permet de dégager des particularités :

1/ Le degré d'orientation des domaines amorphes orientés, $f_{ao,z}$ – paramètre intensif –, ne permet pas à lui seul de caractériser les performances mécaniques. Néanmoins, les paramètres X_{ao} , indice de phase amorphe orientée et F_{ao} , fraction de phase amorphe orientée, s'avèrent être de bons critères pour décrire les propriétés mécaniques des filaments – i.e. rigidité et ténacité –.

A indices de cristallinité équivalents, FHP et MT (respectivement 41% et 43%), la fraction de phase amorphe orientée F_{ao} est très supérieure pour la fibre haute performance, FHP (FHP : 0,33 et MT : 0,23).

La présence de phase amorphe orientée est maximale pour la fibre FUHP : 0,42.

2/ Concernant la phase amorphe orientée, on note que le comparatif des trois fibres révèle une tendance remarquable. La fibre FUHP, qui présente mécaniquement le plus d'intérêt – i.e. rigidité, ténacité –, possède les domaines amorphes orientés les moins denses ($2\theta_{am,\varphi=0^\circ} = 24,41^\circ$) et les moins orientés ($f_{ao,z} = 0,783$). La fibre pourrait ainsi se réserver un potentiel d'élongation qui "retarde" les mécanismes d'endommagement en accommodant la déformation.

A contrario, les domaines amorphes orientés les plus denses sont observés pour MT et présentent le degré d'orientation maximal ($2\theta_{am,\varphi=0^\circ} = 24,68^\circ$ et $f_{ao,z} = 0,942$).

La bonne corrélation densité/degré d'orientation constitue sans doute un élément de validation supplémentaire.

3/ Enfin, brièvement et pour ne pas anticiper sur les mécanismes de rupture et de déformation, le paramètre ($\Delta_R - \Delta$), caractérisant la biréfringence résiduelle après une sollicitation mécanique jusqu'à rupture, révèle une modification irréversible de la structure après rupture : un alignement supplétif est induit. Cet alignement moyen complémentaire est d'autant plus important que le degré d'orientation initial de la fibre est moindre : ce potentiel d'alignement caractérise le degré d'orientation maximal de la fibre.

| | FUHP | FHP | MT |
|------------|--|--|--|
| Xai | 31% | 41% | 43% |
| Xam | orientation moy 0,655 (28,6°) | orientation moy 0,651 (28,9°) | orientation moy 0,639 (29,4°) |
| | petits domaines peu denses | petits domaines peu denses | petits domaines peu denses |
| | Xao : 23% | Xao : 20% | Xao : 13% |
| | grands domaines (+) denses (-) : $2\theta=24,4^\circ$ orientés (-) : 0,78 (67°) | grands domaines (-) denses : $2\theta=24,5^\circ$ orientés : 0,86 (72°) | grands domaines denses (+) : $2\theta=24,7^\circ$ orientés (+) : 0,94 (78°) |
| | Xc : 46% | Xc : 39% | Xc : 44% |
| | taille des cristallites TAC : 55 A | taille des cristallites TAC : 58 A | taille des cristallites - TAC : 50 A |
| | orientation (++) 0,98 (5°) | orientation (+) 0,98 (5°) | + interconnexions entre cristallites |
| | | | orientation (-) 0,93 (9°) |

Figure 2.24. : Synthèse – schématisation comparative des fibres FUHP, FHP et MT.

Chapitre 3.

MICRO-MECANISMES DE DEFORMATION ET LOCALISATION DES PROPRIETES MICROSTRUCTURALES

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes de déformation, deux techniques permettant de réaliser un suivi de l'évolution des paramètres microstructuraux sous sollicitation mécanique seront mis en œuvre. L'étude se focalise sur la fibre ultra-haute performance, FUHP, qui présente les propriétés mécaniques les plus intéressantes.

L'analyse DRX, couplée à la procédure de désommation des diffractogrammes, établie et éprouvée dans le chapitre 2, sera appliquée dans ce chapitre à FUHP pour trois niveaux de déformation (FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%). La micro-spectroscopie Raman viendra à l'appui de cette analyse, en effectuant un suivi, à l'échelle de la chaîne carbonée, de la déformation des domaines cristallin et amorphe orienté.

En outre, sachant que l'initiation de la rupture a lieu de manière quasi-systématique en surface, on s'intéressera plus particulièrement à l'analyse locale des propriétés de surface.

La fibre subissant, du fait notamment des cinétiques de refroidissement, des contraintes thermo-mécaniques différentielles à cœur et en périphérie, l'étude analysera et révélera un gradient de propriétés dans la section transversale de la fibre.

Enfin, l'analyse sous tension au voisinage d'un défaut permettra de révéler la localisation de la déformation en évaluant les niveaux de contrainte atteints localement.

3.1 - Procédure expérimentale : investigation de la micro-spectroscopie Raman et analyse DRX *in situ*

3.1.1 - La micro-spectroscopie Raman

3.1.1.1 - L'effet Raman : quelques généralités

D'une manière générale, les spectroscopies optiques étudient les interactions de la lumière avec les niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels ou rotationnels de la matière. Cette interaction crée ou modifie les dipôles électrostatiques associés aux atomes ; la fréquence du rayonnement est la signature des transitions énergétiques provoquées.

Dans le cas de la spectroscopie Raman, la source lumineuse excitatrice employée est un laser émettant dans le visible – source monochromatique et cohérente –. Outre les phénomènes de réflexion ou d'absorption, une fraction des photons issus de la radiation excitatrice est diffusée dans toutes les directions de l'espace. La majeure partie du signal est diffusée avec la même fréquence ν_0 que le rayonnement d'excitation : cette diffusion élastique est appelée diffusion Rayleigh. Une diffusion inélastique – i.e. avec changement de fréquence – est observée, bien que mille à cent fois moins importante que la diffusion Rayleigh : il s'agit de l'effet Raman.

Les modes de vibration actifs en Raman correspondent à des modes de vibration optiques (dynamique collective des atomes). Le couplage lumière/matière se produit via la polarisabilité – c'est-à-dire la capacité qu'a le nuage électronique de la molécule de se déformer sous l'effet d'un champ électrique. La matière peut, soit recevoir, soit céder de l'énergie aux photons : le spectre Raman comporte deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation du laser (ν_0), l'une appelée Stokes Raman ($\nu_0 - \nu_v$) et l'autre anti-Stokes Raman ($\nu_0 + \nu_v$). Dans les deux cas (Stokes et anti-Stokes), les écarts de fréquence ν_v sont égaux.

Les spectres sont couramment enregistrés du côté Stokes – transitions plus probables dont l'intensité n'est pas sensible à la température –. Seul le décalage entre les pics Raman et la raie Rayleigh constitue la fréquence Raman.

Les fréquences sont conventionnellement exprimées par leur nombre d'onde $\underline{\nu}$ (en cm^{-1}) : $\underline{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c$ où λ est la longueur d'onde, c la vitesse de la lumière et ν la fréquence.

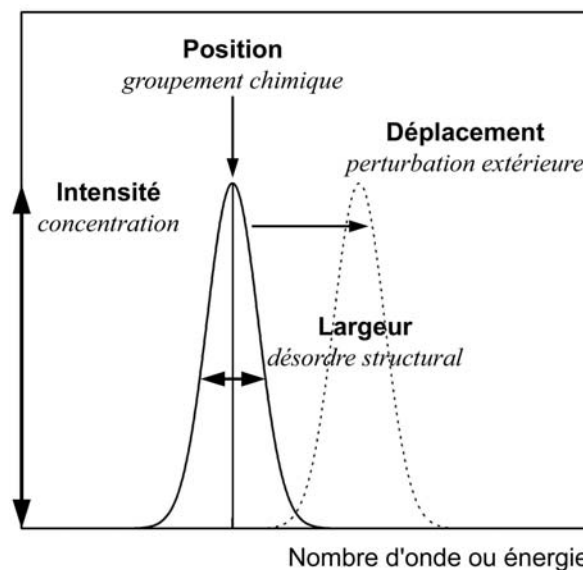


Figure 3.1. : Nature des informations pouvant être extraites par spectrométrie Raman.

Un spectre Raman contient diverses informations relatives aux vibrations collectives des atomes (Cf. Fig. 3.1.). Chaque raie ou bande se caractérise par :

- la position dans le spectre – fréquence ou nombre d'onde – est liée à un mode de vibration, pour une conformation moléculaire donnée du système ;
- l'intensité, reliée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'à la nature des liaisons chimiques et à la symétrie de la structure ;
- la polarisation, qui renseigne sur la symétrie du système analysé ;
- le profil ou la forme, qui permet l'étude du désordre local, des mouvements ou des interactions.

La diffusion Raman sonde la dynamique atomique et les transferts de charges associés, à l'échelle de la liaison chimique. A condition que le système étudié donne lieu à un spectre suffisamment sensible, les possibilités sont multiples : détermination du taux de cristallinité, identification d'hétérogénéités de cristallinité et du degré d'orientation...

Spectroscopies Raman et Infrarouge (IR) sont deux techniques complémentaires. Néanmoins, la spectroscopie Raman présente des avantages spécifiques : l'utilisation de l'instrumentation optique classique, la faible perturbation de l'eau – permettant l'analyse d'espèces en solution – et la facilité d'échantillonnage. En outre, l'effet Raman présente la particularité d'être sensible à la polarisabilité – symétrie du système – alors que l'IR ne répond qu'au moment dipolaire (existence d'un tenseur de polarisabilité en Raman contre vecteur moment dipolaire en IR), ce qui permet des études de structure, mais induit, en contrepartie, de très fortes disparités sur les intensités selon la nature des liaisons chimiques. Enfin, la technique garantit une bonne résolution spatiale ; une information très locale – de l'ordre de 2 à 20 μm^3 – peut être extraite du système étudié.

3.1.1.2 - Application à la micro-mécanique : principe

Micro-mécanique : principe de la micro-extensométrie Raman

Une des spécificités Raman est la double analyse mécanique et physico-chimique. Le couplage des propriétés mécaniques et de la dynamique moléculaire du système est intrinsèque : les fréquences propres du système vibrant – que constituent les atomes et leurs ressorts/liaisons chimiques – sont directement liées à la nature de la liaison chimique considérée – l'intensité liée au transfert local de charge/conductivité haute fréquence –. Un état de contrainte macroscopique $\Delta\sigma$ se répercute à l'échelle moléculaire ou atomique par une déformation $\Delta\varepsilon$ des liaisons chimiques, et vice versa. Il en résulte un déplacement direct du nombre d'onde $\underline{\nu}$ (cm^{-1}) caractéristique des modes de vibration et, dans certains cas, de transformations structurales.

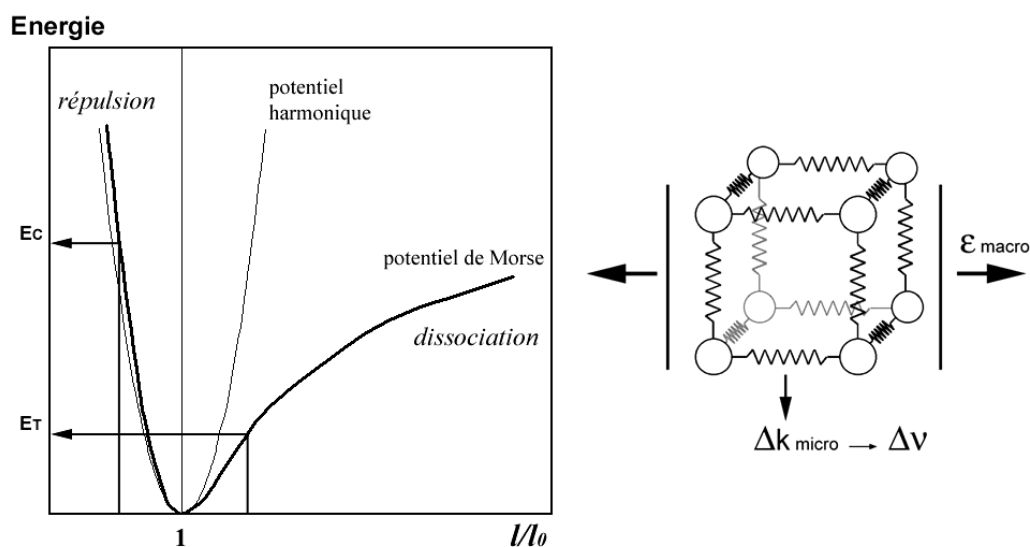


Figure 3.2. : Représentation du potentiel vibrationnel et illustration de la double analyse mécanique et physico-chimique.

A l'échelle macroscopique, et en approximation : $\Delta\sigma = E \times \Delta\varepsilon$ où E représente le module tangent.

A l'échelle de la liaison chimique, l'analogie avec les ressorts permet de quantifier la force de rappel qui s'exerce sur les atomes : $F = -k \Delta l \propto -k \Delta \varepsilon$, où k représente la raideur. Les solutions de l'oscillateur harmonique sont de la forme $l = l_0 (1 + \sin(2\pi\nu_{\text{vib}}t + \varphi))$ et $\nu_{\text{vib}} = 1/2\pi \times (k/\mu)^{1/2}$ où ν_{vib} est la fréquence de vibration, μ la masse réduite et φ le déphasage. On note que la fréquence de vibration est directement liée à la raideur du système par la relation : $\nu_{\text{vib}} \propto k^{1/2}$.

Dans l'approximation harmonique du potentiel de vibration – symétrie du potentiel – le nombre d'onde est indépendant de toute contrainte : la distance interatomique moyenne reste fixe. Un potentiel anharmonique, tel que le potentiel de Morse (Cf. Fig. 3.2.), est nécessaire pour prendre en compte le déplacement Raman. Lorsque le système subit une déformation, les distances interatomiques sont modifiées : $\Delta \underline{\nu} = \underline{\nu}(\varepsilon\%) - \underline{\nu}(0\%) = S^\varepsilon \times \Delta \varepsilon(\%)$

où S^ε est un coefficient exprimé en $\text{cm}^{-1}/\%$ dont la valeur est fonction de l'anharmonicité de la liaison considérée.

Le coefficient S peut être défini par $S^\sigma : \Delta \underline{\nu} = S^\sigma \times \Delta \sigma$. A noter que S est une grandeur tensorielle, ici exprimée dans le cadre de sollicitations uniaxiales.

S est généralement négatif : ν baisse en tension et augmente en compression. Schématiquement, pour une élongation Δl donnée en valeur absolue, les énergies mises en jeu, en compression (C), pour $l/l_0 < 1$, et en traction (T) sont différentes : E_C est supérieure à E_T ; les fréquences de vibration s'en trouvent changées, d'où l'explication du signe de S .

L'évaluation numérique du coefficient S constitue alors l'étalonnage de la micro-extensométrie Raman. On notera que, pour les structures les plus symétriques, S peut être calculé d'après les constantes de Grüneisen.

3.1.1.3 - Repères bibliographiques : de l'indexation du spectre vibrationnel à l'analyse micro-mécanique

Indexation du spectre IR : une analyse structurale

Le spectre vibrationnel du PA66 est bien connu, et a largement été étudié par spectroscopie d'absorption IR. L'apport des biologistes, qui étudient les groupes amides des polypeptides, est important : notamment Jakes et Krimm ^[JAK71] qui inventorient les différentes bandes de vibration pour les PA ou encore Triggs et Valentini ^[TR194] qui s'intéressent à la liaison hydrogène dans les polyamides.

L'attribution des principales raies du spectre présente des nuances selon les auteurs. De nombreux travaux portent sur une analyse structurale des polymères (degré d'orientation, taux de cristallinité, etc.) via spectroscopie IR. En suivant les évolutions spectrales d'échantillons de PA66 chauffés à différentes températures, Sanderman et Keller ^[SAN56] attribuent la raie 936 cm^{-1} (ν_{C-CO} , ν : élongation) à la phase cristalline et la raie à 1145 cm^{-1} (δ_{CO} , δ : déformation) au domaine amorphe. Ces observations sont, par ailleurs, validées par Starkweather et al. ^[STA56] et Bouriot et Parisot ^[BOU67]. Koenig et Agboatwalla ^[KOE68] s'intéressent aux bandes à 1224 cm^{-1} (δ_{NH}) et 1329 cm^{-1} (δ_{CO}) sensibles aux repliements plus ou moins réguliers des chaînes macromoléculaires. Ils différencient ces deux bandes : la bande à 1329 cm^{-1} serait uniquement caractéristique du repliement régulier, alors que la raie à 1224 cm^{-1} comporterait une contribution de la phase cristalline.

Plus récemment, Vasanthan et Salem ^[VAS00] se sont penchés sur les attributions des bandes sensibles à l'orientation et à la cristallinité de fils PA66. Ils confirment en grande partie les résultats précédents et mettent en garde en ce qui concerne l'interprétation de la bande à 1145 cm^{-1} , pour laquelle une contribution de la phase cristalline serait sous-jacente. La normalisation des spectres est réalisée grâce à la raie 1630 cm^{-1} (ν_{CO}), référence interne. Les travaux de Elzein et al. ^[ELZ02] proposent une nouvelle méthode d'évaluation du taux de cristallinité de films de PA66 et révèlent la contribution des zones amorphes pour une raie à 922 cm^{-1} très proche de la bande cristalline à 936 cm^{-1} .

Indexation du spectre Raman : analyse polarisée des mécanismes de dégradation

Un certain nombre d'autres études s'intéressent à l'attribution des différentes raies Raman des polyamides ^[HEN90,MAD91]. La figure 3.3. présente le spectre Raman (par transformée de Fourier) d'une pastille de PA66. L'indexation des raies correspondantes est présentée dans le tableau 3.1.

Matsui et al. s'intéressent spécifiquement, quant à eux, aux mécanismes de photo-décomposition du PA66 via spectroscopie Raman ^[MAT00-01], et Stuart ^[STU94] aux effets de l'absorption d'eau.

Néanmoins, la fibre PA66 n'a, quant à elle, pas fait l'objet à notre connaissance d'une analyse polarisée. De plus, aucune analyse micro-mécanique n'a été réalisée sur ce système.

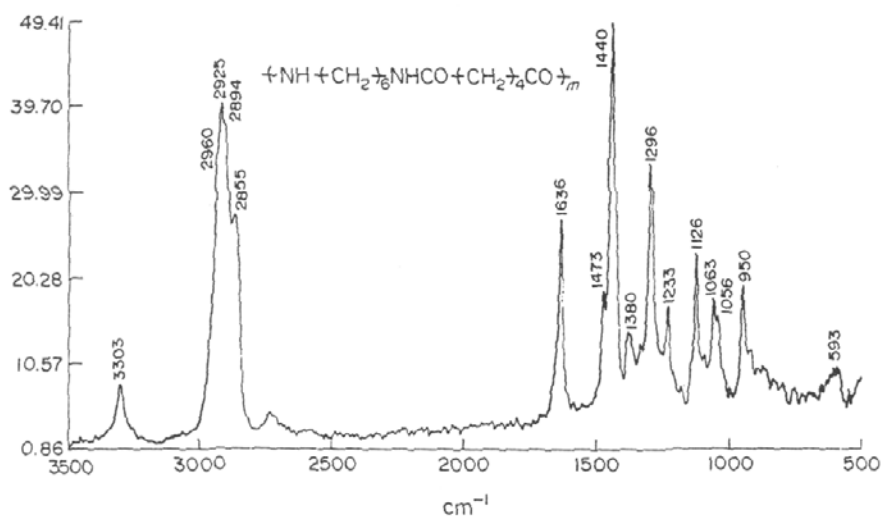


Figure 3.3. : Spectre FT-Raman d'une pastille de PA66, 100 spectres, 700 mW, d'après Maddams et al. [MAD91].

| Nombre d'onde | Modes de vibrations |
|----------------------------|---|
| 950 cm ⁻¹ | ν C – CO |
| 1056-1126 cm ⁻¹ | ν C – C |
| 1233 cm ⁻¹ | δ NH (balancement hors plan) |
| 1296 cm ⁻¹ | δ CH ₂ (torsion) |
| 1380 cm ⁻¹ | δ CH ₂ (balancement hors plan) |
| 1440-1473 cm ⁻¹ | δ CH ₂ (flexion) |
| 1636 cm ⁻¹ | ν CO (amide I) |
| 2855-2960 cm ⁻¹ | ν CH ₂ (symétriques et asymétriques) |
| 3303 cm ⁻¹ | ν NH |

Tableau 3.1. : Attribution des pics selon Maddams et al. [MAD91] ;

ν et δ correspondent respectivement à des modes d'élongation et de déformation.

A noter que l'intérêt des modes basse fréquence, pour des nombres d'onde inférieurs à 500 cm⁻¹, est révélé par Zerbi, Sugliani et al. [SUG01]. Les auteurs s'intéressent à l'impact de la longueur de la chaîne carbonée sur les modes de vibration basse fréquence. Ces modes fortement couplés, représentatifs des mouvements collectifs de la chaîne carbonée (-C-C-) restent peu étudiés, notamment à cause de la proximité de la diffusion Rayleigh qui perturbe le signal. Les dispositifs expérimentaux adaptés à l'étude de ces modes exigent une excellente résolution, afin de séparer au mieux les deux contributions. Néanmoins, l'analyse de ces modes, sous sollicitation mécanique, présenterait l'avantage d'être une signature des changements conformationnels à "grande" échelle (plusieurs entités -C-C-, système couplé).

La micro-extensométrie Raman appliquée aux fibres

Il est admis depuis longtemps que les spectrométries Raman et IR permettent d'accéder à la déformation enthalpique, locale, de systèmes moléculaires à partir des modes vibrationnels sensibles à l'état de déformation. La relation entre déformation et décalage en fréquence est mise en évidence pour un grand nombre de matériaux. L'effet étant d'autant plus important que l'orientation est marquée, de nombreuses études concernent les fibres, matériaux composites et films. On note néanmoins l'absence de données concernant les fibres PA66.

C'est en premier lieu pour les matériaux composites à fibres carbone, que l'on s'intéresse à la mécanique des interfaces fibres/matrices [COL02,GAL93,GOU01], notamment pour des composites à matrice polymère. Lorsque le système le permet, l'étude se focalise sur les mécanismes de fragmentation des fibres dans le matériau composite : fibres céramiques [PEZ99], de verre [YOU01] ou encore de polyéthylène [MAS94].

Les propriétés intrinsèques des fibres sont également étudiées : la plupart des travaux concernent principalement les fibres de carbone, ainsi que les fibres céramiques (SiC) et polymères (PBO, PE haut module).

Les auteurs, tels que Young ^[YOU02], s'intéressent principalement à des systèmes fortement orientés comme des fibres PBO, fibres aramides et naturelles (coton, lin...). Sont étudiées notamment les propriétés mécaniques en compression des fibres aramides ^[YOU92,AND97] (polyamide aromatique) en analysant les déplacements induits de la raie à 1610 cm^{-1} .

D'autres travaux, appliqués à des fibres polyéthylène dites "haut module", ont visé à l'identification des mécanismes de déformation ^[MAS94,DEP02,BERG03] et plus récemment, à l'analyse de la redistribution des contraintes internes se produisant au cours d'une sollicitation mécanique de fluage ^[BERG03]. Le choix de la bande de vibration est réalisé, en général, dans une fenêtre spectrale de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, d'après une étude exhaustive des modes de vibration sensibles à la déformation ^[WOO86]. La bande de vibration retenue pour ces systèmes est relative aux élongations C-C ; à l'équilibre, la raie apparaît à 1130 cm^{-1} .

A noter que les mécanismes de déformation des systèmes étudiés sont alors majoritairement de type enthalpique puisque le degré d'orientation de la structure est maximal et les domaines amorphes isotropes quasi-inexistants.

3.1.1.4 - Principe expérimental et conditions d'observation confocales

Principe du dispositif confocal – description

L'excitation et la collection du signal Raman étant réalisées dans le domaine visible, les techniques de mise en œuvre appartiennent à l'optique classique : objectifs, polariseurs, analyseurs, fentes et réseaux. Le dispositif, schématisé figure 3.4., est de type Dilor X-Y équipé d'une platine micrométrique X-Y assurant un déplacement 2D avec une précision sub-micronique.

La source lumineuse est un laser à ions Ar-Kr "Innova 70" de la société Coherent, pouvant fournir une large palette de raies, dont la longueur d'onde $647,1\text{ nm}$ utilisée dans ce travail.

Excitation et collection sont assurées via un microscope optique de type Olympus MSPlan. L'objectif est de type longue focale assurant un grandissement $\times 100$ (ouverture numérique 0,80). La conjugaison avec l'optique du spectromètre donnant un grandissement total $\times 1000$.

Après dispersion spectrale du signal au moyen de réseaux, la détection est assurée par un écran CCD par illumination arrière. Le détecteur CCD, de modèle "Spex", est maintenu à une température de 140 K (dans de l'azote liquide) et atteint une résolution de $0,3\text{ cm}^{-1}$ dans le domaine des basses fréquences (2000×256 pixels).

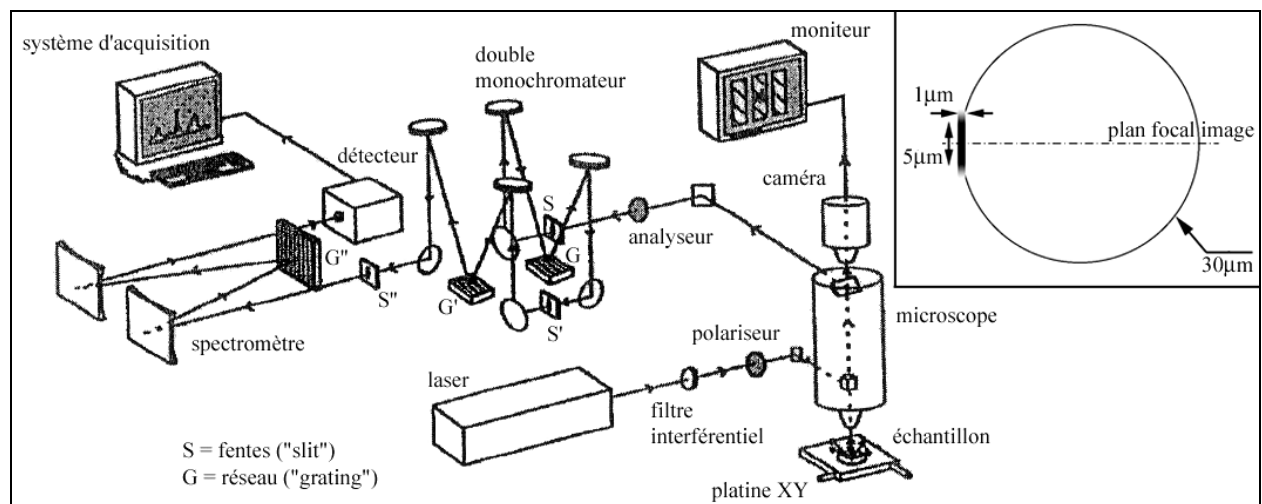


Figure 3.4. : Schéma de principe du dispositif confocal, type Dilor X-Y. Représentation schématique de la fibre et du spot laser.

L'échantillon peut être visualisé, en dehors des temps d'acquisition, à l'aide d'une caméra.

La particularité du montage consiste à réaliser les acquisitions Raman en condition quasi-confocale. En pupillant le signal – via un diaphragme – la profondeur de champ est ainsi réduite au maximum.

L'information obtenue s'affranchit du volume total de l'échantillon pour se centrer sur une information provenant quasi-exclusivement du plan focal – propre au dispositif –.

L'ouverture des fentes est limitée à 60 μm et le diamètre du spot laser est de l'ordre de 1,5 μm (la distribution d'énergie est en fait gaussienne dans le plan horizontal).

A noter cependant que, sous l'effet de la convergence du système, la géométrie du spot dans l'air est de type "diabolo", la taille du faisceau selon l'axe vertical est de l'ordre de 5 μm .

Conditions expérimentales – mécanique

Les modes basse fréquence sont étudiés de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ à 500 cm^{-1} . La contribution de la diffusion Rayleigh ainsi que les raies parasites plasma sont extraites du spectre à l'aide du logiciel "LabSpec 2.0", développé par la société Dilor. Les positions des raies plasma sont archivées pour chaque spectre de sorte à pouvoir recalibrer, entre deux campagnes de mesures, les décalages de "zéro" du spectromètre.

Deux polarisations sont analysées : la fibre est positionnée parallèlement au vecteur de polarisation (noté //) ou bien perpendiculairement (noté \perp).

Seules les fibres FUHP sont analysées ; aucune préparation particulière n'est nécessaire.

Une étude préliminaire concernant l'effet de l'irradiation laser sur la fibre a permis d'optimiser les conditions d'illumination pour se prémunir de toute dégradation. Le milieu analysé étant optiquement transparent, il supporte des puissances élevées, de l'ordre de 15 mW, sans dégradation thermique.

L'analyse des micro-mécanismes de déformation nécessite le couplage de la spectroscopie Raman avec un dispositif mécanique. Nous n'irons pas trop loin dans la description du dispositif et des conditions d'essais puisque l'ensemble est traité en détail dans le chapitre 4.

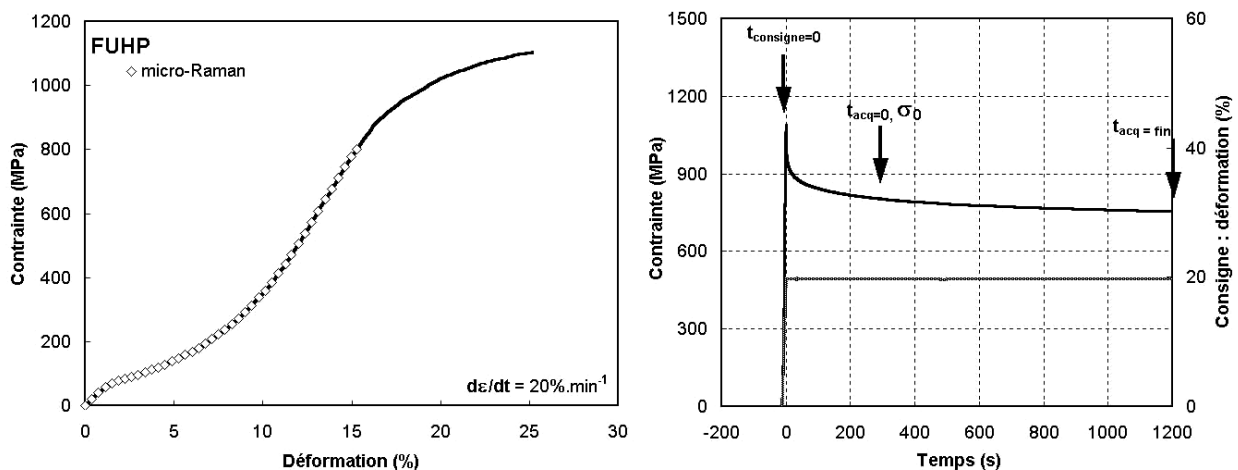


Figure 3.5. : Procédure de sollicitation sous spectroscopie Raman. Exemple de sollicitation mécanique à déformation imposée, σ_0 correspond à la contrainte nominale pour $t_{\text{acquisition}} = 0\text{s}$.

L'acquisition du spectre Raman débute à $t_{\text{consigne}} + 300 \text{ s}$ et s'achève après une durée de 900 s.

La figure 3.5. illustre le type de sollicitation mécanique imposé. La fibre unitaire, fixée dans les mors de la machine d'essai, est soumise à différents niveaux de déformation. La vitesse de déformation est constante, égale à $100\%.\text{min}^{-1}$. Le diamètre est systématiquement mesuré avant essai par observations au MEB. Afin de s'affranchir des phénomènes d'écoulement, induits par la composante viscoélastique du comportement, l'acquisition des spectres Raman n'est lancée qu'après stabilisation de la contrainte en fonction du temps. Le délai est estimé conventionnellement à 300 s, indépendamment du niveau de sollicitation. La contrainte nominale σ_0 est alors calculée pour $t_{\text{acquisition}} = 0 \text{ s}$.

3.1.2 - Analyse DRX *in situ* : rappel du dispositif et conditions expérimentales

Le détail du dispositif est décrit en §2.1.1. Les mécanismes microstructuraux mis en jeu lors d'une sollicitation mécanique en traction sont étudiés via diffraction des rayons-X (DRX). La méthodologie, mise en place en chapitre 2, est appliquée à l'analyse de la fibre FUHP pour différents niveaux de déformation.

Pour faciliter la mise en œuvre, la sollicitation mécanique revient à un essai de relaxation : un niveau de déformation constant est imposé. L'essai de relaxation est réalisé pour un ensemble de faisceaux de fibres sur un dispositif de traction traditionnel de type Instron. Le contrôle de la charge au cours du temps permet de visualiser l'état de stabilisation du système : lorsque la composante visqueuse du matériau est épuisée (environ 30 min), les faisceaux de fibres sont "enclipsés" entre deux couronnes de fixation.

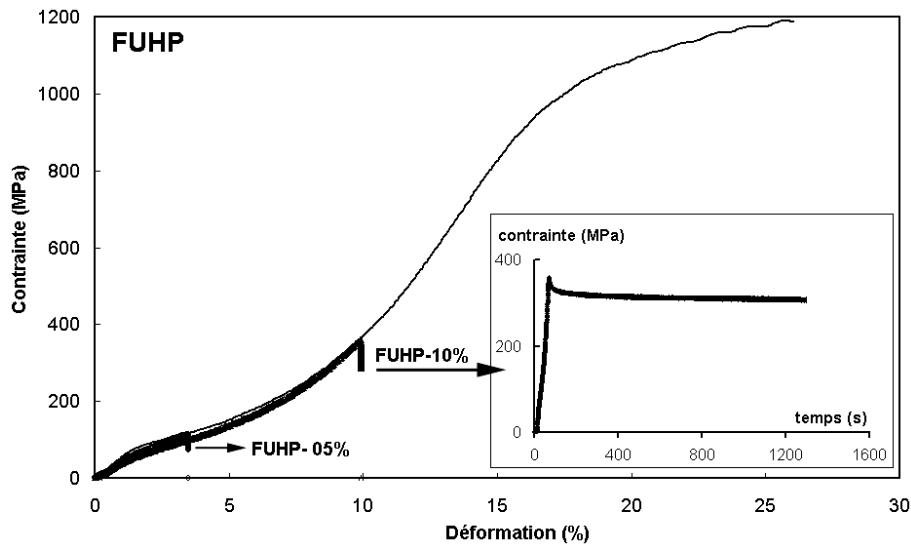


Figure 3.6. : Niveaux de déformation étudiés par DRX, FUHP-05% et FUHP-10% par rapport au comportement en traction médian FUHP.

La fibre FUHP est soumise à l'analyse DRX pour trois niveaux de déformation. Le premier cas, pour une non-déformation, est présenté dans le chapitre 2. Une deuxième caractérisation de la fibre, cette fois sous tension, est réalisée pour un état de déformation de 3,5%, noté état FUHP-05%. Enfin, les fibres sont sollicitées jusqu'à 9,9%, état appelé FUHP-10%. La figure 3.6. illustre les différents "états" étudiés par rapport à un comportement mécanique médian. Au-delà de 10% de déformation, la tenue mécanique des fibres ne permet pas de mener l'analyse dans de bonnes conditions : on assiste à leur rupture progressive.

3.2 - Identification des micro-mécanismes de déformation

3.2.1 - Réponse vibrationnelle à une sollicitation mécanique : la micro-extensométrie Raman

3.2.1.1 - Choix des modes de vibration sensibles à la sollicitation mécanique

Indexation des spectres IR et Raman

Avant de faire le choix de la bande de référence, utilisable comme "sonde mécanique" pour l'étude extensométrique, une étude préliminaire de spectroscopie Infrarouge (IR) permet d'appréhender les éventuelles perturbations pouvant résulter de l'ensimage. La figure 3.7. présente les spectres obtenus pour FUHP en mode réflexion et configuration ATR ("attenuated total reflectance"). L'intérêt du dispositif ATR est qu'il exacerbe le signal provenant de la surface de l'échantillon. Plusieurs mèches de fibres – chacune contenant 280 fibres unitaires – sont placées au contact de ce cristal ATR.

Les principaux pics décrits dans la bibliographie sont présents : la bande à 933 cm^{-1} , relative aux zones cristallines, la bande à 1135 cm^{-1} relative aux domaines amorphes auxquels s'ajoutent des contributions cristallines ainsi que la référence interne à 1627 cm^{-1} choisie par Vasanthan et al. ^[VAS00].

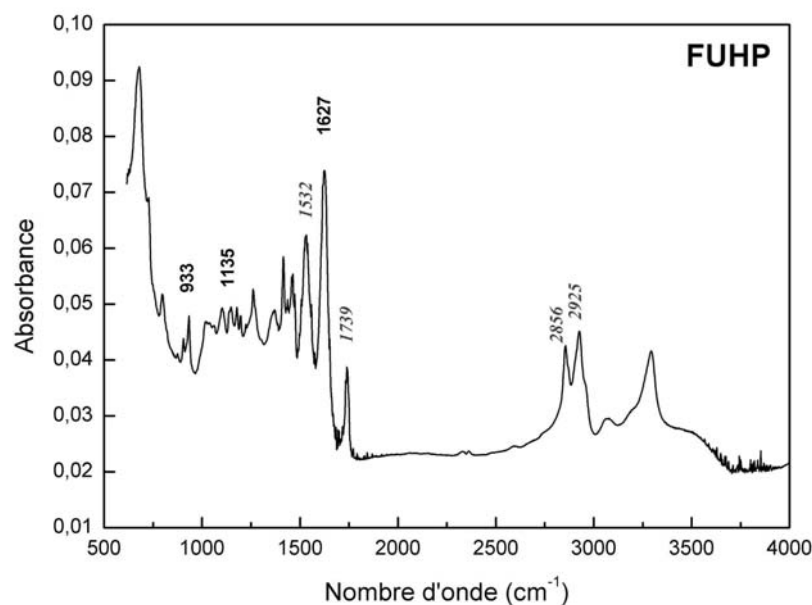


Figure 3.7. : Spectre Infrarouge en mode réflexion (ATR) de la fibre FUHP ; les raies relatives à l'ensimage figurent en italique.

Les raies relatives à l'ensimage sont mises en évidence pour : 1532 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} . A noter que la présence d'un massif au-delà de 2500 cm^{-1} est imputée à une bande OH provenant de la présence d'eau et des liaisons hydrogène.

Les spectres Raman figurant en 3.8. correspondent aux deux polarisations : l'une parallèle à l'axe de la fibre, l'autre perpendiculaire. La forte dissimilitude des deux spectres traduit le caractère uniaxe de la fibre : cristallinité et domaines amorphes orientés.

Trois type de pics sont observés :

□ des raies très étroites (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 5 cm^{-1}) pour les pics 465, 705, 955, 1048, 1130, 1445, 1645 cm^{-1} . Ces pics sont attribués aux vibrations de la chaîne carbonée –C–C– ("skeletal motions")

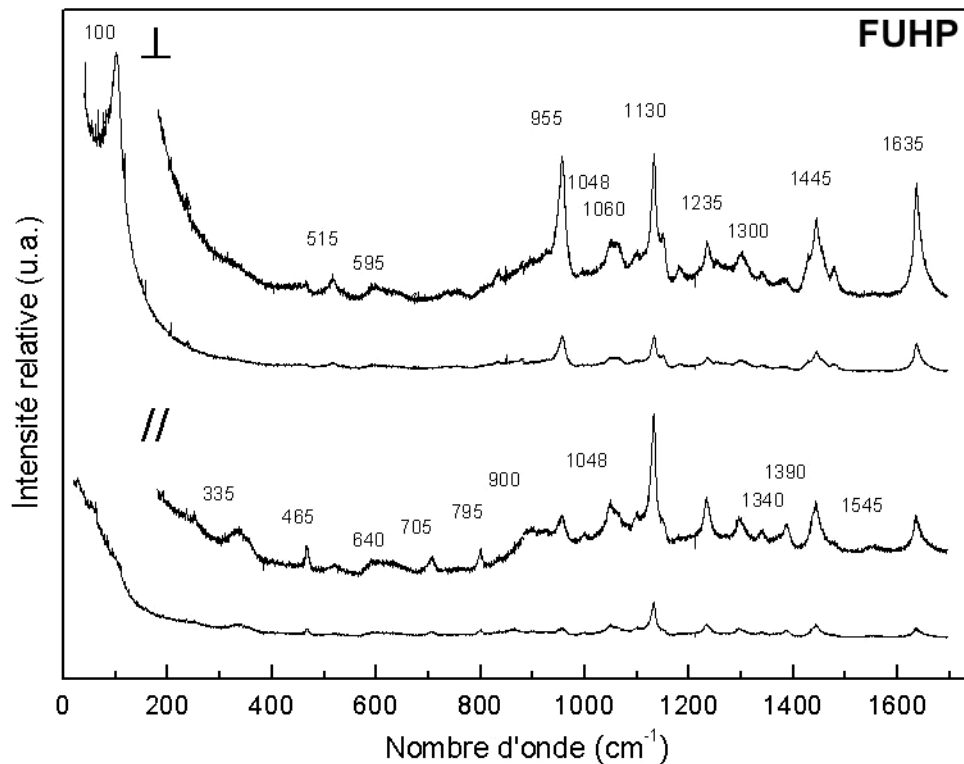


Figure 3.8. : Spectre Raman général pour les polarisations perpendiculaire et parallèle.

| Nombre d'onde | Modes de vibrations |
|-----------------------|------------------------|
| 955 cm ⁻¹ | ν C-CO |
| 1130 cm ⁻¹ | ν C-C |
| 1445 cm ⁻¹ | δ C-C (flexion) |
| 1635 cm ⁻¹ | amide I (ν CO) |

Tableau 3.2. : Indexation des principales raies pour une polarisation \perp (ν : élongations).

de la chaîne cristalline et sans doute des domaines amorphes orientés. Les attributions des raies les plus intenses figurent dans le tableau 3.2.

▫ des raies très larges (largeur à mi-hauteur d'environ 100 cm⁻¹), pour les pics 595, 640, 900, 1100 et 1200 cm⁻¹. De telles largeurs à mi-hauteur sont en général rencontrées pour des modes de vibration engageant des liaisons hydrogène ou bien des domaines amorphes^[COL92].

▫ des raies avec les largeurs classiques des polymères (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 15 – 20 cm⁻¹).

A noter que les raies les plus larges, attribuées aux ponts hydrogène, sont bien polarisées, indiquant l'important degré d'orientation des chaînes macromoléculaires dans la fibre.

Choix de la bande de référence : μ -extensomètre Raman

Une étude préliminaire a consisté à réaliser une désommission – par zones spectrales – de la totalité du spectre (de 0 à 1700 cm⁻¹) pour différents niveaux de sollicitation mécanique imposés. Les incréments de contrainte sont réalisés sur une même fibre pour les niveaux : 0-50-200-700-800 puis 200 et 50 MPa.

Les résultats obtenus ont montré la réactivité d'un certain nombre de raies, notamment les raies à 1132 cm⁻¹ (ν C-C) et à 1442 cm⁻¹ (δ C-C). Les déplacements de pics mesurés sont de l'ordre de 0,5 à 3 cm⁻¹ pour la raie à 1132 cm⁻¹, (Cf. Fig. 3.9.). Néanmoins, les difficultés expérimentales, principalement dues au chevauchement des raies et aux faibles intensités, limitent l'utilisation de ces modes de vibration comme sonde extensométrique.

L'étude préliminaire a révélé l'intérêt de l'exploitation du mode à 100 cm⁻¹, noté T'_{chaîne}. Les évolutions de la raie se sont avérées les plus fiables, avec des déplacements en nombre d'onde de l'ordre de 1,5 cm⁻¹.

Cette raie, attribuée à des mouvements de translation collectifs de la chaîne carbonée, s'est révélée, comme attendu, très sensible à l'orientation (Cf. Fig. 3.10.).

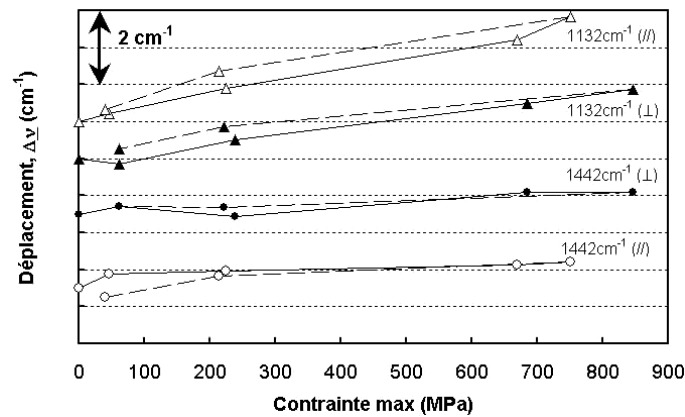


Figure 3.9. : Etude préliminaire : bandes à 1132 cm^{-1} et 1442 cm^{-1} .

Polarisations parallèle et perpendiculaire au vecteur de polarisation du laser, notées respectivement // et \perp .

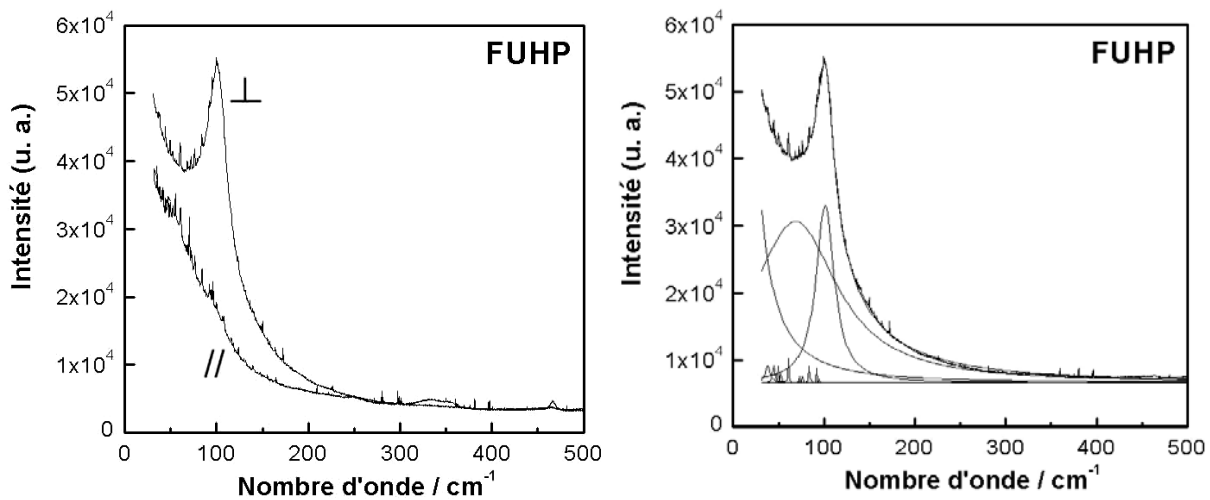


Figure 3.10. : Modes collectifs basse fréquence pour des polarisations perpendiculaire (\perp) et parallèle (//) au vecteur de polarisation. Exemple de désomation du pic (\perp) d'après Herrera et Colombari^[HER03].

Notre choix d'utiliser la raie basse fréquence $T'_{\text{chaîne}}$, comme marqueur de la sollicitation mécanique macroscopique repose sur plusieurs critères :

□ critère expérimental : bonne définition de la raie

L'intensité – pour polarisation perpendiculaire – est de loin la plus importante sur le spectre global (Cf. Fig. 3.8.), ce qui autorise la mesure pour des temps courts compatibles avec le mode d'application de la sollicitation. D'autre part, la raie ne présente pas de chevauchement avec d'autres pics, si ce n'est l'épaulement dû à la diffusion Rayleigh (centrée sur 0 cm^{-1}), qui ne présente pas de difficulté particulière à désommer.

□ caractère uniaxe de la raie

La raie présente une forte polarisation. En polarisation parallèle (//), le signal est essentiellement dû à la raie Rayleigh, la contribution de la raie basse fréquence est négligeable (Cf. Fig. 3.10. à gauche). A contrario, lorsque l'axe de la fibre est positionné perpendiculairement au vecteur de polarisation du laser, le signal est maximal. Connaissant la forte anisotropie "structurale" de la fibre (Cf. chapitre 2), on peut en déduire que la raie constitue un marqueur des chaînes "orientées" à l'échelle de la sonde Raman – i.e. cristallines et amorphes orientées –.

□ caractère collectif

Les modes basse fréquence sont révélateurs des mouvements vibratoires les plus collectifs, par définition sensibles à leur environnement. La raie est attribuée à des modes de translation collectifs de la chaîne carbonée, induisant des cisaillements des liaisons inter-chaînes. C'est en partie le caractère collectif de la raie qui exacerbe la forte sensibilité à l'orientation des chaînes.

Les bandes situées dans les domaines de moyenne et haute fréquences sont le plus souvent étudiées, notamment pour des questions instrumentales : un spectromètre à haute résolution est nécessaire pour s'affranchir au mieux de la contribution Rayleigh.

La suite de l'étude considérera ce pic à 100 cm^{-1} , obtenu donc pour une polarisation perpendiculaire, comme "marqueur" des domaines amorphes orientés et cristallins ^[MAR03]. La contribution des domaines amorphes isotropes reste muette.

A noter, enfin, que les derniers travaux réalisés sur cette problématique montrent la possibilité de séparer les contributions amorphes de la phase cristalline ^[HER03] (Cf. Fig. 3.10. à droite). En addition à la composante "classique" Rayleigh, le signal est composé de deux contributions : l'une relative aux domaines cristallins, d'une largeur à mi-hauteur de l'ordre de $\sim 17\text{ cm}^{-1}$, centrée sur $101,2\text{ cm}^{-1}$, l'autre, plus large ($\sim 113\text{ cm}^{-1}$), relative aux domaines amorphes et centrée sur $68,4\text{ cm}^{-1}$.

3.2.1.2 - Analyse des modes de vibration collectifs : résultats

L'un des objectifs de l'analyse Raman est d'obtenir une évaluation de la contrainte ou de la déformation locales, vues par les domaines orientés de la fibre – i.e. les zones cristallines et amorphes orientées – via le déplacement relatif de la bande $T'_{chaîne}$ à 100 cm^{-1} . Il est alors nécessaire d'identifier la corrélation entre le déplacement du pic marqueur et l'état mécanique du système ; il s'agit d'évaluer S (i.e. étalonner notre micro-extensomètre Raman).

La figure 3.11. compile les résultats obtenus. Chaque point correspond à un niveau de sollicitation mécanique auquel est soumis la fibre et au déplacement en nombre d'onde du pic associé à l'état mécanique au centre de la fibre, enregistré entre les temps $t_{acq} = 0$ et $t_{acq} = 900\text{s}$ (Cf. Fig. 3.5.). Le déplacement nul est considéré pour la fibre au repos ($\sim 100,1\text{ cm}^{-1}$).

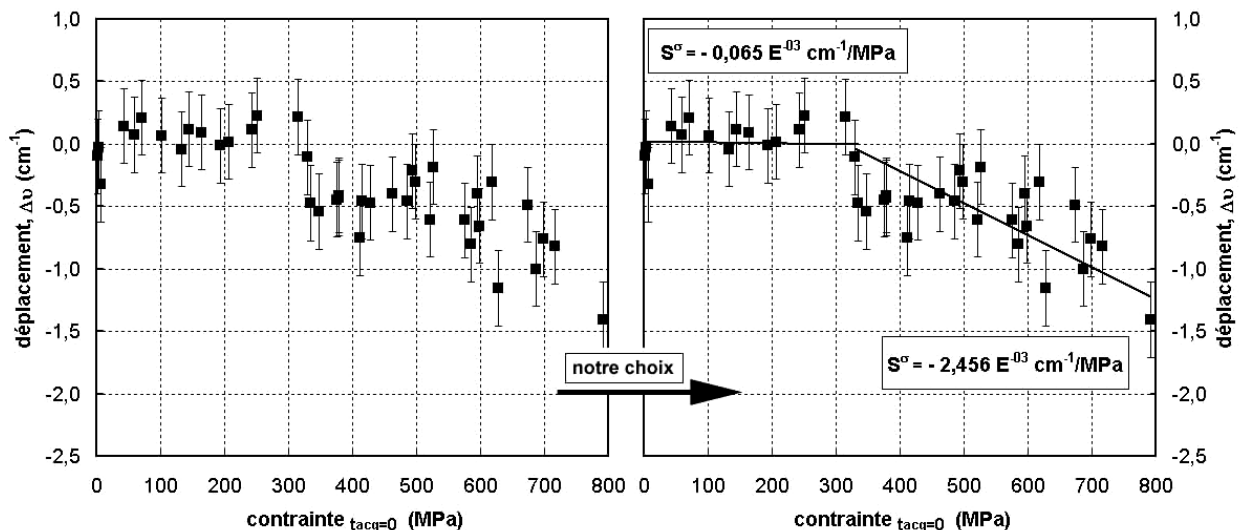


Figure 3.11. : Déplacement de la raie $T'_{chaîne}$ en fonction de la contrainte nominale macroscopique. Evaluation de S^σ pour les domaines cristallins et amorphes orientés, étalonnage de la raie basse fréquence $T'_{chaîne}$ ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$), FUHP.

Les barres d'erreur sont équivalentes à plus ou moins un pixel du détecteur ; il s'agit d'une incertitude assez pessimiste. La position du pic à 100 cm^{-1} se révèle insensible à la une translation le long de la fibre : la déformation est supposée homogène. A noter, de plus, que la désommatation de la raie s'avère stable

avec des valeurs de largeur à mi-hauteur peu dispersées autour d'une valeur moyenne de $16,7 \text{ cm}^{-1}$ (écart-type moyen de $0,7 \text{ cm}^{-1}$).

Le comportement est particulier : grossièrement, deux régimes sont mis en évidence. Tout d'abord, un premier stade pour lequel la sollicitation mécanique n'a pas d'influence sur le déplacement de la bande vibrationnelle : les liaisons -C-C- ne sont donc pas perturbées par la sollicitation macroscopique. Puis, au-delà d'une valeur seuil, aux environs de 330 MPa ($\pm 30 \text{ MPa}$), l'effet de la sollicitation mécanique devient effectif et la chaîne carbonée réactive.

Le comportement initial en "plateau" traduit le premier mode de déformation du polymère : une déformation majoritairement entropique imputée aux domaines amorphes. Les chaînes macromoléculaires des régions amorphes accommodent la déformation sans que les liaisons carbone - carbone des chaînes orientées ne soient sollicitées. Ce phénomène implique que les régions amorphes, initialement isotropes, mais qui s'alignent sous l'effet de la charge mécanique, contiennent peu d'enchevêtrements : des nœuds physiques faibles ou bien des distances inter-nœuds suffisantes pour assurer l'allongement macroscopique.

Le deuxième régime de déformation fait appel à la déformation de la chaîne carbonée ; les mécanismes de déformation enthalpique sont activés. On assiste là à la diminution du nombre d'onde du mode collectif par rapport à sa valeur de référence – au repos – en fonction de l'effort appliqué. Ce n'est qu'à partir d'environ 330 MPa que les chaînes moléculaires des zones cristallines et amorphes orientées sont sollicitées et contribuent à la tenue mécanique du matériau.

Dans ce domaine, nous faisons le choix d'assimiler – en première approximation – le déplacement du nombre d'onde à une fonction linéaire de la contrainte macroscopique (Cf. Fig. 3.11. à droite). Ainsi, le paramètre S^σ permet de corrélérer numériquement le déplacement de la bande vibrationnelle à la contrainte locale : on réalise alors une calibration de notre micro-extensomètre Raman.

L'extrapolation proposée est linéaire $\Delta(\Delta\nu) = S^\sigma \times \sigma$, où S^σ vaut $-2,46 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{MPa}$, soit $S^\varepsilon = -2,30 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}/\%$. La valeur normalisée S/ν_0 est $-0,025 \times 10^{-3} \text{ MPa}$.

A titre comparatif, les valeurs obtenues pour les fibres de Kevlar^[YOU92] et de Carbone/SiC^[GOU01] sont respectivement de l'ordre de -2 et $-10 \text{ cm}^{-1}/\%$ (soit, $S/\nu_0 \approx 1$ à $5 \times 10^{-3} \text{ MPa}$), pour des modes plus locaux impliquant des élongations de chaîne C-C. Les valeurs concernant les fibres PA66 sont nettement inférieures et mettent en lumière les différences de rigidité de ces différentes fibres, sachant que S est directement lié au module par la relation $S \propto E^{-1/2}$ ^[GOU01].

L'effet mesuré peut sembler ténu, mais deux arguments peuvent être apportés pour garantir la fiabilité de l'analyse Raman. Le premier concerne la nature même de la bande de vibration choisie pour l'étude. Les déplacements mesurés pour une raie de fréquence donnée sont, en général, proportionnels à la fréquence : un mode basse fréquence conduit à de faibles amplitudes de déplacement. D'autre part, les possibilités instrumentales offertes par le spectromètre et le dispositif mécanique garantissent une bonne reproductibilité. Monochromateur, pré-monochromateur et détecteur CCD sont maintenus dans la même configuration pendant toute la durée des analyses. En outre, un réétalonnage systématique du détecteur est réalisé en repérant les positions des raies plasma incomplètement filtrées.

3.2.2 - Evolution des paramètres microstructuraux sous sollicitation : résultats DRX

La méthodologie mise en place au chapitre 2, pour les trois nuances de fibres et notamment l'échantillon FUHP, est ici appliquée à FUHP pour deux niveaux de déformation : FUHP-05% et FUHP-10%. Il s'agit de suivre, pour des niveaux de sollicitation croissants – FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10% –, l'impact du chargement mécanique sur les paramètres microstructuraux

3.2.2.1 - Régions amorphes : évolutions

3.2.2.1.1. Evolution des paramètres de pics : caractéristiques du domaine amorphe orienté

Les variations des largeurs à mi-hauteur, des positions ainsi que des intensités du halo amorphe sont représentées figures 3.12. à 3.14. L'allure des distributions reste assez semblable pour les trois niveaux de déformation.

Largeur à mi-hauteur du halo amorphe

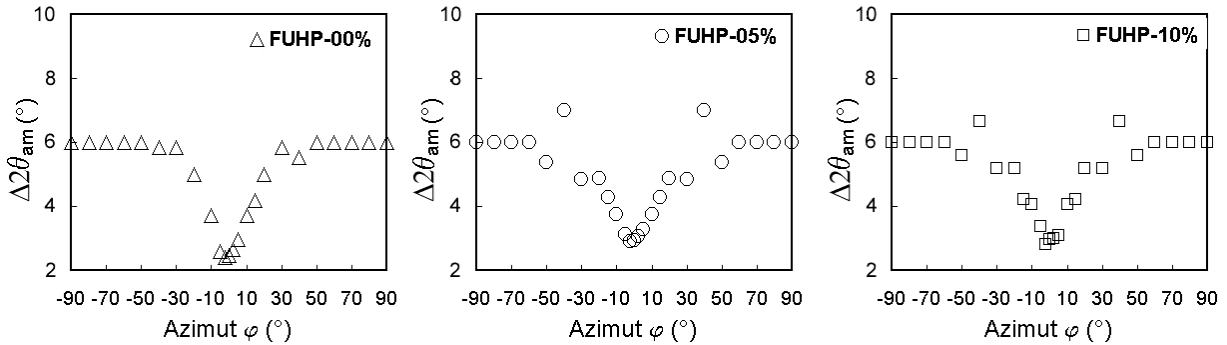


Figure 3.12. : Evolution des largeurs à mi-hauteur du halo amorphe en fonction de φ .

Position du halo amorphe

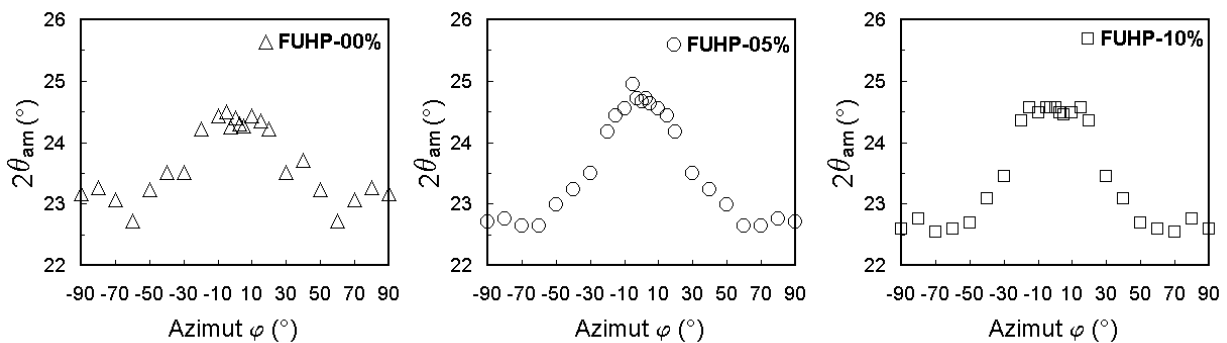


Figure 3.13. : Evolution des positions du halo amorphe en fonction de φ .

Intensité du halo amorphe

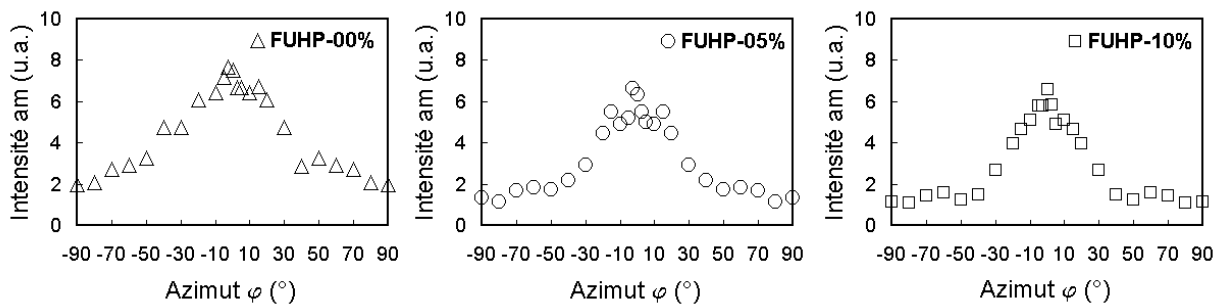


Figure 3.14. : Evolution de l'intensité amorphe en fonction de φ .

| Echantillon | | FUHP-00% | FUHP-05% | FUHP-10% |
|---|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| position équatoriale $\varphi = 0^\circ$ | $\Delta 2\theta_{am}$ (°) | 2,480 | 2,942 | 2,958 |
| | $2\theta_{am}$ (°) | 24,41 ($\pm 0,1$) | 24,66 ($\pm 0,1$) | 24,56 ($\pm 0,1$) |
| position méridienne $\varphi = 90^\circ$ | $\Delta 2\theta_{am}$ (°) | 6,000 | 6,000 | 6,000 |
| | $2\theta_{am}$ (°) | 23,17 ($\pm 0,3$) | 22,70 ($\pm 0,3$) | 22,60 ($\pm 0,3$) |

Tableau 3.3. : Largeurs à mi-hauteur et positions du halo amorphe pour les configurations équatoriales et méridiennes.

Le tableau 3.3. présente les valeurs des largeurs à mi-hauteur et les positions du halo amorphe pour les positions méridienne et équatoriale.

Les paramètres équatoriaux et méridiens nous renseignent respectivement sur les propriétés des phases amorphe orientée et isotrope.

En configuration équatoriale, l'évolution de la position du halo amorphe, traduite en termes de distance d'interaction en utilisant la loi de Bragg, permet de caractériser le niveau de compaction – ou densité – des chaînes macromoléculaires amorphes.

Globalement, la densité des domaines amorphes orientés semble peu sensible à la déformation. Cet effet de non compaction des domaines amorphes orientés en fonction du niveau de déformation est, par ailleurs, mis en évidence dans une étude de Jolly sur du PA11 massif [JOL00].

En outre, si l'on corrèle la largeur à mi-hauteur du halo amorphe avec la taille des domaines amorphes (dans une direction perpendiculaire à la fibre), l'évolution des largeurs à mi-hauteur révèle une sensible diminution de la taille des domaines amorphes entre 0 et 5% de déformation, puis une stabilisation au-delà.

Concernant les valeurs des paramètres en position méridienne, la position du halo amorphe se déplace significativement vers les petits angles entre FUHP-00% et FUHP-05%, puis tend à se stabiliser pour FUHP-10% : les distances d'interaction entre chaînes amorphes isotropes augmentent.

Compte tenu des faibles intensités mises en jeu en position méridienne, les largeurs à mi-hauteur des halos amorphes saturent à 6 (imposées inférieures ou égales à 6) et le paramètre n'est pas exploitable.

3.2.2.1.2. Evolution de la fraction en masse de domaine amorphe orienté

L'évaluation de la fraction de phase amorphe orientée, F_{ao} , est réalisée via l'ajustement de courbes de Gauss translattées (Cf. Fig. 3.15.). L'intensité diffractante en-dessous de la ligne de base est imputée aux domaines amorphes isotropes ; c'est au-dessus de cette ligne de base que les domaines amorphes orientés sont supposés contribuer au signal. Les paramètres X_{ao} et X_{ai} sont ainsi définis et correspondent respectivement à l'indice de phase amorphe orientée et de phase amorphe isotrope.

Le tableau 3.4. compile les résultats pour les trois niveaux de déformation.

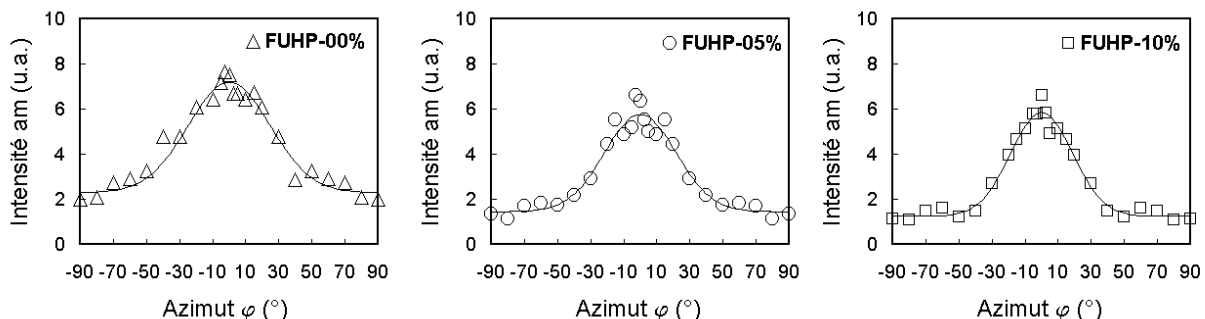


Figure 3.15. : Evolution de l'intensité amorphe en fonction de φ et superposition avec la Gaussienne associée pour FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

| Echantillons | FUHP-00% | FUHP-05% | FUHP-10% |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Fao</i> (en %) | 42,4 | 47,3 | 49,2 |
| <i>Xao</i> (en %) | 22,8 (±1,0) | 23,0 (±1,0) | 22,6 (±1,0) |
| <i>Xai</i> (en %) | 31,0 (±1,0) | 25,6 (±1,0) | 23,3 (±1,0) |

Tableau 3.4. : Fraction en masse des domaines amorphes orientés et isotropes pour FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

L'évolution de la fraction de phase amorphe orientée est très claire. Une importante augmentation est observée entre les états FUHP-00% et FUHP-05% ; la *Fao* passe alors de 42 à 47%. Au-delà, l'indice augmente toujours, mais de seulement de 2% entre FUHP-05% et FUHP-10%.

L'augmentation progressive de la fraction amorphe orientée s'accompagne d'une relative stabilité de l'indice *Xao*, représentatif du taux de phase amorphe orientée, ainsi que de la nette variation de l'indice de phase amorphe isotrope, *Xai* : *Xai* diminue de plus de 17% entre 0% et 5% de déformation, et de 9% entre FUHP-05% et FUHP-10%.

Pour valider les résultats issus de la procédure de désommission, une superposition des diffractogrammes méridiens (non déconvolués) FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10% est présentée figure 3.16.

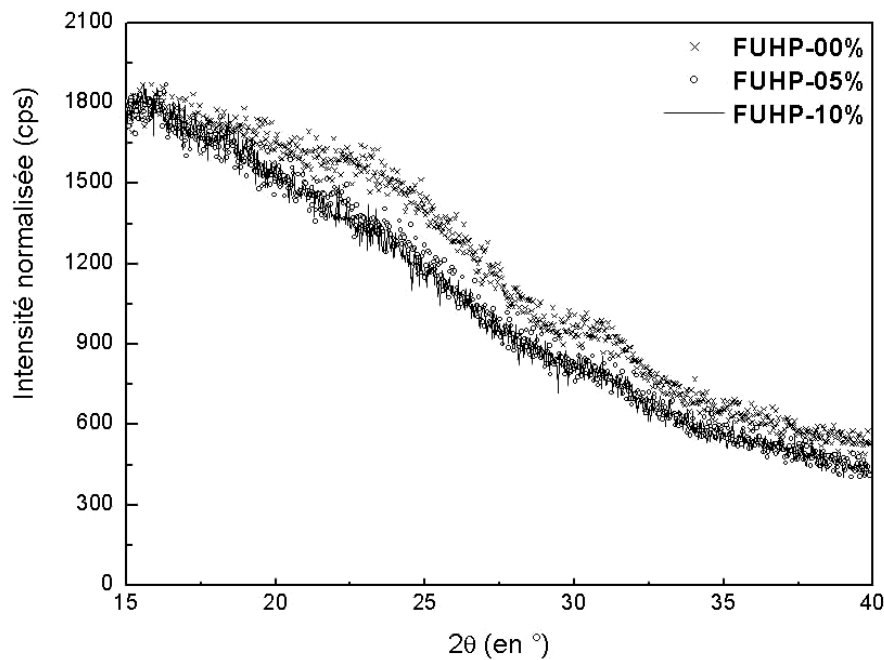


Figure 3.16. : Superposition des diffractogrammes FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10% non déconvolués, configuration méridienne.

Par définition, en configuration méridienne, seule la phase amorphe isotrope contribue au signal diffracté. L'importante chute de l'indice *Xai* entre FUHP-00% et FUHP-05% est illustrée figure 3.16.

Outre la présence à $2\theta \approx 31^\circ$ des pics correspondant à la diffraction des plans (015), le diffractogramme FUHP-00% présente la marque du halo amorphe de manière proéminente comparé à FUHP-05% et FUHP-10%. FUHP-05% et FUHP-10% présentent, quant à eux, des signaux très semblables.

Par ailleurs, les résultats obtenus aboutissent aux mêmes conclusions que certains travaux de la littérature appliqués aux fibres PA6. Via des méthodologies de désommission très similaires, Ponnouradjou et Murthy et al. constatent une augmentation significative de la fraction de phase amorphe orientée en fonction du nombre de chocs [PON98] ou encore du taux d'étirage ("draw ratio", DR) [MUR95a]. Murthy et al. montrent que le taux de phase amorphe isotrope diminue de façon drastique en fonction du taux d'étirage, alors que le taux de phase amorphe orientée se stabilise très vite (dès DR = 2,5).

3.2.2.1.3. Evolution du degré d'orientation des phases amorphes

L'évolution de l'orientation des domaines amorphes est suivie par l'intermédiaire des paramètres $f_{am,z}$ et $f_{ao,z}$, correspondant respectivement à la fonction d'orientation amorphe et à la fonction d'orientation amorphe orientée. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.5. Les valeurs moyennes des angles formés par la chaîne macromoléculaire avec l'axe des fibre figurent en tant que $\phi_{am,z}$ et $\phi_{ao,z}$.

| Echantillons | FUHP-00% | FUHP-05% | FUHP-10% |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $f_{am,z}$ | 0,655 ($\pm 0,01$) | 0,691 ($\pm 0,01$) | 0,718 ($\pm 0,01$) |
| $f_{ao,z}$ | 0,783 ($\pm 0,01$) | 0,865 ($\pm 0,01$) | 0,869 ($\pm 0,01$) |
| $\phi_{am,z}$ | 28,6° | 27,0° | 25,7° |
| $\phi_{ao,z}$ | 22,4° | 17,4° | 12,2° |

Tableau 3.5. : Fonctions d'orientations amorphes et amorphes orientées ; angles correspondants pour FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

La fonction d'orientation amorphe orientée $f_{ao,z}$ – ou $\phi_{ao,z}$, qui en découle – constitue le paramètre pertinent de cette analyse, puisqu'il est indépendant du taux de phase amorphe isotrope.

Une augmentation significative de l'orientation est mise en évidence entre les états FUHP-00% et FUHP-05%. Les régions amorphes orientées subissent une réorientation supplémentaire, traduite en termes de fonction d'orientation : $f_{ao,z}$ passe de 0,78 à 0,86.

Au-delà, entre 5 et 10% de déformation, l'orientation des domaines amorphes orientés semble saturée et stagne à une valeur de 0,87.

Ces résultats mettent en évidence un effet peu décrit dans la littérature. Les analyses de Murthy et al. révèlent une augmentation de la fonction d'orientation amorphe orientée pour des matériaux peu orientés, mais surtout une stabilisation de $f_{ao,z}$ pour les taux d'étirages élevés [MUR95a]. L'invariance de $f_{ao,z}$ au cours des chocs est confirmée par Ponnouradjou [PON98]. A noter que les analyses citées n'ont pas été menées *in situ* – comme c'est le cas dans notre étude – : les échantillons ont été soumis à des efforts ou à des cycles thermo-mécaniques complexes et l'analyse a été réalisée sur des fibres "au repos".

3.2.2.2 - Domaines cristallins : évolutions

3.2.2.2.1. Evolution de la perfection cristalline

La perfection cristalline, définie en configuration équatoriale comme l'écart angulaire entre le doublet (010),(110) et le pic (100), permet d'évaluer la proportion en phase α_1 [HAB79a].

La phase α_1 étant considérée comme la nuance α la mieux ordonnée, ce paramètre permet de caractériser le niveau de désorientation de la phase cristalline, tout en s'affranchissant d'incertitudes expérimentales telles que la reproductibilité de l'alignement des échantillons dans le diffractomètre. Les résultats sont résumés tableau 3.6.

| Echantillon | FUHP-00% | FUHP-05% | FUHP-10% |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| Perfection cristalline, ($\theta_{(010),(110)} - \theta_{(100)}$) | 91,6 min ($\pm 1,2$) | 90,1 min ($\pm 1,2$) | 84,2 min ($\pm 1,2$) |
| Proportion de phase α_1 | 83,3 % ($\pm 1,5$) | 81,3 % ($\pm 1,5$) | 74,0 % ($\pm 1,5$) |

Tableau 3.6. : Evolutions de la perfection cristalline et de la proportion en phase α_1 pour FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

Une évolution de la perfection cristalline est mise en évidence : une diminution progressive de l'écart angulaire entre les deux pics cristallins est observée.

Alors que la perfection cristalline ne diminue que très peu entre les états FUHP-00% et FUHP-05% (de l'ordre de 1%), l'état FUHP-10% met en évidence une chute importante d'environ 6%.

Traduit en termes de taux de phase α_1 , il semble qu'à niveaux de sollicitation croissants, la population de cristallites orientés selon l'axe de la fibre subisse une diminution dans leur degré d'organisation, puisque l'on s'éloigne de la phase α_1 .

La superposition des diffractogrammes non-déconvolués FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10% révèle une évolution significative de la géométrie du profil (Cf. Fig. 3.17.).

Le déplacement apparent du pic (100) par rapport à la relative stabilité du doublet (010),(110) est nettement marqué.

Il peut être rendu compte de cet effet par un déplacement du halo amorphe vers de plus faibles distances d'interaction ($2\theta_{am}^{\varphi=0^\circ}$ vers les grands angles). Or, les variations de ce paramètre se sont avérées faibles (Cf. § 3.2.2.1.).

Microstructuralement, il semble que sous l'effet de l'étirement des chaînes carbonées – mouvement des angles de valence – les chaînes macromoléculaires adjacentes, pontées par des liaisons hydrogène, se rapprochent.

La tendance inverse est mise en évidence pour des fibres PA6 par Murthy et al., pour lesquels l'écart angulaire entre les pics cristallins (200) et le doublet (002),(202) augmente significativement pour les taux d'étirages ("draw ratio", DR) faibles et se stabilise ensuite au-delà de DR = 3,5 [MUR95a]. D'autres auteurs constatent l'invariance du paramètre [PON98,JOL00].

En ce qui concerne une éventuelle évolution de la perfection cristalline pour des cristallites désorientés – ou hors axe – il est impossible de répondre étant donné que le choix de la méthodologie de désommatation consiste à optimiser les positions des deux pics cristallins pour une position équatoriale et de les maintenir fixes pour les autres azimuts.

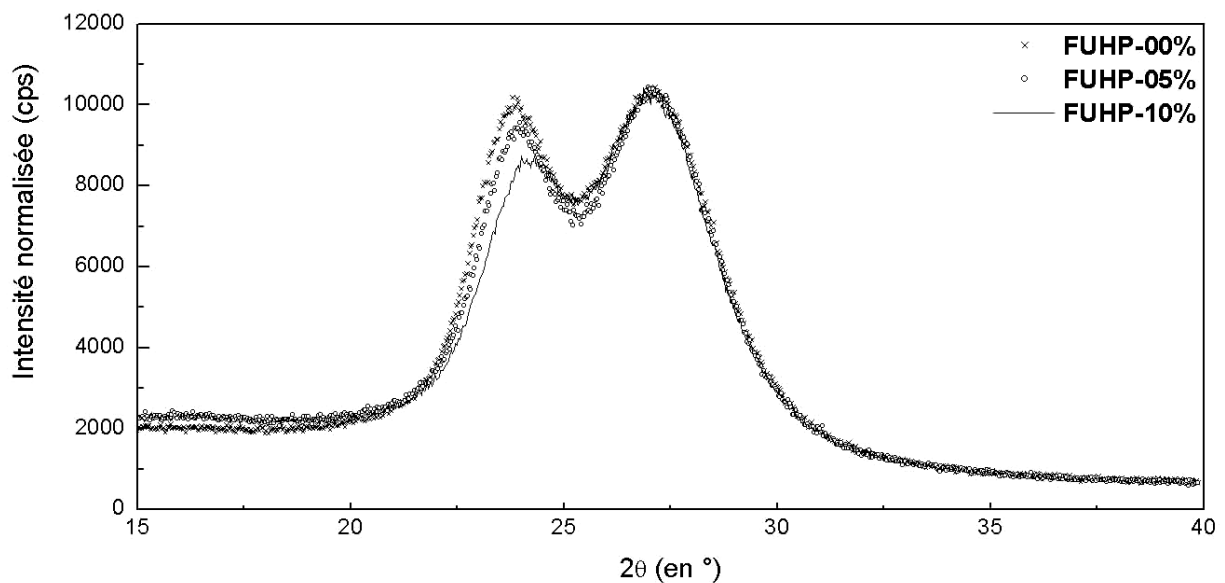


Figure 3.17. : Superposition des diffractogrammes FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%, non déconvolués, configuration équatoriale.

3.2.2.2.2. Evolution de la taille apparente des cristallites et distribution

Largeurs à mi-hauteur et TAC, désommatation équatoriale

Les largeurs à mi-hauteur des pics C_1 et C_2 ainsi que les Tailles Apparentes de Cristallites (TAC), calculées d'après la formule de Scherrer, sont données dans le tableau 3.7.

On rappellera que les valeurs de TAC_{100} correspondent à la largeur du cristal suivant la direction du paramètre cristallin a , c'est-à-dire suivant la direction des ponts hydrogène. Quant à $TAC_{010+110}$, l'interprétation physique de la largeur à mi-hauteur du doublet est moins évidente.

| Echantillon | FUHP-00% | FUHP-05% | FUHP-10% |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\Delta 2\theta_{100}$ (en °) | 1,706 ($\pm 0,04$) | 1,688 ($\pm 0,04$) | 1,966 ($\pm 0,04$) |
| TAC ₁₀₀ (en Å) | 55 (± 1) | 56 (± 1) | 48 (± 1) |
| $\Delta 2\theta_{010+110}$ (en °) | 2,834 ($\pm 0,08$) | 2,604 ($\pm 0,08$) | 2,622 ($\pm 0,08$) |
| TAC ₀₁₀₊₁₁₀ (en Å) | 33 (± 2) | 36 (± 2) | 35 (± 2) |

Tableau 3.7. : Evolution des largeurs à mi-hauteur et TAC des pics cristallins C_1 et C_2 , position équatoriale.

La TAC s'avère ici sensible à la sollicitation mécanique. Alors que la TAC₁₀₀ est stable pour de faibles niveaux de sollicitation – entre 0% et 5% de déformation –, l'édifice cristallin semble s'endommager entre les états FUHP-05% et FUHP-10% : simple distorsion ou décohésion cristalline, il est difficile de conclure. Le "pelage" des cristallites selon la direction a implique nécessairement un allongement considérable des liaisons hydrogène.

Par ailleurs, les TAC₀₁₀₊₀₁₀ obtenues s'avèrent stables pour les trois niveaux de sollicitation (0 - 5 et 10% de déformation). La quasi-invariance du doublet (010),(110), déjà observée en 2.3.1.2., s'explique par la procédure d'optimisation : le doublet est plus large et ne chevauche que de très peu le halo amorphe.

Distribution des TAC

Les distributions de largeurs à mi-hauteur du pic cristallin (100), $\Delta 2\theta_{C1}$, pour les différents niveaux de déformation sont représentées en fonction de l'azimut en figure 3.18.

Les plus gros cristallites, pour lesquels les largeurs de pic à mi-hauteur sont les plus faibles, présentent une orientation préférentielle selon l'axe de la fibre.

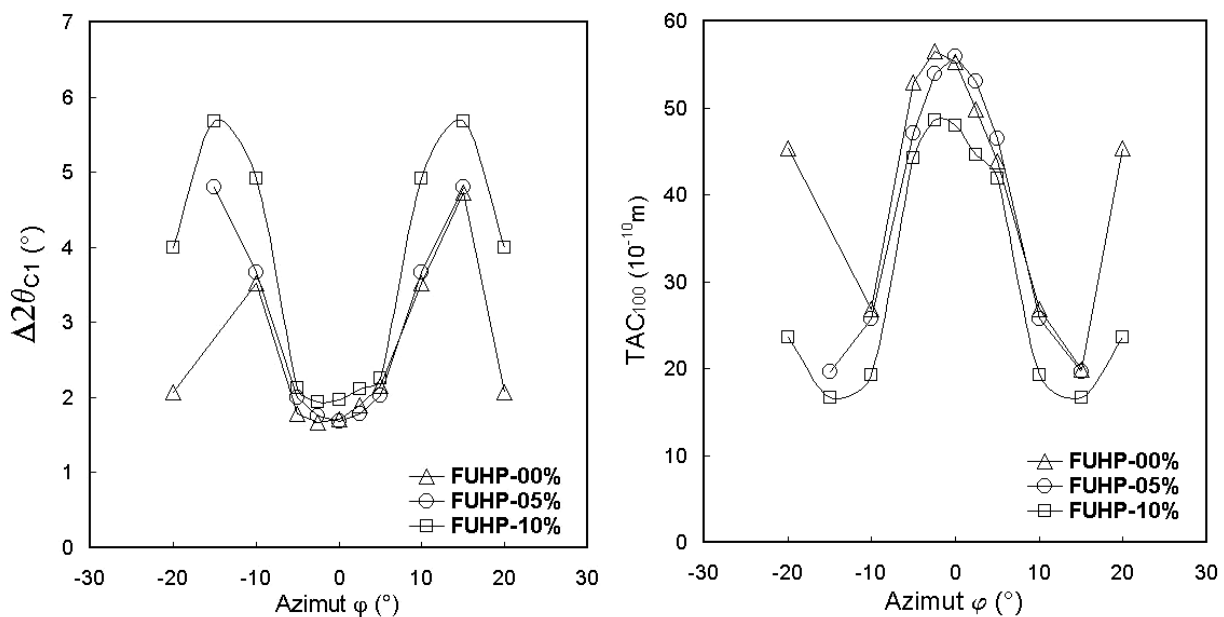


Figure 3.18. : Variations de la largeur à mi-hauteur et de la TAC en fonction de l'azimut, pour les états FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

Alors que les distributions FUHP-00% et FUHP-05% semblent très proches, FUHP-10% fait apparaître un comportement particulier : distribution plus étroite et TAC sensiblement plus faible.

On rappelle que les points correspondant à des azimuts de plus ou moins 20° sont à considérer avec plus de prudence : le signal cristallin étant moins important, l'erreur de détermination due à la désomation est maximale.

Les variations de TAC₀₁₀₊₁₁₀ sont semblables mais moins marquées.

Heuvel et al. ainsi que Salem et al. observent le même phénomène, à savoir que la forme de la distribution varie avec l'étirage de la fibre : à étirage croissant, on assiste à un resserrement de la TAC autour de l'équateur ^[SAL87].

Ce phénomène signifie qu'entre FUHP-05% et FUHP-10%, les cristallites désorientés par rapport à l'axe de la fibre subissent préférentiellement une diminution de TAC : les cristallites les plus désorientés représentant les cristallites dits "faibles".

3.2.2.2.3. Evolution de l'orientation de la phase cristalline

L'évolution de l'orientation cristalline est évaluée via le paramètre $f_{c,z}$, fonction d'orientation cristalline. Les résultats des ajustements des variations d'intensité du pic cristallin (100) sont présentés figure 3.19. Les fonctions de Gauss optimisées permettent de calculer la fonction d'orientation cristalline $f_{c,z}$ ainsi que les valeurs correspondantes de $\phi_{c,z}$ (Cf. Tab. 3.8.).

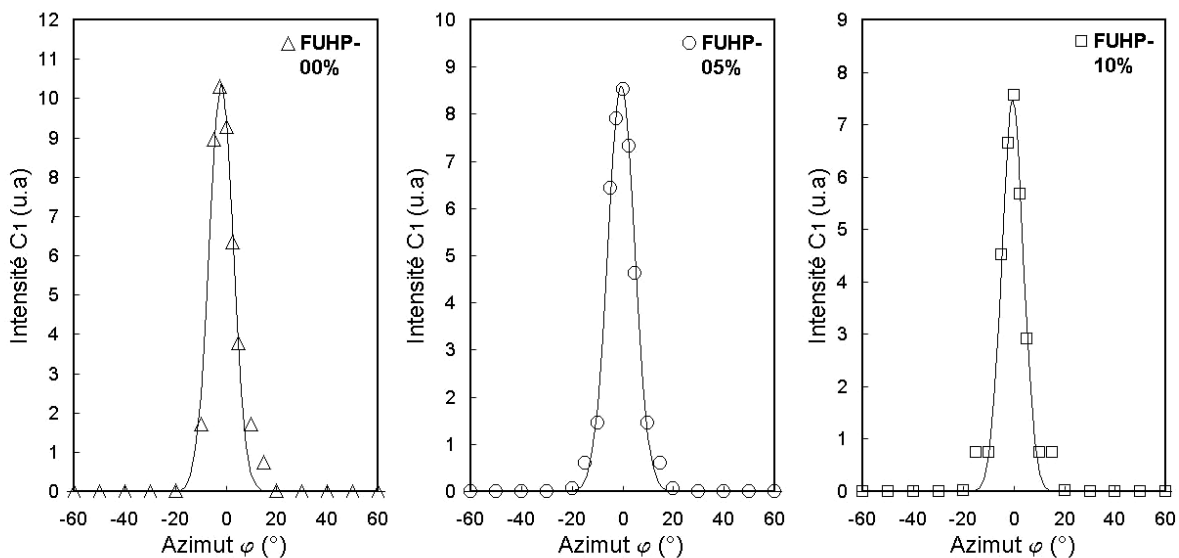


Figure 3.19. : Variations des intensités du pic (100) en fonction de l'azimut pour les états FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

| Echantillons | FUHP-00% | FUHP-05% | FUHP-10% |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $f_{c,z}$ | 0,980 ($\pm 0,005$) | 0,975 ($\pm 0,005$) | 0,983 ($\pm 0,005$) |
| $\phi_{c,z}$ | 4,7° | 5,3° | 4,3° |

Tableau 3.8. : Evolution de la fonction d'orientation cristalline et angles équivalents, FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

Les valeurs obtenues varient peu pour les niveaux de sollicitation étudiés. Les légères augmentations d'orientation appréciées entre FUHP-00% et FUHP-05%, ainsi que la faible diminution notée entre FUHP-05% et FUHP-10%, ne paraissent pas significatives. L'orientation cristalline ne semble donc pas être affectée pour ces niveaux de déformation.

Les travaux de la littérature présentent la même tendance : la quasi-invariance de l'orientation cristalline pour des niveaux d'orientation déjà significatifs [SLU68,SIM81,MUR95a,PON98]. On note cependant que les travaux de Salem et al. [SAL87] révèlent une sensible augmentation de $f_{c,z}$ en fonction de l'étirage.

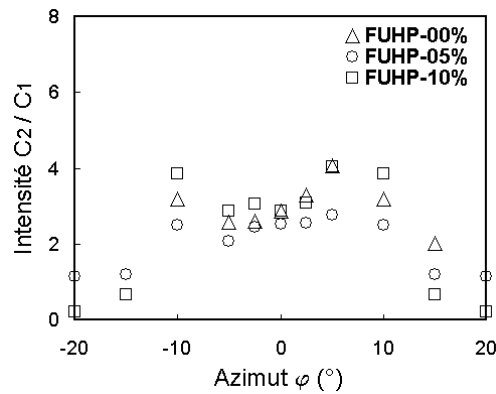


Figure 3.20. : Rapport des intensités des pics (010), (110) et (100) pour FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

A titre indicatif, le rapport des intensités relatives C1 et C2 en fonction de l'azimut pour les trois niveaux de sollicitation est donné en figure 3.20. Le ratio moyen, indicateur de confiance de la qualité de la désommission, est de l'ordre de 2 ou 3.

3.2.2.2.4. Variation de l'indice de cristallinité

L'indice de cristallinité, X_c , est évalué à partir du rapport entre les intensités totales diffractées par les pics cristallins et la somme totale des aires des intensités diffractées.

Les résultats des évaluations pour les différents niveaux de sollicitation sont présentés tableau 3.9.

| Echantillons | FUHP-00% | FUHP-05% | FUHP-10% |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| X_c (en %) | 46,2 ($\pm 2,0$) | 51,4 ($\pm 2,0$) | 54,1 ($\pm 2,0$) |

Tableau 3.9. : Variation de l'indice de cristallinité pour les états FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

L'évolution relative du taux de cristallinité en cours de déformation est significative, de l'ordre de 17% au total.

On assiste à une augmentation graduelle du taux de cristallinité : très nette entre FUHP-00% et FUHP-05% (évaluée à +11%), puis moins soutenue entre FUHP-05% et FUHP-10% (+5%).

Par ailleurs, l'augmentation du taux de cristallinité en fonction du nombre de chocs ou du taux d'étirage est mis en évidence pour les fibres PA6. Les travaux de Murthy et al. ^[MUR95a] révèlent cette augmentation continue en fonction du taux d'étirage, induite, selon eux, par la cristallisation d'une partie de la phase amorphe en phase α , ainsi que, dans des proportions plus faibles, par la transformation de la phase α en phase γ . Selon Ponnouradjou ^[PON98] l'augmentation de X_c en fonction du nombre de chocs est due à un épaississement des lamelles cristallines.

D'autre part, des travaux basés sur la DRX mais ne procédant pas à la désommission ou déconvolution des diffractogrammes mettent en lumière ce même phénomène sur des fibres PA66, citons les travaux de Dumbleton et al. ^[DUM68] qui étudient des nuances de filaments pour différents taux d'étirages, et Chang et al. ^[CHA99] qui effectuent leurs analyses *in situ* sous irradiation synchrotron sur fibres unitaires en tension.

3.3 - Analyse des propriétés locales de la fibre : état de contrainte local

3.3.1 - Gradient de propriétés : effet cœur/peau

3.3.1.1 - Evaluation ponctuelle : étude systématique Stokes / anti-Stokes

L'étude se focalise sur deux zones spatiales de la fibre au repos : la surface et le cœur. Notamment pour répondre à une interrogation majeure, à savoir : existe-t-il un gradient de propriétés dans la fibre ? La résolution spatiale de la micro-spectroscopie Raman – de l'ordre de $1\mu\text{m}$ dans le plan horizontal – répond à la problématique en permettant une analyse très locale du système.

Une première série d'essais est réalisée de manière ponctuelle, à cœur et en surface d'une fibre non sollicitée mécaniquement, afin de vérifier les possibilités de la technique et la réponse du système. Différents spectres Raman sont réalisés en focalisant le laser sur les bords de la fibre, et en réalisant des pointés en bord d'échantillon ou à cœur.

Une étude systématique des spectres en configuration Stokes et anti-Stokes a l'avantage de conduire une étude fine des positions des bandes de vibration : la désomation est menée sur deux pics dont les fréquences sont égales en valeur absolue.

L'allure des spectres Stokes et anti-Stokes pour les polarisations parallèles et perpendiculaires est présentée pour les fibres FUHP en figure 3.21. Les résultats de l'analyse, concernant FUHP, sont présentés sur le tableau 3.10.

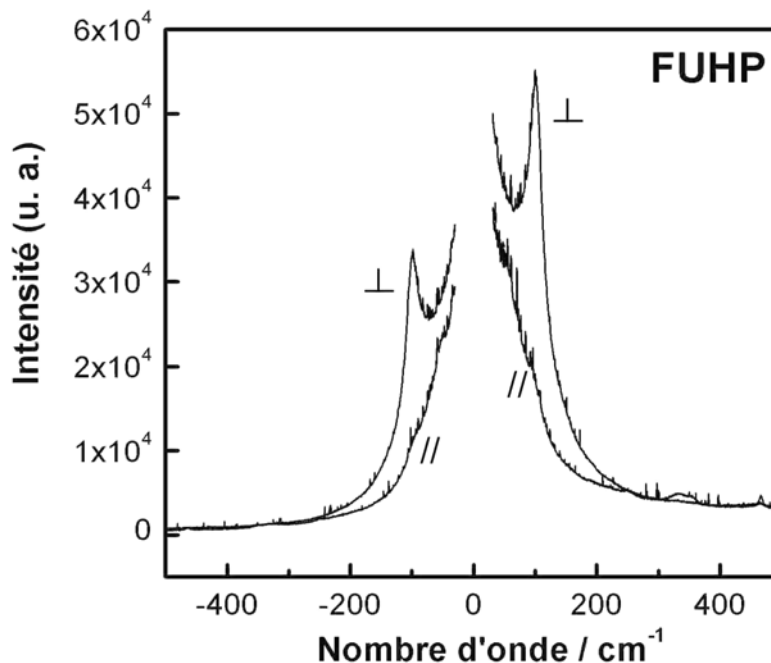


Figure 3.21. : Allure des spectres polarisés dans la gamme $-400 +400\text{ cm}^{-1}$ pour FUHP. Polarisations parallèles et perpendiculaires à l'axe de la fibre.

| Localisation | Cœur (C) | Peau (P) | $\Delta\nu$ (P-C) |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| Nombre d'onde moyen (cm^{-1}) | 98,8 ($\leq \pm 0,3$) | 99,3 ($\leq \pm 0,3$) | + 0,5 |

Tableau 3.10. : Valeurs moyennes des positions du pic basse fréquence en condition Stokes et anti-Stokes pour FUHP.

La forte polarisation de la bande basse fréquence s'illustre ici encore pour les fibres ultra-haute performances (FUHP).

La désommatation des spectres obtenus pour une polarisation perpendiculaire (\perp) – des domaines spectraux Stokes et anti-Stokes – révèle, sur une moyenne de trois spectres par pointé, un déplacement moyen du nombre d'onde de l'ordre $+0,5 \text{ cm}^{-1}$ entre les zones de peau et de cœur.

Traduit en termes de niveau de contrainte, d'après la calibration du micro-extensomètre Raman réalisé en §3.2.1.2., les niveaux de contrainte vus en peau sont inférieurs à ceux vus dans les domaines de cœur. Une évaluation quantitative du différentiel, exprimée en contrainte, sera réalisé plus bas en 3.3.1.2. On rappellera que l'étalonnage micro-extensométrique de la raie 100 cm^{-1} , présenté en figure 3.11., est réalisé pour des domaines de cœur. En considérant ces domaines comme niveau de référence σ_0 , les zones périphériques de la fibre révèlent des contraintes résiduelles de compression (selon l'axe de la fibre).

3.3.1.2 - Identification du profil en section transverse

L'allure du profil du gradient de propriétés de la fibre FUHP est évaluée en utilisant la platine micrométrique X-Y qui réalise un déplacement pas à pas de l'échantillon. Le laser est focalisé sur les bords de la fibre, l'acquisition est ensuite automatique : le laser balaie une ligne d'acquisition ("cartographie 1D"). La propriété du montage optique confocal garantissant une information en majeure partie extraite du plan focal, les données obtenues permettent de définir un profil de contrainte sur une coupe "virtuelle" de la section diamétrale de la fibre.

La figure 3.22. présente les résultats de la cartographie 1D ainsi qu'une micrographie optique correspondante.

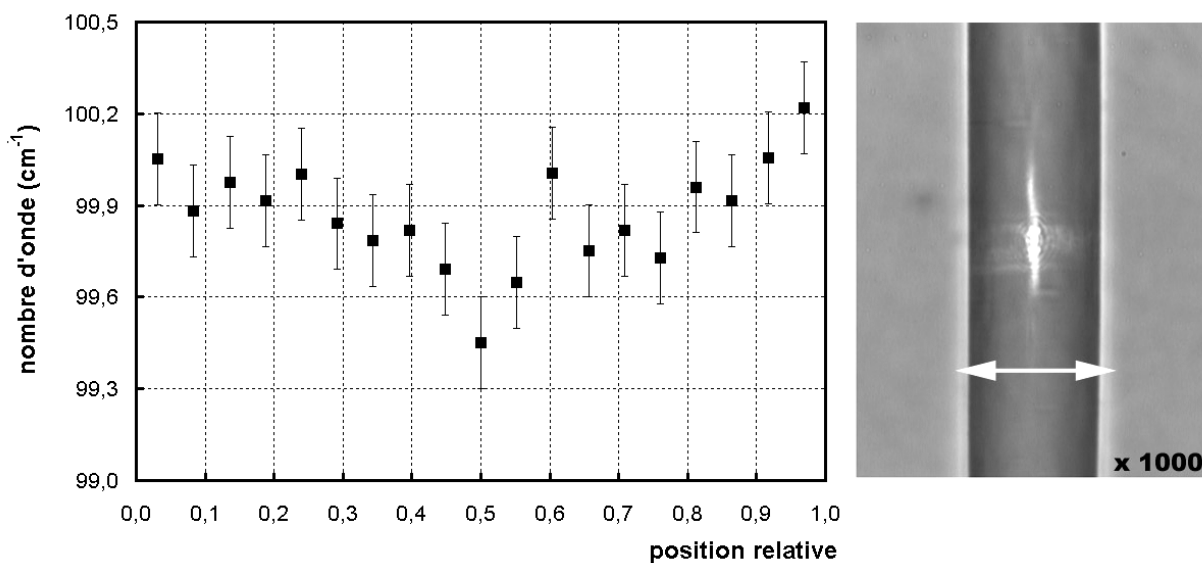


Figure 3.22. : Acquisition en ligne à travers une section diamétrale de la fibre FUHP non sollicitée et micrographie optique correspondante (647,1 nm, 2000 s, 15 mW).

Les positions relatives 0 et 1 correspondent aux bords de la fibre. Moyenne réalisée sur trois fibres.

Chaque point de la figure correspond à une moyenne de trois essais. Les points, correspondant à la position du pic "marqueur", sont présentés en fonction de leur position relative dans la fibre. Les barres d'erreur sont évaluées à un pixel du détecteur CCD.

L'allure du profil est symétrique, et permet d'estimer la taille des domaines dits de "cœur" et de "peau". L'effet, observé de façon ponctuelle et qualitative en §3.3.1.1., pour les positions relatives 1 et 1/2, est ici confirmé.

Le déplacement moyen en nombre d'onde est ici de l'ordre de $+0,4 \text{ cm}^{-1}$. Plus qu'un effet cœur/peau à proprement parler, il s'agit d'un gradient de propriétés : l'effet mis en lumière est progressif dans la section de la fibre. Afin de calculer le différentiel de contrainte entre les zones de peau et de cœur, une évaluation de la taille des domaines est nécessaire pour réaliser l'équilibre des efforts. La zone de "peau" couvre

environ la moitié du diamètre. La calibration de μ -extensométrie nous venant en aide, on trouve que le niveau de contrainte en peau est environ 200 MPa plus faible qu'au centre de la fibre.

A noter que l'amplitude de l'effet semble varier le long de la fibre.

Depuis longtemps, on cherche à mettre en évidence des effets cœur/peau ou encore des gradients de propriétés dans la section de la fibre. La faible conductivité thermique des polymères, associée à la très importante surface d'échange de la fibre – comparée à son volume –, sont des facteurs qui laissent penser que la fibre, lors de sa mise en œuvre, ne subit pas le même cycle thermomécanique dans toute sa section. L'intérêt à caractériser les premiers microns de la fibre est d'autant plus crucial que, sans anticiper sur le chapitre 5 du mémoire, les mécanismes de rupture s'initient de manière quasi-systématique en surface.

Différentes explications sont proposées dans la littérature. Un degré d'orientation des fibrilles préférentiel en surface est avancé par Prevorsek et al. [PRE77]. Nasri [NAS00] suppose, après une technique de coloration de fibres PA66 à l'acide picrique, que la meilleure diffusion en peau est due à des domaines cristallins de taille plus réduite et à des zones amorphes plus longues en surface. Aujourd'hui, Kamath et al. [KAM02] discutent de l'effet plastifiant de l'ensimage sur des fibres PA6, en couplant nano-indentation et observations AFM. Graham et al. [GRA00], étudiant des fibres de Kevlar, mènent une étude assez similaire via IFM (Interfacial Force Microscope), et montrent que le module de la fibre est plus élevé à cœur qu'en peau, la peau présentant un degré de cristallinité et un arrangement moins parfait. Par micro-diffraction des rayons-X, une orientation préférentielle de la microstructure en peau est révélée dans le cas de fibres Rayonne [MUL00].

Enfin, citons les travaux de Narajan et Michielsen [NAT99] qui, par spectroscopie Raman confocale, ont mis en évidence des gradients d'orientation en cœur et peau sur des fibres bi-composées (PET/PP).

3.3.2 - Résultat complémentaire : localisation de la déformation

La fibre unitaire sollicitée présente, pour des niveaux de déformation et de contrainte élevés, dans certains cas, des stries transversales sur lesquelles la lumière diffuse de manière singulière. La figure 3.23. présente l'acquisition en ligne réalisée au voisinage d'un défaut ainsi que la micrographie correspondante, pour une fibre FUHP sollicitée à environ 10% de déformation.

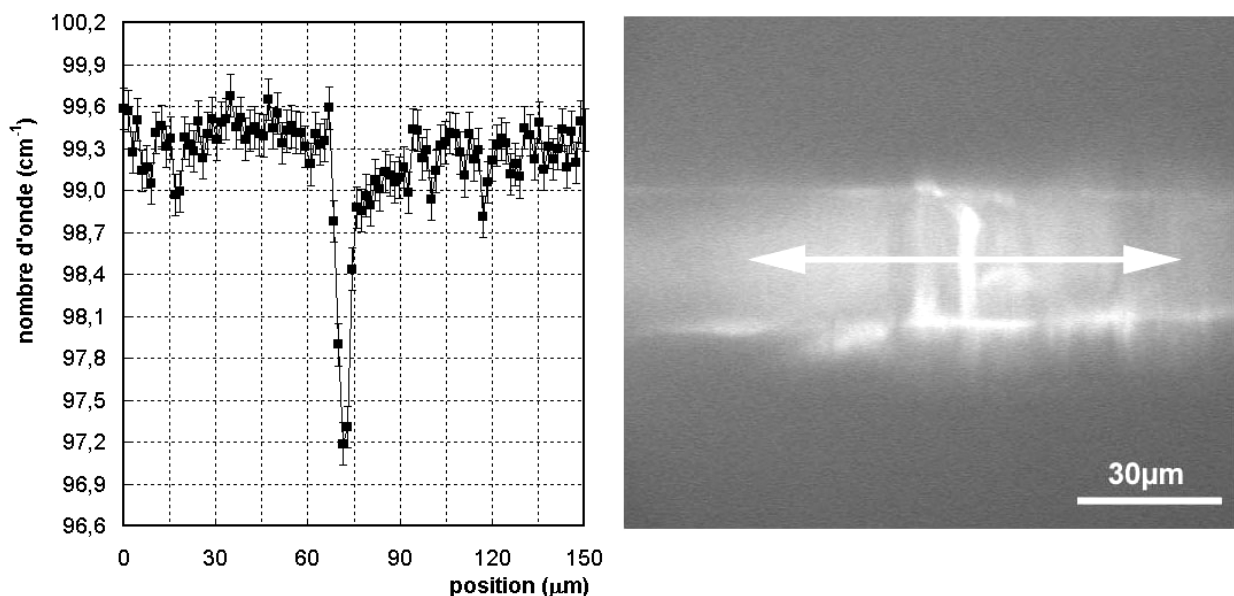


Figure 3.23. : Acquisition en ligne le long d'un défaut et micrographie optique correspondante, FUHP.

Pour 10% de déformation, la fibre FUHP présente de manière aléatoire le long de l'axe, des stries révélées par la microscopie optique. Défaut pré-existant ou bien endommagement local, il est difficile de conclure. Néanmoins, localement, au niveau de la strie, une diminution considérable du nombre d'onde est révélée, de l'ordre de $-2,5 \text{ cm}^{-1}$. Ce qui, en utilisant la loi d'extensométrie précédemment définie indiquerait que la

fibre supporte localement un niveau de contrainte en tension équivalent à 1,8 GPa : soit près de deux fois la résistance mécanique – macroscopique – à rupture.

A noter que la perturbation ou le transfert de charge se fait sur une faible longueur – environ 20 μm – ce qui traduit la cohésion latérale de l'édifice microstructural.

3.4 - Synthèse : micro-mécanismes de déformation et propriétés locales

Afin d'aller plus loin dans la compréhension du comportement mécanique macroscopique – rigidité et rupture – à l'échelle de la fibre, le couplage DRX/micro-spectroscopie Raman est venu apporter un éclairage nouveau sur les fibres PA66. Deux échelles sont étudiées :

- i/ la micro ou nano-structure et ses évolutions en cours de déformation,
- ii/ à une échelle plus large, celle de la fibre, un gradient de propriétés dans la section de la fibre, où des concentrations de contraintes locales sont révélées.

i/ évolution des nano-structures : identification des mécanismes de déformation

Le suivi de l'évolution des paramètres microstructuraux en fonction du niveau de sollicitation mécanique – en traction uniaxiale – permet de décorréler les contributions des différentes phases en présence. L'étude des micro-mécanismes mis en jeu pour accommoder la déformation mécanique s'est focalisée sur la fibre ultra-haute performance FUHP : la micro-spectrométrie Raman couvrant une large gamme de déformations imposées sur la fibre unitaire (σ_0 allant de 0 à 800 MPa), et l'analyse DRX, couplée à une procédure de désommatation des diffractogrammes, explorant trois états de déformation d'un faisceau de fibres (FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%), (Cf. Fig. 3.24.).

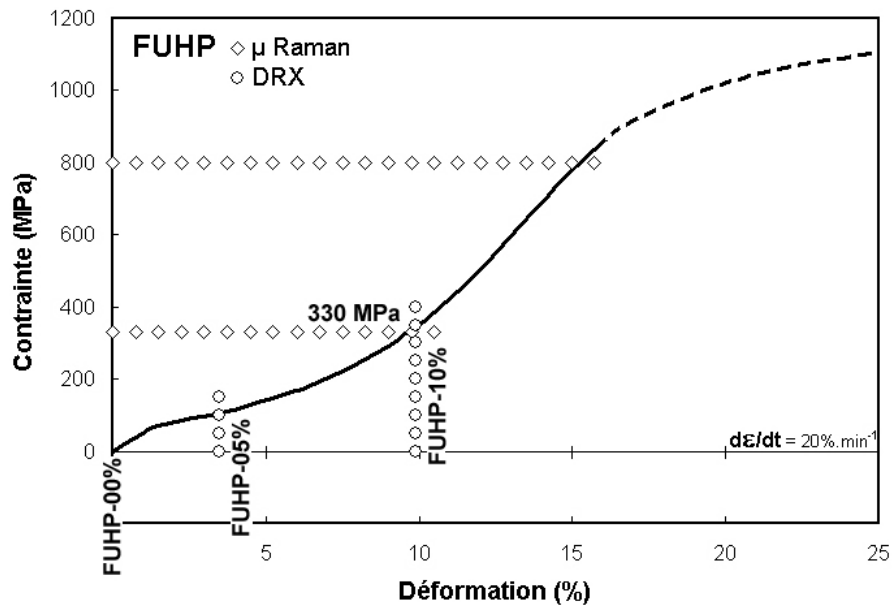


Figure 3.24. : Visualisation des niveaux d'effort imposés sur une courbe de traction caractéristique.
 ○ Analyse DRX (FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%) et ◇ analyse Raman (σ_0 de 0 à 800 MPa).

L'analyse couplée par la micro-spectroscopie Raman et la diffraction des rayons-X permet de proposer la description suivante, en fonction du niveau de déformation macroscopique imposé à la fibre.

Pour de faibles extensions : entre les états FUHP-00% et FUHP-05%

De FUHP-00% à FUHP-05% : insensibilité des régions cristallines à la sollicitation mécanique

- la réponse vibrationnelle de μ -spectroscopie Raman est muette vis à vis de la sollicitation mécanique : les chaînes carbonées des domaines cristallins ne sont pas sollicitées.
- la perfection cristalline reste quasi-invariante.
- la TAC_{100} et l'allure de la distribution restent stables.
- l'orientation cristalline, exprimée par la fonction d'orientation cristalline $f_{c,z}$, est inchangée.
- l'indice de cristallinité, X_c , présente une augmentation relative significative de +11%.
L'indice, déjà assez élevé de l'ordre de 46,2% pour la fibre brute, passe à 51,4% pour l'état FUHP-05%.
L'interprétation de cette "cristallisation" sous déformation est discutée dans le paragraphe concernant l'évolution des domaines amorphes.

De FUHP-00% à FUHP-05% : accommodation des domaines amorphes

- pas de réponse vibrationnelle observée en μ -spectroscopie Raman : les chaînes carbonées des domaines amorphes orientés ne sont pas sollicitées. A ce stade, la composante amorphe isotrope n'est pas désommée mais, néanmoins, on peut supposer que les domaines amorphes isotropes présentent peu d'entrelacements ou de points d'ancrage pour ce niveau d'extension des chaînes.
- la densité des chaînes macromoléculaires amorphes isotropes diminue faiblement (-2%).
Les distances moyennes inter-chaînes sont évaluées, en configuration méridienne, à 4,454 Å pour FUHP-00% et à 4,545 Å pour FUHP-05%.
- tout en subissant une forte réorientation additionnelle – $f_{ao,z}$ passant de 0,783 à 0,865 –, la densité des domaines amorphes orientés est peu, voire pas, modifiée.
La valeur moyenne de l'angle formé par les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe orientée et l'axe de la fibre passe de 22,4° à 17,4°, alors que la position du halo amorphe en configuration équatoriale reste quasiment inchangée.
- l'arrangement des régions amorphes orientées est nettement perturbé : la largeur à mi-hauteur augmente de près de 19% (en relatif).
L'élargissement du pic peut être consécutif à une diminution de la taille des domaines diffractants ou bien à des défauts de compaction. Néanmoins, il semble peu probable qu'il s'agisse de l'effet de distorsion étant donné que la densité de ces domaines reste peu modifiée.
- l'indice de phase amorphe isotrope, X_{ai} , chute de manière très significative (-17%, en relatif).
 X_{ai} passe de 31% pour la fibre au repos à 25,6% pour l'état FUHP-05% : une proportion non-négligeable de phase amorphe isotrope s'oriente et se comptabilise en s'additionnant à X_{ao} , l'indice de phase amorphe orientée.
- la fraction de phase amorphe orientée, F_{ao} n'est pas affecté par la déformation : la proportion reste constante dans la fibre.
De même que les domaines amorphes isotropes s'orientent, les régions amorphes orientées subissent, on l'a vu avec l'indice $f_{ao,z}$, une réorientation supplémentaire. Les distances caractéristiques d'interaction des domaines amorphes orientés, originellement – au repos – très proches entre phase amorphe et phase cristalline, se confondent ici. Entre FUHP-00% et FUHP-05%, un peu plus d'un cinquième de phase amorphe orientée est comptabilisé dans l'indice de cristallinité, X_c .

Pour les niveaux moyens d'extension : entre les états FUHP-05% et FUHP-10%

De FUHP-05% à FUHP-10% : sollicitation des régions cristallines

- la réponse vibrationnelle de μ -spectroscopie Raman ne semble être réactive à la sollicitation mécanique qu'à partir de 330 \pm 30 MPa (équivalent à FUHP-10%) : la chaîne carbonée cristalline et/ou amorphe orientée initie son extension.
- l'orientation cristalline $f_{c,z}$ est inchangée.
- la perfection cristalline diminue de façon significative : 90,1 minutes pour FUHP-05% et 84,2 minutes pour FUHP-10%.

Traduit en termes de proportion en phase α_I , le ratio passe de 81% à 74% ; le niveau d'arrangement des domaines cristallins diminue : il s'éloigne de α_I , phase la mieux ordonnée, plus dense ($d_{\alpha I} = 1,24$ et $d_{\alpha II} = 1,15$ [HAB79a]).

On assiste à une densification des plans (100), sous l'effet de l'extension des chaînes carbonées (mouvement des angles de valence) ; les chaînes adjacentes pontées par des liaisons hydrogène se rapprochent. Les feuillettes de zigzags planaires contenant les liaisons hydrogène pourraient en conséquence avoir tendance à s'éloigner.

□ la TAC_{100} des cristallites orientés selon la direction de la fibre diminue sensiblement (-14%, en relatif) et la distribution se resserre autour de l'équateur.

Les cristallites les plus désorientés par rapport à l'axe de la fibre subissent préférentiellement une diminution de TAC ; l'effet de la sollicitation est plus critique pour ces cristallites dits "faibles".

L'interprétation de la diminution de TAC est duale : s'agit-il d'un phénomène de pelage des cristallites dans la direction des ponts hydrogène ou de distorsion de réseau ?

□ l'indice de cristallinité Xc , subit une augmentation graduelle (+5%) : Xc passe de 51% pour l'état FUHP-05% à 54% pour FUHP-10%.

De FUHP-05% à FUHP-10% : stabilisation des domaines amorphes

□ la réactivité de la réponse vibrationnelle de micro-spectroscopie Raman n'est observée qu'à partir de FUHP-10% : les chaînes carbonées des domaines amorphes orientés initient leur extension.

□ la diminution de la densité des domaines amorphes isotropes se stabilise.

La position des chaînes macromoléculaires amorphes perpendiculaires à l'effort mécanique se stabilise : entrelacements et nœuds physiques peuvent bloquer l'extension des chaînes.

Les distances moyennes inter-chaînes sont évaluées, en configuration méridienne, à 4,545 Å pour FUHP-05% et à 4,565 Å pour FUHP-10%.

□ aucune réorientation significative des chaînes amorphes orientées n'est observée : $f_{ao,z}$ stabilisée à 0,865 pour FUHP-05% passe à 0,869 pour FUHP-10%.

□ la densité ainsi que l'arrangement des régions amorphes orientées restent inchangés.

Les largeurs à mi-hauteur et positions de diffraction en configuration équatoriale ne sont pas perturbées.

□ l'indice de phase amorphe isotrope, Xai diminue encore de manière significative (-9%, en relatif).

Xai passe de 26% pour l'état FUHP-05% à 23% pour FUHP-10% : en s'orientant, une proportion de phase amorphe isotrope se comptabilise en tant que phase amorphe orientée.

□ la fraction de phase amorphe orientée, Fao n'est toujours pas affecté par la déformation : la proportion reste constante dans la fibre.

Entre FUHP-05% et FUHP-10%, environ 13% de phase amorphe orientée est comptabilisée comme indice de cristallinité.

Les résultats concernant l'analyse DRX sont compilés dans le tableau 3.11.

| Etat mécanique | | FUHP-00% | FUHP-05% | FUHP-10% |
|----------------------------------|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| <i>Domaines microstructuraux</i> | | | | |
| Cristallites | $(\theta_{(010),(110)} - \theta_{(100)})$ | 91,6 min ($\pm 1,2$) | 90,1 min ($\pm 1,2$) | 84,2 min ($\pm 1,2$) |
| | TAC_{100} (Å) | 55 (± 1) | 56 (± 1) | 48 (± 1) |
| | $f_{c,z}$ | 0,980 ($\pm 0,005$) | 0,975 ($\pm 0,005$) | 0,983 ($\pm 0,005$) |
| | Xc % | 46 (± 2) | 51 (± 2) | 54 (± 2) |
| Amorphe | $2\theta_{am} - d_{am} (\varphi = 0^\circ)$ | 24,41° - 4,231 Å | 24,66° - 4,189 Å | 24,56° - 4,205 Å |
| | $\Delta 2\theta_{am} (\varphi = 0^\circ)$ | 2,480° | 2,942° | 2,958° |
| | $2\theta_{am} - d_{am} (\varphi = 90^\circ)$ | 23,17° - 4,454 Å | 22,70° - 4,545 Å | 22,60° - 4,565 Å |
| | Fao | 0,42 | 0,47 | 0,49 |
| | Xai % | 31 (± 1) | 26 (± 1) | 23 (± 1) |
| | Xao % | 23 (± 1) | 23 (± 1) | 23 (± 1) |
| | $f_{ao,z}$ | 0,783 ($\pm 0,01$) | 0,865 ($\pm 0,01$) | 0,869 ($\pm 0,01$) |
| | $f_{am,z}$ | 0,655 ($\pm 0,01$) | 0,691 ($\pm 0,01$) | 0,718 ($\pm 0,01$) |

Tableau 3.11. : Tableau récapitulatif de l'analyse DRX pour les états FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%.

ii/ A l'échelle de la fibre, des hétérogénéités : gradient de propriétés et concentration de contraintes

Les informations obtenues par micro-spectroscopie Raman permettent d'identifier et de localiser les propriétés à l'échelle de la fibre. Deux points essentiels sont mis en évidence :

□ l'existence d'un gradient de propriétés dans la section de la fibre ainsi qu'une évaluation quantitative du phénomène.

La zone périphérique dite de "peau" s'étend sur environ la moitié du diamètre de la fibre. L'effet se traduit par un différentiel de niveau de contrainte entre le cœur et la périphérie de la fibre : la peau subit des contraintes résiduelles d'environ 200 MPa inférieures à celles de cœur.

L'effet peut s'expliquer par la différence des cinétiques de refroidissement : la périphérie se solidifiant plus vite – en amont du procédé –, elle subirait de ce fait des taux d'étirage plus importants.

□ une localisation de la déformation avec une évaluation locale du niveau de contrainte au voisinage de la singularité.

Localement, au voisinage d'un défaut – probablement préexistant –, le niveau de contrainte subi par la fibre peut atteindre 1,8 GPa, alors que le niveau de contrainte macroscopique pour ce niveau de sollicitation est $\sim 0,4$ GPa.

La structure fortement hétérogène des polymères semi-cristallins et, dans le cas qui nous anime plus particulièrement, de la fibre PA66, implique des comportements mécaniques distincts pour les différentes phases en présence. Les synthèses des analyses Raman et DRX convergent pour décrire les micro-mécanismes de déformation. L'accommodation de la déformation est d'abord contrôlée par les domaines amorphes et notamment amorphes isotropes, puis à partir d'une valeur "seuil" – évaluée à 330MPa (± 30 MPa) par la spectroscopie Raman, ou entre FUHP-05% et FUHP-10% par l'analyse DRX – les domaines cristallins et/ou amorphes orientés pilotent la déformation. Néanmoins, un certain nombre de points particuliers restent à expliciter.

1/ L'augmentation de l'indice de cristallinité, fréquemment observée dans la littérature [MUR95a,PON98,CHA99], est ici mise en évidence pour une fibre étudiée *in situ* (sous condition de chargement) dès de très faibles niveaux de sollicitation.

Plus qu'un mécanisme de "cristallisation" à part entière, ce phénomène est attribué à une assimilation des domaines amorphes orientés – réorientés sous l'effet de la charge – à des régions cristallines. Au total, pour un niveau de déformation de 10% (macroscopique), plus d'un tiers de la phase amorphe orientée vient "renforcer" l'édifice cristallin.

2/ La diminution de TAC_{100} – selon la direction cristallographique **a** –, concomitante à une augmentation de 5% de l'indice cristallin, est relevée entre les états FUHP-05% et FUHP-10%. D'autre part, on note entre FUHP-00% et FUHP-05%, que la TAC_{100} reste inchangée alors que l'indice de cristallinité augmente considérablement.

Les cristallites ne sont donc pas "renforcés" par addition de chaînes latérales. Et il semble peu probable que la création et la multiplication de nouvelles zones cristallines dans la fibre aient lieu sans que la TAC_{100} en soit entachée (notamment entre FUHP-00% et FUHP-05%). Les chaînes macromoléculaires semblent contribuer alors, soit à un épaissement de la lamelle selon la direction **b** [PON98], soit à une croissance cristalline suivant **c** [DUM68] (direction de cristallisation pendant le procédé de filage textile [MAG93]).

La dernière hypothèse va dans le même sens que des derniers travaux de Bukosek et Prevorsek [BUK00]. En fonction du taux d'étirage, ils montrent qu'une fibre PA6 voit la géométrie de ses cristallites significativement modifiée : une extension cristalline selon **c**, simultanément à une diminution de la dimension transversale des cristallites.

Une densification des plans (100), observée sur la fibre FUHP, est mise en évidence alors que l'on note une diminution de la perfection cristalline : on s'éloigne de la phase cristalline α_1 pour aller vers des valeurs de densités cristallines plus faibles. Peut-on alors parler d'une décohésion des feuillettes contenant les liaisons hydrogène ?

3/ La diminution de la taille des domaines amorphes orientés, dans une direction transversale (perpendiculaire à l'axe de la fibre), est observée pour de faibles niveaux d'extension (entre FUHP-00% et FUHP-05%), pour compenser la stabilité de l'indice X_{ao} . Dès 5% de déformation, les domaines amorphes orientés semblent alors s'étendre longitudinalement.

4/ Concernant l'identification de la valeur "seuil" au-delà de laquelle les mécanismes de déformation enthalpiques sont activés (chaînes carbonées amorphes orientées et cristallines en extension), les analyses Raman et DRX présentent une disparité. La spectroscopie Raman l'évalue à 330 MPa – au centre de la fibre –, alors que la DRX semble montrer que les entités cristallines contribuent un peu avant au comportement mécanique, entre 3,5 et 10% de déformation.

Cet écart peut être imputé à une simple dispersion expérimentale. Néanmoins, il semble suggérer un effet, à savoir : pour des niveaux de contrainte macroscopiques inférieurs à 330 MPa, les domaines dits de "peau", non explorés par la spectroscopie Raman sur la courbe maîtresse figure 3.11., pourraient déjà, localement, avoir dépassé ce seuil et intervenir donc dans le bilan global réalisé par DRX. Ce mécanisme suggérerait alors qu'en dépit du différentiel de contraintes résiduelles vu en "peau", le comportement mécanique de la peau, plus rigide, anticiperait les mécanismes enthalpiques. La microstructure est-elle plus orientée en peau?

5/ L'évaluation locale, au voisinage d'un défaut, du niveau de contrainte subi par la fibre dans la section endommagée met en lumière l'importante disparité "macro/micro" des grandeurs mécaniques. Peut se poser la question de l'homogénéité de la déformation. Au-delà de la valeur seuil de 330 MPa, la dispersion observée du nombre d'onde – en fonction de la contrainte macroscopique – se révèle importante bien que la position du pic de référence Raman ne soit pas sensible à une translation le long de la fibre.

Tous ces éléments sont repris dans la discussion du chapitre 6.

Chapitre 4.

ANALYSE ET IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE ; SIMULATION NUMERIQUE

Après une analyse mécanique comparative des différentes fibres – FUHP, FHP et MT – ce chapitre se focalisera sur le comportement mécanique – en traction monotone – de la fibre ultra-haute performance FUHP. La terminologie même de comportement mécanique est à expliciter avant de l'aborder. Par "comportement" mécanique, on entend une réponse homogène – en contrainte ou en déformation – d'une structure lorsqu'elle est soumise à une sollicitation mécanique. Cette notion est à différencier de l'étude des mécanismes d'endommagement et de rupture (i.e. présence d'une singularité géométrique).

L'analyse menée dans le cadre de ce chapitre exclura les domaines de contrainte et de déformation engendrant un couplage avec l'endommagement et la rupture.

Une première partie présentera les résultats expérimentaux visant à identifier un comportement mécanique aux temps courts (traction monotone à différentes vitesses de sollicitation, essais de relaxation pour durées d'essai inférieures à cent secondes). S'ajoutera une caractérisation des propriétés mécaniques transverses, réalisée notamment à l'appui d'une fibre "modèle" de gros diamètre, MG. Les coefficients de compressibilité et d'anisotropie sont déterminés.

Le deuxième volet de ce chapitre traitera de la simulation numérique par éléments finis (EF) du comportement FUHP.

Enfin, pour anticiper sur les mécanismes d'endommagement – traités dans le chapitre 5 – une analyse numérique comparative s'efforcera de quantifier l'impact de l'anisotropie sur la triaxialité des contraintes.

4.1 - Caractérisation mécanique multiaxiale de la fibre unitaire : procédure expérimentale

4.1.1 - Evaluation de la section de la fibre

La normalisation des essais mécaniques en termes de contrainte nominale $\sigma = F/S_0$ constitue une étape incontournable et d'autant plus décisive en ce qui concerne des géométries telles que celles des fibres.

Les conclusions de l'étude statistique, menée chapitre 2 en 2.2.1., au sujet des dispersions géométriques des fibres s'avère utile pour définir la procédure d'évaluation de la section – ou titre – des fibres testées. Deux tendances y sont révélées : tout d'abord, de fortes disparités entre diamètres unitaires pour les multifilaments FUHP et FHP et enfin une bonne régularité du diamètre est vérifiée le long de la fibre, pour l'ensemble des échantillons, sur une distance moyenne minimale de 50 mm pour l'ensemble des échantillons. Les essais mécaniques, on le verra en 4.1.2., étant réalisés pour une distance de travail ou longueur de jauge de 50 mm, la section de la fibre est considérée constante : une évaluation ponctuelle du diamètre suffit.

Le diamètre des fibres unitaires est systématiquement mesuré par l'intermédiaire d'une nappe laser via un appareillage Mitutoyo. Le dispositif est constitué d'un émetteur – la nappe laser – ainsi que d'un récepteur – plaque CCD – ; l'alignement de l'échantillon est précisément repéré à l'aide de vis micrométriques de centrage. Les possibilités offertes proposent une gamme de mesures entre 5 μm et 2 mm, ainsi qu'un choix au niveau des algorithmes de traitement des contrastes selon le niveau d'opacité des échantillons.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé pour des fibres "étalons" – non métallisées – dont les diamètres sont préalablement évalués de façon précise au microscope électronique à balayage selon la procédure décrite au chapitre 2 en 2.1.4.

La précision garantie du dispositif est de l'ordre de $\pm 0,05 \mu\text{m}$; néanmoins, l'état de surface de la fibre – impuretés ou défauts – implique des dispersions importantes ; la fiabilité de la mesure est de l'ordre de 0,3 μm .

4.1.2 - Machines d'essais mécaniques

Les machines d'essais mécaniques utilisées – dédiées aux fibres unitaires –, ainsi que les boîtiers électroniques associés, sont des dispositifs entièrement développés et conçus au CdM.

Depuis le premier prototype – "the Universal Fibre Tester" – développé par Bunsell et al. ^[BUN71], de nouvelles générations de machines se sont succédées pour proposer des essais mécaniques complexes sous très faible charge.

Deux types de dispositifs sont utilisés. Le premier, dit "faible charge", est adapté aux fibres FUHP, FHP et MT, dont les diamètres sont de l'ordre de 30 μm – titre compris entre 7,5 et 8 dtex –. Le second, dit "gros monofilament", est dédié aux fibres MG dont le diamètre moyen est de l'ordre de 200 μm – 360 dtex –.

L'ensemble des essais est réalisé à température et humidité relative contrôlées (21°C et 50% H.R.).

4.1.2.1 - Dispositif d'essais mécaniques "faible charge"

Le dispositif "faible charge", présenté figure 4.1., est composé d'un mors fixe – à gauche – et d'un chariot mobile sur lequel est fixé le mors dit "mobile". La distance de référence entre les mors en position initiale, appelée distance de travail ou longueur de jauge L_0 , est de 50 mm. Cette distance permet de s'affranchir au mieux des effets des mors – problèmes d'alignement de la fibre dans les mors – et garantit un effort de traction pure.

Le déplacement du chariot mobile est assuré par une vis mère asservie par un moteur ; l'électronique associée permet de réaliser un contrôle en charge ou en déplacement. Différents types d'essais mécaniques peuvent être menés : relaxation (palier de déformation imposé), fluage (palier de charge

imposé) ou bien encore des essais de traction pour différentes vitesses de sollicitation. Dans la gamme de vitesses de déplacement que permet le dispositif, trois niveaux de vitesses de sollicitation sont étudiés : TH (niveau "haut" : $400\%.\text{min}^{-1}$), TM ("moyen" : $100\%.\text{min}^{-1}$) et TB ("bas" : $20\%.\text{min}^{-1}$), (Cf. Tab. 4.1.). La charge est mesurée via une cellule Sensotec de 2,5 N, fixée sur le mors mobile. La technologie, basée sur des jauges semi-conductrices, garantit une excellente sensibilité, équivalente à $\sim 0,01$ g, mais demande en revanche un contrôle de la température pour éviter toute dérive du capteur. La mesure du déplacement du chariot mobile est assurée par un capteur Sensotec de type LVDT (Linear Voltage Displacement Transducer). Le domaine de linéarité du capteur permet de travailler sur une amplitude d'allongement de 20 mm. La précision obtenue est de l'ordre de 0,1% pleine échelle, soit une erreur de 20 μm .

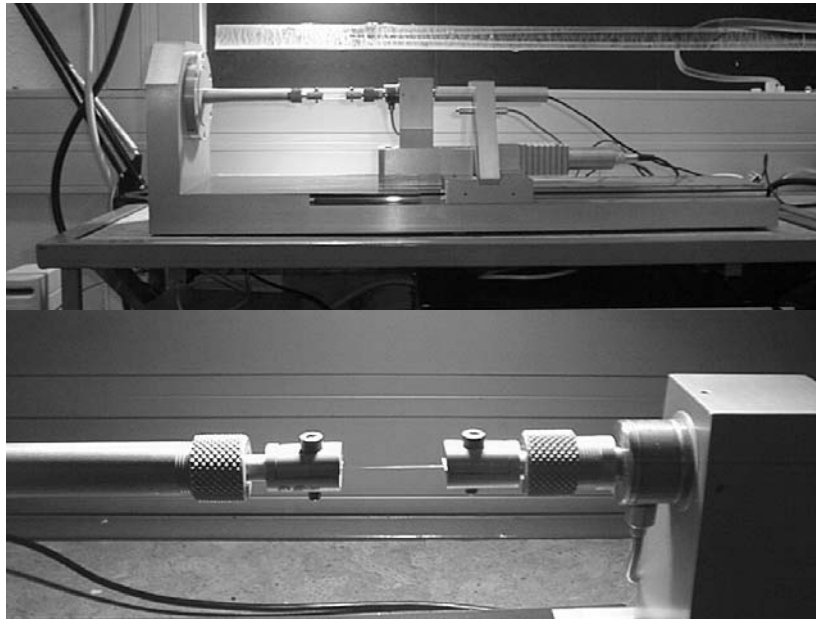


Figure 4.1. : Dispositif de traction, vue d'ensemble et mors, dédié aux fibres FUHP, FUHP et MT.

| Conditions | TH | TM | TB |
|-------------------|--|--|---|
| $d\varepsilon/dt$ | $400\%.\text{min}^{-1}$ $6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ | $100\%.\text{min}^{-1}$ $1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ | $20\%.\text{min}^{-1}$ $3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |

Tableau 4.1. : Définition des essais de traction TH, TM et TB, et vitesses de déformation correspondantes.

Un calcul d'erreur, mené en Annexe 2, permet de visualiser l'impact des incertitudes sur le comportement mécanique en traction.

L'acquisition et le stockage des données sont assurés via une carte National Instrument avec un logiciel ATS de la société SYSMA.

D'autre part, le nombre minimal d'essais à réaliser afin de caractériser une valeur moyenne significative sur une population de fibres, déterminé par Oudet ^[OUD94] et Vève ^[VEV87], et couramment utilisé ^[PON98], est fixé à 30. Cette valeur dépend du matériau et de la dispersion de ses propriétés.

On notera cependant que le monofilament textile MT, pour des raisons de commodité, a été testé dans les laboratoires du Centre de Recherches de Lyon (Rhodia) avec les procédures de test en usage.

La très bonne régularité du titre permettant de réaliser une série de tests très rapidement, en continu – sans contrôle de diamètre –, le dispositif STATIMAT ME (de la société Textechno), équipé de mors pneumatiques vient saisir la fibre après chaque essai de traction. Les mêmes conditions, $L_0 = 50$ mm et vitesses de déformation TH, TM et TB, sont respectées. Le déplacement est mesuré par un codeur incrémental d'une résolution de 20 μm . Enfin, la cellule de charge utilisée possède une capacité de 10 N et garantit une précision de l'ordre de 0,5%.

4.1.2.2 - Dispositif mécanique "gros monofilament" MG

Le dispositif mécanique dédié aux fibres MG, diamètre moyen 200 μm , est présenté en figure 4.2.

Le principe du dispositif est identique à celui présenté plus haut en 4.1.2.1., mais le dimensionnement du bâti, ainsi que les différents capteurs utilisés, permettent de travailler à plus forte charge.

Le système de fixation de la fibre est sensiblement différent, basé sur le principe du cabestan : la fibre est enroulée autour d'un axe avant d'être fixée à des mors de serrage. Les effets de glissement dans les mors sont ainsi écartés au mieux.

La cellule de charge (Sensotec) peut supporter des efforts de 50 N, la sensibilité est équivalente à $\sim 0,1g$. Concernant la mesure de déplacement, le capteur est de type LVDT (Sensotec) dont le domaine de linéarité s'étend sur 50 mm et garantit une précision de 50 μm . Afin de travailler dans les mêmes conditions de vitesse de déformation, et étant donné les possibilités de la machine en termes de vitesse de déplacement, la longueur de jauge choisie est de 100 mm.

Deux conditions de vitesse de déformation sont investiguées : les conditions TM et TB (Cf. Tab. 4.1.).

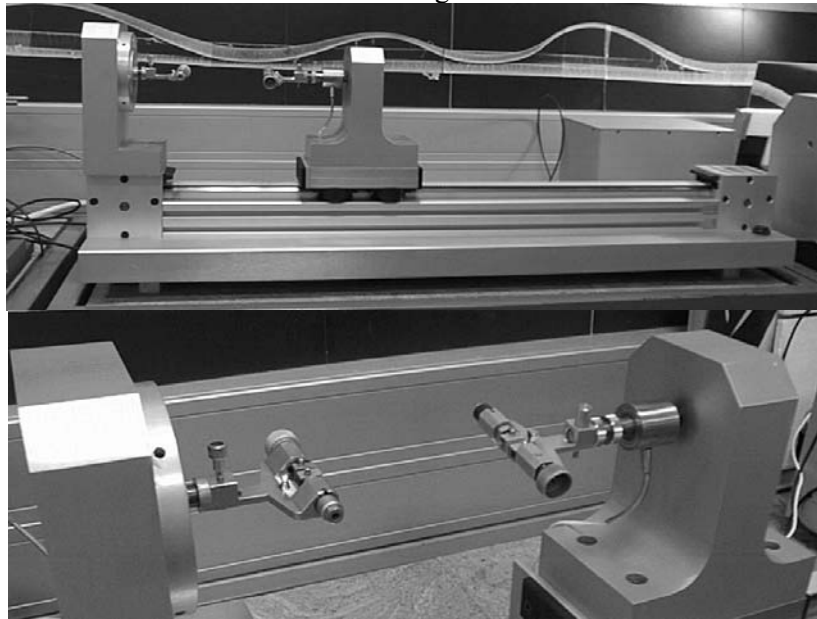


Figure 4.2. : Dispositif de traction, vue d'ensemble et mors, utilisé pour le "gros monofilament", MG.

A noter que la régularité du titre concernant le monofilament MG est vérifiée pour cette distance de travail.

4.1.3 - Contrôle *in situ* de la déformation transverse : description du dispositif

Une mesure de la déformation transverse *in situ* est réalisée via un microscope optique longue focale, présenté figure 4.3.



Figure 4.3. : Dispositif optique longue focale permettant le suivi de la déformation transverse, fibre MG.

Les limites de résolution de la microscopie optique ne permettent d'appliquer la technique que pour les fibres de gros titre MG – diamètre moyen de l'ordre de 200 μm –. La mesure du déplacement transverse est assurée via le microscope optique Questar, pour des grossissements de l'ordre de $\times 450$.

La détection du signal est assurée au moyen d'une caméra CCD et elle est couplée à une acquisition d'images (768 x 576 pixels) via un vidéo logiciel d'acquisition (Picolo).

L'acquisition n'est pas réalisée en continu, notamment à cause des délais expérimentaux nécessaires à la mise au point. La fibre, sous tension, est caractérisée pour différents niveaux de sollicitation en allongement, jusqu'à rupture finale.

Bien que le diamètre du monofilament soit particulièrement régulier, un marquage visuel de la fibre permet un repérage de la zone d'intérêt et les mesures sont systématiquement réalisées dans une même zone de la fibre. La mise au point étant réalisée en bord de la fibre, la mesure consiste à évaluer la distance bord à bord, laquelle renseigne sur le diamètre de la fibre ; l'incertitude est évaluée à 1,5 μm .

On suppose à ce titre que la déformation dans une section transverse est homogène et isotrope (hypothèse d'isotropie transverse).

La mesure permet d'évaluer le coefficient de Poisson des fibres MG, en calculant le rapport, en valeur absolue, de la déformation transversale sur la déformation longitudinale.

4.1.4 - Analyse du comportement transverse : essai brésilien

4.1.4.1 - Principe de l'essai brésilien

Les fibres étant des structures fortement élancées – par définition –, une caractérisation de l'anisotropie, à l'échelle mécanique, présente des difficultés expérimentales dues aux faibles dimensions transversales.

Au vu des géométries, un essai de traction dans la direction transverse est impossible à conduire. Des méthodes alternatives sont donc développées. L'essai brésilien ou essai de traction indirecte, imaginé dans les années 50, répond à cette problématique en proposant une procédure de test qui consiste à réaliser une compression radiale de la fibre entre deux plaques parfaitement lisses et parallèles (Cf. Fig. 4.4.).

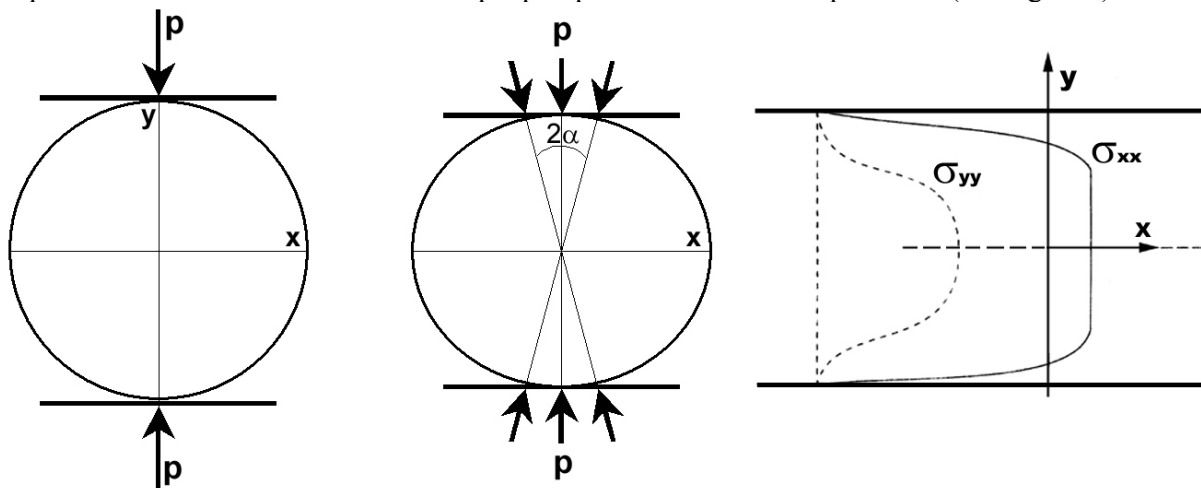


Figure 4.4. : Vue schématique d'une barre circulaire de rayon R , comprimée entre deux surfaces parallèles ; allure du profil de contrainte.

Dans le cas d'une barre cylindrique – de rayon R et de longueur L – sous l'effet d'une pression de compression p , les surfaces d'appui se déforment pour α petit et la charge appliquée va se distribuer sur une surface $2\alpha RL$.

L'évolution de la charge appliquée en fonction du déplacement relatif des surfaces d'appui, aux méthodes de dépouillement près, caractérise le comportement transverse, en compression, du cylindre.

Les solutions du problème sont obtenues en se basant sur des hypothèses d'élasticité, d'isotropie – dans la section du cylindre – et de symétrie du comportement en traction/compression. Les expressions des

distributions des contraintes σ_{xx} et σ_{yy} le long d'un diamètre, exprimées en fonction de la coordonnée radiale r (distance par rapport au centre du cylindre), sont données^[LAV02] :

$$\sigma_{xx} = -\frac{2p}{\pi} \left\{ \frac{(1-r^2)\sin 2\alpha}{1-2r^2\cos 2\alpha+r^4} - \tan^{-1} \left[\frac{1+r^2}{1-r^2} \tan \alpha \right] \right\}$$

$$\sigma_{yy} = \frac{2p}{\pi} \left\{ \frac{(1-r^2)\sin 2\alpha}{1-2r^2\cos 2\alpha+r^4} - \tan^{-1} \left[\frac{1+r^2}{1-r^2} \tan \alpha \right] \right\}$$

σ_{yy} , contrainte de compression, et σ_{xx} , effort de traction résultant, atteignent leurs maximums au centre de la barre, pour r nul.

Concrètement, l'analyse de l'essai s'effectue en exprimant la contrainte maximale appliquée pour $r = 0$; on peut écrire $P = 2\alpha pRL$ où P est la force appliquée, R et L les caractéristiques géométriques de la barre.

On a alors :

$$\sigma_{xx} = -2P / \pi DL > 0$$

La normalisation de la déformation appliquée est réalisée d'après l'approximation proposée par Peltier^[PEL54] et Kamst et al.^[KAM99] :

$$\varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{yy} / (3 + \nu) = -\Delta D / D_0 / (3 + \nu)$$

avec, ε_{yy} la déformation verticale (de compression), ν le coefficient de Poisson, ΔD la variation du diamètre et D_0 , diamètre initial.

L'expression du module de Young, E , est alors donnée par l'expression^[PEL54,KAM99] :

$$E = \frac{2P(3 + \nu)}{\varepsilon_{yy}\pi DL}$$

Ainsi, ce test est couramment utilisé pour caractériser les résistances à rupture en traction de céramiques, bétons^[PEL54], roches^[CLA02] ou encore denrées alimentaires^[KAM99]. La surface de rupture se produit dans le plan diamétral joignant les surfaces d'appui (selon y) et l'effort résultant responsable de la rupture s'interprète comme un effort de traction dans une direction x , normale à la charge de compression appliquée.

La même méthodologie est employée par Hadley et al.^[HAD65] et Pinnock et al.^[PIN66] pour obtenir le module transverse de filaments de polyamide, polyéthylène téréphtalate et polypropylène.

4.1.4.2 - Dispositif expérimental et dépouillement de l'essai brésilien

Les essais brésiliens ont été développés au Centre de Recherches de Lyon, au sein du groupe API et réalisés au Centre de Recherches d'Aubervilliers (Rhodia). Le dispositif, schéma de principe et photographie, est présenté en figure 4.4.

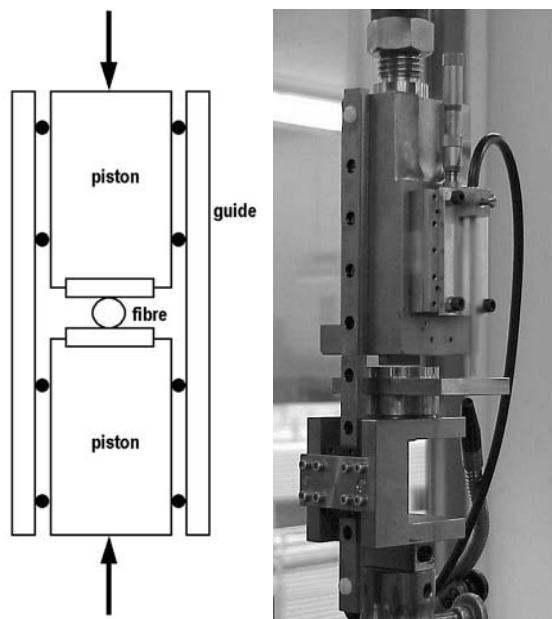


Figure 4.5. : Principe de l'essai brésilien et présentation du dispositif expérimental (CRL).

La principale difficulté expérimentale consiste à maintenir les surfaces d'écrasement parfaitement parallèles. La planéité et la rugosité de ces surfaces sont tout aussi déterminantes.

Une longueur de fibre de quelques millimètres est disposée entre les pistons. Le dispositif, piloté en déplacement, évalue le déplacement du piston via un capteur optique qui garantit une précision de l'ordre de 2 nm. L'amplitude maximale de mesure est de 20 μm .

La charge est mesurée via une cellule de 200 N, d'une précision de 0,5% pleine échelle (soit 5 N).

Les comportements de deux types de fibres sont analysés : les fibres ultra haute-performance, FUHP, et le gros monofilament, MG.

Les essais sont réalisés à 23°C et pour une vitesse de déformation transverse de $1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (100%.min⁻¹).

Le diamètre de la fibre est préalablement mesuré au microscope électronique à balayage.

Le dépouillement des essais est effectué selon la procédure décrite dans la littérature ^[LAV02,KAM99,CLA02]. La déformation de traction ε_{xx} , est donnée par $\varepsilon_{xx} = -\Delta D/D_0 / (3 + \nu)$, où ΔD est le déplacement du piston – compression –, D_0 le diamètre initial de la fibre et ν le coefficient de Poisson. L'effort transmis est, quant à lui, normalisé en termes de contrainte via la relation : $\sigma_{xx} = -2P / \pi LD_0$, avec P la force appliquée, L la longueur de la fibre et D_0 le diamètre initial de la fibre.

4.2 - Caractérisation du comportement mécanique : résultats

La forte sensibilité du PA66 à l'humidité et à la température – dans les conditions ambiantes – exige de réaliser les essais mécaniques sous contrôle de température et d'humidité relative. On note que la température de transition vitreuse T_g , évaluée via DSC au chapitre 2, est aux alentours de 40°C, pour les fibres FHUP, FHP et MT, stockées à 21°C et 50% H.R.

L'ensemble des essais mécaniques est réalisé pour des conditions contrôlées à 21°C et 50% H.R.

4.2.1 - Analyse du comportement longitudinal : résultats

4.2.1.1 - Traction monotone : allure et dispersion du comportement

Allure du comportement et comparaison des fibres FUHP, FHP, MT et MG

Le comportement en traction de l'ensemble des fibres FUHP, FHP, MT et MG est présenté figure 4.6.

Les courbes sont représentées en contrainte et déformation nominales, via les expressions respectives F/S_0 et $\Delta l/l_0$.

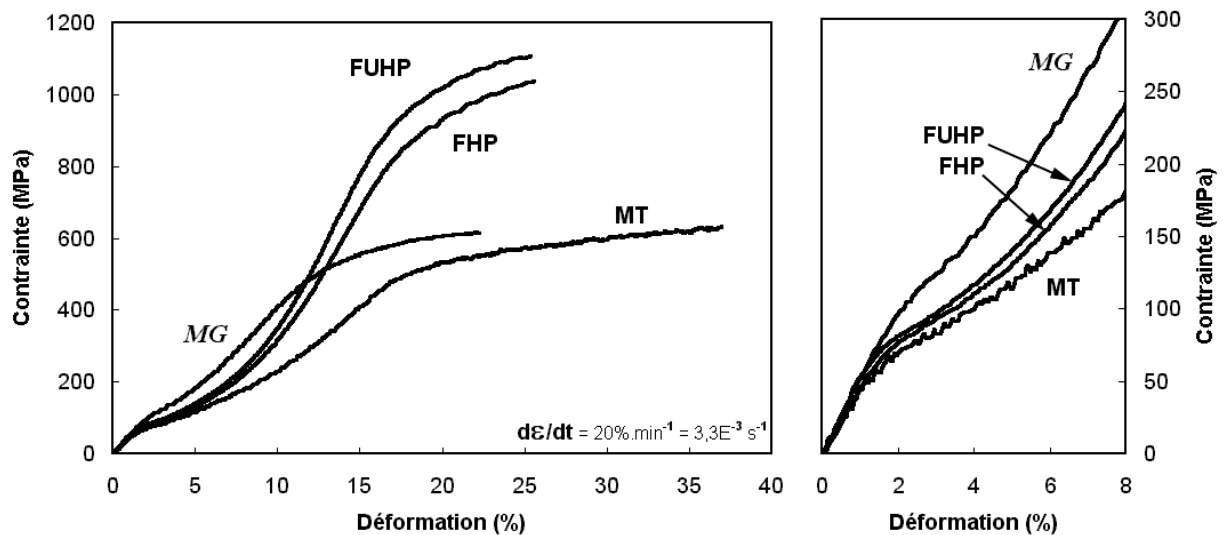


Figure 4.6. : Comportement mécanique des fibres FUHP, FHP, MT et MG ($TM : 3,3 \times 10^{-3} s^{-1}$).

L'allure générale du comportement est similaire pour l'ensemble des fibres. Le comportement est fortement non-linéaire et présente trois zones distinctes comportant des changements de concavité.

La première partie des courbes, proche de l'origine, révèle un domaine quasi-linéaire – de 0 à 2% de déformation – sur lequel le module tangent à l'origine E_i est défini. La rigidité est assez semblable pour les fibres FUHP, FHP et MG. La fibre textile présente, quant à elle, un module à l'origine plus faible (Cf. Tab. 4.2.).

| Echantillons | FUHP | FHP | MT | MG |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Module initial, E_i (GPa) | $5,3 \pm 0,20$ | $4,8 \pm 0,18$ | $4,0 \pm 0,15$ | $5,0 \pm 0,19$ |

Tableau 4.2. : Modules initiaux E_i pour les fibres FUHP, FHP, MT et MG ($TM : 1,6 \times 10^{-2} s^{-1}$).

Au-delà de 2% de déformation, l'allure générale des courbes, présente une concavité vers le haut : l'alignement progressif des macromolécules conduit à la rigidification du comportement, traduite par une augmentation significative du module tangent.

La forme de la courbe en "S" rappelle la composante entropique ou caoutchoutique du comportement.

Le troisième, et dernier, régime de déformation – conduisant à la rupture finale – révèle une courbe en plateau pour lequel le module tangent est faible.

A titre comparatif, on note que jusqu'à 10% de déformation, la fibre MG présente la plus forte rigidité suivie de FUHP et FHP – confondus – puis MT. Au-delà, la courbe subit un fléchissement final qui l'amène à des tenues mécaniques proches de MT.

Les fibres FUHP et FHP révèlent un comportement superposé jusqu'à environ 14%, puis FUHP se détache en montrant une rigidité supérieure.

Conformément aux données fournies par Rhodia, les fibres haute-performance FUHP et FHP se distinguent des fibres MT et MG.

Dispersion du comportement mono et multifilamentaire

Chaque type d'essai – pour une nuance de fibre et vitesse de sollicitation données – est répété trente fois. La superposition des essais met en évidence des dispersions (Cf. Fig. 4.7. et 4.8.).

Les figures révèlent une dispersion significative du comportement des fibres FUHP (multifilamentaires), par rapport aux fibres MT (monofilamentaires).

La dispersion mise en évidence pour FUHP est bien supérieure aux dispersions expérimentales imputées aux incertitudes les plus pessimistes (Cf. Annexe 2).

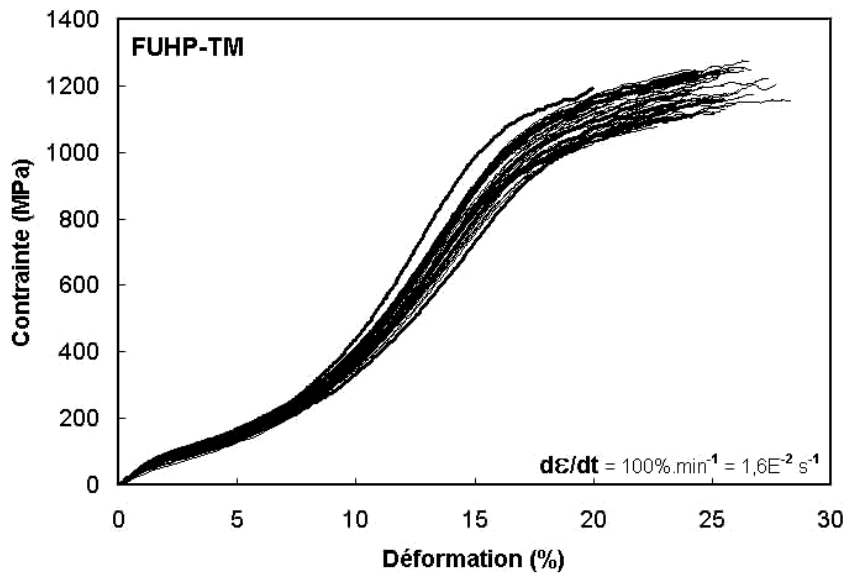


Figure 4.7. : Comportement mécanique en traction monotone du multifilament FUHP ; superposition de 30 essais unitaires (TM : $1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). En gras, courbes correspondant aux fibres à diamètre évalué au MEB.

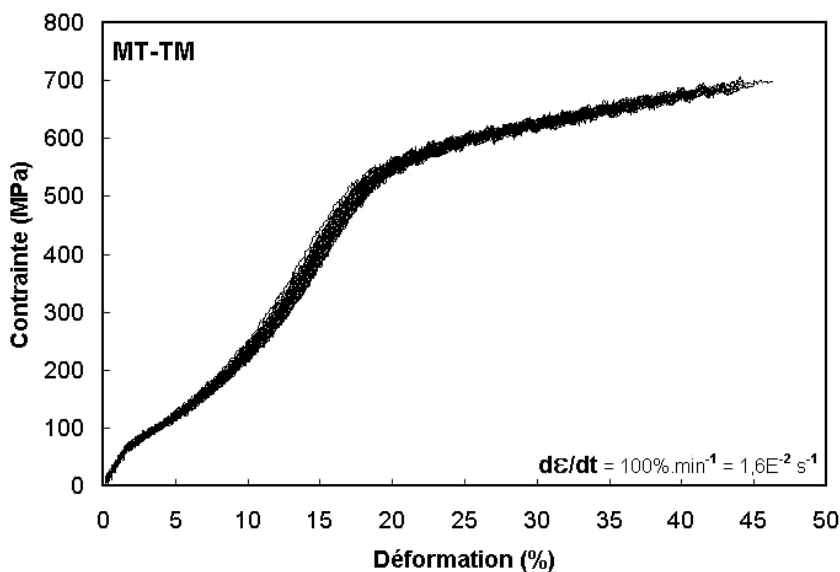


Figure 4.8. : Comportement mécanique en traction monotone du monofilament MT ; superposition de 30 essais unitaires (TM : $1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

La même tendance est vérifiée pour les échantillons FHP et MG : le comportement du multifilament FHP est bien plus dispersé que MG (Cf. Annexe 2).

Le procédé "mono", dont il a déjà été observé qu'il conduisait à une meilleure régularité du titre (Cf. Chap. 2), révèle ici, en termes de comportement mécanique une meilleure reproductibilité.

D'autre part, on note qu'en extrayant du multifilament FUHP (ou FHP) une longueur suffisante de fibre unitaire afin de répéter les essais mécaniques sur une même fibre du multifilament, la dispersion observée s'avère faible, voire nulle. Il s'agit donc d'une dispersion du comportement mécanique entre fibres d'un même fil (Cf. Annexe 2).

La fibre MT, en dépit de la procédure de test – sans mesure systématique du diamètre –, présente un comportement très peu dispersé pour la trentaine d'essais menés.

4.2.1.2 - Traction monotone et effet de vitesse : réponse viscoélastique

L'influence de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique est analysée pour les trois vitesses de déformation définies tableau 4.1. : TH (vitesse "haute" : $7,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), TM (vitesse "moyenne" : $1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) et TB (vitesse "basse" : $3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) ; les résultats figurent de 4.9. à 4.12.

Afin de s'affranchir de la dispersion mécanique entre fibres au sein d'un même multifilament, les essais FUHP et FHP sont réalisés sur une même longueur de fibre, scindée en trois zones à tester à différentes vitesses de sollicitation, TH, TM et TB.

Un certain nombre de caractéristiques se dégagent de ces essais.

Tout d'abord, l'impact de la vitesse de sollicitation sur le comportement est visible pour tous les échantillons : le caractère visqueux est révélé pour un état dit "vitreux", $T - T_g = -20^\circ\text{C}$.

La viscoélasticité est définie comme la réponse mécanique du matériau dans le temps – à une sollicitation mécanique imposée –. La température constitue la troisième variable indépendante du système (induisant des déformations volumiques et des écarts de température de transition vitreuse).

La première partie de la courbe se caractérise par le module à l'origine ou module initial, E_i . Jusqu'à environ 2% de déformation, le comportement se révèle assez linéaire et insensible à la vitesse de déformation dans le domaine de vitesse exploré.

L'effet de vitesse se caractérise de la même manière pour les deux monofilaments. Le comportement reste superposé jusqu'à un certain seuil – vers 10% de déformation pour MG et 15% pour MT – au-delà duquel les courbes se scindent et l'influence de la vitesse de déformation est effective. Le point d'inflexion qui correspond au début du fléchissement du comportement nous permet de définir un seuil macroscopique d'écoulement ou d'endommagement.

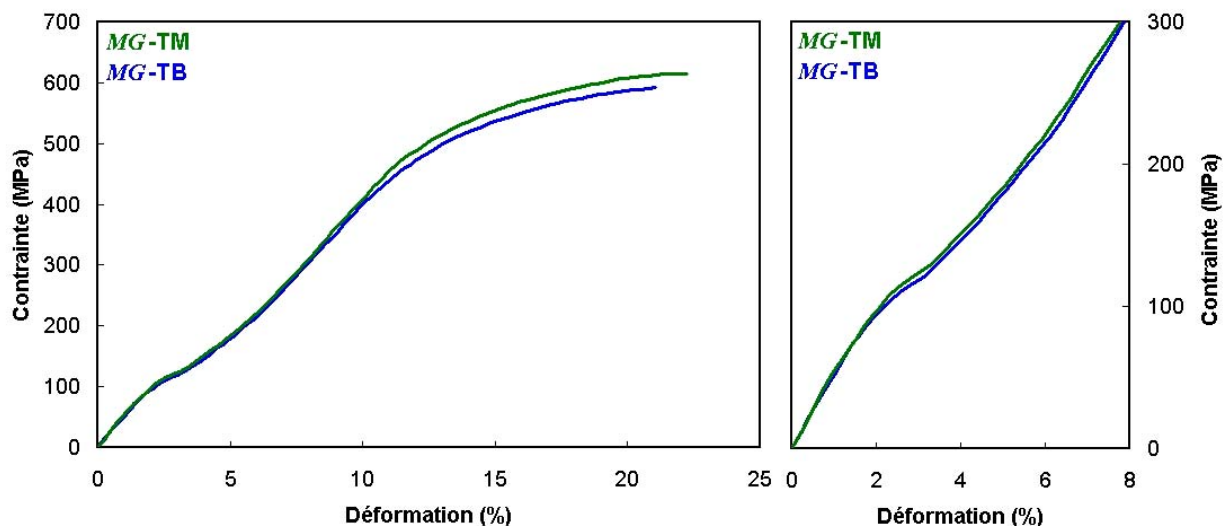


Figure 4.9. : Influence de la vitesse de sollicitation sur MG – Superposition des essais TM et TB.

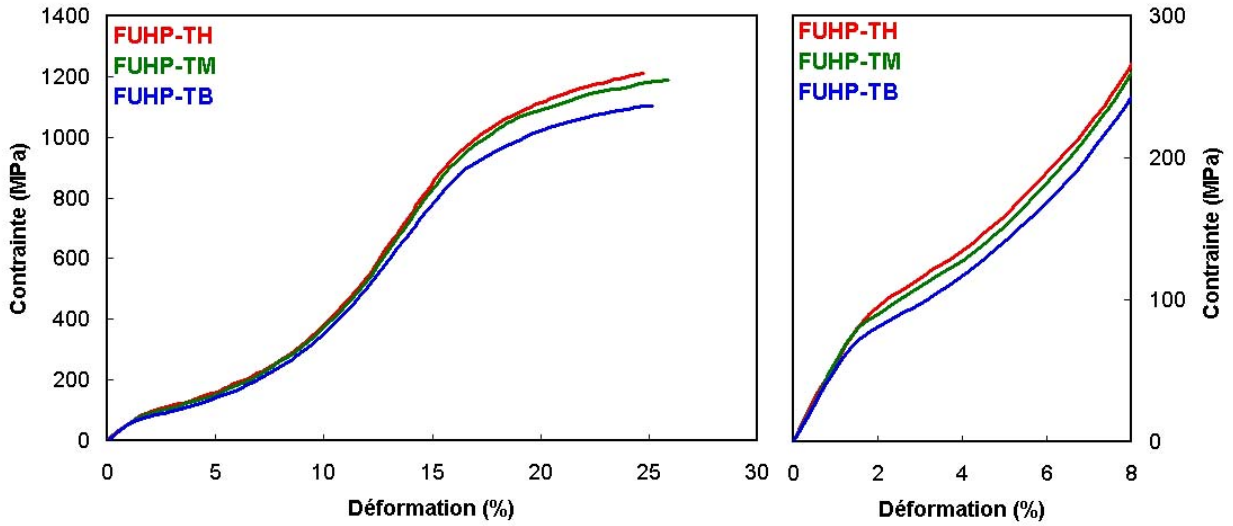


Figure 4.10. : Influence de la vitesse de sollicitation sur FUHP – Superposition des essais TH : $6,9 \times 10^{-2} s^{-1}$, TM : $1,6 \times 10^{-2} s^{-1}$ et TB : $3,3 \times 10^{-3} s^{-1}$.

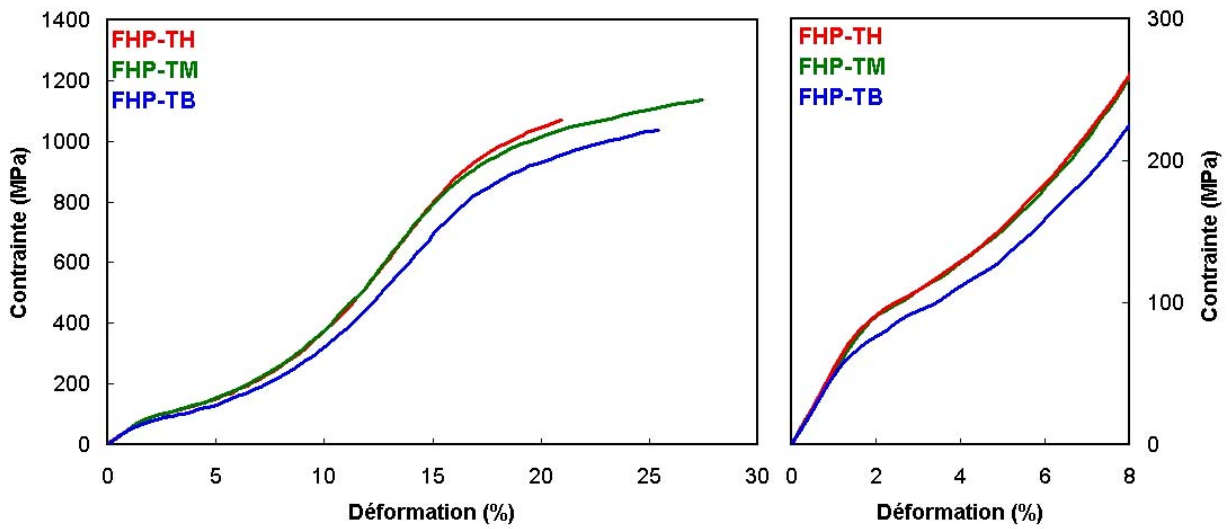


Figure 4.11. : Influence de la vitesse de sollicitation sur FHP – Superposition des essais TH, TM et TB.

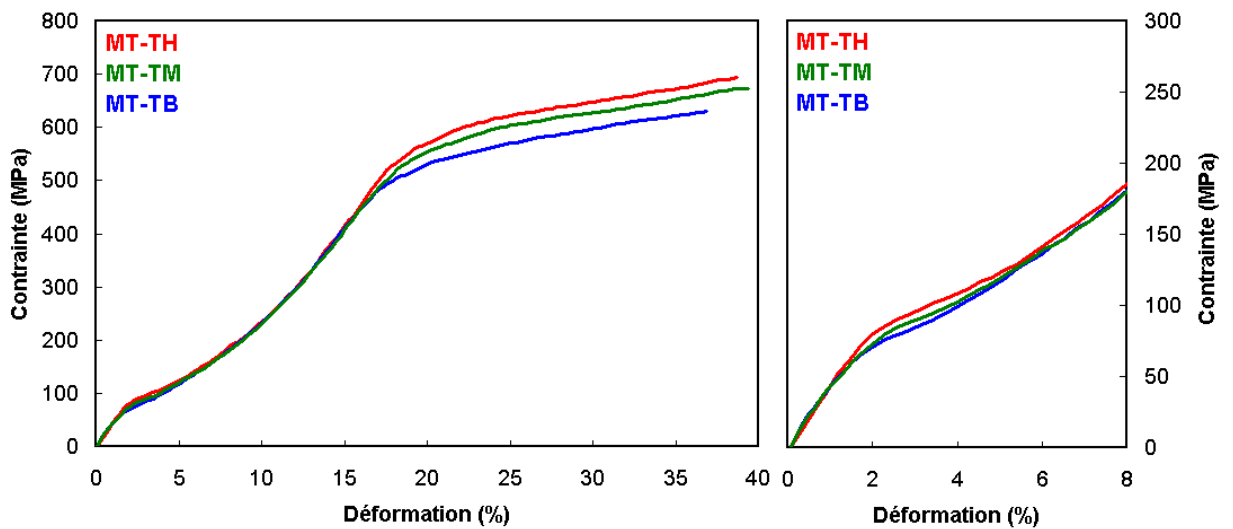


Figure 4.12. : Influence de la vitesse de sollicitation sur MT – Superposition des essais TH, TM et TB.

Concernant les multifilaments ultra-haute et haute performance, FUHP et FHP, l'impact de la vitesse de sollicitation se manifeste dès 2% de déformation et semble s'accroître vers 15%.

L'impact de la vitesse est nettement plus marqué entre les niveaux TB : $3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($20\%.\text{min}^{-1}$) et TM : $1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($100\%.\text{min}^{-1}$) que pour TH : $6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($400\%.\text{min}^{-1}$).

En outre FHP révèle figure 4.11. un comportement plus sensible à la vitesse de déformation que FUHP ; cette tendance se vérifie surtout en termes de moyenne (sur 30 essais).

4.2.1.3 - Comportement au cours d'un cycle : renversabilité

Il est important de s'intéresser à la "réversibilité" ou renversabilité du comportement mécanique via des essais de charge/décharge pour différents niveaux de sollicitation. La figure 4.13. présente la superposition d'essais cycliques (charge/décharge) obtenue pour la fibre FUHP.

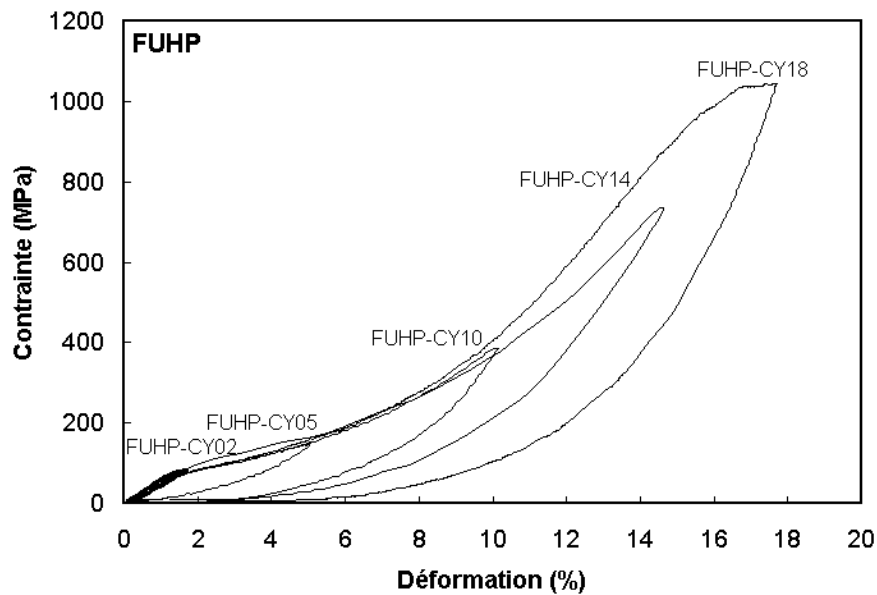


Figure 4.14. : Courbe de charge/décharge sur fibre unitaire FUHP.

La charge maximale est imposée avec une vitesse de sollicitation de $100\%.\text{min}^{-1}$, puis une fois la consigne atteinte, une seconde consigne, de charge minimale égale à 0,5 g – pour éviter le flambement de la fibre – est imposée. Le descriptif des conditions d'essai et les résultats figurent dans le tableau 4.3.

Le tableau présente la déformation maximale atteinte ϵ_{max} , la déformation résiduelle ϵ_r , l'énergie volumique mécanique fournie, E_F – calculée par intégration de la courbe contrainte-déformation jusqu'à la valeur de décharge –, l'énergie volumique dissipée, E_D – aire de l'hystérésis –, et enfin le rapport E_D/E_F .

| Essai | FUHP-CY02 | FUHP-CY05 | FUHP-CY10 | FUHP-CY18 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ϵ_{max} (%) | 1,7 | 5,1 | 10,2 | 17,6 |
| ϵ_r (%) | < 0,03 | 0,0 | 0,7 | 2,4 |
| $E_F \times 10^6$ (J.m ⁻³) | 0,8 | 4,5 | 17,6 | 77,9 |
| $E_D \times 10^6$ (J.m ⁻³) | 0,2 | 1,9 | 8,3 | 42,5 |
| E_D / E_F | 25,0% | 42,2% | 47,0% | 54,6% |

Figure 4.3. : Conditions des essais de charge/décharge.

Les valeurs de déformation résiduelle, induites à la fin du cycle de charge/décharge, sont déterminées pour un délai de 5 heures d'essai. Après une durée d'essai d'environ 15 heures, la faible amplitude de la déformation rémanente pour l'essai FUHP-CY16 – de l'ordre de 1% – révèle le caractère renversable du comportement, lequel tend à écarter des mécanismes de déformation inélastique de type plasticité.

D'autre part, l'essai met en évidence un comportement dissipatif, traduit par la boucle d'hystérésis. On note que l'énergie dissipée est, proportionnellement, plus élevée pour des niveaux de déformation élevés.

4.2.1.4 - Relaxation : existence d'un seuil viscoplastique

L'essai de relaxation des contraintes consiste à imposer un niveau de déformation constant dans le temps et à enregistrer la réponse du matériau en contrainte au cours du temps. L'essai de relaxation met également en évidence le caractère visqueux du matériau.

Des essais sont réalisés pour différents niveaux de déformation, matérialisés sur une courbe de traction classique (Cf. Fig. 4.14.). Les essais de relaxation correspondants figurent en 4.15.

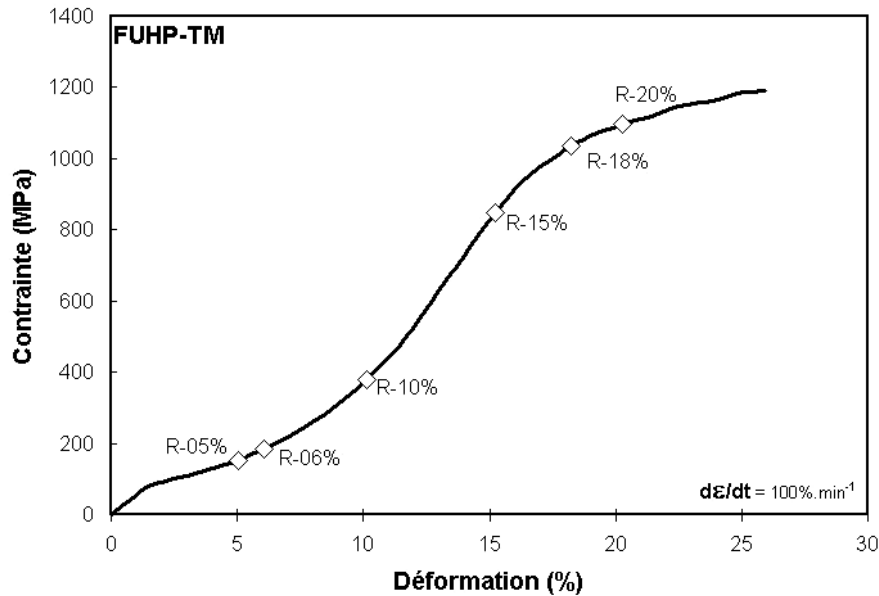


Figure 4.14. : Différents niveaux de déformation imposés pour les essais de relaxation matérialisés sur le comportement ; FUHP-TM.

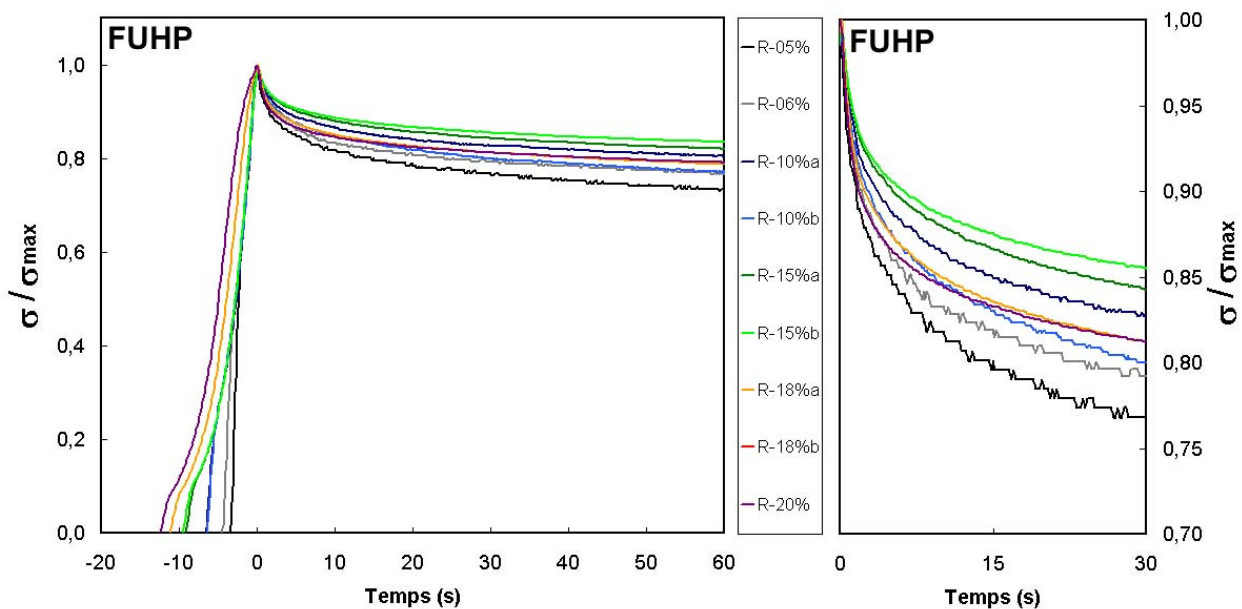


Figure 4.15. : Courbes de relaxation des contraintes normalisées en σ / σ_{max} en fonction du temps ; FUHP.

La vitesse de mise en charge est systématiquement la même pour tous les essais : TM ($100\% \cdot \text{min}^{-1}$ soit $1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). La durée nécessaire pour atteindre la consigne en déplacement varie donc pour chaque niveau de sollicitation imposé. Le référentiel du temps, $t = 0s$, est assimilé à l'instant pour lequel la

consigne est atteinte. Afin de normaliser les essais, les courbes utilisent le paramètre σ/σ_{\max} , contrainte normée, avec σ_{\max} , la contrainte maximale obtenue en fin de mise en charge (i.e. à $t = 0s$). Pour chaque essai, le diamètre de la fibre unitaire est évalué au MEB. D'autre part, certains essais sont répétés afin de quantifier la dispersion du comportement.

La présentation des essais, de R-05% à R-20%, révèle un faisceau de courbes, proches mais non superposées. Outre des dispersions du comportement, la relaxation des contraintes dépend de la déformation imposée : le caractère visqueux de la fibre n'est pas strictement linéaire. Cet effet est certainement amplifié par le fait que le délai de mise en charge n'est pas le même pour l'ensemble des essais.

A noter que le phénomène d'écoulement se manifeste pour tous les paliers de sollicitation : il s'agit d'un mécanisme sans seuil.

Une hiérarchisation des essais est observée de R-05% à R-15% : la relaxation est d'autant moins importante que la consigne est élevée. Le phénomène pourrait s'expliquer sommairement par une relaxation des contraintes qui entre en jeu dès le début de la mise en charge : plus longue est la durée pour atteindre la consigne, plus le mécanisme d'écoulement se présente, pour $t = 0s$, dans un état "épuisé". En revanche, les essais R-18% et R-20% révèlent une amplitude de relaxation nettement plus importante que R-15%. L'activation d'un nouveau mécanisme d'écoulement semble être mis en évidence via l'apparition de ce nouveau "potentiel visqueux" (Cf. Fig. 4.16.).

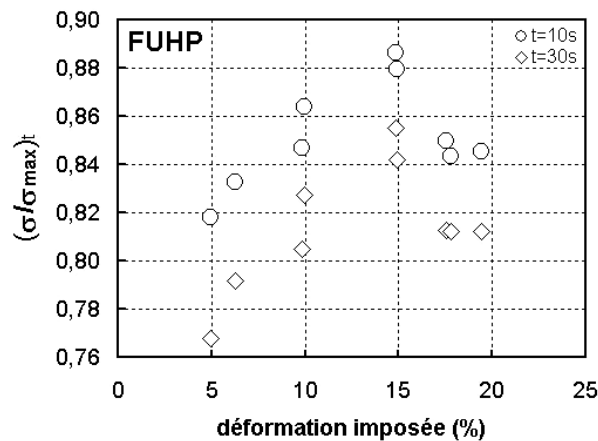


Figure 4.16. : Evolution du rapport σ/σ_{\max} au temps t , en fonction de la déformation imposée pour $t = 10s$ et $t=30s$.

Deux mécanismes d'écoulement visqueux sont donc révélés : le premier, assimilable à un régime viscoélastique linéaire, et le second, faisant apparaître un seuil viscoplastique probablement imputable à des mécanismes d'endommagement, est activé au-delà de 15% de déformation. Le seuil, matérialisé à partir des essais en traction (Cf. Fig. 4.14.), correspond à la dernière partie de la courbe, caractérisée par l'affaiblissement final de la résistance mécanique.

4.2.2 - Analyse du comportement transverse : résultats

4.2.2.1 - Evaluation du coefficient de Poisson

Les dimensions du gros monofilament, MG, permettent de réaliser un contrôle *in situ* de la déformation transverse en cours d'essai, via microscopie optique. Une évaluation du coefficient de Poisson ν_{LT} , est alors rendue possible d'après l'expression : $\nu_{LT} = -\varepsilon_T/\varepsilon_L$, où ε_T et ε_L sont respectivement les déformations transverse et longitudinale.

Différents essais sont menés, notés de P01 à P04, à 21°C et à 50% HR . Les résultats figurent en 4.17. en termes de déformations transverse et longitudinale et en figure 4.18. en ce qui concerne l'évaluation de ν_{LT} en cours de déformation.

L'ensemble des mesures présente des dispersions, attribuées notamment à la résolution et à la définition des contours de la fibre pour l'évaluation de la déformation transverse – précision sur ε_T de l'ordre de $\pm 0,5\%$ –.

L'évolution du coefficient de Poisson en fonction de la déformation longitudinale est présentée figure 4.18.; les conditions de déformation iso-volume (sous l'hypothèse d'isotropie transverse) sont matérialisées sur la courbe en trait discontinu long pour $\nu_{LT} = 0,5$.

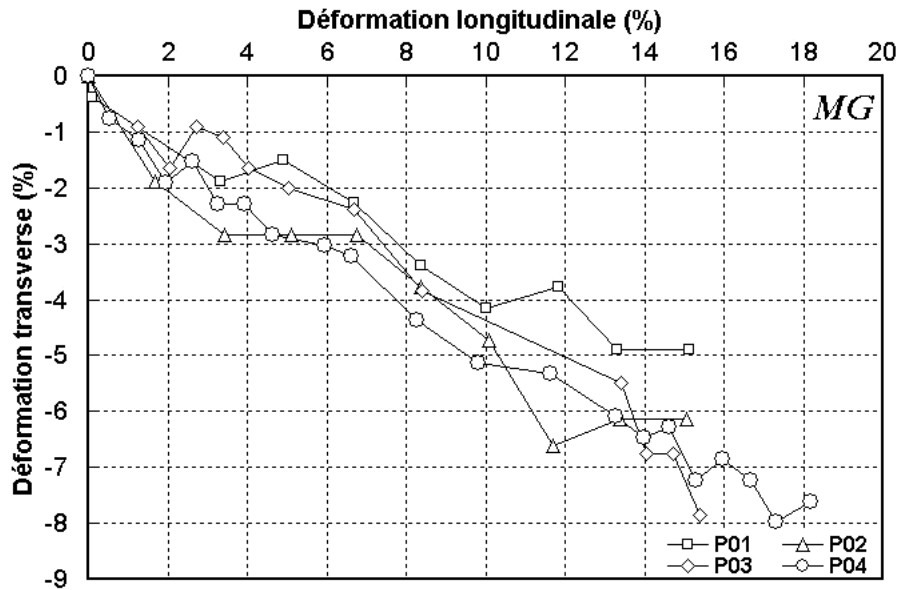


Figure 4.17. : Evolution de la déformation transverse nominale en fonction de la déformation longitudinale nominale, MG.

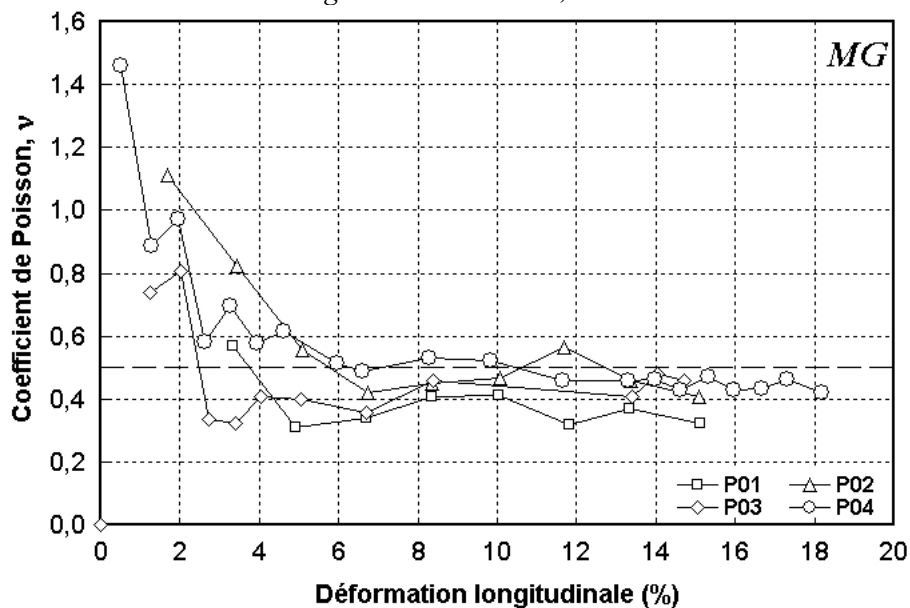


Figure 4.18. : Evolution du coefficient de Poisson ν_{LT} en fonction de la déformation longitudinale nominale, MG.

Les courbes révèlent un comportement singulier : pour de faibles niveaux de déformation, jusqu'à 6% environ, le coefficient prend des valeurs très importantes – bien supérieures à 0,5 –, de l'ordre de 1. Ces valeurs, rencontrées généralement pour des matériaux très spécifiques de type "nid d'abeille", traduisent un effondrement des propriétés transverses. L'effet semble difficilement transposable aux fibres MG. D'autre part, aucune striction n'est mise en évidence. Ce comportement peut être attribué à un alignement de la fibre en début d'essai ainsi qu'à des effets de viscosité ; la viscosité non-stabilisée en début d'essai surestimerait la déformation transverse.

Néanmoins, aux incertitudes près, l'ensemble des essais révèle la même tendance et les valeurs de ν_{LT} obtenues, pour des niveaux de sollicitation plus élevés, convergent en moyenne vers une valeur cohérente de 0,4. Une déformation pour $\nu_{LT} = 0,4$ traduit un mécanisme où $\Delta V/V > 0$, avec V et ΔV correspondant respectivement au volume initial du système et aux variations de volume en cours d'essai.

Par ailleurs, les coefficients de Poisson, tabulés dans la littérature ^[BRA99], donnent – pour des essais de compression axiale sur du PA66 massif – ν de l'ordre de 0,1 à 0,25 pour 10% de compression ; puis de 0,3 à 0,36 à 20% ; au-delà, le coefficient sature à 0,45 pour 60%. Le mécanisme de déformation induit un gonflement – ou dilatation – interne du matériau. Quant aux travaux de Hadley et al. ^[HAD65] et de Pinnock et al. ^[PIN66], ils ont permis d'évaluer le coefficient de Poisson de fibres nylon et polyéthylène téréphtalate (PET) pour de très faibles niveaux d'extension (de 1 à 2%). Les valeurs trouvées atteignent 0,6 en ce qui concerne le polyéthylène et se réduisent à 0,41 pour le nylon. Néanmoins, les valeurs très élevées observées pour le polyéthylène sont imputées à des incertitudes expérimentales.

4.2.2.2 - Compression transverse : résultats des essais brésiliens

Allure du comportement transverse

Les essais brésiliens ont été réalisés au Centre de Recherches d'Aubervilliers (Rhodia) pour deux fibres : FUHP et MG (21°C). Une série de cinq mesures est réalisée pour chaque type de fibre (Cf. Annexe 3). Une comparaison des comportements médians transverses et longitudinaux des fibres FUHP et MG sont présentés figure 4.19.

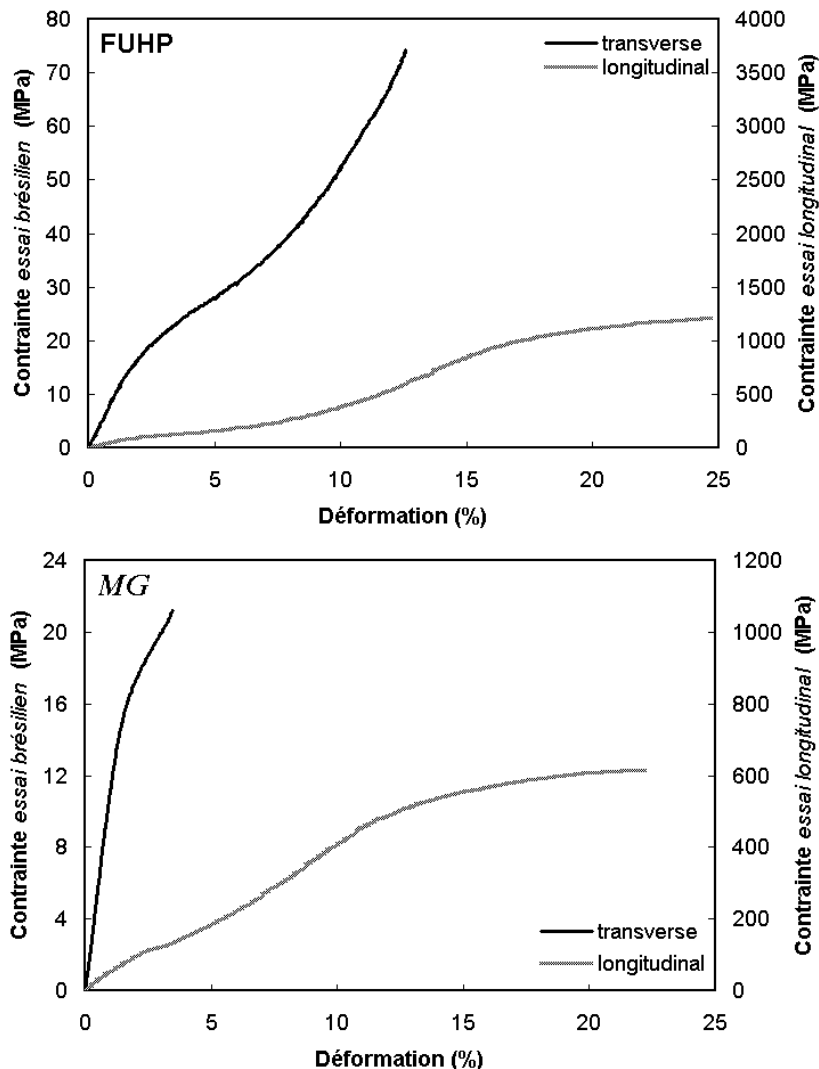


Figure 4.19. : Comportements médians transverses et longitudinaux des fibres FUHP et MG.

L'allure du comportement transverse de la fibre FUHP revêt les mêmes caractéristiques que le comportement longitudinal : une première rigidité – quasi-linéaire – suivie d'une concavité vers le bas. L'hypothèse qui consiste à considérer l'essai brésilien – compression transverse – comme un essai caractérisant le comportement de traction transverse semble se vérifier.

Concernant MG, le comportement n'est caractérisé que jusqu'aux environs de 10% de déformation. Les limites expérimentales du capteur de déplacement, en termes de gamme de mesures, conditionnent la déformation maximale imposée au monofilament de gros diamètre ($\Delta D_{\max} = 20\mu\text{m}$).

Evaluation des modules transverses initiaux

Le tableau 4.4. présente la comparaison des résultats en ce qui concerne l'évaluation des modules initiaux pour les essais transverses et longitudinaux.

| Caractérisation | Longitudinal | | Transverse | |
|--------------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | FUHP ^L | MG ^L | FUHP ^T | MG ^T |
| Module initial, E _i (GPa) | 5,3 ± 0,20 | 5,0 ± 0,19 | 1,10 ± 0,19 | 1,22 ± 0,11 |

Tableau 4.4. : Modules initiaux – longitudinaux et transverses – évalués pour FUHP et MG.

Les valeurs des modules initiaux transverses sont plus faibles dans un rapport de 5 aux valeurs longitudinales. En outre, les valeurs obtenues pour FUHP^T et MG^T sont assez comparables. Par ailleurs, concernant l'allure générale des comportements transverses, FUHP^T et MG^T révèlent de nettes similitudes, bien que les échantillons présentent des propriétés mécaniques finales très différentes. Hadley et al. [HAD65] et Pinnock et al. [PIN66] observent, quant à eux, un rapport des modules transverses et longitudinaux de l'ordre de 2,4 [PIN66] à 7 [HAD65] en ce qui concerne les fibres nylon. Ce rapport atteint des valeurs nettement plus importantes pour le PET, de l'ordre de 22. Les auteurs soulignent en outre que le module transverse semble faiblement affecté par le degré d'orientation et demeure toujours du même ordre de grandeur que le module du matériau mis en forme sans étirage (isotrope).

Evaluation du coefficient d'anisotropie en fonction de la déformation

Une évaluation du coefficient d'anisotropie est réalisée en calculant le rapport des modules tangents – longitudinaux sur transverses – en fonction de la déformation (Cf. Fig.4.20.).

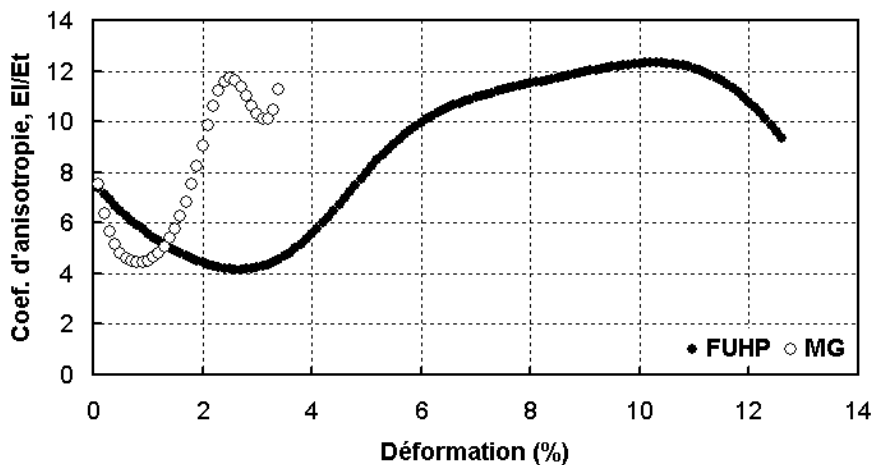


Figure 4.20. : Evolution du coefficient d'anisotropie E_l/E_t en fonction de la déformation.

On note que le degré d'anisotropie minimal est de l'ordre de 4 vers 0,8% pour MG et 2,7% pour FUHP. En revanche, la valeur maximale du rapport entre les modules peut être de l'ordre de 12 pour les deux nuances de fibres.

A noter que l'évaluation du coefficient est d'autant plus entachée d'incertitude que le niveau de déformation est élevé, notamment du fait de l'écrasement de la géométrie de la fibre en cours d'essai brésilien. Les conditions d'essai s'éloignent alors des hypothèses d'analyse de l'essai (effet de structure de type "ovalisation" qui tend à rigidifier le comportement).

4.2.3 - Caractérisation mécanique du comportement : synthèse

Le comportement mécanique en traction uniaxiale révèle des caractéristiques communes aux fibres FUHP, FHP, MT et MG : un comportement fortement non-linéaire avec des changements de concavité qui traduisent des transitions de mécanismes de déformation. La matérialisation des repères A, B et C est définie pour une courbe idéale (Cf. Fig. 4.21.).

Trois domaines sont identifiés : tout d'abord, du point d'origine au point A, une zone quasi-linéaire – où est défini E_i , le module initial –, suivie d'un domaine de A à B comportant une concavité vers le haut et enfin, au-delà de B, un comportement en "plateau" précédant la rupture finale de la fibre en C.

La caractérisation mécanique des multifilaments, FUHP et FHP, et des monofilaments, MT et MG, – via des essais mécaniques longitudinaux ou transverses – met en lumière un certain nombre d'aspects du comportement :

- la dispersion du comportement mécanique – en traction uniaxiale – s'avère marquée entre fibres d'un même multifilament.

- une caractérisation des propriétés transverses permet d'évaluer un coefficient d'anisotropie mécanique des fibres FUHP et MG. La valeur prise par le coefficient est de l'ordre de 12 pour les deux fibres FUHP et MG.

- le coefficient de Poisson ν_{LT} , est évalué à 0,4 sur la fibre de gros diamètre MG. La déformation n'est donc pas iso-volume, mais les mécanismes de déformation induisent des "dilatations" internes.

L'évaluation de ν_{LT} pour MG est supposée transposable aux autres fibres étudiées dont les diamètres ne permettent pas ce type d'évaluation.

- l'allure générale du comportement – jusqu'à B –, avec un changement de concavité vers le haut rappelle un comportement de type entropique ou caoutchoutique : l'alignement progressif des macromolécules sous déformation conduisant à une rigidification à l'échelle mécanique.

D'autre part, la déformation permanente en cours de cycle charge/décharge – dans ce domaine – est faible, le comportement est majoritairement renversable.

- la composante visqueuse du comportement en traction uniaxiale est marquée pour l'ensemble des fibres pour des conditions d'essai à la température T, pour $T - T_g = -20^\circ\text{C}$ (50% H.R.).

- le module initial E_i , dans le domaine de vitesses étudié, s'avère apparemment peu sensible au paramètre temps : aucun effet visqueux apparent n'est décelé jusqu'à A. Néanmoins, des effets dissipatifs sont observés dans cette gamme de déformations pour des cycles charge/décharge.

Les valeurs de E_i obtenues sont similaires pour les fibres FUHP, FHP et MG, seule la fibre MT présente une rigidité initiale plus faible.

- la relaxation des contraintes, observée pour différents niveaux de déformation – pour la fibre FUHP – met clairement en évidence deux mécanismes d'écoulement.

Le premier, considéré viscoélastique linéaire, se manifeste sans seuil au-delà de A. Le second traduit un potentiel visqueux supplémentaire, apparemment viscoplastique, activé pour la déformation correspondant à B.

Les mécanismes induits au-delà de B sont attribués à une dégradation de la tenue mécanique de la fibre : il s'agit de l'initiation des mécanismes d'endommagement.

- l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement en traction se caractérise différemment pour les fibres multifilamentaires – FUHP et FHP – et les fibres monofilamentaires – MT et MG –.

L'effet de vitesse se manifeste dès le début, en ce qui concerne les fibres multifilamentaires. Alors que l'écoulement visqueux pour les fibres monofilamentaires, MT et MG, n'est marqué que par de la viscoplasticité (à partir de B).

A noter que la fibre FUHP présente un comportement viscoélastique moins marqué que FHP.

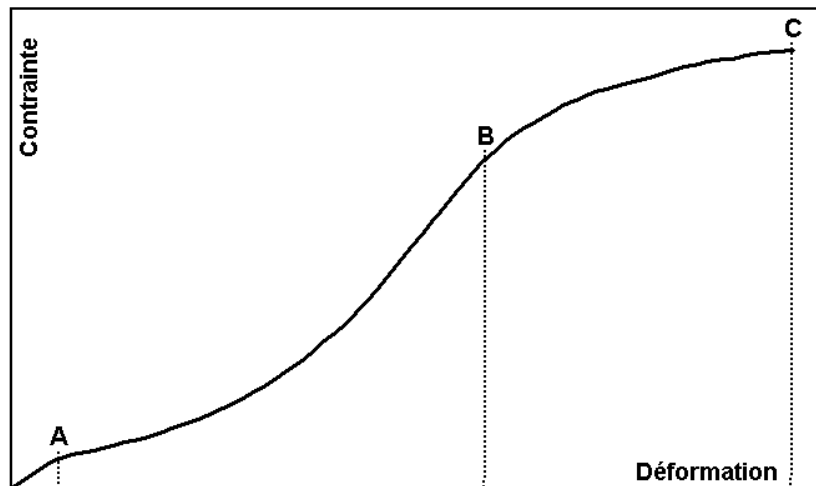


Figure 4.21. : Schématisation d'une courbe de traction et matérialisation des seuils A, B et C.

Par ailleurs, la littérature fournit un certain nombre d'explications en ce qui concerne l'allure du comportement en traction et confirme les observations réalisées. Concernant la raideur initiale du comportement, il semble qu'elle soit liée à l'énergie des liaisons hydrogène. Heuvel et al. [HEU92] l'attribuent au désenchevêtrement du réseau macromoléculaire, et Michielsen [MIC94] montre qu'une fibre saturée en eau perd cette première rigidité. La pente à l'origine – ou module initial – se révèle de plus insensible à la vitesse de sollicitation [NOR95].

Le second domaine, défini entre A et B sur la figure 4.21., est unanimement entendu en tant que réarrangement macromoléculaire conduisant à un durcissement du matériau.

Enfin, dans la dernière partie de la courbe – au-delà de B –, le fléchissement du module tangent est accordé à des ruptures de chaînes [OUD86,CHI72,HEU92]. Il s'agit notamment de la rupture des molécules "liens" qui interconnectent des zones cristallines successives.

Après avoir défini les différents domaines de déformation et caractérisé expérimentalement le comportement mécanique, le second volet de ce chapitre – traitant de la simulation par éléments finis du comportement – est envisagé. Nous retiendrons, parmi les différentes caractérisations, un comportement couplant hyperélasticité – i.e. élasticité caoutchoutique – et viscoélasticité. Le domaine B – C, attribué à des mécanismes d'endommagement, sera traité en détail au chapitre 5.

4.3 - Modélisation du comportement par Eléments Finis

4.3.1 - Simulation du comportement fibrillaire : bibliographie

La modélisation du comportement mécanique de fibres semi-cristallines a surtout fait l'objet de modèles analytiques, visant à se rapprocher au mieux de la microstructure. Peu de modèles mécaniques sont rencontrés dans la littérature.

Nous décrivons le modèle composite inspiré de Takayanagi et le modèle, plus récent, de chaînes continues proposé par Northolt.

Modèle composite de Takayanagi

Takayanagi et al. ^[TAK66] proposent un modèle en "série" et un modèle "parallèle" à deux phases. La résolution du système – en élasticité linéaire – permet la prédiction du module d'Young du matériau bi-phasé.

Considérant deux milieux a et c avec respectivement les modules E_a et E_c , le modèle en série donne une expression du module obtenu de type : $E^{-1} = (1-\phi_a) E_c^{-1} + \phi_a E_a^{-1}$, où ϕ_a est la fraction volumique de la phase a. De même, pour un modèle purement parallèle on a : $E = (1-\phi_a) E_c + \phi_a E_a$.

Enfin, dans le cas qui nous intéresse, Takayanagi développe un modèle hybride adapté à la morphologie fibrillaire (Cf. Fig. 4.22.).

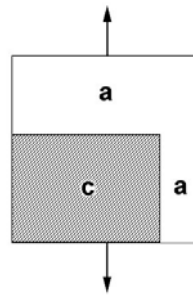


Figure 4.22. : Illustration du modèle couplé de Takayanagi, appliqué à une fibre semi-cristalline. Définition d'une phase cristalline c et amorphe a ; l'axe de la fibre est vertical.

Prevorsek ^[PRE71a], pour développer l'analyse quantitative de la réponse mécanique de deux phases, s'appuie sur ce modèle en cherchant à caractériser les propriétés de chacune des phases, dans un intervalle de températures où seule l'une des phases subit une transition.

Néanmoins, l'identification expérimentale de la géométrie du cube – largeur et hauteur du domaine cristallin – ainsi que les modules intrinsèques des domaines amorphes et isotropes, ne sont pas univoques. D'autre part, le traitement réalisé est purement élastique et unidimensionnel, ce qui limite de manière significative les possibilités du modèle.

A noter que Prevorsek ^[PRE71a] identifie le modèle se rapprochant au mieux du comportement de fibres de PET : un modèle majoritairement en série composé de cristallites baignés dans une matrice amorphe.

Modèle de Northolt : modèle de chaînes continues

Le modèle de Northolt et Van der Hout ^[NOR85,BAL97] propose de rendre compte du comportement vitreux de fibres PA, PET ou encore cellulose. Ce modèle décrit la déformation de la fibre comme une somme d'extensions linéaires et de rotations de chaînes en direction de l'axe de la fibre. Le matériau est considéré comme un arrangement parallèle de fibrilles identiques, soumises à un champ de contraintes uniforme le long de l'axe. Chaque fibrille est supposée être constituée d'une alternance de domaines alignés en série. Les auteurs postulent que dans leurs conditions d'étude – en-dessous de la température de transition vitreuse T_g – l'agitation thermique est trop faible pour rompre des liaisons secondaires inter-chaînes et le matériau se comporte comme un "solide parfait".

Le modèle définit une déformation d'écoulement, au-delà de laquelle l'extension élastique des chaînes laisse place à un comportement plastique. La définition du seuil d'écoulement plastique – correspondant

au seuil A défini sur la figure 4.21. – est relative à des critères, fréquemment rencontrés pour les matériaux métalliques, du type contrainte de cisaillement maximal, induisant la rupture des liaisons secondaires inter-chaînes.

Bien que le modèle se base sur des propriétés physiques – telles que l'orientation moyenne des chaînes, la biréfringence, le module de la chaîne macromoléculaire, le module de cisaillement inter-chaîne... –, le système est assimilé à un milieu monophasé pour lequel les domaines amorphes ne participent pas à une déformation de composante entropique ou dissipative. L'hypothèse d'état vitreux est une hypothèse forte, qui ne convient pas à nos conditions d'étude.

De plus, les validations du modèle, obtenues sur des fibres PA6 ou PET, ne sont satisfaisantes que pour de très faibles niveaux de déformation (4 à 6% au maximum) [BAL96-99]. Le modèle est plus particulièrement adapté à des fibres qui présentent des degrés d'orientation faibles, favorables à la déformation plastique.

Ces deux modèles analytiques, bien que séduisants parce qu'ils utilisent des données "matériau", apportent cependant des réponses mécaniques restreintes : un seul mode de sollicitation – traction uniaxiale –, souvent pour de faibles niveaux d'élongation, aucune prise en compte des effets du temps.

Les bases théoriques de la méthode des éléments finis reposent, d'une part sur les méthodes d'approximation (discrétisation, méthodes de calcul variationnelles,) et d'autre part, sur la formulation énergétique de la mécanique (conditions d'équilibre, lois de comportement). La méthode permet de ramener les problèmes de milieux continus à des problèmes discrets à un nombre fini de paramètres inconnus déterminés par application de critères énergétiques.

Le choix d'une méthode de simulation par éléments finis repose notamment sur les possibilités calculatoires offerte par les outils numériques : un état local de contrainte et de déformation peut être obtenu pour des sollicitations mécaniques et des géométries complexes (avec fissure, par exemple).

4.3.2 - Les lois de comportement : choix et analyse des modèles

4.3.2.1 - Lois hyperélastiques quasi-incompressibles

Les lois de comportement élastiques – linéaires ou non – sont en général exprimées à partir des expressions de la densité d'énergie de déformation ou potentiel élastique, noté W .

Le tenseur des déformations, noté $\boldsymbol{\varepsilon}$ est une variable d'état qui détermine de manière biunivoque le tenseur des contraintes, $\boldsymbol{\sigma}$. L'énergie dissipée étant nulle, le travail de déformation développé entre deux états d'équilibre est indépendant du chemin suivi. Il en résulte l'existence d'un potentiel élastique W qui donne : $\boldsymbol{\sigma} = \partial W / \partial \boldsymbol{\varepsilon}$, pour une formulation en petites ou grandes déformations.

A noter que l'expression, établie à l'aide des considérations thermodynamiques, ne permet de décrire qu'un comportement réversible instantané, indépendant du temps.

Dans le cas de l'élasticité caoutchoutique – ou hyperélasticité –, la littérature propose différentes formulations de la densité d'énergie de déformation : depuis le premier modèle de Flory, de type statistique et micromécanique, jusqu'aux modèles plus phénoménologiques, de type Rivlin.

Aspect thermodynamique : modèle de Flory

Le modèle développé par Flory en 1953 est élaboré à partir de considérations de thermodynamique statistique. Flory considère une élasticité essentiellement de nature entropique ; le terme d'énergie interne est négligé. On rappelle que l'expression de l'énergie libre, G , est donnée par : $G = U - TS$, avec U l'énergie interne, S l'entropie et T la température. Dans l'hypothèse de conditions de déformation, isovolume et isotherme, le travail dW fournit pour un déplacement $d\mathbf{l}$ est de la forme :

$$dW = dF = dU - TdS = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l},$$

où \mathbf{F} est l'effort appliqué. La force \mathbf{F} , s'exprime alors selon deux termes :

$$\mathbf{F} = (\partial U / \partial \mathbf{l})_T - T(\partial S / \partial \mathbf{l})_T$$

L'élasticité caoutchoutique consiste à considérer : $(\partial U / \partial \mathbf{l})_T \ll T(\partial S / \partial \mathbf{l})_T$, puisque l'effet de la déformation engendre de grandes modifications de la conformation des chaînes par rapport à de faibles variations de distances interatomiques.

A partir d'un réseau de chaînes macromoléculaires dont la longueur obéit à une distribution gaussienne, Flory propose une relation contrainte-déformation – cas uniaxial incompressible – de la forme :

$$F/S_0 = \rho_0 R T M_c^{-1} (\lambda - \lambda^{-2}) = n k T (\lambda - \lambda^{-2})$$

avec F la force appliquée, S_0 la surface initiale du système sollicité, ρ_0 la masse volumique, M_c la masse molaire moyenne entre nœuds ou enchevêtrements, n le nombre de chaînes par unité de volume, k la constante de Boltzman et T la température. L'élongation nominale λ est définie par $\lambda = L/L_0$, avec L_0 la longueur initiale de la zone utile, L étant la longueur à l'instant considéré.

Ce modèle micromécanique, de formulation simple, se révèle souvent bien insuffisant pour décrire le comportement de caoutchoucs réels pour des modes de sollicitation complexes.

Modèle phénoménologique : formulation de Rivlin généralisée

Le formalisme utilisé suggère une description des déformations et des efforts dans le cadre des grandes déformations – ou transformations finies –. La résolution des problèmes mécaniques se complexifie considérablement du fait de la non superposition de la configuration de référence avec la configuration de travail. Un bref rappel du formalisme est décrit en annexe 4.

Le modèle de Rivlin introduit dans la formulation du potentiel les trois invariants du tenseur de Cauchy-Green droit : $W(I_1, I_2, I_3) = \sum_i \sum_j \sum_k [C_{ijk} \cdot (I_1 - 3)^i \cdot (I_2 - 3)^j \cdot (I_3 - 1)^k]$

Avec W , le potentiel hyperélastique, C_{ijk} les coefficients d'élasticité ($C_{000}=0$) et I_1, I_2, I_3 les invariants du tenseur des déformation de Cauchy-Green droit \mathbf{C} ($\mathbf{C} = \mathbf{F}^t \cdot \mathbf{F}$, avec \mathbf{F} tenseur gradient de transformation).

On donne : $I_1 = \text{trace}(\mathbf{C})$, $I_2 = \frac{1}{2} [(\text{trace} \mathbf{C})^2 - \text{trace} \mathbf{C}^2]$ et $I_3 = \det \mathbf{C}$.

Le nombre de coefficients du potentiel dépend du domaine de déformation balayé ainsi que de l'allure générale du comportement.

En configuration Lagrangienne, adoptée afin de conserver l'objectivité de la loi et des grandeurs associées (principe d'invariance ou de cohérence vis-à-vis d'un changement de référentiel), la contrainte de Piola-Kirchoff 2, notée \mathbf{S} , peut s'écrire en fonction des invariants du tenseur des déformations de Green-Cauchy droit, noté \mathbf{C} :

$$\mathbf{S} = 2 \frac{\partial W}{\partial \mathbf{C}} = 2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \mathbf{C}} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial \mathbf{C}} + \frac{\partial W}{\partial I_3} \frac{\partial I_3}{\partial \mathbf{C}} \right)$$

$$\frac{\partial I_1}{\partial \mathbf{C}} = \mathbf{1} \quad \frac{\partial I_2}{\partial \mathbf{C}} = I_1 \mathbf{1} - \mathbf{C} \quad \frac{\partial I_3}{\partial \mathbf{C}} = I_3 \cdot \mathbf{C}^{-1}$$

L'équation devient alors :

$$\mathbf{S} = 2 \frac{\partial W}{\partial \mathbf{C}} = 2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \mathbf{C}} + \frac{\partial W}{\partial I_2} (I_1 \mathbf{1} - \mathbf{C}) + \frac{\partial W}{\partial I_3} I_3 \mathbf{C}^{-1} \right)$$

Dans l'hypothèse d'incompressibilité (isovolume), on a :

$$\det \mathbf{F} = 1 \quad \det \mathbf{C} = 1 \quad I_3 = 1$$

La dérivée partielle $\partial W / \partial I_3$ n'est donc pas définie. La contrainte est ainsi définie à une pression hydrostatique ($p+p_0$) près. La contrainte s'exprime alors par :

$$\mathbf{S} = 2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \mathbf{1} + \frac{\partial W}{\partial I_2} (I_1 \mathbf{1} - \mathbf{C}) + (p + p_0) \mathbf{C}^{-1} \right)$$

le terme p est assimilé à un multiplicateur de Lagrange et le terme p_0 gère le décalage de l'origine des pressions qui permet de vérifier les conditions initiales ($\mathbf{F} = \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{S} = 0$).

On a alors :

$$S_{11} = 2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \frac{2}{\lambda} + \frac{(p + p_0)}{\lambda^2} \right)$$

$$S_{22} = S_{33} = 2 \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \left(\lambda^2 + \frac{1}{\lambda} \right) + (p + p_0) \lambda \right)$$

Lorsque $\lambda = 1$, $S_{11} = 0$ et $p = 0$, le paramètre p_0 est alors identifié :

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} + 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} + p_0 = 0$$

avec

$$\frac{\partial W}{\partial I_1}(\lambda = 1) = C_{10} \quad \frac{\partial W}{\partial I_2}(\lambda = 1) = C_{01}$$

soit

$$p_0 = -C_{10} - 2C_{01}$$

D'autre part, les conditions limites imposent pour tout λ , $S_{22}=S_{33}=0$

$$p = -\frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \left(\lambda^2 + \frac{1}{\lambda} \right) \right) - p_0$$

On obtient :

$$p = - \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \left(1 + \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{\partial W}{\partial I_2} \left(\lambda + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right) \right)$$

En choisissant le potentiel de Rivlin exprimé au second ordre, en fonction des coefficients d'élasticité C_{10} , C_{01} , C_{11} , C_{20} et C_{02} , le potentiel hyperélastique devient alors :

$$W = C_{10}(I_1-3) + C_{01}(I_2-3) + C_{11}(I_1-3)(I_2-3) + C_{20}(I_1-3)^2 + C_{02}(I_2-3)^2$$

Application dans le cas d'un essai uniaxial selon la direction 1 – hypothèse d'incompressibilité

D'après le tenseur gradient de transformation \mathbf{F} , le tenseur \mathbf{C} dans le repère principal est de la forme :

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{\lambda} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^t \cdot \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 1/\lambda \end{pmatrix}$$

λ est l'élongation mesurée expérimentalement, soit $\lambda = l/L_0$, avec L_0 la longueur initiale.

Le tenseur \mathbf{S} , en tenant compte des conditions aux limites est de la forme :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

La contrainte principale maximale S_1 du tenseur de Piola-Kirchoff 2 est alors égale à :

$$S_1 = 2(1-\lambda^{-3}) [C_{10} + C_{01}\lambda^{-1} + 3C_{11}(\lambda-\lambda^{-1}+\lambda^{-2}-1) + 2C_{20}(\lambda^2+2\lambda^{-1}-3) + 2C_{02}(2+\lambda^{-3}-3\lambda^{-1})]$$

Exprimée en termes de contrainte de Piola-Kirchoff 1, l'expression devient :

$$K_1 = F_1/S_0 = 2(\lambda-\lambda^{-2}) [C_{10} + C_{01}\lambda^{-1} + 3C_{11}(\lambda-\lambda^{-1}+\lambda^{-2}-1) + 2C_{20}(\lambda^2+2\lambda^{-1}-3) + 2C_{02}(2+\lambda^{-3}-3\lambda^{-1})]$$

A noter que si les coefficients C_{01} , C_{11} , C_{20} et C_{02} sont nuls, le coefficient C_{10} peut être identifié au coefficient de la loi de Flory : $C_{10} = \rho_0 RT M_c^{-1}$.

4.3.2.2 - Lois viscoélastiques

La modélisation du comportement viscoélastique d'un matériau élastique non linéaire aux grandes déformations présente des difficultés. Tout d'abord, la non linéarité du comportement élastique rend l'application du principe de superposition de Boltzmann – généralement utilisé – délicate. D'autre part,

l'écriture en grandes déformations impose que les configurations de travail aux différents temps considérés ne sont pas superposées. Une attention particulière doit être portée à la configuration utilisée – pour décrire contraintes et déformations – et à leur transport ^[ROB00].

Deux grands types de modèles sont développés pour répondre à cette problématique : l'approche par variables internes et l'approche fonctionnelle, faisant intervenir des intégrales héréditaires. La seconde méthode, certes d'un formalisme moins rigoureux – linéarisation de la viscoélasticité en petites déformations –, a néanmoins fait preuve de robustesse dans le cas d'élastomères ^[ROB00,LAR98,LA103] et sa simplicité de mise en œuvre présente un avantage considérable.

A noter que dans le cadre du comportement des fibres PA66, les niveaux d'élongation impliqués sont faibles comparés à ceux rencontrés dans le cas des élastomères. L'application du principe de superposition de Boltzmann est alors d'autant plus acceptable.

Modèle viscoélastique linéaire : série de Prony

L'approche retenue se base sur la viscoélasticité linéaire en petites déformations. Dans le cadre de l'élasticité linéaire, dans des conditions d'isotropie, la réponse en contrainte déviatorique $\Delta\tau$ à une sollicitation $\Delta\gamma$ est telle que : $\Delta\tau(t) = G(t-t')\Delta\gamma$, où $G(t-t')$ est le module de relaxation en cisaillement.

La réponse globale à une succession d'incrément de déformation prend la forme :

$\tau(t) = \sum_i \Delta\tau(g_i, t-t'_i) = \sum_i G(t-t'_i)\Delta\gamma_i$, résultant du principe de superposition de Boltzman.

Pour une sollicitation homogène et continue dans le temps, on écrit :

$$\tau(t) = \int_0^t G(t-t') \frac{\partial}{\partial t'} \gamma(t') dt'$$

En intégrant cette relation par parties et en procédant à des changements de variables :

$$\tau(t) = G_0 \gamma(t) + \int_0^t \dot{G}(t') \gamma(t-t') dt'$$

Généralisée à trois dimensions et dans le cas d'un matériau isotrope, on peut écrire :

$$\mathbf{T}^D(t) = G_0 \mathbf{E}^D(t) + \int_0^t \dot{G}(t') \mathbf{E}^D(t-t') dt'$$

où \mathbf{T}^D est le tenseur de contrainte déviatorique de Cauchy et \mathbf{E}^D le tenseur de déformation de Green-Lagrange.

On a :

$$\mathbf{E}^D(t-t') = \frac{1}{G_0} \mathbf{T}_0^D(t-t')$$

avec G_0 le module de cisaillement instantané et \mathbf{T}_0 la contrainte instantanée.

Le module de cisaillement, G , se relaxe selon une série de Prony :

$$G(t) = G_0 \cdot \left(g_\infty + \sum_1^n g_i \cdot e^{-t/\tau_i} \right)$$

où les couples (g_i, τ_i) sont définis respectivement comme "l'amplitude" de l'écoulement, g_i , et le temps caractéristique de relaxation, τ_i .

La relation de la contrainte déviatorique devient alors :

$$\mathbf{T}^D(t) = G_0 \mathbf{E}^D(t) + \int_0^t \frac{\dot{G}(t')}{G_0} \mathbf{T}^D(t-t') dt'$$

A noter que dans le cadre de l'élasticité non linéaire, le module G est dépendant de la déformation. Le raisonnement est cependant poursuivi et la relation est généralisée aux grandes déformations par le code de calcul.

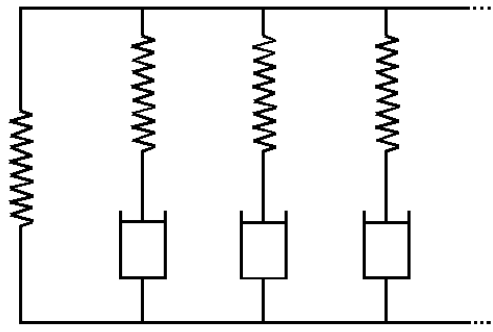


Figure 4.23. : Illustration du modèle rhéologique de Maxwell généralisé.

Le modèle ainsi exprimé correspond à un modèle de Maxwell généralisé (Cf. Fig. 4.23.). Chaque amortisseur – placé en parallèle – possède ses paramètres propres (g_i, τ_i). On impose, par ailleurs, à i croissants, des g_i décroissants.

4.3.3 - Simulation du comportement : résultats et validation

4.3.3.1 - Identification des lois de comportement : démarche

La modélisation par éléments finis du comportement s'est focalisée sur la fibre FUHP, qui présente les caractéristiques mécaniques – i.e. en traction monotone – les plus remarquables. L'ensemble de l'étude numérique est réalisée sur le code de calcul ZéBuLon et des lois de comportement développées par le Centre des Matériaux.

Hypothèses de travail – récapitulatif des lois de comportement

Le modèle numérique suppose un certain nombre d'hypothèses fortes :

▫ la base de la modélisation par E.F. : matériau homogène

Le matériau est assimilé à un système homogène. On se place dans le cadre d'une approche macroscopique.

▫ le domaine d'étude, élongations $\lambda \in [1; 1,15]$: modélisation du comportement (endommagement exclu). La simulation numérique du comportement se base sur un domaine d'élongation de 1 à 1,15 (soit en déformation de 0 à 15%) ; au-delà, l'activation des mécanismes d'endommagement nécessite un autre traitement (Cf. Chapitre 5).

A noter que la gamme d'élongation reste très faible comparée aux élongations rencontrées dans le cas des élastomères. Le formalisme en grande déformation est néanmoins indispensable pour l'application des lois de comportement choisies.

▫ les hypothèses d'isotropie et d'incompressibilité.

La modélisation du comportement pour des essais uniaxiaux est équivalente à une isotropie virtuelle (uniquement vérifiée selon un axe). En outre, bien que le coefficient de Poisson ait été identifié – $\nu = 0,4$ –, la déformation est assimilée isovolume.

▫ récapitulatif des lois de comportement : couplage hyperélasticité – viscoélasticité.

La loi de comportement reflète le caractère visco-hyperélastique du matériau.

Hyperélasticité via le potentiel de Rivlin généralisé à l'ordre deux :

$$W = C_{10}(I_1-3) + C_{01}(I_2-3) + C_{11}(I_1-3)(I_2-3) + C_{20}(I_1-3)^2 + C_{02}(I_2-3)^2$$

I_1, I_2 et I_3 sont les invariants du tenseur de Cauchy Green, C , avec $I_3 = 1$ puisque la déformation est supposée isovolume.

Viscoélasticité via un modèle à intégrale héréditaire (série de Prony) :

$$G(t) = G_0 \cdot \left(g_\infty + \sum_1^n g_i \cdot e^{-t/\tau_i} \right)$$

Les paramètres à identifier g_i et τ_i sont contenus dans le module de relaxation en cisaillement $G(t)$.

Critère énergétique : stabilité de Drücker

Le potentiel d'énergie élastique W doit obéir aux lois thermodynamiques : l'énergie interne du système doit augmenter lorsque le matériau est sollicité. Pour un potentiel d'ordre 2, les conditions suffisantes de stabilité sont données par Johnson et al. [JOH94] :

$$C_{ij} \geq 0 \quad \text{et} \quad 4C_{20}C_{02} - C_{11}^2 \geq 0$$

Dans le cas où ces conditions ne sont pas vérifiées, il est nécessaire d'imposer au modèle hyperélastique le critère de Drücker. Dans le cas incompressible, pour des évolutions infinitésimales, l'optimisation des paramètres C_{ij} doit vérifier :

$$d\sigma : d\lambda > 0$$

avec $d\sigma = dT$, contrainte de Cauchy, et $d\lambda$, déformation au sens de Green-Cauchy.

Le critère de Drücker impose une condition énergétique pour chaque valeur d'élongation, λ : le travail mécanique doit rester positif.

Dans le cas d'une déformation uniaxiale (isovolume) :

$$\begin{Bmatrix} d\sigma_1 \\ d\sigma_2 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} d\varepsilon_1 \\ d\varepsilon_2 \end{Bmatrix}$$

où

$$D_{11} = 4(\lambda_1^2 + \lambda_3^2) (\partial W / \partial I_1 + \lambda_2^2 \partial W / \partial I_2) + 4(\lambda_1^2 - \lambda_3^2)^2 (\partial^2 W / \partial I_1^2 + 2\lambda_2^2 \partial^2 W / \partial I_1 \partial I_2 + \lambda_2^4 \partial^2 W / \partial I_2^2)$$

$$D_{22} = 4(\lambda_2^2 + \lambda_3^2) (\partial W / \partial I_1 + \lambda_1^2 \partial W / \partial I_2) + 4(\lambda_2^2 - \lambda_3^2)^2 (\partial^2 W / \partial I_1^2 + 2\lambda_1^2 \partial^2 W / \partial I_1 \partial I_2 + \lambda_1^4 \partial^2 W / \partial I_2^2)$$

$$D_{12} = D_{21} = 4\lambda_3^2 \partial W / \partial I_1 + 4\lambda_3^2 \partial W / \partial I_2 + 4(\lambda_1^2 - \lambda_3^2)(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) (\partial^2 W / \partial I_1^2 + (\lambda_1^2 + \lambda_2^2) \partial^2 W / \partial I_1 \partial I_2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2 \partial^2 W / \partial I_2^2)$$

Dans le cas du potentiel de Rivlin choisi : $W = C_{10}(I_1-3) + C_{01}(I_2-3) + C_{11}(I_1-3)(I_2-3) + C_{20}(I_1-3)^2 + C_{02}(I_2-3)^2$

avec $\partial W / \partial I_1 = C_{10} + C_{11}(I_2-3) + 2C_{20}(I_1-3)$, $\partial W / \partial I_2 = C_{01} + C_{11}(I_1-3) + 2C_{02}(I_2-3)$, $\partial^2 W / \partial I_1^2 = 2C_{20}$, $\partial^2 W / \partial I_2^2 = 2C_{02}$ et $\partial^2 W / \partial I_1 \partial I_2 = C_{11}$.

La stabilité du matériau est définie par :

$$D_{11} + D_{22} > 0$$

$$D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} > 0$$

Ces deux conditions peuvent être vérifiées au cours du calcul sur chaque point de Gauss et à chaque incrément. Cette vérification est coûteuse en temps de calcul ; la condition de stabilité est ici imposée pour un λ_{\max} donné, égal à 6.

Conditions aux limites – identification

L'identification de l'hyperélasticité pure – sans viscoélasticité – est réalisée dans un premier temps pour des essais rapides : FUHP-TH ($6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ou $400\%.\text{min}^{-1}$) ; la composante viscoélastique est négligée. Ensuite, la composante viscoélastique est optimisée pour les essais de traction FUHP-TM ($1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ou $100\%.\text{min}^{-1}$) et FUHP-TL ($3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ou $20\%.\text{min}^{-1}$).

A noter que les calculs sont optimisés sur les essais expérimentaux présentés figure 4.10., pour lesquels on s'affranchit au mieux de la dispersion du comportement, en extrayant une même fibre du multifilament pour mener les essais FUHP-TH-TM-TL.

En outre, les coefficients de la loi de comportement visco-hyperélastique sont optimisés pour les essais de relaxation, présentés figure 4.14, R-06%, R-10%b et R-15%a.

4.3.3.2 - Comportement hyperélastique pur

Le comportement hyperélastique est optimisé pour l'essai FUHP-TH ; une comparaison des résultats numériques "simuFUHP-THX.test" avec les essais expérimentaux "FUHP-THX.exp" figure en 4.24.

La composante hyperélastique "pure" est optimisée pour les essais les plus rapides, en supposant que la contribution viscoélastique est négligeable.

Après de multiples procédures d'optimisation, le jeu de paramètres retenu est résumé dans le tableau 4.5.

| Optimisation | C_{10} | C_{01} | C_{11} | C_{20} | C_{02} |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C_{ij} (MPa) | - 8867,2 | 9736,3 | 13332,3 | - 418,5 | 1686,0 |

Tableau 4.5. : Paramètres C_{ij} de la loi hyperélastique.

La prise en compte de la rigidité initiale du matériau induit systématiquement, dans la gamme d'élongations considérée, une valeur de C_{10} négative.

La sensibilité des différents paramètres révèle des C_{ij} parfois interdépendants. Ainsi, C_{10} et C_{01} sont paramétrés pour $C_{10} + C_{01}$ de l'ordre de 800 MPa. Le module de cisaillement G , défini pour $G = \frac{1}{2} (C_{10} + C_{01})$, vaut alors 400 MPa.

La valeur du paramètre C_{11} est, par ailleurs, déterminante pour le changement de courbure à $\lambda = 1,04$. Les C_{20} et C_{02} pilotent, quant à eux, la rigidité finale de la courbe.

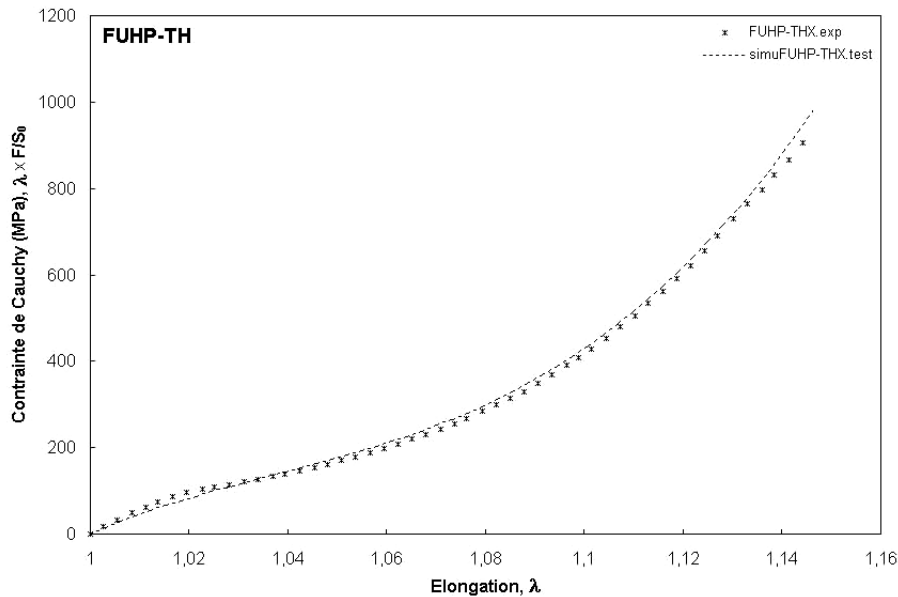


Figure 4.24. : Simulation numérique de l'essai expérimental "FUHP-THX.exp" ($6,6 \times 10^{-2} s^{-1}$).

On note que l'allure générale du comportement mécanique est bien prise en compte par la loi hyperélastique, via le potentiel de Rivlin à l'ordre 2.

Les paramètres C_{ij} demeurent fixés pour la suite de la procédure d'optimisation.

4.3.3.3 - Comportement visco-hyperélastique

Une fois les C_{ij} de la composante hyperélastique fixés, l'effet de vitesse, caractéristique de la composante viscoélastique du comportement, est identifié sur des essais de traction monotone pour différentes vitesses de sollicitation, ainsi que sur des essais de relaxation étudiés aux temps courts.

En se limitant à deux jeux de paramètres (g_i, τ_i), les temps de relaxation τ_1 et τ_2 sont fixés respectivement à 10 s et 60 s. Les paramètres retenus figurent dans le tableau 4.6.

| Optimisation | g_1 $\tau_1 = 10$ s | g_2 $\tau_2 = 60$ s |
|--------------|--------------------------|--------------------------|
| g_i | 0,1574 | 0,0775 |

Tableau 4.6. : Paramètres (g_i, τ_i) retenus pour la loi viscoélastique.

A noter que $\sum_i g_i < 1$, on s'éloigne concrètement du caractère "élastique" de la composante visqueuse : la relaxation des contraintes à déformation imposée n'est pas totale.

Les résultats numériques – notés "simu....test" – sont présentés et comparés aux résultats expérimentaux – notés "FUHP..exp" – dans les figures 4.25. à 4.29.

Traction monotone pour les vitesses de sollicitation TH, TM et TB.

La figure 4.25. présente la superposition des essais de traction monotone pour les trois vitesses de déformation en fonction du temps. L'ensemble des essais est réalisé sur une durée comprise entre 2 et 60 secondes.

Les résultats de la modélisation des essais de traction FUHP-TM et FUHP-TB figurent respectivement en 4.26. et 4.27. On note un bon accord de la simulation numérique par rapport aux données expérimentales pour les deux vitesses de sollicitation supplémentaires.

La figure 4.28. présente le récapitulatif des résultats pour les trois vitesses de sollicitation : la hiérarchisation des différents essais est bien vérifiée. A noter que la courbe simulée 'simuFUHP-THX.test' est calculée en ajoutant, au comportement hyperélastique pur, la composante visqueuse.

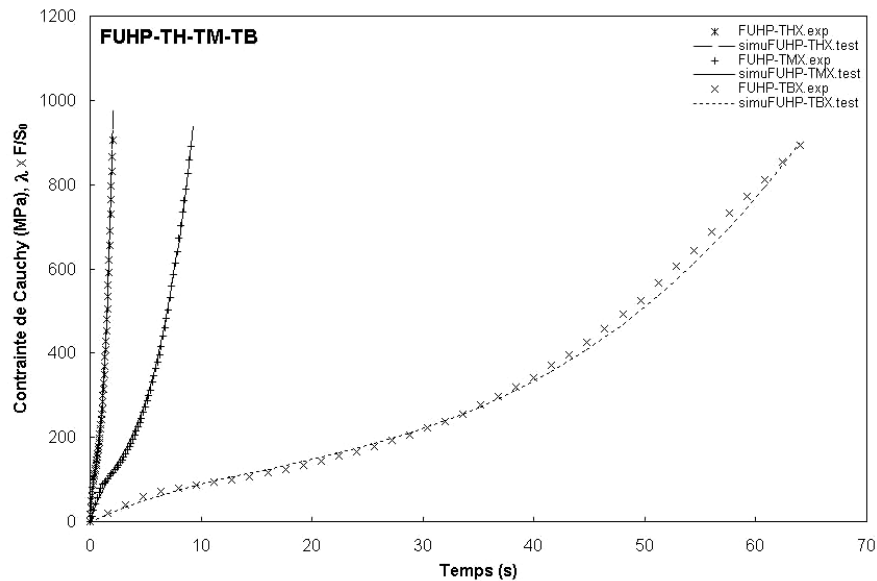


Figure 4.25. : Superposition des essais FUHP-TH, TM et TB représentés en fonction du temps.

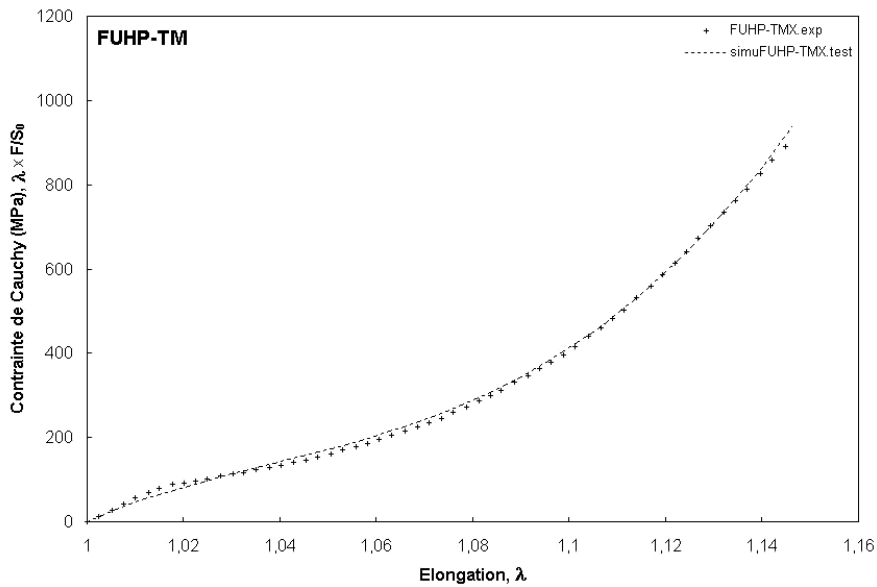


Figure 4.26. : Simulation de l'essai expérimental "FUHP-TMX.exp" ($1,6 \times 10^{-2} s^{-1}$).

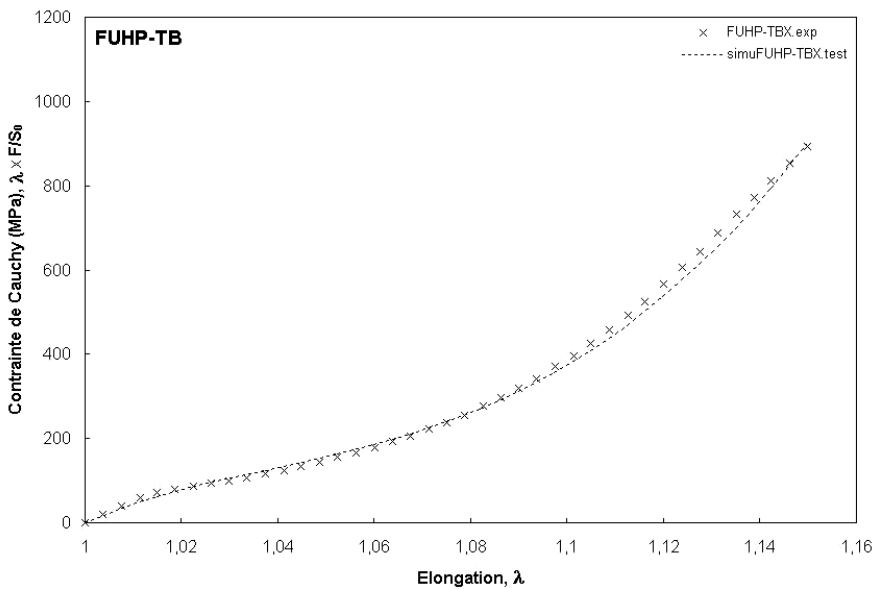


Figure 4.27. : Simulation de l'essai expérimental "FUHP-TBX" ($3,3 \times 10^{-3} s^{-1}$).

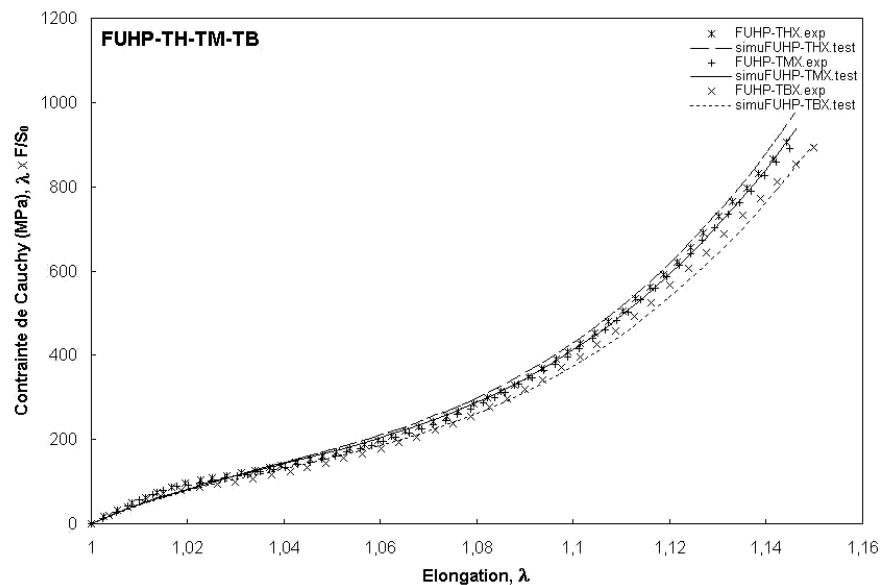


Figure 4.28. : Superposition des simulations FUHP-TH, TM et TB.

Relaxation des contraintes pour les essais FUHP R-06%, R-10% et R-15%.

La relaxation des contraintes aux temps "courts", de l'ordre de 100 secondes, est simulée pour les essais R-06%, R-10% et R-15%. Les résultats de la simulation figurent en 4.29.

Les mêmes jeux de paramètres sont utilisés ; au total : cinq valeurs de C_{ij} auxquelles s'ajoutent deux g_i (sachant que les τ_i sont imposés).

La simulation des essais de relaxation consiste à simuler la montée en charge – à une vitesse équivalente à FUHP-TM – jusqu'à la consigne, puis à calculer la relaxation des contraintes.

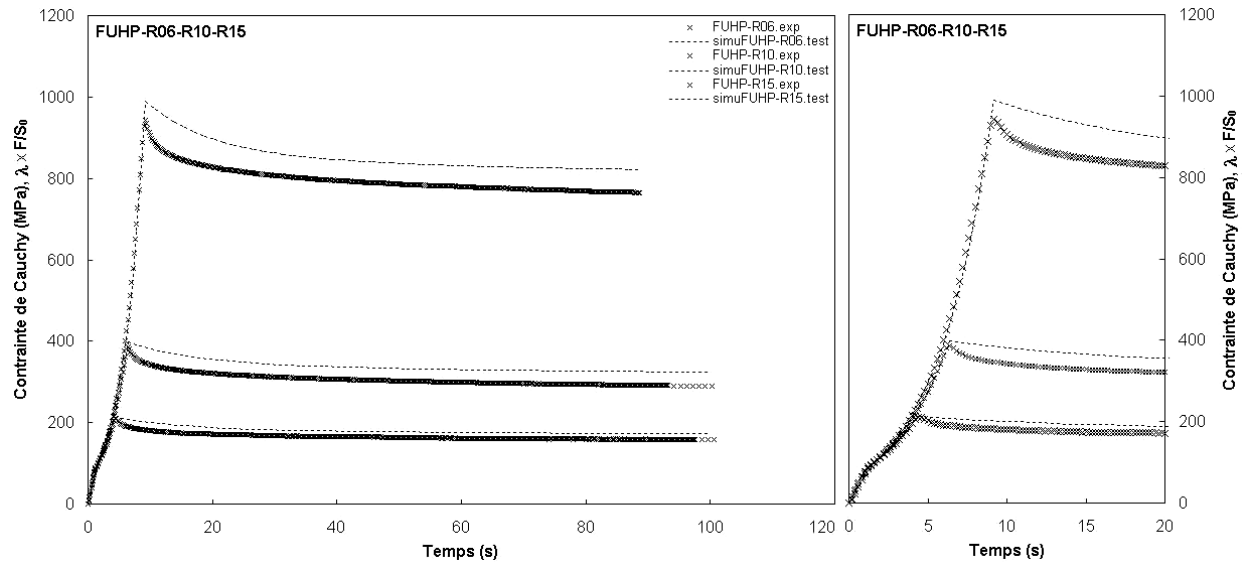


Figure 4.29. : Simulation de la relaxation des contraintes pour les essais expérimentaux "FUHP-R06.exp", "FUHP-R10.exp" et "FUHP-R15.exp".

La simulation de la relaxation des contraintes pour les trois niveaux de déformation rend assez bien compte de la relaxation observée expérimentalement : l'allure générale est respectée. Néanmoins, les courbes simulées sous-estiment toutes les trois la relaxation effective des contraintes.

Aux temps courts, jusqu'à 20 secondes, le poids du paramètre g_1 – pour $\tau_1 = 10s$ – n'est pas suffisamment important pour rendre compte de l'importante chute de contrainte une fois la consigne atteinte. Cependant, la montée en charge ne présente pas un effet de vitesse très marqué (Cf. Fig. 4.28.) ; surestimer g_1 provoque systématiquement une simulation erronée des essais FUHP-TB. L'erreur est par ailleurs évaluée à 7,4% en fin d'essai FUHP-R15 ($t=90 s$).

Le comportement de la fibre révèle ici un épuisement de la viscosité assez rapide : la stabilisation du comportement viscoélastique est en grande partie atteinte dès $t = 20s$. L'amplitude de cette relaxation est par ailleurs assez faible et se traduit numériquement par la propriété $\sum_i g_i < 1$, tirée de l'optimisation du modèle viscoélastique.

Les mécanismes viscoélastiques mis en jeu pour les essais de traction à diverses vitesses de sollicitation s'avèrent faibles comparés aux cinétiques d'écoulement révélées expérimentalement pour les essais de relaxation des contraintes. Une même loi de comportement rend difficilement compte de ces deux mécanismes de déformation. L'étude s'intéressant principalement à la tenue mécanique en traction monotone, les paramètres optimisés sont jugés satisfaisants.

4.3.4 - Etude comparative : impact de l'anisotropie sur le comportement mécanique

Après avoir caractérisé et quantifié, à une échelle mécanique, le degré d'anisotropie de la fibre FUHP, une étude numérique comparative est menée afin de déterminer l'impact de l'anisotropie sur le comportement mécanique. Pour des conditions purement uniaxiales, il est impossible de quantifier l'effet d'anisotropie. Il est nécessaire d'ajouter une singularité – le fond d'entaille – pour que l'effet de "triaxialité" exprime les composantes du comportement mécanique dans toutes les directions de l'espace.

Une procédure simple de modélisation est mise en œuvre pour évaluer la pertinence d'un modèle isotrope appliqué à un matériau caractérisé par sa forte anisotropie. Plus loin, dans le chapitre 5, on verra que l'effet de triaxialité est fortement marqué en pointe de fissure.

4.3.4.1 - Hypothèses et choix du modèle

Modéliser le comportement de la fibre pour des essais uniaxiaux revient à considérer le système virtuellement isotrope selon l'axe de sollicitation mécanique. Il s'agit du parti pris dans le cadre de la simulation du comportement visco-hyperélastique.

Dans le cas où la déformation n'est plus considérée homogène et où la géométrie du système évolue de manière non homothétique, la répartition des efforts devient multi-axiale, impliquant un effet de triaxialité. L'analyse menée ici propose de quantifier l'effet de l'anisotropie au voisinage d'une singularité, via une étude numérique comparative réalisée dans le cas d'un matériau isotrope et d'un matériau isotrope transverse, sur une éprouvette axisymétrique lisse – élément de volume – et fissurée – effet de triaxialité–. Au lieu développer une loi hyperélastique anisotrope, qui constitue un investissement en temps très lourd, une première étude considère le comportement linéaire par morceaux – i.e. quadri-élastique linéaire – (Cf. Fig. 4.30.). A noter que le comportement FUHP est linéarisé à partir d'un essai FUHP-TM médian.

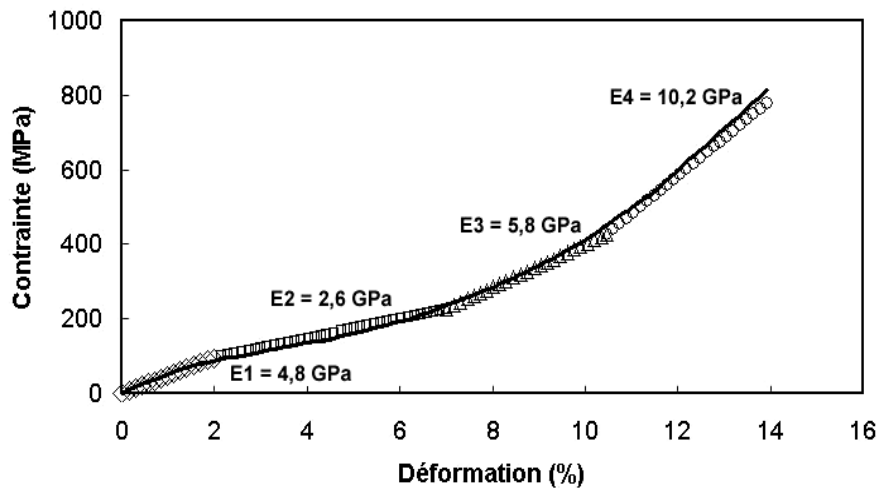


Figure 4.30. : Comportement mécanique FUHP assimilé quadri-linéaire.

Écriture de la matrice de rigidité

L'axe de symétrie défini dans l'élément de volume du code ZéBuLon est l'axe 2 ; la matrice de rigidité doit donc s'écrire dans cette configuration. La fibre est supposée isotrope transverse, cas particulier d'orthotropie ^[BER92].

Cas isotrope

La loi de Hooke s'écrit : $\underline{\sigma} = \underline{\mathbf{C}} \underline{\varepsilon}$, où le tenseur $\underline{\mathbf{C}}$ (d'ordre 4), en notation de Voigt, est de la forme :

$$\underline{\mathbf{C}} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad \text{avec : } \lambda = E \frac{\nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \text{ et } \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

Connaissant les deux constantes élastiques E et ν , respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson, les contraintes et déformations se calculent d'après :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Cas isotrope transverse

En considérant l'axe 2 comme l'axe de la fibre, le tenseur $\underline{\underline{C}}$, s'écrit :

$$\underline{\underline{C}} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{13}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

La matrice est définie positive, ce qui implique quelques conditions sur les cinq coefficients à fournir. Pour cela il s'agit d'étudier les réponses à des chargements simples.

1. Traction longitudinale suivant l'axe 2

$$\begin{bmatrix} 0 \\ \sigma_2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{13}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Soit :

$$\begin{cases} 0 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 \\ \sigma_2 = C_{12}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{12}\varepsilon_3 \\ 0 = C_{13}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{11}\varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0 \end{cases}$$

On en tire que : $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = -\frac{C_{12}}{C_{11} + C_{13}} \varepsilon_2$ et $\sigma_2 = \left(C_{22} - 2\frac{C_{12}^2}{C_{11} + C_{13}} \right) \varepsilon_2$

On en déduit le module de Young longitudinal E_L et le coefficient de Poisson ν_{LT} dans une traction longitudinale :

$$E_L = C_{22} - 2\frac{C_{12}^2}{C_{11} + C_{13}} \quad \text{et} \quad \nu_{LT} = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{13}}$$

2. Traction transversale suivant l'axe 1

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{13}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Soit :

$$\begin{cases} \sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 \\ 0 = C_{12}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{12}\varepsilon_3 \\ 0 = C_{13}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{11}\varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0 \end{cases}$$

On en tire que :

$$\begin{cases} \varepsilon_2 = -\frac{C_{12}(C_{13} - C_{11})}{C_{12}^2 - C_{11}C_{22}} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_3 = -\frac{C_{12}^2 - C_{22}C_{13}}{C_{12}^2 - C_{11}C_{22}} \varepsilon_1 \\ \sigma_1 = \left(C_{11} + \frac{C_{12}^2(C_{11} - 2C_{13}) + C_{22}C_{13}^2}{C_{12}^2 - C_{11}C_{22}} \right) \varepsilon_1 \end{cases}$$

On en déduit le module de Young transversal E_T et les coefficients de Poisson ν_{TT} et ν_{TL} :

$$\begin{cases} E_T = C_{11} + \frac{C_{12}^2(C_{11} - 2C_{13}) + C_{22}C_{13}^2}{C_{12}^2 - C_{11}C_{22}} \\ \nu_{TT} = \frac{C_{12}^2 - C_{22}C_{13}}{C_{12}^2 - C_{11}C_{22}} \\ \nu_{TL} = \frac{C_{12}(C_{13} - C_{11})}{C_{12}^2 - C_{11}C_{22}} \end{cases}$$

3. Détermination des coefficients du tenseur d'ordre 4.

En supposant le matériau isotrope (hypothèse admise jusqu'ici) avec les caractéristiques élastiques en traction uniaxiale selon l'axe de la fibre, on suppose que :

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}$$

avec $\lambda = E_L \frac{\nu_{LT}}{(1 + \nu_{LT})(1 - 2\nu_{LT})}$ et $\mu = \frac{E_L}{2(1 + \nu_{LT})}$

En prenant en compte l'isotropie transverse, le tenseur d'ordre 4, $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$, devient :

$$\underline{\underline{\mathbf{C}}} = \begin{bmatrix} C_{11} & \lambda & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & \lambda & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{13}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}$$

L'expression des 2 coefficients élastiques C_{11} et C_{13} est donnée par :

$$\begin{cases} C_{22} - 2\frac{C_{12}^2}{C_{11} + C_{13}} = \frac{E_L}{E_T} \left(C_{11} + \frac{C_{12}^2(C_{11} - 2C_{13}) + C_{22}C_{13}^2}{C_{12}^2 - C_{11}C_{22}} \right) \\ \nu_{LT} = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{13}} \end{cases}$$

avec : $C_{22} = \lambda + 2\mu$ et $C_{12} = \lambda$.

Modélisation du comportement isotrope/orthotrope (isotropie transverse)

Les valeurs expérimentales obtenues E_L/E_T et ν_{LT} sont indispensables à la construction de la matrice de rigidité isotrope transverse.

Une première étude, en prenant un coefficient d'anisotropie E_L/E_T de l'ordre de 10 a révélé la faible influence sur le comportement au voisinage de la fissure. Nous illustrons, ici, une étude numérique comparative très pénalisante, en prenant E_L/E_T égal à 200.

Le coefficient de Poisson est, quant à lui, fixé à $\nu_{LT} = 0,4$, d'après les valeurs asymptotiques expérimentales obtenues.

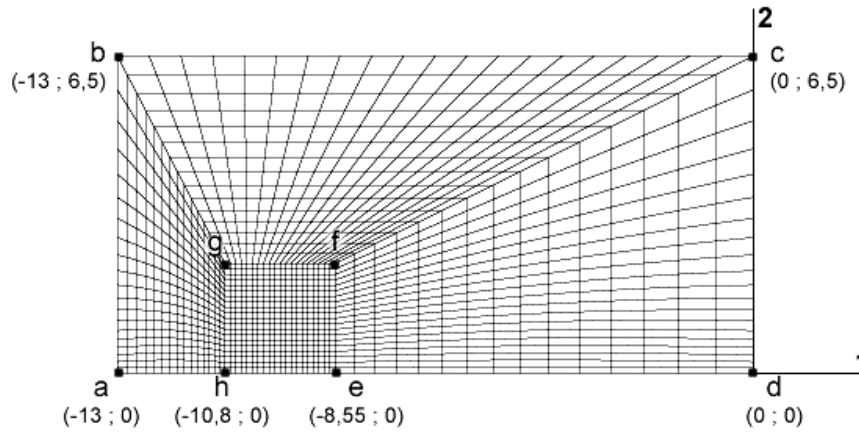


Figure 4.31. : Maillage initial 2D axisymétrique entaillé.
Coordonnées (en μm) : $g(-10,8;2,25)$, $h(-10,8;0)$.

Les expressions des matrices de rigidité dans le cas isotrope et isotrope transverse – pour des rapports E_L/E_T égaux à 10 et 200 – sont données dans le tableau 4.7., pour les quatre domaines linéarisés.

Les calculs numériques sur le code de calcul ZéBuLon sont donc effectués pour ces huit matrices de rigidité sur une éprouvette axisymétrique à fissure aiguë – effet de triaxialité –. Le calcul est réalisé en deux dimensions, sans rayon de fond d'entaille.

Le maillage de la fibre, présenté figure 4.31., est constitué d'éléments quadratiques axisymétriques à intégration complète.

Une seconde opération de symétrie est réalisée dans le plan (1,3). La fibre est considérée sur une longueur de 13 μm , et possède un rayon de 13 μm (a-d), avec une entaille a-h de 2,2 μm de profondeur. Le fond d'entaille est matérialisé par le point h, et l'étude porte sur l'analyse des contraintes principales dans le ligament h-d (plan médian).

| Domaines | C11 | C12 | C13 | C22 | C55 | C66 |
|--|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| <i>Cas isotrope</i> | | | | | | |
| E₁ = 4,7 GPa | 10221 | 6814 | | | 1704 | |
| E₂ = 2,6 GPa | 56356 | 3757 | = C12 | = C11 | 939 | |
| E₃ = 5,8 GPa | 12364 | 8243 | | | 2061 | = C55 |
| E₄ = 10,2 GPa | 21879 | 14586 | | | 3646 | |
| <i>Cas isotrope transverse</i> | | | | | | |
| <i>E_L/E_T = 10</i> | | | | | | |
| E₁ = 4,7 GPa | 8638 | 6814 | 8392 | 10221 | 123 | 1703 |
| E₂ = 2,6 GPa | 4765 | 3758 | 4630 | 5636 | 67 | 939 |
| E₃ = 5,8 GPa | 10451 | 8242 | 10154 | 12364 | 148 | 2060 |
| E₄ = 10,2 GPa | 18494 | 14585 | 17968 | 21879 | 263 | 3646 |
| <i>E_L/E_T = 200</i> | | | | | | |
| Cas isotrope transverse | | | | | | |
| E₁ = 4,7 GPa | 8521 | 6814 | 8509 | 10221 | 6 | 1704 |
| E₂ = 2,6 GPa | 4701 | 3757 | 4694 | 5636 | 3 | 939 |
| E₃ = 5,8 GPa | 10310 | 8243 | 10295 | 12364 | 7 | 2061 |
| E₄ = 10,2 GPa | 18244 | 14586 | 18218 | 21879 | 13 | 3646 |

Tableau 4.7. : Coefficients des matrices de rigidité dans les cas isotrope et isotrope transverse ; solutions des domaines quadri-linéaires.

Les conditions aux limites imposées pour chaque domaine linéaire E₁, E₂, E₃ et E₄, présentées dans le tableau 4.8., sont imposées sur l'ensemble des nœuds b-c (Cf. Fig. 4.31.). A noter que les calculs sont effectués séparément pour chaque domaine de linéarité, avec un nombre d'incrément – ou cartes – de dix.

| Domaines de linéarité | U ₂ (µm) |
|-----------------------|---|
| E₁ | 0 – 5x10 ⁻² |
| E₂ | 6,25x10 ⁻² – 1,75x10 ⁻¹ |
| E₃ | 1,84x10 ⁻¹ – 2,63x10 ⁻¹ |
| E₄ | 2,71x10 ⁻¹ – 3,5x10 ⁻¹ |

Tableau 4.8. : Déplacements imposés pour chaque domaine linéaire.

S'agissant d'une étude numérique comparative ne pouvant se baser sur une approche expérimentale, les conditions aux limites, en termes de déplacement, sont fixées arbitrairement, mais de telle manière que l'allure du comportement reste homothétique.

4.3.4.2 - Effet de triaxialité : discussion

Les résultats des calculs sont donnés figures 4.32. à 4.34. L'intérêt principal de l'étude consiste à évaluer l'impact de l'anisotropie sur la valeur de la contrainte principale σ_{22} dans le ligament d-h, pour des sollicitations qui ne sont pas strictement uniaxiales.

La figure 4.32. présente une cartographie des isovaleurs de σ_{22} dans le domaine E₁.

On note que l'influence de la singularité géométrique – l'entaille – reste confinée au voisinage du point "h"

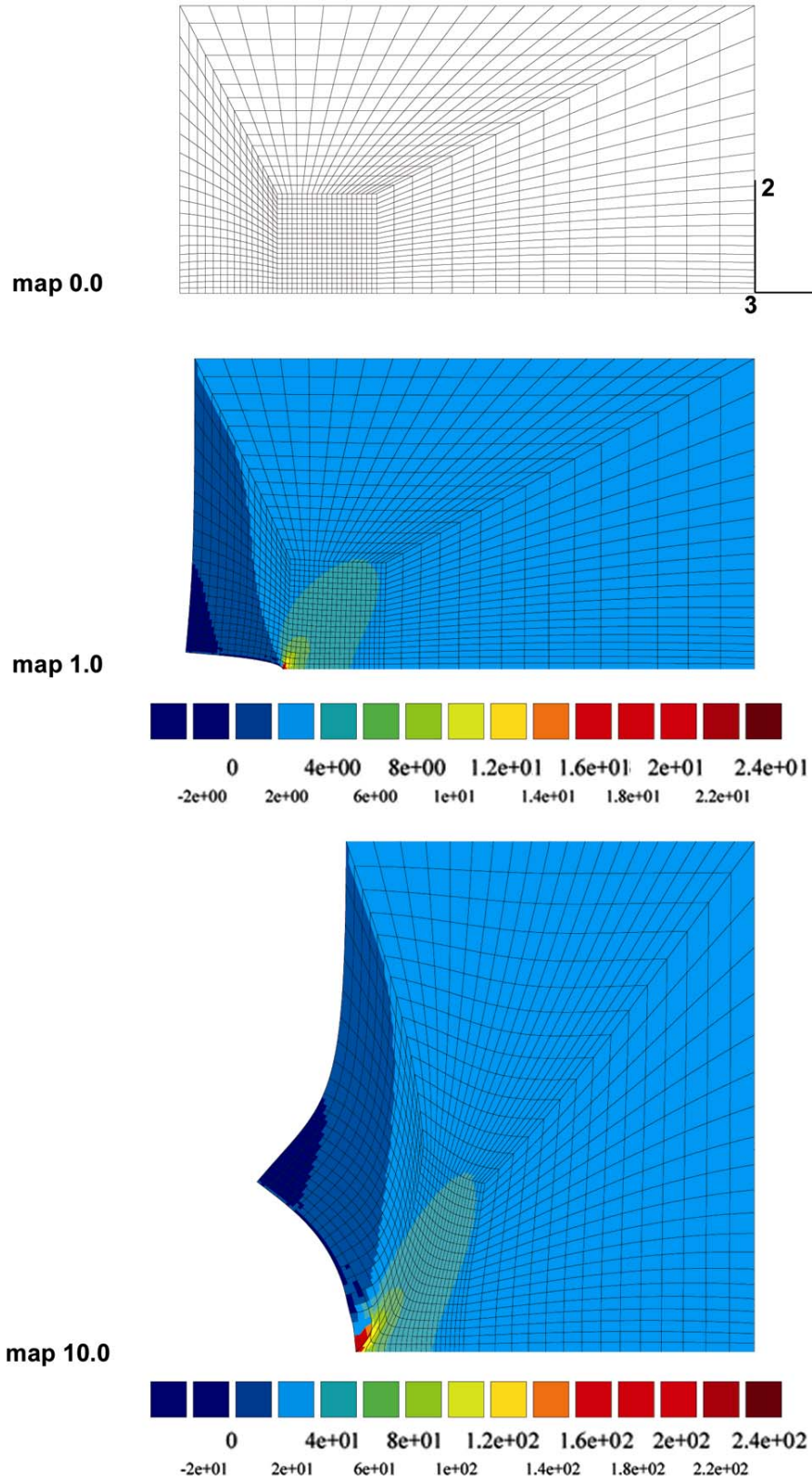


Figure 4.32. : Cartographie des isovaleurs σ_{22} pour le domaine E_1 .
Conditions limites U_2 imposées : map0 ($U_2=0 \mu\text{m}$), map1 ($U_2 = 5E^{-3} \mu\text{m}$), map10 ($U_2 = 5E^{-2} \mu\text{m}$).

C'est au voisinage du fond de l'entaille – zone où la triaxialité est maximale – et plus particulièrement dans le plan de symétrie du maillage, que l'analyse du paramètre "contrainte principale d'ouverture", σ_{22} est réalisée. La figure 4.33. présente une comparaison des comportements isotrope et orthotrope – isotropie transverse – en ce qui concerne la valeur de σ_{22} en fond d'entaille en fonction du déplacement imposé U_2 . Et la figure 4.34. présente les évolutions de σ_{11} , σ_{22} et σ_{33} , dans le plan de symétrie, en fonction de la distance au fond d'entaille, s .

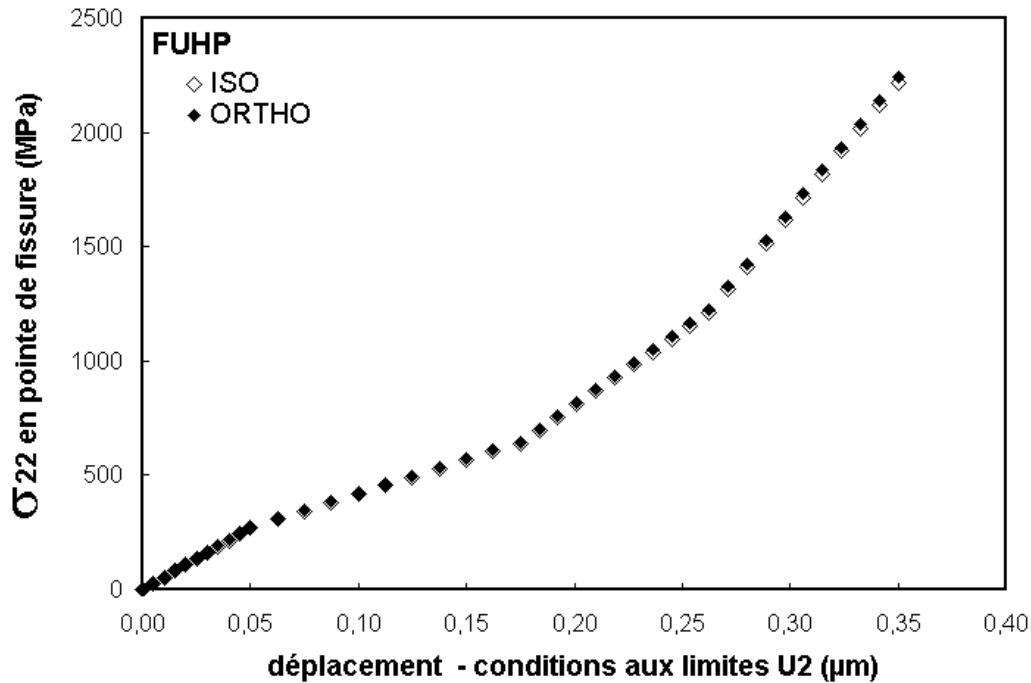


Figure 4.33. : Comparaison des comportements isotrope et isotrope transverse : évolution de la contrainte principale σ_{22} , calculée en fond d'entaille en fonction du déplacement U_2 imposé.

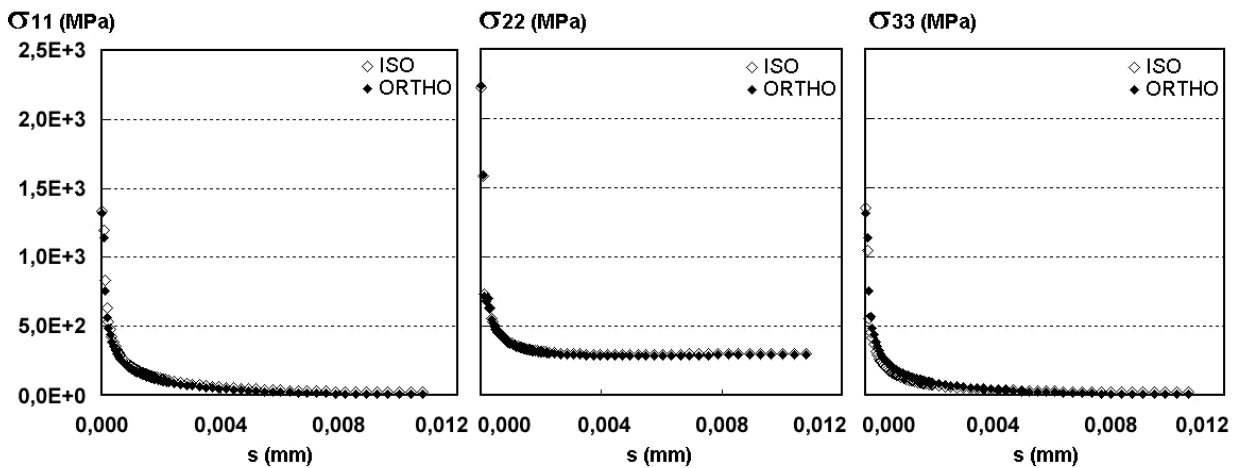


Figure 4.34. : Evolution des contraintes principales σ_{11} , σ_{22} et σ_{33} en fonction de la distance au fond d'entaille.

L'ensemble des résultats révèle le très faible impact de l'anisotropie sur la contrainte principale σ_{22} . L'erreur évaluée entre les deux approches montre que σ_{22} est surestimé de l'ordre de 1% dans le cas d'un système anisotrope.

A noter que le rayon en fond d'entaille étant nul, la singularité induit alors des valeurs σ_{11} et σ_{33} non définies en fond d'entaille (pour $s = 0$).

L'étude met en évidence la pertinence de l'hypothèse d'isotropie pour la simulation numérique du comportement, et fournit des éléments qui s'avéreront utiles pour l'analyse mécanique de la rupture. En

effet, la quasi-indépendance de l'anisotropie sur triaxialité au voisinage de l'entaille augure d'un traitement isotrope des mécanismes de déformation se produisant en fond de fissure.

4.3.5 - Modélisation numérique du comportement : synthèse

La confrontation des calculs numériques avec les résultats expérimentaux valident, dans le domaine étudié – i.e. élongation et vitesse de sollicitation –, la robustesse de la loi de comportement choisie. Le modèle adopté dans ce chapitre fait intervenir un comportement couplant viscoélasticité – via une série de Prony – et hyperélasticité – d'après une formulation phénoménologique de type de Rivlin généralisé –. L'analyse numérique par E.F. menée sur la fibre ultra-haute performance FUHP, présente un certain nombre d'apports :

- l'aptitude du modèle hyperélastique de Rivlin généralisé – à l'ordre 2 – à rendre compte de l'allure du comportement en traction monotone dans la gamme d'élongations considérée (λ compris entre 1 et 1,15). La première rigidité ainsi que le changement de concavité sont bien simulés par le potentiel. De plus, la condition de stabilité de Drucker est vérifiée dans l'ensemble du domaine.
- les effets du temps sont formulés via une loi viscoélastique linéaire de type série de Prony à deux termes (τ_i, g_i). Les essais de traction monotone sont bien simulés pour une gamme de vitesses de déformation comprise entre FUHP-TH ($6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) et FUHP-TB ($3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).
- la loi de comportement choisie est testée pour des sollicitations statiques de type relaxation des contraintes. Le comportement visco-hyperélastique choisi s'avère limité en ce qui concerne la relaxation pour les temps courts ($t \leq 20 \text{ s}$). Néanmoins, l'allure générale des courbes, pour divers niveaux de déformation imposés, est bien simulée et l'erreur commise est de l'ordre de 7% pour l'essai FUHP-R15 en fin d'essai ($t = 80 \text{ s}$). L'incompatibilité à simuler, à la fois, des essais de traction monotone et des sollicitations statiques pour les temps courts, met probablement en lumière l'activation de mécanismes de déformation distincts pour ces deux conditions d'essai.
- l'étude numérique comparative menée a quantifié l'impact de l'anisotropie au voisinage d'une singularité et permet d'anticiper la compréhension des mécanismes de déformation non homogènes – i.e. endommagement et rupture – traités dans le chapitre suivant. Les résultats de l'analyse, pour un rapport entre modules longitudinal et transverse fortement surévalué – de l'ordre de 200 –, révèlent la très faible influence de ce degré d'anisotropie sur la mécanique de la rupture.

D'après les résultats obtenus, l'outil numérique met en évidence le caractère entropique des mécanismes de déformation. A noter qu'indépendamment du modèle hyperélastique et du formalisme en transformations finies qu'il implique, la gamme d'élongations étudiée avec $\lambda_{\max} = 1,15$ convient aussi au formalisme simple des petites déformations. Les conditions d'application du modèle à intégrale héréditaire pour rendre compte des effets du temps en sont d'autant plus acceptables et valident le choix d'une approche dite "fonctionnelle".

L'étude menée sur l'effet de l'anisotropie proche d'une singularité, permet de faire une transition entre une étude du comportement mécanique et l'analyse des mécanismes d'endommagement, réalisée dans le chapitre suivant. Les résultats obtenus nous mènent vers un traitement isotrope des mécanismes d'endommagement et de rupture. D'autre part, on s'intéressera plus particulièrement au comportement mécanique ultime pour un domaine d'élongation : $\lambda > \lambda_{\max} = 1,15$ – i.e. au-delà du seuil défini par le second point d'inflexion –. En-dessous du seuil, le comportement mécanique sera abordé de manière simplifiée, en abandonnant le modèle visco-hyperélastique développé au profit d'une approche linéarisée, formulée en petites déformations.

Chapitre 5.

LA RUPTURE : MECANISMES ET ANALYSE NUMERIQUE

Après une analyse du comportement mécanique, ce chapitre traite de la phase finale de déformation, conduisant à la rupture du matériau.

Une première partie se consacrera à l'analyse des morphologies de rupture rencontrées pour les essais de traction monotone menés dans le chapitre 4 (FUHP, FHP, MT pour les vitesses TH, TM et TB). Une présentation de faciès de rupture obtenus par cryo-fractographie viendra élargir le spectre des vitesses de déformation.

Par la suite, à l'échelle de la fibre modèle MG – diamètre 200 μm – le régime de fissuration sub-critique, précédant la rupture fragile, sera caractérisé. Une quantification des cinétiques de propagation sera menée et permettra d'alimenter les calculs numériques réalisés à la fin du chapitre.

Un comparatif des caractéristiques à rupture des différentes fibres sera mené, dans un premier temps, à travers une approche analytique dite "macro". La fibre est alors assimilée à un élément de volume – sans fissure –. Les valeurs moyennes à rupture ainsi que leur dispersion permettront de conduire un traitement statistique de la rupture.

Enfin, une approche numérique de la rupture sera menée et proposera, à travers une évaluation locale des champs de contraintes et de déformations en fond de fissure, un calcul du paramètre J, ainsi qu'un traitement numérique de la probabilité de rupture.

5.1 - Procédure expérimentale

5.1.1 - Généralités et effet d'élancement

Généralités : aspect statistique de la rupture

Un matériau contient inévitablement un certain nombre de défauts dont la nature, taille, géométrie, localisation et orientation, etc. sont diverses. L'origine de ces défauts est fréquemment attribuée aux procédés d'élaboration, mais la nature intrinsèque du matériau – son caractère hétérogène – peut conditionner l'initiation de cette rupture.

Localement, au voisinage de ces hétérogénéités, des incompatibilités de déformation donnent naissance à des concentrations de contraintes importantes, entraînant la ruine du matériau. La résistance à la rupture est donc contrôlée par la distribution des défauts, et présente, en conséquence, un caractère aléatoire.

Le nombre d'essais mécaniques – traction monotone – est fixé à trente essais ^[OUD86,VEV87], afin que les populations de déformations et de contraintes à rupture soient significatives (Cf. chapitre 4).

L'identification des mécanismes mis en jeu jusqu'à la rupture finale sont d'autant plus complexes à déterminer que l'initiation de la rupture peut se produire statistiquement sur toute la longueur utile d'essai. La localisation expérimentale de l'endommagement au moyen d'usinage d'éprouvettes spécifiques, comme c'est l'usage pour les matériaux massifs, est irréalisable dans le cas des fibres. Néanmoins, à l'appui d'une nuance de fibre supplémentaire, MG, de plus gros diamètre – 200 μ m contre 30 μ m pour FUHP, FHP et MT – la localisation des mécanismes d'endommagement a été rendue possible via la réalisation d'entailles à la lame de rasoir.

Effet d'élancement et localisation

L'analyse de la rupture d'une fibre implique d'avoir à l'esprit que la géométrie du matériau induit des effets de structure marqués. Les rapports d'élancement de la fibre sont tels, entre la longueur utile testée mécaniquement l_0 – typiquement de l'ordre de 50 mm – et le diamètre de la fibre, qu'ils peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 2×10^{-6} pour les fibres de faible titre FUHP, FHP et MT.

Expérimentalement, avant même l'analyse des résultats, on observe qu'une fibre entaillée – sur une profondeur plus ou moins critique – épouse parfaitement le comportement d'une fibre non-entaillée. L'effet est illustré figure 5.1. ; seuls les niveaux limites de déformation et contrainte à rupture sont liés à la nocivité de l'entaille.

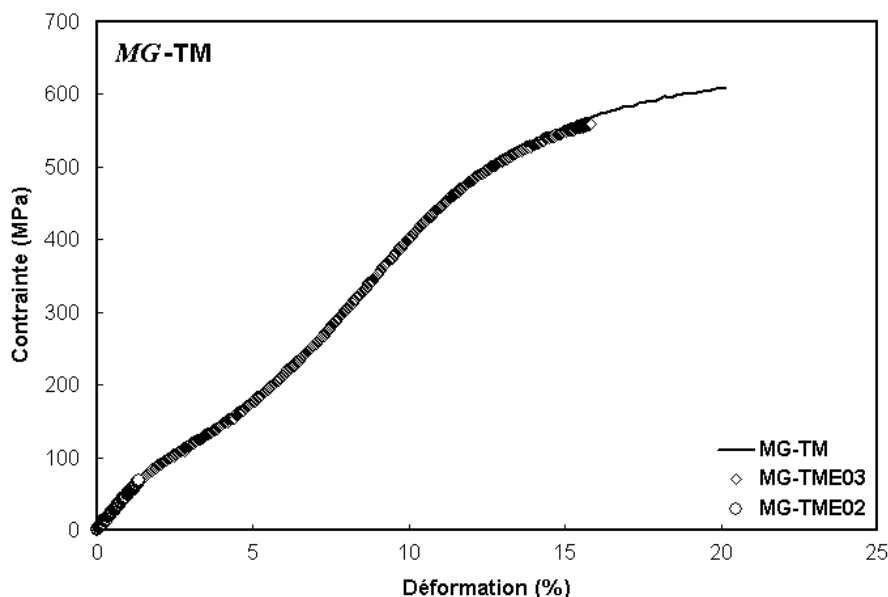


Figure 5.1. : Effet d'entaille (essais E03 et E02) sur le comportement moyen MG-TM.

Une schématisation de la contribution de l'entaille sur la longueur utile de la fibre – testée expérimentalement – est présentée en figure 5.2. Les caractéristiques mécaniques d'une fibre brute sont données par la valeur du module E_0 . Le domaine de l'entaille, figuré en gris, possède un module E_x et une longueur d'interaction de l'entaille, l_x .

La longueur totale de la fibre, L est donnée par : $L = l_0 + l_x$

La déformation imposée expérimentalement, ΔL est équivalente à : $\Delta L = \Delta l_0 + \Delta l_x$

La section nominale de la fibre – y compris dans le domaine endommagé – est supposée constante. On considère un exemple où l'impact de l'entaille abaisse la valeur du module E_x , avec $E_x \approx E_0/4$, dans le cas où la section réelle restante de la fibre est d'un quart à cause de l'entaille.

Par ailleurs, la longueur l_x est considérée de l'ordre de trois à quatre fois l'ordre de grandeur de la section.

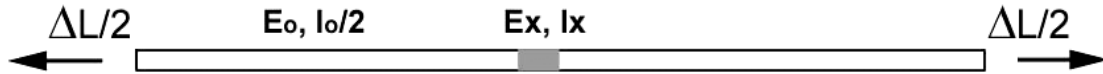


Figure 5.2. : Illustration de l'effet d'une entaille (E_x, l_x) sur le comportement moyen de la fibre non endommagée (E_0, l_0).

On a : $\sigma = \sigma_0 = \sigma_x$; $\varepsilon \neq \varepsilon_0 \neq \varepsilon_x$ $\Delta L = \Delta l_0 + \Delta l_x$

et $\Delta L = \sigma/E_0 [L + l_x(E_0/E_x - 1)]$

d'où $\Delta L/L = \sigma/E_0 [1 + (l_x/L)(E_0/E_x - 1)]$

avec $l_x \ll L$ et $E_0/E_x \approx 4$

on obtient :

$$\Delta L/L \approx \sigma/E_0$$

soit, $\varepsilon \approx \varepsilon_0$

La déformation totale ε , correspondant aux données expérimentales, ne peut donc pas refléter l'endommagement local : les mécanismes spécifiques à l'endommagement et à la propagation de fissure sont noyés dans la réponse globale de la fibre.

5.1.2 - Localisation de la déformation : pré-fissuration et quantification du comportement local pour la fibre MG

La localisation de la déformation est effectuée en entaillant la surface du gros monofilament, MG, à l'aide d'une lame de rasoir. L'entaille est réalisée manuellement, le plus perpendiculairement possible de l'axe de la fibre.

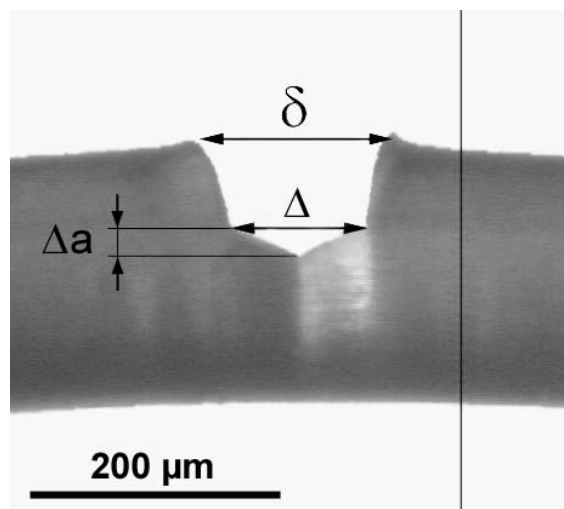


Figure 5.3. : Définition des paramètres d'ouverture de fissure : " δ ", " Δ " et " Δa ".

La pré-fissuration permet d'isoler la zone d'endommagement du volume restant de la fibre (Cf. Fig. 5.3.). L'évolution de l'entaille est réalisée *in situ* via un dispositif optique longue focale équipé d'une acquisition vidéo (Cf. Chapitre 4 §4.1.3.).

D'après les images, différents paramètres sont définis: " δ " la distance entre les lèvres de l'entaille initiale, " Δ " l'ouverture de fissure ("Crack Tip Opening Displacement") et " Δa " l'avancée de fissure.

A noter que la mise au point nécessitant un délai expérimental – mise au point manuelle – l'avancée de la fissure n'est pas suivie en continu, mais pour différents incréments de sollicitation.

L'incertitude de lecture sur le fichier image est évaluée à environ $1,5\mu\text{m}$; cependant, les conditions d'éclairage, la configuration de la propagation de fissure par rapport à l'objectif et les effets 3D de perspective augmentent considérablement l'incertitude expérimentale.

5.1.3 - Observation des morphologies de rupture et essai mécanique *in situ*

L'observation via microscope électronique à balayage (MEB) a fait l'objet de nombreuses études en vue de mieux comprendre les mécanismes de déformation et d'endommagement. Dans le domaine de la rupture des fibres, Hearle et al. sont les premiers à utiliser à la fin des années soixante la microscopie électronique. Pour la première fois, la morphologie de la fibre à l'échelle sub-micronique est révélée et les faciès de fatigue ou de traction sont clairement observés ^[HEA00-70].

Dans notre travail, l'observation, post-mortem, des faciès de rupture fournit des renseignements en ce qui concerne les mécanismes qui ont amené à la rupture catastrophique du matériau. Deux types d'observations sont menés. Le premier, consiste à métalliser – 2 nm d'or-palladium – puis à observer sur un MEB à effet de champ (Zeiss Gemini 982), soit les faciès de rupture, soit la surface d'une fibre ayant enduré une sollicitation mécanique importante (conditions d'observations identiques à celles présentées chapitre 2 en 2.1.4). Le second type d'observation est réalisé sur un microscope thermoélectrique LEO 1450 VP, équipé d'une micro-platine de traction en vue de visualiser, sur une longueur de jauge de 2 mm, la localisation de l'endommagement.

Le dimensionnement de la micro-platine ne permet pas d'atteindre les sensibilités requises pour le type d'échantillon testé (fibre MG). Aucune évaluation de charge ou déplacement n'est rendue possible.

5.2 - Endommagement et morphologie des faciès de rupture

5.2.1 - Essais interrompus : analyse de la surface

A une échelle macroscopique, après rupture, les fibres apparaissent sous une forme plus ou moins hélicoïdale. Les fibres de petit diamètre présentent une "frisure" serrée, alors que la géométrie, après rupture du gros monofilament MG, est nettement discontinue : alternance de domaines rectilignes et de zones coudées.

A l'échelle sub-micronique, l'ensemble des fibres FUHP, FHP, MT et MG, sollicitées jusqu'à rupture ou ayant subi des niveaux d'élongation considérables sont observées au MEB. Les micrographies sont présentées dans la figure 5.4. (Planche 1).

Deux mécanismes sont mis en évidence : le premier concerne les monofilaments MT et MG, le second caractérise l'endommagement des multifilaments FUHP et FHP.

Les fibres monofilamentaires MG et MT révèlent le long de la fibre de multiples points d'amorçage : la fibre se dégrade sur l'ensemble de la longueur utile. Le gros monofilament MG présente une faible cohésion entre macrofibrilles (entités de l'ordre de $2\mu\text{m}$). En outre, les zones coudées du monofilament laissent très fréquemment apparaître une fissure en bord externe. Les mécanismes d'ouverture des lèvres de fissure sont observés sur les clichés MT (Cf. Fig. 5.7.). On note que, localement, les niveaux de déformation induisent des irréversibilités plastiques.

Un second type d'endommagement est observé pour les fibres multifilamentaires FUHP et FHP. Outre la zone de rupture catastrophique, aucun autre site d'amorçage n'est mis en évidence. Les zones "frisées" ou coudées sont analysées, mais aucun endommagement n'y est révélé. De même des essais de traction interrompus, dans la zone "endommageable" au-delà de 15% de déformation, ne semblent pas provoquer d'amorçage de fissure observable. Néanmoins, la rupture de fuseaux de macrofibrilles – de dimension de l'ordre de 300 nm à 60 nm – est le signe d'un endommagement. La rupture de ces macrofibrilles "faibles" (Cf. Fig. 5.4. a) et b)) semble être le mécanisme précurseur de l'amorçage d'une micro-fissure, puis de sa propagation. A noter que les mécanismes observés pour FUHP et FHP semblent strictement identiques. La rupture s'initie de manière intrinsèque sur des hétérogénéités de structure.

5.2.2 - Observation des faciès de rupture en sollicitation uniaxiale

Les clichés MEB des faciès de rupture des différentes fibres et pour diverses conditions de sollicitation figurent dans les pages suivantes :

- Fig. 5.5.- planche 2 : faciès FUHP et FHP pour les conditions d'essai en traction monotone : TH, TM et TB ;
- Fig. 5.6.- planche 2 (suite) : faciès FUHP-TH ainsi que FUHP-RT (rupture en traction monotone après une relaxation des contraintes)
- Fig. 5.7.- planche 3 : faciès MT-TM ;
- Fig. 5.8.- planche 4 : faciès MG pour les conditions TM et TB ;
- Fig. 5.9.- planche 5 : faciès de cryofractographie pour les fibres FUHP, FHP et MT.

On rappelle que les conditions de sollicitation en traction monotone TH, TM et TB correspondent respectivement à des vitesses de déformation de $400\%.\text{min}^{-1}$, $100\%.\text{min}^{-1}$ et $20\%.\text{min}^{-1}$.

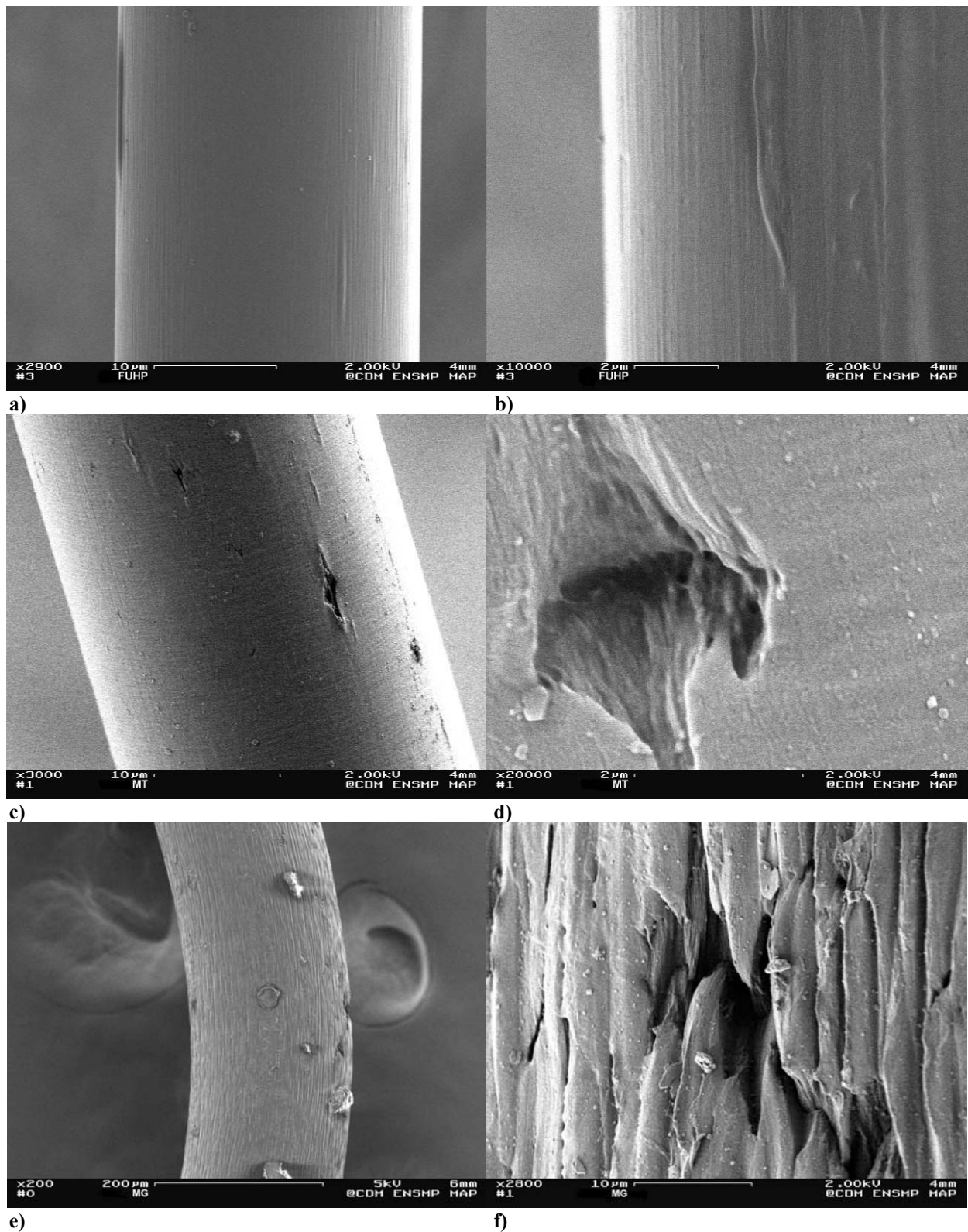


Figure 5.4. : Planche 1 – Micrographies MEB : analyse de la surface des fibres FUHP, MT et MG après sollicitation mécanique. a) – b) : FUHP, c) – d) : MT et e) – f) : MG.

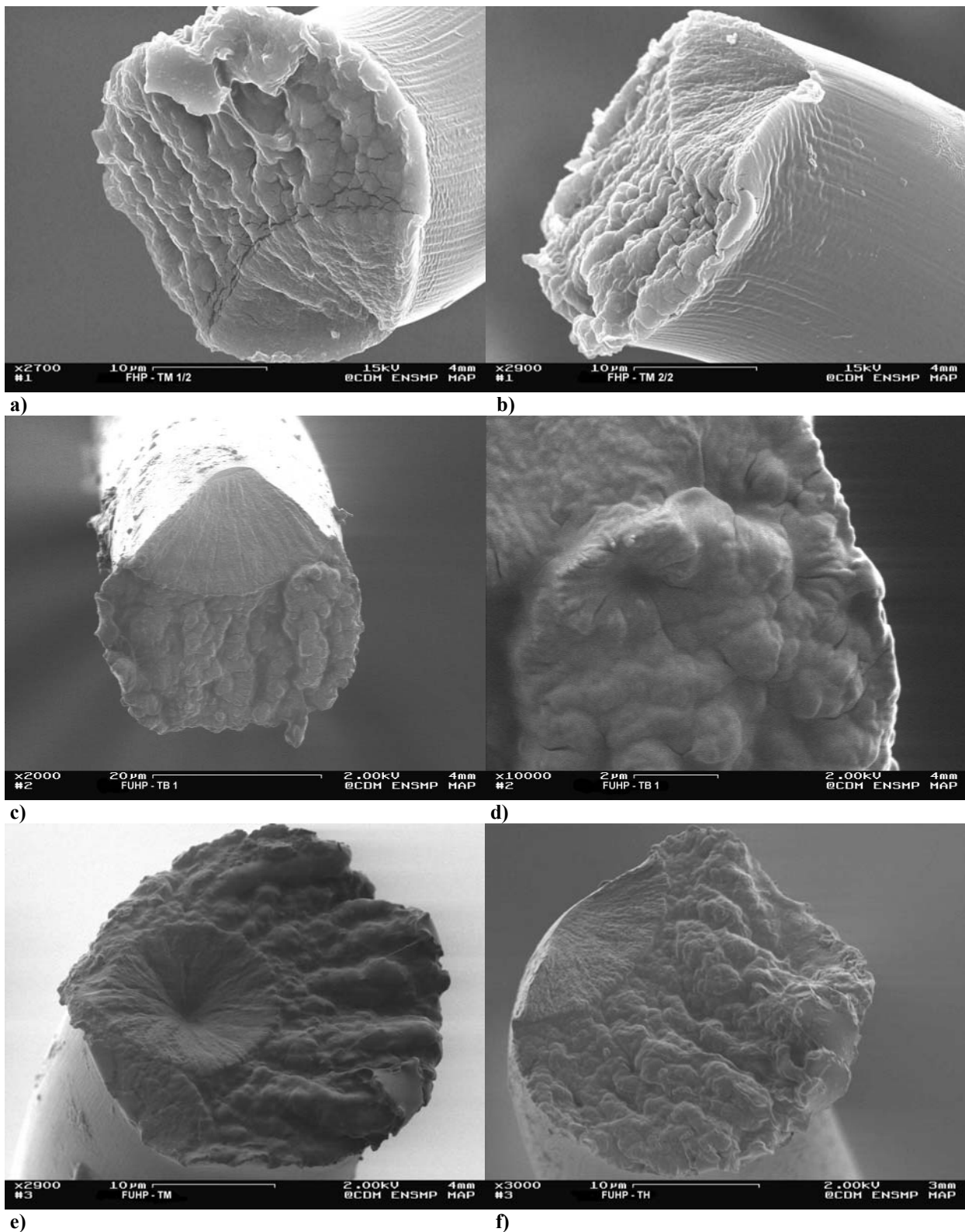


Figure 5.5. : Planche 2 – Micrographies MEB : faciès de rupture des fibres FHP et FUHP.
a) – b) : faciès relatifs à un même essai de traction FHP-TM ($1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) ; c) – d) : faciès FUHP-TB ($3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) et zone agrandie ; e) faciès FUHP-TM ($1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) et f) FUHP-TH ($6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Morphologie des faciès de rupture FUHP et FHP (Cf. Fig. 5.5. et 5.6.)

Différentes caractéristiques se déduisent des observations :

□ une initiation quasi-systématique de la rupture en surface ou à proximité.

Néanmoins, de manière exceptionnelle, la rupture peut s'initier dans le volume de la fibre : voir la micrographie présentée figure 5.5. en e). Le phénomène n'a été observé qu'une fois, sur une soixantaine d'observations de faciès.

□ l'existence d'une transition de régime de propagation : deux zones distinctes de rupture – structure et géométrie – sont identifiées.

La première zone, dite "sub-critique" est comparable aux domaines d'amorçage observés en 5.2.1. pour la fibre MT. Le faciès *post-mortem* fait apparaître une surface inclinée par rapport à l'axe de la fibre et plus ou moins incurvée.

La seconde zone, qualifiée de zone de propagation rapide, possède une topologie globulaire, avec des entités qui rappellent la structure sphérolitique comme on peut l'apercevoir figure 5.5. en d). Ce domaine est compris dans un plan perpendiculaire à l'axe de la fibre.

□ les deux faciès en regard correspondant à un même essai de traction sont symétriques.

Les faciès a) et b) de la figure 5.5. sont relatifs au même essai de traction. La symétrie des faciès laisse penser que la rupture se produit dans un même plan, le plan de symétrie du faciès.

□ à une échelle plus fine, une zone de "peau" est fréquemment observée.

Une zone de l'ordre de 70 nm à 700 nm est observée sur les toutes premières couches de la fibre (Cf. Fig. 5.5. en c) et Fig. 5.6. en b)). L'effet semble révéler une discontinuité de microstructure.

□ l'allure du faciès FUHP-RT1 est similaires aux faciès précédents (Cf. Fig. 5.6. c) et d)).

Le faciès FUHP-RT1 correspond à la rupture en traction monotone – TH, rapide – d'un échantillon ayant subi un essai de relaxation des contraintes.

La zone de propagation sub-critique montre clairement la structure fibrillaire, voire la fibrillation du matériau. Les entités révélées sont des macrofibrilles – de diamètre environ 70 nm – et portent la marque des niveaux de déformation élevés.

Le domaine laisse apparaître une bonne cohésion des macrofibrilles : entre elles ou bien avec une matrice qui gère les interfaces.

□ aucun effet de vitesse n'est mis en évidence sur les morphologies de rupture FUHP-TH, FUHP-TM et FUHP-TB.

Morphologie des faciès de rupture MT (Cf. Fig. 5.7.)

Le monofilament textile, MT présente des caractéristiques comparables – y compris l'effet de gangue –, mais plus particulièrement, on note :

□ la présence de résidus de TiO_2 sous forme de grains ou d'agrégats de l'ordre de $0,2\mu m$.

La zone de propagation sub-critique présente des micro-vides – de l'ordre de $0,6$ à $2\mu m$ – ayant abrité les inclusions d'anatase. La taille de ces micro-vides, nettement supérieure aux dimensions des inclusions, suggère un mécanisme de cavitation autour des inclusions.

Morphologie des faciès de rupture MG (Cf. Fig. 5.8.)

La morphologie de rupture du gros monofilament MG présente des caractéristiques en marge de celles observées pour les échantillons précédents. Trois zones de propagation sont identifiées :

□ une zone d'amorçage à proximité de la surface qui s'étend sur une vingtaine de micromètres.

□ un domaine de propagation se caractérisant fréquemment par de multiples plans de propagation laisse penser à une rupture plus fragile que la zone de propagation sub-critique fréquemment observée. Il semble difficile de déterminer s'il s'agit plutôt d'un multi-amorçage ou bien d'une bifurcation de fissure.

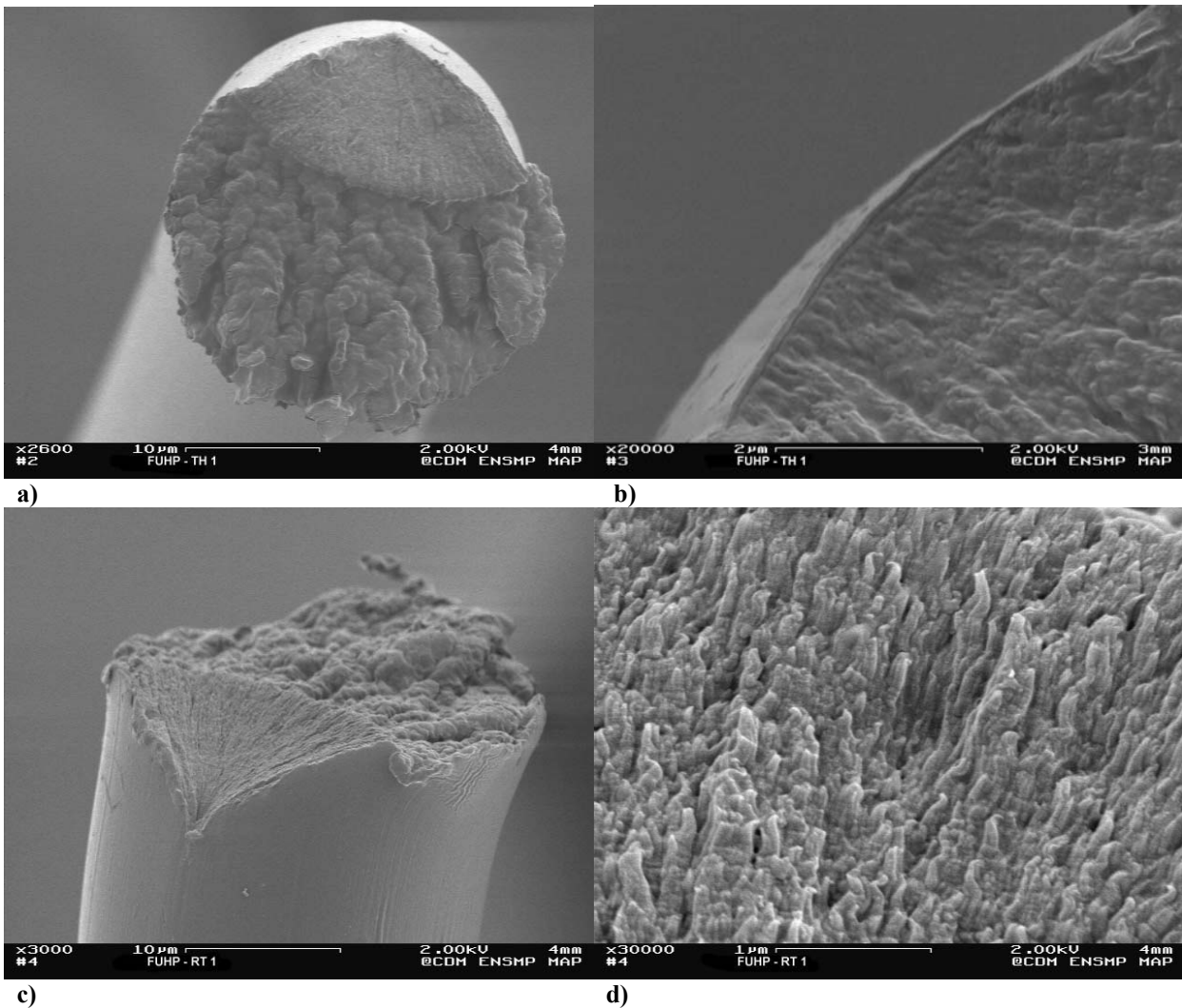


Figure 5.6. : Planche 2 (suite) – Micrographies MEB : faciès de rupture des fibres FUHP et FHP. a) – b) : faciès FUHP-TH ($6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) et zone agrandie ; c) – d) : faciès FUHP-RT et zone agrandie.

□ une zone de propagation rapide dont la topologie est fortement globulaire et semble révéler une fusion avec recristallisation sphérolitique.

Cryo-fractographie des fibres FUHP, FHP et MT (Cf. Fig. 5.9.)

La cryo-fractographie, soit la rupture à la température de l'azote liquide (77K), permet d'analyser les mécanismes de rupture en "gelant" au mieux la mobilité moléculaire au point de limiter la déformation et la composante visqueuse du comportement. Cette analyse des mécanismes de rupture à basse température nous renseigne sur la rupture "grande vitesse" d'après le principe d'équivalence temps-température.

Différentes techniques expérimentales sont investiguées pour réaliser les fractographies à froid. Les micrographies, présentées figure 5.9. en a) et b), sont relatives à des essais préliminaires réalisés pour des conditions expérimentales peu fiables – rupture manuelle dans un bain d'azote liquide –, mais révèlent néanmoins, des informations pertinentes sur des conditions de rupture à froid "non idéales". Les observations c) à h) sont, quant à elles, réalisées sur un dispositif de DMTA – débrayé pour assurer une elongation à rupture suffisante – équipé d'une enceinte régulée à 77 K.

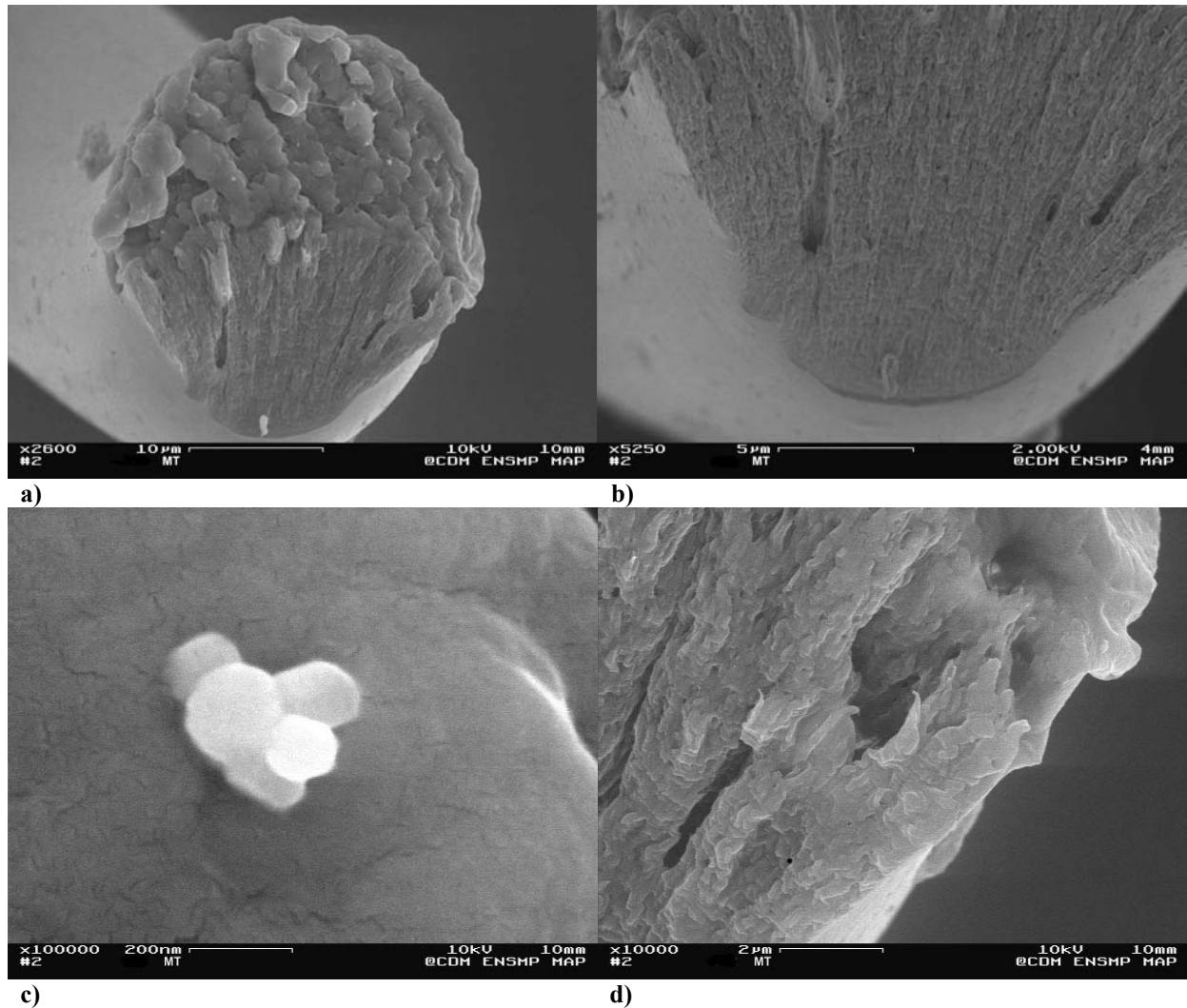


Figure 5.7. : Planche 3 – Micrographies MEB : faciès de rupture des fibres MT.
a) – d) faciès MT et zones agrandies. Inclusions de TiO_2 , détail en c).

Trois typologies sont identifiées selon les conditions de rupture (Cf. 5.9.) :

i/ condition de rupture fragile et transition

□ une rupture fragile est observée en e) ; un second site d'amorçage dans la longueur de la fibre est noté en f).

Il s'agit d'une observation unique de multi-amorçage pour la fibre FUHP. La rupture se produit dans un plan perpendiculaire à l'axe de la fibre. La surface présente la même topologie globulaire, observée pour des essais réalisés à la température ambiante dans le domaine attribué à la rupture "rapide".

La rupture peut prendre une forme plus particulière avec des changements de plans de propagation, voir micrographies c) et d). On note, micrographie d), l'existence d'entités – de l'ordre de 160 nm – assurant la stabilité dimensionnelle perpendiculairement à l'axe de la fibre.

□ une rupture avec transition de régime de fissuration est révélé en g) et h).

Une surface restreinte du faciès de rupture présente les caractéristiques de zone de propagation sub-critique, observées sur des étendues plus importantes pour les faciès FUHP-TH, TM et TB.

ii/ condition de rupture rapide

□ la micrographie b) présente un faciès de rupture en forme de "champignon" qui suggère une fusion du polymère. Le faciès semble révéler une compétition entre des mécanismes de rupture fragile et des effets

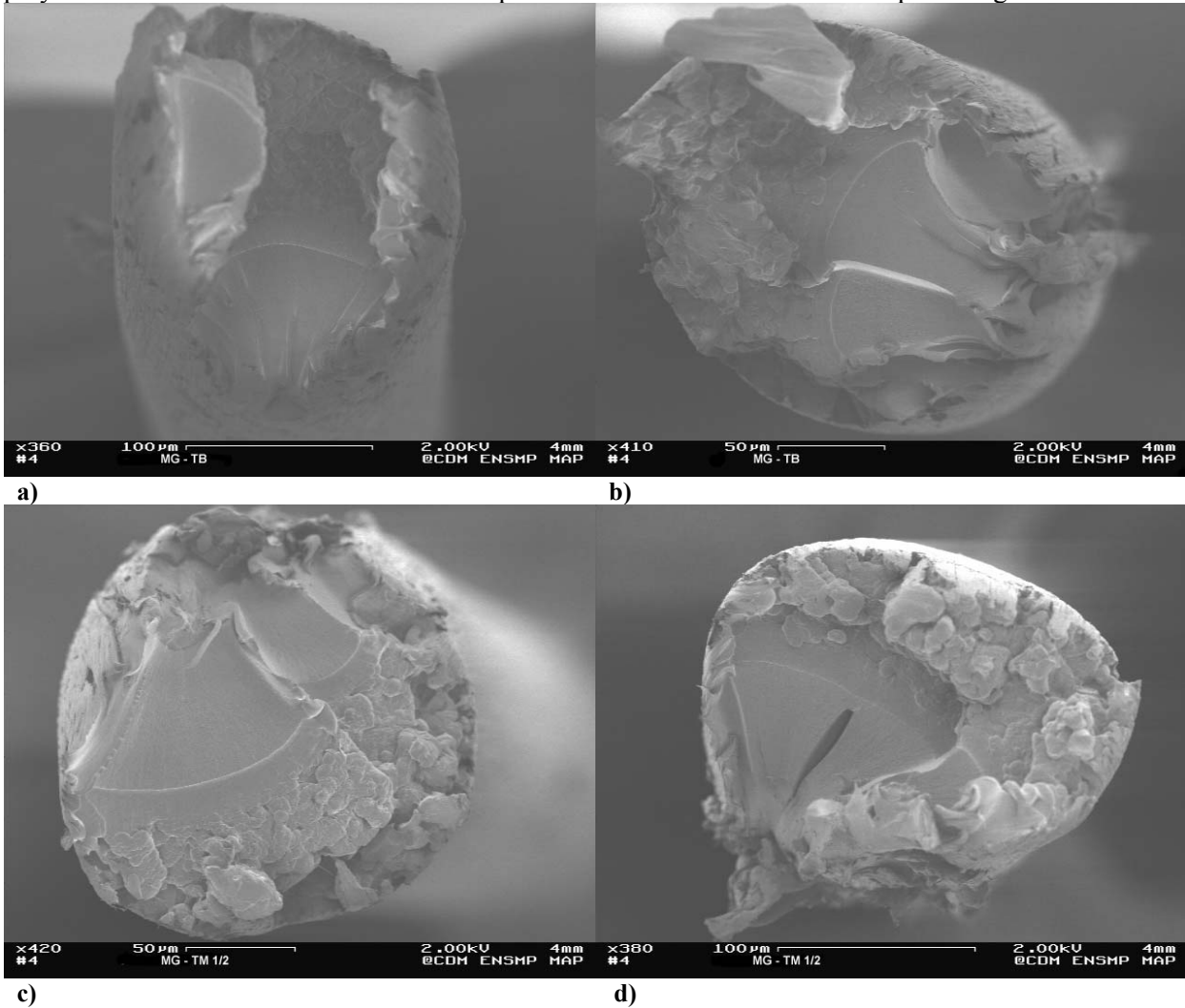


Figure 5.8. : Planche 4 – Micrographies MEB : faciès de rupture des fibres MG.
 a) – b) : faciès MG-TB ($3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) ; c) – d) : faciès MG-TM ($1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

dissipatifs. Ce type de faciès est identifié dans la littérature comme étant caractéristique d'essais rapides ($d\varepsilon/dt < 1 \text{ s}^{-1}$) menés à température ambiante ^[HEA00]. On suppose qu'expérimentalement les conditions d'essai se sont écartées de la température du bain d'azote liquide, les conditions expérimentales étant $T > 77\text{K}$. Les conditions expérimentales s'éloignent d'une rupture fragile à froid tout en ne donnant pas le temps aux phénomènes dissipatifs de s'évacuer (conduction thermique des polymères faible). Les conditions locales d'essai reviennent davantage à un système "fermé" – conditions adiabatiques – qu'à des conditions isothermes.

iii/ rupture en condition de sollicitation multiaxiale : délaminage

□ une rupture de caractère nettement fibrillaire, observée en a), semble mettre en évidence les mécanismes de rupture – à froid – mis en jeu dans le cas d'une sollicitation qui n'est pas strictement uniaxiale. La rupture de la fibre est similaire à celle rencontrée pour les matériaux composites : il y a délaminage de la structure.

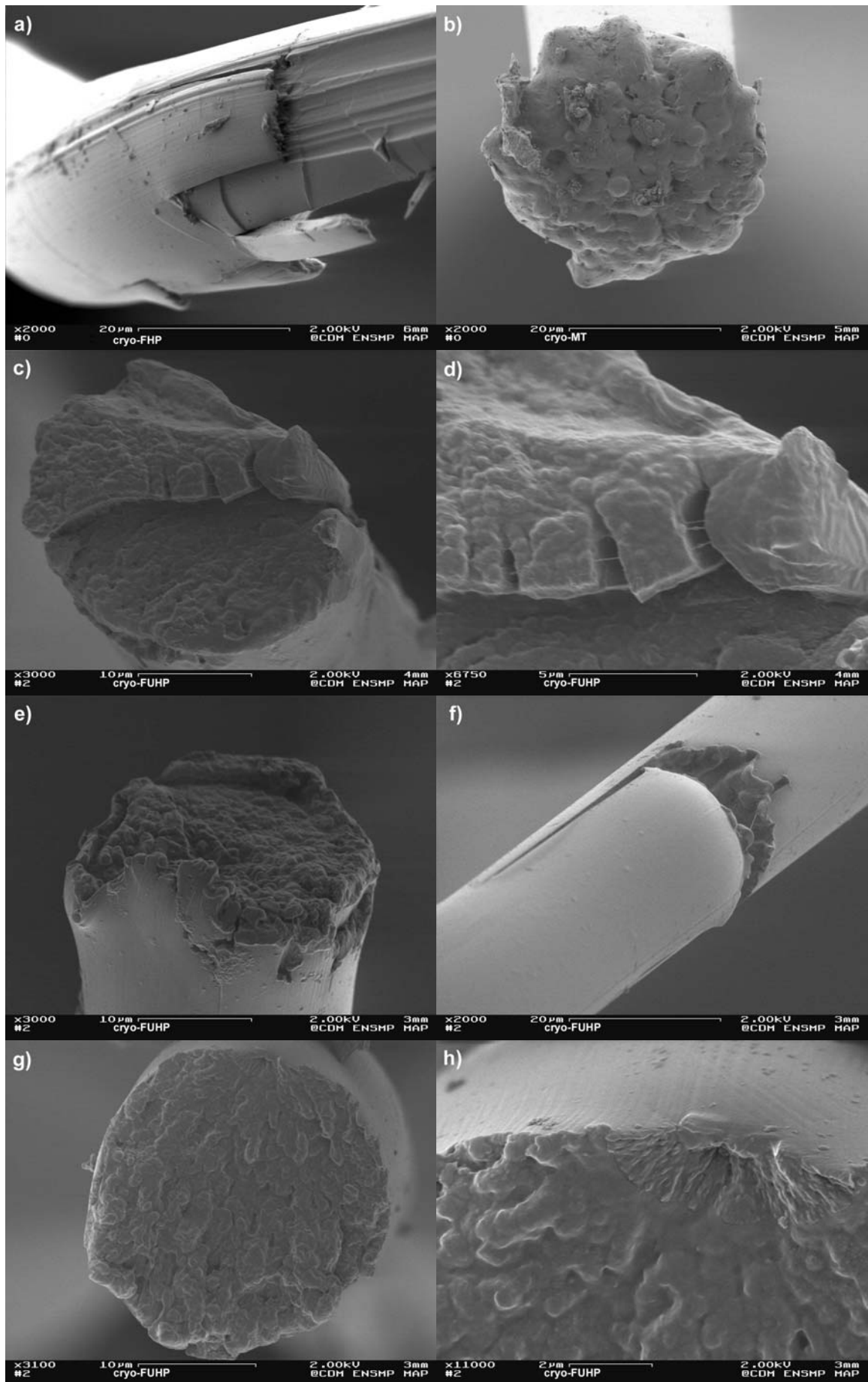


Figure 5.9. : Planche 5 – Micrographies MEB : cryofractographie des fibres FUHP, FHP et MT.
a) – b) : faciès cryo-MT ; c) – h) : faciès cryo-FUHP.

En résumé, les différentes morphologies de rupture à froid révèlent des mécanismes distincts selon les conditions de rupture : une condition de rupture en sollicitation multiaxiale met en évidence la nocivité du cisaillement et de la contrainte normale transversale pour la micrographie a) ; une rupture en condition adiabatique est illustrée en b) et traduit des conditions expérimentales qui s'écartent de 77K ; et, enfin une rupture de type fragile est observée pour le reste des micrographies présentées.

On note que, contrairement à la première série d'observations FUHP-TH, TM et TB, l'effet de vitesse sur la morphologie de rupture est clairement mis en évidence. D'une rupture purement fragile (Fig. 5.9. e)), se déclinent des ruptures avec des zones de propagation sub-critiques d'étendues variables selon les vitesses de déformation considérées (de la micrographie g) Fig. 5.9. aux figures 5.5.).

L'effet de vitesse entre les conditions TH ($400\%.\text{min}^{-1}$) et TB ($20\%.\text{min}^{-1}$) semble donc être effectif, mais trop ténu pour être mis en évidence.

Enfin, la topologie globulaire du domaine de rupture rapide rappelle, toute proportion gardée, la morphologie observée en b) figure 5.9. Les vitesses de propagation atteintes dans ce domaine pourraient, en faisant passer le système de conditions isothermes à adiabatiques, induire une fusion superficielle du polymère.

5.3 - Caractérisation des mécanismes de rupture : identification du régime de fissuration sub-critique

5.3.1 - Observation *in situ* des mécanismes de fissuration sub-critique : FUHP

Une observation des mécanismes de fissuration de la fibre FUHP est réalisée dans l'enceinte d'un microscope électronique à balayage via une micro-platine de traction. Le diamètre de la fibre FUHP ne permettant pas d'effectuer de pré-fissuration, l'observation *in situ* du phénomène est assez exceptionnelle du fait du caractère aléatoire de la rupture sur la totalité de la longueur utile (environ 2 mm).

A noter que le dispositif de micro-traction ne permet pas, dans la gamme de mesures, d'évaluer les efforts et déformations. Les images présentées figure 5.10. ne sont reliées à aucune grandeur mécanique.

Les divers niveaux d'allongement imposés impliquent de renouveler les métallisations assez fréquemment pour éviter un écaillage de la surface.

La succession des images suit l'évolution de l'endommagement :

□ micrographie a)

Différentes zones, le long de la fibre, présentent des stries d'écaillage, indiquant une hétérogénéité de déformation. A proximité de l'une de ces zones, deux amorçages de fissure sont observés, notés respectivement "1" et "2" sur la micrographie.

Vu la stabilité des deux fissures – dans les mêmes conditions de déformation, aucun signe d'ouverture n'est observé sur un délai de 3 minutes – un incrément de déformation est imposé. Aucun effet n'est observé : un second incrément de déformation est imposé.

□ micrographie b)

Alors que l'ouverture de la fissure "1" reste quasi-inchangée, le second amorçage semble être plus réactif à l'incrément de déformation. Néanmoins, l'ouverture "2" est stable dans le temps : après 1 minute d'attente, un nouvel incrément de déformation – le troisième – est imposé.

□ micrographie c)

La fissure s'est ouverte considérablement, et la cinétique de propagation de fissure s'apprécie alors en temps réel – i.e. en maintenant fixe le déplacement imposé –. Le suivi de l'avancée de fissure est réalisé d'après les clichés suivants d) et e), pris en série, pour le même niveau de déformation.

Les délais expérimentaux – balayage de l'image, acquisition – imposent un délai incompressible entre images de l'ordre de 20 secondes.

□ micrographie d)

Etat de l'avancée de la fissure après 20s.

□ micrographie e)

Dernière micrographie, 20s après la micrographie d), avant la rupture catastrophique de la structure.

Le mécanisme de rupture, observé sur la fibre FUHP testée *in situ*, fait intervenir un double amorçage, phénomène qui n'est pas représentatif du type de rupture observé classiquement pour FUHP.

Une analyse des faciès correspondants est réalisée (Cf. Fig. 5.11.). De leurs caractéristiques se dégagent des observations :

□ les faciès de rupture obtenus font apparaître une interaction entre les deux fissures : l'avancée de la fissure "2" finit par bifurquer pour rejoindre l'avancée de la fissure "1".

Cette interaction se manifeste assez tôt dans la propagation ; l'asymétrie du faciès est notamment révélée dès les premiers microns de propagation (Cf. Fig. 5.11. quart supérieur droit).

□ la topologie de la surface fait apparaître deux zones identifiées comme relatives à la propagation "sub-critique" et à la propagation "rapide".

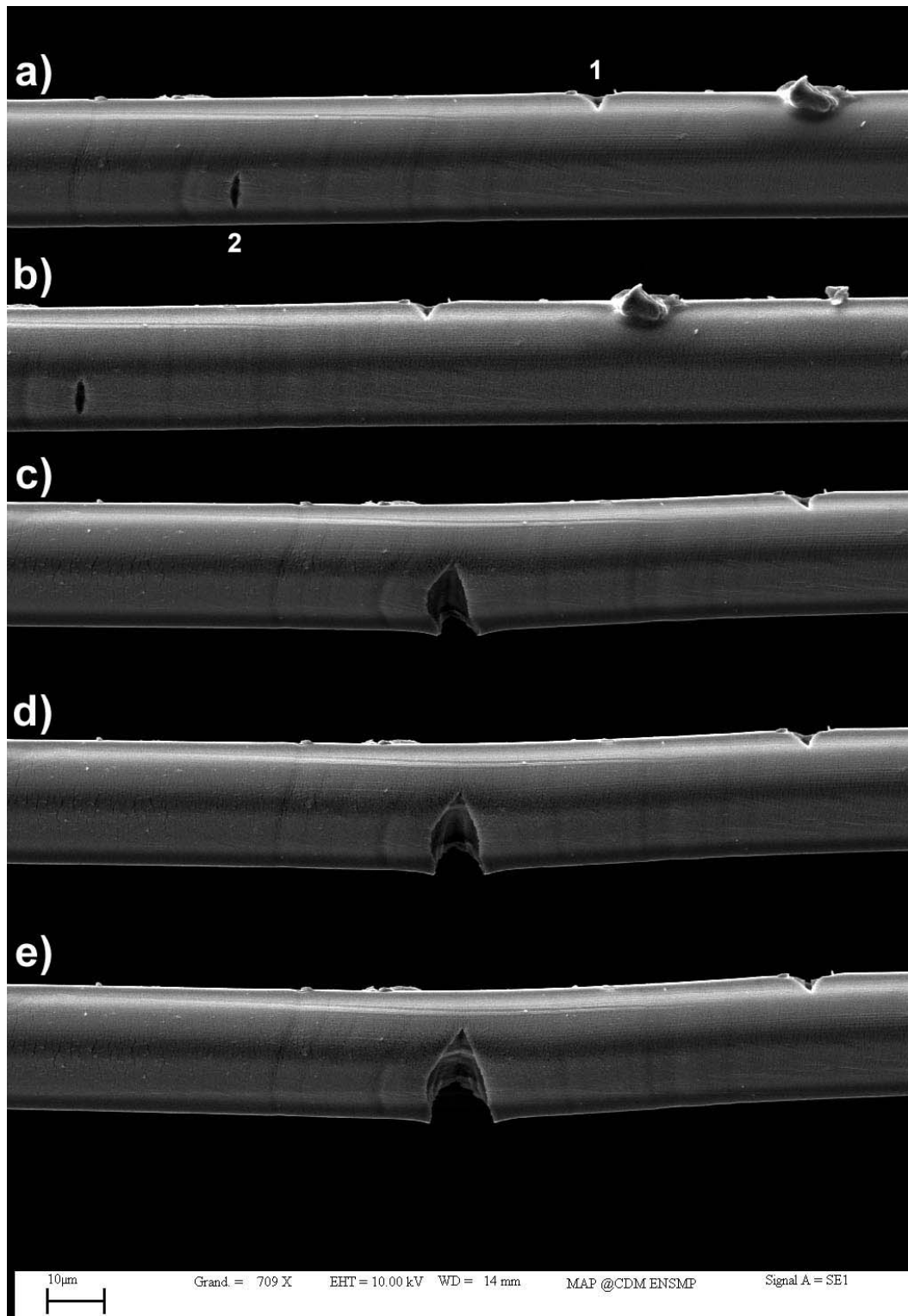


Figure 5.10. : Micro-traction in situ en enceinte MEB sur une fibre FUHP non-entaillée.

Le domaine de transition, présenté figure 5.11. (quart inférieur droit), montre un domaine de propagation sub-critique pour lequel on distingue les macrofibrilles, suivi d'un domaine de fissuration dit rapide, où le polymère semble avoir subi une fusion superficielle.

Les macrofibrilles révélées – diamètre environ 80nm – suggèrent des segmentations sur des distances de 90 à 200 nm.

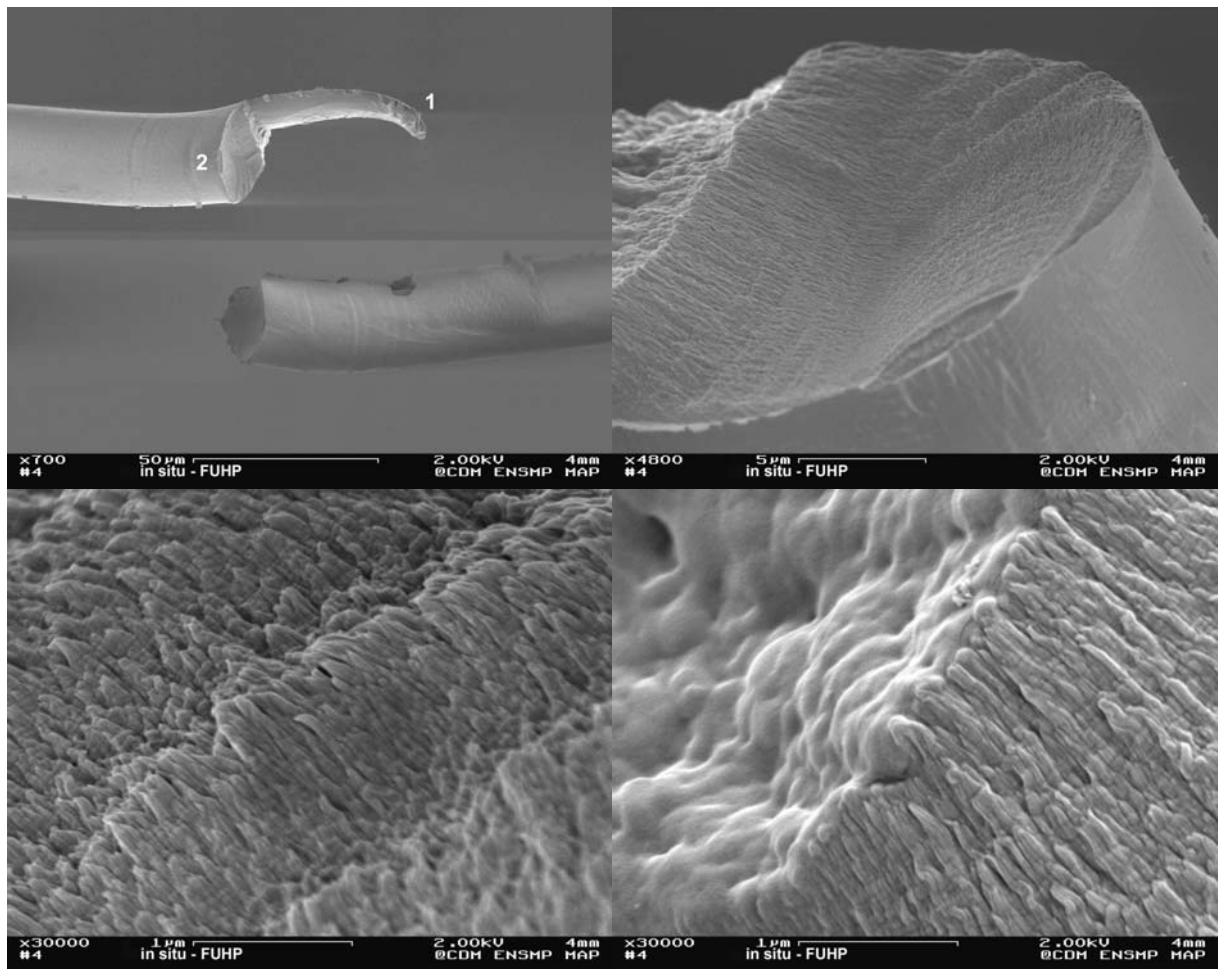


Figure 5.11. : Faciès de rupture correspondant à l'essai *in situ*, FUHP.

- la zone sub-critique fait apparaître deux domaines continus : une surface perpendiculaire à l'axe laisse place à une surface inclinée, caractéristique des faciès déjà observés. La première surface révèle des lignes concentriques à l'amorçage. La seconde présente notamment trois zones accidentées sous forme de "marches". La présence de ces marches rappelle les incréments de déformation imposés après l'apparition des deux amorçages. Cependant, en corrélation avec les observations réalisées figure 5.10., les incréments étant réalisés entre les états a) à c), il semble peu probable que le front de fissure ait pu atteindre une telle profondeur dans la fibre. Relier les différentes zones du faciès de rupture aux enregistrements *in situ* des micrographies comporte un degré d'incertitude important.

Les essais de traction *in situ* permettent de vérifier certains points :

- l'initiation de la fissure se fait en surface, ou à proximité.
- le plan de fissuration est perpendiculaire à l'axe de la fibre.
- l'existence d'un régime de propagation stable ou sub-critique de l'endommagement est mis en évidence. Ce domaine, assimilable à de la déchirure ductile, subit des niveaux de déformation très élevés.
- aucun phénomène de cavitation n'est observé.

5.3.2 - Quantification des mécanismes de fissuration sub-critique sur la fibre MG

La fibre de gros diamètre, MG, pré-entailée, permet de mener une étude quantitative des mécanismes de fissuration sub-critique.

Le suivi de l'avancée de la fissure est réalisé, sous sollicitation mécanique, via un microscope optique longue focale. Le délai de mise au point contraint une acquisition des images en condition statique. La figure 5.12. présente un essai "type" – MG-E01 – ainsi que la matérialisation de l'acquisition des images correspondantes. Afin de pouvoir quantifier les mécanismes de propagation de fissure en s'affranchissant au mieux des effets viscoélastiques – dus aux délais de mise au point –, les résultats sont représentés en fonction d'une déformation dite "équivalente". L'hypothèse consiste à considérer l'essai avec pré-entaille, contenant les différents paliers de relaxation des contraintes (Cf. Fig. 5.12. essai MG-E01), équivalent à un essai de traction monotone – i.e. continu – à basse vitesse MG-TB : déformation ($\Delta L/L_0$), contrainte (F/S_0) et temps "équivalents" sont alors définis sur la courbe maîtresse MG-TB. Par ailleurs, la fibre MG présente le caractère visqueux le moins marqué, comparé à l'ensemble des fibres testées ; ce qui permet aussi de minimiser les effets du temps.

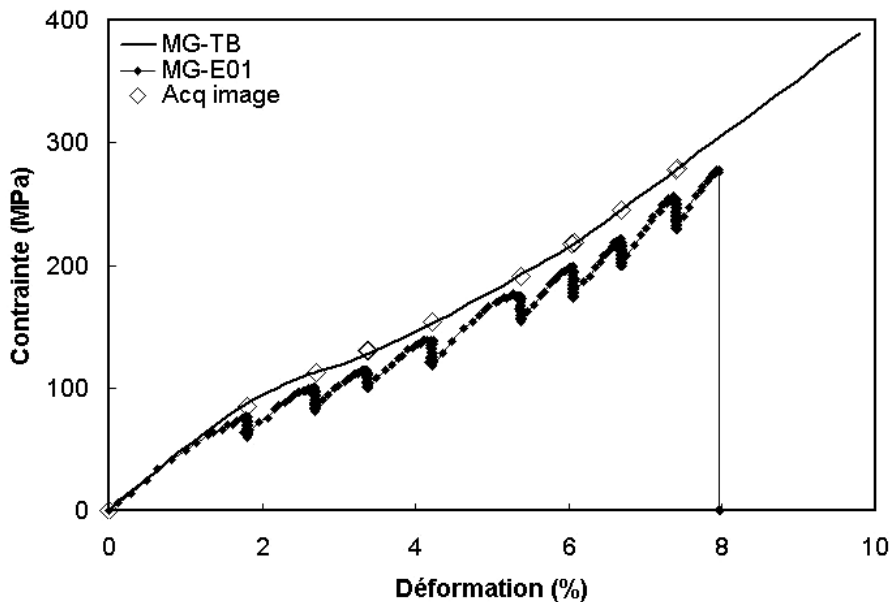


Figure 5.12. : Comportement de la fibre pré-entailée MG-E01 par rapport à un essai MG-TB ($20\%.min^{-1}$).
Le symbole \diamond correspond à l'acquisition d'une image.

Figure 5.14. sont présentés les faciès de rupture correspondant respectivement aux essais MG-E01, MG-E02, MG-E03 et MG-E04. Les dimensions réelles des pré-entailles a_0 sont déterminées d'après ces faciès et données tableau 5.1. Le paramètre a_f est, lui aussi, déterminé d'après les faciès de rupture. Il se définit comme la dimension de l'ensemble du domaine fissuré quand la rupture rapide est déclenchée : il s'agit de l'addition de la zone pré-entailée et du domaine de propagation sub-critique (Cf. Fig. 5.13.). Les valeurs correspondant aux paramètres a_0 et a_f sont données dans le tableau 5.1.

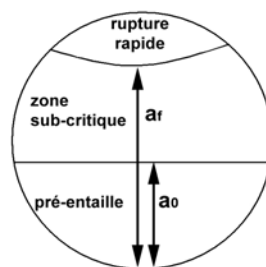


Figure 5.13. : Schématisation d'un faciès de traction : définition des paramètres a_0 et a_f .

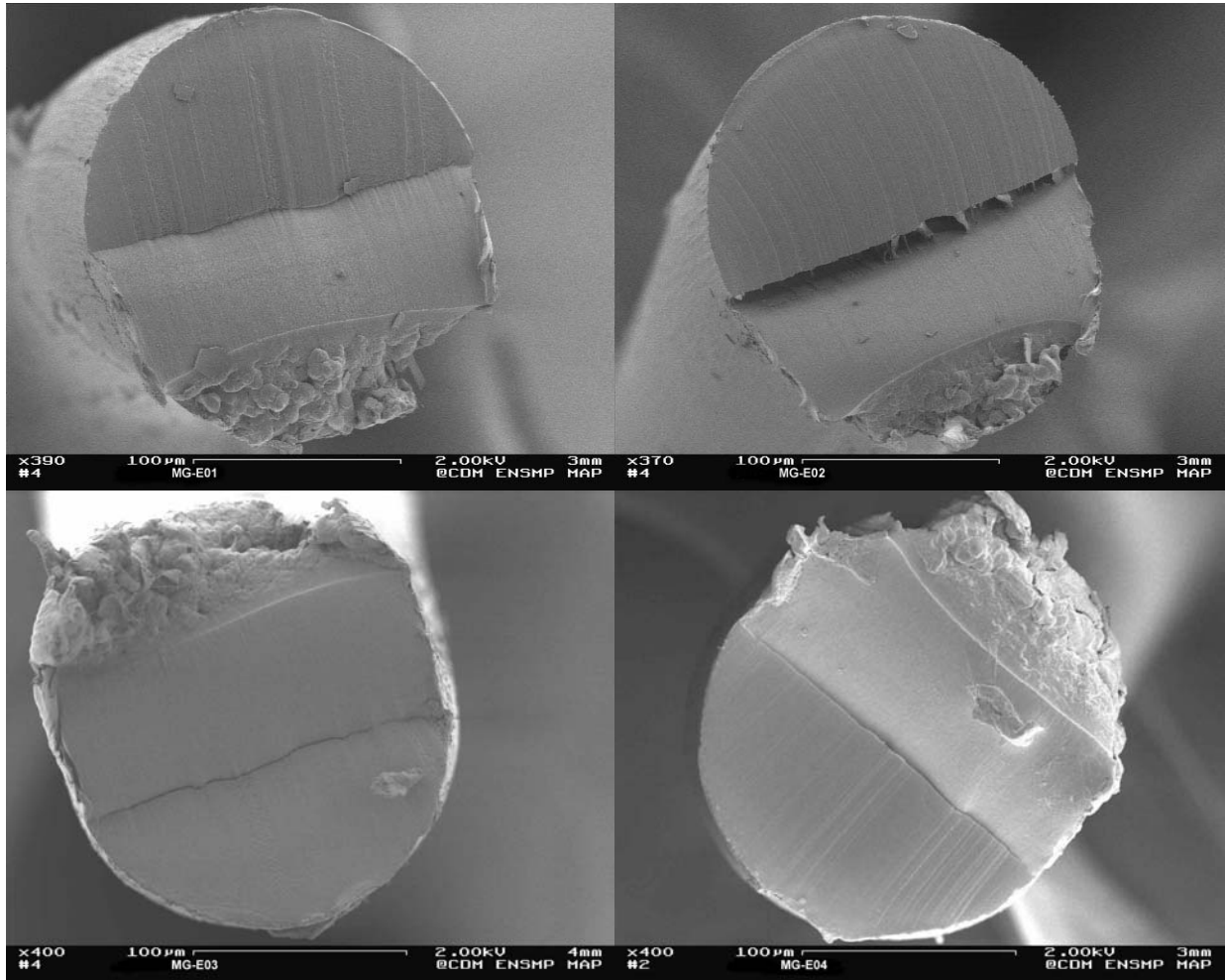


Figure 5.14. : Faciès de rupture en traction correspondant aux essais sur fibres pré-entallées : MG-E01, MG-E02, MG-E03 et MG-E04.

| Essais | MG-E01 | MG-E02 | MG-E03 | MG-E04 |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| a_0 | 89 μm | 104 μm | 70 μm | 78 μm |
| a_0 / D | 0,44 | 0,54 | 0,35 | 0,39 |
| a_f | 142 μm | 152 μm | 133 μm | 139 μm |

Tableau 5.1. : Dimensions caractéristiques des pré-entailles a_0 ; comparaison avec le diamètre D initial et taille de la fissure sub-critique a_f évaluée d'après les faciès.

D'après les images obtenues en conditions *in situ*, les paramètres suivants sont définis : " δ " la distance entre les lèvres de l'entaille initiale, l'ouverture de la fissure " Δ " ("Crack Tip Opening Displacement") ou encore l'avancée de la fissure " Δa " (Cf. Fig. 5.3. §5.1.2).

Les évolutions des différents paramètres – δ , Δ et Δa – en fonction de la déformation macroscopique équivalente ($\Delta L/L_0$) sont représentées sur la figure 5.15.

L'ensemble des courbes semble révéler la même tendance, à savoir, l'existence d'un régime de fissuration sub-critique ainsi qu'une accélération du régime de fissuration en fonction des conditions limites imposées (déformation).

D'importantes dispersions sont observées et révèlent des incertitudes expérimentales significatives, notamment en ce qui concerne le paramètre " Δa ". En outre, les incertitudes liées au grandissement et à la définition des contours – évaluée à 1,5 μm – s'ajoutent probablement des incertitudes liées à la position de l'entaille par rapport au microscope et aux effets de perspective.

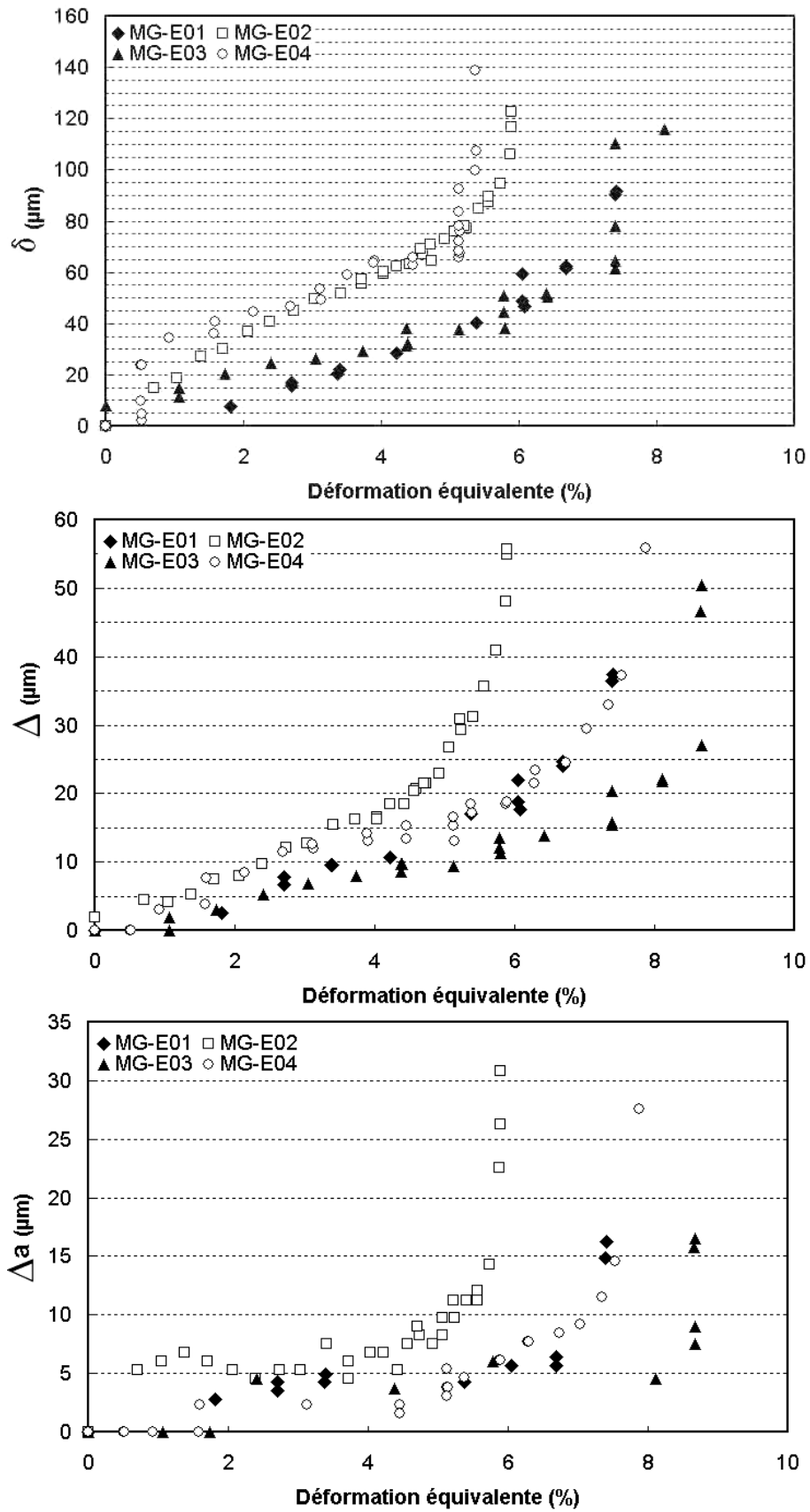


Figure 5.15. : Evolution de l'ouverture δ , Δ et Δa en fonction de la déformation équivalente, fibre MG .

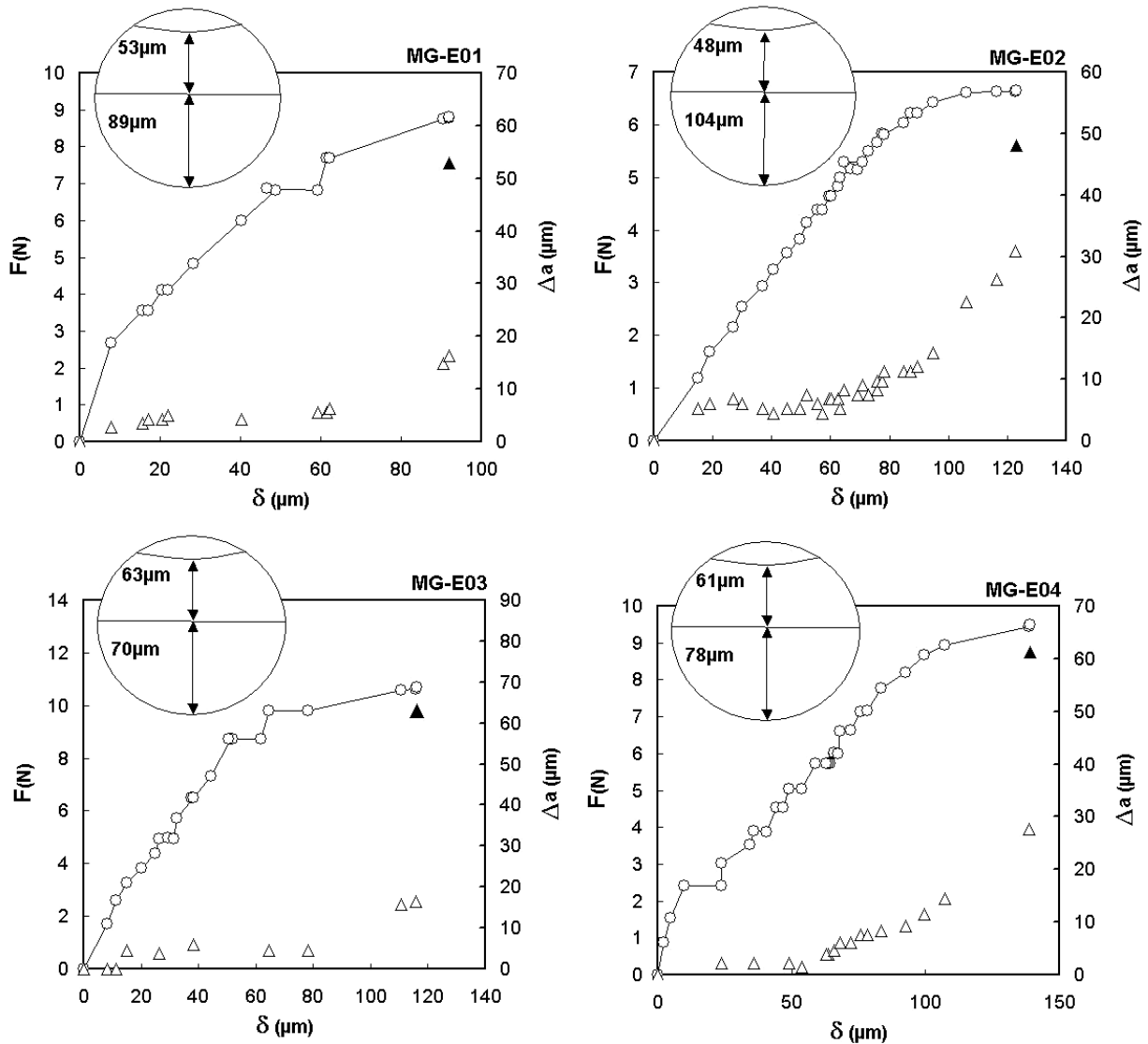


Figure 5.16. : Résultats expérimentaux MG-E01, MG-E02, MG-E03 et MG-E04 représentés en fonction de l'ouverture de la fissure δ .

Légende : \circ : Force, F (N) ; \triangle : propagation de la fissure ; Δa (μm) et \blacktriangle : dimension de l'avancée de la fissure sub-critique, évaluée sur le faciès post-mortem.

Les courbes représentatives de l'avancée de fissure Δa en fonction de la déformation équivalente présentent deux régimes de propagation sub-critique : un premier, stable, attribué à une période d'incubation ou à une mesure d'émoussement de la fissure ; un second régime, pour lequel l'avancée de la fissure est nettement accéléré.

Le paramètre δ , ouverture des lèvres de l'entaille, est considéré comme le paramètre expérimental le plus fiable et le plus pertinent pour la mécanique de la rupture.

On note néanmoins, qu'en hiérarchisant les différentes courbes représentatives de l'ouverture δ en fonction de la déformation équivalente, (Cf. Fig. 5.15.), la courbe correspondant à l'essai MG-E04, avec une profondeur relative d'entaille de $a_0/D = 0,39$, semble révéler une incohérence induite probablement par une surestimation expérimentale de l'ouverture δ .

Les courbes expérimentales sont mises en forme en représentant la force appliquée F et l'avancée de la fissure a , en fonction de l'ouverture δ (Cf. Fig. 5.16.).

A noter que l'évolution de l'avancée finale de la fissure – dernière valeur Δa évaluée en condition *in situ* – révèle des valeurs nettement plus faibles à celles déterminées *post mortem* d'après les faciès de rupture, (a_f) (Cf. Tab. 5.2.). L'écart entre les deux estimations de l'avancée de la fissure peut atteindre près d'un facteur 4 pour l'essai MG-E03. Outre les incertitudes expérimentales dues aux effets de perspective mis en jeu, différents facteurs peuvent expliquer cette discontinuité : tout d'abord l'instabilité de la fissure elle-même, ou encore, la différence entre une estimation *in situ* – fibre sous tension – et un faciès de traction relaxé de toute contrainte.

| Essais | MG-E01 | MG-E02 | MG-E03 | MG-E04 |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| a_{max} | 105 μm | 135 μm | 86 μm | 106 μm |
| a_f | 142 μm | 152 μm | 133 μm | 139 μm |

Tableau 5.2. : Comparaison des dimensions de la fissure sub-critique évaluée d'après le faciès (a_f) ou bien d'après l'essai en condition *in situ* (a_{max}).

Parmi les quatre essais menés, notons que le faciès de traction correspondant à l'essai MG-E02 présente un faciès de rupture atypique avec un délaminage entre le domaine pré-entaillé et la zone de propagation sub-critique. La quantification des mécanismes de rupture relatifs à cet essai est donc à considérer avec plus de prudence.

Outre cet écueil expérimental, la géométrie utilisée, de type éprouvette SENT (Single Edge Notch under Tension) en implantant une pré-entaille unique à la surface de la fibre, est mécaniquement complexe à analyser. L'asymétrie de la fissure induit un chargement qui combine traction et flexion.

Une étude numérique vient en support à cette analyse expérimentale pour proposer une interprétation des mécanismes de rupture (Cf. §5.5.).

5.4 - Approche "macro" : caractéristiques moyennes à rupture et traitement statistique de la rupture

La mécanique de la rupture montre qu'il apparaît localement des discontinuités impliquant des gradients complexes des champs de déformations et de contraintes. Une première approche consiste à considérer les données "mécaniques", à une échelle macroscopique, en s'affranchissant de l'effet géométrique de la fissure. On suppose ici une géométrie sans fissure (élément de volume). Une seconde étape consistera, en §5.5., à réaliser une évaluation locale – via l'outil numérique – des propriétés mécaniques.

5.4.1 - Caractéristiques moyennes à rupture : comparaison des fibres FHP – FUHP – MT

Les caractéristiques moyennes à rupture des fibres FUHP, FHP et MT sont résumées dans le tableau 5.3. Les valeurs indiquées correspondent à des valeurs moyennes calculées sur trente essais. A noter que le traitement fait l'hypothèse d'une déformation homogène jusqu'à rupture – i.e. structure sans fissure –.

| Essais | FUHP | | | FHP | | MT | |
|-----------------------------|--|---|---|--|---|--|---|
| | TH | TM | TB | TM | TB | TM | TB |
| dε/dt | 416%.min ⁻¹ 6,9x10 ⁻² s ⁻¹ | 95%.min ⁻¹ 1,6x10 ⁻¹ s ⁻¹ | 19%.min ⁻¹ 3,2x10 ⁻³ s ⁻¹ | 103%.min ⁻¹ 1,7x10 ⁻² s ⁻¹ | 16%.min ⁻¹ 2,6x10 ⁻³ s ⁻¹ | 100%.min ⁻¹ 1,6x10 ⁻² s ⁻¹ | 20%.min ⁻¹ 3,3x10 ⁻³ s ⁻¹ |
| ε (ΔL/L ₀) (%) | 23,9 ± 2,3 | 24,8 ± 1,9 | 23,9 ± 2,1 | 21,7 ± 2,2 | 23,2 ± 2,1 | 40,1 ± 3,5 | 36,3 ± 3,6 |
| σ (F/S ₀) (MPa) | 1219 ± 62 | 1190 ± 47 | 1125 ± 48 | 929 ± 50 | 872 ± 44 | 675 ± 16 | 625 ± 15 |
| ε _v (%) | 21,4 ± 1,9 | 22,1 ± 1,5 | 21,4 ± 1,7 | 19,6 ± 2,2 | 20,9 ± 1,7 | 33,7 ± 2,4 | 30,9 ± 2,7 |
| σ _v (MPa) | 1476 ± 88 | 1451 ± 68 | 1363 ± 69 | 1106 ± 51 | 1051 ± 66 | 931 ± 46 | 837 ± 41 |

Tableau 5.3. : Caractéristiques moyennes à rupture, comparaison des fibres FUHP, FHP et MT.

Le tableau récapitule les valeurs moyennes des vitesses de déformation, les déformations ε, et contraintes nominales σ, – respectivement ΔL/L₀ et F/S₀ – et les déformations ε_v, et contraintes vraies σ_v, calculées d'après les expressions suivantes :

$\epsilon_v = \ln(1 + \epsilon)$, où ε_v et ε sont respectivement les déformations vraie et nominale.

La section vraie, S_v est réactualisée à partir de la déformation nominale ε, du coefficient de Poisson ν et de la section initiale S₀, d'après :

$$S_v = S_0 \cdot \exp(-2\nu\epsilon_v)$$

L'expression de la contrainte vraie σ_v, en fonction de la contrainte nominale σ, est donnée par :

$$\sigma_v = \sigma \cdot \exp(2\nu\epsilon_v)$$

Les expressions sont calculées pour ν = 0,4, d'après la valeur asymptotique du coefficient de Poisson évaluée pour MG dans le chapitre 4 (Cf. §4.2.2.1.).

Le tableau 5.4. présente, à titre indicatif, les valeurs moyennes à rupture – calculées sur cinq essais – obtenues sur le gros monofilament MG.

Concernant les résultats propres aux fibres FUHP, FHP et MT : pour une même condition de vitesse de sollicitation TM, les échantillons se différencient clairement en fonction de leur contrainte nominale. Les performances mécaniques annoncées par Rhodia sont très proches de celles évaluées expérimentalement dans cette étude : les fibres se hiérarchisent par ordre décroissant de contrainte à rupture : FUHP (σ ~ 1190 MPa), suivie de FHP (σ ~ 929 MPa) et enfin MT (σ ~ 675 MPa) qui présente les propriétés mécaniques en traction les moins importantes.

En revanche, les déformations à rupture ne permettent pas de distinguer clairement les fibres FUHP et FHP. On note que la déformation nominale à rupture de la fibre MT est nettement plus importante (~40%) que pour FUHP et FHP (~22%).

L'effet de vitesse est mis en évidence pour les valeurs de contrainte à rupture ; les déformations à rupture ne présentent, quant à elles, pas d'effet significatif. L'impact de la vitesse de sollicitation sur la contrainte vraie à rupture, entre les conditions TM et TB, est proportionnellement plus marqué pour la fibre MT (~+11,2%) que pour FUHP (~+6,5%) ou FHP (~+5,2%).

A noter que l'effet de vitesse semble plus marqué entre les vitesses TM et TB qu'entre TH et TM. Pour FUHP, l'impact de la vitesse de sollicitation entre les conditions TH et TM est seulement évalué de l'ordre de 1,7%

| <i>MG</i> | TM | TB |
|-----------------------------|--|---|
| dε/dt | 103%.min ⁻¹ 1,7x10 ⁻² s ⁻¹ | 21%.min ⁻¹ 3,5x10 ⁻³ s ⁻¹ |
| ε (ΔL/L ₀) (%) | 19,5 ± 2,0 | 18,4 ± 3,2 |
| σ (F/S ₀) (MPa) | 602 ± 13 | 567 ± 32 |
| ε _v (%) | 17,8 ± 1,7 | 16,9 ± 2,8 |
| σ _v (MPa) | 704 ± 27 | 658 ± 53 |

Tableau 5.4. : Caractéristiques moyennes à rupture des fibres MG.

Enfin, concernant le monofilament gros titre, les contraintes nominales à rupture sont assez semblables à la fibre MT. La fibre MG engage des niveaux de déformation moins importants, induisant – en réactualisant la section en fonction de la déformation – des contraintes vraies à rupture plus faibles que pour MT. L'effet de vitesse, entre les conditions TM et TB, est évalué à +6,9% entre les contraintes à rupture vraies.

5.4.2 - Traitement statistique de la rupture

5.4.2.1 - Statistique de Weibull : généralités et identification des paramètres "m" et "σ₀"

Généralités et conditions d'application

La résistance à la rupture présente un caractère aléatoire ; la distribution de défauts – intrinsèques ou extrinsèques – conditionne l'amorçage puis la propagation d'une fissure, induisant la ruine du matériau. Différentes approches prennent en compte cet aspect statistique de la rupture. Parmi elles, le formalisme de Weibull ^[WEI51] – ou théorie du maillon le plus faible ("weakest link") – repose sur une double approche empirique et statistique de la rupture. A noter que ce traitement considère des chargements uniaxiaux homogènes ; la fibre est assimilée à une structure non fissurée.

Le modèle propose une fonction de distribution basée sur un certain nombre d'hypothèses :

- le matériau est assimilé à une chaîne formée de maillons (éléments de volume ou de surface) dont la rupture du plus faible conditionne la ruine de l'ensemble. Il s'agit d'une condition de rupture fragile.
- les champs de gradient de contraintes sont suffisamment faibles pour que chaque élément de volume soit considéré dans un état de contrainte uniforme.
- les résistances à la rupture σ_R des éléments de volume sont des variables aléatoires indépendantes, ce qui exclut toute interaction entre défauts.
- tous les éléments de volume obéissent à la même loi de probabilité de rupture lorsqu'ils sont soumis à une contrainte σ : p_R(σ). L'équiprobabilité suppose le matériau homogène.

Soient \mathbf{p}_R , la probabilité de rupture d'un maillon, et \mathbf{P}_R , la probabilité de rupture d'une chaîne constituée de n maillons.

$(1 - \mathbf{P}_R)$ est équivalent à la probabilité de non rupture de n maillons.

$$\mathbf{P}_R(\sigma) = 1 - (1 - \mathbf{p}_R(\sigma))^n \quad (5.1.)$$

Soit,

$$\mathbf{P}_R(\sigma) = 1 - \exp [n \ln(1 - \mathbf{p}_R(\sigma))]$$

A un maillon est associé un élément de volume V_0 et V constitue le volume de la fibre ($V = nV_0$),

$$\mathbf{P}_R = 1 - \exp \left(\frac{V}{V_0} f(\sigma) \right) \quad (5.2.)$$

La fonction de probabilité \mathbf{P}_R doit vérifier les conditions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{P}_R \text{ positive, continue et croissante} \\ \lim \mathbf{P}_R = 0, \text{ lorsque } \sigma \rightarrow 0 \\ \lim \mathbf{P}_R = 1, \text{ lorsque } \sigma \rightarrow +\infty \end{array} \right.$$

ce qui impose des conditions sur la fonction f :

$$\left\{ \begin{array}{l} f \text{ négative, continue et décroissante} \\ f(\sigma) = 0, \text{ lorsque } \mathbf{P}_R(\sigma < \sigma_u) = 0 \text{ avec } \sigma_u, \text{ contrainte seuil} \\ f(\sigma) = -\infty, \text{ lorsque } \mathbf{P}_R(\sigma \rightarrow +\infty) = 1 \end{array} \right.$$

Dans le cadre de l'analyse statistique de la rupture, la solution – la plus usitée – proposée par Weibull est alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} f(\sigma) = - \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m, \text{ pour } \sigma \geq \sigma_u \\ f(\sigma) = 0, \text{ pour } \sigma < \sigma_u \end{array} \right.$$

avec $\sigma_0 > 0$ et $\sigma_u \geq 0$

La fonction définissant la propriété de rupture, \mathbf{P}_R , est définie en fonction du volume V sollicité, de V_0 , volume du maillon élémentaire, et de la contrainte appliquée, σ :

$$\mathbf{P}_R = 1 - \exp \left(- \frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right) \quad (5.3.)$$

La contrainte seuil σ_u , correspondant à la valeur de contrainte en-dessous de laquelle la probabilité de rupture est nulle, introduit la notion de contrainte interne dans le matériau. En pratique, σ_u est considérée nulle.

D'autre part, l'identification physique de V_0 étant discutable, V/V_0 est conventionnellement pris égal à 1.

Dans le cas général, en considérant des chargements uniaxiaux homogènes, l'expression prend la forme :

$$\mathbf{P}_R = 1 - \exp \left(- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right) \quad (5.4.)$$

Les paramètres " m " et " σ_0 " identifiés ne sont pas directement liés à des grandeurs physiques mesurables, mais traduisent la fonction de répartition des résistances à rupture :

□ m – ou module de Weibull – est caractéristique de la dispersion des contraintes à rupture, et donc de la taille des défauts critiques.

Des valeurs croissantes de " m " font converger la fonction \mathbf{P}_R vers une fonction créneau pour laquelle l'ensemble des éprouvettes rompent à une valeur de contrainte donnée. Inversement, la décroissance de " m " conduit à des fonctions de plus en plus étalées.

□ σ_0 – ou facteur d'échelle – n'a un sens physique que si V_0 est le Volume Élémentaire Représentatif (VER) de la rupture.

Avec les conditions choisies, il correspond à la probabilité de rupture égale à 0,632 (point d'inflexion de la courbe).

A noter que \mathbf{P}_R correspond à une probabilité cumulée ; on le définit pour $\mathbf{P}_R(\sigma \geq \sigma_R)$. Il s'agit de l'intégrale – de 0 à σ – de la densité de probabilité de rupture $g(\sigma)$.

De même, l'expression de la statistique de Weibull utilisée pourrait être formulée de façon plus adéquate en remplaçant les termes de volume par des termes de surface, puisque les défauts identifiés sont surfaciques. Cependant, le paramètre pertinent de ce traitement statistique, le module de Weibull, demeure inchangé quelles que soient ces considérations. En outre, pour étudier le caractère surfacique ou volumique de la fonction de distribution, il faudrait considérer des fibres de diamètres différents.

Identification expérimentale des paramètres de Weibull

D'après l'équation proposée (5.4.), si un matériau vérifie l'hypothèse du maillon le plus faible, la loi de Weibull permet de simuler, à partir d'une série d'essais limitée, la probabilité de rupture pour des contraintes quelconques.

Pour une même condition d'essai – longueur de jauge et vitesse de sollicitation – les N essais sont classés par contraintes à rupture σ_i croissantes ($i = 1, 2, \dots, N$). A chaque valeur de résistance à rupture expérimentale σ_i , est associée une probabilité de rupture $\mathbf{P}_R(i)$ qui s'exprime alors en fonction du rang i et du nombre total d'échantillons N : $\mathbf{P}_{Ri} = i/(N+1)$.

La probabilité à rupture \mathbf{P}_{Ri} est attribuée à la $i^{\text{ème}}$ fibre rompue pour la contrainte à rupture σ_i , telle que : $\sigma_{i-1} \leq \sigma_i \leq \sigma_{i+1}$.

A noter que l'expression \mathbf{P}_{Ri} s'exprime parfois sous la forme $\mathbf{P}_{Ri} = i-0,5/N$.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour déterminer les paramètres de Weibull à partir des N couples $(\sigma_i, \mathbf{P}_{Ri})$, nous retiendrons la méthode – la plus employée – qui consiste à réaliser une estimation linéaire de m et σ_0 .

Cette méthode est fondée sur une propriété de la statistique de Weibull ; en appliquant deux fois le logarithme, l'expression (5.4.) devient :

$$\ln[-\ln(1-\mathbf{P}_R)] = m \ln(\sigma) - m \ln(\sigma_0) \quad (5.5.)$$

On aboutit ainsi à une relation entre probabilité de rupture et contrainte à rupture, σ . Une régression linéaire sur les couples $(\ln \sigma_i, \ln[-\ln(1-\mathbf{P}_{Ri})])$ permet d'identifier simplement m (pente de la droite) et σ_0 (lié à l'ordonnée à l'origine).

L'estimation du paramètre m est directement liée au nombre d'essais pris en compte dans la détermination expérimentale de la fonction cumulative de la probabilité de rupture. Augmenter le nombre d'essais améliore la précision de la valeur m ; une valeur minimale de trente essais constitue un bon compromis.

5.4.2.2 - Traitement statistique : comparaison des fibres FHP – FUHP – MT : résultats

L'analyse statistique est réalisée pour les fibres FUHP, FHP et MT et concerne les conditions expérimentales TH ($400\%.\text{min}^{-1}$), TL ($100\%.\text{min}^{-1}$) et TB ($20\%.\text{min}^{-1}$). La superposition des contraintes à rupture expérimentales avec la simulation de la rupture via le formalisme de Weibull est présentée figure 5.17. pour les fibres FUHP, FHP et MT. Les valeurs des paramètres m et σ_0 identifiés sont tabulées

La simulation de la rupture via le formalisme de Weibull simplifié (*) – en n'identifiant que les paramètres m et σ_0 – donne des résultats satisfaisants pour l'ensemble des fibres et conditions. L'allure générale de la distribution de probabilité cumulée rend bien compte des résistances à rupture expérimentales.

On note néanmoins que le traitement statistique des essais FUHP-TH présente plus d'incertitudes et révèle certainement un mode de rupture bi-modal qui nécessiterait un traitement statistique plus complexe.

D'autre part, l'ensemble des traitements statistiques menés révèle un effet de la vitesse de déformation sur le facteur d'échelle σ_0 . Cet effet se vérifie clairement pour l'ensemble des fibres entre les conditions TM et TB. L'effet est moins marqué pour les essais FUHP-TH et FUHP-TM.

Concernant le paramètre "m", caractéristique de la dispersion de défauts critiques, compte tenu de l'incertitude dont il est entaché, il met en évidence une dispersion de défauts distincte pour chaque nuance de fibre. La rupture révèle un caractère plus dispersé pour la fibre FHP que pour les échantillons FUHP et MT.

| Essais | FUHP | | | FHP | | MT | |
|----------------------|--|---|---|--|---|--|---|
| | TH | TM | TB | TM | TB | TM | TB |
| dε/dt | 416%.min ⁻¹ 6,9x10 ⁻² s ⁻¹ | 95%.min ⁻¹ 1,6x10 ⁻² s ⁻¹ | 19%.min ⁻¹ 3,2x10 ⁻³ s ⁻¹ | 103%.min ⁻¹ 1,7x10 ⁻² s ⁻¹ | 16%.min ⁻¹ 2,6x10 ⁻³ s ⁻¹ | 100%.min ⁻¹ 1,6x10 ⁻² s ⁻¹ | 20%.min ⁻¹ 3,3x10 ⁻³ s ⁻¹ |
| m | 22,8 ± 6,4 | 23,1 ± 6,5 | 26,4 ± 7,5 | 18,6 ± 5,3 | 19,3 ± 5,5 | 22,5 ± 6,4 | 23,1 ± 6,5 |
| σ ₀ (MPa) | 1509 | 1479 | 1399 | 1140 | 1082 | 953 | 855 |

Tableau 5.5. : Valeur des paramètres de Weibull (m , σ_0) estimés sur 30 essais pour chaque condition expérimentale. Le paramètre m est donné pour un intervalle de confiance à 90%.

L'effet de la vitesse de sollicitation sur m est ténu mais semble révéler une tendance ; à savoir : la rupture apparaît d'autant plus dispersée que la vitesse de déformation est élevée. On pourrait donc penser qu'en fonction de la vitesse de sollicitation, les types de défauts à l'origine de la rupture ne sont pas les mêmes.

Les valeurs de m identifiées, de l'ordre de 20, traduisent une dispersion des défauts assez faible si on la compare aux valeurs de la littérature concernant des matériaux fragiles, tels que les fibres céramiques pour lesquelles m atteint des valeurs de l'ordre de 4 ^[BER03]. Le caractère apparemment fortement peu dispersé de la rupture révèle en réalité des mécanismes de rupture qui s'éloignent de la rupture fragile. Les paramètres identifiés dans le cadre de la mécanique de la rupture appliquée aux aciers (élasto-plasticité) montrent des valeurs de m proches de celles identifiées.

D'autre part, l'incertitude sur la détermination du paramètre m en fonction de la taille de la population d'essais est évaluée dans la littérature ^[KHA91] ; pour une population de 30 essais, la méthode conduit à un intervalle de confiance à 90% déterminé : $0,741 m_{\text{vrai}} < m < 1,308 m_{\text{vrai}}$.

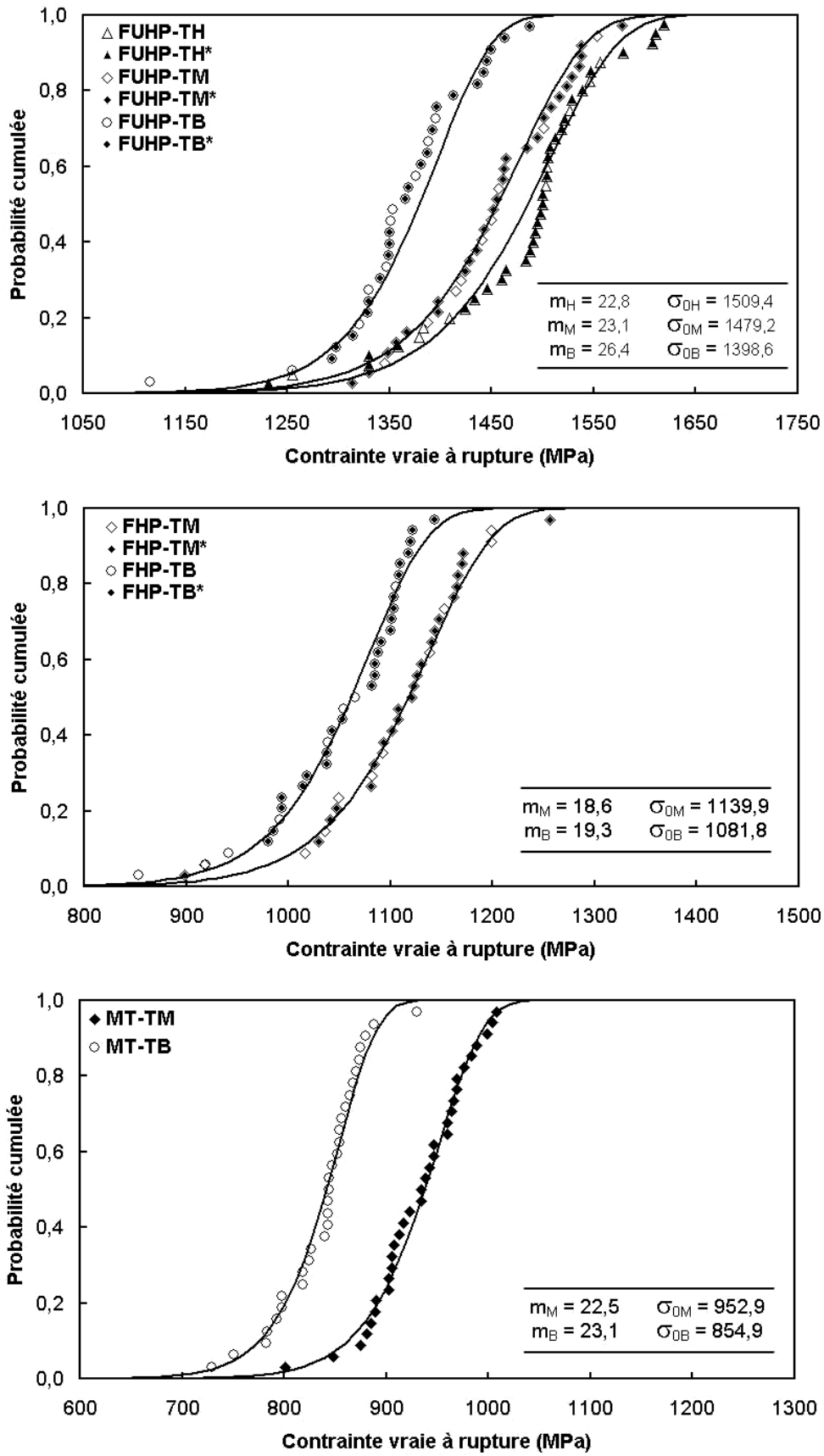


Figure 5.17. : Identification des paramètres de Weibull et superposition des contraintes expérimentales vraies à rupture, fibres FUHP, FHP et MT pour différentes conditions de sollicitation TH-TM et TB. Les points TH*-TM*-TB* correspondent à des essais pour lesquels les diamètres sont évalués au MEB.

5.4.2.3 - Statistique de Weibull : modèle analytique prenant en compte l'effet de vitesse

La statistique de Weibull, par définition, ne tient pas compte des effets de la vitesse de déformation sur les propriétés ultimes du matériau. Or, les coefficients de Weibull "apparents" m et σ_0 , identifiés précédemment (§ 5.4.2.2.) pour les essais TH- TM et TB, ne vérifient pas strictement les hypothèses de Weibull (maillon le plus faible). En associant à la théorie de Weibull une loi de fissuration, la nature de l'environnement ainsi que l'effet de vitesse sont ainsi pris en considération ^[MAR03].

Les paramètres de Weibull intrinsèques au matériau, σ_0^* et m^* , sont définis pour des conditions d'essai idéales pour lesquelles il n'y a pas de stade de fissuration sub-critique – vitesse de sollicitation infinie et basse température –.

La loi d'Evans relie la vitesse de fissuration au facteur d'intensité des contraintes, K_I :

$$v = \frac{da}{dt} = AK_I^n \quad (5.6.)$$

avec $K_I = Y\sigma\sqrt{\pi a}$

Y , facteur de forme ; pour une petite fissure débouchante 2D : $Y = 1,122$.

On considère alors que la vitesse de fissuration est fortement linéaire, hypothèse vérifiée dans le cas des thermoplastiques.

Soit taille de défaut a_c , déclenchant la rupture instantanée du matériau (phase instable).

Et a_i , un défaut initial qui, selon les conditions, entraîne une rupture instantanée – rupture fragile, sans régime de fissuration sub-critique – ou bien amorce une fissuration stable, et entraîne la croissance de a_i jusqu'à la taille critique a_c . On écrit alors :

$$\text{Dans le cas d'un défaut initial :} \quad K_{IC} = Y\sigma_i\sqrt{\pi a_i} \quad (5.7.)$$

$$\text{Pour un défaut critique :} \quad K_{IC} = Y\sigma_c\sqrt{\pi a_c} \quad (5.8.)$$

On suppose la vitesse de chargement constante, soit une linéarisation du comportement :

$$\sigma = \dot{\sigma} \cdot t \quad (5.9.)$$

D'après les expressions (5.6.) et (5.9.), on écrit :

$$\frac{da}{dt} = AY^n \pi^{n/2} a^{n/2} \dot{\sigma}^n t^n \quad (5.10.)$$

$$\int_{a_i}^{a_c} a^{-n/2} da = AY^n \pi^{n/2} a^{n/2} \dot{\sigma}^n \int_{t_i}^{t_c} t^n dt \quad (5.11.)$$

avec $a_i \ll a_c$, et n grand et d'après (5.7.),

$$\frac{2}{n-2} \frac{Y^{n-2} \sigma_i^{n-2} \pi^{n/2}}{K_{IC}^{n-2}} = AY^n \pi^{n/2} \dot{\sigma}^n \frac{\Delta t^{n+1}}{n+1} \quad (5.12.)$$

d'après (5.9.)

$$\sigma_i^{n-2} = \frac{(n-2) AY^2 \sigma^n \Delta t \pi K_{IC}^{n-2}}{2(n+1)} \quad (5.13.)$$

$$\sigma_i = K_{IC}^{1/n-2} \sigma_c^{n/n-2} \quad (5.14.)$$

La loi de Weibull peut être déterminée pour une vitesse de sollicitation donnée en fonction des paramètres intrinsèques de Weibull :

$$P_R = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0^*}\right)^{m^*}\right) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (5.15.)$$

avec $V/V_0 = 1 = V/V_0^*$.

d'après (5.13.) et (5.15.),

$$m = \frac{n}{n-2} m^* \quad \text{avec } n \text{ grand,} \quad m \cong m^* \quad (5.16.)$$

d'après (5.15.) et (5.16.),

$$\frac{\sigma_0^*}{\sigma_0} = \left(\frac{AY^2\pi}{2} \right)^{1/n-2} K_{IC} t^{1/n-2} \quad (5.17.)$$

$$\sigma_0 \Delta t^{1/n-2} = \text{cte} \quad (5.18.)$$

d'où,

$$\ln \left(\frac{\Delta t_M}{\Delta t_H} \right) = (n-2) \ln \left(\frac{\sigma_{0H}}{\sigma_{0M}} \right) \quad (5.19.)$$

Enfin, l'expression (5.19.) permet de définir n, d'après les durées d'essai Δt_M et Δt_H – ou temps à rupture – respectivement pour les conditions TM et TH.

Les valeurs trouvées sont données dans tableau 5.6.

| Echantillons | FUHP | FHP | MT |
|--------------|------|-----|----|
| n | 50 | 39 | 16 |

Tableau 5.6. : Valeurs identifiées du paramètre n, avec $da/dt \propto K_I^n$.

Ces valeurs valident l'hypothèse (n grand) et confirment le caractère fortement non linéaire de la vitesse de propagation de fissure.

Un certain nombre de paramètres pertinents demeurent néanmoins à évaluer (V_0 , volume élémentaire ; a_i , taille du défaut initial).

5.5 - Modélisation numérique de la rupture de la fibre MG: calcul du champ de contraintes local et notion de ténacité.

5.5.1 - Introduction – description de la procédure

Pourquoi l'outil numérique?

L'apparition d'une fissure "macroscopique" dans une structure implique l'apparition de discontinuités et induit, en conséquence, un traitement mécanique spécifique qui relève de la mécanique de la rupture.

Hormis quelques applications simples – pour l'élasticité linéaire et des géométries tabulées –, l'évaluation des champs de contraintes et de déformations est complexe. La simulation numérique devient alors un outil indispensable à l'évaluation des singularités – de contrainte et de déformation – au voisinage de la fissure, via une loi de comportement. La modélisation numérique offre la possibilité de simuler des chargements complexes – multi-axiaux – sur des géométries complexes – structures fissurées – et de calculer les champs locaux de déformations et de contraintes. La "ténacité", au sens mécanique de la rupture, peut alors, sous certaines hypothèses, être évaluée numériquement.

Description de la procédure

Via une loi de comportement adaptée qui se focalise plus particulièrement sur le comportement final de la courbe de traction, nous allons nous intéresser à la cinétique de propagation sub-critique ainsi qu'aux conditions de déclenchement de la rupture instable.

Pour cela, il s'agit de s'aider dans un premier temps de la fibre MG, pour laquelle la cinétique de rupture a été identifiée expérimentalement, avant de transposer l'étude numérique à la fibre FUHP. Trois géométries d'éprouvettes, correspondant respectivement aux essais MG-E01, MG-E03 et MG-E04 (Cf. description des essais en §5.3.2.), sont étudiées, chacune avec un maillage spécifique relatif à la morphologie du faciès de rupture. L'essai MG-E02 est quant à lui écarté, puisque le faciès n'est pas jugé représentatif du mode de rupture classiquement observé (délaminage le long de la fibre).

Une première étape consiste à estimer – numériquement – l'avancée finale de la fissure d'après les données expérimentales $F-\delta$; puisque, on l'a vu, la mesure *in situ* du paramètre Δa s'avère éloignée des valeurs mesurées *post mortem*.

Il sera évalué un paramètre énergétique : le taux de restitution d'énergie J (en $J.m^{-2}$), lié à la mécanique non-linéaire de la rupture. En théorie, le calcul de ce paramètre au moment du déclenchement de la rupture rapide détermine la ténacité J_{IC} (Cf. Annexe 5). Localement, le champ de contraintes sera étudié à proximité du fond de la fissure sub-critique afin d'évaluer un critère de rupture fragile : la contrainte principale d'ouverture – dans notre cas σ_{33} –.

Enfin, une fois les mécanismes identifiés, la méthodologie développée sur MG sera adaptée à la fibre FUHP, pour laquelle l'étude des mécanismes locaux reste expérimentalement complexe à mesurer.

5.5.2 - De la fissuration sub-critique à la rupture brutale : propagation numérique de la fissure sur la fibre MG

5.5.2.1 - Identification du comportement : élastoplastique

Dans le cadre de l'étude des mécanismes de rupture, on s'intéressera plus particulièrement à l'allure finale de la courbe contrainte-déformation. Les mécanismes mis en évidence dans le chapitre 4 révèlent des mécanismes de déformation pilotés par la viscoplasticité avec un comportement visqueux amoindri pour le gros monofilament MG. La loi de comportement choisie considère le comportement élastoplastique, en s'affranchissant de la composante visqueuse.

La formulation utilisée par E.F. correspond à un écrouissage isotrope donné par l'expression :

$$\sigma = \sigma_0 + Q[1 - \exp(- b\varepsilon_{pl})] \quad (5.20.)$$

avec σ_0 le seuil d'écoulement – ou limite élastique –, ε_{pl} la déformation plastique cumulée et les coefficients Q et b gérant l'allure de l'écrouissage comme indiqué sur la figure 5.18.

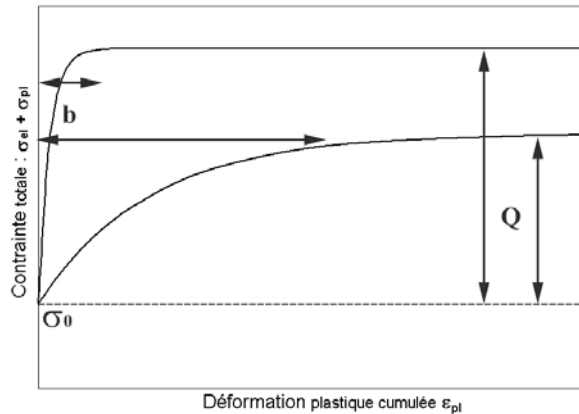


Figure 5.18. : Influence des paramètres "b" et "Q" de la loi d'écoulement isotrope.

Le comportement est linéarisé sur la première partie de la courbe, en fixant le module de Young, E , égal au module initial apparent E_i ($E = E_i = 4,56$ GPa) et le coefficient de Poisson ν ($\nu = 0,4$), d'après les identifications réalisées dans le chapitre 4. Les paramètres R_0 , Q et b sont, quant à eux, optimisés. Les résultats de l'identification sont présentés sur la figure 5.19. et les paramètres retenus sont donnés dans le tableau 5.7.

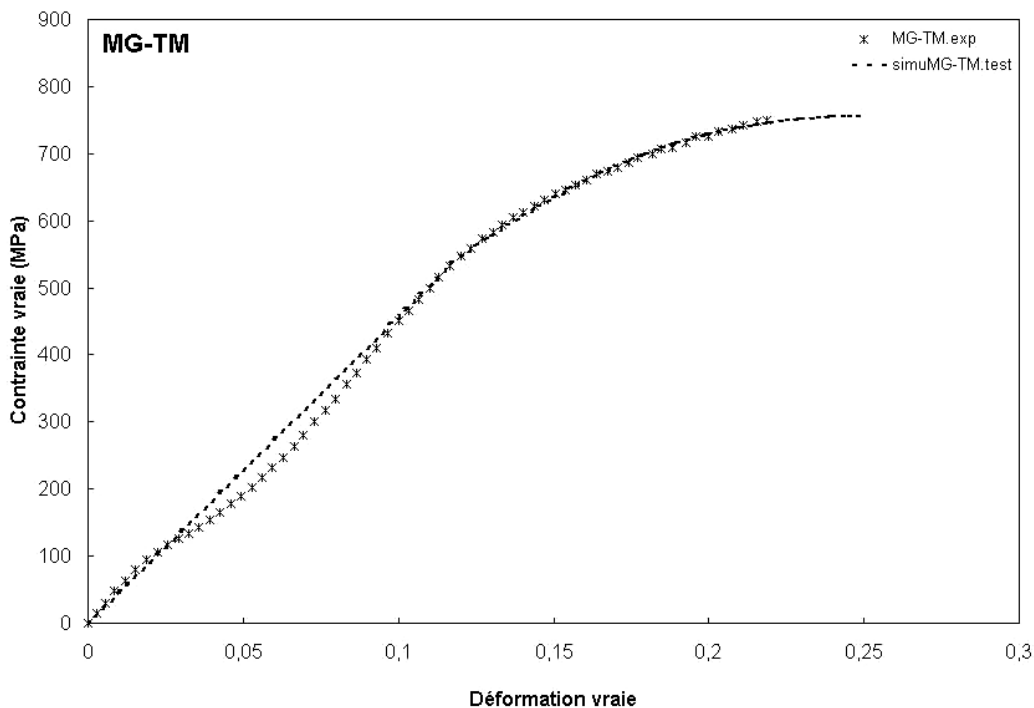


Figure 5.19. : Simulation numérique du comportement MG, loi élasto-plastique.

| Paramètres | σ_0 | Q | b |
|------------------|------------|-----------|-------|
| Valeur optimisée | 547,6 MPa | 213,2 MPa | 47,75 |

Tableau 5.7. : Valeur des paramètres optimisés de la loi d'écoulement plastique (domaine de validité jusqu'à 25% de déformation).

On note, tout d'abord, que la linéarisation du comportement, avec un module de Young, E , fixé à E_i , convient assez bien à la modélisation du comportement jusqu'au seuil d'écoulement σ_0 . L'allure générale

du comportement final MG – domaine d'intérêt – est bien pris en compte par ce simple modèle élasto-plastique.

Enfin, en fond de fissure, il est nécessaire d'extrapoler la loi de comportement puisque les déformations locales dépassent, de loin, les 25% "macroscopiques". L'extrapolation de la loi de comportement est fournie dans le code de calcul sous forme de tableau. Le fichier matériau utilisé est donné ci-après, dans le formalisme du code de calcul ZéBuLon :

```

***behavior gen_evp
**elasticity isotropic
young 4560.
poisson 0.40
**potential gen_evp ep
*criterion mises
*flow plasticity
*isotropic by_point
sigeq epcum
547.6      0.
639.      0.01
675.      0.02
708.      0.03
725.      0.04
743.      0.05
810.      0.120175
860.      0.213596
900.      0.302632
970.      0.537281
1000.     0.70702
1030.     1.
1045.     1.5
1060.     2.
1061.     10.
***return
    
```

5.5.2.2 - Maillage des fibres MG-E01, MG-E03 et MG-E04

Chaque structure, correspondant respectivement aux essais MG-E01, MG-E03 et MG-E04 présentés en § 5.3.2., est maillée spécifiquement (Cf. Fig. 5.20.). La pré-entaille ainsi que les deux zones de propagation identifiées comme "sub-critique" et "rapide" sont représentées.

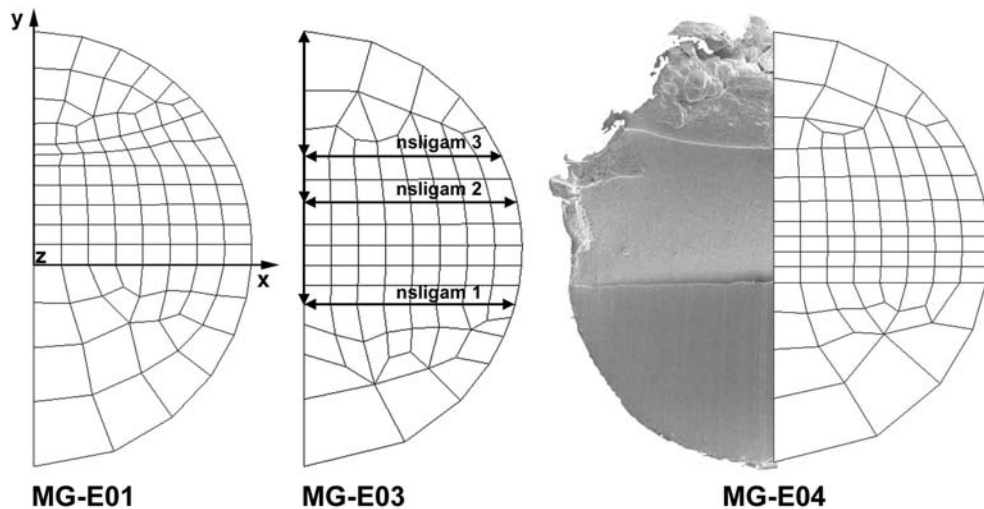


Figure 5.20. : Maillage des structures MG-E01, MG-E03 et MG-E04 ; définition des axes et 'nsets'.

Dans un premier temps, les éléments choisis sont de type C3D8 , c'est-à-dire des éléments 3D constitués de 8 points de Gauss et 8 nœuds aux sommets des arêtes. Les éléments linéaires sont ici préférés à des éléments quadratiques parce qu'ils simplifient la propagation numérique de la fissure.

Sur la surface contenant la pré-entaille sont définis des ensembles de nœuds ou "nsets" :

- nsligam1 : ligament initial (correspondant à la section supportant l'effort) ;

- nsligam2 : ligament restant correspondant à la propagation maximale évaluée expérimentalement (observation *in situ*) ;
- nsligam3 : ligament correspondant à la rupture dite "rapide" sur le faciès.

La longueur de jauge considérée est de 2 mm. Par symétrie, seul un quart de la structure est maillé. La symétrie suivant "y" est plus problématique dans la mesure où le faciès n'est parfois pas rigoureusement symétrique.

Le maillage de la structure – le quart du volume – comprend un nombre d'éléments qui varie entre 1424 pour MG-E04 et 1600 pour MG-E03.

5.5.2.3 - Modélisation du régime de fissuration sub-critique : méthode des "complaisances"

La méthode des "complaisances" consiste à estimer numériquement, pour une structure fissurée, et d'après la loi de comportement choisie, la profondeur de la fissure à partir des courbes expérimentales représentatives de la force F en fonction de l'ouverture de la fissure δ .

L'analyse expérimentale de la propagation sub-critique de la fissure a permis de caractériser a_0 , dimension de la pré-entaille – ou dimension initiale de la fissure –, a_{max} , avancée maximale de la fissure observée en condition *in situ*, et a_f , avancée maximale évaluée d'après les micrographies des faciès. A noter qu'expérimentalement, une sensible différence est observée entre les paramètres a_{max} et a_f . Via l'outil numérique, il est possible d'optimiser une valeur a^* de l'avancée de la fissure qui, à travers la loi de comportement, rend bien compte de l'ouverture finale de la fissure δ et de sa propagation à travers la section de la fibre.

Optimisation de a^* , avancée finale de la fissure

Dans un premier temps, il s'agit de réaliser un calcul comparatif par E.F. pour une fissure stationnaire – i.e. sans propagation de fissure –, correspondant aux stades extrêmes de la propagation.

Le calcul est réalisé à force imposée pour chaque géométrie de fibre MG pour trois conditions : une fissure a_0 – condition initiale –, une fissure correspondant au stade ultime de la propagation sub-critique de dimension a_{max} (d'après les essais *in situ*) et a_f (d'après les faciès de rupture).

Une optimisation numérique de la valeur a^* est ensuite réalisée de manière à obtenir une "complaisance" δ/F , calculée proche de la complaisance expérimentale finale.

L'analyse des courbes force - ouverture calculées, est menée en comparaison avec les données expérimentales (Cf. Fig. 5.21.). Le résultat de l'optimisation du paramètre a^* est donné dans le tableau 5.8. pour les différents essais.

| Essais | MG-E01 | MG-E03 | MG-E04 |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|
| a_0 | 89 μm | 70 μm | 78 μm |
| a_{max} | 105 μm | 86 μm | 106 μm |
| a_f | 142 μm | 133 μm | 139 μm |
| a^* | 137 μm | 113 μm | 131 μm |

Tableau 5.8. : Valeurs des paramètres a_0 , a_{max} , a_f et a^* .

Les calculs menés sur les géométries MG-E01, MG-E03 et MG-E04 pour a_0 , a_{max} , a_f et a^* révèlent un certain nombre de caractéristiques :

- calcul pour a_0 , profondeur initiale de l'entaille.

La complaisance élastique simulée pour une faible ouverture d'entaille est en très bon accord avec les données expérimentales – typiquement, pour le premier point –, notamment pour les essais MG-E02 et MG-E04. La loi de comportement, et plus particulièrement sa composante élastique, s'avère bien adaptée et le calcul de structure – fissuration asymétrique – rend compte des grandeurs globales.

Au-delà du premier point, la courbe simulée présente une rigidité trop importante.

- calcul pour a_f , profondeur finale de l'entaille évaluée via MEB.

Pour les trois calculs, les courbes simulées sont, notamment près de l'origine, inférieures aux points expérimentaux. La complaisance est surestimée et traduit le fait que la taille du ligament restant, qui supporte la charge, est sous-estimée.

A noter, néanmoins, que le calcul MG-E04 montre une tendance différente avec une courbe numérique, qui entre 2 et 7 N, sous-estime l'ouverture de la fissure. L'allure de la courbe 'MG-E04.exp', avec une marche observée entre le quatrième et le cinquième point (Cf. Fig. 5.21.), traduit peut-être un décalage de l'ensemble des données expérimentales.

□ calcul pour a_{\max} , profondeur finale de l'entaille évaluée d'après les essais *in situ*.

Pour l'ensemble des calculs, les courbes simulées sont trop raides par rapport au comportement expérimental. La longueur de la fissure mesurée en cours d'essai a_{\max} est sous-estimée ; on rappelle que les incertitudes expérimentales liées à ce paramètre sont non négligeables.

□ calcul pour a^* , profondeur finale de l'entaille optimisée numériquement.

Les valeurs des paramètres a^* obtenues sont résumées dans le tableau 5.8. Le calcul numérique étant réalisé pour une taille fixe de fissure, le critère d'optimisation du paramètre a^* consiste à rendre compte au mieux de la complaisance finale des courbes expérimentales.

La différence mise en évidence entre les courbes de chargement pour des longueurs de fissure stationnaires a_0 et a^* correspond à la période de propagation de la fissure (Cf. Fig. 5.21).

De a_0 à a^ : propagation numérique de la fissure*

Le principe de la propagation numérique de fissure est basé sur le relâchement de nœuds, pour chaque élément de volume – ou maille – situé derrière le front de fissuration ; le degré de liberté de l'élément, selon l'axe de sollicitation, est relâché. Une optimisation de la cinétique de propagation de la fissure – Δa - δ – est réalisée de sorte que le calcul numérique de la "complaisance" – F - δ – épouse, au mieux, le comportement expérimental. Une analyse comparative des cinétiques de propagation numériques et expérimentales est ensuite réalisée.

Les résultats sont présentés sur les figures 5.22. à 5.24.

L'allure des courbes numériques F - δ (Cf. Fig. 5.23.), relatives aux essais MG-E01 et MG-E03, est très proche des données expérimentales, excepté pour la fibre MG-E04 dont la courbe expérimentale présente des incohérences (Cf. Fig. 5.15).

Parallèlement, on peut s'intéresser aux cinétiques de propagation numériques, en termes de Δa - δ , induites par l'optimisation du comportement F - δ (Cf. Fig. 5.24). Le calcul numérique révèle qualitativement les mêmes domaines, mais l'allure générale de la propagation montre une tendance distincte. Expérimentalement, une première avancée de la fissure est suivie d'une stabilisation ($\partial \Delta a / \partial \delta$ décroissant), puis d'une accélération finale jusqu'à a_f .

Numériquement, la présence d'une première étape d'incubation en début d'essai, notée pour MG-E01 et MG-E04, est suivie d'une avancée rapide du front de fissure. La propagation sub-critique se stabilise ensuite, avant d'atteindre une contrainte critique σ_c qui active le régime de fissuration rapide.

A noter que l'absence d'un régime initial d'incubation sur les courbes calculées MG-E03 est due au fait que la courbe force-ouverture expérimentale ne montre pas une complaisance élastique initiale F/δ similaire à celle prévue par la loi de comportement.

L'important décalage observé entre l'évaluation numérique et les données expérimentales peut être attribué à des facteurs de deux natures. Le premier concerne les données expérimentales et la difficulté de mesurer l'avancée de fissure en condition *in situ*. La mesure s'effectue en surface de la fibre et les phénomènes de perspective peuvent induire un décalage important des grandeurs "vraies". De plus, la comparaison de mesures réalisées en conditions *in situ* et *post mortem* – micrographies MEB – révèlent des écarts propres à l'instabilité de propagation, ainsi qu'aux conditions de chargement et à la relaxation du faciès au repos. Michielsen^[MIC94] mentionne cette difficulté expérimentale pour des conditions d'essai comparables et la contourne en proposant un facteur multiplicatif de correction entre les deux types d'observation (*in situ/post mortem*). Le second facteur concerne le choix de la loi de comportement et notamment son extrapolation au niveau de la singularité. Une étude numérique paramétrique serait nécessaire afin de répondre de manière quantitative à ce dernier point.

A la lumière des résultats numériques, l'existence d'un régime de fissuration sub-critique est confirmée. Les calculs révèlent une propagation sub-critique de la fissure jusqu'à une valeur a^* optimisée qui encadre les valeurs expérimentales relevées a_f et a_{\max} . Au-delà de a^* , la rupture fragile est déclenchée. Un calcul de ténacité via l'intégrale J est réalisé dans la suite, au voisinage de a^* , pour les trois structures 3D.

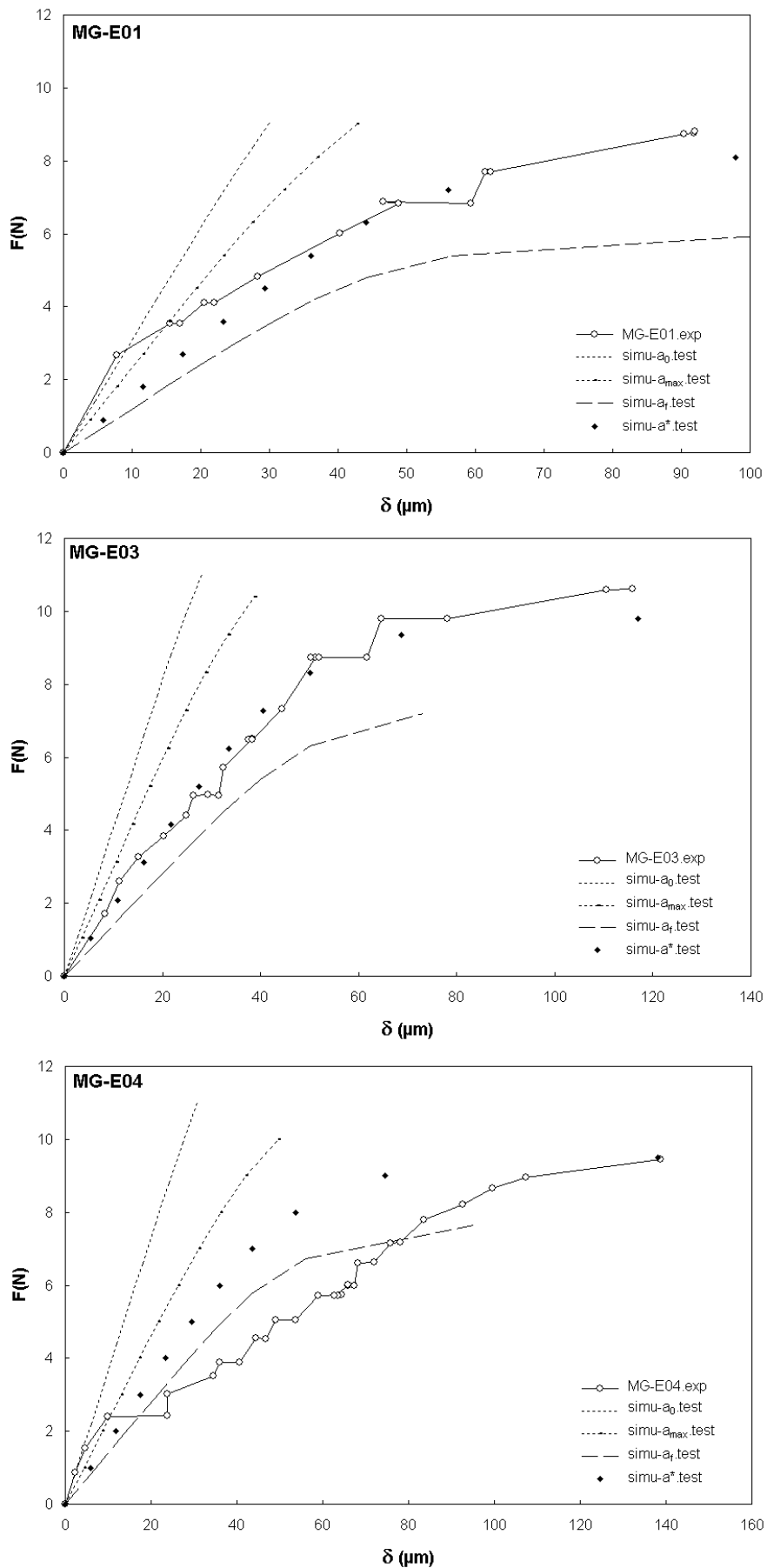


Figure 5.21. : Simulation des courbes $F-\delta$; calcul pour des fissures stationnaires a_0 , a_{max} et a_f et optimisation de a^* .

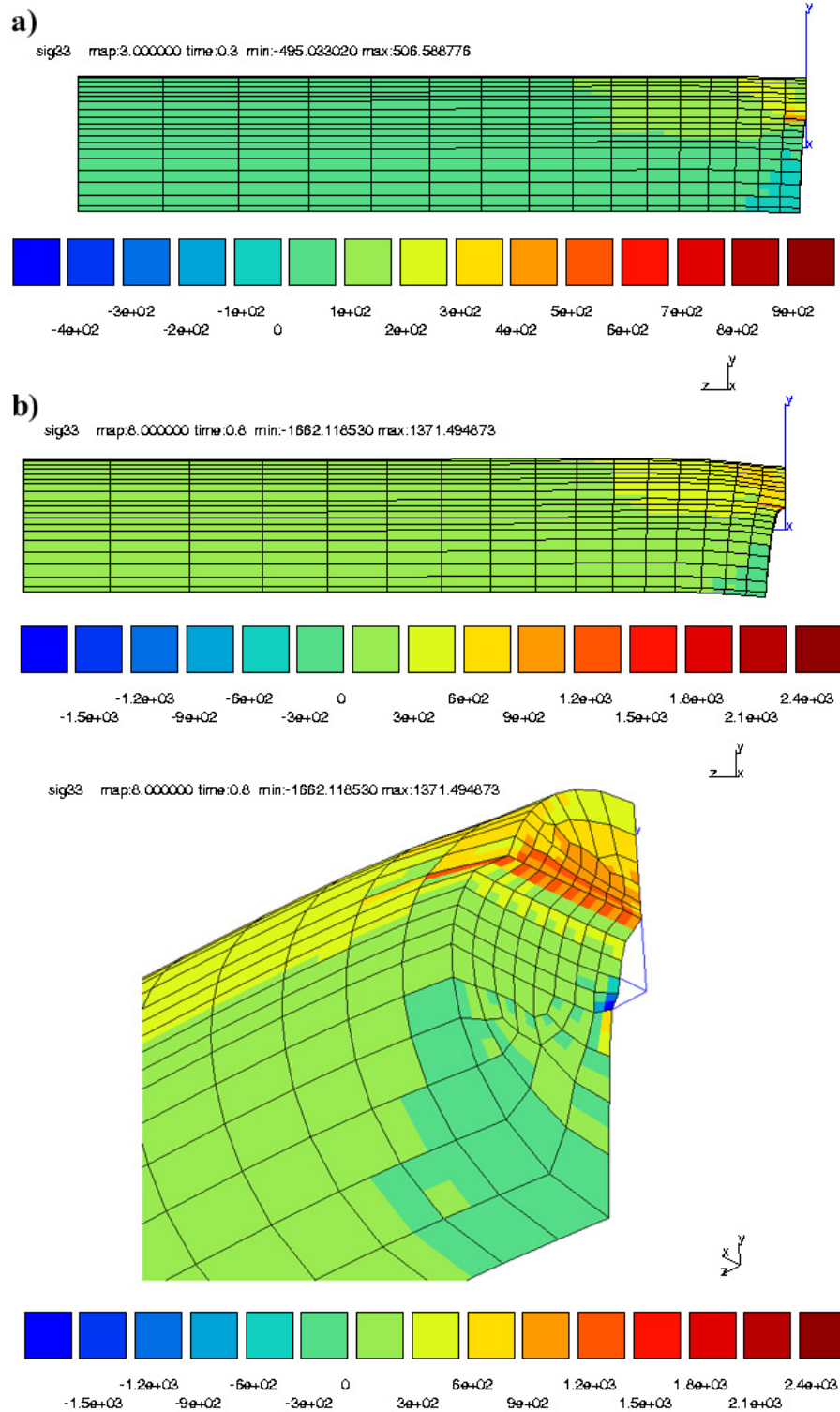


Figure 5.22. : Cartographie des isovaleurs de σ_{33} – contrainte principale selon z, axe de la fibre – pour une fissure stationnaire a^ , calcul sur la structure MG-E01. Deux conditions sont représentées : a) $F = 2,7 \text{ N}$ et $\delta = 17,4 \mu\text{m}$; b) $F = 7,2 \text{ N}$ et $\delta = 56,1 \mu\text{m}$.*

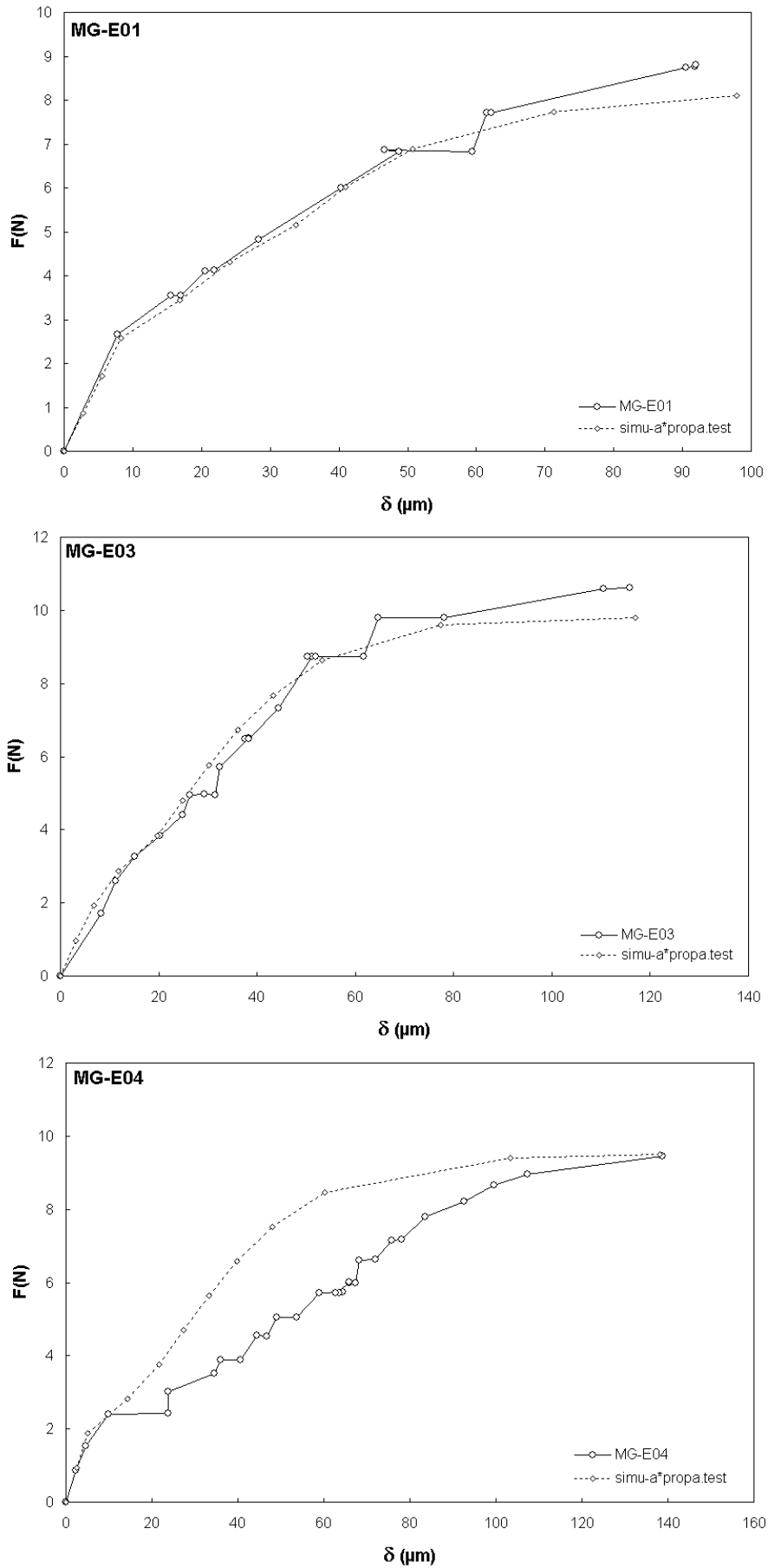


Figure 5.23.: Comparaison des courbes F - δ simulées 'simu-a*propa.test' avec les données expérimentales 'MG-E0N'. Calcul pour une propagation de fissure de a_0 à a^* .

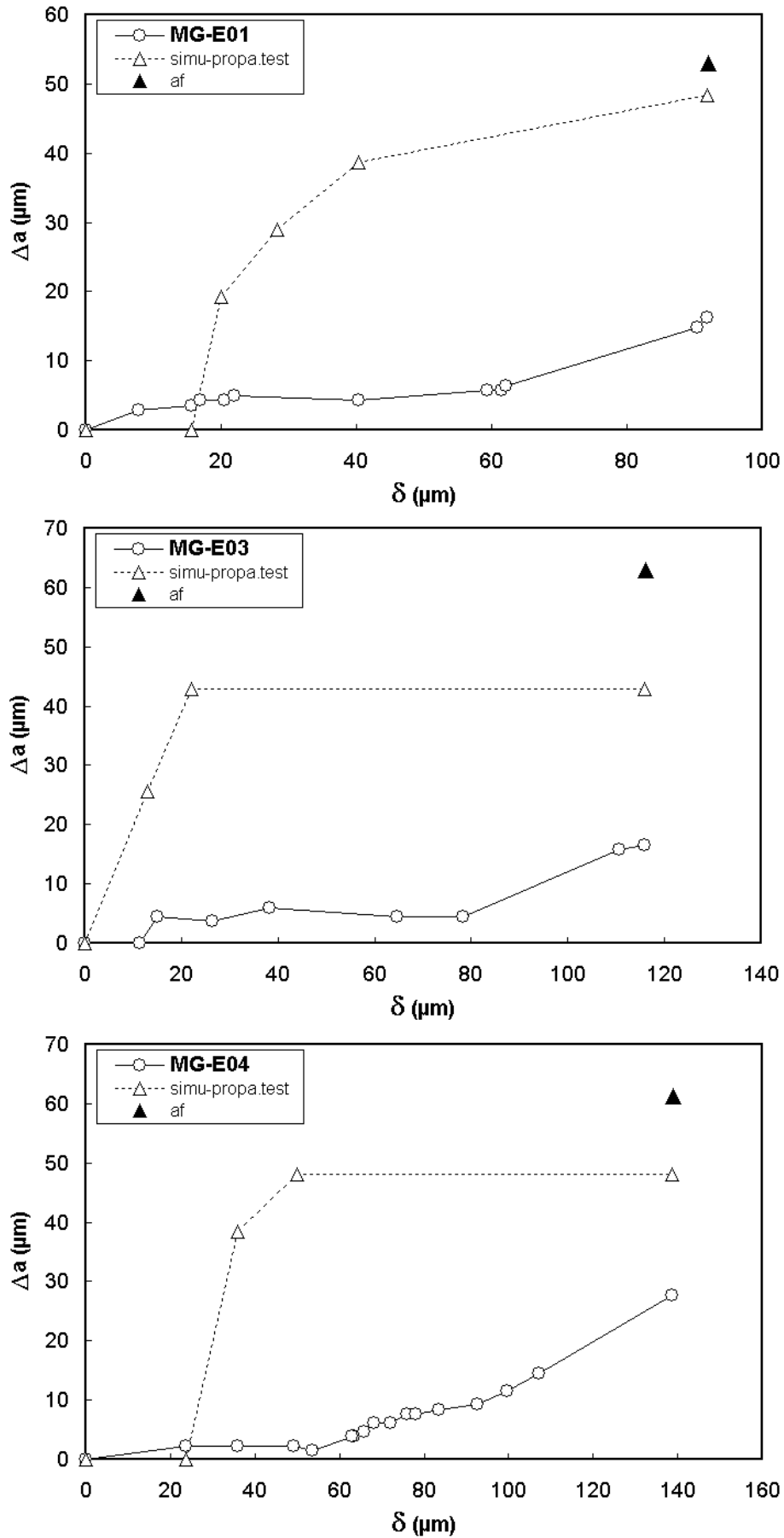


Figure 5.24. : Cinétique de propagation de la fissure : comparaison des courbes calculées 'simu-propa.test' et des données expérimentales 'MG-E0N'. Le point \blacktriangle matérialise a_f , dimension finale de la fissure évaluée d'après le faciès.

5.5.3 - Calcul de l'intégrale J et singularité des contraintes pour la fibre MG

5.5.3.1 - Détermination numérique de J : approche globale

Une fois la dimension de l'avancée de fissure sub-critique optimisée sur les éprouvettes MG-E01, MG-E02 et MG-E03, un calcul de l'intégrale J au voisinage de a^* est réalisé. Le calcul est effectué en conditions stationnaires pour une dimension d'entaille équivalente à a^* et pour des conditions de chargement correspondant aux courbes F- δ , 'simu- a^* .test' données dans la figure 5.21.

Le calcul de l'intégrale de J – intégrale de Rice, équivalente au facteur d'intensité de contrainte en élasticité linéaire – au voisinage de a^* permet de déterminer la ténacité au sens de la mécanique non-linéaire de la rupture ("fracture toughness") (Cf. Annexe 5).

Le calcul est mené en trois dimensions sur un front de fissure droit via le code de calcul ABAQUS. Les maillages des fibres MG-E01, MG-E02 et MG-E03 utilisés avec les codes de calcul ABAQUS et ZéBuLon sont quadratiques afin d'obtenir une meilleure résolution sur la valeur de J et du gradient de contraintes en pointe de fissure. Le comportement dans le code de calcul est donné point par point à travers un tableau donnant la contrainte équivalente et la déformation plastique cumulée.

L'intégrale J est définie en 2D par la relation (Cf. Annexe 5):

$$J = \int_{\Gamma} \left(W dy - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} ds \right) \quad (5.21.)$$

où W est la densité élastique, \mathbf{T} est le vecteur contrainte en un point M du contour Γ et \mathbf{u} est le vecteur déplacement au même point.

Il est d'usage d'évaluer la stabilité du calcul, différents contours 2D sont définis de manière concentrique $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$ (Cf. Fig. 5.25.).

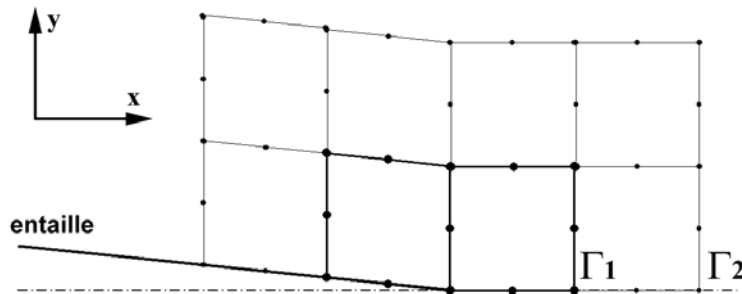


Figure 5.25. : Définition des contours d'intégration, calcul de l'intégrale J (2D).

Enfin, le calcul de l'intégrale J en 3D, généré par le code de calcul ABAQUS, consiste à déterminer une valeur de J (2D) pour chaque nœud en fond de fissure, et à l'intégrer le long du front de fissuration.

Les résultats de l'évaluation de J le long du front de fissure en fonction de la distance relative par rapport au centre de la structure, x/x_{\max} , sont présentés figure 5.26., pour $x = x_{\max}$ le front de fissure débouche en surface de la fibre.

On observe, tout d'abord, qu'au-delà d'une position relative de $x/x_{\max} \sim 0,8$, les limites physiques de l'échantillon viennent perturber le calcul de J. Les instabilités observées au centre de la fibre pour le calcul MG-E03 traduisent une instabilité géométrique due aux conditions de symétrie imposées.

Les calculs effectués sur différents contours consécutifs montrent une bonne stabilisation du paramètre J dès le second contour.

L'ensemble des valeurs J, calculées pour les différentes structures, oscille autour d'une valeur moyenne de l'ordre de $\sim 46,2 \text{ N.mm}^{-1}$ ($\sim \pm 3,3 \text{ N.mm}^{-1}$), soit près de $\sim 46,2 \text{ kJ.m}^{-2}$. A titre indicatif, les valeurs tabulées ^[BRA99] des énergies de surface concernant du PA66 massif sont comprises entre 30 et 40 mJ.m^{-2} .

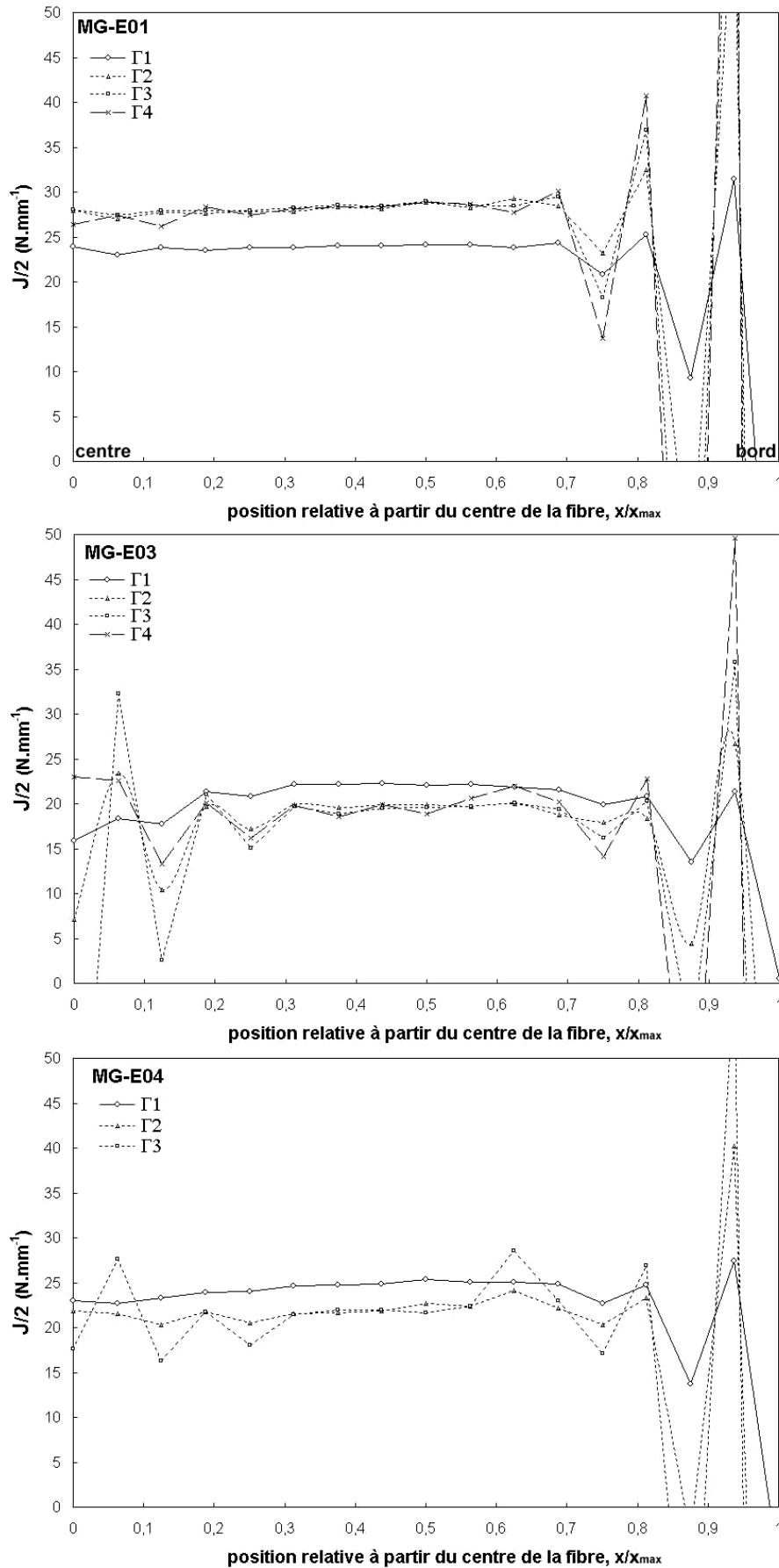


Figure 5.26. : Calcul de J pour les structures MG-E01, MG-E03 et MG-E04. Evolution de J le long du front de fissure pour les différents contours $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3 \dots$
 MG-E01 ($F = 8,1 \text{ N}$; $\delta = 97,9 \mu\text{m}$); MG-E03 ($F = 8,9 \text{ N}$; $\delta = 117 \mu\text{m}$); MG-E04 ($F = 9,5 \text{ N}$; $\delta = 138 \mu\text{m}$).

En outre, l'ensemble du calcul repose sur l'hypothèse d'un comportement élasto-plastique. L'hypothèse se vérifie assez bien dans le cas de la fibre MG pour laquelle la composante visqueuse du comportement est la plus faible comparée à FUHP ou FHP (Cf. Chapitre 4).

Le paramètre J_{IC} s'avère être un caractère intrinsèque de la fibre MG, dans la gamme de temps explorée. Les travaux de Michielsen ^[MIC92-98] appliqués aux fibres de nylon 66 viennent étayer, en partie, l'évaluation obtenue. Michielsen évalue un taux de restitution d'énergie élastique G_{IC} en réalisant un calcul analytique de correction de zone plastique. Le G_{IC} expérimental obtenu est de l'ordre de 8 à 31 kJ.m⁻², pour des fibres à niveau d'orientation croissant. Il conclut que les énergies requises pour la création d'une nouvelle surface ($G_f = 2\gamma_s = 92$ mJ.m⁻²) et rompre les liaisons contenues dans le plan de fissuration ($G_B \approx 3,8$ J.m⁻²) sont très faibles comparées à la détermination expérimentale du taux de restitution d'énergie G_{IC} qui est de l'ordre de ~ 25 kJ.m⁻². Le bilan énergétique induisant la propagation de la fissure prend alors un sens, selon Michielsen, si l'on considère une fusion des cristallites dans la zone plastique.

5.5.3.2 - Singularité des contraintes en pointe de fissure

La détermination du champ de contraintes en pointe de fissure est réalisé via le code de calcul ZéBuLon – maillage quadratique – pour une avancée finale du régime de propagation sub-critique. Il s'agit de s'intéresser aux valeurs que prend la contrainte principale d'ouverture σ_{33} au voisinage de a^* pour étudier le déclenchement de la rupture "fragile".

Les évolutions des contraintes principales σ_{ii} en fonction de la distance depuis la pointe de la fissure sont présentées figure 5.27. pour les structures MG-E01, MG-E03 et MG-E04. La figure 5.28. présente la distribution de σ_{33} en fonction de la distance relative r/r_{max} depuis le fond de la fissure.

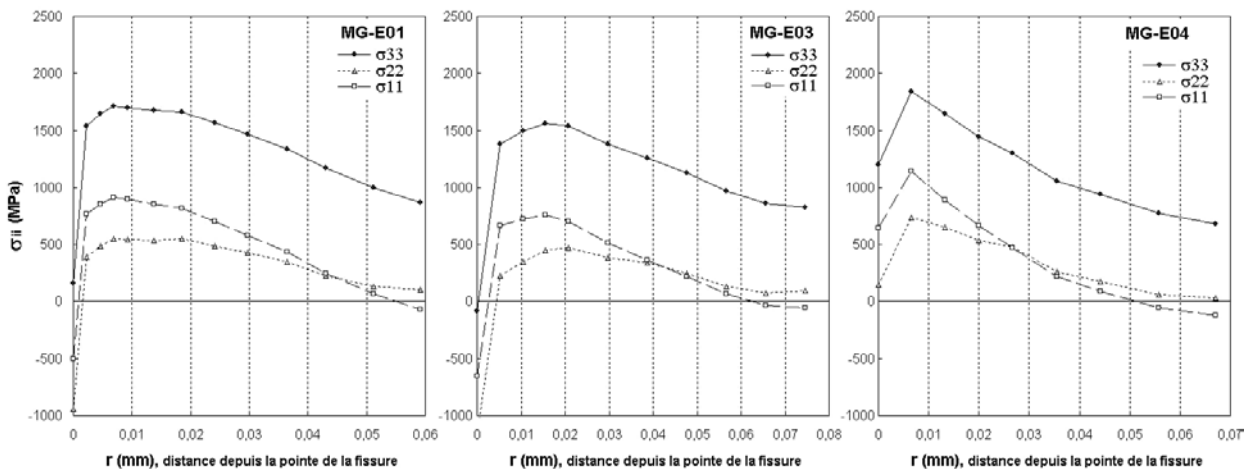


Figure 5.27. : Distribution de σ_{11} , σ_{22} et σ_{33} en fonction de la distance depuis le fond d'entaille.

La distribution locale des contraintes dans le ligament restant montre un état de contrainte triaxial. Les résultats révèlent un effet d'émoussement, traduit sur les courbes par un écrêtement caractéristique de la contrainte proche du fond de l'entaille. La contrainte d'ouverture, σ_{33} atteint une valeur maximale de l'ordre de 1,6 GPa. La valeur atteint jusqu'à 1,8 GPa pour la structure MG-E04, mais le manque de raffinement du maillage laisse penser que cette valeur est entachée d'incertitudes. Ces valeurs sont à comparer aux contraintes nominales à rupture F/S_0 de l'ordre de 600 MPa – pour un état de contrainte uniaxial et homogène – ; on note près d'un facteur 3 entre les valeurs.

La contrainte d'ouverture prend sa valeur maximale pour une distance relative depuis le font de la fissure de l'ordre de $\sim 0,3$ par rapport à la dimension du ligament restant. Les valeurs de Δa^* , distance pour laquelle σ_{33} est maximum, sont déterminées pour chacun des trois essais. Les résultats figurent dans le tableau 5.9.

| Essais | MG-E01 | MG-E03 | MG-E04 |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Δa^* (num) | 4-10 μm | 10-20 μm | 6-16 μm |
| a^* (num) - a_f (faciès) | 137-142 = -5 μm | 113-133 = -20 μm | 131-139 = -8 μm |

Tableau 5.9. : Distance Δa^* et comparaison des dimensions de la zone de propagation sub-critique avant le déclenchement de la rupture instable déterminées numériquement a^* ou d'après le faciès a_f .

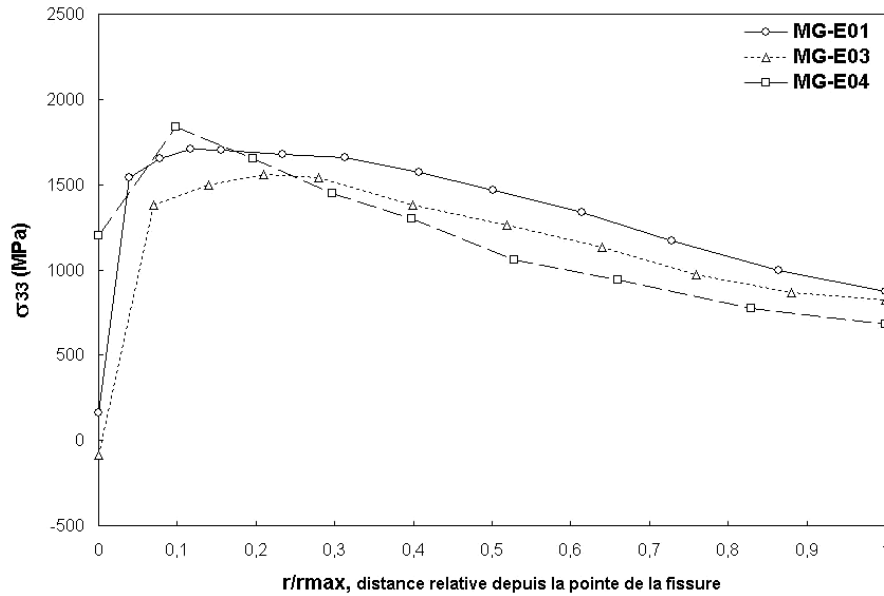


Figure 5.28. : Distribution de la contrainte maximale d'ouverture σ_{33} , en fonction de la distance relative depuis la pointe de fissure, r/r_{max} (r_{max} , ligament restant ; r/r_{max} vaut 1 à la surface de la fibre).

Les valeurs de Δa^* obtenues sont élevées, comparées au ligament restant, et suggèrent un émoussement important de la fissure. La modélisation numérique de la propagation sub-critique a révélé §5.5.2. une dimension de l'avancée de fissure, a^* , sensiblement plus faible que la dimension a_f de l'avancée du front de fissure déterminée sur le faciès de rupture. La description numérique du champ de contraintes, au voisinage de la fissure a^* , montre que la contrainte principale d'ouverture est maximale à une distance Δa^* de celle-ci.

On note que l'écart mis en évidence entre a^* et a_f est du même ordre de grandeur que la valeur prise par Δa^* . Ceci semble valider les mécanismes proposés et calculés via l'outil numérique, à savoir l'existence d'une transition des régimes de propagation ductile/fragile. L'avancée de la fissure sub-critique se poursuit jusqu'à atteindre une valeur a^* , pour laquelle une contrainte principale d'ouverture critique déclenche la rupture fragile à une distance Δa^* .

5.6 - Modélisation numérique de la rupture. Application à la fibre FUHP : approche globale / approche locale.

Après avoir étudié la cinétique de rupture sur la fibre MG, la procédure est appliquée à la fibre FUHP. Parmi la trentaine d'essais menés dans les conditions TM ($100\%.\text{min}^{-1}$ ou $1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), un essai représentatif, en termes de comportement mécanique et de morphologie du faciès, est choisi. La fibre sélectionnée, notée FUHP*, est maillée d'après un faciès de rupture, en considérant le domaine de fissuration sub-critique et la zone de propagation rapide.

Deux approches numériques sont développées. La première consiste à évaluer l'intégrale J le long du front de fissuration pour la structure FUHP*, comme cela a été réalisé sur MG. La seconde propose une étude de faisabilité d'une approche plus locale, basée sur le calcul de la probabilité de rupture en cours de chargement selon la théorie de Beremin.

5.6.1 - Identification du comportement FUHP et calcul de l'intégrale J : approche globale

La quantification des mécanismes de propagation sub-critique n'est pas rendue possible sur la fibre FUHP*, la section de la fibre ne permettant de réaliser ni pré-fissuration, ni suivi *in situ* par instrumentation optique.

Cet écueil, qui induit des hypothèses de travail considérables, est contourné en considérant numériquement un comportement expérimental local virtuel, d'après une extrapolation du comportement aux limites en termes de force et de déplacement F- Δl .

Maillage de la structure – identification du comportement

La structure FUHP* est maillée en 3D pour une dimension de fissure correspondant à l'avancée de fissure sub-critique identifiée d'après le faciès de traction (Cf. Fig. 5.29.). Les éléments choisis sont de type quadratique. Le maillage sera constitué de 670 éléments et la fissure sera considérée stationnaire.

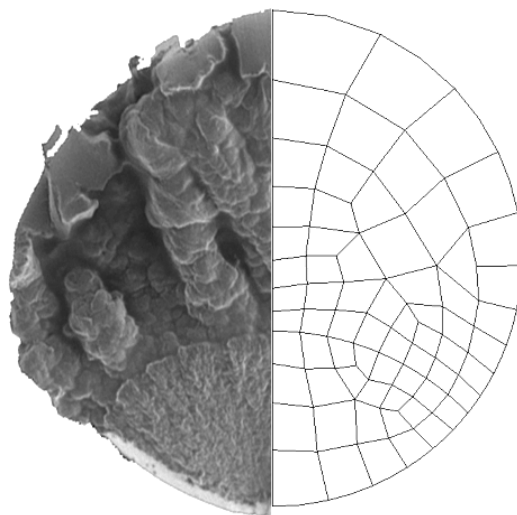


Figure 5.29. : Maillage de la structure FUHP.*

La longueur utile de la structure est fixée à 200 μm . Par symétrie, seul un quart de la structure est maillé. On rappelle que la fibre FUHP* choisie correspond à un essai pour lequel la morphologie de rupture et le comportement mécanique en traction sont identifiés comme médians.

A défaut d'avoir accès aux conditions expérimentales locales d'ouverture de fissure $F-\delta$, on suppose que les conditions aux limites "macroscopiques" appliquées lors de l'essai de traction, en termes d'allongement Δl et de force F , sont transposables à la structure maillée sur une longueur de $200\mu\text{m}$. Les conditions aux limites correspondant à l'essai FUHP*-TM – élément de volume – sont donc adaptées à l'échelle de la structure fissurée. On considère ainsi la courbe expérimentale "macroscopique" $F-\Delta l$, comme étant celle de l'éprouvette maillée, notée FUHP* (Cf. Fig. 5.30. courbe 'FUHP*'). Il s'agira alors d'estimer une loi de comportement élasto-plastique qui, appliquée à la structure fissurée, ait une réponse qui vérifie la courbe expérimentale FUHP*. Les résultats du calcul numérique 'simu-FUHP*.test' sont présentés figure 5.30. accompagnés de la courbe expérimentale 'FUHP*'. La loi de comportement 'simu-FUHP*.test', permettant d'obtenir cette courbe, est présentée sur la figure 5.31. superposée, à titre indicatif, à la courbe de traction "macroscopique" fournie expérimentalement (supposée sans fissure).

La loi de comportement 'simu-FUHP*.test', permettant d'obtenir cette courbe, est présentée sur la figure 5.31. superposée, à titre indicatif, à la courbe de traction "macroscopique" fournie expérimentalement (supposée sans fissure).

A noter ici, que l'identification de la loi de comportement permet de retrouver, qualitativement, des ouvertures de fissure tout à fait cohérentes. D'après la dernière micrographie présentée sur la figure 5.10. e), l'ouverture expérimentale de la fissure finale est donnée de l'ordre de $12\mu\text{m}$, alors que le calcul donne, ici, une valeur à rupture $\delta \sim 14\mu\text{m}$.

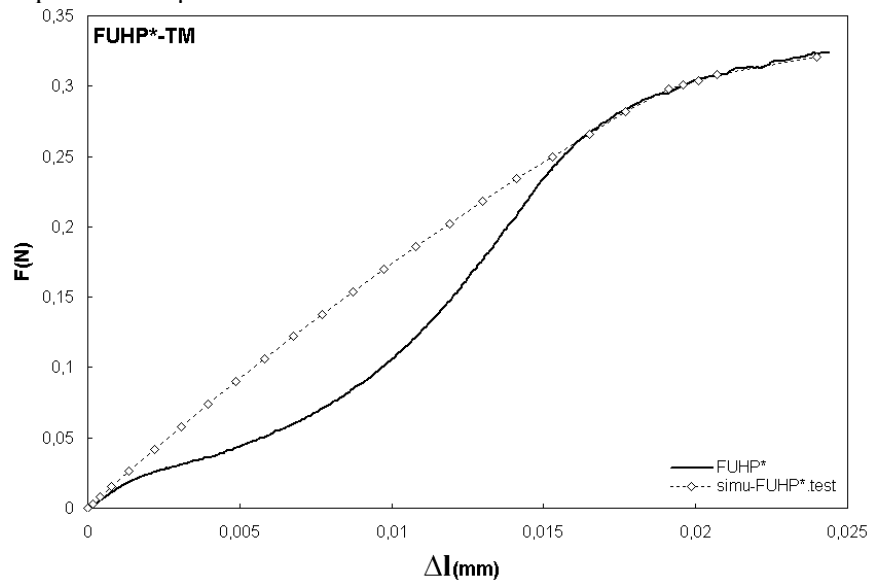


Figure 5.30. : Comparaison des courbes $F-\Delta l$ pour un comportement local 'FUHP*' et le résultat du calcul numérique appliqué sur la structure fissurée 'simu-FUHP*.test'.

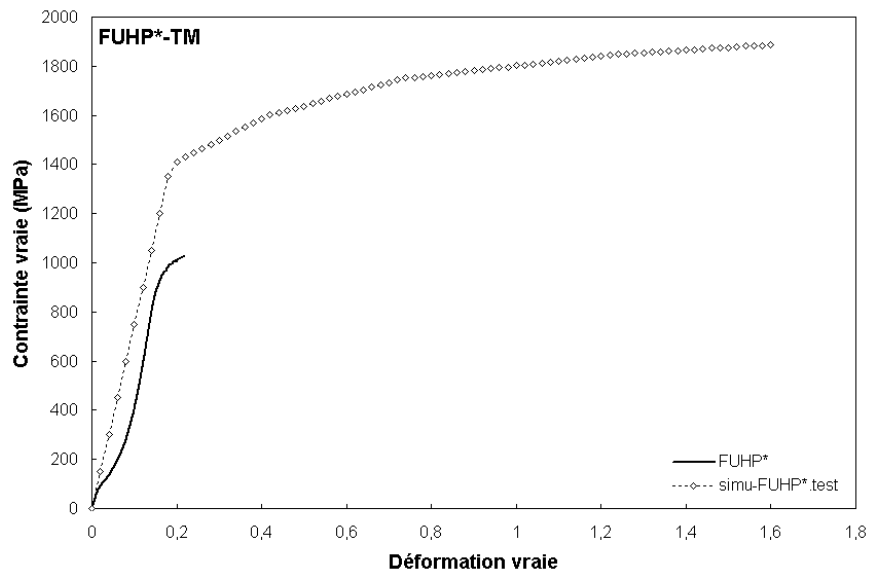


Figure 5.31. : Extrapolation de la loi de comportement 'simu-FUHP*.test' et comportement mécanique expérimental correspondant 'FUHP*-TM'.

Une cartographie des isovaleurs de σ_{33} est présentée, en figure 5.32., pour les conditions de chargement : $F= 0,31 \text{ N}$ et $\Delta l = 20,7 \mu\text{m}$.

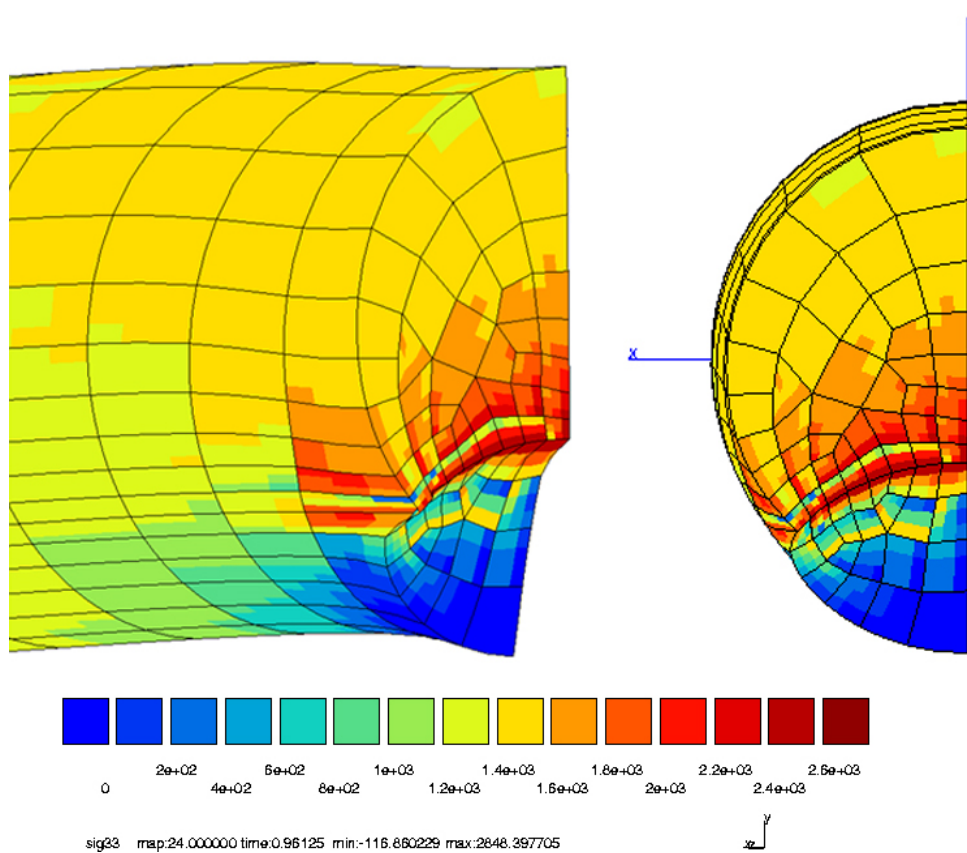


Figure 5.32. : Cartographie des isovaleurs σ_{33} – contrainte principale selon z, axe de la fibre – calcul mené sur la structure FUHP* ($F= 0,31 \text{ N}$ et $\Delta l = 20,7 \mu\text{m}$).

Calcul de l'intégrale J le long du front de fissure

Le calcul de l'intégrale J le long du front de fissuration est mené via le code ABAQUS. Les résultats sont présentés figure 5.33.

Comme pour les calculs sur les structures MG, les valeurs de J calculées présentent des instabilités traduisant une définition erratique des contours, notamment en bord de fibre pour $x/x_{\text{max}} \sim 0,8$. Les calculs effectués sur différents contours consécutifs montrent une bonne stabilisation du paramètre J dès le second contour.

On note néanmoins une sensibilité du paramètre J tout au long du front de fissure curviligne, avec un J en moyenne plus faible en bord. On trouve une valeur de J qui oscille autour d'une valeur moyenne de l'ordre de $\sim 20 \text{ N.mm}^{-1}$, soit près de $\sim 20 \text{ kJ.m}^{-2}$.

Contrairement aux attentes, les valeurs de J calculées pour la fibre ultra-haute performance FUHP sont nettement plus faibles que celles identifiées pour la fibre MG. L'hypothèse d'élasto-plasticité dans le cas de la fibre FUHP est plus discutable et peut conduire à une sous évaluation de l'intégrale de contour J.

A noter enfin que la valeur de J est donnée à titre indicatif ; la valeur est à considérer avec beaucoup de prudence étant donné l'importance des hypothèses sous-jacentes, notamment l'interpolation de la loi de comportement macroscopique au voisinage de l'entaille. Les données expérimentales F- δ constituent un chaînon manquant à l'identification.

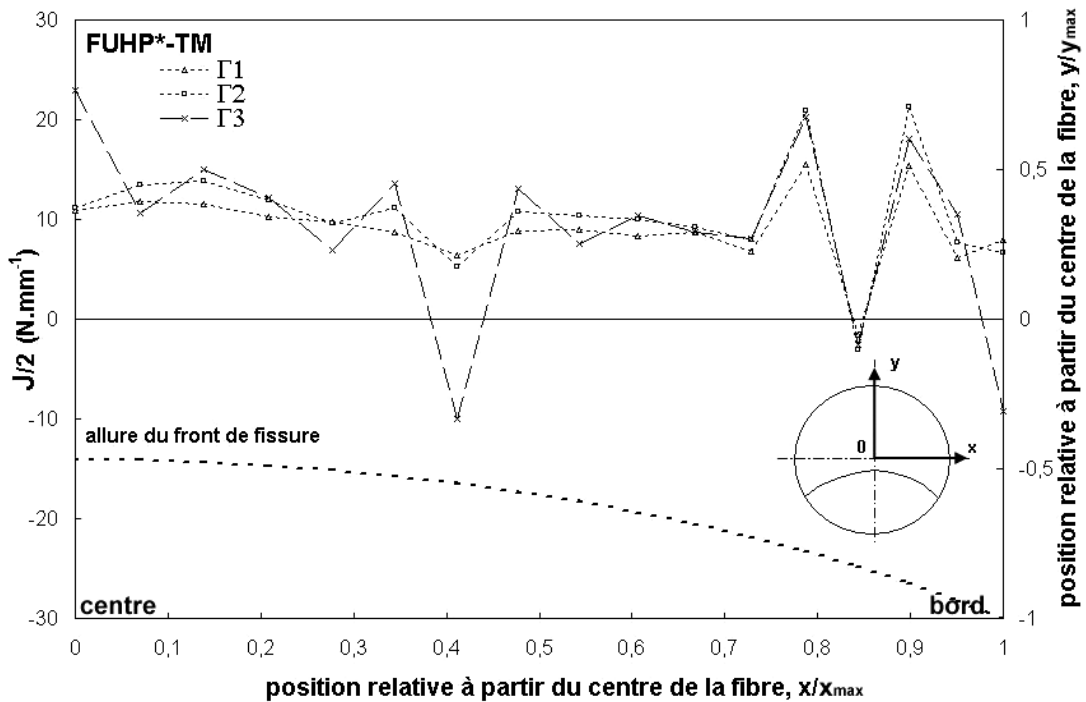


Figure 5.33. : Calcul de J pour la structure FUHP*. Evolution de J le long du front de fissure pour les différents contours Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 et allure du front de fissure donnée en y/y_{max} . (pour $y/y_{max} = -1$: bord de la structure ; $x/x_{max} = 1$: bord de la structure).

5.6.2 - Statistique de rupture : approche locale

Transition entre approche globale et approche locale : distribution des contraintes locales

La détermination du champ de contraintes en pointe de fissure est réalisée pour une l'avancée finale de la fissure sub-critique. Il s'agit de s'intéresser aux valeurs que prend la contrainte principale d'ouverture σ_{33} au voisinage du front de fissure.

Le calcul est réalisé en tri-dimensionnel sur le code de calcul ZéBuLon avec un maillage quadratique.

Les évolutions des contraintes principales σ_{ii} en fonction de la distance depuis la pointe de la fissure sont présentées figure 5.34.

La contrainte principale d'ouverture σ_{33} prend dans ce calcul une valeur maximale de l'ordre de 3,5 GPa à une distance d'environ 2 μm . Comme pour la fibre MG, la valeur locale atteinte par la contrainte principale d'ouverture dépasse de près d'un facteur 3 la contrainte nominale à rupture sur un élément de volume – état de contrainte uniaxial homogène –.

L'émoussement mis en évidence est assez confiné ; néanmoins, il représente près de 20% du ligament restant.

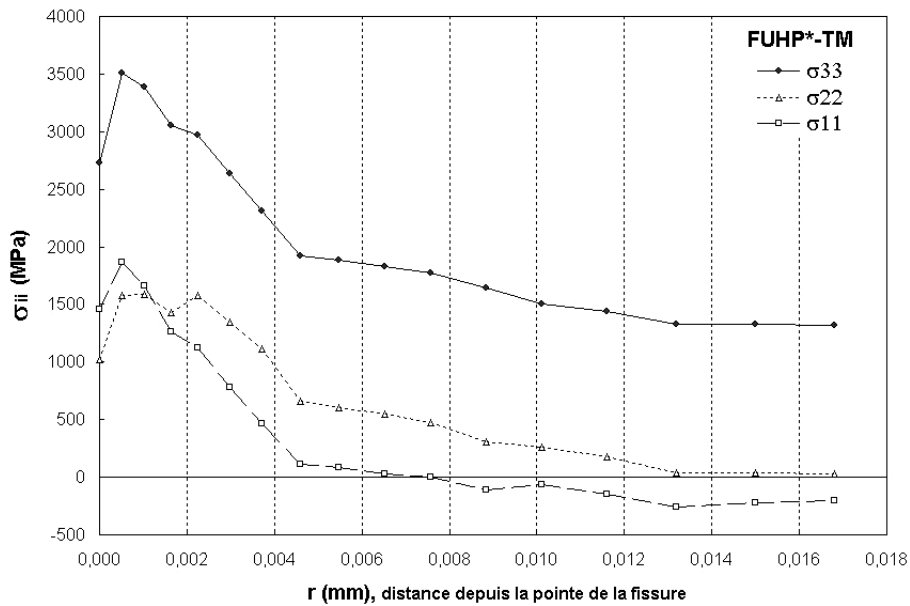


Figure 5.34. : Distribution des contraintes au voisinage du front de fissure.

Statistique de rupture – modèle de Beremin

Le modèle de Beremin ^[BER83] est basé sur la statistique de Weibull et sur l'hypothèse du maillon le plus faible. Alors que le traitement statistique de Weibull, développé dans la partie §5.4. s'adresse à l'ensemble du volume de la structure, ici, le calcul par éléments finis permet de raffiner le traitement statistique sur un élément de volume plastique – i.e. en fond de fissure – et avec une évaluation de la contrainte locale.

Le code de calcul ZéBuLon intègre en post-processeur un calcul de probabilité de rupture pour une structure fissurée donnée FUHP* en fonction du chargement monotone appliqué. La probabilité de rupture d'une structure est donnée par une fonction de distribution à deux paramètres :

$$P_R(\sigma_W) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma_W}{\sigma_u}\right)^m\right) \tag{5.22.}$$

où m est le module de Weibull qui caractérise la dispersion de la distribution, σ_u est une contrainte de normalisation. La contrainte de Weibull est définie par la sommation de la plus grande contrainte principale d'ouverture, σ_1 (dans notre système, σ_{33}) :

$$\sigma_W = \sqrt[m]{\sum_{i=1}^{n_{pl}} (\sigma_1^{(i)})^m \frac{V_i}{V_0}} \tag{5.23.}$$

où la sommation est faite sur les n_{pl} éléments qui ont vu de la déformation plastique. V_0 est le volume de référence. Les paramètres de Weibull sont m et $\sigma_u V_0^{1/m}$. A noter que $\sigma_u^m \cdot V_0$ est un invariant, la valeur de σ_u dépend donc du choix de V_0 .

Les paramètres V_0 et ϵ_{pl-c} sont fixés. $V_0 = 1 \mu\text{m}^3$ et la zone plastifiée sur laquelle est intégrée σ_W est calculée pour une valeur seuil de déformation plastique cumulée de 0,1%.

Les résultats figurent en 5.35. et présentent l'évolution des probabilités de rupture Pr et Pr^* au cours du chargement.

| m | σ_u | V₀ | ε_{pl-c} |
|----------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| 23,1 | 2850 MPa | 1 μm ³ | 0,1% |

Tableau 5.10. : Valeurs retenues des paramètres pour le calcul de la probabilité de rupture Pr^* .

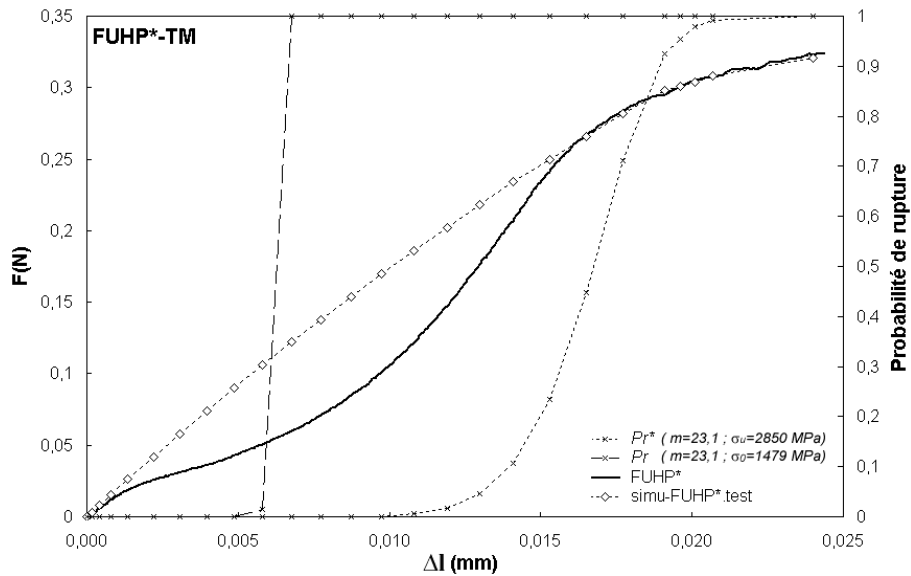


Figure 5.35. : Superposition des chargements imposés (expérimental 'FUHP*' et simulé 'simu-FUHP*') et probabilités de rupture Pr et Pr^* calculées.

Deux probabilités de rupture sont calculées. La première, notée Pr , est calculée d'après les paramètres m et σ_0 identifiés en 5.4.2.2. La distribution illustre que le facteur d'échelle σ_0 sous-estime largement la contrainte locale puisque la probabilité de rupture atteint la valeur 1 dès un allongement Δl de $6 \mu\text{m}$.

Une seconde probabilité de rupture est calculée en conservant le paramètre m égal à 23,1, mais en faisant varier le paramètre σ_u dans la gamme des contraintes principales d'ouverture calculées en pointe de fissure (Cf. Fig. 5.35.). La distribution prend alors une allure plus réaliste face aux conditions de chargement. Les valeurs retenues pour la distribution Pr^* sont compilées dans le tableau 5.10.

A noter qu'afin de réaliser une optimisation plus fine de la probabilité de rupture, l'identification des paramètres m et σ_u demanderait une caractérisation expérimentale plus approfondie en prenant en compte des taux de triaxialité variables, des gammes de vitesses de déformation et de températures plus étendues, etc. Par ailleurs, une étude paramétrique approfondie concernant l'influence de la taille de maille sur détermination de la contrainte σ_W nécessiteraient probablement d'être menée ^[TAN01].

5.7 - Synthèse : rupture et analyse numérique

Le couplage de l'analyse expérimentale et de l'outil numérique permet d'aborder les mécanismes de rupture à différentes échelles. Depuis l'observation *in situ* des mécanismes de fissuration sub-critique jusqu'à une estimation de la distribution des contraintes et déformation en fond de fissure, différents points sont révélés.

□ Le suivi des mécanismes de rupture implique des difficultés expérimentales importantes inhérentes aux effets d'éclatement de la structure de la fibre. Les observations micrographiques des faciès constituent une base expérimentale riche ; différents mécanismes y sont révélés :

- le multi-amorçage pour les fibres MT et MG ;
- un amorçage unique en ce qui concerne les fibres FUHP et FHP ;
- un effet de seuil viscoplastique, associé au glissement entre macrofibrilles, est mis en évidence sur les fibres FUHP et FHP pour des niveaux de sollicitation supérieurs à 15%. On assiste, en surface, à une rupture ou déchaussement de macrofibrilles qui précède la décohésion (endommagement) et la rupture.
- à l'échelle d'observation, une absence de mécanismes d'endommagement volumique de type craquelure ;
- les mécanismes de rupture sont qualitativement mis en évidence pour la fibre FUHP (traction sous MEB, sans pré-fissuration). Sur les micrographies, un amorçage de la propagation est observé de manière quasi-systématique, suivi d'une phase de propagation sub-critique, puis un déclenchement de la rupture fragile.

L'aspect globulaire de la zone de propagation fragile rappelle la structure sphérolitique et suggère une recristallisation de la surface par fusion superficielle des cristallites.

- l'étendue de la zone de propagation sub-critique se révèle sensible aux conditions de sollicitation mécaniques d'essai. L'effet n'est pas observé dans la gamme de vitesses de déformation étudiée – TH : $6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et TB : $3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ – mais est mis en évidence pour des essais réalisés à froid (77K, azote liquide).

□ une approche mécanique "macroscopique" permet de caractériser les propriétés à rupture des fibres FUHP, FHP, MT en termes de contraintes moyennes – nominales et vraies – à rupture ou de distribution statistique. Le nombre d'essais minimal est fixé à trente, pour chaque condition de sollicitation.

- la hiérarchisation des fibres FUHP > FUHP > MT est vérifiée en termes de contraintes moyennes à rupture.
- l'application d'un traitement statistique de type Weibull – maillon le plus faible – aux valeurs de contraintes vraies à rupture recueillies pour l'ensemble des essais menés sur FUHP, FHP et MT se révèle pertinente. Les valeurs identifiées du paramètre de Weibull, m , traduisent la faible dispersion des mécanismes de plasticité induits.
- un modèle analytique simple propose une analyse de Weibull en prenant en compte l'effet de vitesse. Une constante $\sigma_0 \Delta t^{1/n-2}$ est identifiée, avec σ_0 , facteur d'échelle de Weibull, Δt , la durée de l'essai ; n est donné par la vitesse de propagation de la fissure $v = AK_1^n$ selon la loi d'Evans.

□ quantification et simulation numérique des cinétiques de fissuration sur le monofilament de gros diamètre, MG.

- le suivi des paramètres δ , Δ et Δa en fonction de la déformation macroscopique imposée aux limites permet de quantifier les mécanismes de fissuration sub-critique.

Expérimentalement, on note une incubation de l'avancée de fissure due à l'émoussement, puis une accélération du régime de fissuration jusqu'à rupture catastrophique rapide.

- une description numérique des mécanismes de fissuration est menée sur des éprouvettes entaillées, maillées d'après les faciès de rupture.

Le calcul numérique permet d'appréhender une approche mécanique quantitative locale, avec des contraintes locales de l'ordre de trois fois les contraintes nominales – élément de volume – à rupture.

- l'intégrale J est calculée, au moment de la rupture fragile, pour trois éprouvettes distinctes et la valeur se révèle invariante. Le J_{IC} identifié est de l'ordre de 46 kJ.m^{-2} . Par ailleurs, un émoussement important en pointe de fissure est mis en évidence, de l'ordre de 30% de la dimension du ligament restant.

▫ la méthodologie numérique développée pour MG est appliquée à la fibre FUHP.

- le calcul de J est mené sur une éprouvette fissurée FUHP*. La valeur obtenue, de l'ordre de 20 kJ.m^{-2} , nettement plus faible que pour la structure MG révèle les limites de la méthode. La valeur est à considérer avec prudence, étant donné les hypothèses fortes qui conduisent à ce résultat.

- une approche locale de la rupture évalue la singularité des contraintes en pointe de fissure. L'approche s'avère plus pertinente avec des contraintes critiques en fond de fissure bien supérieures dans le cas de FUHP, comparé à MG. Un traitement numérique de la probabilité de rupture est proposé via une approche de type Beremin. Le manque de données expérimentales conduit néanmoins à de fortes incertitudes.

Chapitre 6.

SYNTHESE ET DISCUSSION GENERALE

L'étude s'est articulée autour du comportement en traction monotone de trois fibres industrielles notées FUHP, FHP et MT – diamètre moyen 30 μm – dont les propriétés mécaniques diffèrent sensiblement. Une double caractérisation comparative des trois fibres, microstructurale et mécanique, a été réalisée.

L'étude s'est ensuite plus spécifiquement focalisée sur une analyse des micro-mécanismes de déformation, appliquée à la fibre ultra-haute performance FUHP. Le monofilament MG de "gros" diamètre – 200 μm – est, quant à lui, venu en support à l'étude pour réaliser une caractérisation du comportement local et une quantification des mécanismes de fissuration.

Dans un premier temps, en §6.1, ce chapitre fait une synthèse générale des analyses menées sur la fibre FUHP : du comportement mécanique à l'échelle macroscopique jusqu'aux micromécanismes qui sont induits. A l'appui d'une étude comparative conduite sur les fibres FUHP, FHP et MT, une identification des paramètres microstructuraux pertinents responsables des propriétés mécaniques sera proposée.

Une seconde partie, en §6.2, traitera des caractères dissipatifs de la fibre et ouvre la discussion sur la compétition des mécanismes de rupture, d'endommagement et de plasticité.

Enfin, à la lumière de cette étude, en §6.3, la convergence des analyses menées amènera à une discussion vers une proposition d'architecture microstructurale.

6.1 - Traction monotone – des macro- aux nano-mécanismes : synthèse.

6.1.1 - Echelle mécanique : synthèse.

Analyse du comportement et de la rupture, FUHP.

Le comportement mécanique en traction monotone a été spécifiquement étudié. L'allure caractéristique du comportement est donnée figure 6.1. ; les seuils A, B et C y sont matérialisés.

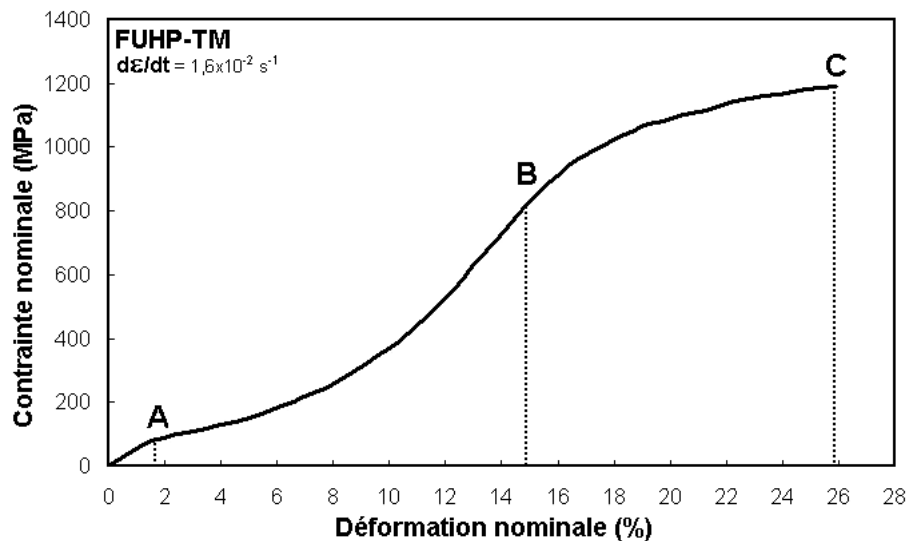


Figure 6.1. : Allure caractéristique du comportement en traction monotone de la fibre unitaire FUHP. Matérialisation des seuils A, B et C. (21°C et 50% H.R.).

Rappelons ici les principaux aspects du comportement mécanique mis en évidence dans le chapitre 4.

□ Dispersion du comportement pour les fibres multi-filamentaires.

Le comportement mécanique des fibres unitaires FUHP et FHP a montré une dispersion, entre fibres du même multifilament, fortement marquée, au-delà des incertitudes expérimentales attendues. De même, une importante variation du diamètre unitaire entre fibres a été mise en évidence au sein des multifilaments. Le diamètre le long de la fibre s'est avéré, quant à lui, régulier. L'interrogation sur une éventuelle corrélation entre la dispersion du diamètre et le comportement de la fibre unitaire se pose.

La figure 6.2. regroupe, pour différents essais de traction – conditions d'essai FUHP-TH, FUHP-TM et FUHP-TB –, la contrainte vraie repérée à 14% de déformation (c'est-à-dire en deçà du point B) en fonction du diamètre initial – évalué au MEB – de la fibre correspondante. Les données 'contrainte vraie' et 'diamètre initial' sont hiérarchisées en fonction des écarts à leur valeur moyenne.

Les comportements en traction les plus raides (écarts à la moyenne positifs) sont observés pour des fibres dont les diamètres initiaux sont les plus faibles (écarts à la moyenne négatifs) et vice versa. La corrélation mise en évidence suggère donc que les fibres constitutives du multifilament, n'endurent pas toutes les mêmes taux d'étirages – i.e. cycles thermo-mécaniques –.

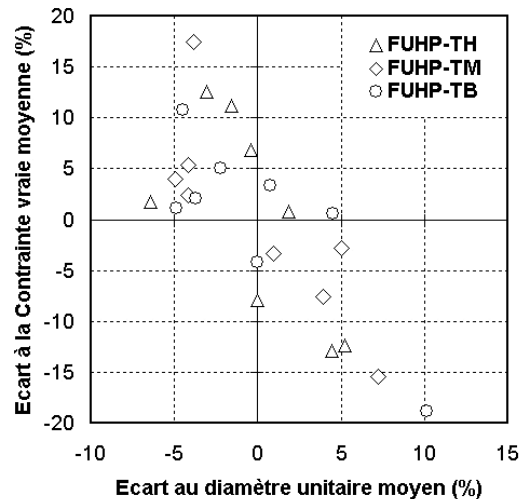


Figure 6.2. : Corrélation entre diamètre initial de la fibre unitaire et contrainte vraie à 14% de déformation.

Le diamètre initial de la fibre est évalué au MEB.

Schématiquement, on peut supposer que la dispersion de section prend son origine dès la sortie de filière, pour des écoulements variables. A noter qu'aucune corrélation entre la position relative de la fibre dans le multifilament et son diamètre n'a été observée.

▫ Allure générale du comportement – définition du seuil viscoplastique "B".

On montre, chapitre 4, que l'allure générale du comportement en traction est caractérisée par des changements de concavité auxquels sont associés trois seuils A, B et C (Cf. Fig. 6.1.).

Le point "A" marque la fin d'un régime de déformation quasi-linéaire sur lequel est défini E_i , le module initial. Le point "B" est, quant à lui, relatif à un seuil viscoplastique.

La relaxation des contraintes, analysée pour différents niveaux de déformation, a permis de démontrer l'existence de deux mécanismes d'écoulement : un premier assimilé "viscoélastique" se manifestant sans seuil, et un second assimilé "viscoplastique" traduisant un potentiel visqueux supplémentaire, activé pour une déformation supérieure à B. Des observations micrographiques ont permis d'associer ce seuil viscoplastique à une dégradation microstructurale : des ruptures ou déchaussements de macrofibrilles sont observés à la surface de la fibre ; il s'agit de l'initiation des mécanismes d'endommagement.

La définition du seuil viscoplastique a permis de distinguer les mécanismes dits de "comportement" des mécanismes propres à l'endommagement.

Enfin le point "C" matérialise la rupture finale de la fibre.

▫ Identification du comportement visco-hyperélastique – effets dissipatifs.

Bien que les niveaux d'élongation restent faibles ($\epsilon < 0,15$), le changement de concavité du comportement observé jusqu'à B caractérise la nature entropique ou caoutchoutique du mode de déformation : l'alignement progressif des macromolécules sous l'effet de la déformation conduisant à une rigidification à l'échelle mécanique. Une composante visqueuse s'ajoute au comportement hyperélastique, pour des conditions d'essai à une température T , pour $T - T_g = -20^\circ\text{C}$ (50% H.R.), et une gamme restreinte de vitesses de déformation (comprises entre $T_H : 6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $T_B : 3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

A noter que l'apparente insensibilité du module initial E_i à la vitesse de sollicitation a révélé, néanmoins, un comportement dissipatif non négligeable (un rapport des énergies dissipée et fournie d'environ 25%).

Au vu de la faible amplitude des déformations rémanentes évaluées au chapitre 4, le comportement mécanique a été assimilé à un couplage viscoélastique et hyperélastique.

La pertinence de l'identification du comportement visco-hyperélastique de la fibre FUHP a été en partie validée par une simulation numérique satisfaisante des essais de traction – pour différentes vitesses de sollicitation – et de façon plus secondaire, pour des essais de relaxation.

Le modèle numérique a été basé sur une approche phénoménologique, déjà éprouvée antérieurement pour des élastomères. La gestion de l'hyperélasticité a été prise en compte par le modèle de Rivlin généralisé

(modèle développé au second ordre et appliqué dans le cadre de l'incompressibilité), et la composante visqueuse, par un modèle à intégrales héréditaires (série de Prony à deux temps de relaxation caractéristiques).

▫ **Analyse du comportement transverse – valeur asymptotique du coefficient de Poisson.**

L'essai brésilien a permis de caractériser l'anisotropie mécanique de la fibre. Le coefficient d'anisotropie – rapport des modules longitudinal et transverse – montre une valeur proche de 12 pour la fibre FUHP.

L'évaluation du coefficient de Poisson sur la fibre MG – diamètre suffisamment significatif pour une détermination expérimentale –, a révélé une valeur asymptotique de $\nu_{LT} \sim 0,4$ qui traduit le caractère non-isovolume de la déformation, suggérant alors des mécanismes de cavitation propres aux polymères semi-cristallins.

▫ **Mécanismes de fissuration sub-critique et analyse statistique de la rupture.**

Le chapitre 5 a fourni une évaluation quantitative des cinétiques de propagation de fissure au moyen de la fibre MG. Après un amorçage quasi-systématique en surface, l'existence d'un régime de fissuration sub-critique avant la rupture finale, dite "fragile", est confirmée. Des observations fines des faciès semblent révéler une fusion superficielle des cristallites sur les zones de propagation rapide.

Une analyse numérique de la rupture a été conduite afin de donner un caractère quantitatif local aux observations expérimentales menées en termes de taux de restitution d'énergie – intégrale J – et de champ de contraintes au voisinage de la singularité. La pertinence d'une approche numérique locale a été mise en évidence par rapport à des approches plus globales qui intègrent les effets géométriques.

D'autre part, un traitement statistique de la rupture a permis de caractériser, via un calcul analytique, le caractère peu dispersé de la rupture.

6.1.2 - Gradient de propriétés, FUHP : synthèse.

▫ **Gradient de propriétés : mise en évidence – évaluation quantitative.**

La contribution de la micro-spectroscopie Raman a permis de révéler, chapitre 3, l'existence d'un gradient de propriétés à l'échelle de la fibre. Une zone périphérique dite de "peau" est mise en évidence sur environ la moitié du diamètre où, qualitativement, un état de contrainte plus faible qu'à cœur est noté (Cf. Fig. 6.3.).

Une analyse quantitative, reposant sur une corrélation linéaire du paramètre S^σ , (Cf. §3.2.1.) a permis d'évaluer à environ 200 MPa ce différentiel de contrainte. A noter que ces contraintes résiduelles sont orientées selon l'axe de la fibre.

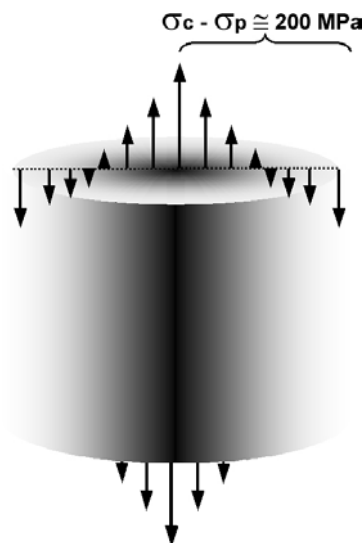


Figure 6.3. : Schématisation du gradient de propriétés dans la section de la fibre : la périphérie subit des contraintes résiduelles d'environ 200 MPa inférieures à celles du cœur.

L'interprétation de ce différentiel de contrainte pourrait se traduire, à l'échelle microstructurale, par une orientation probablement plus marquée en périphérie de la fibre. Relier cette propriété au procédé d'élaboration est difficilement envisageable, tant les cycles thermomécaniques sont complexes ; néanmoins, cet effet peut être interprété en termes de différentiel de taux d'étirage. On peut supposer que les zones de peau, refroidissant plus rapidement, sont soumises à des elongations élevées alors que le cœur de la fibre, encore à l'état fondu, se comporte comme un fluide.

6.1.3 - Micro-mécanismes de déformation, FUHP : synthèse.

Des micro- aux nano-mécanismes de déformation, les analyses DRX et micro-spectroscopie Raman ont convergé, chapitre 3, pour dresser un scénario des mécanismes induits sous déformation. La figure 6.4. récapitule les niveaux de déformation analysés par chacune des deux techniques.

Une valeur "seuil", au-delà de laquelle les domaines cristallins et/ou amorphes orientés sont sollicités, a été déterminée conjointement. La spectroscopie Raman l'évalue au centre de la fibre à 330 MPa, et l'analyse DRX la situe entre des niveaux de déformation notés FUHP-05% et FUHP-10%.

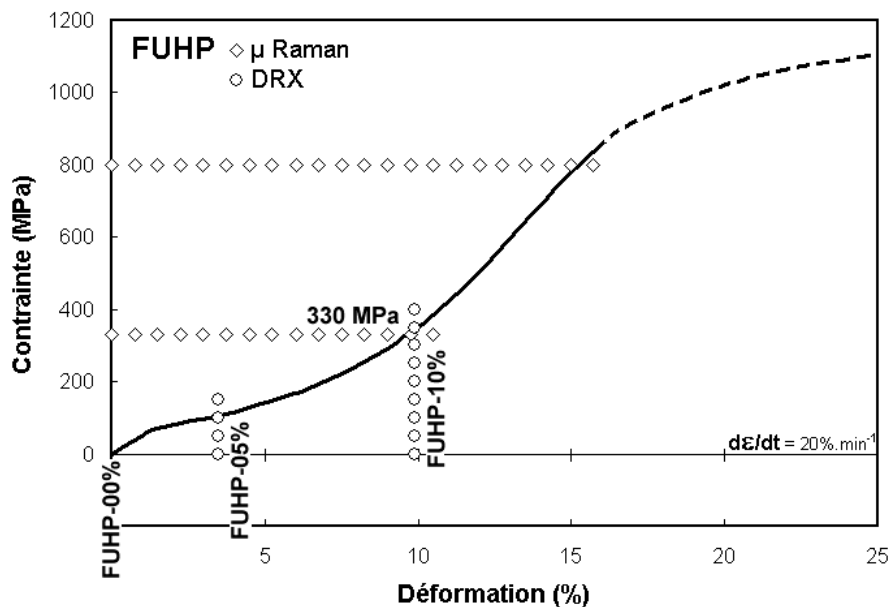


Figure 6.4. : Visualisation des niveaux de déformation étudiés sur une courbe de traction caractéristique.

○ Analyse DRX (FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%) et ◇ analyse Raman (σ_0 de 0 à 800 MPa).

□ Pour de faibles niveaux d'extension : alignement des domaines amorphes.

Pour de faibles niveaux d'allongement, l'accommodation de la déformation est en grande partie assurée par des mécanismes entropiques : un réalignement des domaines amorphes et une apparente insensibilité des régions cristallines à la sollicitation mécanique.

Les domaines amorphes isotropes se révèlent les plus réactifs : l'indice de phase amorphe isotrope X_{ai} , chute de manière drastique (-17%, en relatif) en faveur de l'indice de phase amorphe orientée X_{ao} .

Les domaines amorphes orientés, tout en subissant une forte réorientation – $f_{ao,z}$ passant de 0,78 à 0,86 –, leur densité est peu, voire pas, modifiée. Cette réorientation additionnelle conduit à une "cristallisation" des domaines amorphes orientés. L'indice de cristallinité X_c , présente une augmentation relative significative, quantifiée à $\sim +11\%$. Les chaînes macromoléculaires semblent contribuer à une croissance cristalline suivant c , direction de cristallisation pendant le procédé de filage textile ^[MAG93].

A noter que la fraction de phase amorphe orientée, F_{ao} n'est, quant à elle, pas affectée par la déformation.

▫ **Pour des niveaux moyens d'extension : activation des mécanismes enthalpiques.**

Ce n'est qu'à partir de 330 MPa que les chaînes carbonées des régions amorphes orientées et/ou cristallines semblent atteindre un niveau d'allongement impliquant une élongation des liaisons C-C par rapport à leur position d'équilibre.

Même si le degré d'orientation cristallin reste stable, l'intégrité des domaines cristallins semble être affectée par la déformation. La diminution de TAC_{100} (-14%, en relatif) s'accompagne d'une dégradation significative de la perfection cristalline. On assiste à une densification des plans (100) sous l'effet de l'extension des chaînes carbonées (mouvement des angles de valence) et les feuillettes de zigzags planaires – contenant les liaisons hydrogène – semblent s'éloigner. L'indice de cristallinité X_c , subit de nouveau une augmentation graduelle (+5%).

En parallèle, les domaines amorphes achèvent leur déploiement en s'alignant, mais l'effet a tendance à s'épuiser. L'indice de phase amorphe isotrope, X_{ai} diminue encore (-9%, en relatif). La fraction de phase amorphe orientée, F_{ao} n'est toujours pas affectée par la déformation : la proportion reste constante. Aucune réorientation significative des chaînes amorphes orientées n'est observée : $f_{ao,z}$, stabilisée à 0,86 pour FUHP-05% passe à 0,87 pour FUHP-10%.

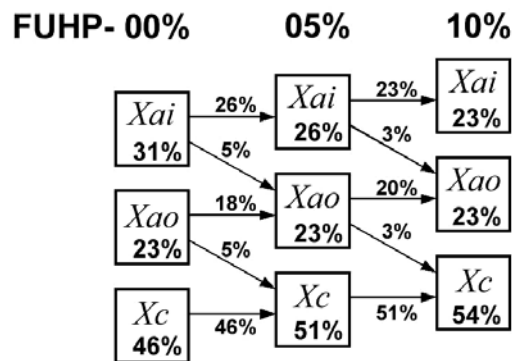


Figure 6.5. : Evolution quantitative des différentes phases. X_{ai} , X_{ao} et X_c étant respectivement les indices de phase amorphe isotrope, de phase amorphe orientée, et de cristallinité.

▫ **Après rupture : ré-orientation rémanente de la structure.**

Une mesure de l'orientation globale de la fibre après rupture, via biréfringence, a révélé une modification irréversible de la structure après rupture : un alignement supplétif est induit. L'amplitude de l'effet est d'autant plus marquée que le degré d'orientation de la fibre est faible.

6.1.4 - Paramètres microstructuraux pertinents : comparaison des fibres FUHP, FHP et MT.

Les chapitres 2 et 4 ont présentés respectivement un comparatif à l'échelle microstructurale et mécanique des fibres FUHP, FHP et MT. Deux groupes distincts sont identifiés : l'un correspondant aux fibres techniques (FUHP et FHP), l'autre au monofilament textile (MT).

La figure 6.6. synthétise les résultats et rappelle les différentes spécificités propres à chaque fibre.

▫ **Absence de polymorphisme.**

La phase α est largement majoritaire pour l'ensemble des fibres. La phase β n'est mise en évidence qu'à l'état de trace.

▫ **Microstructure de la fibre textile MT – effet des inclusions de TiO₂.**

Le monofilament textile présente la particularité de posséder une double population de lamelles cristallines avec, en moyenne, une taille de cristallites plus réduite. D'autre part, bien que l'indice de cristallinité soit très élevé, le degré d'orientation des domaines cristallins est faible comparé aux fibres techniques.

L'indice de phase amorphe isotrope est le plus élevé et la fraction de phase amorphe orientée F_{ao} , est la plus faible ($\sim 0,23$).

Les domaines amorphes orientés identifiés sont à la fois les plus denses et les plus orientés ($2\theta_{am,\phi=0^\circ} = 24,68^\circ$ et $f_{ao,z} \sim 0,94$). En outre, ils semblent révéler une double population d'orientation.

Le monofilament sollicité jusqu'à rupture présente de multiples sites d'amorçage le long de la surface. Les faciès de rupture font apparaître une cavitation du polymère autour des inclusions de TiO₂ ($\sim 0,2 \mu\text{m}$).

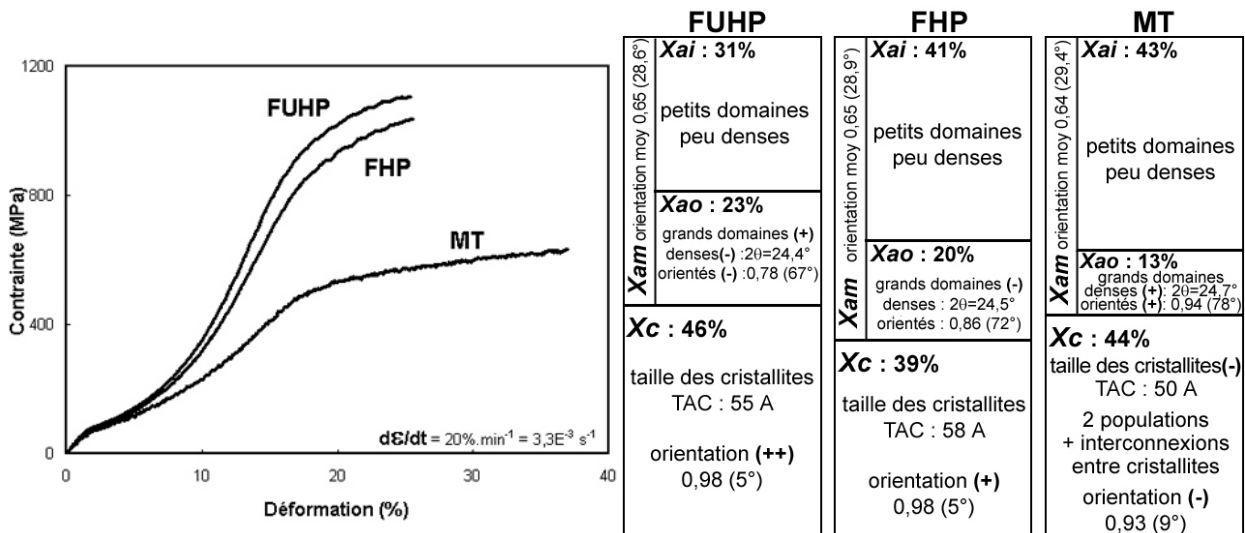


Figure 6.6. : Comportement et microstructure des fibres FUHP, FHP et MT.

▫ **Microstructure des fibres techniques FUHP et FHP – comparaison.**

Les microstructures des deux fibres, comme leurs comportements mécaniques, sont très comparables.

Les indices de cristallinité des deux fibres sont élevés, avec un taux légèrement inférieur pour la fibre FHP. Les niveaux d'organisation et les degrés d'orientation des domaines cristallins sont semblables.

L'indice de phase amorphe orientée X_{ao} , est identique dans les deux cas, avec néanmoins une fraction de phase amorphe orientée F_{ao} nettement plus importante dans la fibre FUHP (FUHP $\sim 0,42$ et FHP $\sim 0,33$).

A noter enfin que, concernant les domaines amorphes orientés, le paramètre $f_{ao,z}$ – caractérisant le degré d'orientation – ainsi que la densité des régions amorphes orientées sont tous deux minimums pour la fibre ultra-haute performance.

Les morphologies de rupture sont identiques, à savoir un amorçage unique à la surface de la fibre.

▫ **Paramètres microstructuraux pertinents : de la microstructure au comportement mécanique.**

Outre l'impact de la phase cristalline sur le comportement mécanique – en termes d'orientation et de proportion dans la fibre –, les paramètres X_{ao} et F_{ao} , respectivement indice et fraction de phase amorphe orientée, s'avèrent être de bons critères pour décrire les propriétés mécaniques des filaments (i.e. rigidité).

On note que le degré d'orientation des domaines amorphes orientés, $f_{ao,z}$ – paramètre intensif – ne pilote pas à lui seul les performances mécaniques.

Par ailleurs, le comparatif des microstructures des trois fibres a mis en lumière une caractéristique remarquable concernant les régions amorphes orientées. Ainsi, les domaines amorphes orientés les plus denses et les plus orientés sont observés pour la fibre textile, MT. A contrario, la fibre FUHP possède les domaines amorphes orientés les moins denses ($2\theta_{am,\phi=0^\circ} = 24,41^\circ$) et les moins orientés ($f_{ao,z} = 0,78$). La fibre semble ainsi se réserver un potentiel d'élongation "retardant" les mécanismes d'endommagement en accommodant la déformation.

Deux types de paramètres microstructuraux ont été caractérisés : les premiers extensifs – X_c , X_{ai} , F_{ao} – gérant la rigidité de la fibre ; les seconds intensifs – $f_{ao,z}$, densité amorphe orientée – indiquant probablement l'initiation des mécanismes d'endommagement.

▫ **Microstructure et comportement visqueux.**

Le chapitre 4 a révélé que la composante visqueuse du comportement se manifeste différemment en traction monotone pour les fibres FUHP, FHP et MT.

Les deux mécanismes d'écoulement clairement identifiés sur la fibre FUHP sont observés également pour la fibre FHP : le premier est assimilé viscoélastique et le second, au-delà du seuil "B" est qualifié de viscoplastique. A noter que la composante viscoélastique est qualitativement plus marquée pour la fibre FHP.

La fibre MT présente, quant à elle, simplement le caractère "viscoplastique" : une insensibilité de l'effet de vitesse de déformation est caractérisée en dessous de "B".

Ces observations suggèrent que les domaines amorphes isotropes pilotent ce premier mécanisme d'écoulement viscoélastique. L'absence de cette composante pour la fibre MT s'explique par une microstructure fortement "épinglée" par les cristallites. La fibre MT présente un taux de cristallinité élevé avec des tailles réduites de cristallites : ces nœuds physiques représentent des entraves au glissement des macromolécules.

En revanche, le déclenchement de ce second mécanisme d'écoulement est activé par le glissement entre macrofibrilles.

6.2 - Comportements dissipatifs, endommagement et rupture : discussion.

La non-linéarité du comportement, additionnée à la réponse dans le temps du matériau – i.e. sa viscosité – rend difficile l'interprétation des mécanismes pilotant la déformation. Les effets dissipatifs peuvent être de nature multiple : plasticité, viscosité et/ou endommagement.

Bien que l'étude soit focalisée sur le comportement en traction monotone, une analyse du comportement de la fibre au cours d'un cycle charge/décharge ou bien lors d'une seconde mise en charge donne un éclairage pertinent sur les mécanismes dissipatifs mis en jeu. Divers essais, s'éloignant du cadre strict de l'étude, sont présentés ici afin de formuler un certain nombre d'interrogations et d'élargir le cadre de la discussion sur la description du comportement FUHP.

La figure 6.7. présente, tout d'abord, des cycles de charge/décharge menés aux "temps courts" pour différents niveaux de sollicitation. Une première consigne de charge maximale est imposée ($TM : 1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) ; une fois la consigne atteinte, une seconde consigne de charge minimale est fixée à 0,5 g. Les paramètres E_d/E_f – rapport de l'énergie dissipée E_d sur l'énergie mécanique fournie E_f – et $\varepsilon_r/\varepsilon_{\max}$ – rapport de la déformation rémanente (après 5 heures) sur la déformation maximale imposée – sont reportés en référence à une courbe de sollicitation médiane FUHP-TM.

La figure 6.8. présente, pour deux conditions d'essais 'R-05%' et 'R-18%b', le comportement en traction lors d'une première mise en charge à déformation maximale imposée ($TM : 1,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). La fibre subit ensuite une relaxation des contraintes ; au-delà d'un délai de relaxation de 15 heures, la fibre est déchargée. On examine alors le comportement mécanique – jusqu'à rupture – de la seconde mise en charge 'T-R05%' et 'T-R18%b' ($TH : 6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). La figure 6.9. reprend le comportement mécanique relatif à cette seconde mise en charge pour des fibres relaxées de 5% à 20% de déformation imposée. On s'intéresse alors à l'allure générale du comportement et aux premiers niveaux de déformation.

▣ Quelle signification donner au module initial, E_i ?

En se focalisant sur les premiers pour-cent de déformation, deux effets sont discutés : le premier traite de la dissipation associée à la première rigidité de la fibre ; le second de l'adoucissement observé entre la première et la seconde mise en charge.

La figure 6.8., révèle deux tendances : un caractère fortement réversible ou "renversible" de la déformation – ε_r quasi-nulle – qui s'accompagne d'une dissipation forte, proportionnellement à l'énergie mécanique fournie.

Par ailleurs, cette première dissipation, on le sait, est concomitante à l'activation des mécanismes de réaligement des domaines amorphes (Cf. Chap. 3). La module initial prend son sens si on l'interprète en tant qu'entrave à l'allongement des domaines amorphes.

Dans cette même gamme de déformations, les courbes présentées sur les figures 6.8. et 6.9. révèlent une atténuation de la rigidité initiale lors de la seconde mise en charge.

Ce phénomène, cité dans la littérature traitant des fibres nylon, est fréquemment attribué à une dégradation du réseau d'enchevêtrement ^[HEU92] ou bien est associé à l'annihilation de ponts hydrogène ^[MIC94], puisque l'on montre que par une saturation en eau du polymère, cette première rigidité est effacée. Néanmoins cette seconde hypothèse est plus discutable, étant donné que des mécanismes similaires sont observés pour des polymères dépourvus d'interaction hydrogène. D'autre part le mécanisme est qualifié de "réversible" ^[MIC94] : après un délai suffisant à la température ambiante, la rigidité initiale est recouvrée.

Ce phénomène d'adoucissement rappelle, toute proportion gardée, l'adoucissement observé dans les élastomères chargés. A savoir, des incompatibilités de déformation créent une décohésion de la phase molle – matrice caoutchoutique – par rapport aux inclusions dures – charges –. Un mécanisme semblable pourrait être envisagé entre les domaines les plus denses – cristallites, microfibrilles ou macrofibrilles – et les régions amorphes. Plus qu'un endommagement à part entière, il s'agirait d'une mise en place, à

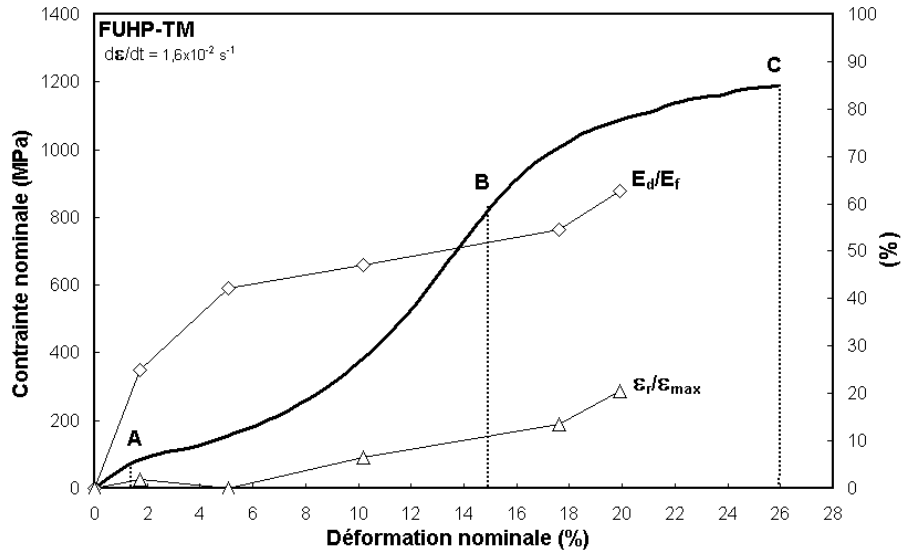


Figure 6.7. : Effets dissipatifs : évolution des paramètres E_d/E_f (%) et $\epsilon_r/\epsilon_{max}$ (%) en fonction du niveau de sollicitation. Avec E_d et E_f , respectivement, les énergies dissipée et fournie ; ϵ_r et ϵ_{max} , les déformations rémanente (pour $t=5h$) et maximale imposée. ($21^\circ C - 50\% HR$).

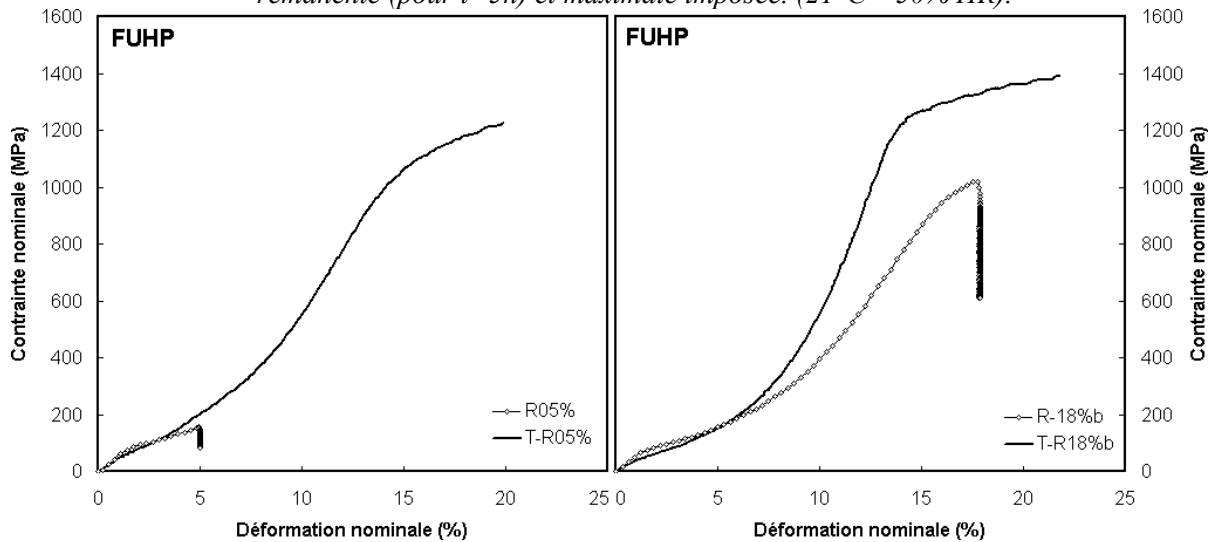


Figure 6.8. : Les courbes 'T-Rxx%' correspondent à un essai de traction mené jusqu'à rupture ($TH:6,6 \times 10^{-2} s^{-1}$), pour une fibre ayant subi préalablement une relaxation 'R-xx%' (à $TM:1,6 \times 10^{-2} s^{-1}$, pendant 15 h).

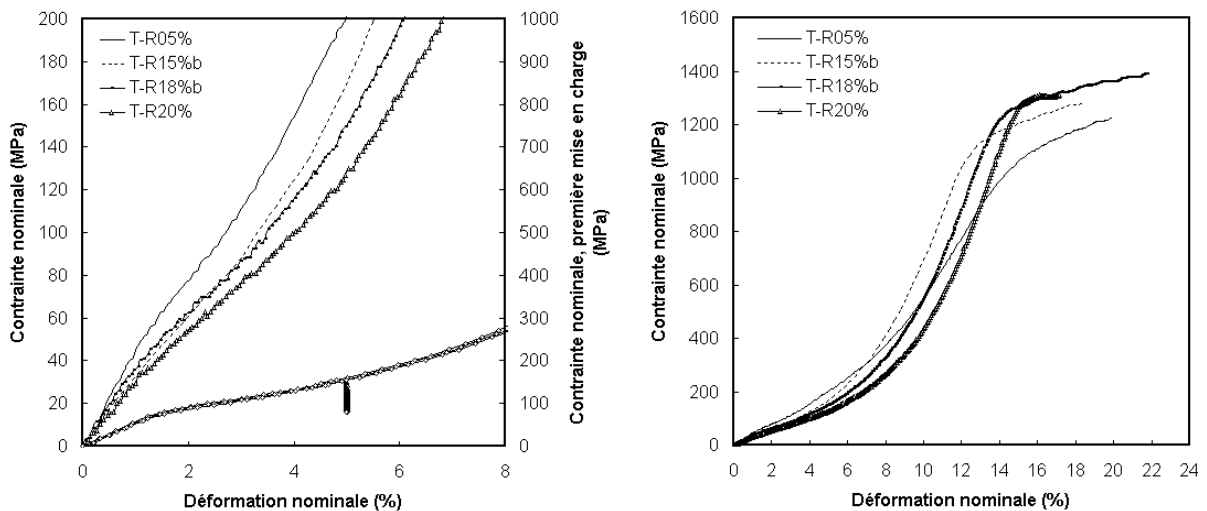


Figure 6.9. : Comportement mécanique relatif aux essais 'T-Rxx%', seconde mise en charge. ($21^\circ C - 50\% HR$).

l'échelle microstructurale, des entités supportant la charge. Pour un délai suffisamment long, et à des températures qui appartiennent au domaine de transition, on peut imaginer la réversibilité du phénomène.

Par ailleurs, on note que l'amplitude de cet adoucissement est corrélée au niveau de déformation de la relaxation des contraintes imposé (Cf. Fig. 6.9.). Les modules initiaux pour la seconde mise en charge sont d'autant plus faibles que les niveaux de relaxation sont élevés. Cette corrélation révèle un effet supplémentaire : le niveau de désenchevêtrement des domaines amorphes induit par la relaxation des contraintes. A noter qu'un mécanisme de type endommageant est, semble-t-il, à écarter étant donné la rigidification observée pour des niveaux de déformation élevés (Cf. ci-dessous).

Au-delà de cette première dissipation (A), les réalignements des macromolécules amorphes isotropes, et amorphes orientées, dans une moindre mesure, participent à la dissipation propre aux mécanismes viscoélastiques mis en évidence : la courbe E_d/E_f se stabilise (Cf. Fig. 6.7.).

□ "B" est-il à proprement parler un seuil d'endommagement ?

Pour des niveaux de déformation plus élevés – au-delà de B sur la figure 6.7. –, le rapport des énergies dissipée et fournie (63%), de même que la déformation rémanente (4%), augmentent sensiblement.

Par ailleurs, on note sur les figures 6.8. et 6.9. une nette rigidification du comportement lors de la seconde mise en charge, y compris lorsque la relaxation de la fibre a été menée au-delà du seuil "B" ; seuil lié, on l'a vu au chapitre 5, à la viscoplasticité induite par le glissement généré entre macrofibrilles.

A la lumière des micromécanismes décrits au chapitre 3, cet incrément de rigidité s'explique par l'augmentation – en volume – des domaines cristallins et amorphes orientés provoquée par la première mise en charge. De plus, la densité d'enchevêtrements des domaines amorphes rejetés hors du cristal, pendant la mise en charge, participeraient probablement à une rigidification du comportement.

Par ailleurs, le comportement final de la fibre, plus ou moins "coudé", présenté sur les figures 6.8. et 6.9., se singularise de l'allure générale du comportement pour un premier chargement.

En épuisant une partie de la composante visqueuse pendant la relaxation des contraintes, l'essai révèle d'autant mieux la composante "plastique" du comportement. Un effet de renforcement de type viscoplastique est mis en évidence.

L'effet "renforçant", dû au réarrangement microstructural de la première mise en charge, est antagonique aux mécanismes d'endommagement. Cependant, une rupture aléatoire de macrofibrilles, au-delà du seuil B, semble être un phénomène bien trop pénalisant pour expliquer ce gain de rigidité, d'autant plus si la structure de la macrofibrille est continue. Ainsi, l'apparente rupture des macrofibrilles observée en surface de la fibre pour des sollicitations mécaniques menées au-delà de "B", n'est peut-être que l'effet d'un glissement mené jusqu'au déchaussement complet de l'entité. La coalescence de ces zones fortement déchaussées pourrait ainsi initier les mécanismes de fissuration.

□ Initiation de la rupture et transition des régimes de fissuration.

Les mécanismes de propagation de fissure s'initient de manière quasi-systématique en surface de la fibre. Quel est alors l'impact de l'état de contrainte résiduel, identifié pour les zones périphériques de la fibre, sur l'initiation de la rupture ? L'état de contrainte, comparativement plus faible en périphérie qu'à cœur, est quantifié de l'ordre de ~ 200 MPa via la contribution de la micro-spectroscopie Raman. On peut répondre qu'au vu des niveaux de déformation localement engagés dans les mécanismes de fissuration, l'effet des contraintes résiduelles va s'effacer devant les mécanismes de déformation plastique.

Par ailleurs, les défauts d'élaboration sont souvent incriminés dans l'initiation de la fissuration : entailles, stries, etc. Cependant, le caractère peu dispersé de la rupture, parallèlement aux observations micrographiques, laisse penser que la rupture est contrôlée par des défauts intrinsèques dus à des zones microstructurellement "déficientes". Le paramètre $f_{a,z}$ – fonction d'orientation des domaines amorphes orientés – ainsi que la densité de ces domaines semblent être des éléments de l'activation des mécanismes d'endommagement.

Outre cet effet quantifié de contraintes résiduelles, la question du gradient microstructural qui lui est rattaché se pose. On peut penser que les zones proches de la surface ont vraisemblablement subi des niveaux d'étirages plus élevés et possèdent en conséquence un comportement plus rigide. Cet effet d'orientation préférentielle à la surface, mentionné dans la littérature ^[PRE77,NAS00], est évalué de manière indirecte par biréfringence et technique de coloration.

A un niveau macroscopique de déformation imposé, on comprend alors que l'endommagement prenne place préférentiellement en surface ; c'est certainement là que le paramètre $f_{a0,z}$ est le plus critique.

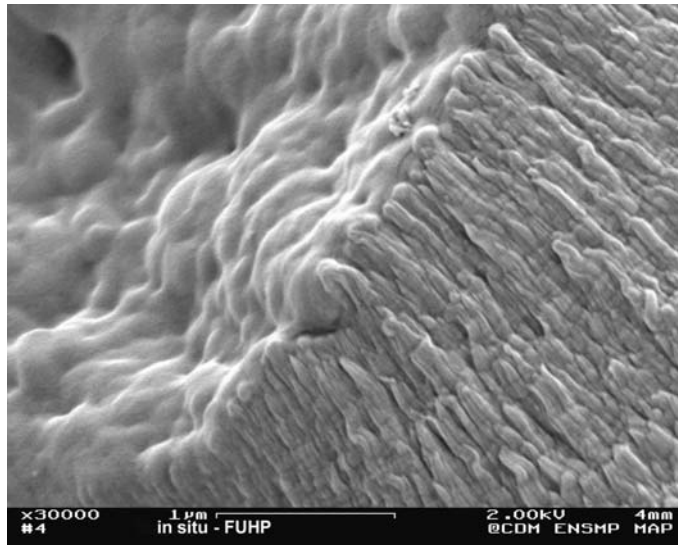


Figure 6.10. : Zone de transition : du régime de fissuration sub-critique au déclenchement de l'instabilité.

Dès l'apparition d'une fissure à l'échelle de la fibre, matérialisée sur la figure 6.7. à proximité du point C, le régime de fissuration sub-critique prend place jusqu'à une valeur locale de contrainte critique qui déclenche la rupture fragile. Outre les bilans énergétiques réalisés via les évaluations mécaniques de paramètres globaux, tels que le J_{IC} réalisé au chapitre 5, ou les calculs de G_{IC} réalisés par Michielsen [MIC92-98], les faciès laissent penser à une fusion superficielle des cristallites (Cf. Fig. 6.10.).

Les cinétiques de fissuration sub-critique observées qualitativement sur la fibre FUHP en condition *in situ* ou quantifiées à l'appui du monofilament MG, révèlent une accélération du régime de fissuration. La cinétique de propagation ne donnant pas le temps aux phénomènes dissipatifs de s'évacuer (conduction thermique des polymères faible), les conditions locales de rupture s'identifieraient alors davantage à un système "fermé" – conditions adiabatiques – qu'à des conditions isothermes. Une quantification des effets d'échauffement locaux s'avèrerait très pertinente.

6.3 - Vers une proposition d'architecture microstructurale.

Bien que n'ayant pas eu accès à des informations relatives à l'arrangement, à grande distance, des concepts microstructuraux introduits – régions cristallines, domaines amorphes isotropes et orientés – il est tentant de se rapprocher des modèles microstructuraux existants afin de discuter, à l'issue de cette étude, des convergences et divergences qu'ils suggèrent. Enfin, un bilan des mécanismes microstructuraux induits au cours d'une sollicitation mécanique en traction monotone sera proposé sous forme d'une figure schématique présentée en 4.16.

De l'échelle de la microfibrille...

Peterlin et Prevorsek, à l'appui notamment de la diffraction des rayons-X aux petits angles, proposent chacun un modèle, tous deux éprouvés et communément utilisés dans le domaine des fibres organiques. Le travail de synthèse de Bukosek et Prevorsek ^[BUK00], reprend un comparatif des deux modèles : alors que Peterlin fait le choix d'un modèle en série, Prevorsek propose le concept de matrice interfibrillaire (i.e. domaine amorphe orienté).

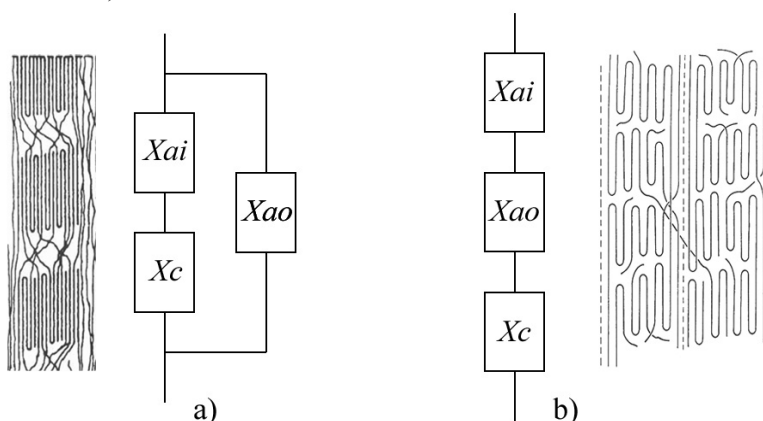


Figure 6.11. : Schématisation des modèles en parallèle, a), de Prevorsek, et en série, b), de Peterlin.

Le modèle de Peterlin, pour lequel la microfibrille est l'entité constitutive de la fibre – dans laquelle domaines cristallins et amorphes s'alternent –, s'avère robuste pour la description des fibres textiles, mais montre ses limites pour les fibres haute ténacité ^[BUK00].

Selon le modèle de Prevorsek, modèle a priori mieux adapté à la fibre FUHP, les propriétés mécaniques sont essentiellement contrôlées par la phase interfibrillaire (ou phase amorphe orientée). Prevorsek postule que la majeure partie des molécules liens interfibrillaires forment la matrice amorphe orientée alors que les proportions sont beaucoup plus faibles dans le cas du modèle de Peterlin.

Pourtant, notre analyse, tout en mettant en lumière une réorientation des domaines amorphes orientés entre FUHP-00% et FUHP-05%, ne révèle ni densification, ni support apparent de l'effort mécanique par la chaîne carbonée (les atomes restent dans leur position d'équilibre). Comment interpréter dans un tel modèle l'importante accommodation de la phase amorphe isotrope, pour ces mêmes faibles niveaux de déformation ? Peut-on en conclure que la phase amorphe orientée est très peu interconnectée aux microfibrilles, et que les microfibrilles sont libres de glisser les unes par rapport aux autres ?

Différentes remarques apportent des éléments de réponse. Tout d'abord, les faciès de rupture révèlent l'importante cohésion latérale de la fibre. De plus, le comportement mécanique local de la fibre au voisinage d'un défaut (Cf. Chap. 3, μ -spectroscopie Raman au voisinage d'un défaut, §3.3.2), en révélant un transfert de charge sur une faible distance, met en évidence, là aussi, la cohésion latérale de la structure. Le comportement tend à s'éloigner d'un modèle purement en série et unidirectionnel. Le modèle présenté figure 6.12., propose une schématisation alternative qui revient à considérer la microfibrille, introduite par Prevorsek, de dimension finie et pouvant se terminer sous forme de domaine amorphe isotrope ou orienté.

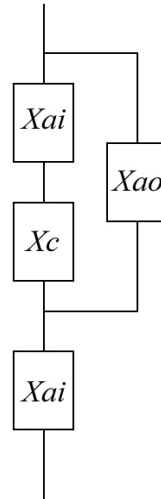


Figure 6.12. : Echelle microfibrillaire : proposition d'organisation des domaines amorphes isotropes, orientés et cristallins.

Aussi, l'accommodation de la déformation de ces régions amorphes de faible densité participe certainement à la création de micro-vides qui, à l'échelle mécanique, se traduisent par une sous évaluation de la déformation transverse en cours de déformation, avec un coefficient de Poisson, $\nu_{LT} = 0,4 < 0,5$. La diffraction des rayons-X aux petits angles (SAXS) permet de quantifier l'occurrence de ces micro-vides, souvent qualifiés d'endommagements volumiques [ZHU75,KUK72-76]. Kuksenko [KUK72-76] note que la longue période – alternance d'une zone amorphe et cristalline intrafibrillaire – représente l'unité structurale contrôlant la déformation. Ces micro-vides de taille constante, équivalente à la largeur de la microfibrille, sont imputés, selon Kuksenko, à la rupture de microfibrilles. De même, toujours via SAXS, Dumbleton et al. [DUM68] et Kuksenko et al. [KUK72-76] convergent vers une description des mécanismes de déformation qui s'accompagnent par glissement des microfibrilles entre elles.

L'étude révèle, pour de faibles niveaux de déformation, une "cristallisation" des domaines amorphes orientés selon l'axe c – axe des chaînes macromoléculaires –. La description microfibrillaire de Prevorsek, révélant une alternance de zones amorphes isotropes et cristallines, sous-estime certainement la présence, en limite de cristal, de domaines microstructurellement intermédiaires, tels que les domaines amorphes orientés. Cette cristallisation induite semble non-réversible d'après les analyses post-mortem réalisées via biréfringence. D'autres résultats de MDSC semblent attester cette cristallisation induite (+4%).

En outre, on peut penser que plus la cristallisation est importante, plus les domaines amorphes rejetés en dehors du cristal se présenteront sous une forme désordonnée contenant un nombre d'enchevêtrements croissants. Les domaines amorphes orientés constitueraient alors les domaines "fusibles" de la fibre. On comprend ainsi qu'une désorientation initiale du domaine – $f_{ao,z}$ faible – garantit un retard des mécanismes d'endommagement.

... A l'échelle de la macrofibrille

Si l'échelle de la microfibrille est identifiable à travers des techniques comme la diffraction des rayons-X aux petits angles, le suivi *in situ* du comportement, à l'échelle de la macrofibrille, semble plus complexe.

La macrofibrille est l'unité constitutive identifiée sur les observations micrographiques des faciès de rupture (Cf. Fig. 6.13.). Les diamètres ainsi que les élongations à rupture de ces différentes entités se révèlent variables et laissent supposer des mécanismes dissipatifs induits (visco-plasticité). Par ailleurs, la structure de la macrofibrille apparaît segmentée et baignée dans une phase amorphe assez cohésive.

Les deux échelles, de la microfibrille à la macrofibrille, sont probablement à relier aux deux mécanismes d'écoulement caractérisés dans le chapitre 4. A savoir, le glissement des macrofibrilles identifié semble activer les mécanismes de viscoplasticité au-delà du seuil "B". Le premier régime d'écoulement, qualifié de "viscoélastique", et lié à la mobilité des domaines amorphes isotropes, est, lui, certainement induit par un glissement à l'échelle de la microfibrille.

Le changement d'échelle, de la microfibrille à la macrofibrille, se matérialiserait alors sur le comportement en traction, par le fléchissement final de la courbe (point "B"). De plus l'activation de la viscoplasticité par glissement entre macrofibrilles est probablement à relier, comme on l'a vu sur la fibre MT, au le potentiel d'étirabilité des domaines amorphes orientés.

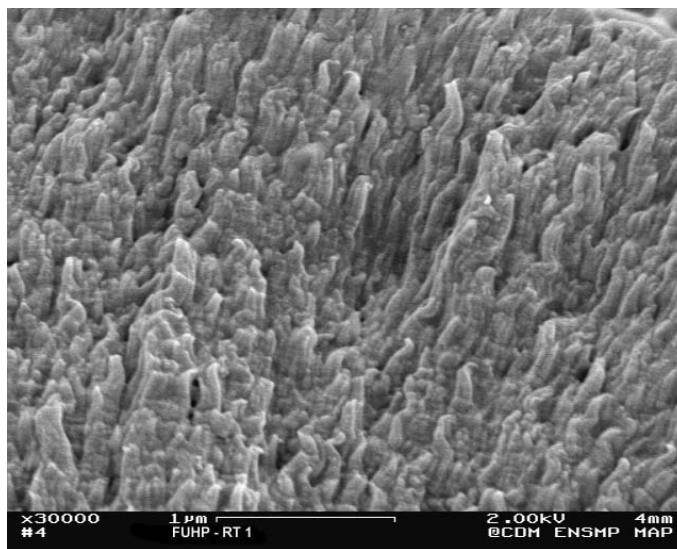


Figure 6.13. : Macrofibrilles identifiées dans la zone de propagation sub-critique.

Un gradient de propriétés à l'échelle de la fibre.

Enfin, à cet édifice microstructural, s'ajoute un gradient de propriétés mis en évidence par la micro-spectroscopie Raman. Plus qu'un effet à proprement dit "cœur/peau", il s'agit d'un gradient. Les contraintes résiduelles en périphérie de la fibre se répercutant par une orientation plus marquée.

Le modèle en série de Prevorsek s'avérerait alors mieux adapté pour les domaines périphériques, et celui de Peterlin pour les domaines de cœur. La microstructure de la fibre est à considérer avec une structure "composite".

Quant à l'évaluation quantitative de cet effet, le différentiel de contraintes résiduelles est déterminé de l'ordre de 200 MPa entre le cœur de la fibre et les zones périphériques. La quantification de cet effet est réalisée via l'étalonnage du micro-extensomètre Raman – i.e. bande basse fréquence –. Or, l'interprétation du déplacement du pic $T'_{chaîne}$ ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) en fonction de la contrainte macroscopique appliquée, réalisée au § 3.2.1.2., n'est pas univoque. Le signal présente des discontinuités et le choix de la corrélation linéaire S^σ constitue une hypothèse forte.

Quel sens apporter à la discontinuité observée ? Cette discontinuité traduit-elle le changement d'échelle micro/macrofibrille proposé ? La désomation du signal en termes de contributions cristalline et amorphe orientée fiabiliserait alors la corrélation en analysant les évolutions, non plus des domaines cristallins et

amorphes orientés seulement, mais de l'ensemble des domaines (i.e. amorphe isotrope). En outre, une analyse sous déformation des domaines spécifiquement de "peau" aboutirait à une évaluation mécanique locale de la rigidité du domaine.

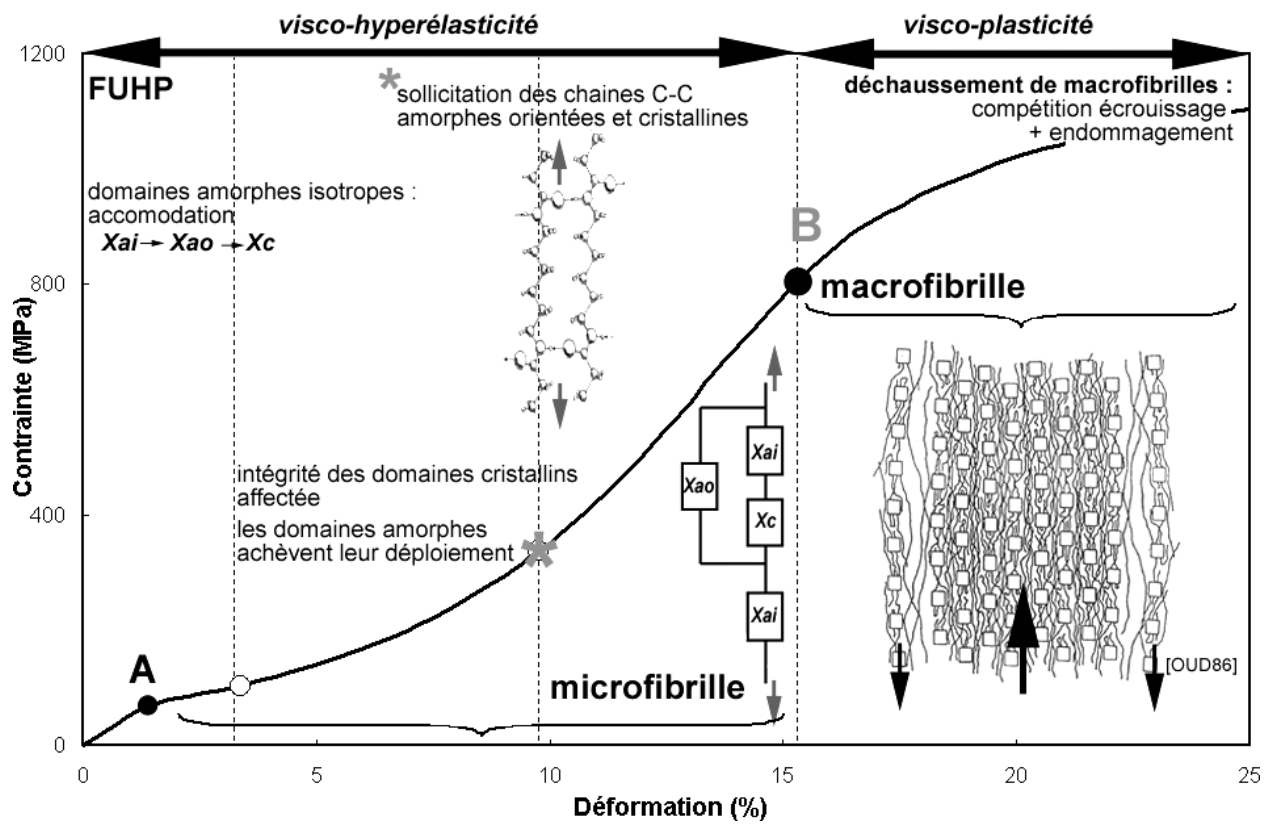


Figure 6.14. : Schématisation des micro-mécanismes de déformation identifiés et effets d'échelle.
 ○ matérialisation des niveaux de déformation étudiés : DRX (FUHP-00%, FUHP-05% et FUHP-10%) et Raman (σ_0 de 0 à 800 MPa).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Objectifs

Cette étude vise à mieux comprendre les corrélations entre le comportement mécanique en traction monotone – i.e. rigidité et rupture – de la fibre PA66 et sa morphologie microstructurale.

A travers trois filaments techniques, il s'agit d'identifier les paramètres microstructuraux pertinents pilotant le comportement mécanique et d'incriminer les entités responsables – en surface – de l'initiation des mécanismes d'endommagement et de rupture. L'étude se focalise sur la fibre identifiée mécaniquement comme ultra-haute performance.

Moyens

La mise en œuvre d'analyses multi-échelles, en s'appuyant sur la simulation numérique, a permis d'apporter des éléments de réponse à la problématique posée. Des conditions d'analyse *in situ* ont été développées afin de s'approcher au mieux des mécanismes induits en réponse à une sollicitation en traction monotone. Différents outils ou techniques ont été déployés :

L'échelle microstructurale.

Une caractérisation au repos, à l'état initial ou *post mortem*, a été menée via :

- diffraction des rayons-X (DRX), analyse thermique différentielle à balayage (DSC et MDSC), biréfringence et microscopie électronique à balayage (MEB).

Une caractérisation sous sollicitation mécanique – *in situ* – a été développée au moyen de :

- la micro-spectroscopie Raman, une analyse DRX et de la micro-traction MEB

L'échelle mécanique.

L'anisotropie mécanique a été quantifiée avec des essais de compression transverse : essai brésilien.

Une analyse de la déformation transverse en cours d'essai a été menée via suivi *in situ* au microscope optique longue focale.

Le comportement mécanique de la fibre unitaire a été caractérisé avec les effets du temps : un seuil viscoplastique a été identifié. Les sollicitations mécaniques imposées ont été multiples :

- traction monotone à différentes vitesses de déformation (de $6,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $3,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) ;
- relaxation des contraintes pour divers niveaux de déformation ;
- essais de cryofractographie ;
- cycles de charge/décharge.

L'identification et la quantification des mécanismes de fissuration sub-critique ont été menées au moyen de :

- un pré-entaillage à la lame de rasoir de fibres de gros diamètres ;
- un suivi *in situ* au microscope optique longue focale de l'avancée de la fissure.

Un traitement statistique de la rupture a été proposé d'après le formalisme de Weibull.

La simulation numérique par EF : une échelle intermédiaire.

Une simulation du comportement visco-hyperélastique a rendu compte du comportement en traction (pour différentes vitesses de déformation) et de la relaxation des contraintes.

Les mécanismes de fissuration sub-critiques ont été simulés et ont proposé :

- un calcul sur structure entaillée avec un maillage réalisé d'après les faciès de rupture *post-mortem* ;
- une approche globale avec un calcul de J_{IC} en pointe de fissure ;
- une approche locale avec une distribution des contraintes en pointe de fissure et un calcul de probabilité de rupture.

Résultats

Des dispersions au sein du multifilament.

La nette dispersion du comportement mécanique de la fibre est mise en évidence. Une corrélation avec le diamètre initial de la fibre est révélé et suggère que les différentes fibres constitutives du multifilament ne subissent pas les mêmes cycles thermo-mécaniques.

A l'échelle de la fibre : un gradient de propriétés dans la section de la fibre.

La fibre endure des contraintes résiduelles comparativement plus faibles en périphérie. L'état de contrainte révèle une structure composite avec en périphérie un domaine microstructural ayant subi des taux d'étirages plus élevés qu'à cœur.

L'effet de ces contraintes résiduelles sur l'amorçage de la fissuration en surface semble, quant à lui, effacé devant l'ampleur des niveaux de déformation atteints localement. En revanche la microstructure que l'état de contrainte implique favorise l'initiation de l'endommagement en surface.

Les micro-mécanismes de déformation.

L'accommodation des domaines amorphes – principalement isotropes – pilote les premiers stades de déformation. Une cristallisation des domaines amorphes orientés est mise en évidence et se produit dans la direction cristallographique c (quasi-assimilable à l'axe de la fibre). La sollicitation des domaines amorphes orientés et cristallins – élongations des chaînes carbonées –, se produit dans un second temps et gère la rigidification du comportement. Enfin, un déchaussement de macrofibrilles est mis en évidence et semble évoquer un dernier régime de déformation piloté par glissement entre macrofibrilles.

Outre les évolutions qualitatives, une quantification des mécanismes est proposée via la méthodologie de DRX développée et aboutit à une proposition d'architecture microstructurale. On insistera particulièrement sur le caractère "discontinu" des entités décrites – microfibrilles, macrofibrilles –.

Identification des paramètres microstructuraux pertinents.

Pour des fibres présentant une microstructure fortement orientée ($f_{c,z} \sim 0,98$), une étude microstructurale comparative des fibres à disposition semble identifier deux natures de paramètres :

- X_c, X_{ai}, F_{ao} : paramètres extensifs gérant la rigidité de la fibre ;
- $f_{ao,z}$ et la densité amorphe orientée : paramètres intensifs contrôlant probablement l'initiation des mécanismes d'endommagement.

La fibre ultra-haute performance (FUHP) possède les domaines amorphes orientés les moins denses et qualitativement les moins orientés. La fibre se réserve ainsi un potentiel d'élongation supplémentaire : $f_{ao,z}$ et la densité du domaine sont assimilés à des paramètres fusibles. La fibre FUHP représente un bon compromis entre une orientation très marquée et la réserve d'étirabilité des domaines amorphes orientés.

Le comportement mécanique : identification du seuil de glissement viscoplastique.

La relaxation des contraintes pour différents niveaux de déformation met en évidence un seuil viscoplastique qui, à l'échelle microstructurale, se traduit par un déchaussement des macrofibrilles.

En deçà de ce seuil, le comportement mécanique est assimilé visco-hyperélastique ; une modélisation numérique du comportement en traction monotone le suppose incompressible. Le comportement numérique s'avère fidèle aux résultats expérimentaux. A noter que l'hypothèse d'incompressibilité s'éloigne du comportement expérimental pour lequel la valeur asymptotique du coefficient de Poisson ν_{LT} est inférieure à 0,5.

Eclairages sur les mécanismes de rupture.

La morphologie des faciès de rupture révèle le caractère "rapide" de la rupture fragile avec des domaines où semble être identifiée une fusion superficielle des cristallites.

Les mécanismes de fissuration, observés qualitativement *in situ* sur une fibre FUHP non pré-entallée, confirment l'initiation de la fissuration sub-critique en surface suivie d'une accélération du régime de fissuration jusqu'à la rupture rapide. La quantification des mécanismes de fissuration sub-critique, réalisée sur une fibre de gros diamètre, est exploitée pour le calcul numérique en pointe de fissure. Deux approches sont menées : une approche globale qui évalue le paramètre J_{IC} et une seconde approche, plus pertinente, propose une voie de traitement numérique de la rupture avec le modèle de Beremin.

Perspectives

Aller plus loin dans l'approche microstructurale.

La double analyse physico-chimique et mécanique qui est accessible grâce à la micro-spectroscopie Raman présente des apports pertinents dans la corrélation des mécanismes micro/macro, y compris pour des systèmes hétérogènes tels que les semi-cristallins. Une analyse de la réponse vibrationnelle des zones dites de "peau" viendrait affiner la description du caractère "composite" du comportement. Aussi, la désomation de la bande de référence à 100 cm^{-1} fiabiliserait le choix de la corrélation S^σ dont la discontinuité et le bruit peuvent être discutables.

D'autre part, des techniques d'observations développées telles que le MET (Microscope Electronique à Transmission) ou l'AFM (Microscope à Forces Atomique) révèlent aujourd'hui, sur des polymères semi-cristallins massifs, des détails microstructuraux spectaculaires ^[FER00,BRU03]. En outre, associée à la nano-indentation, l'analyse AFM propose une caractérisation mécanique locale à l'échelle de la fibre ^[KAM02].

Intégrer des paramètres supplémentaires pour l'outil numérique.

L'intégration des contraintes résiduelles dans le calcul numérique, notamment pour le comportement à rupture n'a pas été menée, par manque de temps, mais ne présente pas de difficultés particulières de mise en œuvre.

L'approche locale conduite sur la fibre FUHP révèle la pertinence de l'outil numérique et une voie de traitement de la rupture qui semble appropriée. Les limites du traitement de Beremin réalisé dans le cadre de cette étude sont imposées par le manque de données expérimentales locales telles que l'ouverture de fissure, etc. Une analyse quantitative *in situ* des mécanismes de fissuration sub-critique de la fibre FUHP – de diamètre $30\text{ }\mu\text{m}$ – pourrait être envisagée en chambre MEB. Outre l'adaptation d'un système de micro-traction sensible aux niveaux de charge appliqués, reste à définir une méthode de pré-entailage sans que la microstructure de la zone ne soit affectée.

D'autre part, le développement d'un critère local d'endommagement pourrait être proposé afin de modéliser, numériquement, la propagation sub-critique.

Enfin, les lois de comportement identifiées dans le cadre de cette étude pourraient prendre un sens en les appliquant aux stades ultimes de déformation des polymères semi-cristallins massifs (microfibrilles / éléments microfibrillaires des crazes).

Répondre aux phénomènes dissipatifs : élargir la gamme d'essais mécaniques.

En élargissant la gamme des vitesses de déformation, mais surtout les températures d'essai, l'identification des mécanismes dissipatifs serait rendue plus riche. D'autant plus si les chargements mécaniques imposés cherchent à caractériser la "renversabilité" du comportement (cycles charge/décharge). Les effets compétitifs, tels que la plasticité, l'endommagement ou la viscosité, peuvent être alors mieux décorrélés. Une analyse systématique des seuils mécaniques matérialisés sur la courbe de traction par les inflexions en fonction des conditions de sollicitation pourrait se révéler pertinente.

Enfin, une mesure locale des échauffements locaux, développés notamment lors de la rupture instable, s'avèrerait riche d'enseignements.

Annexes

Annexe 1.

Calculs des distances interréticulaires pour les phases α_I , α_{II} , β et γ du PA66

| Pattern : 90-3 | | Radiation = 1.788970 | | | | | Quality : User data | | | | |
|---------------------------------------|------------------|----------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------|--|--|--|--|
| | | d (Å) | l | h | k | l | | | | | |
| PA66 Pse-alpha I | | 4.38075 | 80 | 1 | 0 | 0 | | | | | |
| | | 3.70344 | 100 | 0 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 3.70344 | 100 | 1 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 2.31543 | 60 | -1 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 2.37725 | 60 | 2 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 1.85172 | 40 | 0 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 1.85256 | 40 | 2 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 12.84013 | 10 | 0 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 4.39485 | 20 | 0 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 4.29801 | 20 | -1 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 4.23578 | 40 | 1 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 6.42006 | 20 | 0 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 3.35738 | 20 | 0 | 1 | 5 | | | | | |
| | | 2.35673 | 60 | 0 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 2.32860 | 60 | 1 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 2.19155 | 60 | 1 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 2.19037 | 60 | 0 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.97588 | 40 | -1 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 1.94400 | 40 | 2 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.76400 | 20 | -1 | 0 | 7 | | | | | |
| | | 1.72318 | 20 | -1 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.71381 | 20 | 2 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 1.72900 | 20 | 2 | 3 | 7 | | | | | |
| | | 1.23485 | 15 | 1 | 3 | 14 | | | | | |
| | | 1.19174 | 15 | 0 | 3 | 14 | | | | | |
| Lattice : Anorthic (triclinic) | | | | | | | | | | | |
| S.G. : (0) | | | | | | | | | | | |
| $a = 4.97000$ | $\alpha = 48.35$ | | | | | | | | | | |
| $b = 5.47000$ | $\beta = 76.60$ | | | | | | | | | | |
| $c = 17.29000$ | $\gamma = 62.50$ | | | | | | | | | | |
| $a/b = 0.90859$ | | | | | | | | | | | |
| $c/b = 3.16088$ | | | | | | | | | | | |

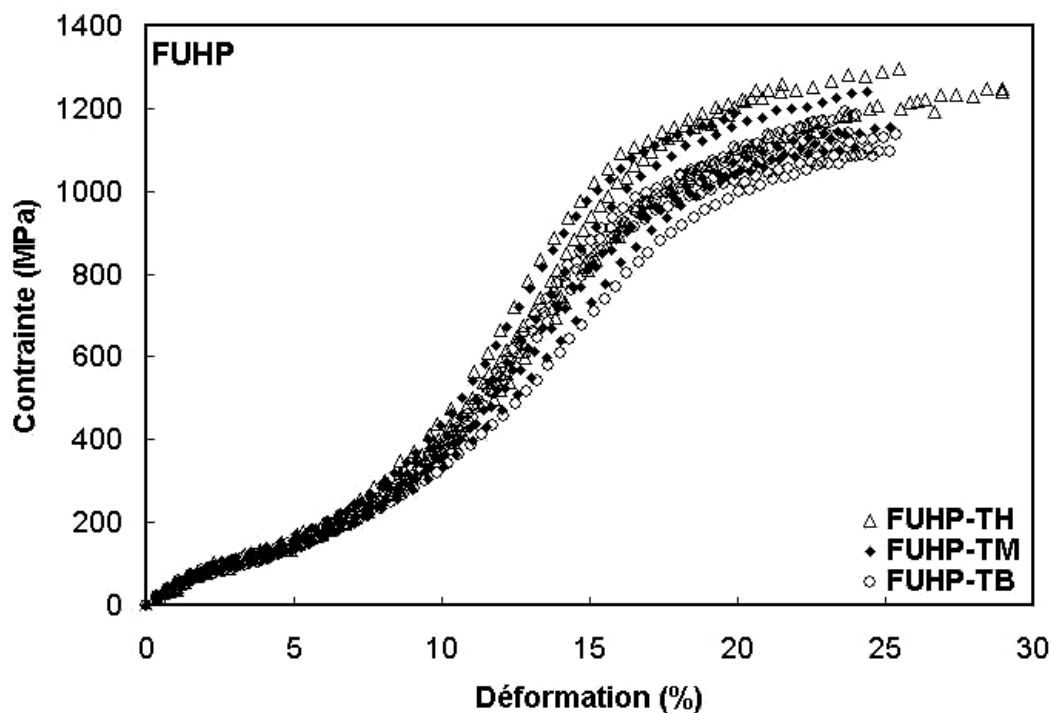
| Pattern : 90-2 | | Radiation = 1.788970 | | | | | Quality : User data | | | | |
|---------------------------------------|------------------|----------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------|--|--|--|--|
| | | d (Å) | l | h | k | l | | | | | |
| PA66 Pse-alpha II | | 4.37607 | 80 | 1 | 0 | 0 | | | | | |
| | | 3.84601 | 100 | 0 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 3.84962 | 100 | 1 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 2.40941 | 60 | -1 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 2.41225 | 60 | 2 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 1.92210 | 40 | 0 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 1.92481 | 40 | 2 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 13.29870 | 10 | 0 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 4.50110 | 20 | 0 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 4.34820 | 20 | -1 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 4.29350 | 40 | 1 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 6.66016 | 20 | 0 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 3.35463 | 20 | 0 | 1 | 5 | | | | | |
| | | 2.38140 | 60 | 0 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 2.27051 | 60 | 1 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 2.17410 | 60 | 1 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 2.17410 | 60 | 0 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 2.01674 | 40 | -1 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 1.88582 | 40 | 2 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.84505 | 20 | -1 | 0 | 7 | | | | | |
| | | 1.73192 | 20 | -1 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.68838 | 20 | 2 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 1.69818 | 20 | 2 | 3 | 7 | | | | | |
| | | 1.21868 | 15 | 1 | 3 | 14 | | | | | |
| | | 1.18828 | 15 | 0 | 3 | 14 | | | | | |
| Lattice : Anorthic (triclinic) | | | | | | | | | | | |
| S.G. : (0) | | | | | | | | | | | |
| $a = 4.95000$ | $\alpha = 51.80$ | | | | | | | | | | |
| $b = 5.45000$ | $\beta = 79.90$ | | | | | | | | | | |
| $c = 17.12000$ | $\gamma = 63.30$ | | | | | | | | | | |
| $a/b = 0.90826$ | | | | | | | | | | | |
| $c/b = 3.14128$ | | | | | | | | | | | |

| Pattern : 90-10 | | Radiation = 1.788970 | | | | | Quality : User data | | | | |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|---------------------|--|--|--|--|
| PA66 Pse-beta | | d (Å) | l | h | k | l | | | | | |
| | | 4.37140 | 80 | 1 | 0 | 0 | | | | | |
| | | 7.32737 | 100 | 0 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 4.67047 | 100 | 1 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 3.22774 | 60 | -1 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 2.37174 | 60 | 2 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 3.66369 | 40 | 0 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 2.33390 | 40 | 2 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 16.58300 | 10 | 0 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 6.47077 | 20 | 0 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 3.99610 | 20 | -1 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 4.74623 | 40 | 1 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 8.30832 | 20 | 0 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 2.91946 | 20 | 0 | 1 | 5 | | | | | |
| | | 2.19389 | 60 | 0 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 2.08554 | 60 | 1 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 2.30761 | 60 | 1 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 1.90778 | 60 | 0 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.73486 | 40 | -1 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 1.85844 | 40 | 2 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.89981 | 20 | -1 | 0 | 7 | | | | | |
| | | 1.53523 | 20 | -1 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.91581 | 20 | 2 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 1.70525 | 20 | 2 | 3 | 7 | | | | | |
| | | 1.09812 | 15 | 1 | 3 | 14 | | | | | |
| | | 1.02785 | 15 | 0 | 3 | 14 | | | | | |
| Lattice : Anorthic (triclinic) | | | | | | | | | | | |
| S.G. : (0) | | | | | | | | | | | |
| a = 4.90000 | Alpha = 90.00 | | | | | | | | | | |
| b = 8.00000 | Beta = 77.00 | | | | | | | | | | |
| c = 17.12000 | Gamma = 67.00 | | | | | | | | | | |
| a/b = 0.61250 | | | | | | | | | | | |
| c/b = 2.14000 | | | | | | | | | | | |

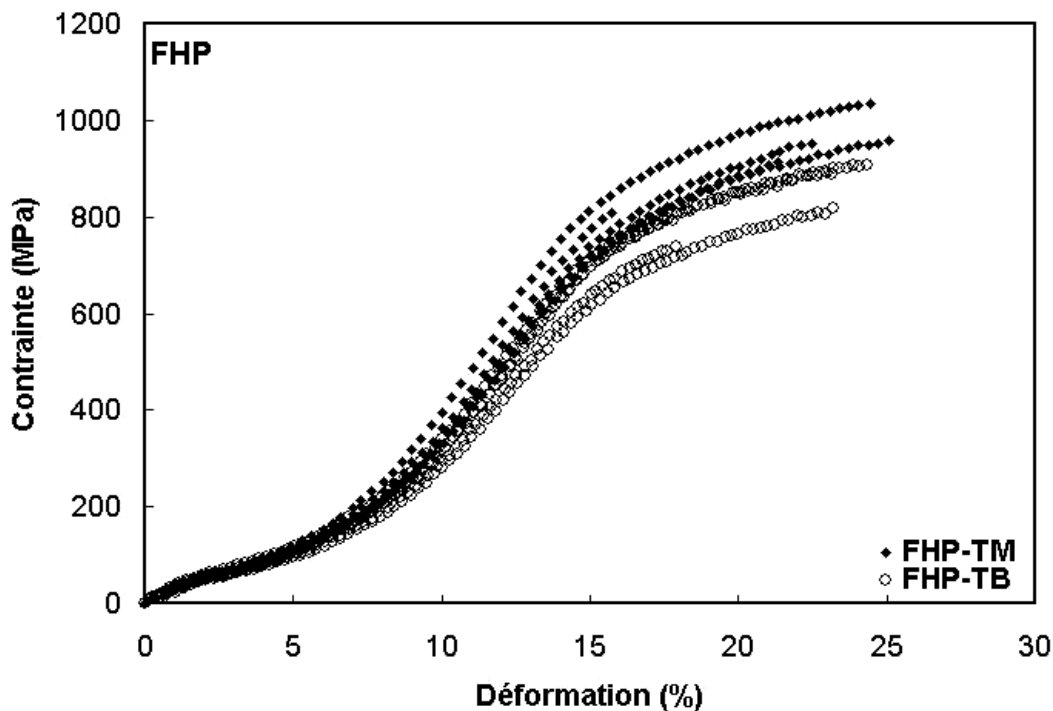
| Pattern : 90-4 | | Radiation = 1.788970 | | | | | Quality : User data | | | | |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|---------------------|--|--|--|--|
| PA66 Pse-gamma | | d (Å) | l | h | k | l | | | | | |
| | | 4.01569 | 80 | 1 | 0 | 0 | | | | | |
| | | 3.97284 | 100 | 0 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 4.44252 | 100 | 1 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 2.23459 | 60 | -1 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 2.48393 | 60 | 2 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 1.98642 | 40 | 0 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 2.22126 | 40 | 2 | 2 | 0 | | | | | |
| | | 12.60308 | 10 | 0 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 4.74074 | 20 | 0 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 4.32067 | 20 | -1 | 0 | 1 | | | | | |
| | | 4.62825 | 40 | 1 | 1 | 1 | | | | | |
| | | 6.30154 | 20 | 0 | 0 | 2 | | | | | |
| | | 3.24051 | 20 | 0 | 1 | 5 | | | | | |
| | | 2.25551 | 60 | 0 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 2.10051 | 60 | 1 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.86521 | 60 | 1 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 2.17988 | 60 | 0 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 2.08873 | 40 | -1 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 1.65028 | 40 | 2 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.93481 | 20 | -1 | 0 | 7 | | | | | |
| | | 1.77316 | 20 | -1 | 2 | 7 | | | | | |
| | | 1.41047 | 20 | 2 | 1 | 7 | | | | | |
| | | 1.66979 | 20 | 2 | 3 | 7 | | | | | |
| | | 1.15478 | 15 | 0 | 3 | 14 | | | | | |
| | | 1.12127 | 15 | 1 | 3 | 14 | | | | | |
| Lattice : Anorthic (triclinic) | | | | | | | | | | | |
| S.G. : (0) | | | | | | | | | | | |
| a = 5.00000 | Alpha = 57.00 | | | | | | | | | | |
| b = 5.90000 | Beta = 90.00 | | | | | | | | | | |
| c = 16.20000 | Gamma = 60.00 | | | | | | | | | | |
| a/b = 0.84746 | | | | | | | | | | | |
| c/b = 2.74576 | | | | | | | | | | | |

Annexe 2.

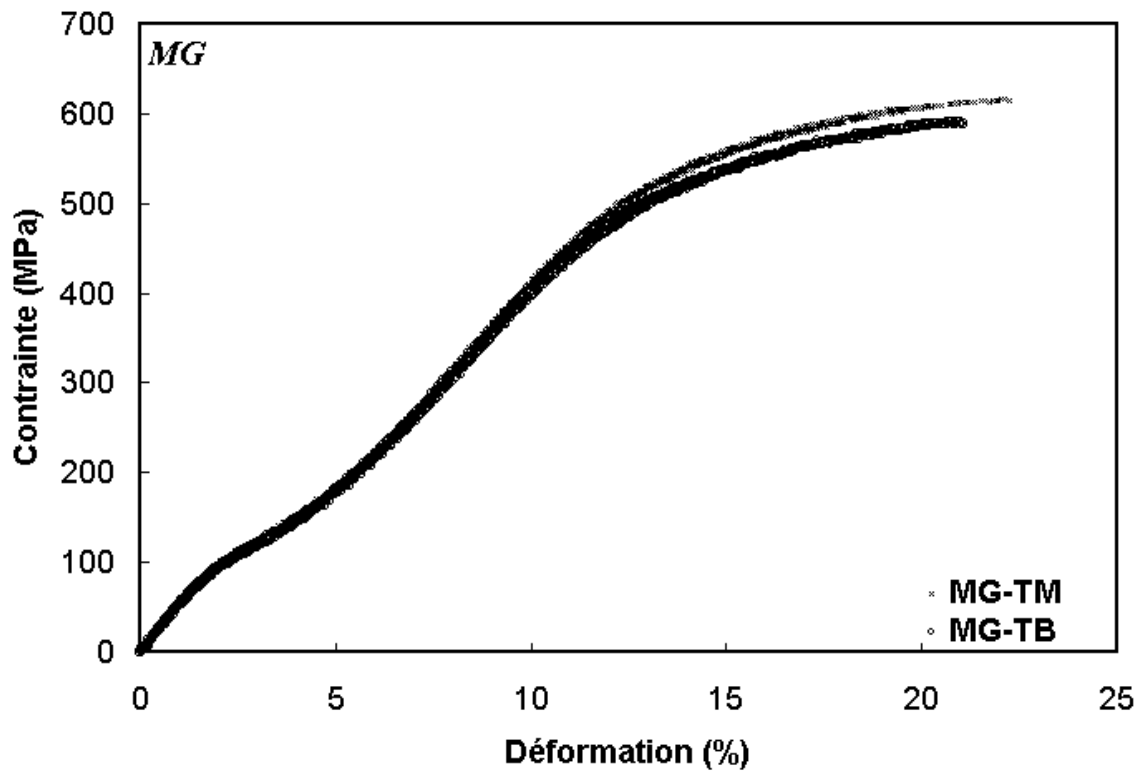
Essais mécaniques en traction monotone : des dispersions.



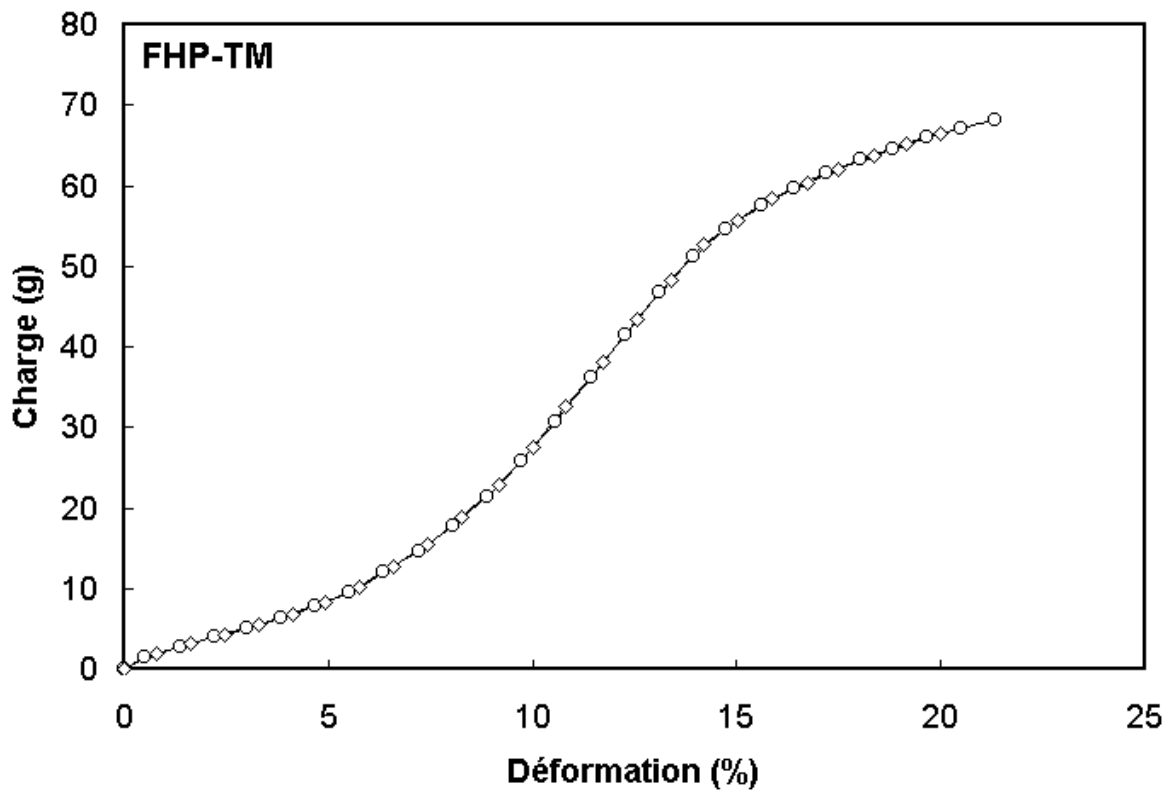
Multifilament FUHP : superposition des essais FUHP-TH, FUHP-TM et FUHP-TB.
 Pour l'ensemble des essais, les diamètres unitaires sont évalués au microscope électronique à balayage.



Multifilament FUHP : superposition des essais FHP-TM et FHP-TB.
 Pour l'ensemble des essais, les diamètres unitaires sont évalués au microscope électronique à balayage.



Monofilament MG : superposition des essais MG-TM (5 essais) et MG-TB (5 essais).

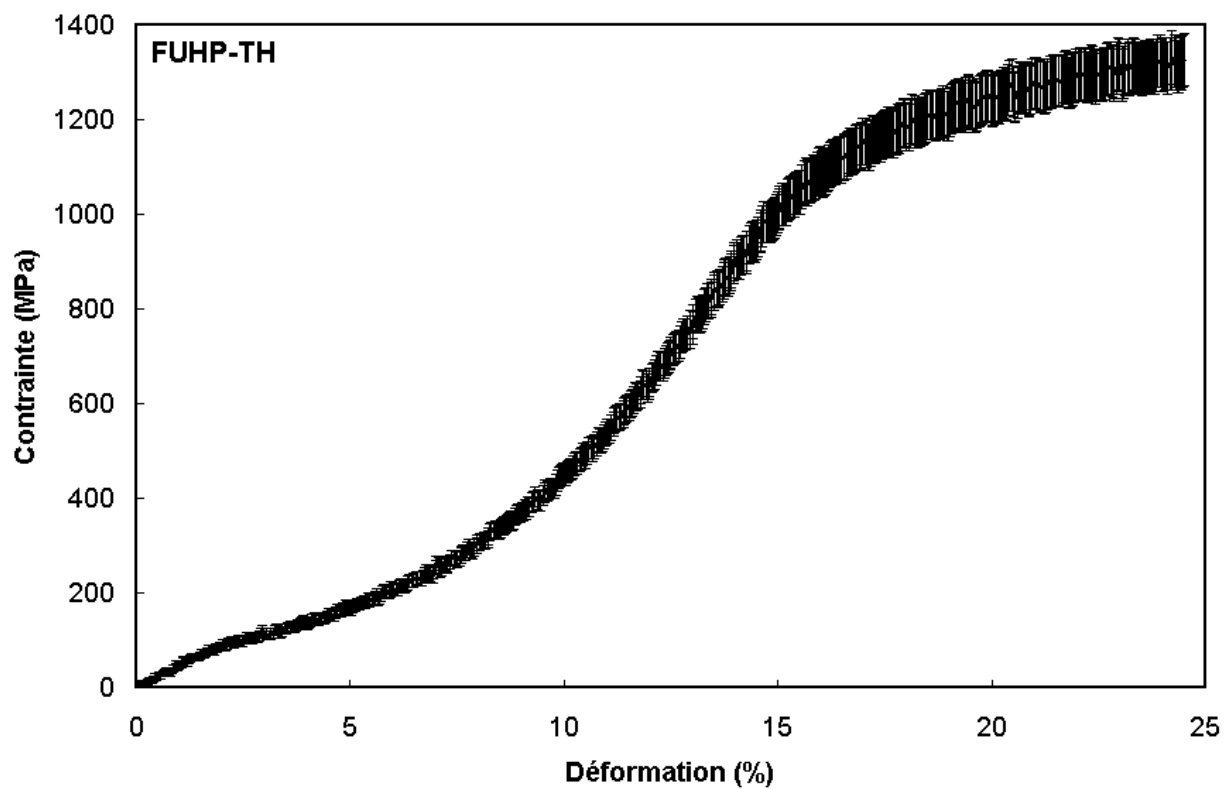


Superposition de deux essais de traction monotone – conditions identiques – pour une même fibre extraite du multifilament FHP.

Evaluation de la dispersion expérimentale sur dispositif "faible charge".

Un calcul d'incertitude est réalisé pour des conditions visant à évaluer la dispersion expérimentale. Les incertitudes sont calculées par différentielles logarithmiques et sont volontairement surévaluées :

$\Delta l = 0,002$ mm, $\Delta L_0 = 0,2$ mm, $\Delta \varnothing = 0,5 \mu\text{m}$ et $\Delta F = 0,3$ g.



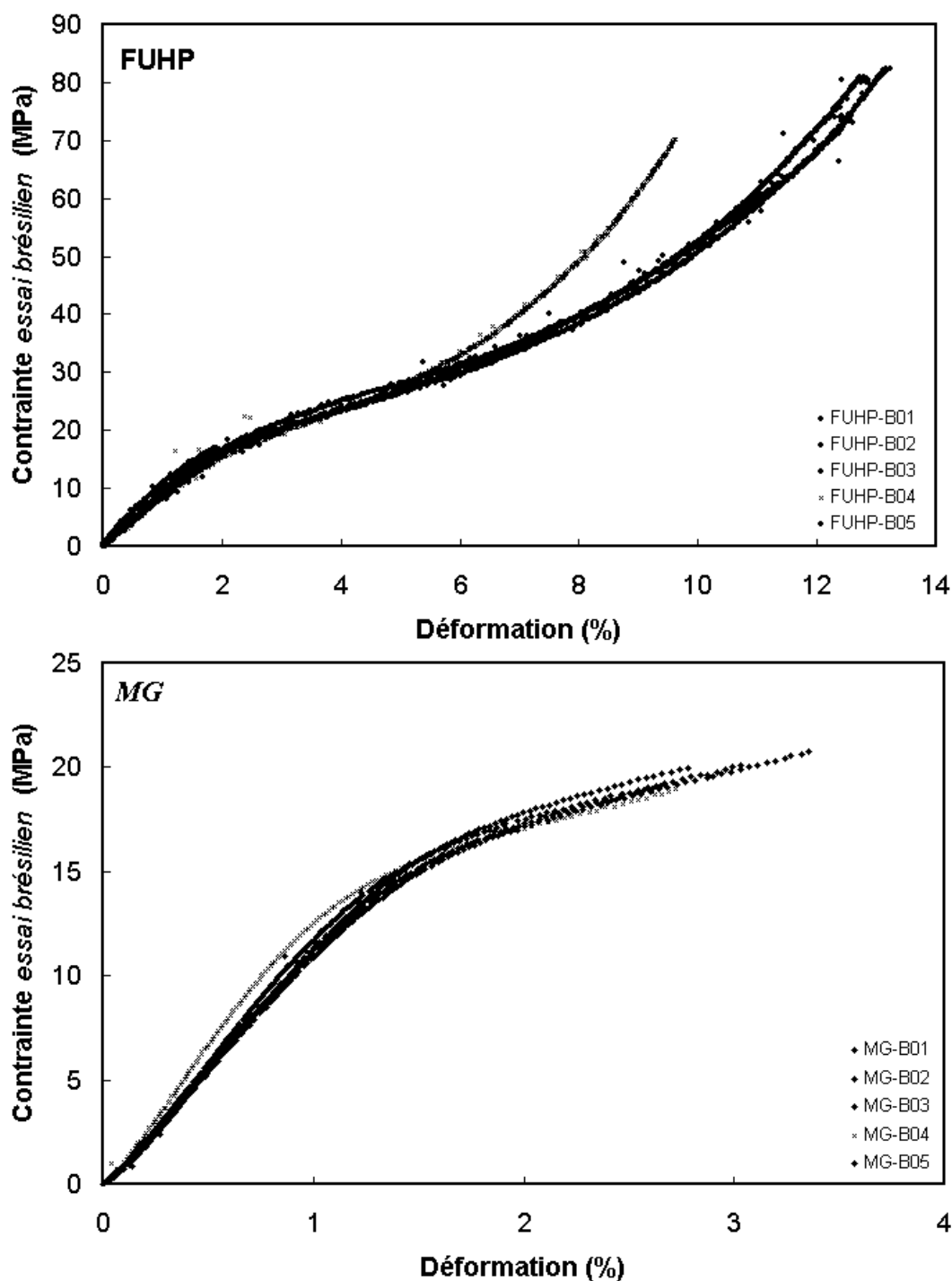
Matérialisation des incertitudes – évaluation pessimiste – pour un comportement médian FUHP-TH.

Annexe 3.

Ensemble des essais brésiliens réalisés : FUHP et MG

On rappelle que la contrainte est évaluée d'après l'expression : $\sigma_{xx} = -2P / \pi DL$ où P est la force appliquée, D le diamètre de la fibre et L la longueur utile testée. La normalisation de la déformation appliquée est réalisée d'après l'approximation proposée par Peltier ^[PEL54] et Kamst et al. ^[KAM02] :

$\varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{yy} / (3 + \nu) = -\Delta D / D_0 / (3 + \nu)$, avec, ε_{yy} la déformation verticale (de compression), ν le coefficient de Poisson, ΔD la variation du diamètre et D_0 , le diamètre initial.



Annexe 4.

Transformation finie en grandes déformations et grands déplacements : formalisme des grandes déformations

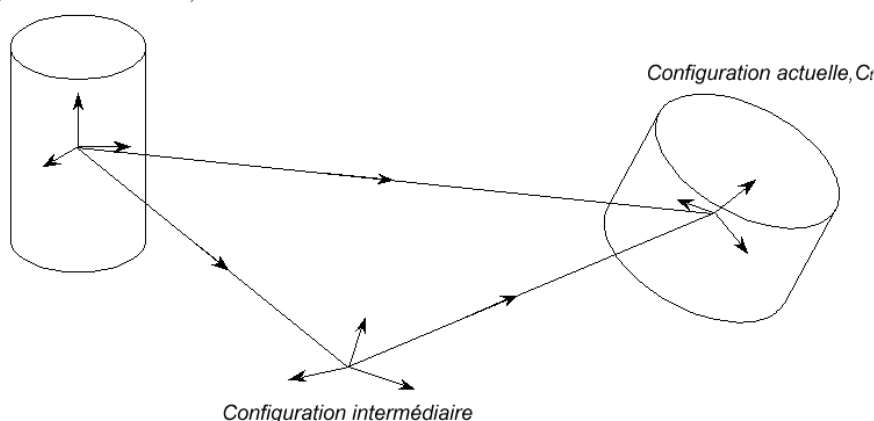
La difficulté liée à l'écriture des lois de comportement en transformations finies provient de la non superposition de la configuration de référence avec la configuration de travail. Trois configurations sont classiquement utilisées pour la description des lois : la configuration initiale, la configuration mixte et la configuration actuelle.

Les lois de comportement doivent être exprimées avec des variables duales et satisfaire le principe d'objectivité.

Dans cette annexe figurent les description des déformations et des efforts. Par convention, dans le document et le chapitre 4., les tenseurs – d'ordre 2 – figurent en caractères gras, les vecteurs en souligné. Le point "." représente l'opération de contraction de deux tenseurs.

Les éléments contenus dans ce rappel sont principalement extraits de la thèse de Robisson ^[ROB00].

Configuration de référence, C_0



Mouvement d'un point matériel

Soit \underline{X} , la position d'un point matériel à t_0 , avant déformation, et \underline{x} , la position du point matériel à t , après déformation.

Le mouvement d'un solide est décrit par la fonction : $\underline{x} = \underline{x}(\underline{X}, t)$

Les coordonnées peuvent être définies par rapport à la configuration de référence C_0 , elles sont alors dites lagrangiennes ; ou par rapport à la configuration actuelle C_t , elles sont alors dites eulériennes. Ces deux conformations ne sont pas équivalentes : on fait le choix de travailler dans l'une ou dans l'autre.

Le tenseur gradient de la transformation, ou application linéaire tangente \mathbf{F} , définit la loi de transformation du vecteur matériel $d\underline{X}$ (au voisinage du point X).

$$d\underline{X} \rightarrow d\underline{x} = \mathbf{F} \cdot d\underline{X}$$

Ce tenseur \mathbf{F} relie la configuration initiale à la configuration de référence : il n'est ni lagrangien, ni eulérien mais "mixte".

Notons que le tenseur gradient n'est pas symétrique dans le cas général.

Les lois de transformation d'un vecteur matériel \underline{X} , d'un élément de surface dS_0 et d'un élément de volume dv_0 sont résumés :

$$\underline{n} dS = J \mathbf{F}^{-t} \cdot \underline{N} dS_0$$

$$dv = J dv_0$$

avec $J = \det \mathbf{F}$

Tenseurs de déformation

Le tenseur de déformation doit caractériser entièrement la déformation du solide (variations de longueurs, d'angles, de dilatations volumiques).

Soient $d\underline{X}_1$ et $d\underline{X}_2$, deux vecteurs matériels de C_0 , configuration initiale, qui deviennent $d\underline{x}_1$ et $d\underline{x}_2$ dans C_1 , configuration actuelle. Les changements de forme sont décrits par :

$$\begin{aligned} d\underline{x}_1 \cdot d\underline{x}_2 &= d\underline{X}_1 \cdot \mathbf{F}^t \cdot \mathbf{F} \cdot d\underline{X}_2 \\ d\underline{X}_1 \cdot d\underline{X}_2 &= d\underline{x}_1 \cdot (\mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^t)^{-1} \cdot d\underline{x}_2 \end{aligned}$$

Les tenseurs symétriques suivants sont alors définis :

▫ le **tenseur droit de Cauchy-Green** ou tenseur des dilatations (lagrangien) : $\mathbf{C} = \mathbf{F}^t \cdot \mathbf{F}$

\mathbf{C} est un tenseur Lagrangien.

Les variables élongations utilisées lors du dépouillement des essais mécaniques et définies comme le rapport des longueurs à l'instant t sur les longueurs initiales ($\lambda = L/L_0$), correspondent aux racines des valeurs propres de ce tenseur. Dans le cas d'un tenseur gradient de transformation \mathbf{F} diagonal, les élongation peuvent être considérées comme les composantes de ce tenseur.

▫ **tenseur gauche de Cauchy-Green** (eulérien) : $\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^t$

▫ **tenseur de Green-Lagrange** (lagrangien) : $\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\mathbf{C} - \mathbf{I})$ avec \mathbf{I} tenseur identité

▫ **tenseur d'Almansi** (eulérien) : $\mathbf{A} = \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1})$

En petites déformations tous ces tenseurs sont équivalents.

Tenseur de contrainte

Le vecteur contrainte $\underline{T} = d\underline{f}/dS$ caractérise les efforts intérieurs de cohésion – i.e. les actions entre "particules" du système –. Lorsque le système est déformé, les forces intérieures \underline{f} sur la surface dS s'opposent à la déformation.

L'effort $d\underline{f}$ exercé sur une partie du solide à travers un élément de surface dS de normale \underline{n} s'écrit :

$$d\underline{f} = \mathbf{T} \cdot \underline{n} dS$$

Cette description est réalisée dans la configuration actuelle C_t .

Le tenseur \mathbf{T} , appelé **tenseur de Cauchy**, est eulérien et symétrique.

Les variables contrainte utilisées lors du dépouillement des essais mécaniques sont alors définies comme $\lambda F/S_0$.

Les tenseurs déduits de \mathbf{T} et fréquemment utilisés sont :

▫ tenseur de **Piola-Kirchoff 1** ou tenseur de Boussineq (mixte) : \mathbf{K}

Il est défini tel que :

$$d\underline{f} = \mathbf{K} \cdot \underline{N} dS_0$$

dS_0 est l'élément de surface décrit dans la configuration de référence C_0 , $d\underline{f}$ est la force intérieure de cohésion décrite dans la configuration actuelle C_t .

Ce tenseur n'est ni lagrangien, ni eulérien : il est mixte et correspond à une application de C_0 vers C_t . En outre, ce tenseur n'est pas symétrique.

Dans le cas d'un tenseur \mathbf{K} diagonal, l'expression des contraintes (F/S_0) peut être considérée comme les composantes de ce tenseur.

▫ **tenseur de Piola-Kirchoff 2** ou tenseur de Piola-Lagrange (lagrangien) : \mathbf{S}

Il est défini tel que :

$$d\underline{f}_0 = \mathbf{S} \cdot \underline{N} dS_0$$

dS_0 est l'élément de surface décrit dans la configuration de référence C_0 , $d\underline{f}_0$ la force intérieure de cohésion décrite dans C_0 . Ce tenseur est symétrique.

▫ **tenseur de Kirchoff** (eulérien) : $\mathbf{H} = \mathbf{J}^{-1} \mathbf{T}$

Avec $\mathbf{J} = \det \mathbf{F}$ et \mathbf{H} est symétrique.

Ces tenseurs sont reliés par le tenseur gradient \mathbf{F} liant la configuration de référence C_0 à la configuration actuelle C_t . On a :

$$\mathbf{J} \mathbf{T} = \mathbf{H} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{F}^t = \mathbf{F} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{F}^t$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{K} = \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{F}^{-1t} = \mathbf{J} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-1t}$$

Notons que les tenseurs de Piola-Kirchoff 2 et de Kirchoff n'ont aucune signification physique, mais présentent des avantages calculatoires.

Annexe 5.

Du facteur d'intensité de contrainte K à l'intégrale de contour J .

Notion d'intensité de contrainte et de ténacité

Dans le cadre de l'analyse des fissures en élasticité linéaire bidimensionnelle est introduit le facteur d'intensité de contrainte, K .

Irwin établit que le premier terme du développement limité des contraintes devant une fissure est le même pour tous les problèmes correspondant à un mode de sollicitation donné (mode I : ouverture, mode II : glissement dans le plan, mode III : glissement anti-plan). La résolution du problème revient à déterminer K_I , K_{II} , K_{III} , respectivement appelés facteurs d'intensité de contrainte en mode I, II ou III. Seule la connaissance du facteur d'intensité de contrainte K , qui est fonction à la fois du chargement et de la géométrie, permet de décrire la distribution des contraintes en pointe de fissure.

Le plus souvent, c'est le mode d'ouverture de la fissure – mode I – qui est principalement étudié. Ainsi, des expressions du facteur d'intensité de contrainte sont tabulées pour des géométries de fissures spécifiques. Dans le cas d'une fissure débouchante de profondeur a , dans une plaque semi-infinie, l'expression de K_I s'exprime en fonction de la contrainte à l'infini σ , d'après :

$$K_I = 1,122 \sigma \sqrt{\pi a}$$

avec K_I donné en $\text{MPa.m}^{1/2}$.

La ténacité K_{IC} , au sens mécanique ("toughness"), est définie pour une valeur du facteur d'intensité de contrainte critique entraînant la ruine du matériau (pour une contrainte à rupture critique σ_c).

Taux de restitution d'énergie G et complaisance de la structure C

Toujours dans le cadre de la rupture fragile – élasticité pure – est défini le taux de restitution d'énergie. Soit ∂A l'incrément de surface correspondant à l'extension de la fissure et P l'énergie potentielle stockée dans la structure. La force d'extension de la fissure, ou encore le taux de restitution d'énergie élastique G , est définie par Griffith :

$$G = -\partial P / \partial A.$$

A l'équilibre, si G atteint une valeur critique G_c , la fissure se propage, sinon la propagation de fissure est stabilisée. L'expression de G_c est donnée par : $G_c = 2\gamma_s$, avec γ_s correspondant à l'énergie de surface.

Le taux de restitution d'énergie G , sensible à la singularité des contraintes, est lié au paramètre K , facteur d'intensité de contrainte.

En déformation plane, on a : $G = K_I^2(1-\nu^2)/E$, avec E le module de Young et ν le coefficient de Poisson.

En contrainte plane, on a : $G = K_I^2/E$.

D'autre part, l'analyse du comportement de la structure fissurée est souvent réalisée en termes de forces appliquées F en fonction du déplacement δ de leur point d'application. La complaisance C – inverse de la raideur – détermine alors la relation entre δ et F , par la relation :

$$\delta = CF$$

Le taux de restitution d'énergie G , peut s'exprimer sous la forme :

$$G = \frac{F^2}{2} \frac{\partial C}{\partial A}$$

Concrètement, ayant déterminé expérimentalement la variation de complaisance avec la longueur de fissure, le facteur d'intensité de contrainte peut être déterminé ; c'est ce que l'on a coutume d'appeler la méthode des complaisances. L'aire entre les courbes – droites – représentatives de F en fonction de δ , pour une surface de fissure de A et de $A+\partial A$, est équivalente à $G\partial A$.

Application à l'élasto-plasticité : intégrale de contour J

Les solutions décrites, valable dans l'hypothèse d'élasticité pure, ne sont pas réalistes physiquement lorsque l'on considère des mécanismes irréversibles tels que la plasticité. La signification énergétique de

la rupture qui s'appuie sur le bilan de Griffith devient alors plus ambiguë, puisque la plasticité est par définition un mécanisme irréversible. Différents modèles cherchent à évaluer et corriger la zone de déformation plastique (modèles de Dugdale ou Irwin). Lorsque les hypothèses de plasticité confinée ne sont plus vérifiées, la singularité des contraintes est alors décrite par l'intégrale J.

Pour lever l'hypothèse du matériau parfaitement plastique et approcher le comportement réel, on introduit un matériau élastique non linéaire. Cela suppose qu'il ne doit pas y avoir de brusques variations dans la direction du chargement appliqué et, par conséquent, pas de déchargement.

Dans le cadre de l'élasticité, on sait qu'il existe un potentiel élastique W dont dérivent les contraintes :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}}$$

Dans ces conditions, comme en élasticité linéaire, le calcul de l'énergie élastique restituée au cours d'une avancée virtuelle de fissure peut être mené (propagation sans déviation et absence de forces sur les lèvres de la fissure). On montre que la variation d'énergie est égale à la valeur d'une intégrale de contour. L'expression de cette intégrale est introduite par Rice et Cherepanov :

$$J = \int_{\Gamma} \left(W \, dy - \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} \, ds \right)$$

où W est la densité élastique, \mathbf{T} est le vecteur contrainte en un point M du contour Γ avec la normale tournée vers l'extérieur, \mathbf{u} est le vecteur déplacement au même point et enfin x et y sont les coordonnées du repère, avec y dans la direction d'ouverture de la fissure.

Cette intégrale de contour possède notamment deux propriétés intéressantes :

□ J est indépendante du contour (Γ) choisi.

Il en découle qu'un contour situé très près de la pointe de la fissure ne fera intervenir que la singularité, alors qu'un contour très éloigné ne fera intervenir que les conditions aux limites du problème.

□ J représente le taux de libération d'énergie correspondant à une avancée infinitésimale de la fissure, dans le cas d'une plaque d'épaisseur B , l'expression prend la forme :

$$J = -\partial P / \partial a$$

avec P l'énergie potentielle totale, a la longueur de la fissure.

Dans le cas plus général, J se définit d'après :

$$J = -\partial P / \partial S$$

avec S la section.

J peut être déterminé par la méthode de la complaisance, comme il est illustré figure 5.21. On en déduit que :

$$J = - \int \frac{\partial F}{\partial S} \, d\delta$$

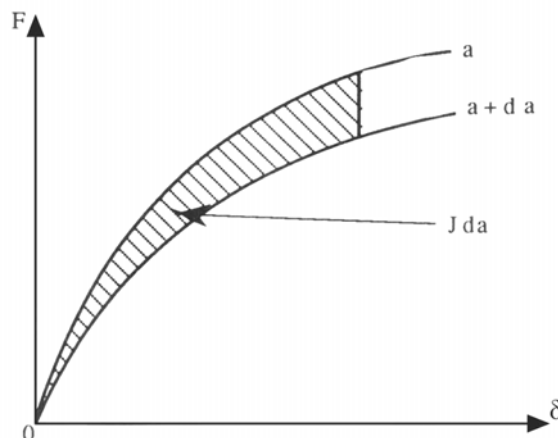


Figure Détermination de J par la méthode de la complaisance ^[FRA93].

A noter que le paramètre J s'exprime en $N \cdot mm^{-1}$ ou bien en $kJ \cdot m^{-2}$.

Références

- [ALE69] ALEXANDER L.E., X-ray diffraction methods in polymer science, Robert E. Krieger, 1969
- [AND97] ANDREWS M.C., LU D., YOUNG R.J., Compressive properties of aramid fibres, Polymer, 1997, 38, p. 2379-2388
- [BAL96] BALTUSSEN J.J.M., NORTHOLT M.G., A model for the tensile curve with yield of a polymer fibre, Polymer bulletin, 1996, 36, p. 125-131
- [BAL97] BALTUSSEN J.J.M., NORTHOLT M.G., VAN DER HOUT R., The continuous chain model for the elastic extension of polymer fibers in the glassy state, Journal of rheology, 1997, 41, p. 549-573
- [BAL99] BALTUSSEN J.J.M., NORTHOLT M.G., The stress and sonic modulus versus strain curve of polymer fibres with yield, Polymer, 1999, 40, p. 6113-6124
- [BAR55] BARRIAULT R.J., GRONHOLZ L.F., Formation of spherulitic structure in polyhexamethylene adipamide (66 nylon). I. Structure and optical properties of spherulites at room temperature, Journal of polymer science, 1955, 18, p. 393-403
- [BAR96] BARTCZAK Z., GALESKI A., ARGON A.S., COHEN R.E., On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers, Polymer, 1996, 37, p. 2113-2123
- [BER83] BEREMIN F.M., A local criterion for cleavage fracture of a nuclear pressure vessel steel, Metallurgical transaction A, 1983, 14, p. 2277-2287.
- [BER92] BERTHELOT J.-M., Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures, Edition Masson, 1992.
- [BER03] BERGER M.-H., JEULIN D., Statistical analysis of the failure stresses of ceramic fibres : dependence of the Weibull parameters on the gauge length, diameter variation and fluctuation of defect density, Journal of materials science, 2003, 38, p. 2913-2923.
- [BERG03] BERGER L., KAUSCH H.H., PLUMMER C.J.G., Structure and deformation mechanisms in UHMWPE-fibres, Polymer, 2003, 44, p. 5877-5884.
- [BOU67] BOURIOT P., PARISOT A., Etude par spectrographie infra-rouge de quelques modifications de la structure des fibres de polyamides provoquées par les traitements d'ennoblissement (fixage thermique, texturation), Journal of polymer science C, 1967, 16, p. 1393-1401
- [BRA99] BRANDRUP J., IMMERGUT E.H., GRULKE E.A., Polymer handbook, 4ème ed., J. Wiley, 1999
- [BRI43] BRILL R., Über Beziehungen zwischen der Struktur der Polyamide und der des Seidenfibroids. Zeitschrift für physikalische chemie B, 53, 1943, p. 61-74
- [BRU03] BRULE B., KAUSCH H.H., MONNERIE L., PLUMMER C.J.G., HALARY J.L., Microdeformation mechanisms in thin films of amorphous semi-aromatic polyamides, Polymer, 2003, 44, p. 1181-1192
- [BUK00] BUKOSEK V., PREVORSEK D.C., Model of Nylon 6 fibers microstructure microfibrillar model or "Swiss-cheese" model?, International journal of polymeric materials, 2000, 47, p. 569-592
- [BUN47] BUNN C.W., GARNER E.V., The crystal structures of two polyamides ('nylons'), Proceedings of the royal society of London A, 1947, 189, p. 39-70
- [BUN71] BUNSELL A.R., HEARLE J.W.S., The fatigue of synthetic polymeric fibers, Journal of applied polymer science, 1971, 18, p. 267-291.
- [CAN69] CANNON C.G., HARRIS P.H., Chain folding and the structure of nylon 6.6 spherulites, Journal of macromolecular science B, 1969, 3, p. 357-364
- [CHA99] CHANG H., LONDONO J.D., DAVIDSON R.V., et al., Real-time X ray scattering from a nylon fiber under strain, Polymeric materials science and engineering, Fall meeting 1999, 22-26 aout 1999, New Orleans, p. 291-293
- [CHI72] CHIANG T.C., SIBILIA J.P., E.P.R. study of mechanically degraded PET and nylon 6 fibers, Journal of polymer science – polymer physics edition, 1972, 10, p. 2249-2257.
- [CLA02] CLAEISSON J., BOHLOLI B., Brazilian test : stress field and tensile strength of anisotropic rocks using and analytical solution, International journal of rock mechanics & mining sciences, 2002, 39, p. 991-1004
- [COL92] COLOMBAN Ph., NOVAK A., Vibrational spectroscopy of proton conductors in protons conductors, 1992, Ph. Colomban Ed., Cambridge university press, ch. 23.
- [COL02] COLOMBAN Ph., Analysis of strain and stress in ceramic, polymer and metals matrix composites by Raman, Advanced engineering materials, 2002, 4, p. 535-542

- [COL 78] COLCLOUGH M.L., BAKER R., Polymorphism in nylon 66, Journal of materials science, 1978, 13, p. 2531-2540
- [CUL57] CULPIN M.F., KEMP K.W., The orientation of the structure of 6-6 nylon fibres, Proceedings of the physical society, 1957, 69, p. 1301-1308
- [DAN78] DANFORD M.D., SPRUIELL J.E., WHITE J.L., Structure development in the melt spinning of nylon 66 fibers and comparison to nylon 6, Journal of applied polymer science, 1978, 22, p. 3351-3361
- [DAV65] DAVIS G.T., TAYLOR H.S., Diffusion kinetics of Orange II in nylon 66, Textile research journal, 1965, 35, p. 405-411
- [DEP02] DEPECKER Ch., Vibrational study of the deformation of semi-cristalline polymers, 2002, GFSV, Louvain-la-Neuve, 4, 5 et 6 décembre 2002.
- [DEV93] DEVILLERS L., Structure et orientation de fibres de polyamide 66, Rapport de stage, 1993, ENSMP
- [DRE70] DREYFUSS P., KELLER A., Chain folding in polyamides : a study on nylons 66, 610, and 612 as crystallized from solution, Journal of macromolecular science B, 1970, 4, p. 811-836
- [DUM68] DUMBLETON J.H., BUCHANAN D.R., BOWLES B.B., Characterization of nylon 66 structure from X-ray diffraction, Journal of applied polymer science, 1968, 12, p. 2067-2078
- [ELZ02] ELZEIN T., BROGLY M., SCHULTZ J., Crystallinity measurements of polyamides absorbed as thin films, Polymer, 2002, 43, p. 4811-4822.
- [FER00] FERREIRO V., PENNEC Y., SEGUELA R., COULON G., Shear banding in polyamide 6 films as revealed by atomic force microscopy, Polymer, 2000, 41, p.1561-1569
- [FRA93] FRANCOIS D., PINEAU A., ZAOUI A., Comportement mécanique des matériaux, Tome II : viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact, Edition Hermès, Paris, 1993
- [FUL40] FULLER C.S., The investigation of synthetic linear polymers by X-rays, Chemical reviews, 1940, 26, p.143-167
- [GAL91] GALESKI A., ARGON A.S., COHEN R.E., Deconvolution of X-ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxial extension of bulk nylon 6, Macromolecules, 1991, 24, p. 3945-3952
- [GAL93] GALIOTIS C., Laser Raman spectroscopy, a new stress/strain measurement technique for the remote and on-line non-destructive inspection of reinforced polymer composites, Materials technology, 1993, 8, p. 203-209
- [GOU01] GOUADEC G., Analyse (micro)mécanique et (nano)structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman, Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes I, 2001, 181 p.
- [GRA00] GRAHAM J.F., MC CAGUE C., WARREN O.L., et al., Spatially resolved nanomechanical properties of Kevlar fibers, Polymer, 2000, 41, p. 4761-4764
- [GRI66] GRISKEY R.G., LEE B.I., Thermally induced solid state polymerization in nylon 66, Journal of applied polymer science, 1966, 10, p. 105-111
- [HAB79] HABERKORN H., ILLERS K.H., SIMAK P., Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly(hexamethylene adipamide), Polymer bulletin, 1979, 1, p. 485-490
- [HAB79b] HABERKORN H., ILLERS K.H., SIMAK P., Molecular ordering and crystallinity in polyhexamethylene adipamide, Colloid & Polymer Science, 1979, 257, p. 820-840.
- [HAD65] HADLEY D.W., WARD I.M., WARD J., The transverse compression of anisotropic fibre monofilaments, Proceedings of the royal society of London A, 1965, 285, p. 275-286.
- [HAG78] HAGEGE R., MAMY C., THIROINE C., Deux phases "amorphes" dans les multifilaments préorientés de polyester. Essai d'interprétation à partir de l'analyse calorimétrique différentielle, Makromolekular chemie, 1978, 179, p. 1069-1081
- [HAG80] HAGEGE R., HAGEGE J., La pratique du microscope électronique conventionnel, Techniques de Laboratoire, 4, Masson, 1980
- [HEA70] HEARLE J.W.S., CROSS P.M., The fractography of thermoplastic textile fibres, Journal of materials science, 1970, 5, p. 507-516
- [HEA87] HEARLE J.W.S., PRAKASH R., WILDING M.A., Prediction of Mechanical Properties of Nylon and Polyester Fibres as Composites, Polymer, 1987, 28, p. 441-448
- [HEA00] HEARLE J.W.S., LOMAS B., COOKE W.D., Atlas of fibre fracture and damage to textiles, 2000, The textile institute, Woodhead publishing, Second Edition.

- [HEN90] HENDRA P.J., MADDAMS W.F., ROYAUD I.A.M. et al., The application of Fourier transform raman spectroscopy to the identification and characterization of polyamides, I., single number nylons, Spectrochimica acta A : molecular spectroscopy, 1990, 46, p. 747-756
- [HEN95] HENDRA P.J., Teaching raman spectroscopy at the undergraduate level, Spectrochimica acta A : molecular spectroscopy, 1995, 51, p. 2205-2208
- [HER48] HERMANS J.J., HERMANS P.H., VERMAAS D. et WEIDINGER A., Deformation mechanisms of cellulose gels IV. General relationship between orientation of the crystalline and that of the amorphous portion, Journal of polymer science, 1948, 3, p.1-9
- [HER61] HERMANS P.H., WEIDINGER A., On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction, Makromolekulare chemie, 1961, 44, p. 24-36.
- [HER03] HERRERA J.M., COLOMBAN Ph., Communication privée, 2003, Centre des Matériaux, ENSMP.
- [HEU76] HEUVEL H.M., HUISMAN R., LIND K.C.J.B., Quantitative information from x-ray diffraction of nylon-6 yarns. I. Development of a model for analytical description of equatorial x-ray profile, Journal of polymer science – polymer physics edition, 1976, N°5, 14, p. 921-940
- [HEU81] HEUVEL H.M., HUISMAN R., Effects of winding speed, drawing and heating on the crystalline structure of nylon 6 yarns, Journal of applied polymer science, 1981, 26, p. 713-732.
- [HEU92] HEUVEL H.M., LUCAS L.J., VAN DEN HEUVEL C.J.M. et al., Experimental relations between physical structure and mechanical properties of a huge number of drawn poly(ethylene terephthalate) yarns, Journal of applied polymer science, 1992, 45, p. 1649-1660
- [HIE72] HIEN H.V., COOPER S.L., KOUTSKY J.A., Morphology and properties of twisted polymeric fibres, Journal of Macromolecular Science B, 1972, 6, p.343-363
- [INO63] INOUE M., Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis, Journal of polymer science, 1963, 1, p. 2697-2709
- [JAK71] JAKES J., KRIMM S., A valence force field for the amide group, Spectrochimica acta A, 1971, 27, p. 19-34
- [JIN84] JIN X., ELLIS T.S., KARASZ F.E., The effect of crystallinity and crosslinking on the depression of the glass transition temperature in nylon 6 by water, Journal of polymer science, polymer physics ed., 1984, 22, p. 1701-1717
- [JOH94] JOHNSON A.R., QUIGLEY C.J., MEAD J.L., Large strain viscoelastic constitutive models for rubber, part 1. : Formulations, Rubber chemistry and technology, 1994, 67, p. 904-917
- [JOL00] JOLLY L., Analyse de la microstructure du polyamide 11 par diffusion des rayons-X. Application à une déformation uniaxiale, Thèse de doctorat de l'Université de Metz, 2000.
- [KAM02] KAMATH Y.K., RUETSCH S.B., PETROVICOVA E., KINTRUP L., SCHWARK H.-J., Effects of spin finish on fiber surface hardness : an investigation with atomic force microscopy and frictional measurements, Journal of applied polymer science, 2002, 85, p. 394-414
- [KAM99] KAMST G.F., VASSEUR J., BONAZZI C., BIMBENET J.J., A new method for the measurement of the tensile strength of rice grains by using the diametral compression test, Journal of food engineering, 1999, 40, p. 227-232
- [KEL57] KELLER A., MARADUDIN A., Diffraction of x-rays by fibres consisting of small crystals : application of theory to polyamides, Journal of physics and chemistry of solids, 1957, 2, p. 301-311
- [KHA91] KHALILI A., KROMP K., Statistical properties of Weibull estimators, Journal of materials science, 1991, 26, p. 6741-6752.
- [KHA90] KHANNA Y.P., Evaluation of thermal history of polymeric films and fibers using DSC/TMA/DMA techniques, Journal of applied polymer science, 1990, 40, p. 569-579
- [KHA92] KHANNA Y.P., Overview of transition phenomenon in nylon 6, Macromolecules, 1992, 25, p. 3298-3300
- [KHA95] KHANNA Y.P., KUHN W.P., SICHINA W.J., Reliable measurements of the nylon 6 glass transition made possible by the new dynamic DSC, Macromolecules, 1995, 28, p. 2644-2646
- [KHA97] KHANNA Y.P., KUHN W.P., Measurement of crystalline index in nylons by DSC : complexities and recommendations, Journal of polymer science B, 1997, 35, p. 2219-2231
- [KOE68] KOENIG J.L., AGBOATWALLA M.C., Infrared studies of chain folding in polymers : V. polyhexamethylene adipamide, Journal of macromolecular science B, 1968, 2, p. 391-420

- [KOH73] KOHAN M.I., Nylon Plastics, Wiley-Interscience, 1973
- [KUK72] KUKSENKO V.S., GEZALOV M.A., SLUTSKER A.I., YASTREBINSKY A.A., ZAKREVSKY V.A., The influence of morphology on submicrocrack formation in oriented crystalline polymers, Journal of polymer science C, 1972, n°38, p. 357-361
- [KUK76] KUKSENKO V.S., SLUTSKER A.I., Structural conditions of deformation and fracture of oriented crystalline polymers, Journal of macromolecular science B, 1976, 12, p. 487-509
- [LAI03] LAIARINANDRASANA L., PIQUES R., ROBISSON A., Visco-hyperelastic model with internal variable coupled with discontinuous damage concept under total Lagrangian formulation, International journal of plasticity, 2003, 19, p. 977-1000
- [LAR98] LARABA F., Etude des comportements hyperélastique et viscoplastique de deux élastomères par extensométrie optique bidimensionnelle, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris, 1998
- [LAV02] LAVROV A., VERVOORT A., Theoretical treatment of tangential loading effects on the Brazilian test stress distribution, International journal of rock mechanics & mining sciences, 2002, 39, p. 275-283
- [MAD91] MADDAMS W.F., ROYAUD I.A.M., The application of Fourier transform raman spectroscopy to the identification and characterisation of polyamides, II. Double number nylons, Spectrochimica acta A, 1991, 47, p. 1327-1333
- [MAG93] MAGNET C., Cristallisation du PA66 utilisé en filage textile, influence d'un écoulement, Thèse de Doctorat Ecole des Mines de Paris, 1993
- [MAS94] MASSE P., Caractérisation mécanique et spectroscopique de l'interface fibre polyéthylène haut module/résine polyester, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille, 1994
- [MAT00] MATSUI H., ARRIVO S.M., VALENTINI J.J., et al., Resonance raman studies of photoinduced decomposition of nylon 6.6 : product identification and mechanistic determination, Macromolecules, 2000, 33, p. 5655-5664
- [MAT01] MATSUI H., SCHEHR C.A., VALENTINI J.J., et al., Resonance raman spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the degradation of N, N-hexamethylene bishexamide, a nylon 6,6 model compound, Polymer, 2001, 42, p. 5625-5632
- [MIC92] MICHELSEN S., The fracture toughness of single nylon 6,6 fibres, Journal of materials science letters, 1992, 11, p. 982-984
- [MIC94] MICHELSEN S., Effect of moisture and orientation on the fracture of nylon 6,6 fibers, Journal of applied polymer science, 1994, 52, p. 1081-1089
- [MIC98] MICHELSEN S., Fracture energy release rate in nylon fibers, Journal of applied polymer science, 1998, 67, p. 1541-1544
- [MOL97] MOLLARD G., Polyamide 6-6, Techniques de l'ingénieur, 1997, J 6515, p.1-7
- [MUL00] MULLER M., RIEKEL C., VUONG R., CHANZY H., Skin/core micro-structure in viscose rayon fibres analysed by X-ray microbeam and electron diffraction mapping, Polymer, 2000, 41, p. 2627-2632
- [MUR90] MURTHY N.S., MINOR H., General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers, Polymer, 1990, 31, p. 996-1002
- [MUR93] MURTHY N.S., MINOR H., BEDNARCZYK C., KRIMM S., Structure of the amorphous phase in oriented polymers, Macromolecules, 1993, 26, p. 1712-1721
- [MUR95a] MURTHY N.S., BRAY R.G., CORREALE S.T., et al., Drawing and annealing of nylon 6 fibres : studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties, Polymer, 1995, 36, p. 3863-3873
- [MUR95b] MURTHY N.S., MINOR H., Analysis of poorly crystallized polymers using resolution enhanced X-ray diffraction scans, Polymer, 1995, 36, p. 2499-2504
- [MUR96] MURTHY N.S., BEDNARCZYK C., MOORE R.A.F., et al., Analysis of small angle X-ray scattering from fibers : structural changes in nylon 6 upon drawing and annealing, Journal of polymer science B, 1996, 34, p. 821-835
- [MUR97] MURPHY N.S., ZERO K., Full pattern parametrization of two-dimensional wide-angle diffraction data from oriented polymers, Polymer, 1997, 38, p. 2277-2280
- [NAS00] NASRI L., Une nouvelle contribution à la compréhension de mécanismes de rupture de fibres polyamide 6-6 à usages techniques et textiles, Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace, 2000

- [NAT99] NATARAJAN S., MICHELSEN S., Using confocal raman microscopy to determine the structure and orientation of the PET interior of PET/PP core/shell fibers, Textile research journal, 1999, 69, p. 903-907
- [NDI01] NDIAYE P., Du nylon et des bombes. – Du Pont de Nemours, le marché et l'Etat américain, 1900-1970, Editions Belin.
- [NOR85] NORTHOLT M.G., VAN DER HOUT R., Elastic extension of an oriented crystalline fibre, Polymer, 1985, 26, p. 310-316
- [NOR95] NORTHOLT M.G., BALTUSSEN J.J.M., SCHAFFERS-KORFF B., Yielding and hysteresis of polymer fibres, Polymer, 1995, 36, p. 3485-3492
- [OUD86] OUDET C., Contribution à l'étude de l'endommagement par fatigue des fibres de polyester à usage technique, Thèse de docteur de l'Ecole des Mines de Paris, 1986
- [OUD94] OUDET C., Polymères – Structure et propriétés : introduction, Masson, 1994
- [PAR92] PARIS A., Etude de l'influence des conditions de filage sur les propriétés physiques et mécaniques de fibres polypropylène, Thèse de docteur de l'Ecole des Mines de Paris, 1992
- [PEL54] PELTIER M.R., Etude théorique de l'essai brésilien, Rilem bulletin, 1954, 19, p. 33-74
- [PET67] PETERLIN A., Molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene, Journal of polymer science C, 1967, n°18, p. 123-132
- [PEZ99] PEZZOTTI G., In situ study of fracture mechanisms in advanced ceramics using fluorescence and raman microprobe spectroscopy, Journal of raman spectroscopy, 1999, 30, p. 867-875
- [PIN66] PINNOCK P.R., WARD I.M., WOLFE J.M., Proceedings of the royal society of London A, 1966, 291, p. 267-278.
- [PON98] PONNOURADJOU A., Microstructure et propriétés mécaniques des fibres de PA-6 torsadées et tressées. Etude de l'action des chocs successifs, Thèse de docteur de l'Ecole des Mines de Paris, 1998
- [PRE71a] PREVORSEK D.C., Structure of semicrystalline fibers from interpretation of anelastic effects, Polymer science symposium, 1971, n° 32, p. 343-375
- [PRE71b] PREVORSEK D.C., BUTLER R.H., REIMSCHUESSEL H.K., Mechanical relaxations in polyamides, Journal of polymer science A2, 1971, 9, p. 867-886
- [PRE73] PREVORSEK D.C., HARGET P.J., SHARMA R.K., et al., Nylon 6 fibers : changes in structure between moderate and high draw ratios, Journal of macromolecular science B, 1973, 8, p. 127-156
- [PRE77] PREVORSEK D.C., KWON Y.D., SHARMA R.K., Structure and properties of nylon 6 and PET fibres : the effects of crystallite dimensions, Journal of materials science, 1977, 12, p. 2310-2328
- [PUF67] PUFFR R., SEBENDA J., On the structure and properties of polyamides. XXVII, the mechanism of water sorption in polyamides, Journal of polymer science C, 1967, n°16, p. 79-93
- [REI76] REIMSCHUESSEL A.C., PREVORSEK D.C., Domain structure of nylon 6 fibres, Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition; 1976, 14, p.485-498
- [ROB00] ROBISSON A., Comportement visco-hyperélastique endommageable d'élastomères SBR et PU : prevision de la durée de vie en fatigue, Thèse de docteur de l'Ecole des Mines de Paris, 2000.
- [ROL63] ROLDAN L.G., RAHL F., PATERSON A.R., Investigation of polymer order y X-ray diffraction, Journal of polymer science C, 1963, n°8, p. 145-158
- [ROS90] ROSENFELD Y., Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid in D dimensions: Structure factors for the hard-disk ($D=2$) mixtures in simple explicit form, Physical review A, 1990, 42, p. 5978-5989
- [SAL87] SALEM D.R., MOORE R.A.F., WEIGMANN H.D., Macromolecular order in spin-oriented nylon 6, Journal of polymer science B, 1987, 25, p. 567-589.
- [SAN56] SANDEMAN I., KELLER A., Crystallinity studies of polyamides by infrared, specific volume and X-ray methods, Journal of polymer science, 1956, 19, p. 401-435.
- [SLI58] SLICHTER W.P., Molecular motion in polyamides, Journal of polymer science, 1958, 35, p. 77-92
- [SIM81] SIMPSON P.G., SOUTHERN J.H., BALLMAN R.L., Nylon 6,6 fiber tensile properties as a function of morphology, Textile research journal, 1981, 51, p. 97-100
- [SIM98] SIMAL A.L., MARTIN A.R., Structure of heat-treated nylon 6 and 6.6 fibers, II. Recrystallization mechanism, Journal of applied polymer science, 1998, 68, p. 453-474

- [SLU68] SLUTSKER A.I., SANPHIROVA T.P., YASTREBINSKII A.A., et al., Structure and reversible deformability of oriented crystallizing polymers, Journal of polymer science C, 1968, p. 4093-4101
- [STA56] STARKWEATHER H.W., MOYNIHAN R.E., Density, infrared absorption, and crystallinity in 66 and 610 nylons, Journal of polymer science, 1956, 22, p. 363-368.
- [STA59] STATTON W.O., Polymer texture : the arrangement of crystallites, Journal of polymer science, 1959, 41, p. 143-155
- [STA63] STATTON W.O., An X-ray crystallinity index method with application to poly(ethylene terephthalate), Journal of applied polymer science, 1963, 7, p. 803-815
- [STA84] STARKWEATHER H.W., ZOLLER P., GLOVER A., The heat of fusion of 66 nylon, Journal of polymer science, polymer physics ed., 1984, 22, p. 1615-1621
- [STE56] STEIN R.S., The x-ray diffraction, birefringence, and infrared dichroism of stretched polyethylene, Journal of polymer science, 1956, 21, p. 381-396
- [STU94] STUART B.H., A Fourier transform raman study of water sorption by nylon 6, Polymer bulletin, 1994, 33, p. 681-686
- [SUG01] SUGLIANI S., DEL ZOPPO M., ZERBI G., et al., Chain flexibility and non linear optical properties in polyenes within a two-state (VB-CT) model, Chemical physics, 2001, 271, p. 127-136
- [SUZ00] SUZUKI A., KOITO K., Strain-rate dependence of the microstructure and mechanical properties for hot-air-drawn nylon 6 fibers, Journal of polymer science B, 2000, 38, p. 1137-1145
- [TAN01] TANGUY B. Modélisation de l'essai Charpy par l'approche locale de la rupture. Application au cas de l'acier 16MND5 dans le domaine de transition, Thèse de docteur de l'Ecole des Mines de Paris, 2001
- [TAK66] TAKAYANAGI M., IMADA K., KAJIYAMA T., Journal of polymer science, 1966, C15, 263.
- [TEC97] TECHNIL, Symposium'97, Technical Textiles – markets and visions, 1997, Block 1, Messe Franckfurt
- [TRI94] TRIGGS N.E., VALENTINI J.J., Raman studies of hydrogen bonding in polyamides, Israel journal of chemistry, 1994, 34, p. 89-93
- [VAN95] VAN ASSCHE G., VAN HEMELRIJCK A., RAHIER H., VAN MELE B., Modulated differential scanning calorimetry : isothermal cure and vitrification of thermosetting systems, Thermochimica acta, 1995, 268, p. 121-142
- [VAN96] VAN ASSCHE G., VAN HEMELRIJCK A., RAHIER H., VAN MELE B., Modulated differential scanning calorimetry : non-isothermal cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems, Thermochimica acta, 1996, 286, p. 209-224
- [VAS00] VASANTHAN N., SALEM D.R., Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66 : band assignment and crystallinity measurement, Journal of polymer science B, 2000, 38, p. 516-524
- [VEV87] VEVE J.C., Interprétation microstructurale de l'endommagement par fatigue mécanique des fibres de Polyester pour le renforcement des élastomères, Thèse de docteur de l'Ecole des Mines de Paris, 1987
- [WEI51] WEIBULL W., A statistical distribution function of wide applicability, Journal of applied mechanics, 1951, 18, p. 293
- [WOO86] WOOL R.P., BRETZLAFF R.S., LI B.Y., et al., Infrared and Raman spectroscopy of stressed polyethylene, Journal of polymer science, part B : polymer physical edition, 1986, 24, p. 1039-1066
- [WUN73] WUNDERLICH B., Crystal structure, morphology, defects, Macromolecular physics, vol 1, Academic press, 1973
- [WIL59] WILCHINSKY Z., On crystal orientation in polycrystalline materials, Journal of applied physics, 1959, 30, p.792
- [YOU92] YOUNG R.J., LU D., DAY R.J., KNOFF W.F., DAVIS H.A., Relationship between structure and mechanical properties for aramid fibres, Journal of materials science, 1992, 27, p. 5431-5440
- [YOU01] YOUNG R.J., THONGPIN C., STANFORD J.L., et al., Fragmentation analysis of glass fibres in model composites through the use of raman spectroscopy, Composites A, 2001, 32, p. 253-269
- [YOU02] YOUNG R.J., Deformation mechanisms in single polymer fibres, Polymer fibres 2002, 10-12 July 2002, UMIST, Manchester
- [ZAU62] ZAUKELIES D.A., Observation of slip in nylon 66 and 610 and its interpretation in terms of a new model, Journal of applied physics, 1962, 33, p. 2797-2803

[ZHU75] ZHURKOV S.N., KUKSENKO V.S., The micromechanics of polymer fracture, International journal of fracture, 1975, 11, p. 629-639

