HAL
open science

Comportement, endommagement et fissuration par fluage du Polyamide 6 : étude expérimentale et modélisation

Cédric Regrain

To cite this version:

Cédric Regrain. Comportement, endommagement et fissuration par fluage du Polyamide 6 : étude expérimentale et modélisation. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. Français. NNT : . tel-00493717

HAL Id: tel-00493717

https://pastel.hal.science/tel-00493717

Submitted on 21 Jun 2010

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.

ED n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité "Sciences et génie des matériaux"

Cédric REGRAIN

COMPORTEMENT, ENDOMMAGEMENT ET FISSURATION PAR FLUAGE DU POLYAMIDE 6
ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION

Présentée et soutenue publiquement le 07 décembre 2009

Directeur de thèse : Lucien LAIARINANDRASANA

Jury

M. Roland SEGUELA	Président	LSPES, Lille
Mme Sylvie CASTAGNET	Rapporteur	ENSMA, Poitiers
M. Rafaël ESTEVEZ	Rapporteur	MATEIS – INSA, Lyon
M. Adnane BOUKAMEL	Examinateur	LMA, Marseille
M. Philippe CASTAING	Examinateur	CETIM, Nantes
M. Christophe FOND	Examinateur	ICS, Strasbourg
M. Kacem SAI	Examinateur	ENIS, Sfax – Tunisie
M. Roland PIQUES	Examinateur invité	Mines ParisTech, Paris
M. Lucien LAIARINANDRASANA	Directeur de Thèse	Mines ParisTech, Paris

Centre des Matériaux Mines de Paris, ParisTech, CNRS UMR 7633
B.P. 87, 91003 EVRY Cedex

Résumé

Comportement, Endommagement et Fissuration par Fluage du Polyamide 6 : Etude Expérimentale et Modélisation

Le PolyAmide 6 (PA6) est un polymère semi-cristallin couramment utilisé dans des structures sollicitées en fluage. A température ambiante, le PA6 présente une viscosité importante. L'objectif de cette étude consiste à analyser d'une part, le comportement mécanique du PA6, et d'autre part de comprendre les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures, sous chargement statique à température ambiante.

Des essais mécaniques ont été réalisés sur éprouvettes axisymétriques lisses et entaillées, avec différents rayons en fond d'entaille. Des courbes contraintes / déformations ont été obtenues à partir d'essais de traction monotone, à différentes vitesses de chargement. Ensuite, des essais de fluage ont été réalisés pour décrire l'évolution de la déformation de fluage en fonction du niveau de contrainte appliquée. Un stade de fluage secondaire stabilisé a d'ailleurs été observé et deux régimes de vitesse de déformation de fluage, dépendant du niveau de contrainte appliquée, ont été mis en évidence.

Des observations microscopiques, après cryofractographie, ont permis de révéler la microstructure sphérolitique initiale du PA6 de l'étude. Une porosité initiale de 1,5% a également été mise en évidence. Les analyses réalisées, à la suite d'essais interrompus ou sur des faciès de rupture, ont permis de mettre en évidence les mécanismes de déformation et d'endommagement. Aussi, les observations des faciès de rupture ont clairement mis en évidence les mécanismes de transition entre les zones ductiles et la rupture finale fragile. Il semblerait enfin que le régime ductile, basé sur la croissance et la coalescence des cavités, évolue différemment en fonction du taux de triaxialité des contraintes.

Les essais de fluage sur éprouvettes lisses ont permis l'identification des paramètres matériaux nécessaires aux modélisations analytique et par Eléments Finis. Des modèles multi-mécanismes, physiquement motivés et dédiés au calcul par Eléments Finis, sont proposés, prenant en compte le taux de cristallinité.

On se propose d'utiliser les outils de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture pour estimer la durée de vie d'une structure : l'approche globale permet d'établir une courbe maîtresse reliant le temps à rupture au paramètre de chargement C*. Les résultats des essais sur éprouvettes fissurées ont permis de calcul le paramètre C*. Enfin des modèles multi-mécanismes, physiquement motivés et dédiés au calcul par Eléments Finis, ont été développés pour modéliser le comportement de structures en PA6. Une modélisation couplée entre comportement et endommagement a été proposée afin de tenter de prendre en compte l'ensemble des résultats et conclusions apportées dans les thématiques précédentes. L'utilisation de la Mécanique des Milieux Poreux permet notamment de simuler la croissance des cavités lors du régime de fissuration ductile. L'influence des coefficients relatifs à l'endommagement a été décrite. L'accès aux variables locales ainsi qu'aux tenseurs des contraintes et déformations, propres aux phases amorphe et cristalline, est possible :

l’évolution de la porosité propre à chaque phase a ainsi été analysée, en comparaison des mécanismes d’endommagement précédemment décrits.

Abstract

Experimental and numerical study of behaviour, damage and crack propagation of Polyamid 6

PolyAmide 6 (PA6) is a semi-crystalline polymer utilised in many structural components working under steady load. At room temperature, PA6 exhibits complex time dependent (viscoplastic) deformation. The aim of this work is to investigate the PA6 mechanical response as well as the crack initiation and growth under creep conditions at room temperature.

The experimental database consists of tests carried out on smooth and notched round bars with various notch root radii. Load versus displacement curves were recorded for tensile monotonic tests at various crosshead speeds. Then, creep tests with constant loads were performed. Creep strain history was plotted for each applied load. Stabilised and stationary creep was observed with two regimes of creep strain rate depending on the level of the applied load.

Microscopic observations on cryo-fractured samples highlight the initial spherulitic structure and an initial porosity of about 1.5%. Investigations on samples issued from both interrupted and failure tests allowed evidencing deformation and damage mechanisms. Namely, fracture surfaces clearly showed ductile to brittle failure mechanisms, whereas ductile regime, based on void growth and coalescence, seems to exhibit three various features according the stress triaxiality ratio.

Creep strain histories on smooth specimens were used in order to identify material coefficients dealing with both analytical and FE modelling. This latter was provided with multi-mechanisms constitutive relations accounting for crystallinity index.

Damage mechanics and fracture mechanics concepts were applied thanks to opening displacement database on notched specimens. To this end, non linear fracture mechanics for creeping solids approach, via C* parameter, was applied to the pre-cracked specimens. A master curve relating C* parameter to the time to failure was obtained. Furthermore, multi-mechanisms model was associated with mechanics of porous media to simulate void growth in the ductile failure regime. The influence of damage coefficients is discussed. Local parameters such as porosity in the amorphous/crystalline phases were analysed regarding the damage mechanisms depicted in previous sections.

À mes Parents,
À ma Deuxième Maman…
À Mélaine & Léna…

Remerciements

Je n'aurais pu achever ces travaux de thèse sans l'aide et le soutien de tous ceux qui ont fait la réussite et la richesse de cette aventure scientifique et humaine, dont je tiens à saluer les acteurs.

Je souhaite tout d'abord remercier l'ensemble des membres de mon jury pour tout le temps qu'ils ont consacré à la lecture de mon manuscrit. Leur regard critique sur mon travail et leur expérience m'auront permis de franchir un nouveau palier en terme de maturité sur ce sujet. Je remercie en particulier Rolland Seguela d'avoir accepté de présider ce jury et Sylvie Castagnet et Rafael Estevez d'avoir consacré leur temps précieux en tant que rapporteurs de ce manuscrit.

Je remercie également sincèrement Messieurs Jean-Pierre Trottier et Esteban Busso pour m'avoir permis de découvrir le mileu de la recherche en m'accueillant au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris. Je remercie également mon partenaire industriel, le CETIM de Nantes, sans qui ces travaux n'auraient pu être réalisés. J'espère ainsi que les résultats de ces travaux contribueront à la réussite de leurs futures études.

Je souhaiterais maintenant remercier mon Directeur de thèse, Lucien Laiarinandrasana, de m'avoir accompagné durant ces 3 années. Lucien, merci pour ta disponibilité, tes conseils et tous ces échanges scientifiques et humains que nous avons pu avoir. Merci également de m'avoir fait découvrir la culture et la gastronomie malgache (sur ce point, je pense qu'Hanitra y est pour beaucoup…).

Je tiens également à préciser que la réussite de cette thèse n'aurait pu être totale sans cette mixité culturelle et scientifique, qui existe au Centre des Matériaux, entre des thésards (et autres étudiants) venant de divers horizons et des permanents polyvalents et complémentaires. Je remercie plus particulièrement Julie, Anne et Bertrand pour votre soutien, votre disponibilité et vos nombreux conseils dans la mise en place de mes manips ; sans oublier les nombreuses discussions que l'on a pu avoir au Bocal, autour d'un café ou d'une galette des rois… Je ne voudrais pas non plus oublier Yann, Yves et Laurent C. pour vos conseils lorsque je voulais caractériser mon matériau, François et Maria pour votre soutien sur les aspects microstructuraux de ma thèse.

Je voudrais également remercier Véro, Konaly et Liliane pour votre aide dans toutes mes démarches administratives, Odile pour ton aide dans mes recherches bibliographiques (même après mon départ du Centre…), Greg et Olivier pour votre disponibilité et votre implication dans le bon fonctionnement des aspects informatiques.

Le Centre des Matériaux a également la chance de disposer d'un atelier, sans lequel je n'aurais pu réaliser les quelques manip un peu exotiques qui auront permis de consolider les résultats de mes travaux. Je remercie plus particulièrement Christophe, le maitre de

l'éprouvette axisymétrique entaillée, pour tout le temps passé à répondre à mes demandes… Mais je remercie surtout l'ensemble du personnel de l'atelier pour leur bonne humeur et leur implication dans les diverses activités extra-professionnelles du Centre. Grâce à eux, nous avons tous pu un peu mieux nous connaitre... Sans oublier de saluer les « hommes à tout faire » du Centre, Franck, Alain et Jo, qui trouvent toujours une solution à tous nos petits problèmes quotidiens…

Je terminerai en remerciant tous mes colocataires du bureau B106 : Amine pour tes conseils en tant qu' « ancien », Guyom pour m'avoir entre autre fait découvrir ta musique, Angélique, notre Antillais J.Y., Mélis et Florence.

Sans oublier les footeux Lolo, Franck (il aura fallu que je quitte le Centre pour que certains découvrent toute la splendeur de l'OM…), Matthieu, Ju, Tony, Trung, Flo… et tous les thésards (Aurélie, Clem, So, Stéphanie, Nono, Nikolay, Alex, Olivier, Yoann, Christophe, Guillaume…) et permanents que j'ai pu croiser pendant mon séjour.

Je conclurai ces remerciements avec un clin d'œil vers ma famille et tous mes amis qui n'ont cessé de m'encourager et de me soutenir, voire me supporter. Un grand merci à mes parents qui m'ont permis d'en arriver là, à ma sœur et mes beaux-parents de m'avoir toujours soutenu, à Mélaine de m'avoir toujours encouragé et pour tous les sacrifices que tu as faits pour moi et à Léna pour avoir remonté le moral de ton papa quand la motivation était moins forte…

Sommaire

RESUME ..... **I**

ABSTRACT ..... **III**

REMERCIEMENTS ..... **VII**

SOMMAIRE ..... **XI**

TABLE DES FIGURES ..... **XIII**

LISTE DES TABLEAUX ..... **XVII**

INTRODUCTION GENERALE **1**

I. CARACTERISATION DU MATERIAU **7**

I.1. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS 9
I.1.1. Chaîne macromoléculaire *9*
I.1.2. Lamelles cristallines *10*
I.1.3. Structure sphérolitique *10*
a. Phase amorphe intersphérolitique *10*
b. Propriétés optiques des sphérolites *11*
I.1.4. Caractéristiques des polymères semi-cristallins *12*
a. Température de fusion *12*
b. Température de transition vitreuse *12*
c. Taux de cristallinité *13*
I.2. ELABORATION ET ETUDE DU POLYAMIDE 6 13
I.2.1. Le Polyamide 6, un polymère technique *13*
a. Historique *13*
b. Synthèse du PA 6 ..... *14*
c. Morphologie cristallographique *14*
I.2.2. Technique de mise en forme *16*
I.2.3. Vieillissement hydrolytique du PA 6 ..... *16*
a. Diffusion de l'eau dans les PA *17*
b. Prise de masse *18*
I.3. CARACTERISATION 20
I.3.1. Physico-chimique *20*
a. Microsonde de Castaing *20*
b. Modulated Differential Scanning Calorimetry *21*
I.3.2. Microstructurale *24*
a. Microtome *24*
b. Microscopie Electronique à Balayage *26*

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE & RESULTATS **33**

II.1. OBJECTIF DES ESSAIS 35
II.1.1. Choix des éprouvettes *35*
II.1.2. Conditions expérimentales *37*
II.1.3. Types d'essais *39*
II.2. RESULTATS POUR LE MATERIAU "SEC" 40
II.2.1. Traction *40*
II.2.2. Fluage sur éprouvettes lisses *44*
II.2.3. Fluage sur éprouvettes fissurées *47*
II.2.4. Fluage sur éprouvettes entaillées *52*
II.3. RESULTATS POUR LE MATERIAU SATURE EN HUMIDITE 57
II.3.1. Traction *58*
II.3.2. Fluage sur éprouvettes lisses *58*
II.3.3. Fluage sur éprouvettes fissurées *63*

II.4. CONCLUSION 67

III. ETUDES DES MECANISMES DE DEFORMATION ET D'ENDOMMAGEMENT VIA LES OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES 71

III.1. OBSERVATIONS DE LA MICROSTRUCTURE 73
III.1.1. Microstructure initiale (rappel : Porosité initiale) 73
III.1.2. Microstructure endommagée (porosité dans la striction, matériau blanchi) 73
III.2. MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT ET OBSERVATIONS DANS LE SENS LONGITUDINAL SUR EPROUVETTES ENTAILLEES 77
III.2.1. Zone blanchie, observation à l'œil nu 78
III.2.2. Coupes longitudinales sur essais de fluage interrompus pour le plus faible rayon en fond d'entaille 80
III.3. MECANISMES DE RUPTURE VIA LA FRACTOGRAPHIE 82
III.3.1. Rupture sur éprouvettes lisses 82
a. Traction monotone 82
b. Rupture par fluage 89
III.3.2. Rupture par fluage sur éprouvettes entaillées 93
a. Influence du rayon en fond d'entaille 93
b. Influence du chargement sur éprouvette avec r = 1,6mm 94
c. Etude particulière du faciès de rupture sur éprouvettes à rayon en fond d'entaille faible (quasi-fissure) 95
d. Taux de triaxialité des contraintes et faciès de rupture 100
e. Exploitation des données provenant des faciès de rupture 101
III.4. CONCLUSION 105

IV. MODELISATION DU COMPORTEMENT EN FLUAGE D'UN ELEMENT DE VOLUME 107

IV.1. MODELE ANALYTIQUE 109
IV.2. MODELE NUMERIQUE 110
IV.3. CONCLUSION 139

V. MODELISATION DE L'ENDOMMAGEMENT ET DE LA RUPTURE EN FLUAGE DU PA6 141

V.1. APPROCHE GLOBALE DE LA MECANIQUE NON LINEAIRE DE LA RUPTURE (MNLR) EN VISCOPLASTICITE 143
V.2. APPROCHE LOCALE DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE 155
V.2.1. Modèle non couplé : calcul de l'endommagement en post-processeur 156
V.2.2. Modèle couplé : 2M2C couplé à l'endommagement (prise en compte de la porosité) 156
a. Implémentation du modèle 158
Notre approche est basée sur la Mécanique des Milieux Poreux où, mis à part dans les matériaux métalliques, il n'existe pas, contrairement à la traction monotone, de référence en fluage sur ces approches. Lefebvre [LEF02] a utilisé le modèle GTN sur le PA11 vieilli et a réalisé des comparaisons entre les modèles couplé et non couplé. Cette étude s'est basée sur le modèle à Deux Déformations Inélastiques, en ne tenant pas compte du taux de cristallinité. 158
b. Présentation des maillages 159
c. Influence des paramètres du modèle 160
V.3. CONCLUSIONS & PERSPECTIVES 166
V.3.1. Conclusions 166
V.3.2. Perspectives 166

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES 169

RÉFÉRENCES 179

ANNEXE 1 : ANALYSE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU PA6 - ATTAQUE CHIMIQUE A BASE PERMANGANIQUE 189

ANNEXE 2 : PROPRIETES PHYSIQUES FOURNIES PAR QUADRANT 195

ANNEXE 3 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'EXTENSOMETRE LASER 199

Table des Figures

Figure I-1 : a) Conformation isotactique du polypropylène et b) syndrotactique du polychlorure de vinyle 10
Figure I-2 : Illustration schématique de la morphologie sphérolitique, a) Sphérolite, b) Lamelle 11
Figure I-3 : Description d'une structure sphérolitique [CAL01] 11
Figure I-4 : Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en transmission en lumière polarisée. L'anisotropie optique des lamelles fait apparaître des extinctions en forme de croix de Malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur [HAU95] 12
Figure I-5 : Formule chimique du PA 6 14
Figure I-6 : Liaisons hydrogènes entre les groupes amides -NH et C=O de deux molécules voisines 15
Figure I-7 : Conformations théoriques possibles des chaînes macro-moléculaires dans le PA 6 : 15
Figure I-8 : Vieillissement hydrolytique [POU85] 17
Figure I-9 : Evolution de la prise de masse d'échantillons massiques immergés dans l'eau à 40°C en fonction du temps 19
Figure I-10 : Mesures MDSC des transitions vitreuses du PA6 a) sec et b) saturé en humidité 22
Figure I-11 : Mesure MDSC de la température et de la chaleur de fusion du PA6 sec 23
Figure I-12 : Représentation microscopique 3D de la structure sphérolitique du PA6..... 25
Figure I-13 : Mise en évidence au microscope optique de deux domaines microstructuraux distincts 25
Figure I-14 : Observation de la microstructure dans la zone de cœur - a) Mise en évidence de l'isotropie - b) Observation de l'enchevêtrement des sphérolites 25
Figure I-15 : Mise en évidence au M.E.B. des frontières sphérolitiques 27
Figure I-16 : Mise en évidence après attaque chimique de la microstructure sphérolitique (observation M.E.B) 27
Figure I-17 : Observation à différentes échelles d'un faciès dit "fragile" – grossissements progressifs d'une surface fragile à l'observation d'un sphérolite 29
Figure I-18 : Mise en évidence de la présence de porosité initiale dans la zone intersphérolitique 30
Figure II-1 : Géométrie des éprouvettes axisymétriques lisses et position des entailles (toutes les dimensions en mm) 36
Figure II-2 : Photographie des éprouvettes entaillées de l'étude et définition des paramètres géométriques de l'entaille 36
Figure II-3 : Moyens expérimentaux et d'acquisition utilisés 38
Figure II-4 : Cuve étanche utilisée pour les essais sous conditions humides..... 39
Figure II-5 : Courbes Contrainte/Déformation à $0{,}026s^{-1}$ 41
Figure II-6 : Courbes de traction à différentes vitesses de déformation 41
Figure II-7 : Mise en évidence du phénomène de striction 42
Figure II-8 : Mise en évidence, sur un cliché 3D réalisé par tomographie d'une zone de 100 x 100 x 100 microns, du phénomène de cavitation dans la zone strictionnée..... 43
Figure II-9 : Clichés réalisés par caméra thermique pendant un essai de traction : a) à 5%, b) à 10% et c) à 20% de déformation 43
Figure II-10 : a)Evolution de la déformation de fluage et b) de la vitesse de déformation correspondante – σ = 76MPa..... 45

Figure II-11 : a) Evolution de la vitesse de déformation de fluage à différents niveaux de contraintes associées – b) Vitesse minimale de déformation de fluage en fonction de la contrainte appliquée 46
Figure II-12 : Mesure expérimentale de l'ouverture de la fissure 48
Figure II-13 : Contrainte nette en fonction du temps à rupture pour les éprouvettes fissurées 48
Figure II-14 : Ouverture de la fissure en fonction du temps pour σ_{nette} = 73MPa 49
Figure II-15 : Vitesse d'ouverture de la fissure en fonction du temps pour différentes niveaux de charge exprimés en contrainte nette 50
Figure II-16 : Vitesse minimale d'ouverture de la fissure en fonction de la contrainte appliquée (nette ou de référence) pour des éprouvettes fissurées sollicitées en fluage 51
Figure II-17 : Taux de triaxialité des contraintes en fonction de l'inverse du rayon en fond d'entaille pour les différentes entailles réalisées pour cette étude 53
Figure II-18 : Vitesse minimale d'ouverture de l'entaille en fonction de la contrainte de référence appliquée, paramétrée par le rayon en fond d'entaille 55
Figure II-19 : Représentation à iso-contrainte de référence du temps à rupture en fonction du taux de triaxialité 56
Figure II-20 : Relation entre vitesse minimale d'ouverture de l'entaille et temps à rupture, paramétrée par le rayon en fond d'entaille 57
Figure II-21 : Courbes de traction pour le matériau vieilli 58
Figure II-22 : Déformation en fonction du temps pour des essais de fluage à 25 MPa sur éprouvettes lisses saturées en humidité 59
Figure II-23 : Déformation en fonction du temps pour des essais de fluage à 32 et 34 MPa sur éprouvettes lisses saturées en humidité 60
Figure II-24 : Déformation en fonction du temps pour des essais de fluage à 28 et 30 MPa sur éprouvettes lisses saturées en humidité 61
Figure II-25 : Vitesse minimale de déformation de fluage en fonction de la contrainte appliquée 62
Figure II-26 : Comparaison des vitesses minimales de déformation de fluage entre les matériaux vieilli et non vieilli, en fonction du niveau de contrainte nette appliquée 63
Figure II-27 : Comparaison des vitesses d'ouverture minimales de la fissure entre les matériaux vieilli et non vieilli, en fonction du niveau de contrainte de référence appliquée ... 65
Figure II-28 : Ouverture de la fissure en fonction du temps pour a) σ_{nette} = 26,5MPa et 28,2 MPa - b) σ_{nette} = 29,4MPa 66
Figure II-29 : Comparaison des vitesses d'ouverture minimales de la fissure et des temps à rupture associés, entre les matériaux vieilli et non vieilli 67
Figure III-1 : Zone strictionnée d'une éprouvette lisse sollicitée en traction 74
Figure III-2 : a) Observation en tomographie d'une section diamétrale du coeur de la zone strictionnée - b) zoom sur la zone centrale 75
Figure III-3 : Observations du plan longitudinal de l'éprouvette 75
Figure III-4 : Observations en tomographie d'agglomérats de cavités 76
Figure III-5 : Observation au M.E.B. du faciès longitudinal d'une zone strictionnée après cryofractographie 76
Figure III-6 : Mise en évidence du blanchiment et du ré-entaillage des éprouvettes entaillées sollicitées en fluage (σ = 74MPa) pour différents rayons en fond d'entaille – a) r = 0,45mm, b) r = 0,8mm, c) r = 1,6mm, d) r = 4mm 78
Figure III-7 : Mise en évidence du blanchiment au cours d'un essai de fluage sur éprouvette entaillée avec un rayon en fond d'entaille égal à 0,45 mm 79
Figure III-8 : Cœur de la zone utile d'une éprouvette fissurée, observé après un essai de fluage interrompu et découpe par cryomicrotomie 80

Figure III-9 : Observation au microscope optique du cœur de la zone utile, après découpe par cryomicrotomie 80
Figure III-10 : Mise en évidence au M.E.B. d'une zone endommagée sur 600 µm au cœur du ligament fissuré 81
Figure III-11 : Mise en évidence d'agglomérats de cavités, significatifs de l'endommagement du ligament fissuré 82
Figure III-12 : Mise en évidence des zones ductiles d'un faciès de rupture d'une éprouvette lisse sollicitée en traction 83
Figure III-13 : Observations au M.E.B. d'un site d'amorçage d'une zone ductile 84
Figure III-14 : Observation au M.E.B. de la périphérie du premier type de zone ductile.. 84
Figure III-15 : Observation au M.E.B. du deuxième type de zone ductile 85
Figure III-16 : Observations au M.E.B. de la périphérie d'une zone ductile 85
Figure III-17 : Observation de faciès de rupture d'éprouvettes sollicitées en traction à des vitesses de a) 100 mm/min, b) 40mm/min et c) 10mm/min 86
Figure III-18 : Interprétation de l'évolution de l'endommagement d'une éprouvette sollicitée en traction - a) microstructure initiale et présence d'un défaut, b et c) croissance du défaut et diminution de la densité de matière à la frontière, d) présence de fibrilles très étirée, rompues ou non, e) rencontre de deux zones ductiles et initiation de la rupture finale 87
Figure III-19 : Observation au M.E.B. d'une zone fragile 88
Figure III-20 : Observation au M.E.B. de la frontière entre zones ductile et fragile 88
Figure III-21 : Observation au M.E.B. du faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en fluage (σ = 78MPa) 89
Figure III-22 : Mise en évidence à l'aide un détecteur d'électrons secondaires des trois domaines d'une zone ductile 90
Figure III-23 : Observation des faciès de rupture en vis-à-vis d'une éprouvette sollicitée en fluage - a) faciès haut, b) faciès bas 90
Figure III-24 : Observations au M.E.B. d'une zone fragile du faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en fluage 91
Figure III-25 : Observations au M.E.B. d'une zone fragile d'un faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en fluage – grossissements : a) 100 fois, b) 200 fois, c) 1 000 fois, d) 5 000 fois, e) 10 000 fois, f) 5 000 fois 92
Figure III-26 : Observation au M.E.B. des faciès de rupture d'éprouvettes entaillées sollicitées en fluage, à contrainte imposée identique (σ = 74MPa), pour différents rayons en fond d'entaille : a) r = 0,45mm, b) r = 0,8mm, c) r = 1,6mm, d) r = 4mm 94
Figure III-27 : Faciès de rupture d'éprouvettes entaillées, pour un rayon en fond d'entaille de 1,6 mm, sollicitées en fluage à différents niveaux de contrainte : a) σ = 66MPa, b) σ = 70MPa, c) σ = 74MPa, d) σ = 76MPa, e) σ = 78MPa 95
Figure III-28 : Observation au M.E.B. d'un faciès de rupture d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage (r = 0,45mm et σ = 73MPa) 96
Figure III-29 : Observation au M.E.B. des faciès de rupture d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage (r = 0,45mm et σ = 78MPa) - a) faciès haut, b) faciès bas 96
Figure III-30 : Observation au M.E.B. d'un faciès ductile d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage - Grossissement a) 500 fois, b) 2 000 fois, c) 10 000 fois 97
Figure III-31 : Evolution de la taille des cavités / cupules en cours de sollicitation 98
Figure III-32 : Observation au M.E.B. d'un faciès de rupture d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage (r = 0,45mm et σ = 78MPa) 98
Figure III-33 : Mise en évidence pour des éprouvettes entaillées sollicitées en fluage (r = 0,45mm et σ = 74MPa), des zones ductiles, en périphérie du faciès de rupture, a) de forme circulaire (microscope optique) – b) ou étendues sur une couronne circulaire (M.E.B.) 99

Figure III-34 : Observation au M.E.B. du faciès ductile d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage - a) faciès haut, b) grossissement x 1000, c) faciès bas, d) grossissement x 1000 100
Figure III-35 : Classification des faciès de rupture en fonction du rayon en fond d'entaille 101
Figure III-36 : Définition des longueurs L_D et L_{tot} en fonction du type de faciès ductile 102
Figure III-37 : Rapport L_D / L_{tot} en fonction du taux de triaxialité des contraintes, paramétré par le niveau de contrainte nette appliqué 103
Figure III-38 : Evolution du rapport L_{tot}/L_D et du temps à rupture t_R en fonction du taux de triaxialité des contraintes τ, pour une contrainte nette de 70MPa (σ_{ref} = 35MPa) 104
Figure V-1 : Maillages d'éprouvettes entaillées constitués de 314 et 209 élements axisymétriques quadratiques avec 2030 et 1356 degrés de liberté, respectivement pour a) r = 1,6mm et b) r = 0,8mm 160
Figure V-2 : Ouverture de l'entaille en fonction du temps pour des éprouvettes entaillées, avec un rayon en fond d'entaille de 1,6 mm, a) Comparaison résultats expérimentaux et numériques pour f_0 = 0 ; b) Influence de chaque paramètre d'endommagement 162
Figure V-3 : Ouverture de l'entaille en fonction du temps pour des éprouvettes entaillées, avec un rayon en fond d'entaille de 0,8 mm, a) Comparaison résultats expérimentaux et numériques pour f_0 = 0 ; b) Influence de chaque paramètre d'endommagement 163
Figure V-4 : Résultats numériques obtenus pour les différents jeux de paramètres testés à t = 10 000s 164

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Composition chimique du matériau fourni 20
Tableau I-2 : Données mesurées par MDSC pour le PA6 sec et saturé en humidité 23
Tableau II-1 : Vitesse de fluage secondaire en fonction de la contrainte appliquée 47
Tableau II-2 : Résultats expérimentaux pour les essais de fluage sur éprouvettes fissurées 50
Tableau II-3 : Rayon fond d'entaille des éprouvettes de l'étude et taux de triaxialité associé (en gras, les 3 principaux rayons fond d'entaille étudiés) 52
Tableau II-4 : Résultats expérimentaux pour les essais de fluage sur éprouvettes entaillées pour les 3 principaux rayons fond d'entaille..... 53
Tableau II-5 : Contraintes appliquées et durées des essais de fluage sur éprouvettes lisses vieillies 59
Tableau II-6 : Vitesse de fluage secondaire en fonction de la contrainte appliquée pour des éprouvettes lisses et saturées en humidité 62
Tableau II-7 : Résultats expérimentaux pour les essais de fluage sur éprouvettes fissurées 64
Tableau III-1 : Ordre de grandeur de l'épaisseur du blanchiment en fonction du rayon en fond d'entaille pour des éprouvettes sollicitées en fluage 78
Tableau III-2 : Nombre de sites d'amorçage en fonction de la vitesse de sollicitation 86
Tableau IV-1 : Jeux de paramètres calculés pour les lois de fluage considérées 110
Tableau V-1 : Valeurs associées au paramètres matériaux obtenus pour la courbe maîtresse C* - t_R 144
Tableau V-2 : Equations constitutives du modèle 2M2C..... 158
Tableau V-3 : Equations constitutives du modèle 2M2C couplé GTN..... 159
Tableau V-4 : Jeux de paramètres étudiés pour analyser l'influence de ces paramètres .. 161

Introduction générale

Aujourd'hui les polymères thermoplastiques sont de plus en plus fréquemment utilisés pour remplacer les structures métalliques, permettant un gain de masse important qui, couplé aux préoccupations actuelles en termes d'économie d'énergie, suggère un intérêt grandissant pour la substitution de structures métalliques industrielles. Toutefois, ces structures en polymères devant répondre aux mêmes contraintes que les structures métalliques, une analyse approfondie de leur comportement s'avère nécessaire, notamment pour s'assurer de leur tenue dans le temps. Les débouchés industriels de tels matériaux sont donc étroitement liés à une meilleure connaissance de leur durabilité.

Les polyamides, renforcés ou non, sont couramment utilisés dans les structures industrielles, notamment dans le secteur automobile, où la substitution de pièces métalliques par des matériaux plus légers est devenue un avantage concurrentiel.

Les polymères thermoplastiques étant généralement sensibles à l'environnement, la prise en compte des effets du vieillissement, qu'il soit chimique ou physique, apparait essentielle dans l'analyse de leur comportement.

La mise en place de cette étude doit ainsi répondre aux besoins des experts du CETIM en Conception et en analyse d'avaries de pièces en PA6 non chargé, sollicitées en fluage à la température ambiante. En effet, le comportement en fluage des polymères est encore mal connu des bureaux d'étude et il n'existe que peu d'études scientifiques réalisées sur la rupture en fluage des polymères. Cette étude a donc pour but d'affiner les règles d'analyse limite en fluage dans un domaine de contraintes compris entre 30 et 90% de la limite en statique. Les conclusions de cette étude seront destinées en premier lieu à l'application particulière des galets et des roues d'engin de levage, dont le poids constitue une charge statique appliquée. Ces pièces, qui subissent des efforts de contact, sont de plus soumises à une triaxialité des contraintes. Il faut également noter qu'une extension possible de la problématique concerne les applications de transport de fluide, comme les canalisations sous pression.

Aussi l'objectif général de cette thèse étant l'étude des mécanismes et de la mécanique d'amorçage et de la propagation de fissures dans le Polyamide 6, pour des structures

sollicitées en fluage, pouvant subir l'influence d'un environnement humide, le projet a naturellement été découpé en 4 tâches différentes.

La première concerne le choix et l'élaboration du matériau. Elle consiste essentiellement à l'étude des propriétés physico-chimiques du matériau et à la caractérisation du matériau réceptionné pour l'étude. Nous nous intéresserons donc à l'analyse de la microstructure initiale, par une description détaillée des phases amorphe et cristalline. Le PA6 étant considéré comme un polymère très hydrophile, l'étude de la cinétique d'absorption d'eau sera réalisée. Aussi cette étape passera nécessairement par une étude bibliographique, l'objectif étant d'introduire les principales notions abordées dans l'étude générale et de caractériser le polyamide 6 utilisé. Les principales techniques utilisables pour caractériser le PA6 seront donc décrites en précisant certains de leurs avantages et inconvénients.

La seconde tâche sera consacrée à la production d'une base de données expérimentales suffisante et fiable pour aborder, d'une part, l'établissement d'une loi de comportement robuste du matériau et d'autre part, la prédiction de la durée de vie du matériau. Des éprouvettes axisymétriques lisses et entaillées, avec différents rayons en fond d'entaille, seront sollicitées en traction monotone ou en fluage. La démarche expérimentale ainsi consistera à analyser les effets de l'humidité, par la sollicitation d'éprouvettes lisses et entaillées avec un faible rayon en fond d'entaille, et de la triaxialité des contraintes afin de pouvoir mettre en place in fine un modèle robuste permettant la simulation du comportement de structures réelles complexes, sollicitées en fluage, et d'estimer ainsi leur durée de vie.

La troisième tâche s'attachera à analyser les mécanismes de déformation et d'endommagement du matériau. De la microstructure initiale, l'objectif sera de déceler les transformations en cours de déformation, puis l'évolution de l'endommagement. Une analyse microstructurale sera réalisée, à partir d'essais interrompus, pour décrire l'évolution de la microstructure initialement observées. L'analyse des faciès de rupture permettra de définir les mécanismes responsables de la rupture finale.

Enfin, la dernière tâche consistera à modéliser avec plusieurs méthodologies différentes la mécanique de l'endommagement et de la rupture. L'utilisation de l'approche globale de la mécanique non linéaire de la rupture aura pour objectif de proposer une courbe maîtresse permettant de définir une durée de vie, pour une structure fissurée. Une méthodologie de type « ingénieur » sera proposée pour calculer la durée de vie résiduelle d'une structure fissurée.

Enfin des modèles multi-mécanismes, physiquement motivés et dédiés au calcul par Eléments Finis, seront développés pour modéliser le comportement de structures en PA6. Une modélisation couplée entre comportement et endommagement sera proposée afin de tenter de prendre en compte l'ensemble des résultats et conclusions apportées par les tâches précédentes.

Cette étude devrait permettre d'aboutir à la prédiction de la durée de vie de structures complexes en PA6 sollicitées en fluage.

I. Caractérisation du matériau

Ce chapitre a pour objectifs d'introduire les principales notions abordées dans l'étude générale et de caractériser le polyamide 6 utilisé. Nous présenterons donc ici la structure moléculaire et quelques caractéristiques fondamentales des polymères semi-cristallins. Les principales techniques, utilisées dans notre étude, pour caractériser le PA6 seront décrites ensuite en précisant certains de leurs avantages et inconvénients. Nous terminerons par une caractérisation physico-chimique et microstructurale du PA6 de l'étude.

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

I.1.1. Chaîne macromoléculaire

Un polymère est formé à partir d'un fondu. Il est constitué de chaînes organiques polymérisées, c'est à dire de chaînes organiques de grande taille appelées chaînes macromoléculaires qui vont s'organiser de façon plus ou moins aléatoire au cours de l'élaboration du polymère (refroidissement à partir du fondu) [LEF02]. Pour qu'un polymère cristallise, il est nécessaire que sa chaîne macromoléculaire montre une forte régularité, mais aussi que sa cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente. Les polymères cristallisables auront une régularité configurationnelle des motifs ainsi qu'une conformation globale régulière (zigzag planaire ou hélice pour les polymères thermoplastiques). Cette possibilité de configuration régulière des macromolécules est appelée tacticité. On distingue les enchaînements isotactiques, pour lesquels tous les atomes de carbones asymétriques d'une même chaîne possèdent la même configuration (Figure I-1a)), et les enchaînements syndiotactiques, pour lesquels les atomes de carbone asymétriques successifs sont régulièrement de configuration absolue opposée (Figure I-1b)). A l'inverse, en cas d'absence de régularité configurationnelle, le polymère est dit atactique. Les chaînes macromoléculaires ainsi composées ainsi que celles formant une conformation de pelote statistique ne pourront pas cristalliser et resteront à l'état amorphe [HAU95].

Cependant, la perfection de la stéréorégularité des polymères n'existe pas et la moindre irrégularité dans l'enchaînement des motifs monomères composant la chaîne, ou la présence d'une ramification par exemple, va avoir pour effet de modifier, de limiter, voire d'empêcher la cristallisation. C'est pourquoi les polymères ayant cristallisé sont appelés polymères semi-cristallins car ils ne sont rigoureusement jamais entièrement cristallisés : matière cristallisée et matière amorphe s'organisent pour coexister [LEF02].

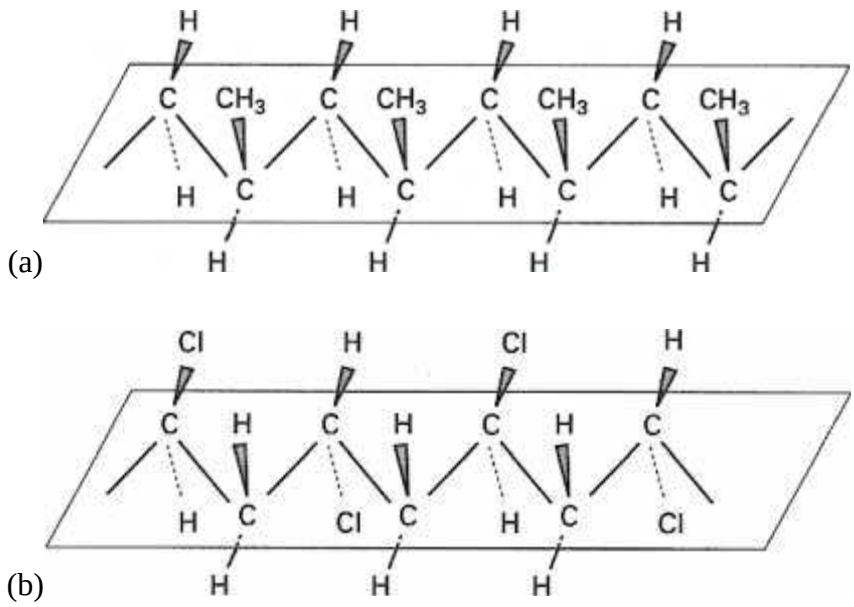


Figure I-1 : a) Conformation isotactique du polypropylène et b) syndrotactique du polychlorure de vinyle

I.1.2. Lamelles cristallines

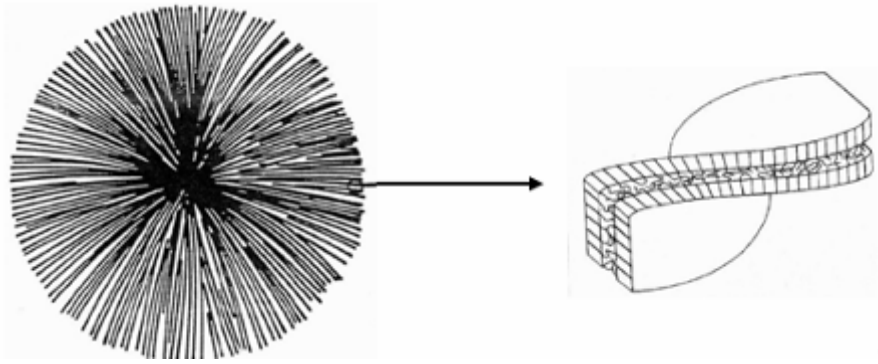
Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires régulières, qui peuvent mesurer quelques micromètres de longueur, s'organisent et se replient pour former des lamelles. L'épaisseur et la régularité de ces lamelles dépendent des conditions de cristallisation mais aussi de la rigidité de la chaîne, des ramifications et des défauts d'enchevêtrement [LEF02]. Ces imperfections favorisent les connexions entre les lamelles : elles sont reliées par des morceaux de chaînes macromoléculaires appartenant à d'autres lamelles : ces pontages sont appelés chaînes liens. Parfois, la chaîne macromoléculaire est mal repliée et forme des repliements. A la périphérie des lamelles, les chaînes liens, les repliements, les bouts de chaînes et les impuretés ne peuvent pas cristalliser et vont former une phase amorphe appelée phase amorphe inter-lamellaire.

I.1.3. Structure sphérolitique

a. Phase amorphe intersphérolitique

Simultanément à leur formation et à leur croissance, les lamelles peuvent s'organiser pour donner naissance à des sphérolites. Les sphérolites sont généralement de forme sphérique dont la taille, dépendant généralement des conditions de refroidissement, peut varier du micromètre au millimètre. Ces derniers sont constitués d'un ensemble de cristallites radiales encastrées dans une matrice amorphe [KEI59], croissant à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert [BEN00]. Un sphérolite croissant en trois dimensions présente donc une enveloppe sphérique. Cet aspect se maintient jusqu'à la rencontre avec d'autres sphérolites. A la fin de la cristallisation, ils présentent finalement un contour d'aspect polygonal [MAG01].

Les observations expérimentales au microscope électronique [FIS57] ou par le biais de la diffraction X aux petits angles (SAXS) [GEI66] montrent que les sphérolites sont constitués de cristaux lamellaires dans lesquels les chaînes sont repliées sur elles-mêmes (Figure I-2).



(a) (b)

Figure I-2 : Illustration schématique de la morphologie sphérolitique, a) Sphérolite, b) Lamelle

Comme pour l'espace inter-lamellaire, l'espace intersphérolitique contient tout ce qui n'a pas pu cristalliser : chaînes liens, bouts de chaînes, additifs, imperfections, impuretés (Figure I-3).

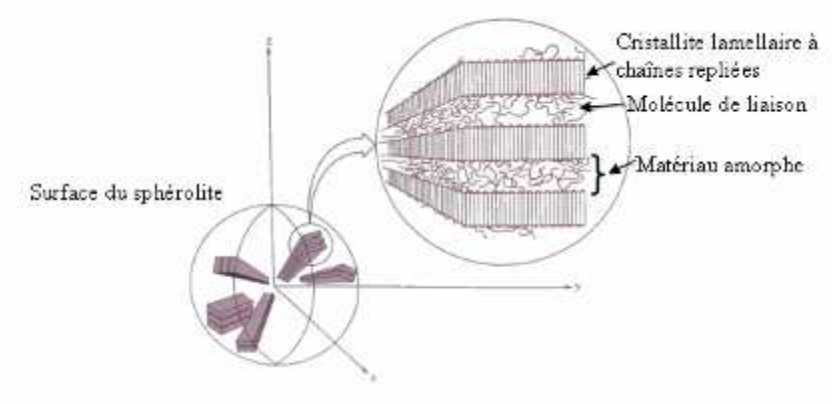


Figure I-3 : Description d'une structure sphérolitique [CAL01]

Il existe alors deux principaux domaines constitués de phase amorphe dans les polymères semi-cristallins : le domaine inter-lamellaire et le domaine intersphérolitique.

b. Propriétés optiques des sphérolites

La direction de croissance des sphérolites est la direction radiale, elle correspond à une direction cristallographique bien particulière. Cette organisation, associée à un caractère fortement anisotrope des cristaux polymères leurs confèrent des propriétés optiques intéressantes. Observées en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés, ils présentent généralement des extinctions en forme de croix de Malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur (Figure I-4).

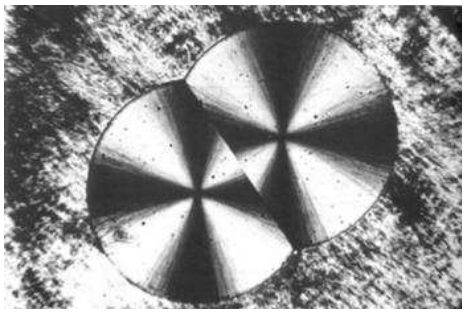


Figure I-4 : Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en transmission en lumière polarisée. L'anisotropie optique des lamelles fait apparaître des extinctions en forme de croix de Malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur [HAU95]

I.1.4. Caractéristiques des polymères semi-cristallins

a. Température de fusion

La température de fusion d'un polymère (T_f) peut donner des informations sur sa morphologie et, en particulier, sur l'épaisseur des lamelles cristallines. L'équation (I-1) de Gibbs-Thomson donne la variation de T_f en fonction de l'épaisseur des lamelles cristallines [WUN80] :

$$T_f = T_{f_0}\left(1 - \frac{2\Delta H_s}{\ell \Delta H_{f_0}}\right) \qquad \textbf{(I-1)}$$

avec,

T_{f_0} , la température de fusion d'un cristal de taille infinie ;

ΔH_s , l'enthalpie liée à la surface de base des cristallites ;

ℓ , l'épaisseur des lamelles cristallines ;

ΔH_{f_0} , l'enthalpie de fusion pour un cristal de polymère.

Il est également possible d'analyser les pics de fusion et d'en déduire une distribution en taille des cristallites [WUN80].

b. Température de transition vitreuse

D'une manière générale, le caractère désordonné de la phase amorphe lui confère un certain degré de liberté. L'amplitude de ces mouvements va fortement dépendre de la température et connait généralement deux régimes. Il est possible de définir une température, appelé température de transition vitreuse (T_g), qui délimite ces deux régimes. En dessous de T_g, l'agitation thermique est insuffisante pour permettre le mouvement dans la phase amorphe, elle est à l'état vitreux. Au-dessus de T_g, l'agitation thermique est suffisante pour permettre un mouvement interne de la phase amorphe : elle est à l'état caoutchoutique. La notion de température de transition vitreuse est essentielle pour comprendre le comportement

mécanique des polymères semi-cristallins. Au-dessus de T_g, les polymères semi-cristallins se déforment beaucoup car leur phase amorphe à l'état caoutchoutique permet d'accommoder des déformations de grande amplitude. Par contre, en dessous de T_g, la phase amorphe se déforme très peu et peut alors être plus fragile que la phase cristalline [LEF02].

Il est important de noter que de nombreux paramètres structuraux influent sur la température de transition vitreuse des polymères, parmi lesquels la tacticité, la masse molaire ou la présence de groupes latéraux volumineux.

c. Taux de cristallinité

Dans un polymère, la quantité de matière cristallisée par rapport à l'ensemble de la matière représente le taux de cristallinité du polymère. Il peut varier pour un même polymère et dépend principalement de la méthode de cristallisation employée ainsi que de la cinétique de cristallisation.

I.2. Elaboration et étude du Polyamide 6

I.2.1. Le Polyamide 6, un polymère technique

a. Historique

Le développement des polyamides est extrêmement lié au développement de deux représentants de cette famille de polymères : le polyamide 6,6 (PA6,6) et le polyamide 6 (PA6) pour des raisons historiques [SAM07].

La première synthèse du poly(ε-caproamide) a été réalisée en 1889. Cependant, ce n'est que dans les années 1930 que l'intérêt pour la recherche de voies de synthèse des polyamides n'a réellement été suscité. Pendant cette période, deux équipes de chercheurs travaillaient parallèlement à l'élaboration de polyamides synthétiques fiables.

Aux Etats-Unis, chez Dupont de Nemours Company, W.H. Carothers et ses associés entreprirent l'étude systématique de la synthèse des polyamides et leurs travaux de recherche fondamentale se traduisirent par le dépôt de plusieurs brevet sur les polyamides : les résultats obtenus montraient le grand intérêt de ces nouveaux matériaux sous forme de fibres textiles et avec en particulier en 1936 la mise au point du PA 6,6 à partir d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine. De l'autre côté de l'Atlantique, en Allemagne chez IG-Farbenindustrie, les recherches menées par P. Schlack amenèrent à la découverte d'une voie de synthèse du PA 6 par polymérisation de l' ε-caprolactame en présence d'une petite quantité d'eau.

Le développement industriel de ces deux polymères a été accéléré lors de la seconde guerre mondiale. Pour faire face à la pénurie de soie utilisée à des fins militaires notamment pour la fabrication des toiles de parachutes et comme renfort de pneus d'avions, la production commerciale des matières plastiques filables et résistantes a été lancée. Dès octobre 1939, le nylon (désignation commerciale du PA 6,6) faisait son apparition sur le marché américain suivi en 1940 par le PA 6 sur le marché allemand.

Après la seconde guerre mondiale, une diversification des applications faites des PA 6 et PA 6,6 à des domaines autres que textiles s'est opérée. Aujourd'hui on les retrouve notamment dans les secteurs industriels suivant :

- automobile ;
- électricité, électronique ;
- industrie agro-alimentaire ;
- électroménager ;
- sports et loisirs ;
- emballage médical ;
- divers (roulettes de caddies et chariots…).

La mise au point de nouveaux types de polyamides s'est ensuite développée pour satisfaire des applications plus spécifiques.

b. Synthèse du PA 6

Le polyamide 6 (PA 6) est un polymère semi-cristallin dont la formule est donnée à la Figure I-5.

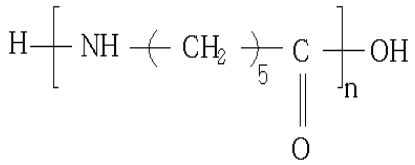


Figure I-5 : Formule chimique du PA 6

La voie de synthèse principale du PA 6 est la polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactame (monomère cyclique) par hydrolyse. Cette approche consiste à chauffer le monomère à environ 250°C en présence d'une petite quantité d'eau. L'aminoacide linéaire ainsi formé réagit ensuite avec le caprolactame de manière à former un aminoacide possédant un nombre important de fois l'unité de répétition du motif PA 6. D'autres voies de synthèse peuvent être utilisées pour obtenir du PA 6 comme par exemple la polymérisation anionique.

c. Morphologie cristallographique

Le PA 6 possède la particularité de créer un sous-réseau d'interactions inter-chaînes relativement fortes : entre les groupements carbonyle C=O et amide -NH s'établissent des ponts hydrogène (Figure I-6).

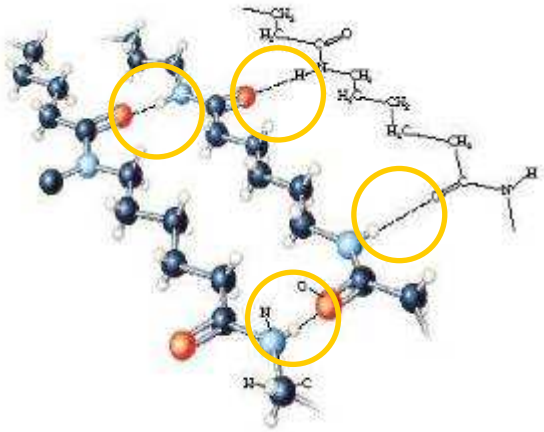


Figure I-6 : Liaisons hydrogènes entre les groupes amides -NH et C=O de deux molécules voisines

La macromolécule de poly(caprolactame), 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 amide et carbonyle de la macromolécule va influencer la structure et la stabilité des phases cristallines du polymère. Théoriquement, deux conformations peuvent exister dans les polyamides : la conformation parallèle (Figure I-7 a)) et la conformation anti-parallèle (Figure I-7 b)). La morphologie de ces conformations est dictée par l'établissement de liaisons hydrogènes entre les groupements -NH d'une chaîne et les groupements C=O de sa voisine.

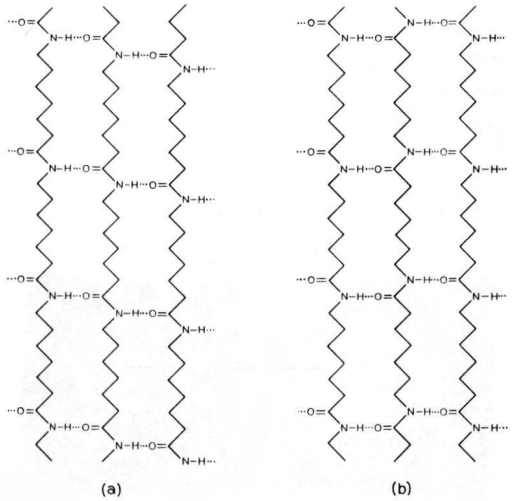


Figure I-7 : Conformations théoriques possibles des chaînes macro-moléculaires dans le PA 6 :

a) Conformation parallèle γ : les chaînes se décalent toujours dans la même direction d'une distance fixe,

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

Pour le PA 6, la conformation anti-parallèle, appelée phase α, est thermodynamiquement stable. La conformation parallèle est moins favorable d'un point de vue thermodynamique car elle entraine de plus grandes contraintes aux chaînes impliquées. Ces chaînes ne peuvent en effet plus conserver leur conformation zigzag complètement dépliée et des torsions des liaisons amides d'un angle d'environ 60° hors du plan de la chaîne carbonée sont imposées

pour réaliser les liaisons hydrogène. Ces caractéristiques décrivent la phase γ du PA 6 qui est une forme métastable.

La répétition de ces liaisons hydrogène entre chaînes adjacentes de PA 6 conduit à la formation de feuillets de chaînes de polymère qui par empilement forment des domaines cristallins possédant des structures cristallographiques bien précises. Dès lors, il est possible de différencier les deux principales phases cristallines par diffraction des rayons X (DRX). De nombreuses études se sont intéressées à cette caractérisation de la structure du PA 6 : citons par exemple Arimoto, Holmes, Kohan, Aharoni ou Murthy [ARI65, HOL55, KOH95, AHA97, MUR91]. Si la diffraction des rayons X constitue un outil de choix pour l'étude de la morphologie cristalline du PA 6, d'autres techniques expérimentales peuvent néanmoins être utilisées. Parmi celles-ci figure la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [ROT92, NAI05], la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide [HAT90, OKA89, DEV02, POW90, TAV03, MAT99] et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) [LIU03].

I.2.2. Technique de mise en forme

Le PA 6 de l'étude a été obtenu sous forme de plaques d'épaisseur 10 mm et de dimension 610 x 1230 mm. Les données matériaux fournies par la société Angst & Pfister sont données en Annexe 1. La réalisation des plaques utilisées pour l'usinage des éprouvettes nécessaires à la procédure expérimentale (Chapitre II) a été obtenue par le principe de coulée monomère. Cette méthode consiste à verser la masse de monomère fondue dans les moules dans lesquels le polyamide est polymérisé par une réaction chimique contrôlée pour sortir des pièces moulées ou des demi-produits pour usinage. Cette technique signifie une amélioration importante des propriétés typiques de la matière, par comparaison à l'extrusion ; elle augmente le taux de cristallinité et assure une meilleure homogénéisation de la structure moléculaire et confère au matériau une certaine isotropie de ses propriétés mécaniques.

Par rapport au polyamide 6 extrudé, le polyamide 6 coulé est un matériau présentant un profil de propriétés convaincant : meilleure solidité mécanique, résistance à l'usure plus élevée, meilleure stabilité dimensionnelle, meilleure résistance au fluage et reprise d'humidité plus faible.

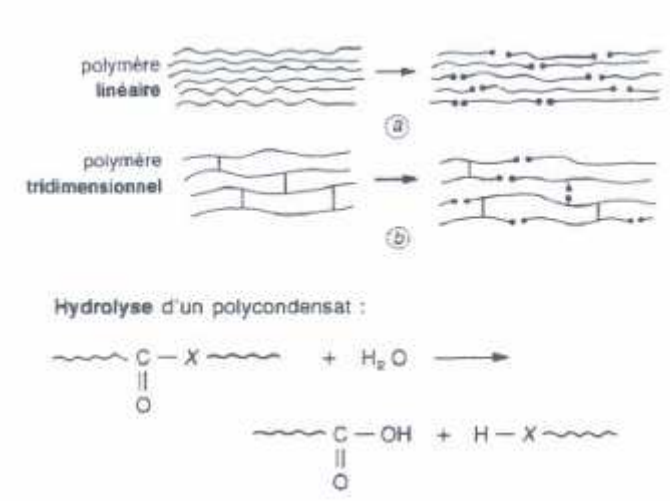
I.2.3. Vieillissement hydrolytique du PA 6

On peut apprécier l'hydrophilie d'un polymère d'après la teneur en eau w_m (généralement exprimée en pour-cent en masse), qu'il peut atteindre à l'équilibre dans un milieu isotherme à taux hygrométrique constant proche de 100 % HR (hygrométrie relative).

Les molécules d'eau ont pour caractéristiques principales d'être de petite taille et d'être polaires, c'est à dire qu'elles auront fortement tendance à créer des liaisons hydrogène. Le vieillissement hydrolytique concerne particulièrement les polymères contenant des hétéro-atomes (azote ou oxygène), comme c'est le cas du PA6 [VER85].

Les molécules d'eau, en s'insérant dans le réseau macromoléculaire, brisent les liaisons secondaires entre les groupes polaires portés par des chaînes voisines et détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau en augmentant la mobilité moléculaire (Figure I-8). En outre, la présence d'eau dans le réseau macromoléculaire entraine à la fois une diminution de la température de transition vitreuse et un gonflement, lesquels peuvent être réversibles après dessiccation. Cependant, cette réversibilité peut être altérée par des

phénomènes d'hydrolyse et de relaxation de contraintes résiduelles, facilités par l'état de plastification, et, enfin, par des réarrangements morphologiques tels qu'une post-cristallisation.



a) Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires

b) Mécanismes d'hydrolyse conduisant à des coupures statistiques de chaînes

Figure I-8 : Vieillissement hydrolytique [POU85]

a. Diffusion de l'eau dans les PA

Puffr et Sebenda [PUF67] ont donné une représentation générale de la configuration spatiale de l'eau dans les polyamides. D'un point de vue morphologique, l'eau absorbée peut être différenciée suivant la nature de la liaison qu'elle forme avec les groupements amides accessibles de la phase amorphe. L'absorption des molécules d'eau se fait uniquement dans la phase amorphe du polymère, voire dans une partie seulement de la phase amorphe appelée phase amorphe accessible. La partie cristalline est généralement inaccessible par l'eau. Trois états de l'eau ont été distingués en fonction de la quantité d'eau absorbée par le polymère :

- Les premières molécules d'eau absorbées forment deux liaisons hydrogène avec les deux carbonyles C=O par l'intermédiaire du doublet libre des atomes d'oxygène. Les liaisons hydrogène créées ont la même force, c'est à dire la même énergie de liaison, que les liaisons hydrogènes initialement présentes dans le matériau :
  - ✓ La liaison hydrogène préexistante entre le groupement carbonyle C=O et le groupement -NH du groupement voisin n'est pas rompue ;
  - ✓ Cette première étape sature lorsqu'une molécule d'eau pour deux groupements CONH a été absorbée ;
  - ✓ Cette eau est dite fortement liée et possède très peu de mobilité.
- Lorsque la quantité d'eau absorbée augmente, le gonflement du polymère entraîne un éloignement des groupements CONH liés par les liaisons hydrogène. Ceci rend possible l'hydratation de nouveaux centres. Une autre molécule d'eau va alors se fixer entre le C=O et le -NH de deux groupements voisins, en réalisant une liaison CO-HOH-HN [RAZ85].

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

- Lorsque toutes les liaisons hydrogènes ont été remplacées par les molécules d'eau, le gonflement de la matrice et la relaxation des chaînes permettent une absorption complémentaire [ZIM56, LUN68]. On assiste alors à la création d'agrégats de molécules d'eau.

b. Prise de masse

Des échantillons massiques ont été prélevés dans les plaques fournies afin de mesurer la cinétique d'absorption d'eau et la teneur massique maximale en eau. Ces échantillons, de dimensions 4 x 5 x 5 mm, sont immergés dans de l'eau distillée maintenue à 40°C et seront également utilisés pour la mesure de la transition vitreuse du PA6 saturé en humidité. Des pesées régulières sont réalisées afin de suivre l'évolution de la prise d'eau dans les échantillons. Afin de suivre la cinétique de diffusion, le rapport entre la prise de masse et la masse initiale est tracé en fonction du temps (Figure I-9).

On note une bonne reproductibilité des résultats sur les 4 échantillons testés. Le processus de diffusion suit le modèle de Fick : en début de sorption, les courbes sont linéaires par rapport à $\sqrt{t}$. En toute rigueur, la diffusion est dite fickienne si elle vérifie les deux lois de Fick [CRA75] :

- La première loi traduit l'hypothèse que le gradient de concentration, moteur de la diffusion, induit un flux qui lui est proportionnel.
- La seconde loi correspond au bilan de conservation de la matière au cours du temps.

Crank a proposé des solutions mathématiques à ces équations pour différentes géométries et conditions aux limites. Cependant pour des échantillons massiques, les effets de bord ne peuvent être négligés et un facteur de forme doit être pris en compte dans ces solutions [SHE76].

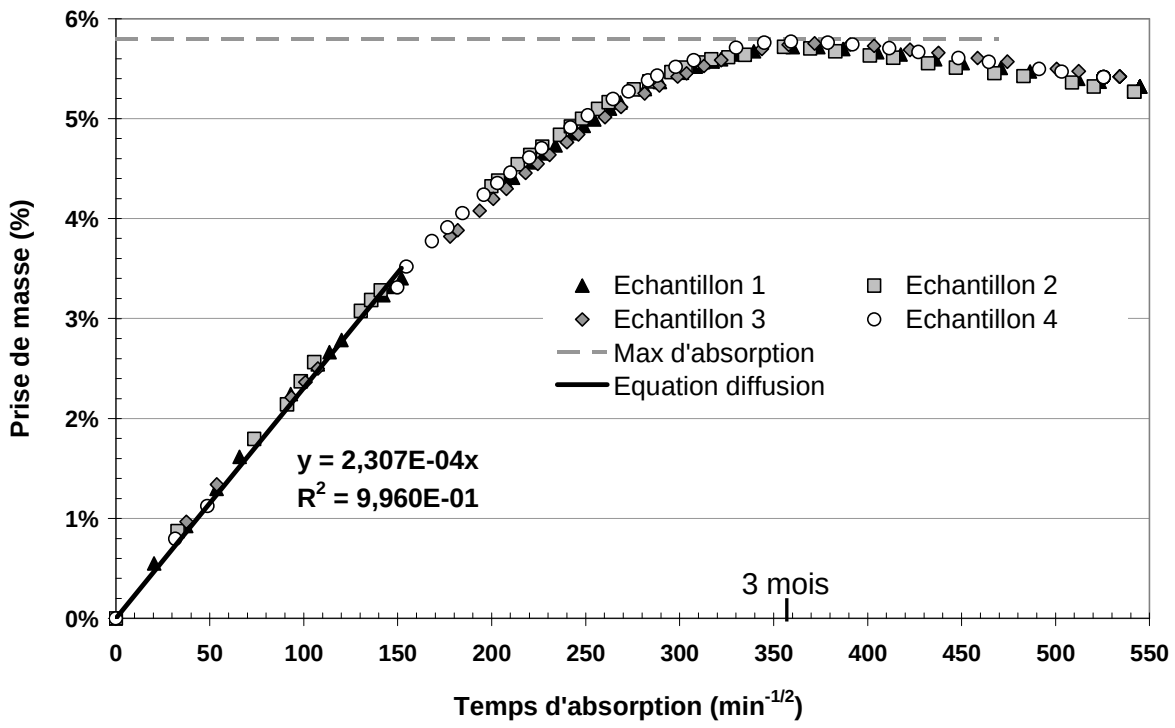


Figure I-9 : Evolution de la prise de masse d'échantillons massiques immergés dans l'eau à 40°C en fonction du temps

L'objectif de ce vieillissement étant d'étudier le comportement du PA6 saturé en humidité, nous ne développeront pas ces points sur la diffusion dans ce mémoire. La Figure I-9 montre clairement que la masse des échantillons augmente pour atteindre un maximum puis diminue ensuite. Dans les conditions expérimentales présentées précédemment, le temps de vieillissement pour atteindre la prise de masse maximale est estimé à 3 mois. La valeur de la prise de masse maximale de 5,8 % est plus faible que la valeur donnée par la fiche fournisseur (Annexe 2) mais s'explique par un phénomène de lessivage qui s'opère dû à l'hydrolyse par l'eau du polymère qui rompt des chaînes macromoléculaires [SHA98, LAC73]. Ce phénomène apparaît rapidement après qu'une quantité suffisamment importante d'eau soit absorbée. Une compétition entre prise de masse par sorption d'eau et perte de masse par lessivage s'opère : Au maximum de prise de masse, les deux phénomènes s'équilibrent puis le lessivage devient majoritaire en terme d'évolution massique et la chute du pourcentage massique s'opère. Des propositions de modélisation de cette chute de masse ont par exemple été proposées par Xiao & Shanahan [XIA97].

Ces résultats expérimentaux constitueront la référence expérimentale pour le vieillissement des éprouvettes utilisées pour étudier le comportement mécanique du PA6 saturé en humidité. Dans un souci de reproductibilité de nos résultats, nous choisirons de solliciter les éprouvettes lorsque que leur prise de masse se situera au maximum défini par la courbe de la Figure I-9 (section II.3).

I.3. Caractérisation

I.3.1. Physico-chimique

a. Microsonde de Castaing

Nous nous sommes attachés à vérifier que la composition du matériau fourni correspondait bien à celle du polyamide 6. Pour cela 4 échantillons ont été prélevés à différents endroits de la plaque et des mesures à la microsonde de Castaing ont été effectuées. La microsonde de Castaing est une méthode d'analyse qui consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation [DUN04].

Les résultats des mesures de composition chimique sont les suivants :

		H	C	N	O
Données expérimentales (% atomique)	Echantillon 1	54,8	34,9	5,4	4,9
	Echantillon 2	55,0	34,3	6,2	4,5
	Echantillon 3	53,1	37,1	5,5	4,2
	Echantillon 4	53,8	36,1	6,0	4,1
	Moyenne	**54,2 %**	**35,6 %**	**5,8 %**	**4,4 %**
Données théoriques	Nombre d'atomes	11	6	1	1
	% atomique	**57,9 %**	**31,6 %**	**5,3 %**	**5,3 %**
Données expérimentales (% massique)	Echantillon 1	8,9	69,0	12,0	10,1
	Echantillon 2	7,3	70,0	12,4	10,3
	Echantillon 3	8,4	69,2	11,8	10,5
	Echantillon 4	8,1	69,5	12,5	10,0
	Moyenne	**8,2 %**	**69,4 %**	**12,2 %**	**10,2 %**
Données théoriques	Poids	11	72	14	16
	% massique	**9,7 %**	**63,7 %**	**12,4 %**	**14,2 %**

Tableau I-1 : Composition chimique du matériau fourni

Il est nécessaire de préciser que cette technique ne permet pas de mesurer avec précision les éléments légers (de faible numéro atomique Z) et le calcul des concentrations en élément Hydrogène s'est fait par soustraction sur une base 100. Cependant, cette technique confère une profondeur de pénétration supérieure aux autres techniques applicables pour ce type de mesure [ROB04].

De plus, les éléments constituant le PA6 étant tous relativement légers, cette technique reste assez imprécise. Aussi les valeurs mesurées restent assez proches de celles calculées théoriquement. Nous pouvons donc considérer que nous sommes en présence de PA 6.

b. Modulated Differential Scanning Calorimetry

La technique de Modulated Differential Scanning Calorimetry (M.D.S.C.) est utilisée pour déterminer, en plus de la température de fusion, différentes caractéristiques des produits étudiés, en particulier l'enthalpie de fusion et les températures de transition, mais également le taux de cristallinité dans le cas d'un polymère semi-cristallin [REA93, HUT96]. Parmi les méthodes instrumentées, basées sur l'analyse thermique, l'analyse calorimétrique différentielle est celle qui a la meilleure reproductibilité pour la détermination de la température de fusion [LAB97].

La DSC conventionnelle (Differential Scanning Calorimetry) consiste à mesurer la différence de flux de chaleur à apporter à deux creusets, l'un contenant l'échantillon et l'autre contenant une référence, de manière qu'ils suivent exactement la même rampe de température. En DSC modulée (MDSC), on utilise le principe expérimental qu'en DSC classique, mais une oscillation sinusoïdale de la température (modulation) est superposée à la rampe de température conventionnelle. La température T de l'échantillon vaut, à un instant t :

$$T(t) = T_0 + \alpha.t + \beta.\sin(\omega.t) \qquad \textbf{(I-2)}$$

avec,

T_0, la température de départ de l'essai ;

α, la vitesse de chauffe ;

β, l'amplitude de la modulation ;

ω, La fréquence des oscillations.

Pour balayer une large plage de température, nous avons démarré les essais à T_0 = - 40 °C pour le PA6 sec et à -80°C pour le PA6 saturé en humidité.

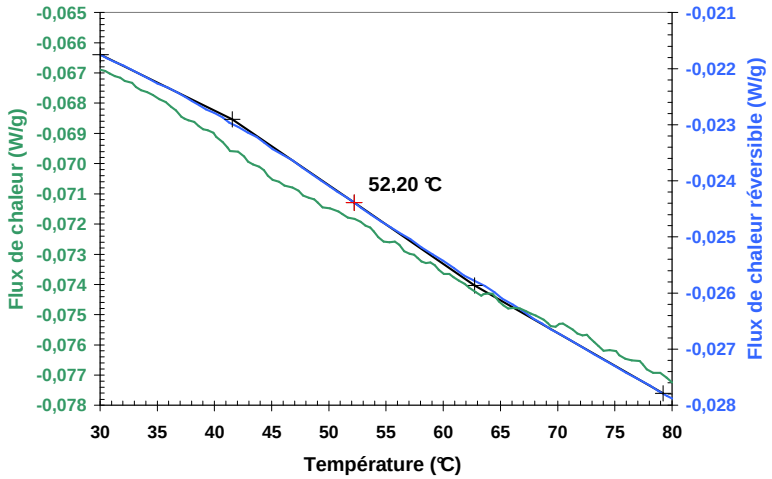
Nous avons également estimé que la vitesse de chauffe la plus adéquate pour déterminer les températures de transitions du PA6 était α = 2°C/min. Il s'est avéré qu'une amplitude β de +/- 2°C nous donnait les meilleurs résultats. La fréquence des oscillations ω se détermine en rapport avec leur amplitude β. Nous avons réglé une oscillation de la vitesse de chauffe de +/- 2 °C par minute, soit un paramètre ω égal à $2\pi/60$ s^{-1}.

Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement, après avoir testé plusieurs jeux de paramètres. Elles permettent ainsi une meilleure identification du point d'inflexion, peu marqué dans notre cas et difficilement identifiable pour les autres jeux de paramètres étudiés. Nous avons ainsi accès à la température de transition vitreuse T_g avec une précision accrue.

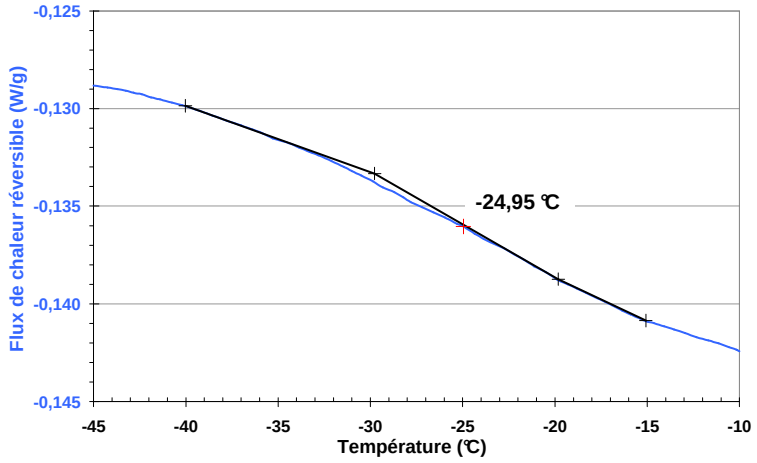
La vitesse de chauffe résultante est donc parfois plus rapide, parfois plus lente, que la vitesse de chauffe linéaire sous jacente représentée par le paramètre α. Cette évolution de température non plus constante mais modulée sinusoïdalement est utilisée de façon à pouvoir déconvoluer le signal obtenu par transformées de Fourier en un signal réversible et un signal irréversible. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque l'on s'intéresse à des matériaux dont les transitions vitreuses sont très faiblement marquées, comme le PA6, la DSC conventionnelle ne pouvant faire la part du bruit et du signal lors des transitions. En utilisant

la MDSC, le signal réversible n'est pas bruité par le passage de phénomènes irréversibles (perte d'eau, recristallisation, …) contrairement au signal irréversible qui présente des fluctuations dues à ces phénomènes (Figure I-10 a)). Néanmoins, même avec la technique MDSC, la transition vitreuse du PA6 n'est pas très prononcée sur le signal réversible (Figure I-10). JIN[JIN84] a montré que sa détection est d'autant plus difficile que les taux de cristallinité et d'orientation de l'échantillon sont élevés.

Afin de réaliser nos mesures et de s'assurer de la reproductibilité des résultats, des échantillons de PA6 de quelques milligrammes sont prélevés et placés dans des creusets en aluminium. L'expérience s'effectue en mesurant la différence de flux de chaleur entre l'un de ces creusets et un creuset identique vide. Le signal réversible présente un point d'inflexion caractérisant la température de transition vitreuse T_g (Figure I-10). La fusion est une transition endothermique qui, au cours du chauffage, fait passer un matériau d'un état solide cristallin ou amorphe à un état liquide. En calorimétrie la température de fusion T_F est déterminée à partir de l'extremum du pic de fusion (Figure I-11).



a)



b)

Figure I-10 : Mesures MDSC des transitions vitreuses du PA6 a) sec et b) saturé en humidité

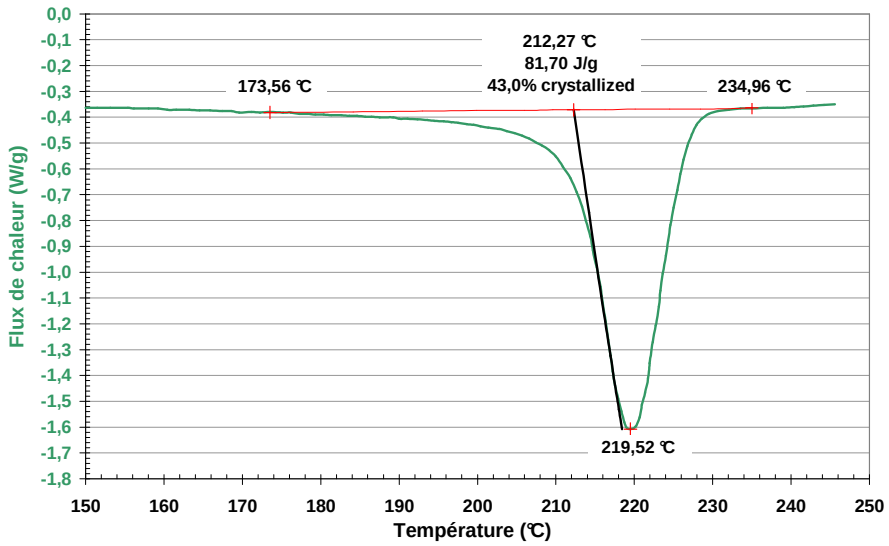


Figure I-11 : Mesure MDSC de la température et de la chaleur de fusion du PA6 sec

L'enthalpie de fusion ΔH_f est l'énergie nécessaire à la fusion et elle est calculée par intégration du pic DSC en fonction du temps. Le taux de cristallinité χ_c est calculé à partir du rapport entre l'enthalpie de fusion de l'échantillon et celle du même matériau entièrement cristallisé :

$$\chi_C = \frac{\Delta H_{fus} - \Delta H_{crist}}{\Delta H_{litt}} \qquad \textbf{(I-3)}$$

Avec,

ΔH_{fus} l'enthalpie de fusion, en $J.g^{-1}$, mesurée sur le thermographe MDSC ;

ΔH_{crist} l'enthalpie de cristallisation, en $J.g^{-1}$, nulle pour notre matériau (pas de pic de cristallisation) ;

ΔH_{litt} l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100 % cristallin, en $J.g^{-1}$, obtenue dans la littérature [KOH95].

Les résultats obtenus par MDSC sont relativement reproductibles et en accord avec la littérature. Ils sont récapitulés dans le Tableau I-2.

Données	PA6 sec	PA6 saturé en humidité
Température de transition vitreuse T_g	52° C	-25°C
Température de fusion T_F	220°C	
Taux de cristallinité χ_c	43 %	

Tableau I-2 : Données mesurées par MDSC pour le PA6 sec et saturé en humidité

Le taux de cristallinité, légèrement supérieur aux données théoriques, s'explique par le procédé de mise en forme : la coulée monomère assure une augmentation de la cristallinité dans le matériau. Les valeurs de la température de transition vitreuse expliquent les différences de comportement entre le PA6 sec et le PA6 saturé en humidité. A l'ambiante, le PA6 sec est en dessous de sa température de transition vitreuse alors que le PA6 saturé en humidité est au dessus, ce qui lui confère une plus grande mobilité moléculaire, facilitant le glissement des chaînes entre elles. Il est ainsi très largement démontré que la T_g des polyamides 6 peut subir des variations très importantes en fonction du taux d'humidité [KHA95, KHA97].

Il est important de noter que les échantillons de PA6 saturé en humidité sont immergés dans l'eau avant de réaliser les mesures MDSC. La désorption étant relativement rapide, il est primordial, pour assurer une bonne reproductibilité des mesures, de prélever les échantillons immergés et de les placer dans les creusets au dernier moment, juste avant de lancer le processus expérimental, pour s'assurer d'une saturation en humidité maximale.

I.3.2. Microstructurale

a. Microtome

La microtomie consiste à découper des lames minces dans un échantillon massif. Il est alors possible d'observer à la fois les lames minces découpées mais aussi la surface de l'échantillon massif qui a alors subi un surfaçage. Un microtome permet de faire des lames de dimension comprise entre 1µm et quelques dizaines de microns. Le préfixe « cryo » vient du fait que ces appareils peuvent être équipés d'un dispositif de refroidissement à l'azote qui permet de découper des échantillons jusqu'à la température de l'azote liquide [COR06].

Pour le PA6 sec, la procédure expérimentale ayant donné les meilleurs résultats a consisté à découper des lamelles de 2 microns d'épaisseur à l'aide d'un couteau de verre à l'ambiante. Le couteau de verre a l'avantage par rapport à la lame de tungstène traditionnelle d'être facilement remplaçable et recyclable. Pour améliorer la découpe tout en se déchargeant des contraintes lourdes d'un refroidissement à l'azote liquide, un aérosol non statique est utilisée afin d'abaisser la température en surface de l'échantillon à découper. L'autre avantage conféré par ce refroidissement, qui peut atteindre des températures de -50°C, est que l'on peut totalement contrôler la température de la découpe et ajuster facilement celle-ci afin d'optimiser la qualité de la découpe, en obtenant des lamelles qui ne s'enroulent pas sur elle-même, comme à l'ambiante, ou qui soient trop fragiles. A la température optimisée, les lamelles glissent le long du couteau et sont récupérées afin d'être placées entre lames et lamelles pour être observées au microscope optique à transmission. Afin de figer les lames découpées et faciliter la pose entre lame et lamelle, une solution à base d'huile de bois de cèdre est utilisée, avec l'intérêt d'avoir le même indice de réfraction que le verre. Cette huile, relativement visqueuse, facilite la dépose horizontale de la lamelle prélevée et permet d'éviter la présence de bulles d'air entre les lames et lamelles de verre.

En observant ces lamelles prélevées au microscope optique avec polariseurs et analyseurs croisés [MAG01], nous distinguons deux zones : un cœur globalement isotrope et une peau d'environ 60µm où la texture cristalline apparait différente de celle du cœur (Figure I-12 et Figure I-13). De plus, on ne constate pas d'orientation particulière de l'organisation cristalline dans la zone cœur (Figure I-14 a)). Il est difficile de se prononcer sur la valeur du diamètre moyen des sphérolites étant donné que leurs frontières ne sont pas bien distinctes et semblent

s'interpénétrer (Figure I-14 b)). Néanmoins, leur diamètre moyen semble avoisiner les 10µm mais on note une variabilité importante des mesures.

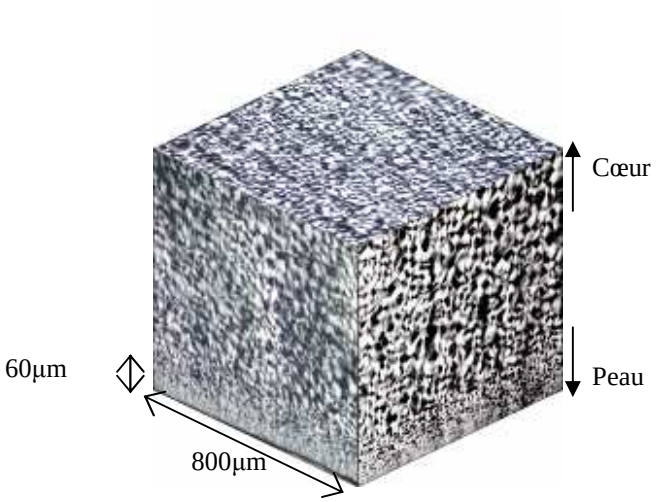


Figure I-12 : Représentation microscopique 3D de la structure sphérolitique du PA6

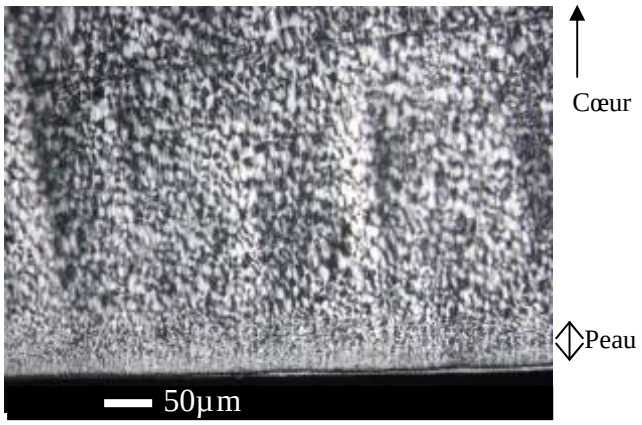


Figure I-13 : Mise en évidence au microscope optique de deux domaines microstructuraux distincts

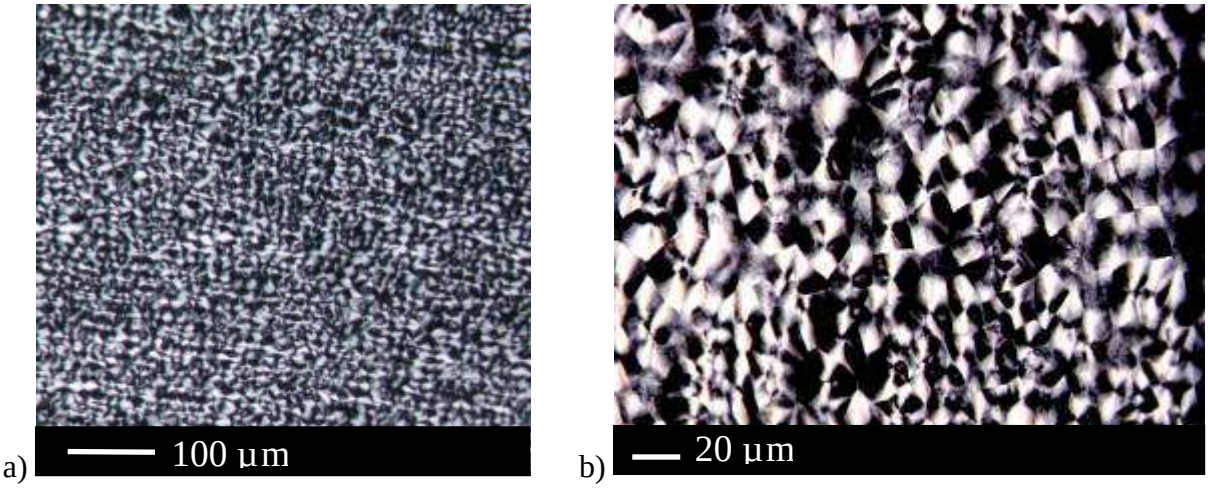


Figure I-14 : Observation de la microstructure dans la zone de cœur - a) Mise en évidence de l'isotropie - b) Observation de l'enchevêtrement des sphérolites

A partir de ces observations, nous pouvons affirmer que la cryomicrotomie permet d'identifier rapidement le type ainsi que les dimensions caractéristiques de la microstructure de notre PA6. Cependant cette technique n'est pas suffisamment performante pour aboutir à des observations et des mesures de qualité ; les traces laissées par le couteau sur les surfaces ainsi qu'une légère déformation de la microstructure par le passage de celui-ci sont autant de points pénalisants pour la précision de l'observation et des mesures.

b. Microscopie Electronique à Balayage

L'application de la Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.) aux polymères a déjà permis, dans de nombreuses études, de révéler la microstructure. Dans le cas des matériaux polymères, la sensibilité à l'échauffement associé au caractère non-conducteur du matériau conduisent à prendre d'importantes précautions dans la préparation des échantillons [PLU01].

Les M.E.B. classiquement utilisés nécessitent des tensions d'accélération de quelques dizaines de kilovolts (kV) et une forte métallisation du matériau, ceci au détriment des détails d'observation. Aussi les M.E.B. à effet de champ permettent de travailler à des tensions d'accélération de quelques kV seulement avec d'excellentes qualités d'observation. Toutes les observations décrites par la suite ont été réalisées avec ce dernier type de microscope : un microscope Zeiss Gemini 982 a été utilisé dans cette étude [MAR03].

Avant toute observation, la préparation des échantillons sera réalisée en reprenant chacune des étapes décrites ci-dessous :

- Un dépôt de laque d'argent sur tout l'échantillon excepté sur la zone à observer. Ce dépôt permet d'éviter tout dégazage de l'échantillon dans l'enceinte du M.E.B. lors de la mise sous vide d'une part, et assure une bonne conductivité d'autre part.
- Les échantillons ont été métallisés à l'aide d'un dépôt d'or-palladium d'environ 3 nm, pour éviter l'accumulation d'électrons à la surface en assurant une bonne conductivité sans nuire à l'observation.
- Enfin, pour mettre en évidence le relief présent sur la surface, le détecteur à électrons secondaires sera utilisé.

Grace à ces deux dépôts, il est possible de travailler à des grossissements relativement importants pouvant atteindre 100 000 fois, permettant la mise en évidence de détails de l'ordre du demi-micron. Il est néanmoins nécessaire de préciser que le choix de la tension d'accélération et de la distance de travail ainsi que la rapidité de mise au point sur l'échantillon permettront de garder une qualité d'observation optimale en évitant au maximum toute accumulation d'électrons à la surface de l'échantillon [LAF04].

Sphérolites et attaque chimique

De nombreuses attaques chimiques sont présentées dans la littérature afin de révéler la microstructure de polymères. Celle utilisée dans cette étude, présentée à l'Annexe 1, s'inspire d'une attaque permanganique ($KMnO_4$) utilisée pour révéler la structure sphérolitique de polyéthylène (PE). La réussite de l'attaque chimique nécessite que la solution utilisée attaque préférentiellement la phase amorphe.

D'autres attaques à base de N-méthylpyrrolidone (NMP), utilisées pour le PA11 [VAN67], ont également été envisagées mais n'ont pas permis d'atteindre des qualités d'observation comparables à celles obtenues à partir de l'attaque permanganique.

La principale difficulté d'une attaque chimique réside dans l'optimisation du temps d'attaque, surtout lorsque celle-ci s'effectue en plusieurs étapes. En effet, dans le cas de l'attaque permanganique, chaque étape de l'attaque ou cycle de lavage a un rôle précis et doit être optimisé afin d'obtenir le meilleur résultat possible. Il s'agit d'obtenir le meilleur compromis entre une attaque de la phase amorphe suffisamment importante pour révéler la phase cristalline et une attaque de la phase cristalline pas trop importante.

L'attaque chimique utilisée étant relativement rapide et agressive, il est important de ne pas négliger le polissage de l'échantillon pour permettre une attaque homogène sur toute la surface et ainsi gagner en qualité d'observation.

En observant la Figure I-15, on peut distinguer clairement les frontières polygonales des sphérolites : durant la phase de mise en œuvre du matériau, ceux-ci se sont développés jusqu'à s'interpénétrer (cf. I.1.3). La Figure I-16 permet également de mettre en évidence les lamelles cristallines : l'attaque chimique a bien dissout les phases amorphes intersphérolitiques et inter-lamellaires préférentiellement à la phase cristalline. On peut également noter que la phase amorphe intersphérolitique n'est pas très étendue. Elle est même inexistante entre certains sphérolites observés à la Figure I-15 b). Ainsi, cette attaque permanganique a permis de révéler une microstructure sphérolitique dont le diamètre varie entre 5 et 10µm, une zone amorphe localisée entre les sphérolites (phase amorphe libre) et entre les lamelles cristallines (phase amorphe confinée) [CAS98].

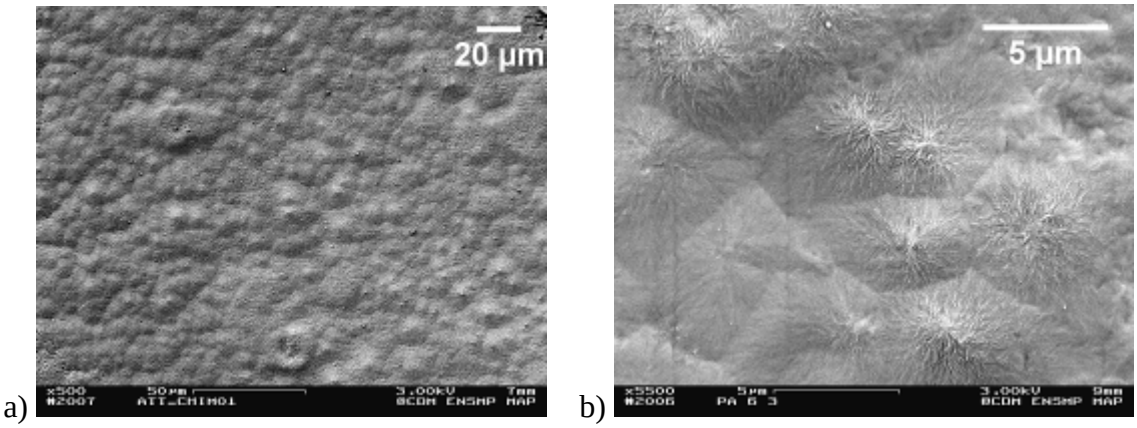


Figure I-15 : Mise en évidence au M.E.B. des frontières sphérolitiques

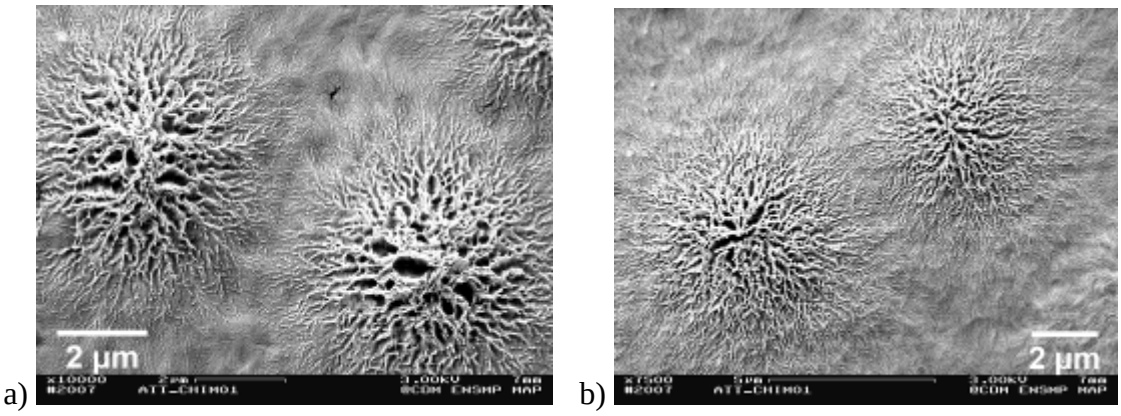


Figure I-16 : Mise en évidence après attaque chimique de la microstructure sphérolitique (observation M.E.B)

Cavités et cryofractographie

La cryofractographie permet de révéler la microstructure initiale du matériau sans le déformer ni l'attaquer chimiquement. Cette technique consiste à plonger un échantillon dans l'azote liquide pendant plusieurs heures pour assurer un refroidissement total. Dans le cas de cette étude, une lame de rasoir a été préalablement implantée dans l'échantillon avant refroidissement, pour permettre de fissurer plus rapidement le matériau. La microstructure obtenue est alors considérée comme représentative de la microstructure initiale [LAF04].

Nous définirons donc à partir de ces faciès de rupture les zones dites "fragiles" dans la suite de ce mémoire (Figure I-17). Le faciès issu de la cryofractographie présente un relief relativement peu perturbé (Figure I-17 a)). En observant la surface à de plus forts grossissements (Figure I-17 c) et d)), on peut distinguer un relief constitué de creux et de bosses, relativement sphériques, et assimilables, compte-tenu des dimensions, à des sphérolites et à leur enveloppe. Deux constats sont alors mis en évidence par ces clichés : le diamètre moyen d'un sphérolite est d'environ 10µm (Figure I-17 f)) et le mode de rupture est intersphérolitique. Les observations des zones fragiles des faciès de rupture d'éprouvettes sollicitées en traction et en fluage, décrites au Chapitre III, permettront de valider ce mode de rupture intersphérolitique, observé après cryofractographie.

Aussi, à des grossissements encore plus importants, la Figure I-17 f) et g) met en évidence la présence de porosité au cœur du sphérolite. Une étude détaillée sur l'ensemble de la surface a démontré l'existence de cette porosité dans toute la microstructure, en proportion relativement homogène (Figure I-18). Ces cavités se sont très certainement formées dans la structure lors de la cristallisation, la vitesse de refroidissement jouant un rôle très important dans la formation de ces cavités [FRI79].

Une analyse approfondie de ces clichés à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image a permis de mesurer une taille de porosité de quelques centaines de nanomètres et un taux de porosité compris entre 1 et 2 % suivant les zones étudiées. Il est nécessaire de préciser qu'il est difficile d'avoir une estimation précise de la taille et du taux de porosité compte-tenu des faibles dimensions de ces porosités. Les effets d'ombre ainsi que le manque de netteté dû aux forts grossissements sont en partie responsables de ces incertitudes de mesure.

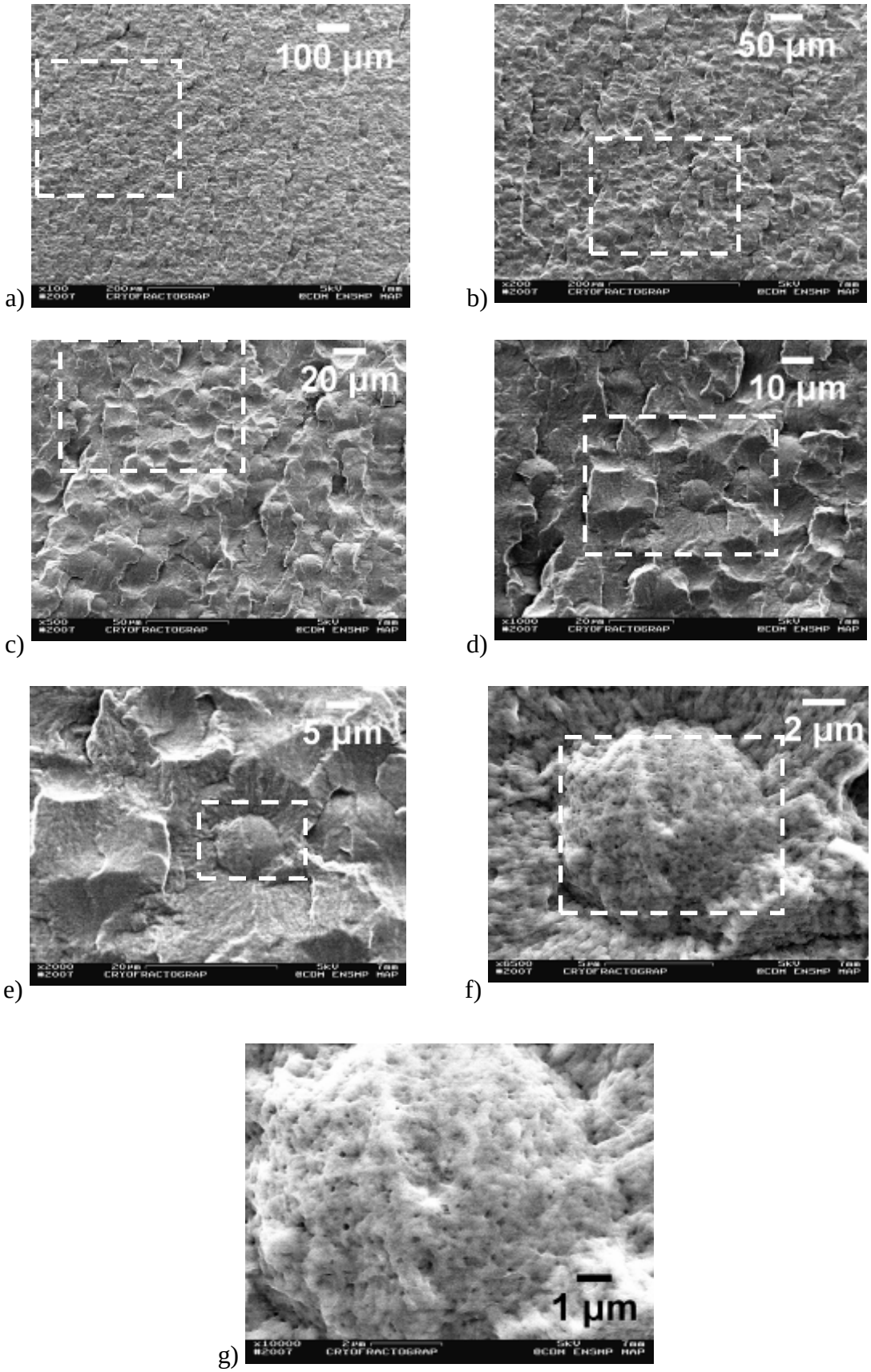


Figure I-17 : Observation à différentes échelles d'un faciès dit "fragile" – grossissements progressifs d'une surface fragile à l'observation d'un sphérolite

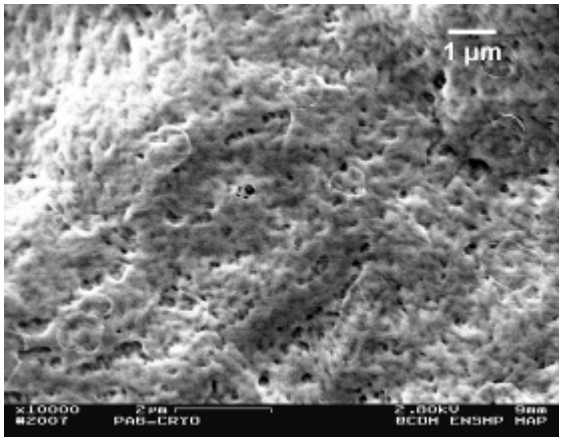


Figure I-18 : Mise en évidence de la présence de porosité initiale dans la zone intersphérolitique

Ce chapitre a permis d'introduire et développer les principaux thèmes auxquels nous ferons référence dans notre étude expérimentale.

Nous avons ainsi caractérisé le PA6 de notre étude par une mesure de ses températures de transition vitreuse et de fusion, pour le matériau sec et saturé en humidité, et de son taux de cristallinité. Nous avons également présenté les procédés expérimentaux utilisés pour vieillir le PA6 utilisé.

Enfin les observations au M.E.B. après cryofractographie ont permis de mettre en évidence la présence d'une porosité initiale dans le matériau de l'étude. Le mode de rupture fragile observé sur notre PA6 est intersphérolitique.

II. Procédure Expérimentale & Résultats

Dans ce chapitre, nous allons tenter de retranscrire les résultats expérimentaux obtenus à partir d'essais de traction et de fluage réalisées sur des éprouvettes axisymétriques. Une analyse de l'influence de la triaxialité et de l'humidité sera également proposée.

Des essais de traction sur éprouvettes lisses ont ainsi été réalisés pour définir les paramètres matériau nécessaires à la modélisation du comportement du PA6 aux temps courts et plus particulièrement lors de la mise en charge des essais de fluage.

Les essais de fluage sur éprouvettes lisses permettront la modélisation du comportement du matériau aux temps longs. Une des originalités de cette étude sera la réalisation d'essais de fluage sur éprouvettes entaillées, avec différents rayons en fond d'entaille, afin de constituer d'une part une base de données relative à la rupture et d'autre part d'étudier la sensibilité du temps à rupture vis-à-vis de l'état de triaxialité dans l'éprouvette. Ce type d'essais de fluage, peu présent dans la littérature, constituera ainsi le support à l'étude d'une loi de comportement multiaxiale.

Enfin, une étude comparative avec les résultats obtenus pour le matériau saturé en humidité sera réalisée. Elle permettra de décrire l'influence du vieillissement humide sur le comportement du PA6 sollicité en fluage.

II.1. Objectif des essais

Avant de présenter les résultats expérimentaux de notre étude, il semblait important de décrire la préparation et les motivations de l'étude expérimentale en précisant les choix faits sur les moyens expérimentaux mis en œuvre.

II.1.1. Choix des éprouvettes

Toutes les éprouvettes constituant la matrice d'essai (Partie II.1.3) sont issues de la même plaque de PA6 fournie par Angst & Pfister (Annexe 1). Afin de s'affranchir des hypothèses classiques lors de la simulation numérique (Chapitre V) pour la modélisation 2D (contraintes planes, déformations planes), des éprouvettes axisymétriques ont été usinées au tour suivant les normes ASTM D638-91 [D638] et D2990 [D2990] (Figure II-1). En effet, ces éprouvettes axisymétriques présentent l'avantage de pouvoir être modélisables en 2D, ce qui permet de diminuer les temps de calcul tout en s'affranchissant d'hypothèses réductrices.

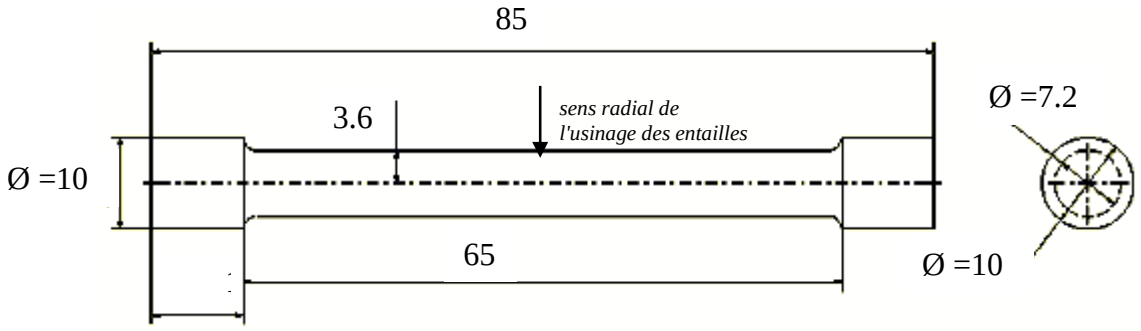


Figure II-1 : Géométrie des éprouvettes axisymétriques lisses et position des entailles (toutes les dimensions en mm)

Pour permettre entre autre d'étudier les effets de la triaxialité (équation (II-1) ci-après), des entailles, de rayon variant entre 0,45mm et 4mm, ont été usinées au centre de l'éprouvette, comme indiquées sur la Figure II-1, à l'aide d'un outil prévu à cet effet. Dans la suite de ce mémoire, les éprouvettes axisymétriques entaillées, de rayon fond d'entaille minimal de 0,45mm, seront renommées en éprouvettes axisymétriques fissurées. Le choix de ce rayon minimal est en partie dû aux contraintes d'usinage qui ne permettaient pas une précision et une qualité de découpe suffisante à de plus faibles rayons. En effet, pour des rayons en fond d'entaille plus faibles, les éprouvettes entaillées apparaissaient fragiles, cassant lors de l'usinage ou après le moindre choc. Nous justifierons par la suite les raisons de cette appropriation de vocabulaire (Chapitre III). Nous pouvons également définir les paramètres suivants (Figure II-2) :

- r_0 le rayon en fond d'entaille ;
- a la profondeur de l'entaille ;
- b la longueur du ligament non fissuré ;
- R le rayon de la partie non entaillée de l'éprouvette axisymétrique.

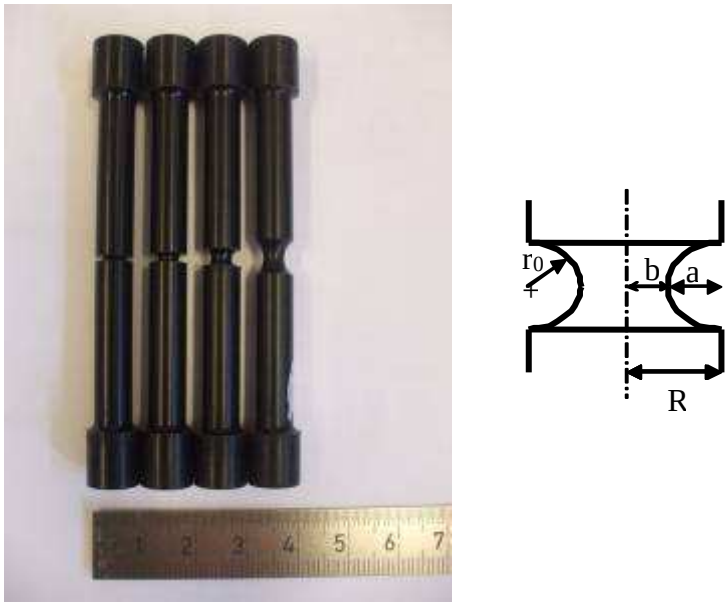


Figure II-2 : Photographie des éprouvettes entaillées de l'étude et définition des paramètres géométriques de l'entaille

A partir de ces paramètres géométriques, nous pouvons définir le taux de triaxialité maximal (au centre de la section minimale de l'éprouvette) des contraintes τ, à partir de la formule de Bridgman [BRI44], définie par l'équation (II-1). On note que pour des éprouvettes lisses, pour lesquelles r_0 est infini, le taux de triaxialité est égal à 1/3.

$$\tau = \frac{\sigma_m}{\sigma_{eq}} = \frac{1}{3} + \ln\left(1 + \frac{b}{2r_0}\right) \qquad \textbf{(II-1)}$$

Pour vérifier l'isotropie du matériau, les éprouvettes lisses ont été usinées, dans la plaque, dans le sens de la longueur, dans le sens de la largeur et à 45°. Nous ne pouvons pas vérifier l'isotropie dans le sens de l'épaisseur mais nous ferons l'hypothèse que l'effet de peau mis en évidence dans la section I.3.2 disparaît lors de l'usinage. Nous sommes néanmoins conscients que le passage de l'outil lors de l'usinage pourrait modifier les propriétés mécaniques en surface de l'éprouvette par un effet d'échauffement et de plastification. Il faut noter que l'on peut limiter ces effets, compte-tenu de la viscosité du matériau de l'étude, en diminuant la vitesse d'usinage.

Pour s'assurer de la répétabilité des essais présentés dans la suite, les éprouvettes seront stockées, après assèchement dans une étuve, dans des dessicateurs afin d'éviter toute absorption d'humidité avant l'essai. Le Silicagel, additionné d'un indicateur coloré au Cobalt, permet de piéger toutes les molécules d'eau encore présentes dans le dessicateur et présente l'avantage d'être régénérable à 110°C lorsqu'il est saturé en solvant.

Pour étudier l'influence de l'humidité sur le comportement du PA6, des éprouvettes axisymétriques lisses et fissurées, saturées en eau, seront sollicitées. Les résultats ainsi obtenus seront comparés à ceux obtenus pour le matériau sec. Aucun résultat ne sera cependant accessible pour des conditions d'absorption intermédiaires.

II.1.2. Conditions expérimentales

Les polymères et plus particulièrement le PA6, très hydrophile, sont relativement sensibles à l'environnement. Aussi, pour assurer une certaine répétabilité des résultats expérimentaux, il était indispensable de maîtriser les conditions environnementales pendant les essais. Ainsi, dans la suite de ce mémoire, tous les essais présentés ont été réalisés à température et humidité contrôlées (20°C ± 0,2°C et 50% ± 0,5%), dans une salle dépourvue de toute source de lumière excepté celle nécessaire au suivi de l'essai.

Pour réaliser ces essais, les moyens expérimentaux régulièrement utilisés sont énumérés ci-dessous (Figure II-3) :

- Une machine d'essai capable de travailler en température, en déplacement et en force ;
- Un capteur de déplacement de type LVDT (Linear Voltage Differential Transducer), pour mesurer les déplacements entre les mors ;
- Un capteur de force d'une capacité de 500 daN ;
- Un capteur laser, pour mesurer les déplacements dans la zone utile, à partir de 2 scotchs placés sur l'éprouvette ;
- Une caméra numérique pour prendre des clichés au cours des essais ;

- D'autres moyens techniques ont été utilisés de façon plus ponctuelle : une caméra thermique a permis de suivre l'évolution de température au cours d'un chargement de traction et un système étanche a été adapté au montage expérimental pour réaliser des essais à saturation d'humidité.

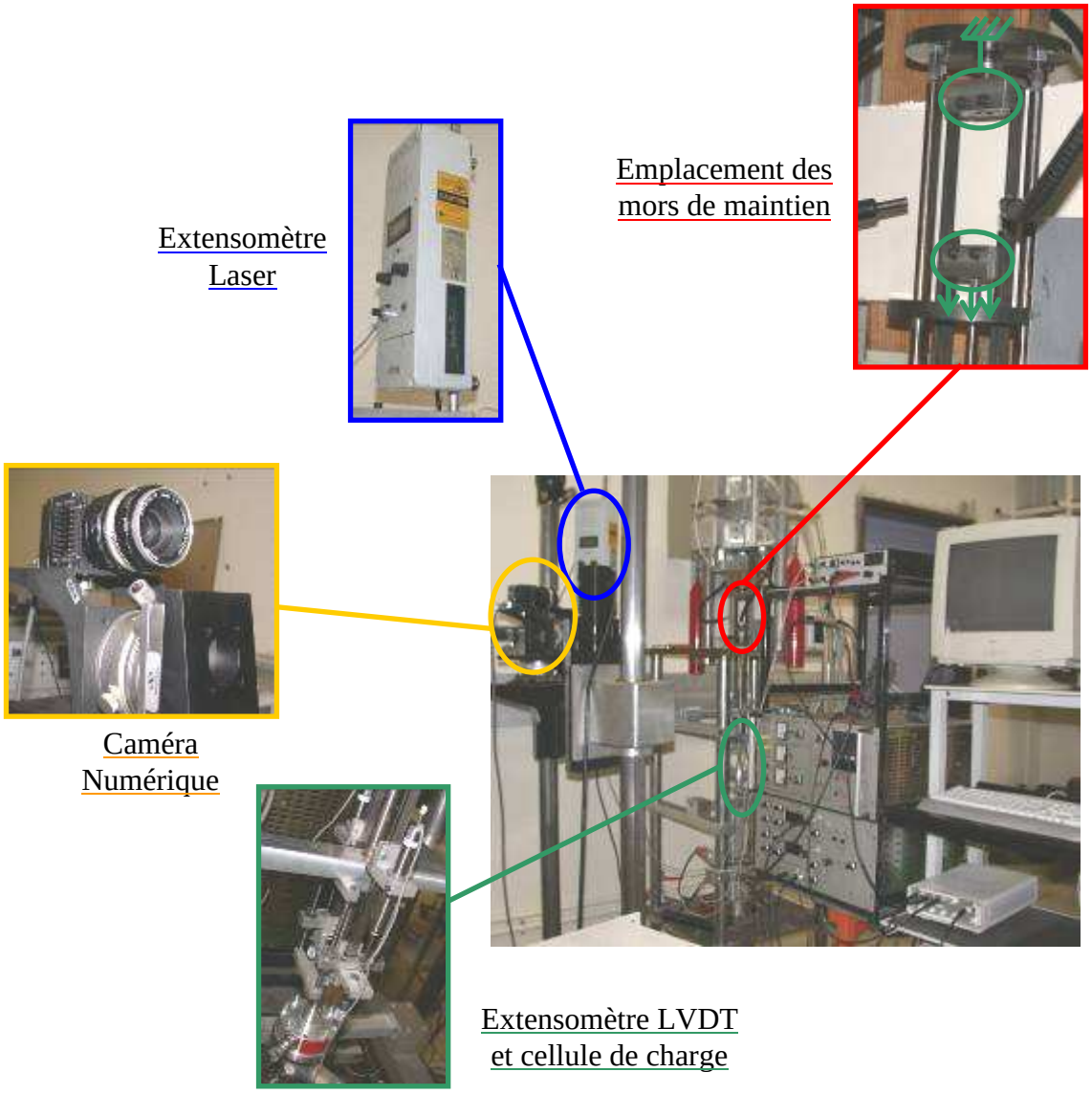


Figure II-3 : Moyens expérimentaux et d'acquisition utilisés

Pour mesurer les déplacements, deux types d'acquisition ont été réalisés simultanément :

- une mesure LVDT a permis de mesurer les déplacements entre les mors. Ce type d'acquisition n'est admissible que si les déplacements sont homogènes durant la sollicitation. Nous n'avons accès qu'à des déformations globales de l'éprouvette ;
- une mesure laser a permis de mesurer les déplacements dans la zone utile définie entre des marqueurs spéciaux collés, appelés scotchs dans la suite du manuscrit (Annexe 3). L'extensomètre laser permet de mesurer, par réflexion, le déplacement entre les bords bas des scotchs et nous avons ainsi accès à une mesure locale de la déformation. Ce système est particulièrement utile lorsque les déformations sont hétérogènes dans l'éprouvette, ce qui est notamment le cas pour les éprouvettes axisymétriques entaillées et fissurées. Il faut noter que le positionnement des scotchs sur l'éprouvette

n'étant pas maîtrisé, une mesure de l'écartement initial entre ces scotchs était systématiquement réalisée afin de normaliser l'allongement.

Pour étudier l'influence de l'humidité sur le comportement du PA6, les essais seront réalisés avec les moyens expérimentaux et d'acquisition décrits ci-dessus (Figure II-3). Afin de conserver un état de saturation en humidité pour l'éprouvette testée, une cuve étanche a été adaptée sur le montage expérimental afin de garder une partie de l'éprouvette immergée dans l'eau : pour pouvoir fixer l'éprouvette aux mors de maintien, seule l'extrémité haute de l'éprouvette n'est pas immergée.

Cette cuve étanche et transparente, en polycarbonate et acier inoxydable (Figure II-4), a permis de réaliser les mesures par l'extensomètre laser. Les parois transparentes ont également permis de prendre des clichés au cours des essais afin de compléter les informations obtenues par les moyens d'acquisition.

Figure II-4 : Cuve étanche utilisée pour les essais sous conditions humides

II.1.3. Types d'essais

Les essais de traction monotone donnent les informations de départ pour la modélisation du comportement du matériau : relation linéaire ou non entre les contraintes et les déformations, Module d'Young apparent, limite l'élasticité, contrainte du plateau viscoplastique. Les essais de traction sur éprouvettes lisses ont été réalisés dans le but de définir les paramètres matériau nécessaires à la modélisation du comportement du matériau aux temps courts et plus particulièrement lors de la mise en charge des essais de fluage. Ainsi, la limite haute pour les essais de fluage, correspondant à la valeur de la contrainte du plateau viscoplastique, sera définie.

Les essais de fluage sur éprouvettes lisses vont permettre de révéler la présence d'une composante de déformation visqueuse et donc de modéliser le comportement du matériau aux temps longs.

Les essais de fluage sur éprouvettes fissurées vont favoriser un état de contrainte multiaxial dans la section minimale. C'est une originalité de cette étude dans la mesure où les données expérimentales rencontrées souvent dans la littérature sont uniquement uniaxiales. Ces essais vont alors permettre la constitution d'une base de données relative à la rupture : on mesurera le temps à rupture, noté t_R, l'ouverture de l'entaille en fonction du temps, notée dans la suite $\delta(t)$, pour pouvoir traiter ensuite l'évolution de la vitesse d'ouverture de l'entaille. Une fois l'éprouvette cassée, on pourra observer les faciès de rupture à l'aide de différentes

techniques d'observation, afin de répertorier les micromécanismes de déformation, d'endommagement et de rupture.

Les essais de fluage sur éprouvettes entaillées vont permettre ainsi de faire varier le taux de triaxialité, défini à l'équation (II-1), et d'étudier la sensibilité du temps à rupture vis-à-vis de cette variable.

Enfin, pour étudier l'influence de l'humidité sur le comportement du matériau de l'étude, des essais de traction monotone et de fluage sur éprouvettes lisses et fissurées ont été réalisés sur des éprouvettes saturées en humidité. Faute de temps, nous n'avons pas pu effectuer des essais de fluage sur les différentes éprouvettes entaillées, en milieu humide. Il faut signaler que les essais de fluage peuvent durer très longtemps : les essais les plus longs ont duré plus d'un mois sans atteindre la rupture, le plus long ayant duré 50 jours. L'essai le plus long mené à rupture a duré un peu plus de 18 jours.

II.2. Résultats pour le matériau "sec"

Afin d'étudier le comportement du matériau "sec", les éprouvettes utilisées pour réaliser les essais ont été stockées dans un dessicateur (section II.1.1). Nous contrôlons donc la teneur massique initiale en eau des éprouvettes ainsi que les conditions expérimentales, en termes de température et d'humidité. Cependant, nous sommes conscients que, le matériau étant très hydrophile, l'éprouvette ne restera jamais rigoureusement dépourvue d'humidité en cours d'essai, notamment pour les essais de fluage où l'humidité ambiante fera varier la teneur massique en eau de l'éprouvette. Aussi, les mesures massiques des éprouvettes, réalisées avant et après les essais les plus longs allant jusqu'à 50 jours ont révélé des teneurs massiques en eau n'atteignant pas les 1%. Idéalement, il est évident qu'il serait nécessaire de réaliser les essais dans un environnement anhydre pour totalement maîtriser l'influence de l'humidité. Néanmoins, ces conditions expérimentales très contraignantes couplées aux résultats des mesures de teneur massique nous ont conduits à négliger l'influence de l'humidité ambiante sur les résultats expérimentaux et à considérer le matériau comme sec tout au long des essais.

II.2.1. Traction

Les éprouvettes ont été prélevées à différents endroits et selon différentes orientations de la plaque afin de s'assurer que le matériau présente des propriétés mécaniques homogènes et isotropes dans toute la plaque (section II.1.1). Pour cela ces éprouvettes ont été prélevées dans trois directions différentes : dans le sens de la longueur de la plaque, à 45° et à 90° de cette orientation. Les résultats obtenus (Figure II-5) assurent qu'il n'y a pas d'effet d'orientation de la plaque.

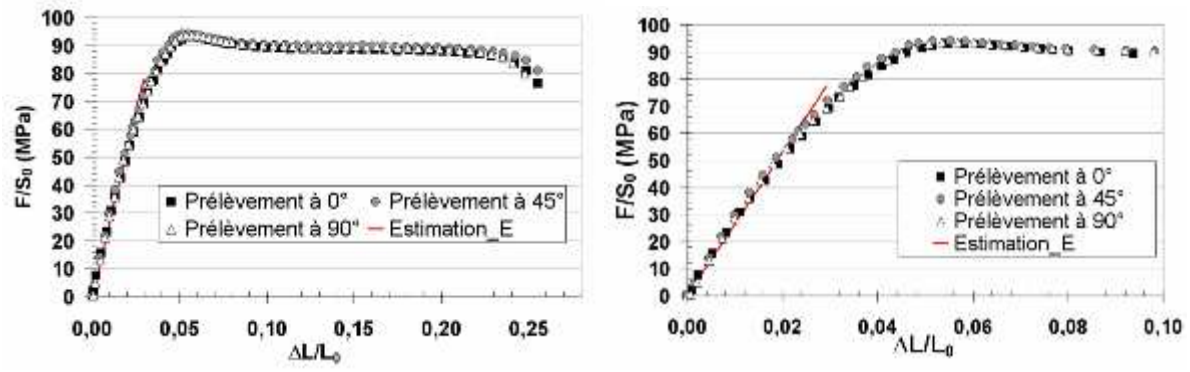


Figure II-5 : Courbes Contrainte/Déformation à 0,026s^{-1}

Nous avons choisi d'utiliser 3 vitesses de sollicitation différentes, pour les essais de traction, afin d'en étudier l'influence. Les essais de traction monotone ont donc été réalisés à des vitesses de déformation comprises entre 0,0025 et 0,026 s^{-1}, vitesse correspondant à la vitesse maximale admissible par la machine utilisée pour ces essais. La plage de vitesses couverte par ces 3 valeurs n'est certes pas très importante mais l'objectif principal est avant tout d'étudier l'influence de la vitesse de sollicitation lors de la mise en charge des essais de fluage qui sera effectuée à la vitesse maximale admissible par la machine. Nous n'étudierons donc qu'une décade de vitesse qui couvre largement toutes les variations de la vitesse de sollicitation lors de la mise en charge des essais de fluage.

Nous observons sur la Figure II-6 qu'il n'y a pas d'influence significative de la vitesse de sollicitation, pour des niveaux de contrainte inférieurs à 80 MPa. Les essais sont relativement reproductibles. Le comportement est relativement linéaire jusqu'à 40 MPa. On atteint un pic de contrainte à environ 6% de déformation puis le niveau de contrainte diminue jusqu'à atteindre un plateau viscoplastique où le niveau de contrainte reste relativement stable. A partir de 20 % de déformation, la rupture finale de l'éprouvette va s'initier. La vitesse de sollicitation influence le comportement du matériau essentiellement sur deux aspects :

- Le seuil du plateau viscoplastique diminue avec la vitesse de sollicitation ;
- La limite à rupture diminue avec l'augmentation de la vitesse de sollicitation.

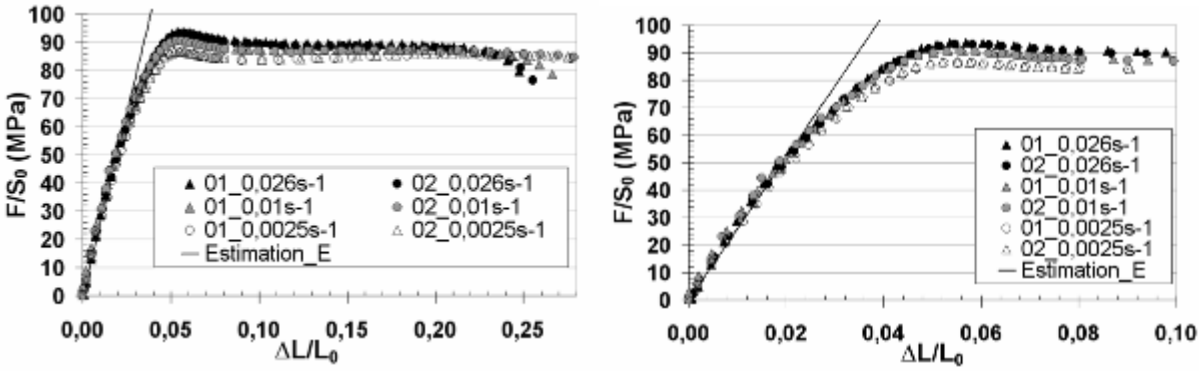


Figure II-6 : Courbes de traction à différentes vitesses de déformation

A partir de ces essais, nous avons déterminé les grandeurs suivantes :

- Le module d'Young apparent est de l'ordre de 2 850 MPa ;
- La limite d'élasticité, correspondant à la déviation par rapport à la linéarité, est de l'ordre de 40 MPa ;
- La contrainte maximale, mesurée pour la vitesse maximale admissible de sollicitation, est de 94 MPa ;
- La contrainte limite pour les essais de fluage est définie à 82 MPa.

Aussi, les clichés obtenus à partir de la caméra numérique ont permis d'observer l'apparition de la striction (Figure II-7). Ce phénomène, caractéristique d'une réduction diamétrale confinée, apparaît sur le plateau viscoplastique, au niveau de contrainte le plus bas sur ce plateau. On note que la striction se caractérise par une diminution diamétrale et par un blanchiment caractéristique d'un phénomène de cavitation [LAF04], [BOI09]. La zone strictionnée peut s'étendre sur près d'un centimètre en fin d'essai. Il faut cependant noter que ce n'est qu'une observation visuelle et ce ne sera qu'après avoir effectué des observations microscopiques sur des essais interrompus que nous pourrons affirmer être dans la phase de striction, qui débute très certainement avant le niveau de déformation observé visuellement.

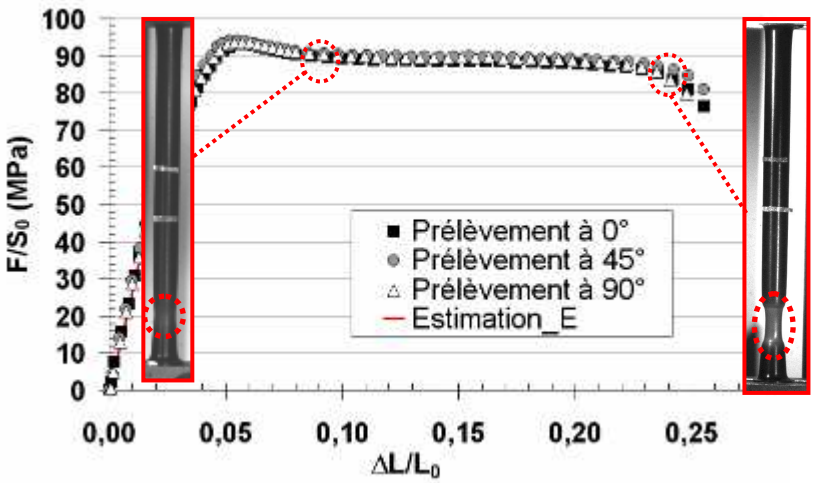


Figure II-7 : Mise en évidence du phénomène de striction

Aussi, des observations réalisées en tomographie des zones strictionnées ont permis de mettre en évidence que le blanchiment observé sur les clichés de la Figure II-7 témoigne bien d'un développement de la cavitation. La Figure II-8 met en évidence la présence, dans la zone strictionnée, d'amas de cavités, étirées dans le sens du chargement, et dont la taille, supérieure à celle des cavités initiales (Figure I-18), est de quelques microns. Ces analyses d'images, réalisées à l'ESRF de Grenoble, ainsi que la technique expérimentale associée seront décrites en détail dans le Chapitre III.

L'utilisation d'une caméra thermique a permis de suivre l'évolution de la température des éprouvettes en cours d'essai (Figure II-9). Les clichés réalisés en cours de sollicitation ont mis en évidence un échauffement relativement homogène de l'éprouvette dès les premiers instants de l'essai. A partir d'un niveau de déformation de 5%, on distingue une zone thermiquement plus chaude (Figure II-9a) qui va correspondre à la zone strictionnée qui apparaîtra

visuellement à partir de 10% de sollicitation. A 15% de déformation, la température maximale mesurée atteint même près de 60°C au centre de la zone strictionnée (Figure II-9b).

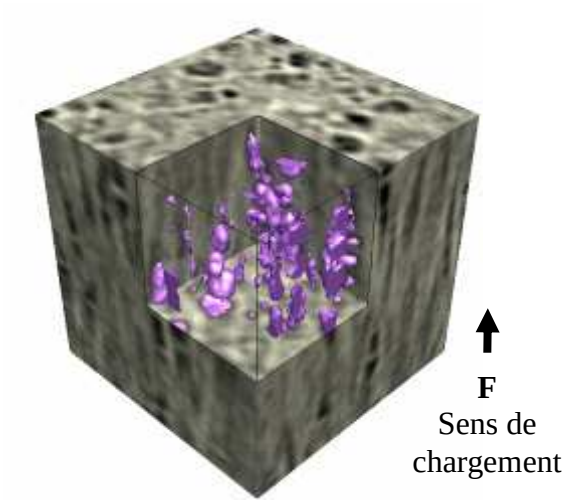
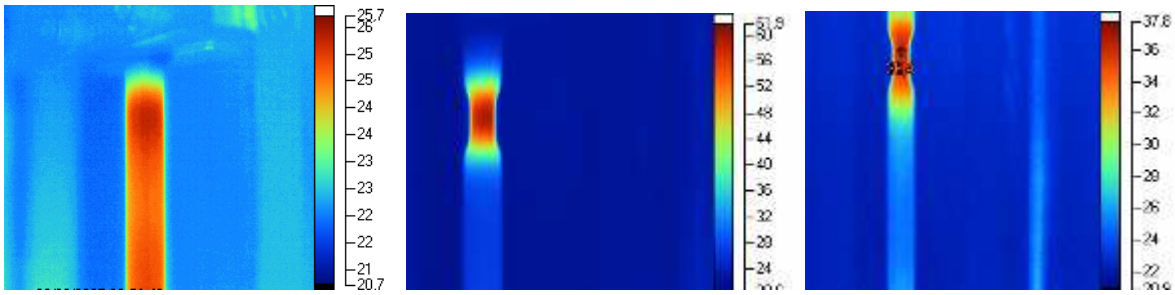


Figure II-8 : Mise en évidence, sur un cliché 3D réalisé par tomographie d'une zone de 100 x 100 x 100 microns, du phénomène de cavitation dans la zone strictionnée



a) *b)* *c)*

Figure II-9 : Clichés réalisés par caméra thermique pendant un essai de traction : a) à 5%, b) à 10% et c) à 20% de déformation

Une analyse thermique met donc en évidence l'initiation de la striction apparaissant dès le pic de contrainte sur la Figure II-7. Une analyse plus poussée serait cependant nécessaire afin d'obtenir des clichés plus marquants que ceux présentés ci-dessus (Figure II-9), notamment au moment de l'initiation de la striction. Néanmoins, le suivi visuel sur la caméra thermique de l'ensemble de l'essai laisse entrevoir des perspectives intéressantes à développer.

Les principales difficultés expérimentales du matériel utilisé pour réaliser ces clichés résidaient dans la durée relativement courte de l'essai et le temps de latence entre deux clichés. Des essais à des vitesses de sollicitation plus lentes auraient certainement permis de mettre en évidence de façon plus marquante les analyses énoncées précédemment. Cependant, les objectifs et obligations de notre étude n'ont pas permis d'approfondir cet axe de travail.

Nous avons ainsi mis en évidence le développement d'un blanchiment, témoignant d'un phénomène de cavitation, dans la zone strictionnée d'une éprouvette lisse sollicitée en traction. Les observations réalisées en tomographie à l'ESRF de Grenoble, décrites au Chapitre III (section III.1.2), permettront de décrire en détail les phénomènes qui

interviennent et de démontrer notamment l'évolution du taux de porosité et de la taille des cavités.

Il faut également noter que le phénomène de striction apparait lors des essais de fluage. La microstructure observée sur les essais de traction monotone sera donc transposée sur nos essais de fluage pour tenter de décrire les mécanismes de déformation et d'endommagement responsables des aspects surfaciques des faciès de rupture.

II.2.2. Fluage sur éprouvettes lisses

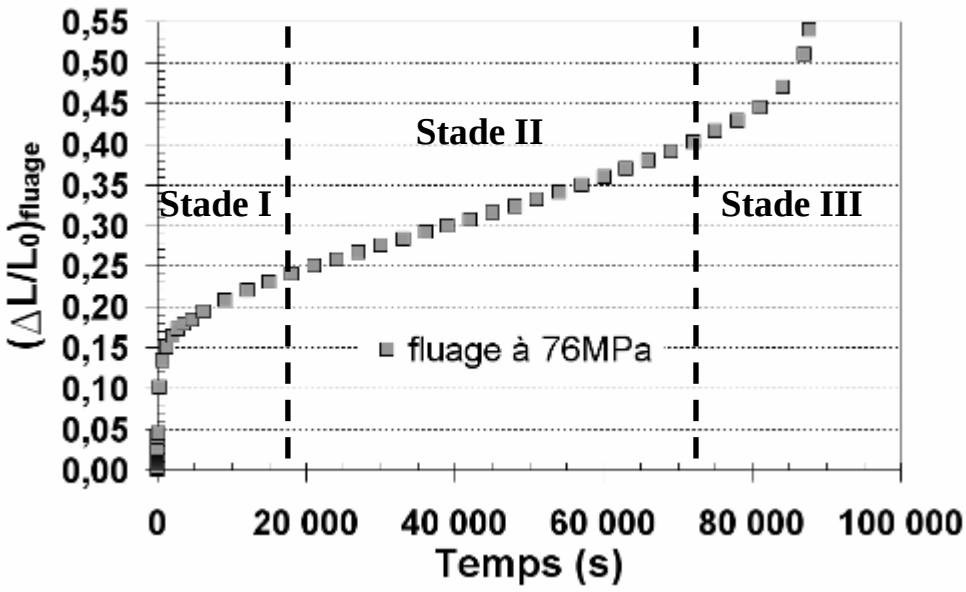
Les essais de fluage sur éprouvettes lisses vont permettre de révéler la présence d'une composante de déformation visqueuse et d'en modéliser le comportement aux temps longs. Ces essais ont été réalisés avec le même matériel expérimental, des conditions environnementales identiques et les mêmes éprouvettes que les essais de traction monotone. La mise en charge a été réalisée à la vitesse maximale admissible de $0{,}026 s^{-1}$, déterminée lors des essais de traction. Le niveau de contrainte maximale imposée de 82 MPa a été déterminé lors des essais de traction (Figure II-5). La durée des essais et les niveaux de déformation mesurés ont restreint les niveaux de contrainte étudiés à une limite basse de 36 MPa.

Une courbe, représentative de l'ensemble des essais de fluage sur éprouvettes lisses, est donnée en Figure II-10 a). On distingue trois stades, définis par l'évolution de la vitesse de déformation :

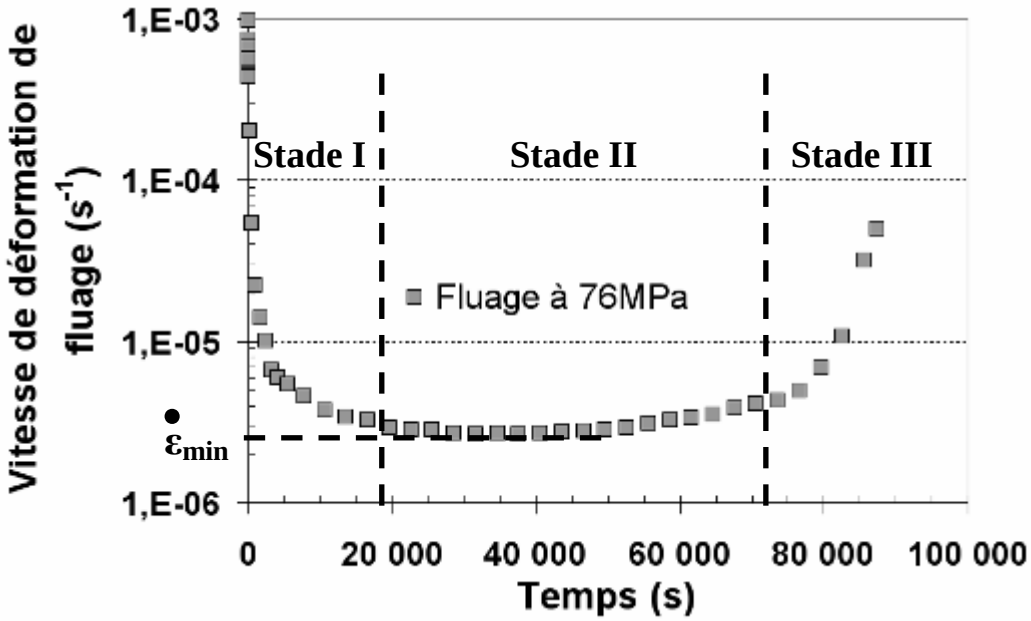
- le fluage primaire, caractérisé par une diminution progressive de la vitesse de déformation ;
- le fluage secondaire, caractérisé par une vitesse de déformation constante qui correspond également à la vitesse de déformation de fluage minimale. Dans notre étude, celui-ci est dit "stabilisé" car il s'établit relativement rapidement et s'étend sur une durée relativement longue ;
- le fluage tertiaire, caractérisé par une accélération de la vitesse de déformation jusqu'à la rupture finale de l'éprouvette.

La déformation de fluage, définie par $(\Delta L/L_0)_{creep}$, est obtenue par soustraction de la déformation due à l'étape de mise en charge de l'éprouvette, réalisée à la vitesse maximale admissible, à la déformation totale. Pour les essais de fluage sur éprouvettes lisses, nous nous intéresserons plus particulièrement au fluage secondaire où sera déterminée la vitesse de fluage minimale (Figure II-10 b)). Ainsi, à chaque niveau de contrainte, la vitesse de déformation de fluage sera tracée en fonction du temps un diagramme logarithmique, afin d'obtenir la vitesse de déformation minimale (Figure II-11 a)). Cette étape s'avère indispensable pour le calcul des paramètres utilisés pour les lois analytiques de fluage (section IV.1). Les résultats sont résumés dans le Tableau II-1 et illustrés sur la Figure II-11 b).

Il faut noter que les essais à des niveaux de contrainte inférieurs à 70 MPa ont été interrompus avant rupture, lorsque le stade de fluage secondaire stabilisé était atteint, rendant accessible la vitesse de déformation minimale. Ainsi, nous ne pouvons distinguer sur la Figure II-11 a) l'augmentation de la vitesse de déformation, caractéristique de la phase de fluage tertiaire, pour ces niveaux de contrainte. Notons également que pour chaque niveau de contrainte, les essais ont été doublés, voir triplés, pour s'assurer de la répétabilité des résultats.

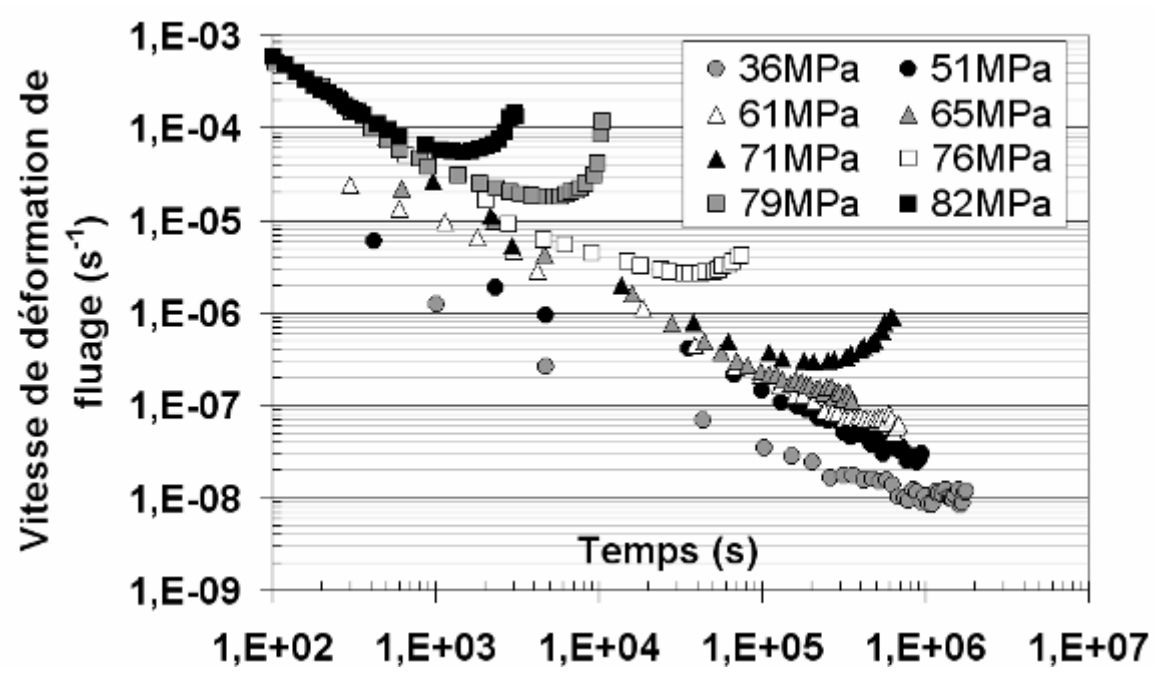


a)

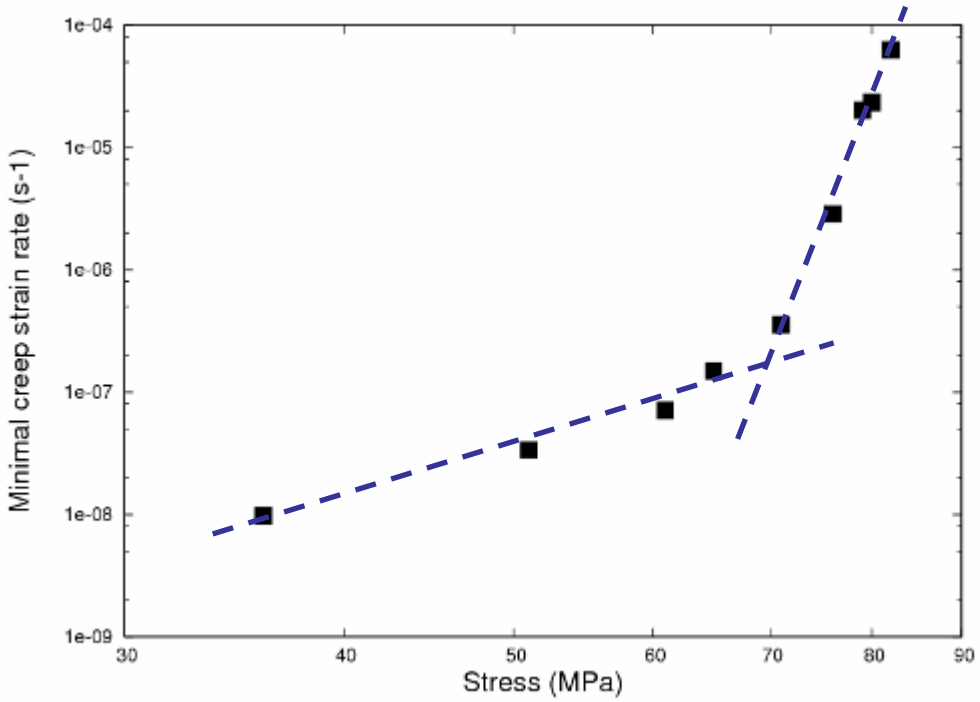


b)

Figure II-10 : a)Evolution de la déformation de fluage et b) de la vitesse de déformation correspondante – σ = 76MPa



a)



b)

Figure II-11 : a) Evolution de la vitesse de déformation de fluage à différents niveaux de contraintes associées – b) Vitesse minimale de déformation de fluage en fonction de la contrainte appliquée

Comme le décrit la Figure II-11 b), les données expérimentales ne sont pas linéaires dans un diagramme logarithmique, représentant la vitesse de déformation de fluage minimale en fonction de la contrainte appliquée. On observe deux régimes différents, dont la frontière se situe à un niveau de contrainte de l'ordre de 70 MPa. Ainsi, la modélisation de la vitesse de fluage par une loi de type puissance, fonction de la contrainte appliquée, ne sera pas appropriée pour décrire ce phénomène (Chapitre IV). Une attention particulière devra être

portée vis-à-vis de cette non-linéarité au moment de modéliser le comportement en fluage du PA6.

Contrainte appliquée (MPa)	Vitesse de fluage minimale (s^{-1})
37	9,76E-09
51	3,36E-08
61	7,10E-08
65	1,49E-07
71	3,56E-07
76	2,86E-06
79	2,02E-05
80	2,34E-05
82	6,28E-05

Tableau II-1 : Vitesse de fluage secondaire en fonction de la contrainte appliquée

On peut également noter que ces données expérimentales constituent les résultats d'essais de fluage uniaxiaux. Cependant, il a été observé, à partir de la caméra numérique, qu'un phénomène de striction apparaissait juste avant la phase de fluage tertiaire. Cette striction met en évidence, à l'intérieur de l'éprouvette, un état de contrainte multiaxiale, similaire à ce qu'on a observé en traction uniaxiale. Dans certaines études [LAF04], [BOI09], des éprouvettes entaillées ont été sollicitées pour tenter de simuler ce phénomène de striction.

Pour les éprouvettes lisses, nous ne nous intéresserons donc, lors de la modélisation de ces essais, qu'aux deux premiers stades de fluage, pour lesquels le comportement du matériau est considéré en uniaxial.

II.2.3. Fluage sur éprouvettes fissurées

Ces essais permettent la constitution d'une base de données relative à la rupture : on mesurera le temps à rupture t_R, l'ouverture de l'entaille en fonction du temps, notée dans la suite $\delta(t)$, pour pouvoir traiter ensuite l'évolution de la vitesse d'ouverture de l'entaille. Une fois l'éprouvette cassée, on pourra observer les faciès de rupture à l'aide de différentes techniques d'observation, afin de répertorier les micromécanismes d'endommagement et de rupture (Chapitre III).

Pour réaliser ces essais, nous travaillons avec des éprouvettes entaillées avec un faible rayon en fond d'entaille de 0,4 mm. Durant ces essais, une mesure de l'ouverture δ de la fissure, classiquement appelée Crack Opening Displacement (COD), est réalisée (Figure II-12) afin de pouvoir calculer ensuite le paramètre de chargement de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture C* (section V.1). Pour cela, il est nécessaire de traiter la vitesse d'ouverture de la fissure.

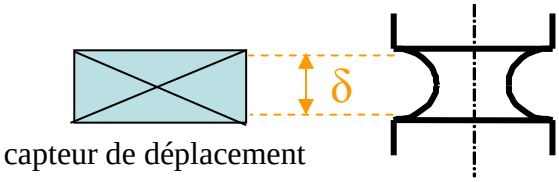


Figure II-12 : Mesure expérimentale de l'ouverture de la fissure

Nous mesurerons donc, à l'aide de l'extensomètre laser (Annexe 3), l'allongement entre les scotchs placés de part et d'autre de la fissure.

Des essais de fluage à différents niveaux de contrainte nette appliquée sont réalisés (équation (II-2) ci-dessous) afin d'obtenir un nombre conséquent de couples expérimentaux σ_{nette} / temps à rupture (voir Figure II-13). La contrainte nette est définie par le rapport entre le chargement appliqué sur l'éprouvette et la section minimale initiale.

$$\sigma_{nette} = \frac{P}{\pi b^2} \qquad \textbf{(II-2)}$$

Avec, P la charge appliquée sur l'éprouvette ;

b la longueur du demi-ligament.

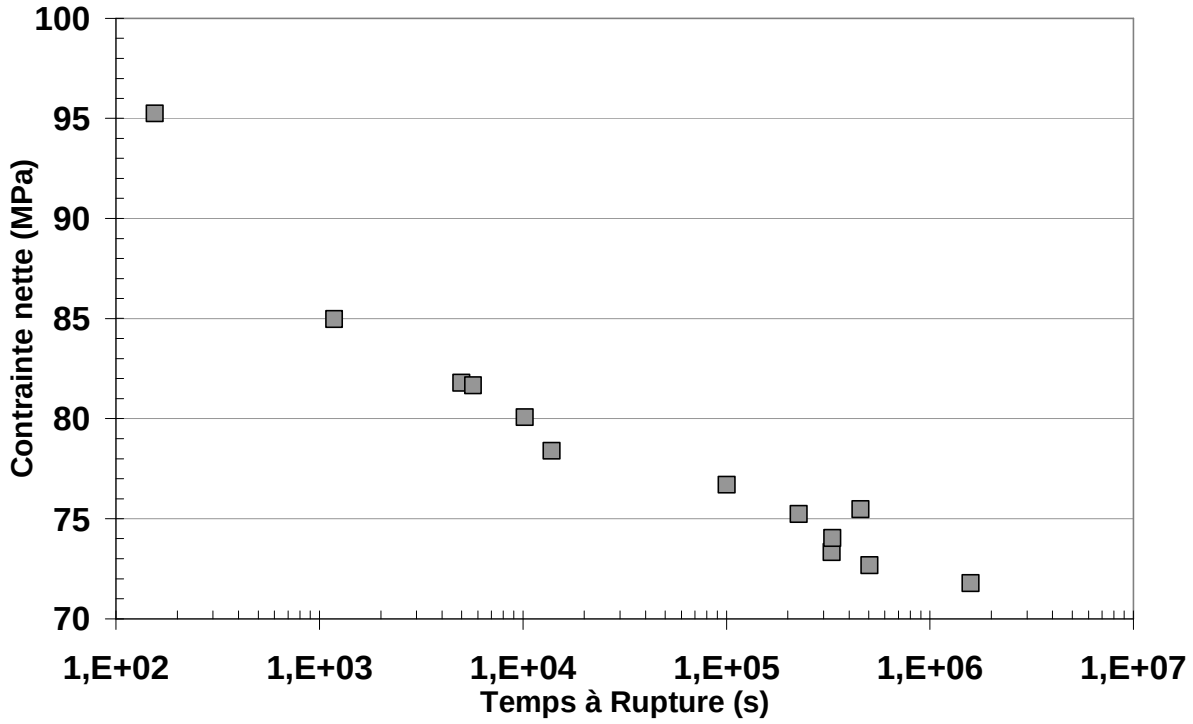


Figure II-13 : Contrainte nette en fonction du temps à rupture pour les éprouvettes fissurées

Cette courbe est souvent utilisée pour prédire la durée de vie d'une structure contenant une fissure, soumise à une sollicitation de fluage. Toutefois, la contrainte nette n'est pas une variable pertinente pour bien représenter la triaxialité du chargement. En effet, elle ne peut

rendre compte de la sévérité de l'entaille, ni de l'état de contrainte triaxiale, vu en pointe de fissure notamment. La Mécanique Non Linéaire de la Rupture propose d'autres paramètres de chargement que nous verrons par la suite (section V.1). Ces paramètres dépendent directement du comportement du matériau et du type de chargement appliqué. Ils pourront donc prendre en compte le caractère visqueux de notre PA6 et le chargement statique, à force imposée, vu lors des essais de fluage.

Une courbe, représentative de l'ensemble des essais de fluage sur éprouvettes fissurées, est donnée en Figure II-14.

En représentant l'ouverture de l'entaille en fonction du temps, on distingue, comme pour les essais de fluage sur éprouvettes lisses (II.2.2), les 3 stades de fluage.

Le traitement de la vitesse d'ouverture de l'entaille est résumé sur la Figure II-15. On constate que celle-ci évolue, lors du stade de fluage primaire, de façon relativement identique, pour l'ensemble des niveaux de charge étudiés, jusqu'à l'apparition du fluage secondaire. Les résultats expérimentaux sont résumés sur le Tableau II-2.

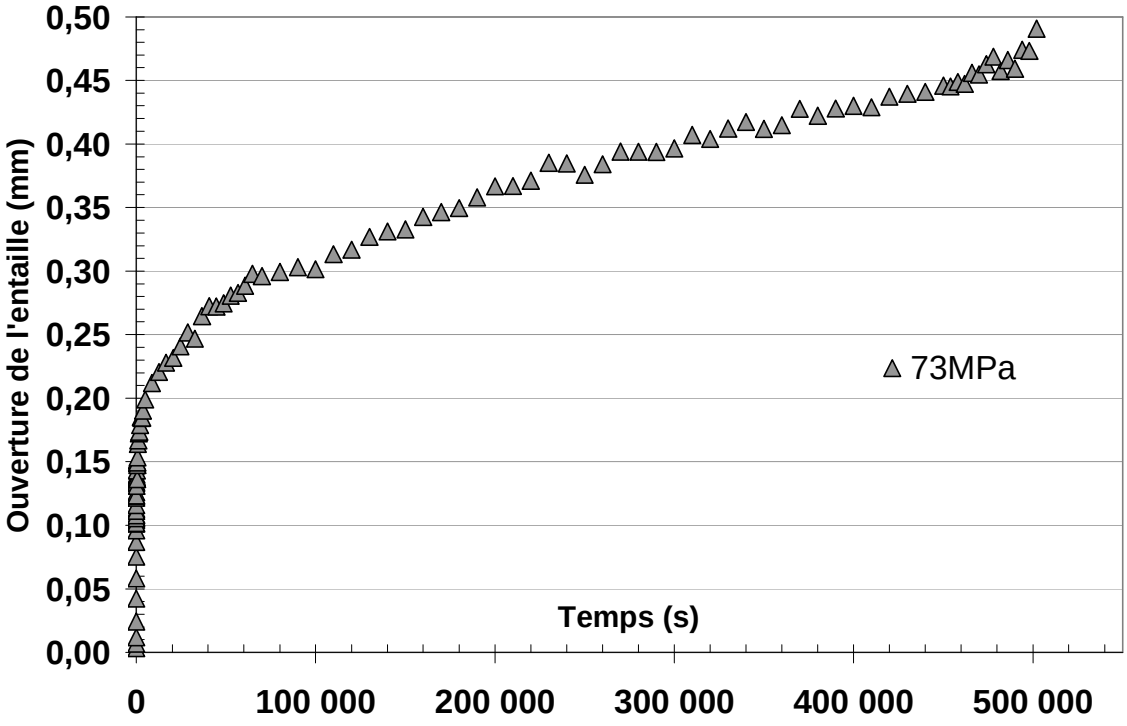


Figure II-14 : Ouverture de la fissure en fonction du temps pour σ_{nette} = 73MPa

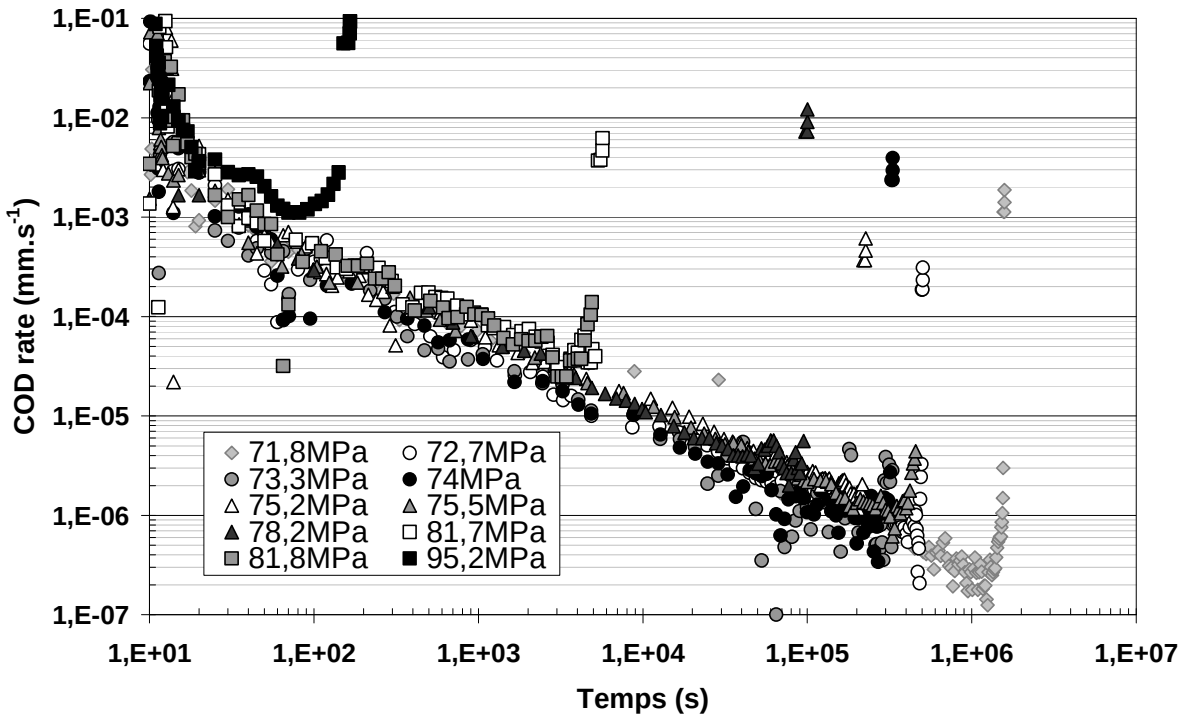


Figure II-15 : Vitesse d'ouverture de la fissure en fonction du temps pour différentes niveaux de charge exprimés en contrainte nette

σ_{nette} (MPa)	Vitesse d'ouverture minimale de la fissure ($mm.s^{-1}$)	Temps à rupture (s)
71,8	$6,84\ 10^{-08}$	1 578 600
72,7	$3,94\ 10^{-07}$	504 000
73,3	$2,55\ 10^{-07}$	328 800
74,0	$3,08\ 10^{-07}$	331 200
75,2	$8,89\ 10^{-07}$	226 200
75,5	$4,30\ 10^{-07}$	454 800
76,7	$1,41\ 10^{-06}$	100 200
78,4	$5,20\ 10^{-06}$	13 840
80,1	$8,89\ 10^{-06}$	10 200
81,7	$2,03\ 10^{-05}$	5 685
81,8	$2,46\ 10^{-05}$	4 990
85	$9,57\ 10^{-05}$	1 180
95,2	$9,48\ 10^{-04}$	155

Tableau II-2 : Résultats expérimentaux pour les essais de fluage sur éprouvettes fissurées

En représentant ces vitesses d'ouverture minimale de la fissure en fonction de la contrainte nette σ_{nette} (Figure II-16), on note que l'existence d'une certaine linéarité sur une échelle semi-logarithmique des valeurs expérimentales, contrairement à la bilinéarité observée pour les éprouvettes lisses (Figure II-11). Nous avons également choisi de représenter ces vitesses en fonction d'un paramètre de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture, la contrainte de

référence σ_{ref} donnée par l'équation (II-1) pour une éprouvette axisymétrique fissurée. Il s'agit des mêmes valeurs expérimentales, dans un référentiel de contraintes différent.

$$\sigma_{ref} = \frac{P}{\pi R(R-a)} = \left(1-\frac{a}{R}\right)\sigma_{nette} \qquad \textbf{(II-1)}$$

Compte-tenu de la géométrie des éprouvettes utilisées, les valeurs de R, a et b, données à la Figure II-2, sont constantes. Les sections minimales sont donc égales pour toutes les éprouvettes entaillées et on obtient un rapport ½ entre la contrainte nette σ_{nette} et la contrainte de référence σ_{ref}, pour un essai de fluage donné.

On note qu'à l'exception du point expérimental à une contrainte nette de 95MPa, toutes les vitesses minimales d'ouverture de la fissure semblent linéaires dans une échelle semi-logarithmique. Il est cependant difficile de porter une réelle importance à la valeur mesurée à la contrainte nette de 95MPa, compte-tenu de la durée relativement courte de l'essai et de l'unique valeur accessible à ce niveau de contrainte.

On pourra donc utiliser les lois analytiques proposées par la Mécanique Non Linéaire de la Rupture, préconisant l'emploi de la contrainte de référence, pour simuler le comportement de notre matériau en fluage. Compte-tenu des faibles valeurs de contrainte de référence calculées (entre 30 et 50 MPa), nous utiliserons les jeux de paramètres optimisés sur les essais de fluage sur éprouvettes lisses pour les plus faibles niveaux de contraintes (Chapitre IV).

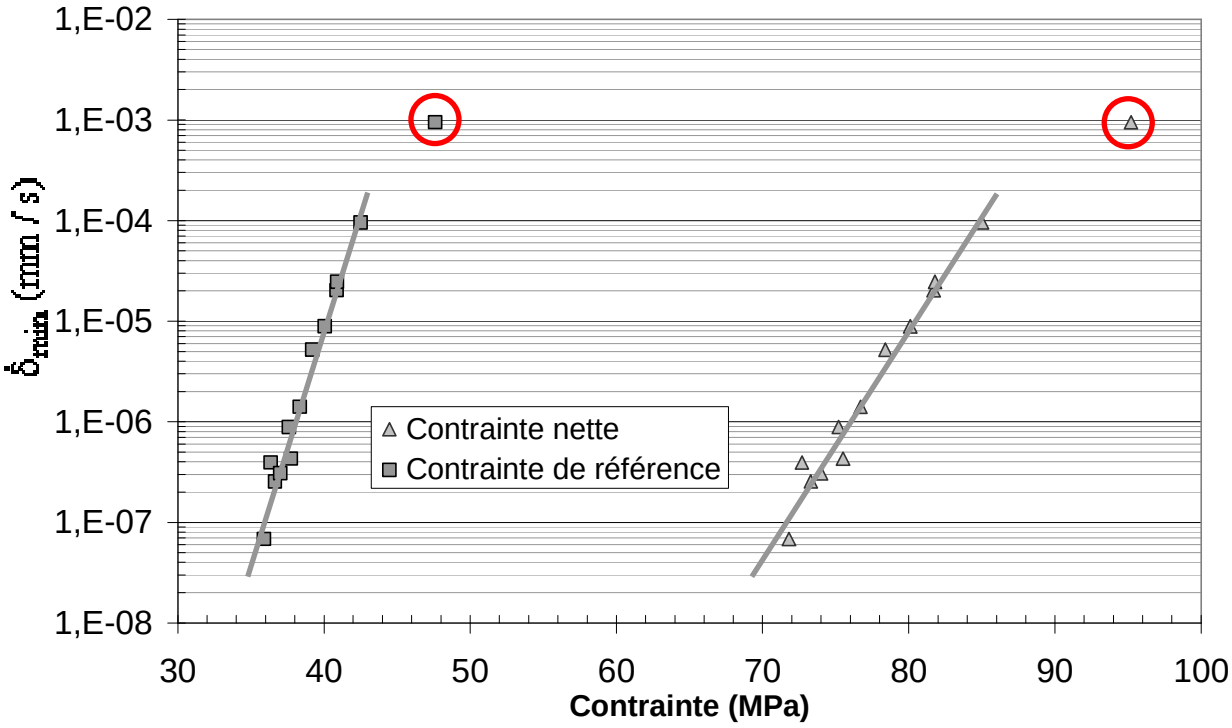


Figure II-16 : Vitesse minimale d'ouverture de la fissure en fonction de la contrainte appliquée (nette ou de référence) pour des éprouvettes fissurées sollicitées en fluage

II.2.4. Fluage sur éprouvettes entaillées

Les essais de fluage sur éprouvettes entaillées vont permettre de faire varier le taux de triaxialité (équation (II-1)) et d'étudier la sensibilité du temps à rupture vis-à-vis de cette variable.

La campagne d'essai a été réalisée à partir d'éprouvettes entaillées avec 3 rayons fond d'entaille distincts. Des essais complémentaires ont été réalisés pour des rayons fond d'entailles intermédiaires (Tableau II-3) pour confirmer les effets de la triaxialité constatés à partir des 3 principaux rayons fond d'entaille étudiés. Les éprouvettes utilisées pour ces essais ont un rayon b constant égale à 1,8 mm.

Rayon fond d'entaille (mm)	Taux de triaxialité τ associé
0,45 – éprouvettes fissurées	1,43
0,8	**1,09**
1,2	0,89
1,6	**0,78**
3,5	0,56
4	**0,54**
éprouvettes lisses	0,33

Tableau II-3 : Rayon fond d'entaille des éprouvettes de l'étude et taux de triaxialité associé (en gras, les 3 principaux rayons fond d'entaille étudiés)

Pour décrire l'évolution du taux de triaxialité en fonction du rayon en fond d'entaille, nous avons représenté le taux de triaxialité des contraintes τ en fonction des rapports b/r_0 correspondants, pour les éprouvettes utilisées dans notre étude, en utilisant une valeur constante pour b égale à 1mm. Il est important de noter que la valeur du taux de triaxialité donnée par la formule de Bridgman (équation (II-1)) n'est valable qu'au début de l'essai, les valeurs de b et r_0 évoluant en cours de sollicitation. Cette valeur n'est valable également qu'au centre de la section minimale car il y a une distribution de la triaxialité selon le rayon [BRI44]. Aussi, pour pouvoir représenter, sur ce graphique, le taux de triaxialité correspondant aux éprouvettes lisses, pour lesquelles r_0 est infini, nous avons choisi d'utiliser le rapport b/r_0 qui devient nul dans le cas des éprouvettes lisses.

Il faut noter que le rayon de la section minimale est fixe dans notre étude, égal à 1,8 mm, quel que soit le rayon en fond d'entaille.

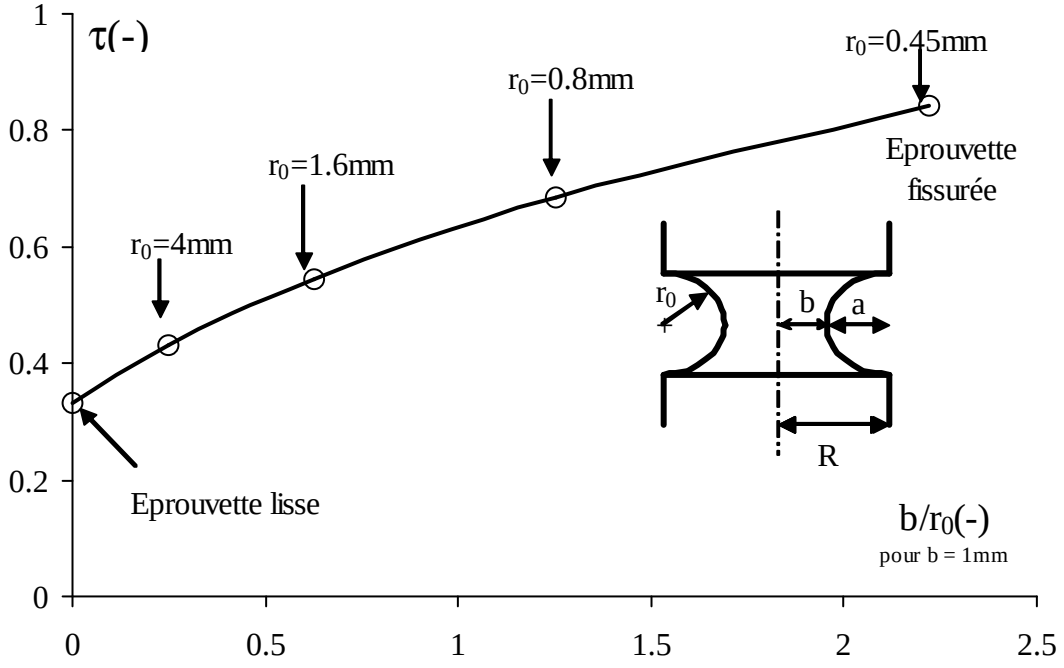


Figure II-17 : Taux de triaxialité des contraintes en fonction de l'inverse du rayon en fond d'entaille pour les différentes entailles réalisées pour cette étude

Les essais ont été réalisés en suivant la même procédure expérimentale décrite pour les essais sur éprouvettes lisses. Comme pour les essais sur éprouvettes fissurées, nous nous intéressons à la vitesse d'ouverture minimale de l'entaille qui est déterminée dans le stade de fluage stationnaire. Les résultats expérimentaux sont résumés au Tableau II-4.

Rayon fond d'entaille (mm)	σ (MPa)	Vitesse d'ouverture minimale de l'entaille ($mm.s^{-1}$)	Temps à rupture (s)
0,8	70	$1,75\ 10^{-06}$	206 000
0,8	74	$1,47\ 10^{-05}$	33 660
0,8	77,8	$5,84\ 10^{-05}$	8 130
1,6	66,4	$1,19\ 10^{-06}$	614 000
1,6	70	$1,69\ 10^{-06}$	267 000
1,6	72,1	$1,39\ 10^{-05}$	54 930
1,6	73,8	$2,81\ 10^{-05}$	21 520
1,6	76,6	$2,61\ 10^{-05}$	20 190
1,6	78	$2,58\ 10^{-04}$	2 400
4	66,5	$5,66\ 10^{-07}$	1 397 000
4	70,2	$7,41\ 10^{-07}$	916 800
4	74,1	$2,30\ 10^{-06}$	292 900
4	74,5	$5,51\ 10^{-06}$	178 300
4	77,7	$7,89\ 10^{-04}$	1 520

Tableau II-4 : Résultats expérimentaux pour les essais de fluage sur éprouvettes entaillées pour les 3 principaux rayons fond d'entaille

En représentant la vitesse d'ouverture minimale de l'entaille en fonction de la contrainte de référence, en paramétrant par le rayon en fond d'entaille et en intégrant les données pour les éprouvettes fissurées, pour lesquelles r_0 = 0,45mm, nous obtenons les courbes illustrées sur la Figure II-18. On pourrait s'attendre à avoir une évolution continue de la vitesse d'ouverture quand la triaxialité évolue de façon continue. Or, on note effectivement, pour les contraintes de référence élevées, que la vitesse d'ouverture minimale augmente quand le rayon en fond d'entaille augmente. Toutefois, pour les contraintes de référence les plus faibles, la vitesse d'ouverture minimale n'évolue plus de la même façon. La vitesse d'ouverture minimale pour un rayon en fond d'entaille égal à 4 mm se situe entre les vitesses mesurées pour les rayons en fond d'entaille de 0,45 et 0,8 mm. En revanche la hiérarchie reste relativement bien respectée pour les rayons en fond d'entaille de 0,45 à 1,6mm.

On a donc, à iso-contrainte de référence, une augmentation de la vitesse d'ouverture minimale quand la triaxialité diminue, ie quand le rayon en fond d'entaille augmente. Cette relation n'est plus valable pour le plus grand rayon en fond d'entaille de notre étude. Il semble toutefois important de préciser que pour les éprouvettes entaillées, exceptées celles dont le rayon en fond d'entaille est maximal, il y a localisation de la déformation de fluage dans la zone utile. Pour le plus grand rayon en fond d'entaille, on a une déformation importante sur une épaisseur importante. La section minimale diminuant de façon conséquente, on peut imaginer que la contrainte de référence soit sous-estimée. Ce phénomène, d'ailleurs illustré dans le Chapitre III, existe aussi pour le rayon en fond d'entaille égal à 1,6mm, mais de manière moins prononcé, et pourrait expliquer l'accélération brutale de cette vitesse d'ouverture minimale aux plus fortes contraintes de référence pour ces deux rayons en fond d'entaille.

Il est donc finalement difficile de définir une tendance pour l'évolution de la vitesse minimale d'ouverture de la fissure en fonction du taux de triaxialité.

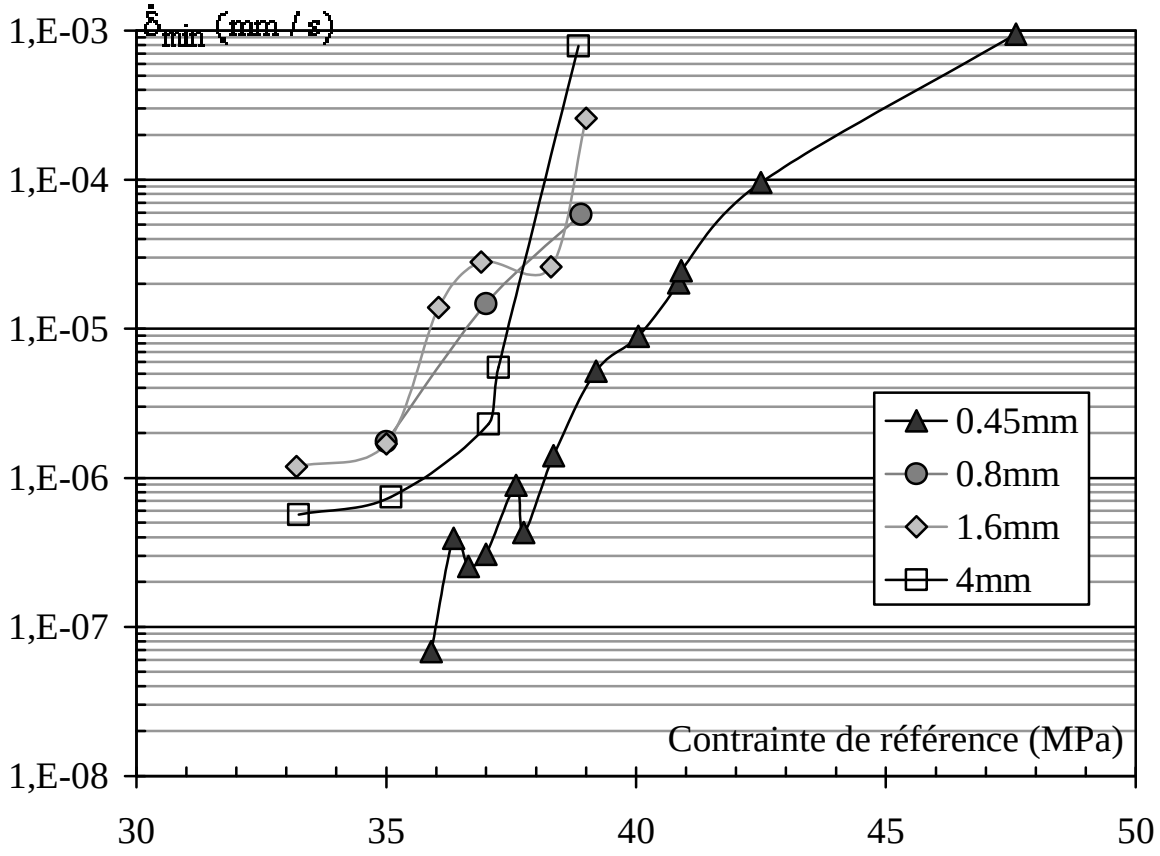


Figure II-18 : Vitesse minimale d'ouverture de l'entaille en fonction de la contrainte de référence appliquée, paramétrée par le rayon en fond d'entaille

En représentant le temps à rupture en fonction du taux de triaxialité, à iso-contrainte de référence, on constate, sur la Figure II-19, que l'on retrouve les mêmes tendances que celles observées sur la Figure II-18. A forte contrainte imposée, on a une augmentation progressive du temps à rupture lorsque le taux de triaxialité augmente. Pour les autres niveaux de contrainte, en augmentant le taux de triaxialité, le temps à rupture diminue jusqu'à une valeur minimale puis augmente. Cet effet particulier semble indiquer que, pour ces niveaux de contrainte, les éprouvettes fissurées cassent après les éprouvettes entaillées. On peut même en déduire que pour une contrainte de référence donnée, il existe un taux de triaxialité critique pour lequel le temps à rupture est minimal.

Or, une structure réelle travaille à des niveaux de contrainte faibles. On s'intéressera donc plus naturellement à cette tendance originale dans les analyses qui suivront.

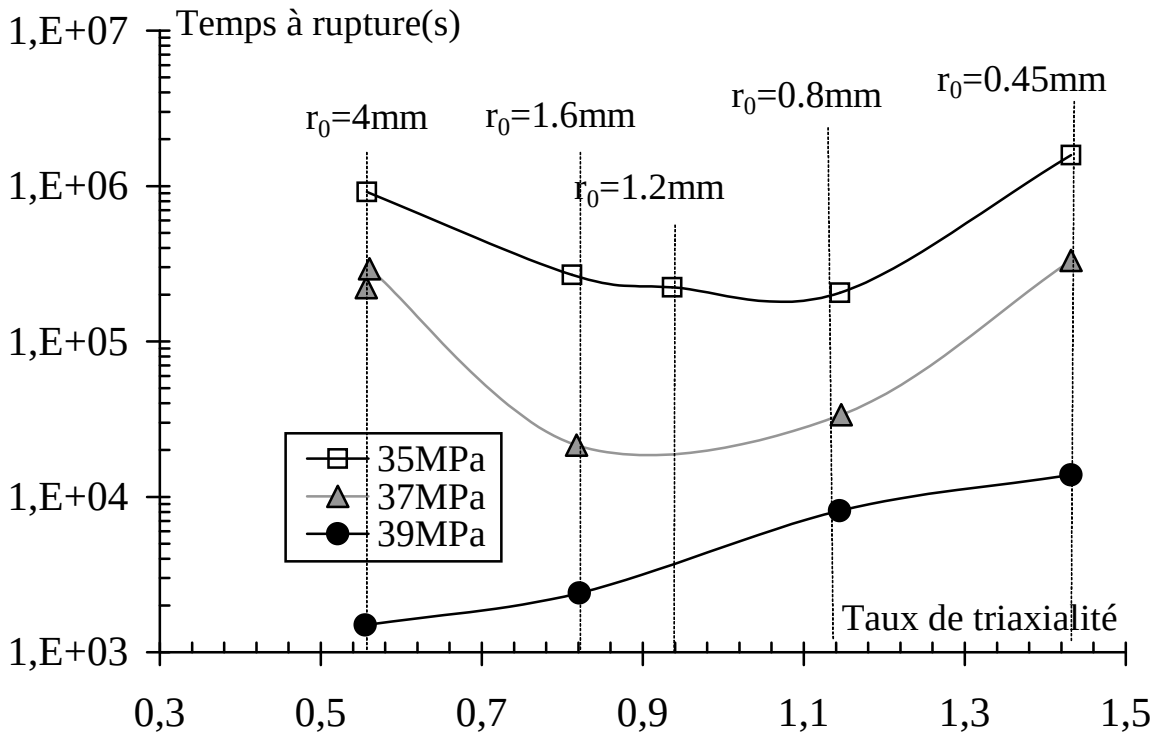


Figure II-19 : Représentation à iso-contrainte de référence du temps à rupture en fonction du taux de triaxialité

En traçant la vitesse d'ouverture minimale de l'entaille en fonction du temps à rupture, en paramétrant par le rayon en fond d'entaille, on obtient les courbes illustrées par la Figure II-20. Pour un rayon en fond d'entaille donné, on note qu'on peut définir une relation linéaire, sur une échelle logarithmique, entre la vitesse minimale d'ouverture de l'entaille et le temps à rupture.

De plus, il apparait pertinent de corréler la vitesse minimale d'ouverture de l'entaille avec le temps à rupture car on retrouve cette fois une évolution continue de ces grandeurs lorsque le taux de triaxialité varie :

- A une vitesse d'ouverture donnée, le temps à rupture augmente avec la diminution du taux de triaxialité ;
- A une durée de vie donnée, la vitesse minimale d'ouverture de l'entaille augmente lorsque le taux de triaxialité diminue ;
- Les effets du niveau de contrainte de référence n'apparaissent plus dans ce graphique.

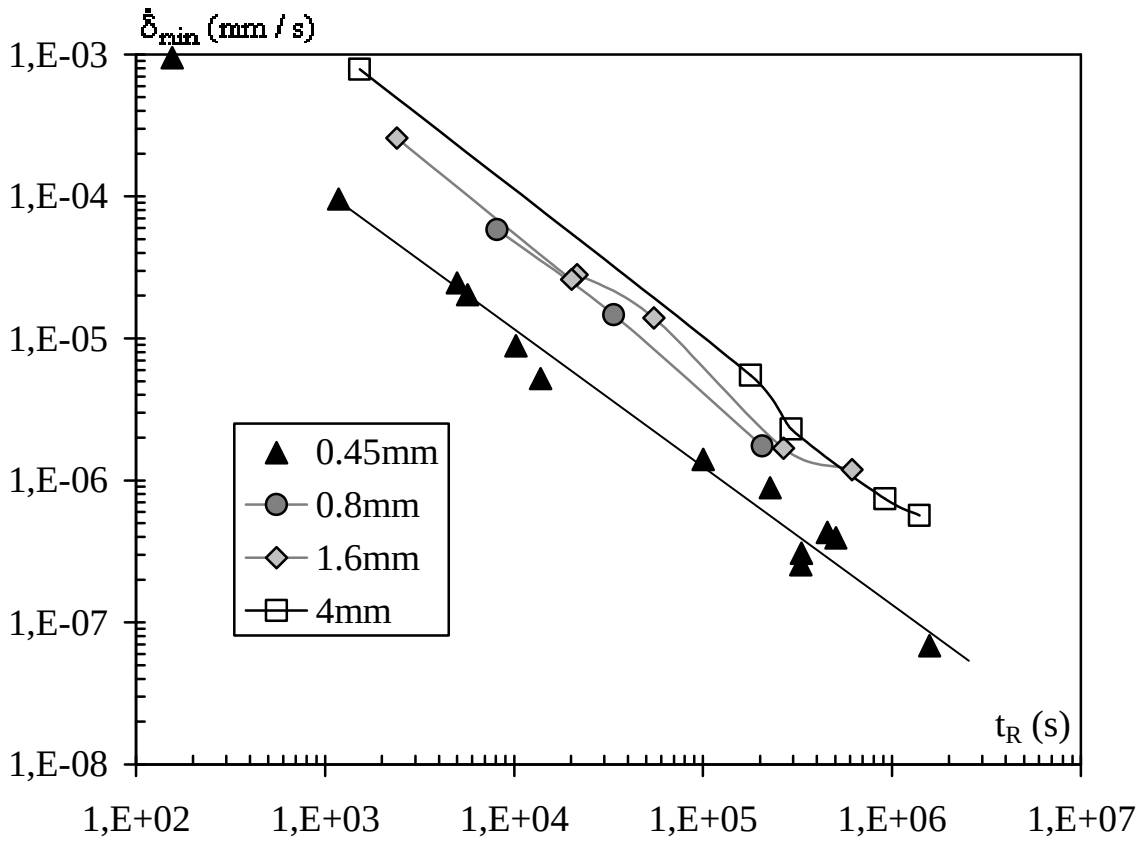


Figure II-20 : Relation entre vitesse minimale d'ouverture de l'entaille et temps à rupture, paramétrée par le rayon en fond d'entaille

Ces résultats semblent justifier l'utilisation du paramètre de chargement C^* de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture qui sera introduit au Chapitre V (section V.1).

II.3. Résultats pour le matériau saturé en humidité

Afin d'étudier l'influence de l'humidité sur le comportement du PA6, des éprouvettes axisymétriques lisses et fissurées sont vieillies par immersion dans l'eau distillée suivant la procédure expérimentale décrite au Chapitre I (section I.2.3). Dans un souci de reproductibilité de nos résultats, nous avons choisi de solliciter les éprouvettes que lorsque leur prise de masse sera maximale. Des pesées régulières permettront de s'assurer de cette saturation en humidité.

Tous les essais décrits dans la suite ont été réalisés en maintenant les éprouvettes dans l'eau en utilisant les moyens expérimentaux décrits au Chapitre II (section II.1.2). Dans ce mémoire, aucun résultat sur des conditions intermédiaires de teneur en eau ne sera présenté.

Dans la suite de ce mémoire, le matériau saturé en humidité sera désigné comme "matériau vieilli".

II.3.1. Traction

Les essais ont été réalisés avec le même matériel expérimental et des conditions environnementales identiques à ceux des essais réalisés pour le matériau sec. Tous les essais ont été menés à la vitesse maximale admissible de la machine, à 0,026s^{-1}, afin de comparer les résultats à ceux obtenus pour le matériau sec (Figure II-21). Le comportement en traction du matériau vieilli diffère de celui du matériau sec sur les points suivants :

- La contrainte maximale a été réduite de 50 % ;
- Le matériau vieilli présente davantage de plasticité ;
- La déformation à rupture augmente de plus de 200 %. La course totale du vérin n'a pas permis d'atteindre la rupture. Les essais ont donc été interrompus avant la rupture. Pour avoir accès à ces informations, il aurait fallu utiliser une machine d'essai avec une course totale du vérin plus importante ou utiliser des éprouvettes de plus faible longueur.

Comme pour le matériau sec, les essais de traction sur le matériau vieilli sont relativement reproductibles.

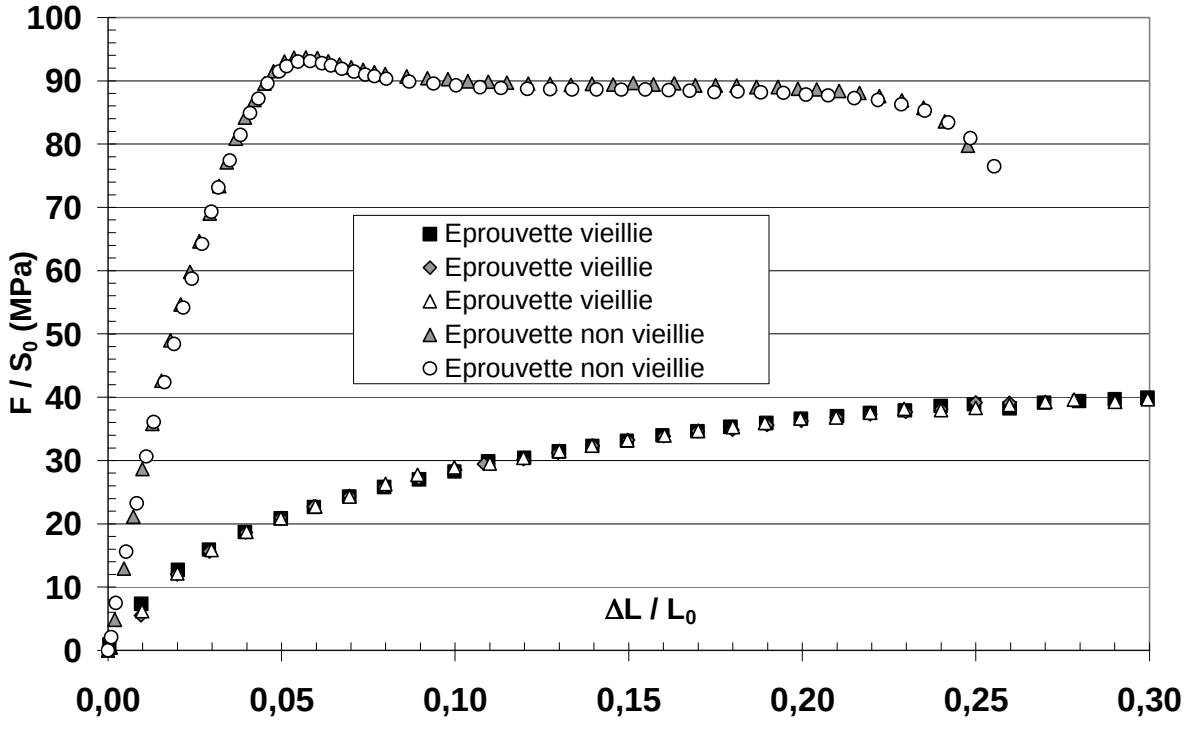


Figure II-21 : Courbes de traction pour le matériau vieilli

II.3.2. Fluage sur éprouvettes lisses

Ces essais ont été réalisés avec le même matériel expérimental, des conditions environnementales identiques et les mêmes éprouvettes que les essais de traction monotone. La mise en charge a été réalisée à la vitesse maximale admissible de 0,026s^{-1}, déterminée lors des essais de traction sur le matériau sec. La gamme de contraintes étudiées n'est pas très étendue et couvre le domaine décrit dans le Tableau II-5.

Contrainte appliquée (MPa)	Durée de l'essai (s)
25	2 950 000
28	225 000
30	15 000
32	9 250
34	2 000

Tableau II-5 : Contraintes appliquées et durées des essais de fluage sur éprouvettes lisses vieillies

Comme pour le matériau sec, nous nous intéressons aux vitesses de déformation mesurées dans les deux premiers stades du fluage. Le choix de ces contraintes a d'abord été défini à partir des résultats des essais de traction sur éprouvettes vieillies. La gamme de contraintes étudiées a ensuite due être restreinte par les contraintes expérimentales énumérées ci-après.

A une contrainte nominale de 25 MPa (Figure II-22), les éprouvettes ont été sollicitées sans atteindre la rupture et l'essai le plus long a été interrompu après avoir duré près de 3.10^6 secondes (plus de 34 jours).

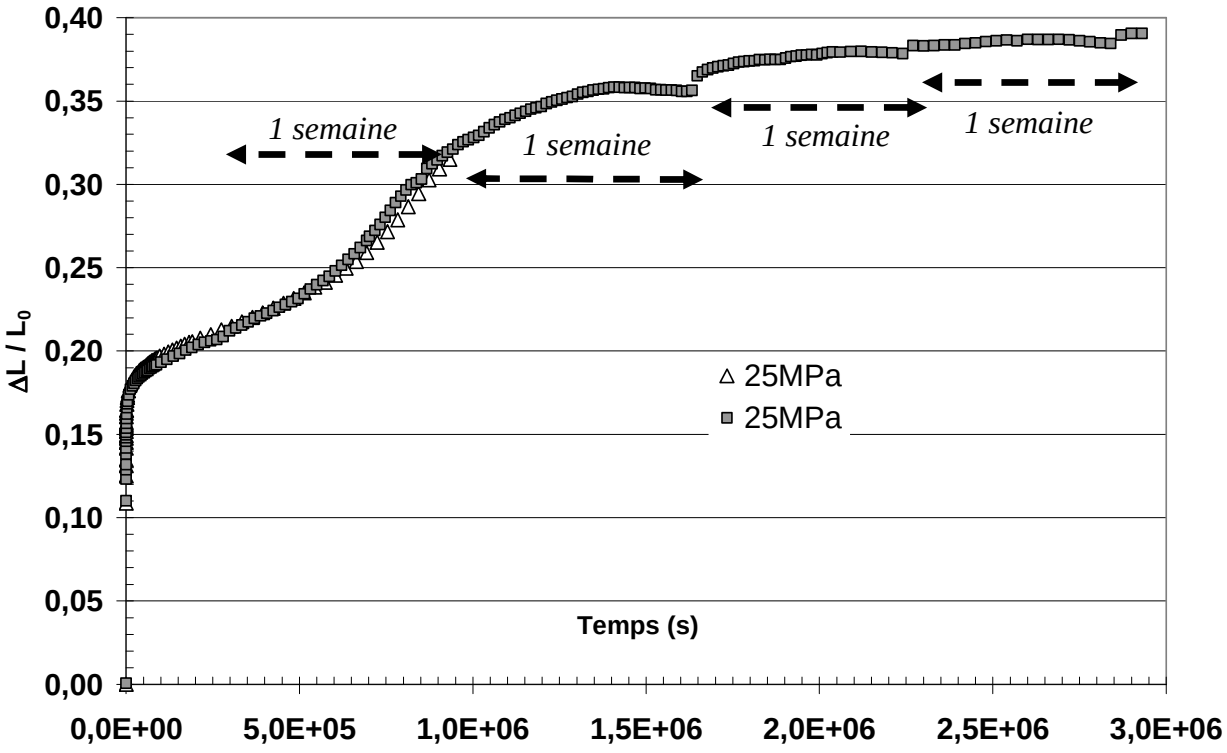


Figure II-22 : Déformation en fonction du temps pour des essais de fluage à 25 MPa sur éprouvettes lisses saturées en humidité

A ce niveau de contrainte, la principale difficulté expérimentale repose sur la baisse du niveau de l'eau contenue dans la cuve. En effet, il était nécessaire de remplir régulièrement en eau la cuve afin de conserver les éprouvettes plongées dans l'eau durant l'essai. Cette perte d'eau peut s'expliquer d'une part, par l'absorption par l'éprouvette qui, en se déformant, provoque un réarrangement des chaines macromoléculaires qui s'étirent selon l'axe de l'éprouvette, permettant ainsi une migration rapide des molécules d'eau vers la zone non immergée de l'éprouvette. D'autre part, l'eau s'évapore naturellement. Cette perte d'eau, même

minime, entraine une baisse importante de la longueur utile de l'éprouvette plongée dans l'eau, compte-tenu du faible volume de la cuve. Il est donc nécessaire, pour garder une teneur massique en eau de l'éprouvette relativement élevée, de remplir régulièrement la cuve. Pour ne pas voir d'influence directe sur les résultats expérimentaux, il était nécessaire de remplir la cuve toutes les 15 heures au maximum, ce qui est relativement contraignant pour des essais aussi long. On observe ainsi, à intervalle de temps régulier, une diminution progressive de la vitesse de déformation suivi d'une forte augmentation de celle-ci, correspondant aux périodes d'absence (weekend…). Pour les niveaux de déformation importants, on observe même une décroissance de la déformation due à la diminution du niveau d'eau dans la cuve. On ne peut plus considérer l'éprouvette comme saturée en eau et, sa rigidité augmentant, son niveau de déformation diminue. Les acquisitions expérimentales ainsi obtenues sont donc difficilement exploitables compte-tenu de la variation de la teneur en eau de l'éprouvette. Nous pouvons néanmoins noter que les résultats expérimentaux restent relativement reproductibles tant que les pertes d'eau restent relativement négligeables. Il serait donc intéressant d'envisager, dans une future campagne expérimentale, un moyen expérimental permettant de conserver la cuve pleine.

A une contrainte nominale de 32MPa, l'éprouvette s'est déformée jusqu'à atteindre la limite maximale de déplacement du vérin. L'essai a donc été interrompu avant la rupture. Néanmoins, les résultats expérimentaux semblent indiquer l'initiation du fluage tertiaire (Figure II-23). Au-delà de ce niveau de contrainte, les résultats expérimentaux ne permettent pas de conclure sur la stabilisation du fluage secondaire.

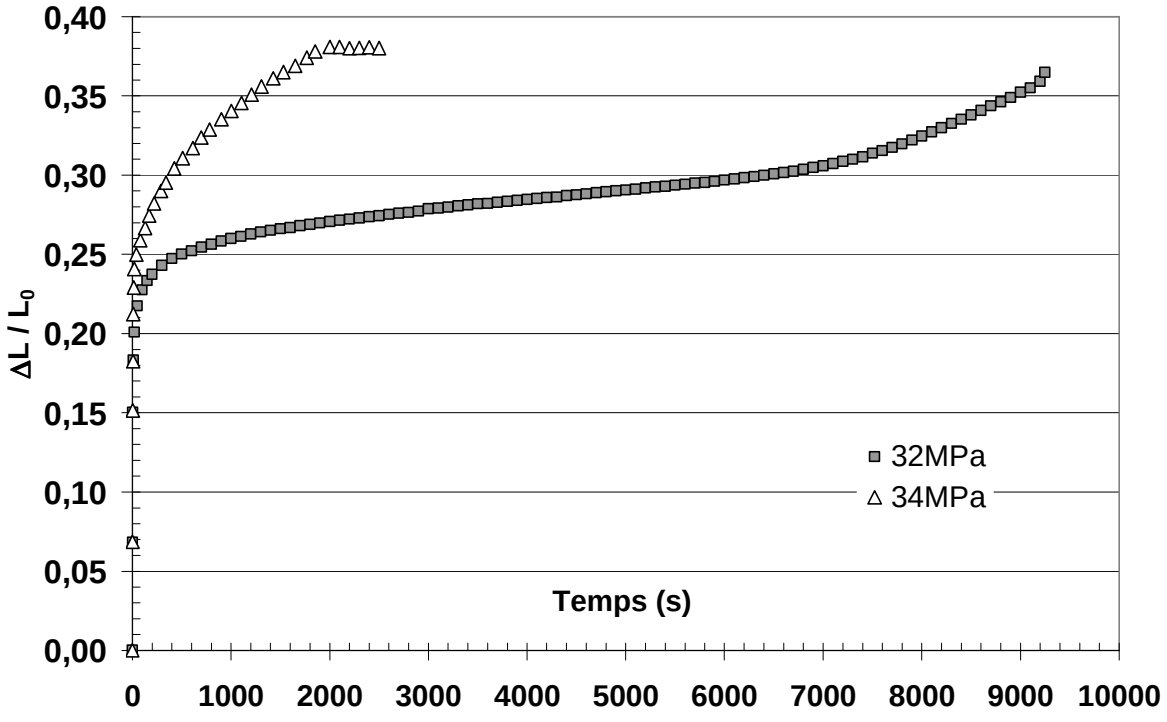


Figure II-23 : Déformation en fonction du temps pour des essais de fluage à 32 et 34 MPa sur éprouvettes lisses saturées en humidité

A des niveaux de contrainte nominale intermédiaire, les principales difficultés expérimentales ont résidé dans la qualité de fixation des éprouvettes : aucun essai à ces niveaux de contrainte n'a été mené jusqu'à la rupture, ni même jusqu'à atteindre la limite

maximale de déplacement du vérin. Comme illustrés sur la Figure II-24, deux cas de figure sont apparus lors des essais : soit l'éprouvette a cassé au niveau des mors de serrage, soit la tête de l'éprouvette est sortie de ses mors de serrage.

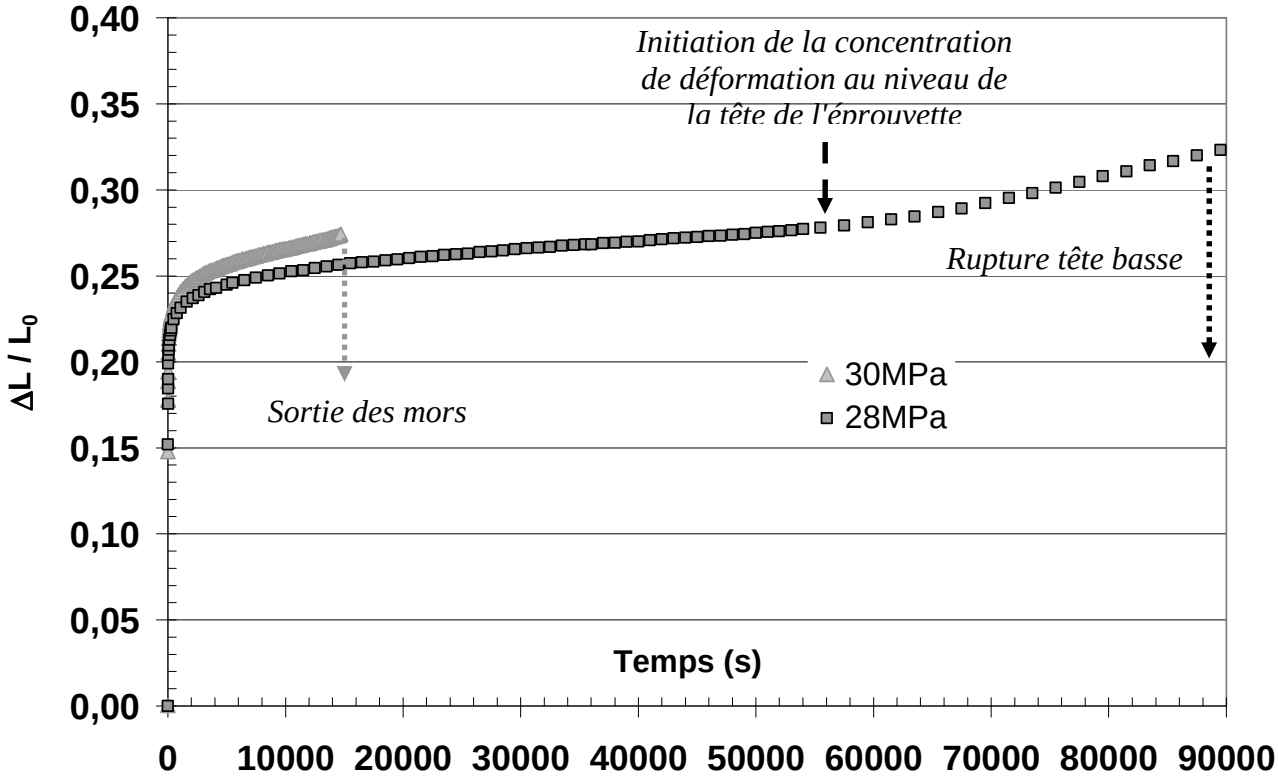


Figure II-24 : Déformation en fonction du temps pour des essais de fluage à 28 et 30 MPa sur éprouvettes lisses saturées en humidité

Compte-tenu des remarques évoquées précédemment, il paraît indispensable de revoir les moyens expérimentaux utilisés pour ces essais de fluage sur éprouvettes humides pour pouvoir exploiter pleinement les résultats expérimentaux de ce type d'essai.

Néanmoins, nous avons pu obtenir les vitesses minimales de déformation de fluage sur cette gamme restreinte de contrainte. Les résultats sont donnés dans le Tableau II-6 et sont illustrés sur la Figure II-25.

Contrainte appliquée (MPa)	Vitesse de fluage minimale (s^{-1})
25	8,76E-08
27	2,84E-07
28	4,90E-07
29	1,31E-06
30	1,79E-06
31	3,80E-06
32	6,81E-06
34	**< 4,70E-05**

Tableau II-6 : Vitesse de fluage secondaire en fonction de la contrainte appliquée pour des éprouvettes lisses et saturées en humidité

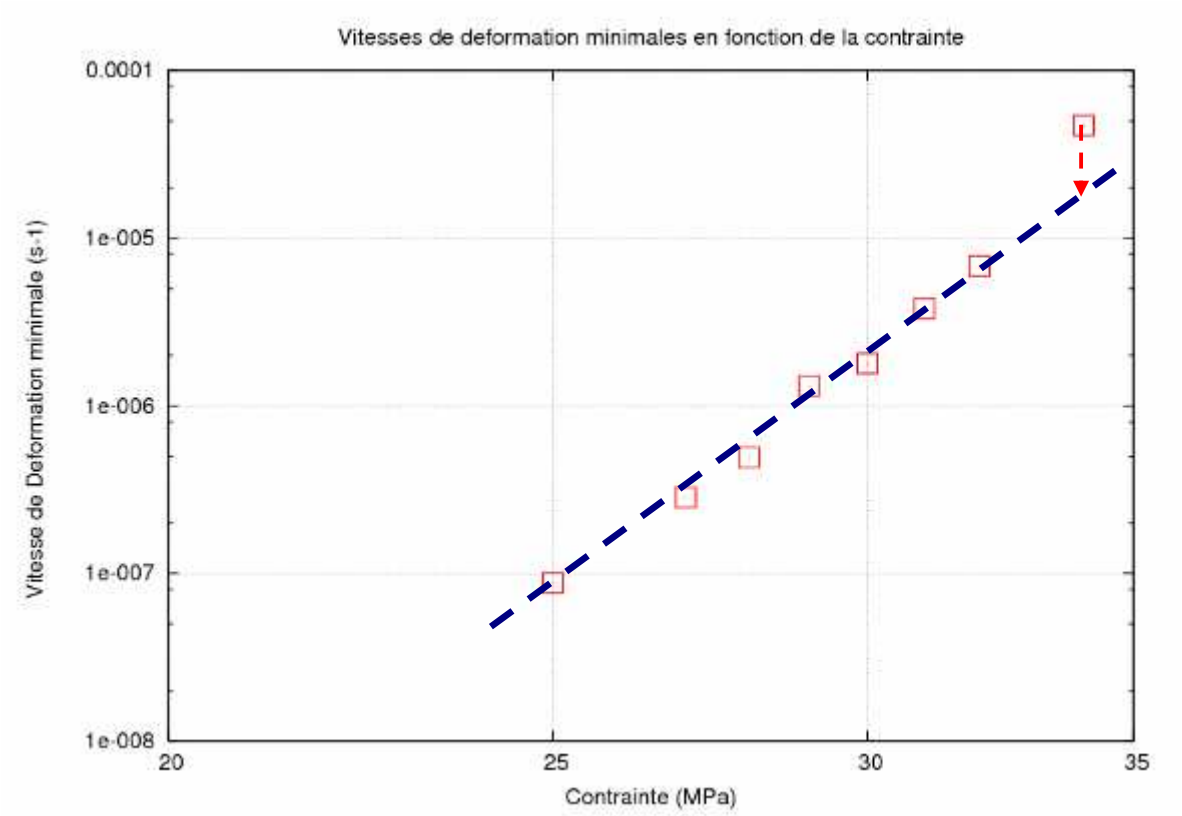


Figure II-25 : Vitesse minimale de déformation de fluage en fonction de la contrainte appliquée

On remarque que les vitesses minimales de déformation de fluage sont relativement linéaires en fonction de la contrainte appliquée, dans un diagramme logarithmique, contrairement aux résultats expérimentaux obtenus pour le matériau sec (Figure II-11).

Néanmoins, la faible étendue de contraintes étudiées ne permet pas d'étendre ce résultat à d'autres niveaux de contrainte.

En comparant d'ailleurs les vitesses minimales de déformation de fluage pour les matériaux vieilli et non vieilli (Figure II-26), il apparait indiscutable, même avec les incertitudes expérimentales concernant le matériau vieilli, que l'absorption d'eau intensifie la déformation visqueuse du PA6 de l'étude. Il faut également noter que les vitesses minimales

de déformation de fluage, pour les deux états du matériau, ne suivent pas la même évolution : alors que pour le matériau non vieilli, on note deux régimes différents de vitesses de déformation, suivant le niveau de contrainte nette appliquée, pour le matériau vieilli, les vitesses semblent évoluer linéairement, sur une échelle semi-logarithmique, avec la contrainte nette appliquée. Toutefois, la faible plage de contrainte étudiée pour le matériau vieilli ne permet pas de conclure sur cet aspect.

Aussi, il semble important de préciser que le terme de vieillissement sous-entend souvent dans les polymères, sollicités en fluage, une rigidification du matériau qui le fragilise en diminuant notamment la vitesse de déformation de fluage. Une étude réalisée au Centre des Matériaux sur le vieillissement du PVC sollicité en fluage illustre d'ailleurs cette fragilisation du matériau [GUY06]. Dans notre cas, l'humidité ne peut donc pas être considérée comme un vieillissement à proprement parler, compte-tenu de l'augmentation de la vitesse de déformation de fluage.

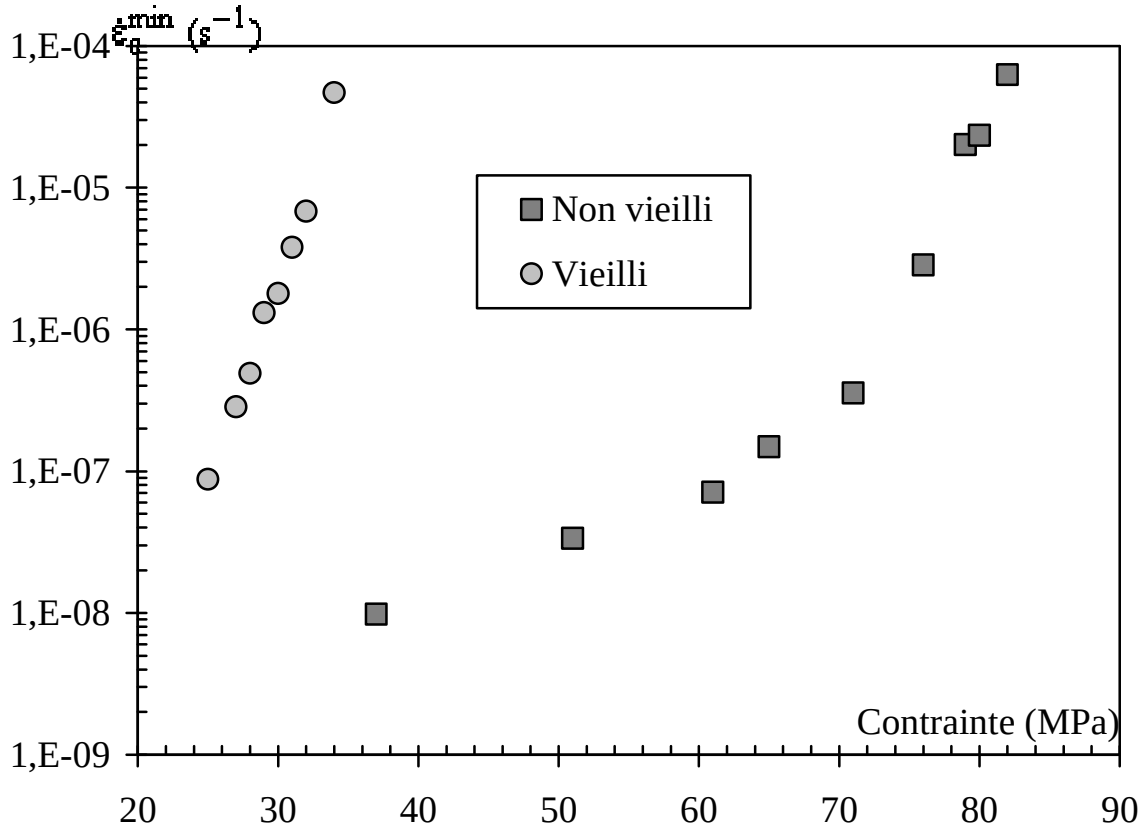


Figure II-26 : Comparaison des vitesses minimales de déformation de fluage entre les matériaux vieilli et non vieilli, en fonction du niveau de contrainte nette appliquée

II.3.3. Fluage sur éprouvettes fissurées

Nous nous intéressons dans cette partie, comme pour le matériau sec (Partie II.2.3), à l'ouverture de la fissure et au traitement de sa vitesse. On mesurera le temps à rupture t_R, l'ouverture de l'entaille en fonction du temps, notée dans la suite $\delta(t)$, pour pouvoir traiter ensuite l'évolution de la vitesse d'ouverture de l'entaille. Nous mesurerons donc, à l'aide de

l'extensomètre laser (Annexe 3), l'allongement entre les scotchs placés de part et d'autre de la fissure.

Des essais de fluage à différents niveaux de contrainte nette appliquée sont réalisés (équation (II-1), page 51) afin d'obtenir un nombre conséquent de couples expérimentaux σ_{nette} / temps à rupture, la contrainte nette étant définie par le rapport entre le chargement appliqué sur l'éprouvette et la section minimale initiale.

Les impératifs en terme de délai de cette étude, combinés aux difficultés expérimentales que posent ce type d'essais, n'auront pas permis d'obtenir suffisamment de couples expérimentaux σ_{nette} / temps à rupture. Il serait certainement intéressant de compléter cette base de données expérimentale par des investigations complémentaires afin de conclure sur l'influence de l'humidité sur la vitesse d'ouverture de l'entaille et les temps à rupture associés.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau II-7.

σ_{nette} (MPa)	Vitesse d'ouverture minimale de la fissure ($mm.s^{-1}$)	Temps à rupture (s)
26,5	$5,30\ 10^{-08}$	> 2 600 000
28,2	$2,89\ 10^{-07}$	1 230 000
29,1	$9,87\ 10^{-06}$	13 400
29,4	$1,23\ 10^{-05}$	11 700

Tableau II-7 : Résultats expérimentaux pour les essais de fluage sur éprouvettes fissurées

La Figure II-27 compare les vitesses minimales d'ouverture de la fissure pour les deux états étudiés PA6 (vieilli et non vieilli). Pour les deux états du matériau, les vitesses semblent évoluer linéairement avec la contrainte de référence, dans une échelle semi-logarithmique. Toutefois, compte-tenu que les niveaux de contrainte de référence pour le matériau vieilli sont très faibles, il apparait impossible de comparer ces deux courbes. Aussi, en extrapolant les tendances observées, on obtiendrait un écart entre les vitesses d'ouverture de plus de 10 décades, à un niveau de contrainte de 20MPa, qui n'apparait pas raisonnable physiquement. On peut donc supposer qu'il existe, à un niveau contrainte donné, une diminution des régimes de vitesse observés.

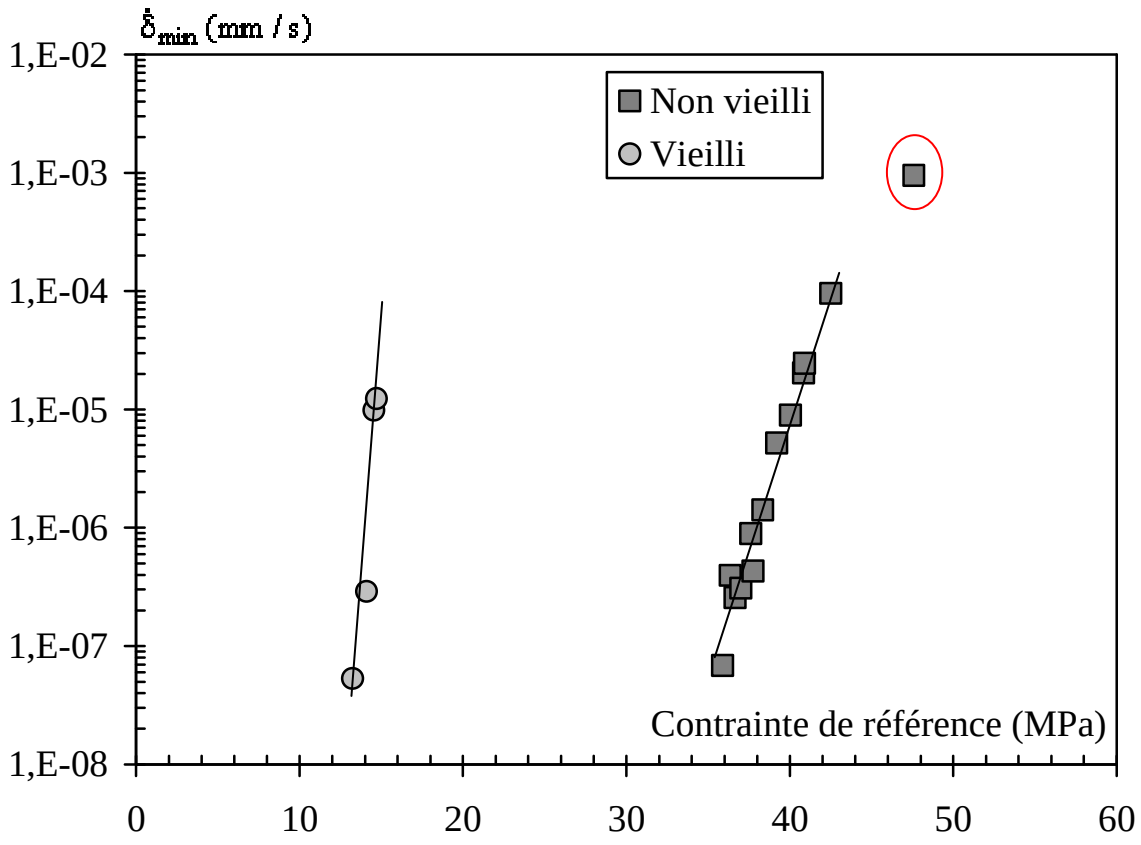
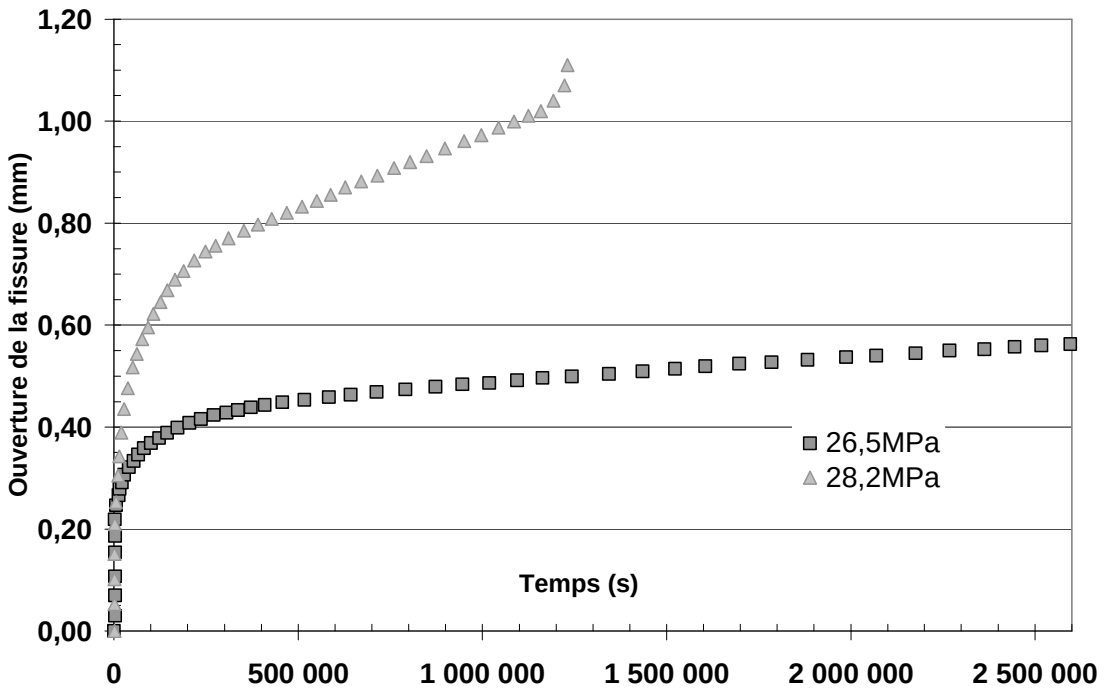


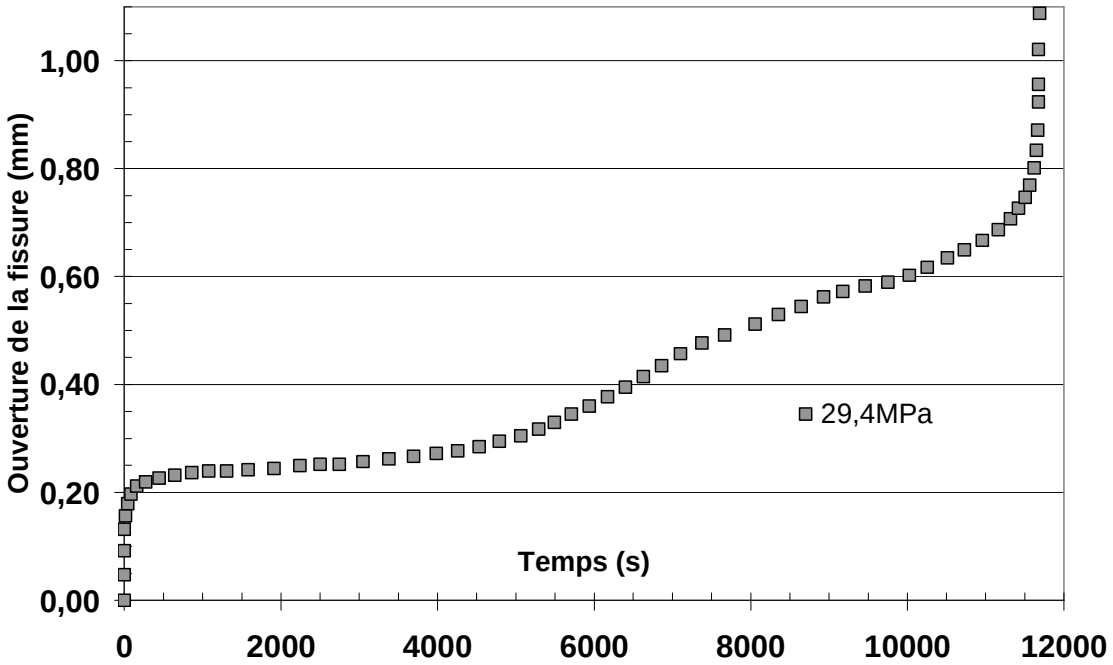
Figure II-27 : Comparaison des vitesses d'ouverture minimales de la fissure entre les matériaux vieilli et non vieilli, en fonction du niveau de contrainte de référence appliquée

Malgré le peu de données expérimentales à disposition pour les éprouvettes fissurées vieillies, nous pouvons néanmoins conclure sur les points suivants :

- On note une chute importante du temps à rupture pour les contraintes nettes supérieures à 29 MPa. A ce niveau de contrainte, une diminution de 1 MPa de la contrainte nette imposée augmente la durée de vie de l'éprouvette d'un facteur 100 (Tableau II-7).
- Les allures des courbes expérimentales pour des contraintes nettes imposées supérieures à 29MPa (Figure II-28 a)) différent de celles pour des contraintes inférieures (Figure II-28 b)). On note, pour les contraintes nettes imposées les plus élevées, une diminution progressive de la vitesse d'ouverture de la fissure jusqu'à une stabilisation de celle-ci qui pourrait s'apparenter à un stade de fluage secondaire. Ensuite la vitesse augmente avant de diminuer à nouveau, de façon moins marquée, puis augmente fortement jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Ce phénomène n'a pas été observé, ni pour les contraintes les plus faibles, ni pour les essais sur le matériau non vieilli. Néanmoins, il est difficile d'émettre des conclusions compte-tenu du peu de résultats expérimentaux montrant ce phénomène.



a)



b)

Figure II-28 : Ouverture de la fissure en fonction du temps pour a) σ_{nette} = 26,5MPa et 28,2 MPa - b) σ_{nette} = 29,4MPa

Pour conclure sur cette partie expérimentale sur les éprouvettes fissurées vieillies, la Figure II-29 compare les temps à rupture associés aux deux états du matériau, pour des vitesses minimales d'ouverture de la fissure données.

Pour les niveaux de contrainte de référence élevés, correspondant aux temps à rupture les plus faibles, les données expérimentales sont confondus pour les matériaux vieilli et non

vieilli. Pour les temps à rupture les plus élevés, il semblerait que, pour une même vitesse d'ouverture de la fissure, la rupture du matériau vieilli est atteinte après celle du matériau non vieilli. Il est toutefois difficile de justifier et de tenter d'interpréter ces résultats (plastification ? ductilité plus forte ? …). Des essais complémentaires permettraient de confirmer cette tendance et des analyses microstructurales du matériau vieilli, sur des essais interrompus ou des faciès de rupture, constitueraient un support de réflexion afin d'affiner ces analyses.

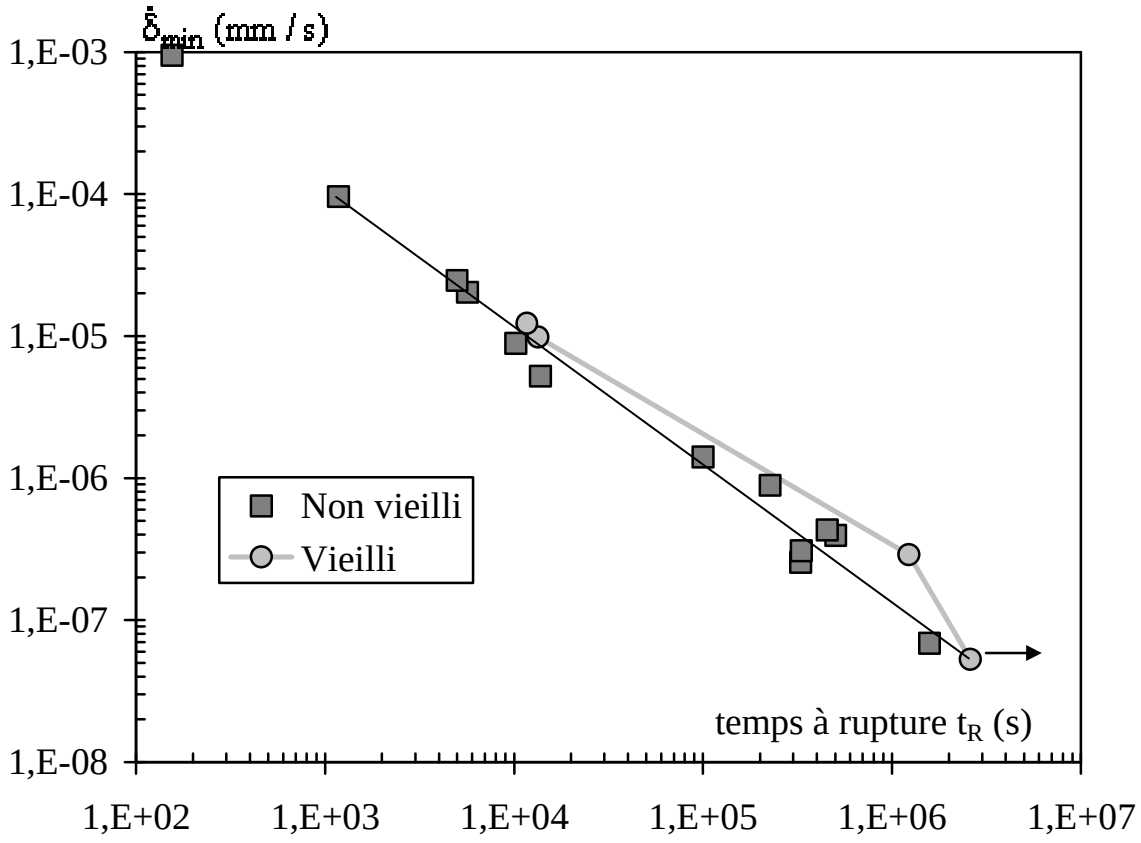


Figure II-29 : Comparaison des vitesses d'ouverture minimales de la fissure et des temps à rupture associés, entre les matériaux vieilli et non vieilli

II.4. Conclusion

Ce chapitre a permis d'analyser le comportement du PA6 de notre étude lorsqu'il est sollicité en traction et en fluage. L'influence de la triaxialité et de l'humidité a également été étudiée.

Nous avons notamment pu mettre en évidence, pour les éprouvettes lisses non vieillies, l'existence de deux régimes de vitesses de déformation minimales, sensibles au niveau de contrainte appliquée. Cette non-linéarité n'a pas été observée pour le matériau vieilli.

Les essais sur éprouvettes fissurées constitueront le support expérimental nécessaire à l'utilisation du paramètre de chargement C^* de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture.

Nous avons également mis en évidence l'influence de la triaxialité sur les vitesses d'ouverture des entailles et sur le temps à rupture. Aux plus faibles contraintes étudiées, proches de celles vues par des structures réelles, il existe un taux de triaxialité critique pour lequel le temps à rupture est minimal. Cette analyse de l'influence de la triaxialité constitue d'ailleurs l'une des originalités de notre étude.

Concernant l'influence de l'humidité, les résultats sur éprouvettes lisses ont montré une augmentation importante de la viscosité du matériau vieilli. Aussi la vitesse minimale de déformation de fluage est nettement plus élevée que dans le cas du matériau non vieilli. Il semble toutefois, pour les éprouvettes fissurées, qu'à vitesse de déformation minimale donnée, la rupture pour le matériau vieilli est atteinte après celle du matériau non vieilli. L'absorption d'humidité ne peut pas être ainsi considérée comme un vieillissement à proprement parler.

Pour finir, il est important de rappeler que l'étude de l'influence de l'humidité en fluage est difficile à mettre en œuvre expérimentalement. Le taux d'humidité dans le matériau s'avère compliqué à maitriser, sur des durées d'essai relativement longues, sans mettre en œuvre des moyens expérimentaux lourds. Il n'aura d'ailleurs pas été analysé, dans cette étude expérimentale, les effets des conditions humides intermédiaires, pour des états situés entre le matériau sec et le matériau saturé en humidité. Certaines études ont notamment montré que le comportement d'un polymère semi-cristallin n'évolue pas de manière linéaire avec le taux d'humidité considéré. La durée des essais reste également un frein à l'analyse de l'exhaustivité des paramètres influençant le comportement du PA6.

III. Etudes des mécanismes de déformation et d'endommagement via les observations microscopiques

Les objectifs initiaux de cette étude, définis par le CETIM, étaient de définir un catalogue de faciès de rupture permettant une analyse approfondie de l'influence du mode de sollicitation, du niveau de contrainte et du taux de triaxialité des contraintes sur les mécanismes de déformation et d'endommagement et, de façon générale, sur l'aspect et la forme d'un faciès de rupture.

Nous avons donc tenté de décrire les mécanismes de déformation et d'endommagement que nous avons pu identifier en analysant, à partir d'observations microscopiques, l'évolution microstructurale d'éprouvettes lisses et entaillées en PA6, sollicité en traction monotone ou en fluage.

A partir d'observations de la microstructure initiale, nous analyserons l'évolution de la microstructure en cours d'essais, notamment lors de l'apparition du phénomène de striction. L'analyse des faciès de rupture nous permettra de proposer des hypothèses sur les causes de la ruine finale de l'éprouvette.

III.1. Observations de la microstructure

III.1.1. Microstructure initiale (rappel : Porosité initiale)

Nous avons montré au Chapitre I (section I.3.2) la présence de porosité initiale dans le matériau de notre étude (Figure I-18). Le taux de porosité initiale est de 1,5 ± 0,5% et la taille initiale des cavités est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Nous avons également révélé une structure sphérolitique dont le diamètre des sphérolites varie entre 5 et 10 microns avec une zone amorphe localisée entre les sphérolites, peu étendue, et entre les lamelles cristallines (Figure I-16).

Nous allons tenter, tout au long de ce chapitre, de démontrer l'évolution du taux de porosité et de la taille des cavités lorsque l'on sollicite le matériau en traction et en fluage.

III.1.2. Microstructure endommagée (porosité dans la striction, matériau blanchi)

Lorsque l'on réalise un essai de traction monotone ou de fluage sur une éprouvette axisymétrique lisse, on voit apparaître le phénomène de striction. Cette zone strictionnée est caractérisée par une réduction diamétrale et un blanchiment apparent. La striction apparaît au niveau de pic de contrainte pour l'essai de traction (Figure II-7) et au niveau de la frontière

entre les stades de fluage secondaire et de fluage tertiaire. Il semble donc, pour ces deux types de sollicitation, que ce phénomène soit un précurseur de la rupture.

Il a été montré à de nombreuses reprises [BOI09], [LAI09A], [GEH99] que le blanchiment observé est caractéristique d'une croissance de cavités. Aussi, pour confirmer cette analyse, nous avons effectué des observations en tomographie, à l'ESRF de Grenoble, d'une zone strictionnée d'une éprouvette sollicitée en traction (Figure III-1). Nous avons donc réalisé un essai de traction monotone interrompu juste avant la rupture. Ce choix a été notamment motivé par la plus grande facilité à obtenir un échantillon strictionné, comparativement à un essai de fluage : on accède à la striction beaucoup plus rapidement. Il est par ailleurs difficile, pour un essai de fluage, de maitriser le moment où le stade de fluage tertiaire, relativement court, va s'initier. Un contrôle régulier de l'essai de fluage s'avère nécessaire pour interrompre l'essai avant la rupture tout en ayant une striction suffisamment prononcée. Il faut également noter que le blanchiment est beaucoup plus prononcé dans le cas d'une striction obtenue par traction, suggérant une croissance de cavités plus importante. Les phénomènes microstructuraux responsables de ce blanchiment seront ainsi plus facilement identifiables sur les observations réalisées en tomographie.

Nous avons donc réalisé des observations en tomographie de la zone strictionnée (Figure III-1) d'une éprouvette lisse sollicitée en traction, à la vitesse maximale admissible, après avoir interrompu l'essai avant rupture. Pour réaliser ces observations avec une bonne résolution, il est nécessaire d'avoir un échantillon d'une épaisseur relativement faible. Ainsi, un échantillon cylindrique d'un diamètre de 2 mm a dû être prélevé au cœur de cette zone strictionnée.

Figure III-1 : Zone strictionnée d'une éprouvette lisse sollicitée en traction

Rappelons que le principe de la tomographie aux rayons X consiste à faire traverser des rayons X au travers d'un échantillon. Un détecteur transforme alors les rayons ressortant de l'échantillon en une image contrastée, sur un écran fluorescent. L'utilisation d'une caméra permet d'enregistrer la radiographie 2D ainsi projetée. L'association des informations recueillies après plusieurs radiographies de l'échantillon, à différentes orientations, va permettre, par des analyses numériques, de mesurer les valeurs locales du coefficient d'atténuation dans le volume et donc de reconstruire la microstructure en trois dimensions de l'échantillon [PEI00], [MAI01].

Les observations réalisées par tomographie [LAI09B] de la zone strictionnée ont permis de mettre en évidence la présence de cavités de tailles supérieures à celle des cavités initiales

observées au M.E.B. (Figure I-18). La Figure III-2 est représentative d'une observation de la section diamétrale de l'échantillon prélevé. On constate la présence de porosités, d'un diamètre variable pouvant atteindre une dizaine de microns, réparties de manière homogène sur la surface. La couronne extérieure de cette observation ne présente pas de porosité apparente mais cette zone ne peut être considérée comme représentative de la microstructure de la zone strictionnée compte-tenu de l'usinage préalable de l'échantillon.

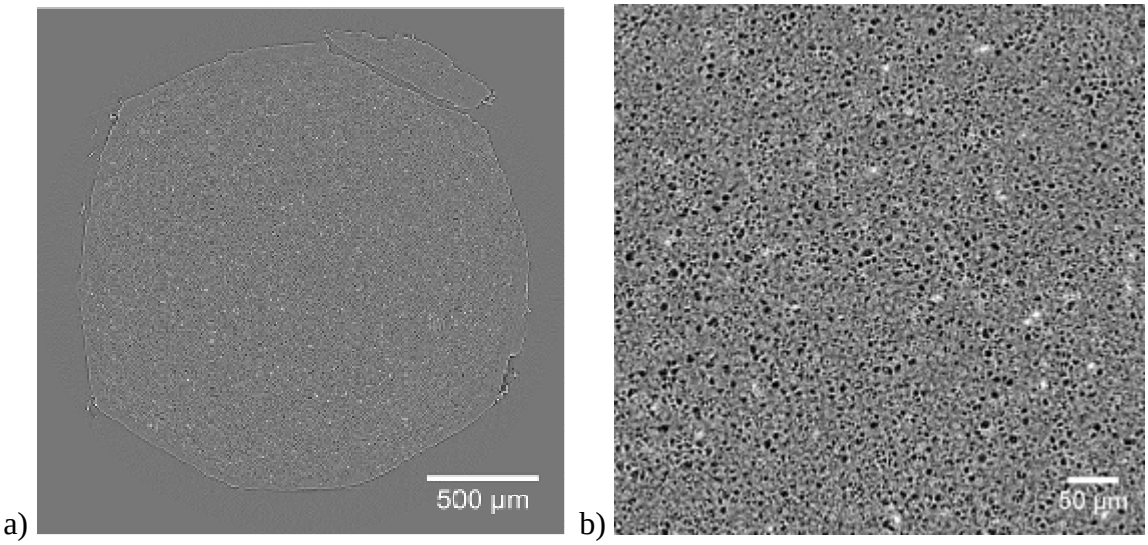


Figure III-2 : a) Observation en tomographie d'une section diamétrale du coeur de la zone strictionnée - b) zoom sur la zone centrale

Les observations réalisées dans le plan longitudinal de l'éprouvette illustrent que les cavités ont une forme ellipsoïdale, allongée dans le sens de la traction (Figure III-3a)). On remarque cependant qu'une cavité allongée est constituée de quatre ou cinq petites cavités (moins allongées) séparées par des parois sous forme de disques (Figure III-3b)).

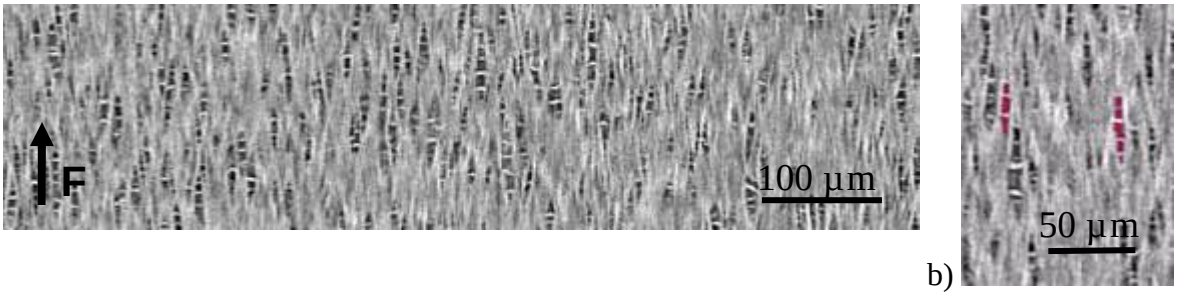


Figure III-3 : Observations du plan longitudinal de l'éprouvette

En analysant les images en tridimensionnel, il a été constaté que le taux de porosité à ce stade était de l'ordre de 15%. Il y a donc eu une croissance de ce taux de porosité d'un facteur 10. En se focalisant sur deux cavités, on constate, sur la Figure III-4 que les cavités allongées se présentent en d'agglomérats de petites cavités semblant être dissociées entre elles, de forme ellipsoïdale orientée selon l'axe longitudinal de l'éprouvette. Le plus volumineux des agglomérats sélectionnés sur la Figure III-4 s'étend sur une hauteur de 42 microns pour un diamètre centrale de 9 microns. Ces observations se retrouvent de manière relativement homogène dans tout l'échantillon.

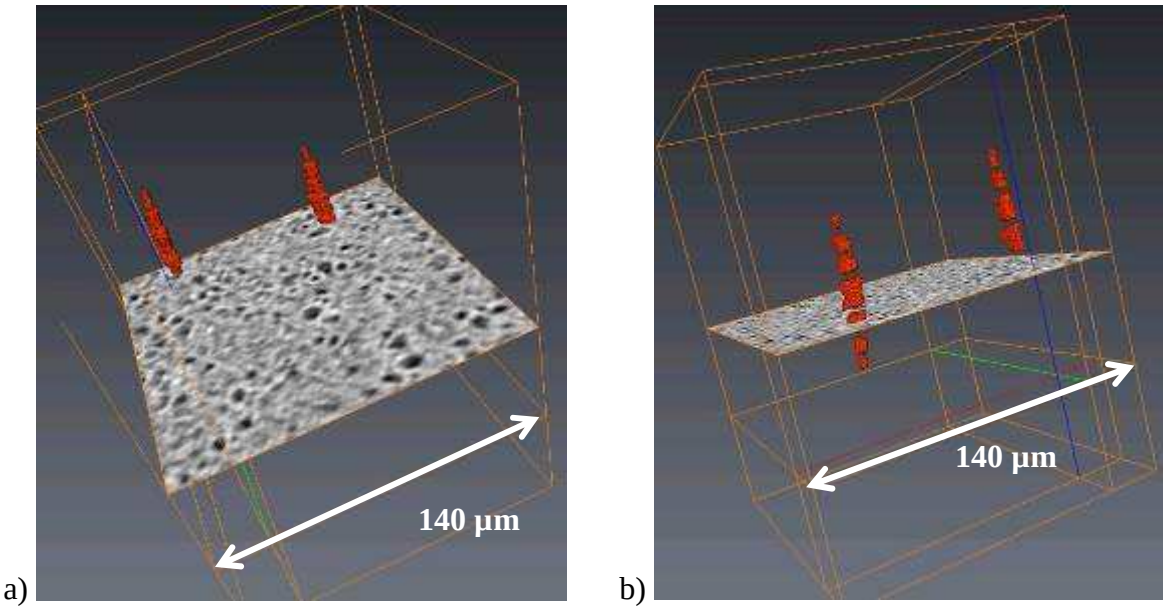


Figure III-4 : Observations en tomographie d'agglomérats de cavités

On note donc, par ces observations, la présence de cavités, allongées dans le sens de sollicitation, beaucoup plus grosses que celles observées dans le matériau à l'état initial. Dans la zone strictionnée, le taux de porosité a augmenté d'un facteur 10 par rapport à celui mesuré initialement, par l'évolution de la taille et la forme de ces cavités. Il apparaît donc intéressant de compléter ces observations par des essais in-situ, programmés prochainement à l'ESRF de Grenoble.

Toutefois, la tomographie n'étant utilisée que depuis récemment pour ce type d'observations, nous ne pouvons assurer que les cavités observées ne proviennent pas du bombardement du matériau sans réaliser des analyses complémentaires.

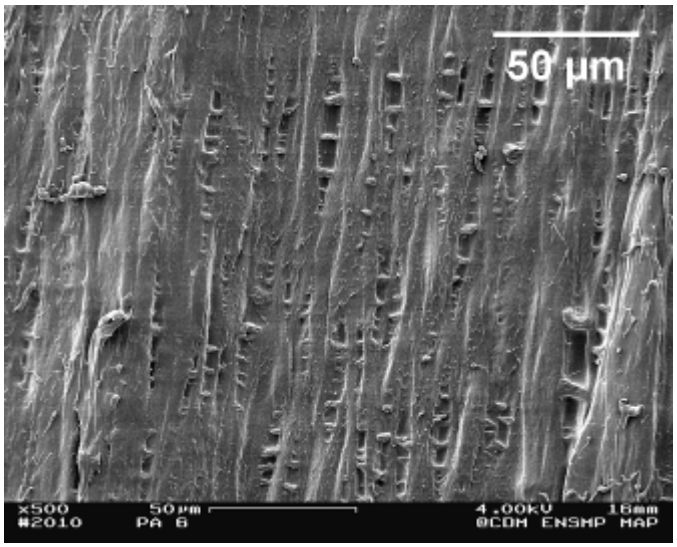


Figure III-5 : Observation au M.E.B. du faciès longitudinal d'une zone strictionnée après cryofractographie

Aussi, des observations complémentaires réalisées au M.E.B. après cryofractographie confirment l'aspect (taille, forme) des cavités ainsi que la présence de membranes entre les cavités (Figure III-5).

On note donc que les observations réalisées par tomographie et au M.E.B. après cryo-fractographie se valident mutuellement. Ces deux techniques ne modifient nullement la microstructure dans le cas du PA6. En revanche, la résolution actuelle de la tomographie ne permet pas de mesurer la porosité initiale.

Nous avons ainsi observé une évolution de la porosité entre l'état initial et l'apparition et le développement de la striction, se traduisant par une croissance et une élongation des cavités. Lors de l'apparition de la striction, l'éprouvette passe d'un état lisse à entaillé et les sollicitations associées d'un état uniaxial à triaxial. Le rayon en fond d'entaille initié par l'apparition de la striction est propre au matériau.

Différentes études [LAF04], [BOI09] ont été menées afin d'étudier le phénomène de striction observé sur des polymères semi-cristallins sollicités en traction monotone. Pour simuler la striction, des éprouvettes initialement entaillées, avec différents rayons en fond d'entaille, ont été sollicitées en traction. Ces études ont montré qu'en raison du rayon en fond d'entaille, l'état de contrainte triaxial existant dans la section minimale entraîne une croissance sphérique de cavités. Un ré-entaillage peut également être observé au cours de la sollicitation, suggérant l'apparition d'une striction secondaire dans la striction. Enfin l'allongement de la zone strictionnée, provoquant ainsi le désentaillage de l'éprouvette, entraîne une diminution du taux de triaxialité pour aboutir à un état de contrainte uniaxial. C'est ce passage d'un état de contrainte triaxial à uniaxial qui ovalise les cavités et les allonge [BOI09]. Ces résultats nous permettent ainsi de faire le lien entre la microstructure initiale observée au Chapitre I (section I.3.2) et les observations réalisées précédemment, en tomographie et en cryofractographie, sur les zones strictionnées d'éprouvettes lisses sollicitées en traction.

Aussi, aucune étude de ce type n'ayant été réalisée pour des sollicitations en fluage, on se propose donc d'effectuer des essais de fluage sur éprouvettes entaillées, avec différents rayons en fond d'entaille, pour juger de la similarité entre ces deux types de sollicitations.

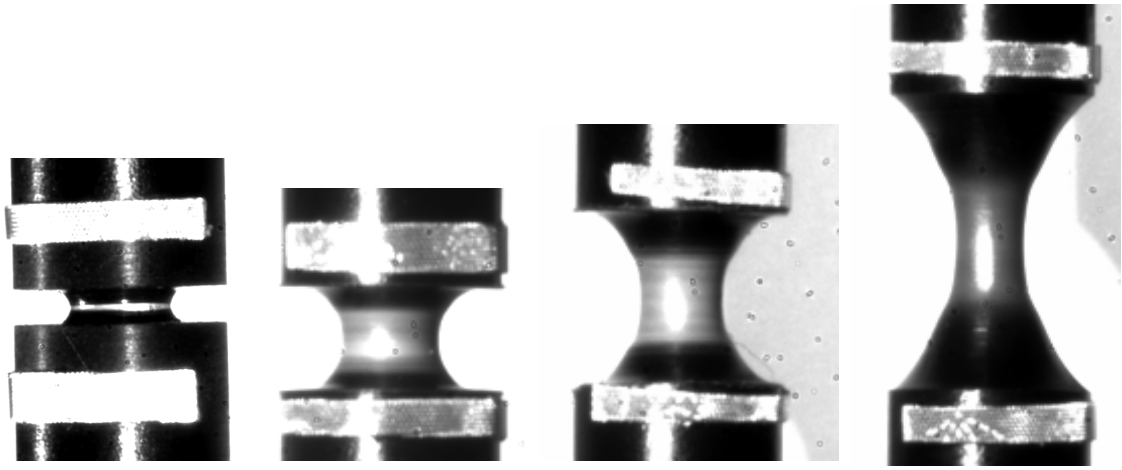
III.2. Mécanismes d'endommagement et observations dans le sens longitudinal sur éprouvettes entaillées

Nous avons vu précédemment que la porosité évoluait avec la sollicitation dans le PA6. Le blanchiment qui apparaît dans la zone strictionnée d'éprouvettes lisses, sollicitées en traction ou en fluage, semble indiquer une croissance de la taille des cavités initiales et du taux de porosité.

Dans cette partie, nous allons tenter d'analyser les mécanismes d'endommagement sur éprouvettes entaillées sollicitées en fluage. A partir d'observations macroscopiques, nous présenterons les caractéristiques visuelles observées en surface sur éprouvettes entaillées, à différents rayons en fond d'entaille. Nous réaliserons ensuite des observations microscopiques du cœur du ligament entaillé, à partir de coupes longitudinales réalisées sur des essais interrompus.

III.2.1. Zone blanchie, observation à l'œil nu

Sur la Figure III-6, on compare l'épaisseur de la zone blanchie sur les 4 types d'éprouvettes entaillées. Les mesures de l'épaisseur du blanchiment dans le ligament en fonction du rayon en fond d'entaille, résumées dans le Tableau III-1, ont été réalisées juste avant la rupture finale de l'éprouvette. L'épaisseur de la zone blanchie représente la hauteur de la zone strictionnée dont l'aspect global est similaire à celui observé en section III.1.2. On remarque qu'une zone utile, voyant un état de contrainte uniaxial, est bien apparente sur les rayons en fond d'entaille de 1,6mm et 4mm, tandis qu'elle est plus réduite pour un rayon de 0,8mm, voire inexistante pour le plus faible rayon. On observe de plus sur les éprouvettes dont le rayon en fond d'entaille est supérieur à 1,6mm une diminution du rayon de la zone de striction, témoin de l'apparition d'un ré-entaillage, qui s'initie dès l'apparition du blanchiment, à la fin du stade de fluage secondaire, lorsque la vitesse d'ouverture de l'entaille augmente.



a) b) c) d)

Figure III-6 : Mise en évidence du blanchiment et du ré-entaillage des éprouvettes entaillées sollicitées en fluage (σ = 74MPa) pour différents rayons en fond d'entaille – a) r = 0,45mm, b) r = 0,8mm, c) r = 1,6mm, d) r = 4mm

Rayon en fond d'entaille (mm)	Epaisseur du blanchiment
0,45	100µm < e < 0,3µm
0,8	2mm
1,6	3mm
4	4,5mm

Tableau III-1 : Ordre de grandeur de l'épaisseur du blanchiment en fonction du rayon en fond d'entaille pour des éprouvettes sollicitées en fluage

Les éprouvettes à fort rayon en fond d'entaille strictionnent donc et on s'attend à ce que la microstructure ressemble à celle observée en tomographie pour des éprouvettes sollicitées en traction (section III.1.2) : de nombreuses cavités volumineuses et allongées. Le rayon en fond d'entaille de 1,6mm devrait être proche de celui de la striction en fluage pour le matériau PA6 étudié.

Les éprouvettes à faible rayon en fond d'entaille (r ≤ 0,8mm) montrent une forte localisation de l'endommagement sur la section minimale. L'état de contrainte y est triaxial et ainsi les cavités croissent de manière sphérique comme ce qui a été reporté par Boisot [BOI09] et Lafarge [LAF04] dans le PA11 et le PVDF respectivement en traction monotone. On s'attend alors que les cavités soient quasi-sphériques dans la microstructure.

Dans l'ensemble, l'épaisseur du blanchiment au niveau du ligament entaillé est sensiblement la même quel que soit le niveau de contrainte appliqué, pour chaque rayon en fond d'entaille, excepté pour le plus faible rayon en fond d'entaille. Pour celui-ci, la valeur de l'épaisseur varie entre 100 et 300 µm. Néanmoins les incertitudes de mesure et la dispersion des résultats, à conditions expérimentales identiques, ne permettent pas de statuer sur une réelle influence du niveau de contrainte imposé sur l'épaisseur du blanchiment, pour ce rayon en fond d'entaille.

Le niveau de contrainte ne semble donc pas avoir d'influence sur l'épaisseur du blanchiment qui apparaît, à la fin du stade de fluage secondaire, au niveau du ligament entaillé.

Nous nous intéressons au rayon en fond d'entaille le plus faible, égal à 0,45mm. Les clichés obtenus à l'aide de la caméra numérique ont permis de mettre en évidence l'apparition du blanchiment sur ce type d'éprouvettes, sollicitées en fluage. Ce blanchiment apparaît rapidement, dès le début du fluage secondaire, dans le ligament de matière de la zone utile. Avec l'augmentation de l'ouverture de l'entaille, ce blanchiment devient de plus en plus marqué et s'étend progressivement dans l'épaisseur du ligament. Juste avant la rupture finale, l'épaisseur du blanchiment atteint près de 300µm dans le cas de l'essai décrit à la Figure III-7.

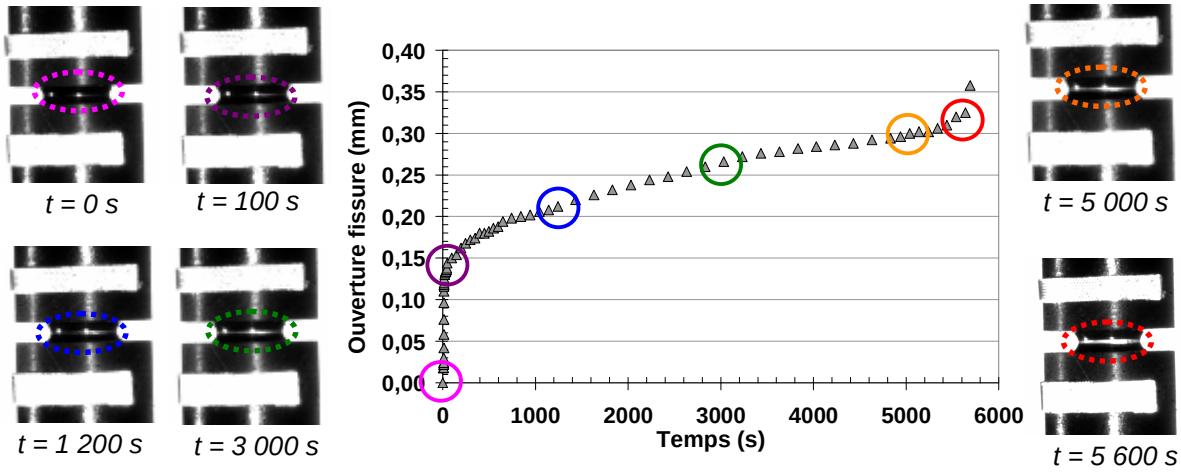


Figure III-7 : Mise en évidence du blanchiment au cours d'un essai de fluage sur éprouvette entaillée avec un rayon en fond d'entaille égal à 0,45 mm

Il a donc été montré l'apparition du blanchiment en surface du ligament entaillé, au cours d'un essai de fluage. Dans le paragraphe suivant, nous allons tenter d'illustrer les phénomènes apparaissant au cœur de la zone utile, lorsqu'on sollicite en fluage une éprouvette qu'on qualifiera de « fissurée », ayant un rayon en fond d'entaille égal à 0,45mm.

III.2.2. Coupes longitudinales sur essais de fluage interrompus pour le plus faible rayon en fond d'entaille

Des essais interrompus ont été réalisés sur des éprouvettes fissurées sollicitées en fluage. Des observations ont été réalisées au microscope optique sur des coupes longitudinales de la zone utile (Figure III-8), réalisées par cryomicrotomie. Les coupes ont été réalisées à la fin du stade de fluage secondaire. Il est important de noter que le passage de la lame de verre (ou de tungstène), lors de la découpe par cryomicrotomie, a tendance à modifier la microstructure en surface, par un phénomène de beurrage qui lisse le relief. On distingue même des rayures, dans le sens de sollicitation, provoquées par les micro-irrégularités de la surface de la lame.

La Figure III-9 met en évidence une zone endommagée relativement homogène, en périphérie du ligament fissuré, s'étendant sur une largeur de quelques centaines de microns, de la surface vers le cœur du ligament. On distingue même, dans le sens du ligament, un endommagement très important suggérant la présence d'une microfissure, de quelques centaines de microns, qui semble être décalée par rapport au fond d'entaille. Ce fait a déjà été reporté dans une étude, sur du polyéthylène testé en fluage à 80°C [BEN09], qui explique ce décalage par le fait que le taux de triaxialité maximal se localise un peu au devant du fond d'entaille.

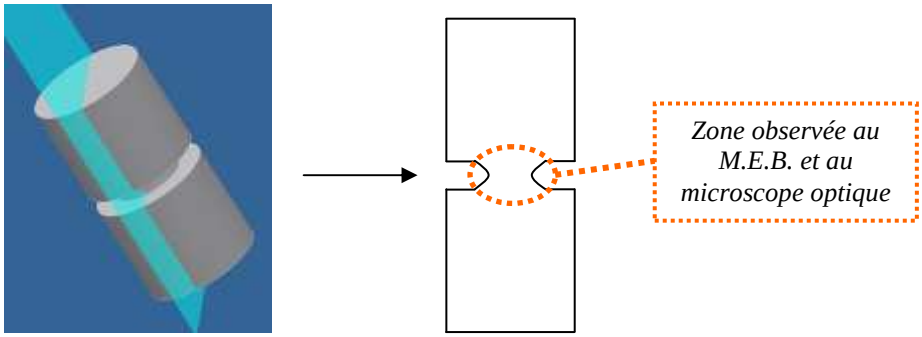


Figure III-8 : Cœur de la zone utile d'une éprouvette fissurée, observé après un essai de fluage interrompu et découpe par cryomicrotomie

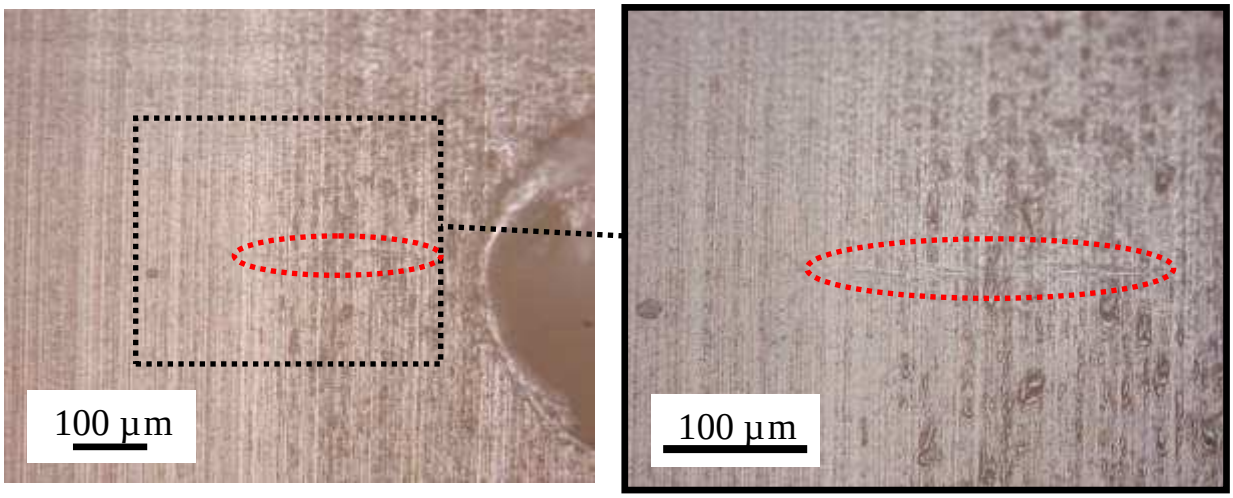


Figure III-9 : Observation au microscope optique du cœur de la zone utile, après découpe par cryomicrotomie

D'autres observations ont été réalisées au M.E.B. de coupes longitudinales de la zone utile, comme définies à la Figure III-8. Ces coupes ont été réalisées par cryofractographie : après avoir réalisé une pré-fissure, avec l'aide d'une lame de cutter selon le plan longitudinal décrit à la Figure III-8, l'éprouvette est plongée dans l'azote liquide. En appliquant ensuite la lame du cutter contre l'entaille précédemment réalisée, le choc d'un marteau contre la lame fait rompre, de façon fragile, l'échantillon selon le plan longitudinal de l'éprouvette. Cette technique est censée figer la microstructure comme cela avait été déjà démontré lors de la comparaison entre images tomographiques et observations MEB après cryofractographie (Figure III-3 et Figure III-5). Une cartographie du cœur du ligament fissuré a été réalisée à la Figure III-10. Cette cartographie met en évidence la présence d'une zone endommagée qui s'étend sur près de 600 microns au cœur du ligament de matière. En se focalisant sur l'aspect des zones endommagées (Figure III-11), on peut observer des agglomérats de cavités plutôt sphériques, cloisonnées par des membranes. Ces cavités, dont la taille est de quelques microns, semblent provenir de la croissance des cavités initiales. Une étude approfondie de l'évolution du nombre de cavités, de l'état initial jusqu'à ce stade, permettrait de conclure sur l'existence ou non d'une phase de germination de cavités au cours de la déformation.

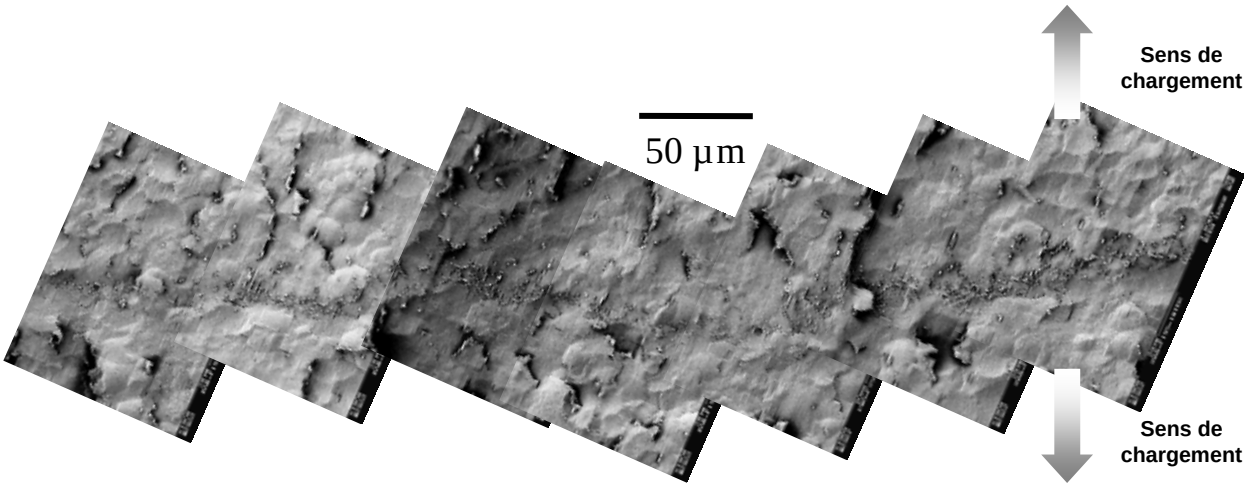


Figure III-10 : Mise en évidence au M.E.B. d'une zone endommagée sur 600 µm au cœur du ligament fissuré

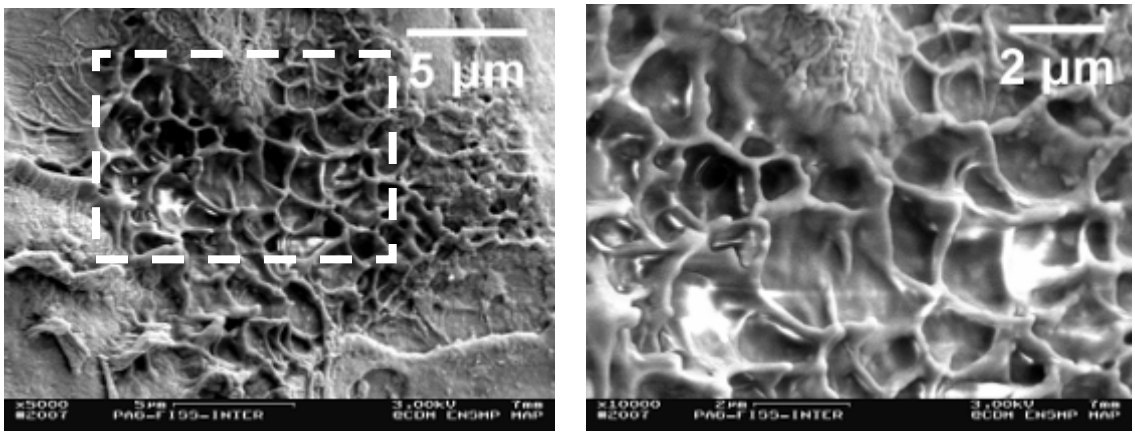


Figure III-11 : Mise en évidence d'agglomérats de cavités, significatifs de l'endommagement du ligament fissuré

Nous avons donc mis en évidence, pour ce type d'éprouvette entaillée, qui n'a pas vu de ré-entaillage, que les cavités observées sont quasi-sphériques. Contrairement aux éprouvettes strictionnées (Figure III-5), la croissance des cavités s'est déroulée de manière sphérique.

III.3. Mécanismes de rupture via la fractographie

Après avoir décrit l'évolution de la taille et la forme des cavités en cours de sollicitation, nous allons maintenant tenter de définir les mécanismes de rupture, en se basant sur l'analyse des surfaces de rupture.

Nous allons tenter dans cette partie, par l'observation des faciès de rupture, d'analyser les différences constatées selon la sollicitation appliquée et le type d'éprouvette.

III.3.1. Rupture sur éprouvettes lisses

a. Traction monotone

Nous allons tenter de faire le lien entre les observations réalisées, dans la section III.1.2, de la microstructure d'une zone strictionnée et la fractographie issue de la rupture finale de l'éprouvette, au niveau de la même zone strictionnée.

Les essais de traction, détaillés dans le Chapitre II (section II.2.1), ont été réalisés sur des éprouvettes axisymétriques lisses à différentes vitesses de sollicitation. Les premières observations au M.E.B. des faciès de rupture des éprouvettes rompues en traction ont permis de mettre en évidence des zones qu'on qualifiera de « ductiles », caractérisées par la présence de sites d'amorçage de la rupture et une surface relativement perturbée, et des zones dites « fragiles », caractérisées par une surface beaucoup plus lisse.

Zones ductiles et sites d'amorçage

Les zones ductiles présentent deux types de faciès, illustrés par la Figure III-12 :

- le premier, délimité par le cercle en pointillés bleus, présente la forme d'un cratère dont le cœur correspondrait au site d'amorçage ;
- le deuxième, délimité par le cercle en pointillés oranges, pourrait correspondre au faciès en vis-à-vis du premier. Son relief est beaucoup moins prononcé.

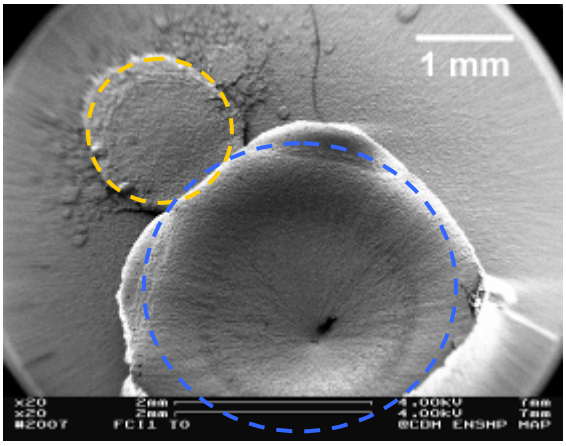


Figure III-12 : Mise en évidence des zones ductiles d'un faciès de rupture d'une éprouvette lisse sollicitée en traction

Pour le premier type de zone ductile, on remarque, sur la Figure III-13, la présence de fibrilles très étirées orientées à partir du cœur du cratère vers l'extérieur de celui-ci. Au cœur, on distingue de la matière très endommagée, sur une dizaine de microns de diamètre, qui semble constituée d'un agglomérat de cavités, nocif de par sa taille ou sa forme. La forme et l'aspect global de ce site nous a amené à nous interroger sur la nature de ces sites d'amorçage. Les analyses EDX réalisées sur ces sites n'ont pas révélé la présence d'impureté et confirme que cette matière très endommagée est bien du PA6. En périphérie de cette zone ductile, on distingue, sur la Figure III-14, une zone où la matière, moins étirée, forme des cercles concentriques qui s'étendent jusqu'au bord du cratère. Ces cercles concentriques avaient déjà été observés sur des faciès de rupture d'éprouvettes axisymétrique lisses en PVDF sollicitées en traction uniaxiale [LAF04].

On peut noter que les fibrilles étirées qu'on distingue dans les zones ductiles peuvent être assimilables à la paroi des cavités allongées dans le sens de la traction, observées sur la Figure III-5. On a en effet, au cœur de la zone strictionnée, un phénomène de fissuration interne qui déchire les parois des cavités, entrainant la ruine finale de l'éprouvette. Les fibrilles de cette paroi, en rompant, retombent sur la surface de rupture.

Globalement cette zone ductile semble relativement symétrique avec pour centre le cœur du cratère.

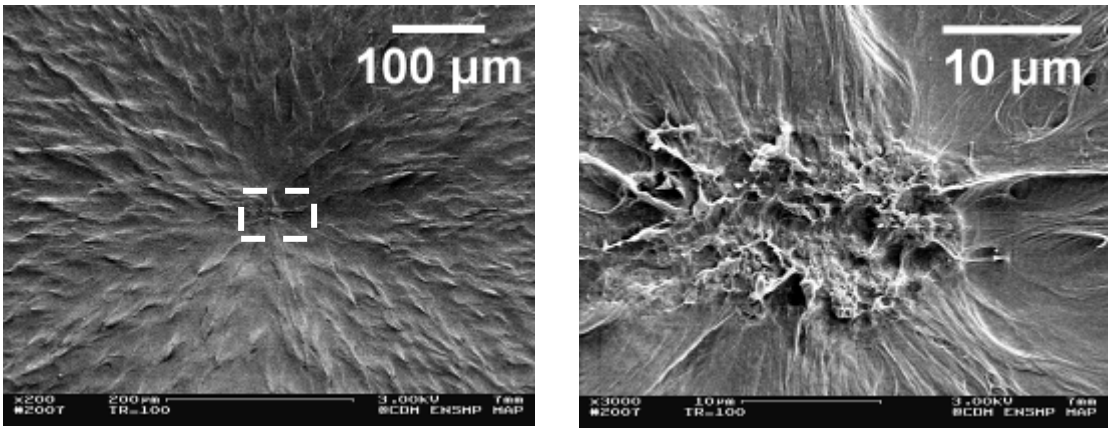


Figure III-13 : Observations au M.E.B. d'un site d'amorçage d'une zone ductile

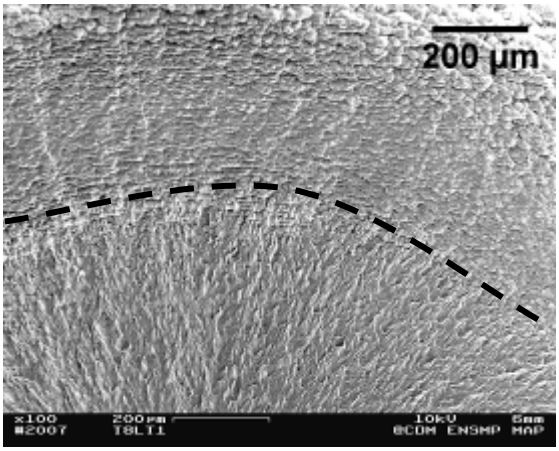


Figure III-14 : Observation au M.E.B. de la périphérie du premier type de zone ductile

En parallèle, l'observation du faciès de rupture de l'autre partie de l'éprouvette montre un faciès avec moins de relief qui présente certaines similitudes et différences, par rapport à son vis-à-vis, que nous allons tenter d'interpréter.

Comme l'illustre la Figure III-15, on distingue une zone centrale relativement lisse. En s'éloignant du centre, la surface devient de plus en plus perturbée : en périphérie de cette zone ductile, on constate le même profil fractographique que le premier faciès.

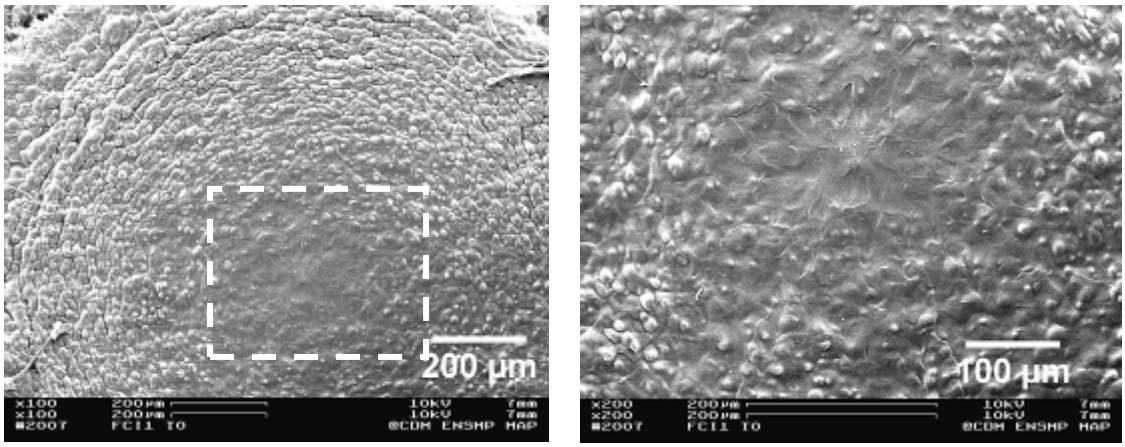


Figure III-15 : Observation au M.E.B. du deuxième type de zone ductile

En réalisant un agrandissement de la périphérie de cette zone, on constate, comme l'illustre la Figure III-16, des amas de matières formant des cercles concentriques. Ces amas de matières sont segmentés par des sillons de vide. Les plus petits volumes de matière ont la taille d'un sphérolite et la matière présente un aspect floconneux.

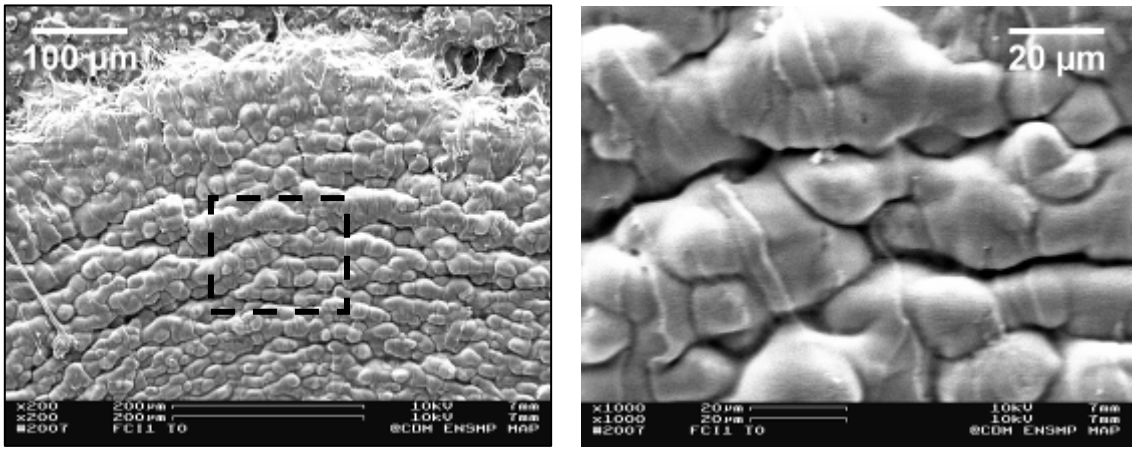


Figure III-16 : Observations au M.E.B. de la périphérie d'une zone ductile

Aussi, les premières analyses des faciès de rupture au M.E.B., d'éprouvettes sollicitées en traction, semblent démontrer l'influence de la vitesse de sollicitation. La Figure III-17 montre une augmentation du nombre de sites d'amorçage lorsque la vitesse de sollicitation diminue.

A une vitesse de sollicitation de 100mm/min, on note la présence de deux sites d'amorçage. On double le nombre de sites d'amorçage en diminuant la vitesse de sollicitation d'un facteur 2. On multiplie d'un facteur 5 le nombre de sites en diminuant la vitesse d'un facteur 10 (Tableau III-2).

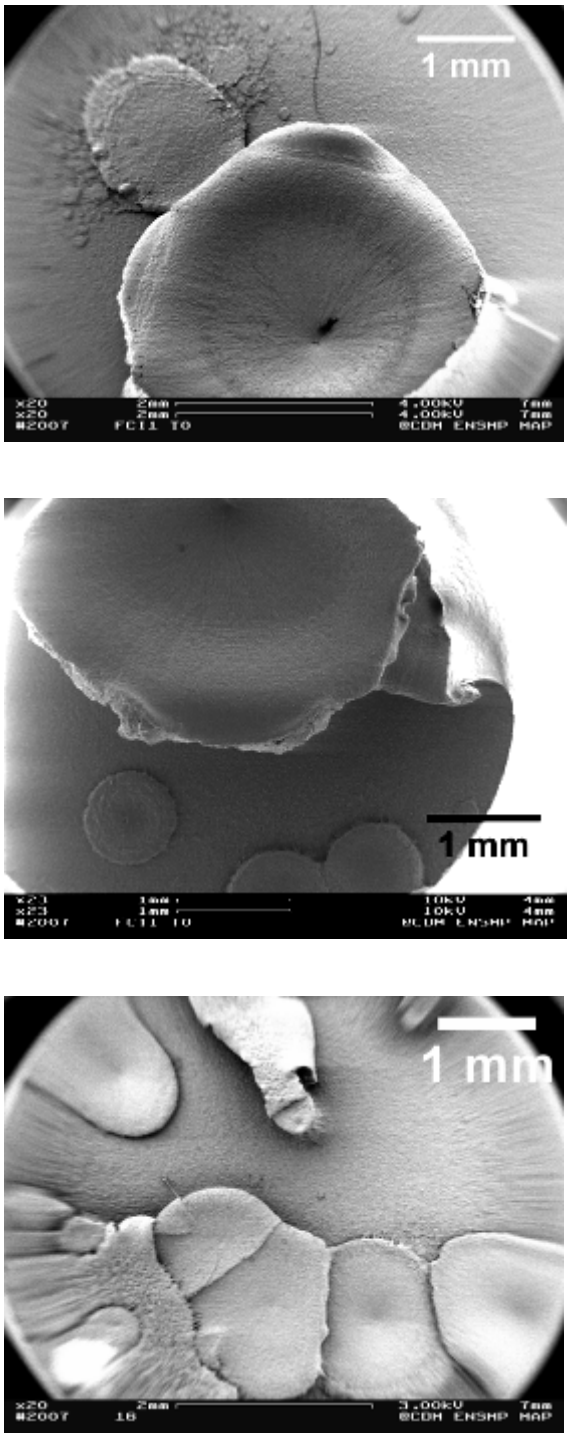


Figure III-17 : Observation de faciès de rupture d'éprouvettes sollicitées en traction à des vitesses de a) 100 mm/min, b) 40mm/min et c) 10mm/min

Vitesse de sollicitation ($mm.min^{-1}$)	Nombre de sites d'amorçage
100	1 à 2
40	4 à 5
10	5 à 10

Tableau III-2 : Nombre de sites d'amorçage en fonction de la vitesse de sollicitation

On peut également faire l'hypothèse que la rupture finale de l'éprouvette s'initie lorsque plusieurs zones ductiles se rencontrent ou lorsqu'une zone ductile croît jusqu'à la périphérie de l'éprouvette, fragilisant ainsi l'éprouvette. La Figure III-18 tente d'interpréter l'évolution et la croissance de ces zones ductiles, de l'initiation jusqu'à la rupture finale.

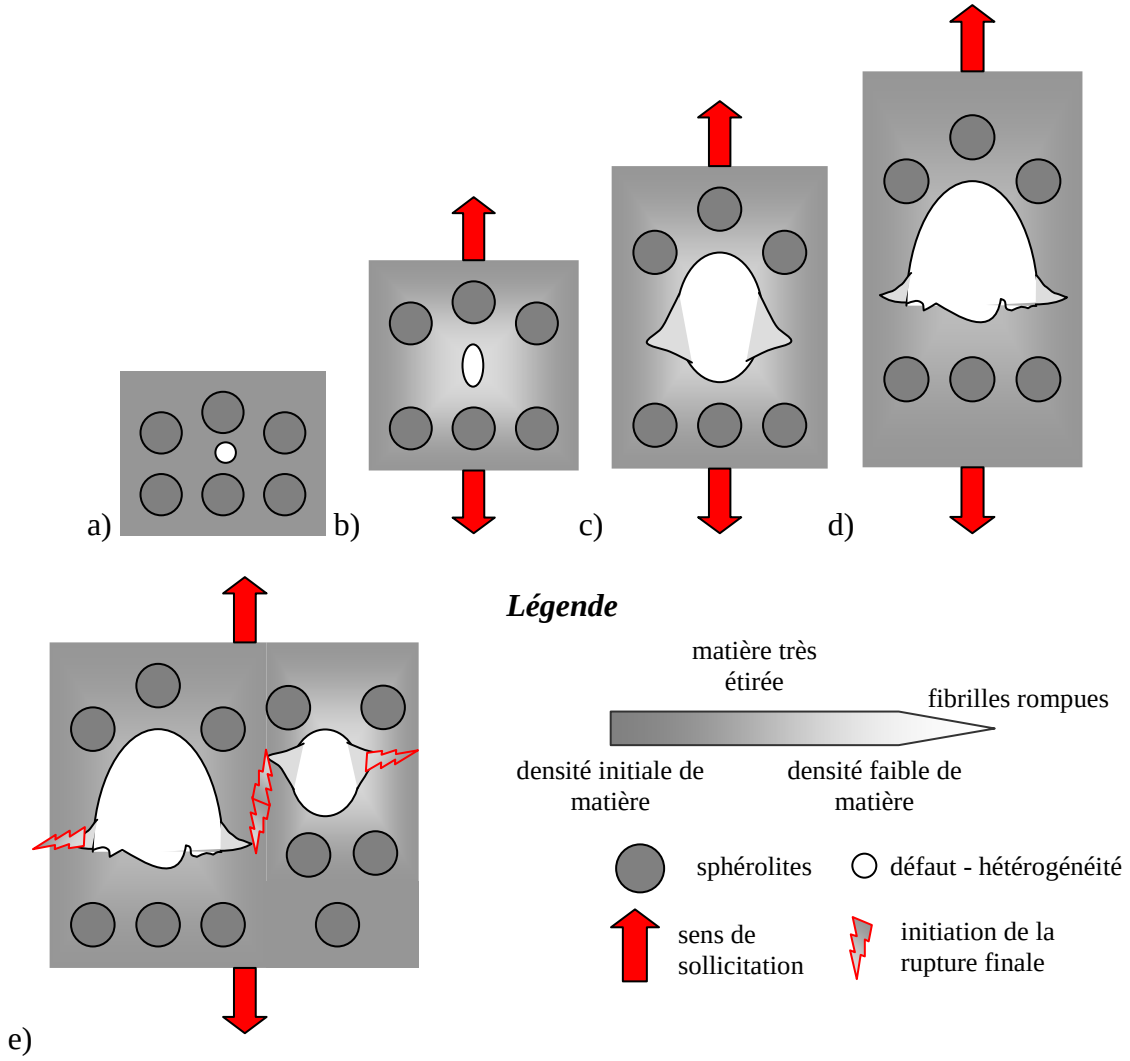


Figure III-18 : Interprétation de l'évolution de l'endommagement d'une éprouvette sollicitée en traction - a) microstructure initiale et présence d'un défaut, b et c) croissance du défaut et diminution de la densité de matière à la frontière, d) présence de fibrilles très étirée, rompues ou non, e) rencontre de deux zones ductiles et initiation de la rupture finale

Zone fragile

En parallèle des zones ductiles décrites ci-dessus, le faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en traction présente une zone où la surface est beaucoup plus lisse et homogène. Les observations microscopiques réalisées au M.E.B. de cette zone ont permis de distinguer en surface des sphérolites, comme l'illustre la Figure III-19. On remarque également la présence de creux sphériques qui pourraient correspondre à l'enveloppe d'un sphérolite. On retrouve ainsi les caractéristiques d'un faciès qualifié de "fragile" au Chapitre I, obtenu après cryofractographie (Figure I-17).

On peut donc faire l'hypothèse que cette surface, constituant un faciès fragile, est issue de la rupture finale de l'éprouvette. Par l'observation en surface de sphérolites, on peut définir cette rupture finale comme intersphérolitique.

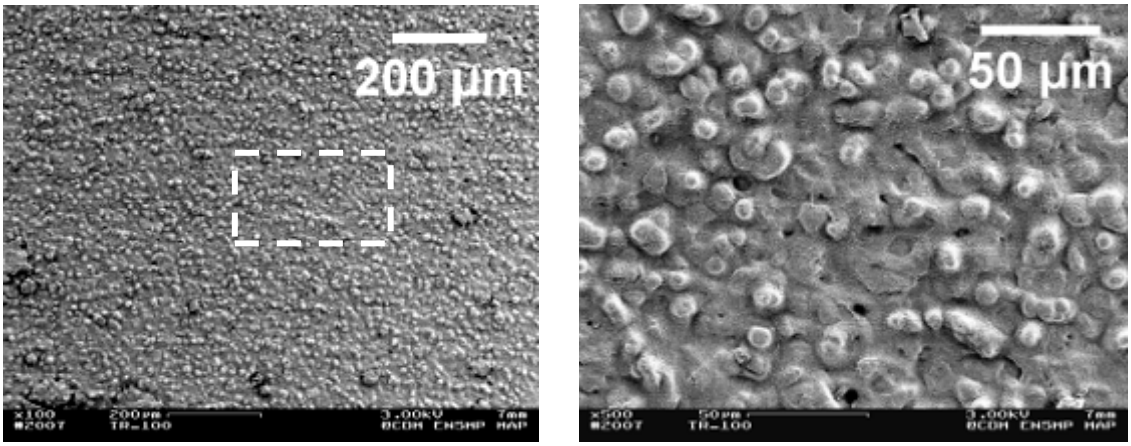


Figure III-19 : Observation au M.E.B. d'une zone fragile

Zone intermédiaire

Après avoir analysé les zones ductiles et fragiles d'un faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en traction, il paraît intéressant de décrire la zone intermédiaire, frontière entre zones ductile et fragile. Les observations réalisées au M.E.B., illustrées sur la Figure III-20, montrent la présence de fibrilles très étirées. L'extrémité de ces fibrilles est rattachée à un sphérolite. On peut ici faire l'hypothèse d'un phénomène de désenchevêtrement correspondant à un débobinage de matière provenant des sphérolites : on remarque d'ailleurs que les éléments sphériques en surface semblent plus volumineux dans la zone ductile, par rapport à la zone fragile.

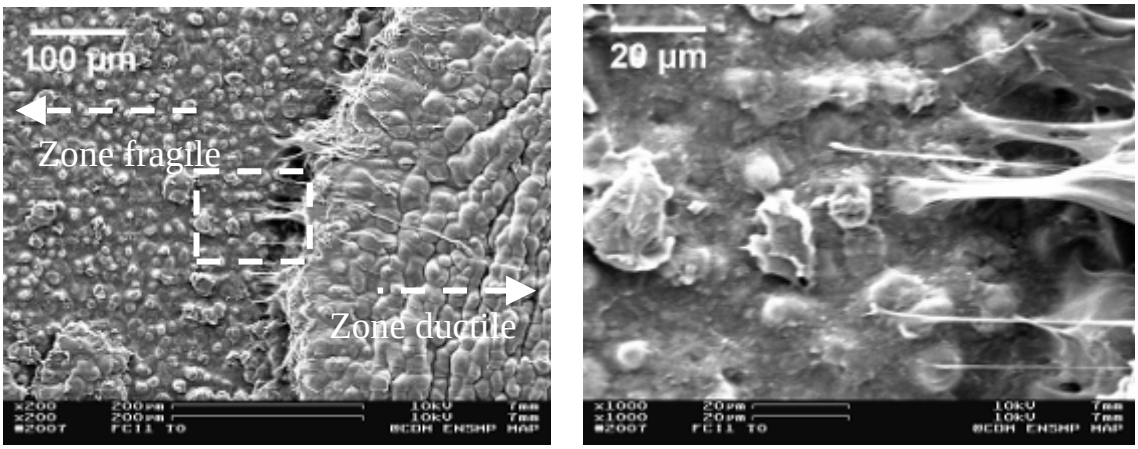


Figure III-20 : Observation au M.E.B. de la frontière entre zones ductile et fragile

Nous avons donc distingué deux zones distinctes, ductiles et fragiles, qui semblent être liées par une zone intermédiaire marquant la frontière entre les deux. Nous allons tenter d'expliquer les phénomènes responsables de la rupture finale et des aspects surfaciques des différentes zones précédemment décrites.

Partant de la structure de l'éprouvette strictionnée, on a remarqué, sur la Figure III-3, de nombreuses cavités allongées dans toute la zone strictionnée. Un agglomérat de cavités nocif se forme alors à partir de cavités allongées assez proches. En définissant une distance inter-cavité critique qui constituerait un critère de proximité, une coalescence radiale s'opère jusqu'à ce que ce critère ne soit plus respecté. On est donc en présence d'une fissure interne, constituée par la coalescence d'agglomérat de cavités. Si la taille de cette fissure interne devient critique, une rupture fragile s'opère. Cette dernière étape avant la ruine de l'éprouvette se fait en dynamique et la transition entre les zones ductile et fragile témoigne du passage de la fissure critique, limite de la zone ductile, vers la fissuration fragile.

La vitesse de sollicitation influence directement cette taille de fissure critique. En effet, lorsque la vitesse de sollicitation augmente, le gradient de contrainte en pointe de fissure est plus marqué et la taille de fissure critique associée devient plus faible. En considérant une propagation de fissure en mode I, le facteur d'intensité des contraintes K_I étant donné par l'équation (III-1), la contrainte diminue lorsque la vitesse de sollicitation est faible et il faut une taille cumulée de fissure, égale à 2a, plus importante pour déclencher la rupture fragile, définie par le facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC}, appelé ténacité. Si la valeur critique n'est jamais atteinte, on observera un faciès exclusivement ductile, avec plusieurs foyers d'amorçage, sans pouvoir observer de faciès de transition ductile / fragile.

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \qquad \textbf{(III-1)}$$

b. Rupture par fluage

L'observation des faciès de rupture d'éprouvettes lisses sollicitées en fluage met en évidence certaines similitudes et quelques différences par rapport aux faciès de rupture d'éprouvettes sollicitées en traction.

Zone ductile

On note la présence de zones ductiles, comme l'illustre la Figure III-21, similaires à celles observées sur les faciès de rupture des éprouvettes sollicitées en traction. Certaines zones, les plus étendues, semblent s'intercepter, à des hauteurs différentes. On note également la présence de nombreuses zones ductiles secondaires, qui s'étendent sur des surfaces beaucoup plus faibles.

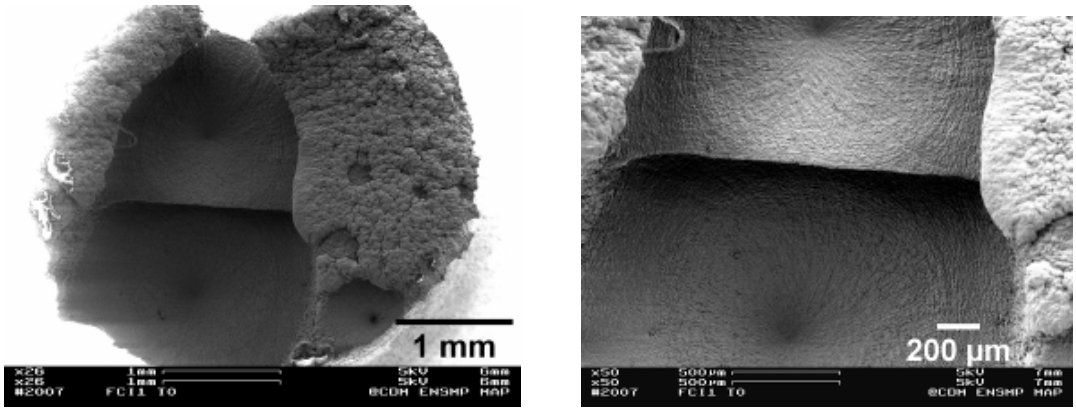


Figure III-21 : Observation au M.E.B. du faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en fluage (σ = 78MPa)

L'utilisation d'un détecteur d'électrons secondaires permet de distinguer, par un contraste topographique, les trois domaines déjà identifiés sur les faciès d'éprouvettes sollicitées en traction :

- les sites d'amorçage de deux zones ductiles principales sont mis en évidence sur la Figure III-22 par un cœur très clair au centre des zones ductiles ;
- les fibrilles étirées, du cœur vers la périphérie de la zone ductile, sont observables au niveau de la surface circulaire, plus claire que la périphérie de la zone ductile ;
- En périphérie, une zone plus sombre est caractéristique d'un relief moins marqué et plus lisse.

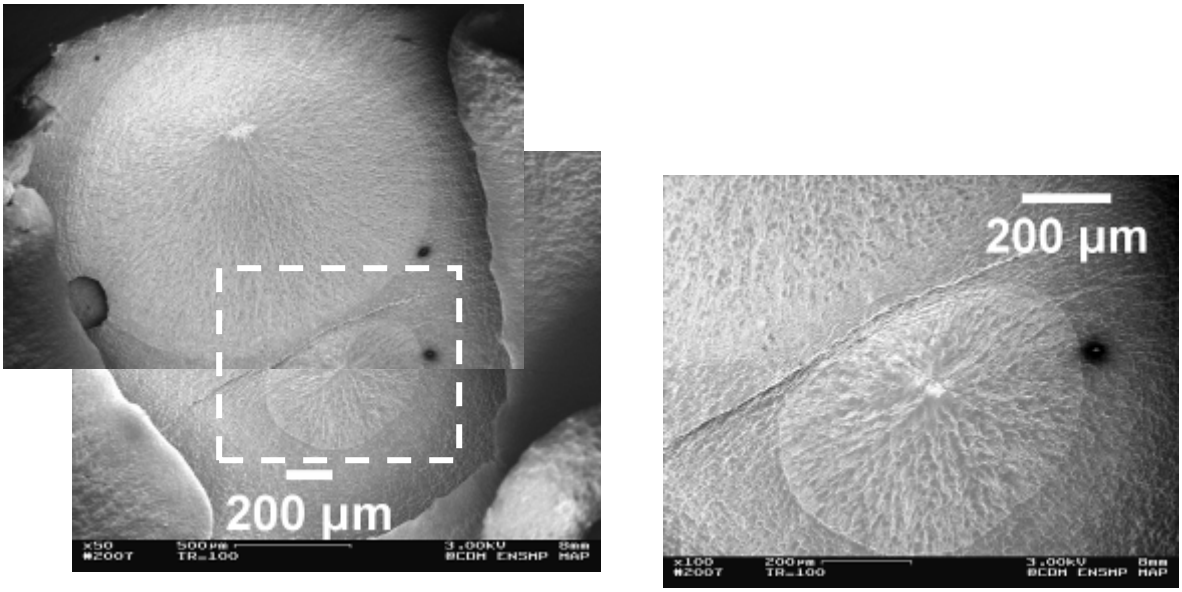


Figure III-22 : Mise en évidence à l'aide un détecteur d'électrons secondaires des trois domaines d'une zone ductile

L'observation, sur la Figure III-23, des deux faciès de rupture en vis-à-vis d'une éprouvette sollicitée en fluage met en évidence une différence par rapport aux faciès de rupture des éprouvettes sollicitées en traction (Figure III-12) : les zones ductiles des deux faciès présentent les mêmes caractéristiques et les mêmes profils topographiques.

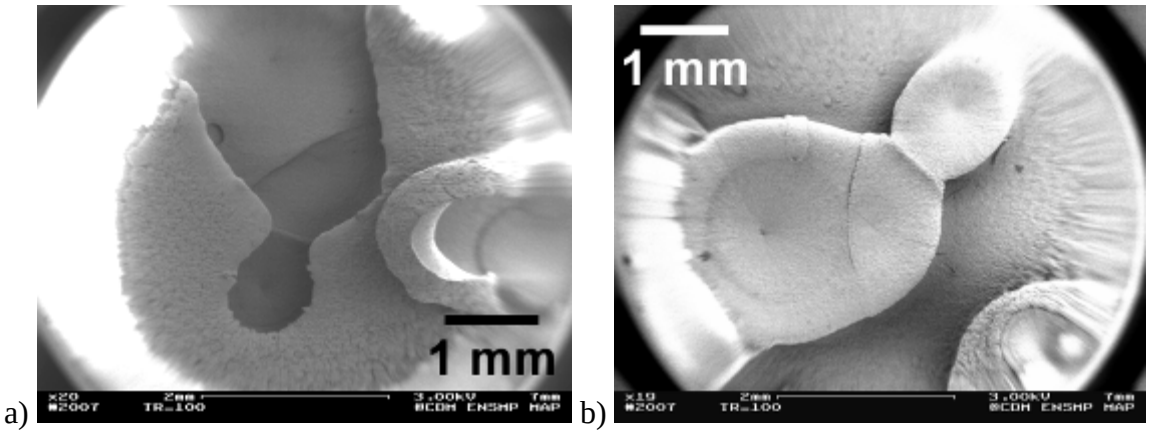


Figure III-23 : Observation des faciès de rupture en vis-à-vis d'une éprouvette sollicitée en fluage - a) faciès haut, b) faciès bas

Il semble donc qu'il y ait eu un allongement moins important des cavités, par rapport aux essais de traction monotone. Aussi, la contrainte locale étant plus faible, la taille critique de la fissure interne est relativement longue et correspond approximativement à la moitié de la section.

Zones fragile et intermédiaire

L'observation détaillée de l'ensemble du faciès de rupture de la Figure III-23b) a permis de mettre en évidence une zone aux caractéristiques similaires à celles de la zone fragile observée sur un faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en traction (Figure III-19). On note en effet, sur la Figure III-24 a), la présence en surface de sphérolites, dont certains semblent être dissociés du reste de la surface. En réalisant des agrandissements progressifs sur ces sphérolites, on distingue de la matière très étirée qui lie ces sphérolites à la surface (Figure III-24 b)). On note par ailleurs sur la Figure III-24 b) l'existence, à la droite du sphérolite observé, d'un amas de matière qui pourrait être le résidu d'un désenchevêtrement, lors de la sollicitation, de la matière qui entourait initialement le présent sphérolite. Cette matière étirée présente un aspect très fibrilleux (Figure III-24 c) et d)). Ainsi, comme pour les zones fragiles des faciès de rupture d'éprouvettes sollicitées en traction, la rupture finale est intersphérolitique, la rupture finale se réalisant au travers de la phase amorphe intersphérolitique.

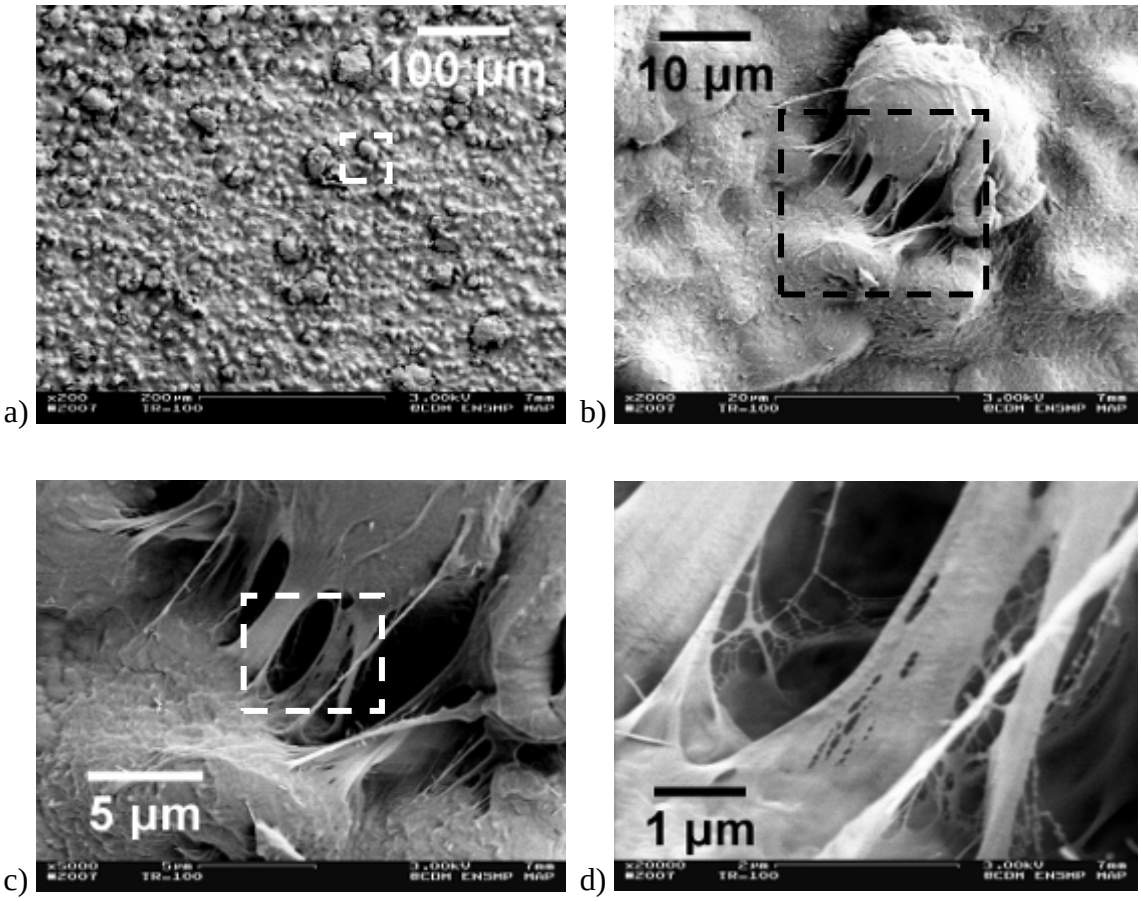


Figure III-24 : Observations au M.E.B. d'une zone fragile du faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en fluage

L'observation du faciès en vis-à-vis de cette zone fragile présente une surface différente, dont l'aspect est proche de celui de la périphérie d'une zone ductile. En zoomant progressivement sur cette zone, on constate, sur la Figure III-25, une surface perturbée segmentée par des sillons de vide, se formant par la rupture de fibrilles étirées (Figure III-25e) et f)).

La matière étant relativement perturbée, on ne peut donc plus parler ici de zone fragile mais plutôt de zone intermédiaire, transition entre les faciès ductile et fragile.

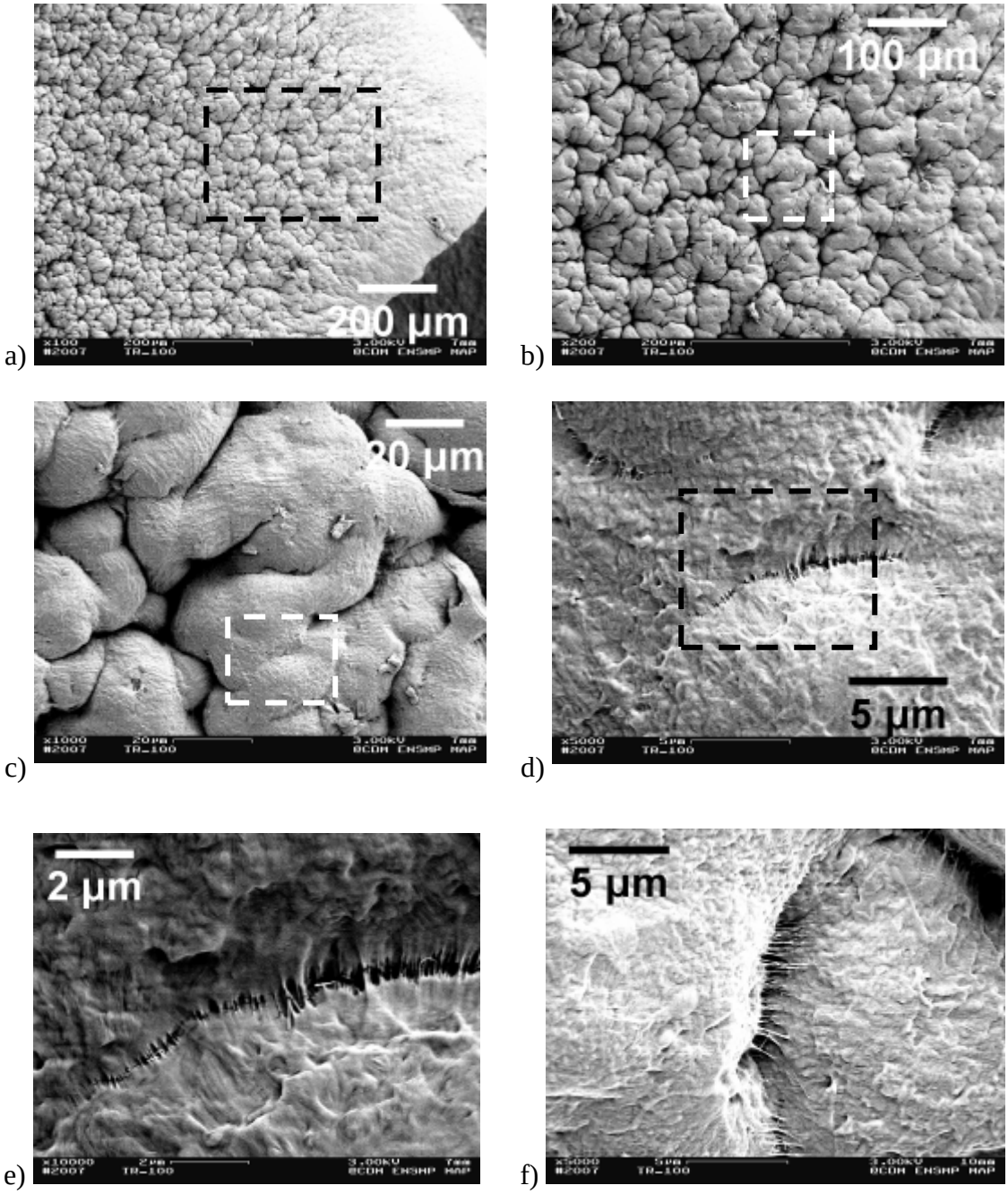


Figure III-25 : Observations au M.E.B. d'une zone fragile d'un faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en fluage – grossissements : a) 100 fois, b) 200 fois, c) 1 000 fois, d) 5 000 fois, e) 10 000 fois, f) 5 000 fois

III.3.2. Rupture par fluage sur éprouvettes entaillées

L'étude des mécanismes d'endommagement et de rupture d'éprouvettes entaillées sollicitées en traction monotone a déjà été réalisée sur du PVDF [LAF04] et du PA11 pur et renforcé choc [BOI09]. En utilisant les résultats de ces études, nous allons donc tenter de détailler les mécanismes d'endommagement et de rupture en fluage sur un autre polymère semi-cristallin, le PA6.

a. Influence du rayon en fond d'entaille

Nous avons vu qu'à partir d'éprouvettes initialement entaillées, la striction ainsi que son extension pouvaient apparaitre pour les rayons en fond d'entaille initiaux de 1,6mm et 4mm. Nous avons également noté que, de ce fait, la microstructure de ces éprouvettes dans la zone de striction devrait être similaire à celle observée en section III.1.2. Leurs mécanismes de fissuration devraient donc aussi se ressembler.

Nous allons tenter ici de mettre en évidence les différences entre les faciès de rupture des éprouvettes entaillées en fonction du rayon en fond d'entaille, en comparant les faciès de rupture d'éprouvettes entaillées sollicitées en fluage, à contrainte imposée identique (Figure III-26).

On note clairement que le cliché M.E.B. de la Figure III-26c), correspondant à l'éprouvette de rayon en fond d'entaille égal à 1,6mm, présente un unique site d'amorçage principal qui s'étend sur près d'un millimètre. La zone ductile est donc naturellement moins perturbée comme pour les éprouvettes lisses. La zone fragile est quant à elle beaucoup plus perturbée et présente également certaines similitudes avec la zone fragile d'une éprouvette lisse sollicitée en fluage (Figure III-25). On ne peut donc plus parler de zone fragile, les faciès en vis-à-vis ne pouvant plus s'assembler au niveau de cette zone, comme sur la Figure III-34. Cela montre bien que finalement, lorsque le rayon en fond d'entaille est supérieur ou égal à 1,6mm, l'effet d'entaille n'est sensible qu'au tout début de l'essai de fluage. Dès que le ré-entaillage apparaît, l'éprouvette tend vers la forme d'une éprouvette lisse sur matériau endommagé avec des cavités allongées. Nous reviendrons plus tard sur le rayon en fond d'entaille de 1,6mm pour étudier l'influence du chargement.

Pour le rayon en fond d'entaille maximal de notre étude, égal à 4mm (Figure III-26d)), la zone ductile est très perturbée avec de nombreux sites d'amorçage. La frontière entre ces sites est beaucoup moins évidente que pour les autres rayons en fond d'entaille. Comme pour le rayon précédent, on ne peut pas non plus parler de zone fragile, compte-tenu de son état de surface perturbé. Conformément aux commentaires sur l'éprouvette à rayon égal à 1,6mm, nous classerons ce type de faciès comme émanant d'une rupture sur éprouvettes lisses.

Pour le rayon en fond d'entaille initial égal à 0,45mm (Figure III-26a)), la zone ductile présente des sites d'amorçage principaux de quelques dizaines de microns et son relief reste peu prononcé. Les cupules sont quasi-sphériques et présentent un diamètre moyen de 50µm. On peut distinguer des cupules qui affleurent la surface. Ainsi, il apparaît évident que le rayon en fond d'entaille présente un effet sur l'apparence surfacique des zones ductiles et fragiles et sur le nombre et la forme des sites d'amorçage. En effet, les nombreuses cupules observées sont supposées issues d'autant de sites d'amorçage. On parlera de sites d'amorçage diffus

[BOI09], propres aux mécanismes de germination, croissance et coalescence de cavités en rupture ductile. La zone fragile est relativement lisse.

Pour un rayon en fond d'entaille égal à 0,8mm, la zone ductile présente des sites d'amorçage moins nombreux mais avec des cupules plus volumineuses qui s'étendent sur des centaines de microns (Figure III-26b)). Le relief des zones ductile et fragile est beaucoup plus prononcé. Nous classerons aussi ce faciès comme étant de type ductile avec des sites d'amorçage diffus.

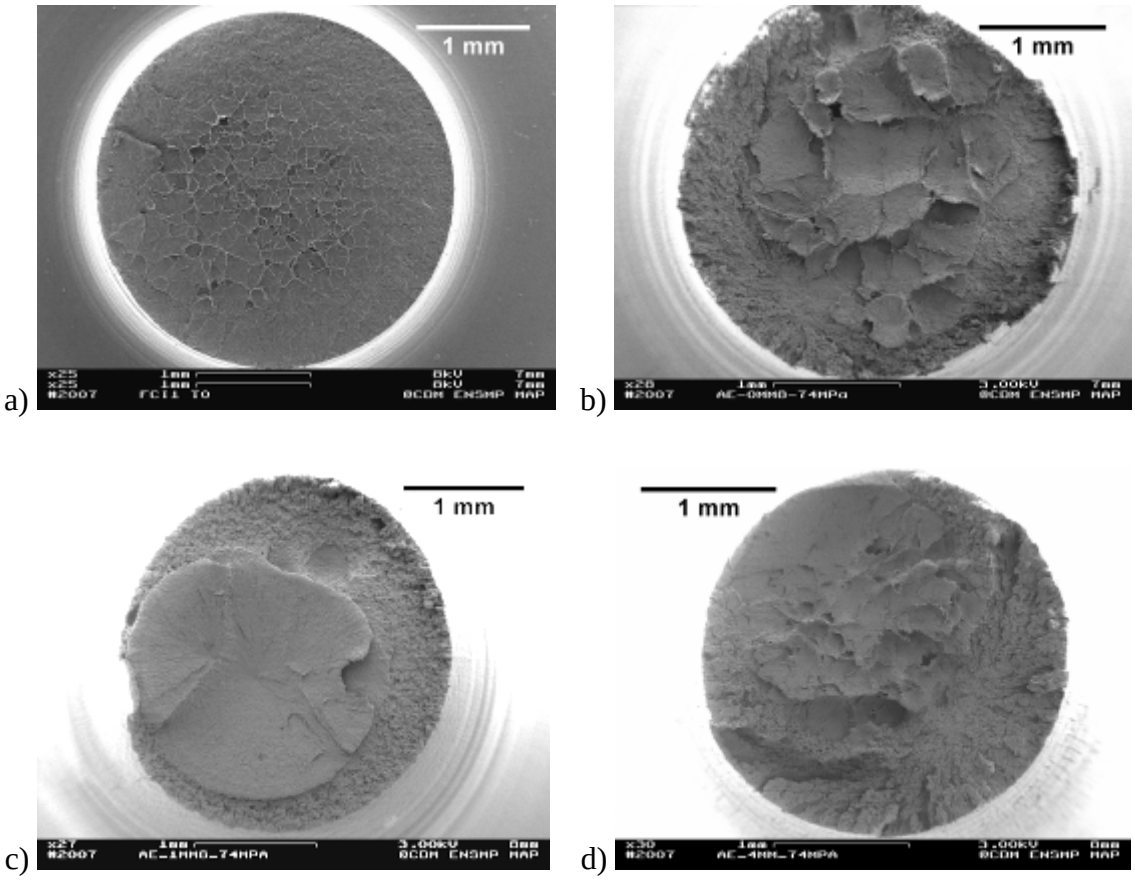


Figure III-26 : Observation au M.E.B. des faciès de rupture d'éprouvettes entaillées sollicitées en fluage, à contrainte imposée identique (σ = 74MPa), pour différents rayons en fond d'entaille : a) r = 0,45mm, b) r = 0,8mm, c) r = 1,6mm, d) r = 4mm

b. Influence du chargement sur éprouvette avec r = 1,6mm

Au regard des faciès de rupture, il ne semble pas y avoir non plus d'influence significative du niveau de contrainte sur l'aspect surfacique des zones ductile et fragile. En effet, pour un même rayon en fond d'entaille, les faciès de rupture d'éprouvettes sollicitées à différents niveaux de contrainte ne présentent pas de différences significatives. Sur la Figure III-27, on note que les éprouvettes avec un rayon en fond d'entaille égal à 1,6mm présentent peu de sites d'amorçage et une zone ductile relativement étendue quel que soit le niveau de contrainte appliqué.

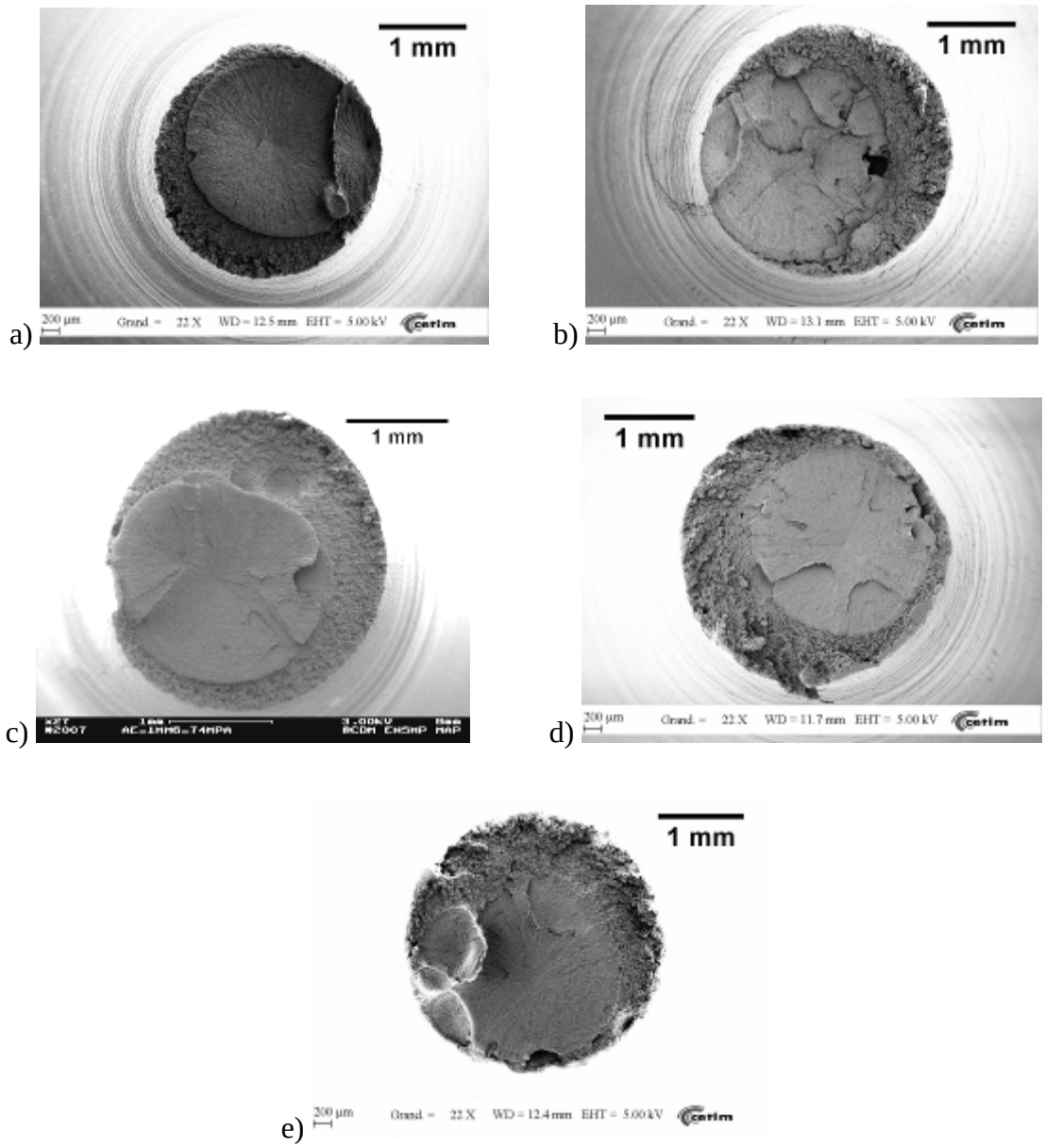


Figure III-27 : Faciès de rupture d'éprouvettes entaillées, pour un rayon en fond d'entaille de 1,6 mm, sollicitées en fluage à différents niveaux de contrainte : a) σ = 66MPa, b) σ = 70MPa, c) σ = 74MPa, d) σ = 76MPa, e) σ = 78MPa

Ainsi, pour chaque rayon en fond d'entaille étudié, le niveau de contrainte ne semble pas avoir d'influence sur l'aspect surfacique général des zones ductile et fragile des faciès de rupture d'éprouvettes entaillées sollicitées en fluage.

c. Etude particulière du faciès de rupture sur éprouvettes à rayon en fond d'entaille faible (quasi-fissure)

Zone ductile – Aspects

L'observation des faciès de rupture d'éprouvettes entaillées sollicitées en fluage a permis de mettre en évidence, comme pour les éprouvettes lisses sollicitées en traction ou en fluage, la présence de zones ductile et fragile. Nous allons tenter dans cette partie de définir

l'influence de la triaxialité des contraintes élevée dû au faible rayon en fond d'entaille sur l'aspect des faciès de rupture.

Ainsi, la Figure III-28 met en évidence la présence de deux zones distinctes que nous allons décrire dans les prochains paragraphes : on remarque un relief très perturbé au centre et une surface beaucoup plus lisse en périphérie. On distingue également des lignes circulaires et concentriques en périphérie du faciès de rupture, conséquences du passage de l'outillage utilisé pour usiner l'entaille.

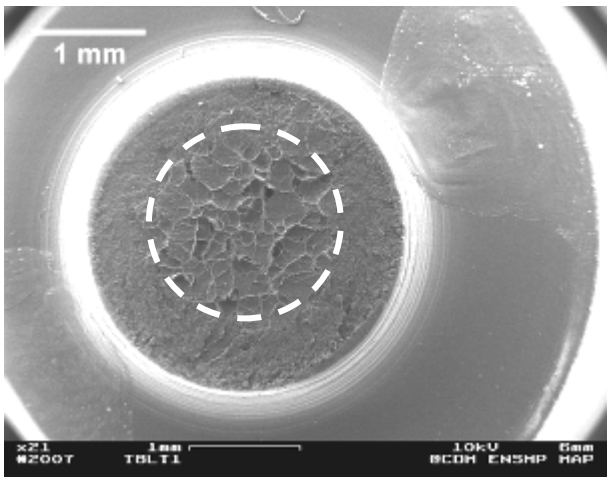
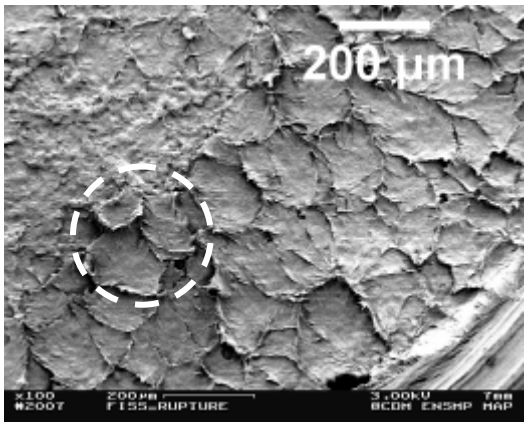


Figure III-28 : Observation au M.E.B. d'un faciès de rupture d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage (r = 0,45mm et σ = 73MPa)

L'observation des faciès de rupture en vis-à-vis a permis de définir les caractéristiques de cette zone ductile. On distingue, sur la Figure III-29, la présence de cupules de matières circulaire, dont le diamètre varie de quelques dizaines à une centaine de microns. Les cupules du faciès haut peuvent être mises en vis-à-vis avec celles du faciès bas, l'ensemble formant une membrane sphérique avec au cœur une cavité.

a) 

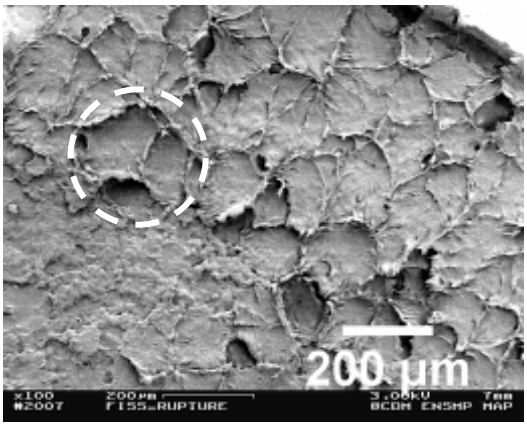
b) 

Figure III-29 : Observation au M.E.B. des faciès de rupture d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage (r = 0,45mm et σ = 78MPa) - a) faciès haut, b) faciès bas

En réalisant un agrandissement au M.E.B. d'une cupule de cette zone ductile, on observe, sur la Figure III-30, de la matière très étirée dont l'aspect rappelle les observations réalisées

sur éprouvettes lisses (Figure III-13). Ces fibrilles étirées proviennent vraisemblablement des pourtours des cavités allongées (zone strictionnée) « coupées » par le passage du front de fissure, et retombant sur la surface de rupture.

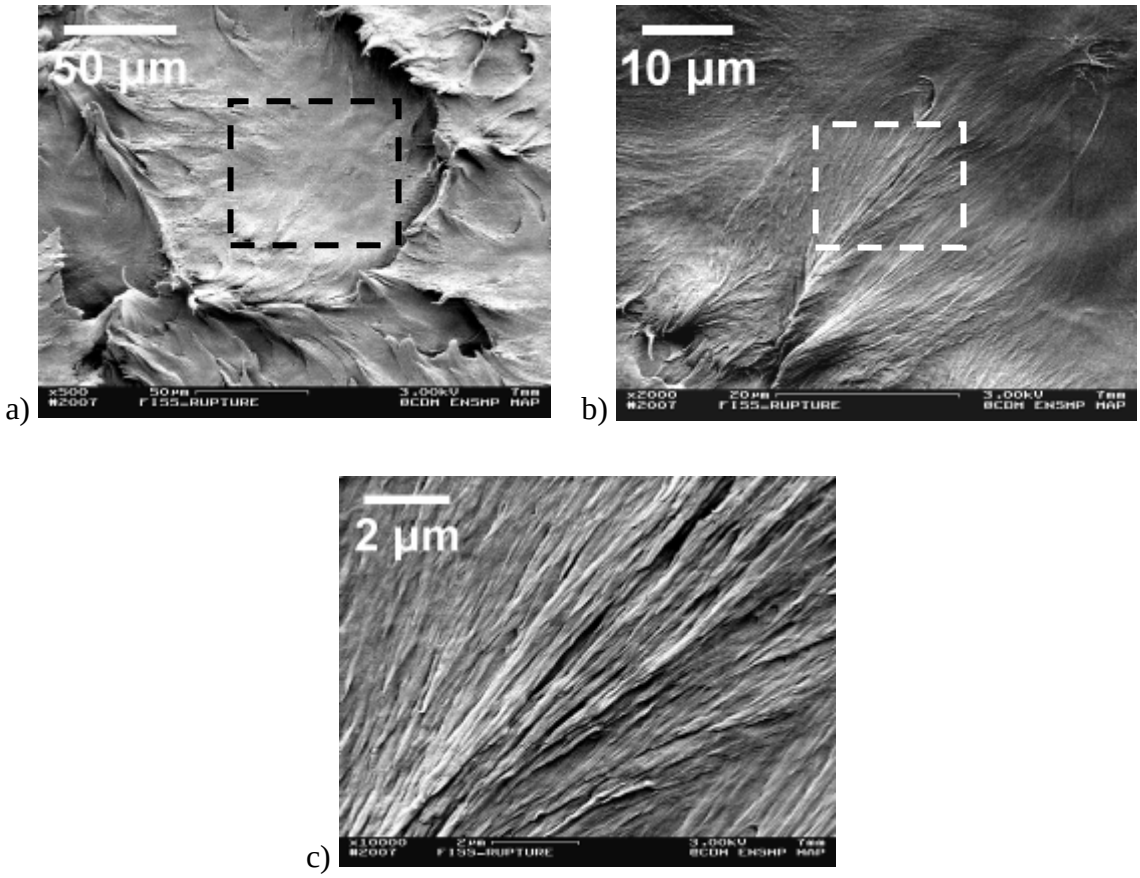
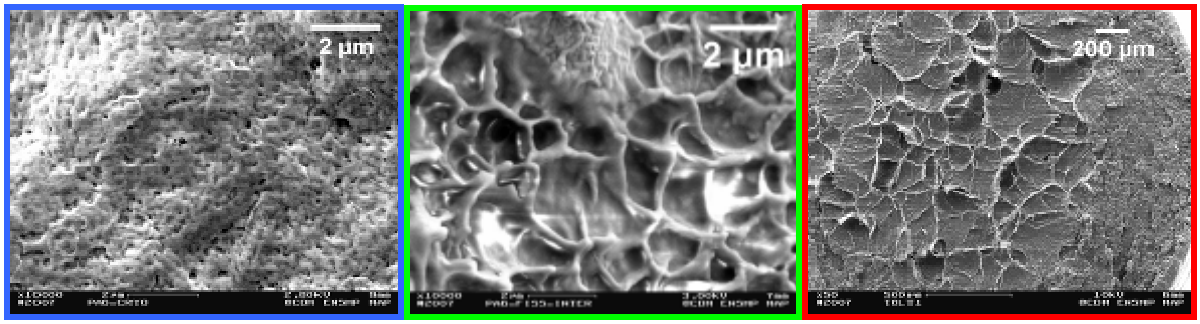


Figure III-30 : Observation au M.E.B. d'un faciès ductile d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage - Grossissement a) 500 fois, b) 2 000 fois, c) 10 000 fois

Zone ductile - Evolution de la taille des cavités

La zone ductile est composée de ces cupules dont la taille évolue en cours du fluage. Pour résumer les tailles caractéristiques mesurées tout au long de ces observations, nous illustrons sur la Figure III-31 les surfaces permettant de les estimer, pour une éprouvette avec r = 0,45mm. Ainsi partant de 100 à 200nm observés en cryfractographie sur la structure initial, l'essai interrompu de la section III.2.2 a permis de déterminer une taille moyenne des cavités de 1 à 2µm. Enfin, sur la surface de rupture la taille moyenne des cupules est estimée à quelques dizaines de microns. La zone ductile pourrait donc être modélisée par un modèle rendant compte de la croissance de cavités.



	Etat initial	Essai interrompu	Faciès de rupture
Taille des cavités, cupules	**100 à 200 nm**	**1 à 2 µm**	**Quelques dizaines de microns**
Temps de l'essai	**t = 0**	→	**t = t_R**

Figure III-31 : Evolution de la taille des cavités / cupules en cours de sollicitation

Localisation de la zone ductile

Pour les rayons en fond d'entaille supérieurs ou égaux à 0,8mm, la zone ductile est toujours observable au centre du faciès de rupture. Il semblerait donc que la rupture finale de l'éprouvette s'initie systématiquement au centre de l'éprouvette entaillée pour s'étendre vers la périphérie (le fond d'entaille). L'amorçage de la fissure se fait de manière ductile. La vitesse de propagation augmente jusqu'à atteindre une valeur critique marquant le faciès de transition ductile / fragile. Le reste du mécanisme de rupture se fait de manière fragile à vitesse élevée.

Pour le rayon en fond d'entaille le plus faible de notre étude, égal à 0,45 mm, la zone ductile peut être observable, sur les faciès d'éprouvettes entaillées sollicitées en fluage, soit au centre de l'éprouvette (Figure III-28), soit sur une couronne ou une portion de couronne en périphérie (Figure III-32 ou Figure III-33).

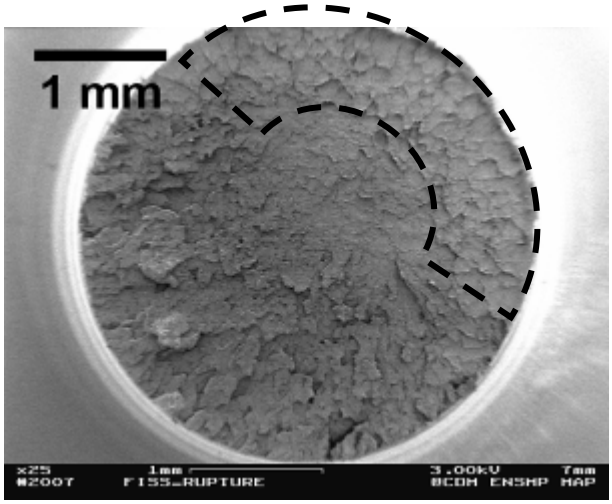
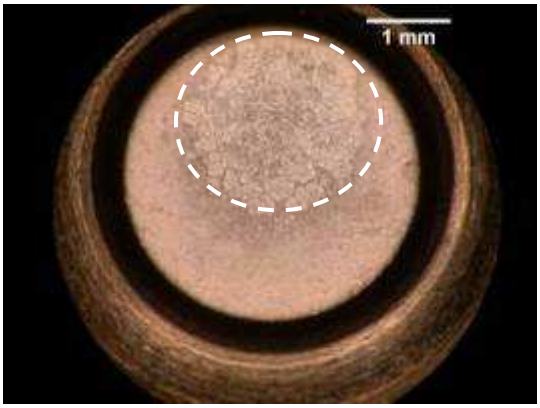


Figure III-32 : Observation au M.E.B. d'un faciès de rupture d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage (r = 0,45mm et σ = 78MPa)

Mais la plupart du temps, cette zone ductile se localise plus sur la périphérie (Figure III-33), que l'observation se fasse au microscope optique ou au MEB.

a) 

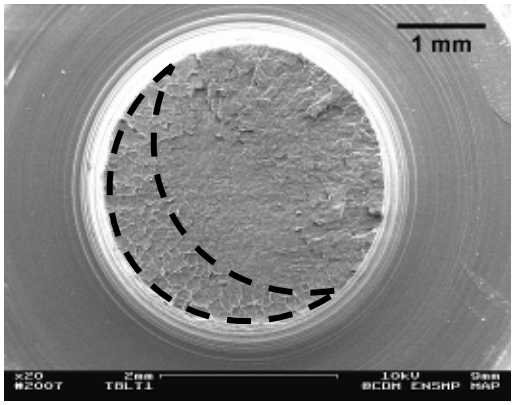
b) 

Figure III-33 : Mise en évidence pour des éprouvettes entaillées sollicitées en fluage (r = 0,45mm et σ = 74MPa), des zones ductiles, en périphérie du faciès de rupture, a) de forme circulaire (microscope optique) – b) ou étendues sur une couronne circulaire (M.E.B.)

La théorie de la mécanique de la rupture indique qu'une éprouvette présentant un défaut aigu, comme une fissure, devrait avoir un taux de triaxialité maximal proche de la pointe de l'entaille, donc près de la surface. L'interprétation que nous avons de ces observations est qu'à un rayon égal à 0,45mm, la localisation de l'amorçage semble basculer de l'intérieur (systématique pour r ≥ 0.8mm) vers la surface. Un défaut expérimental d'axialité des mors de fixation peut également être responsable de ce basculement de l'amorçage, du centre vers la périphérie du ligament, en engendrant un défaut d'axisymétrie des contraintes internes sur le pourtour de la section minimale. De ce fait, cela pourrait influencer la « concentricité » du site d'amorçage. L'aspect asymétrique des faciès de rupture, observés sur la Figure III-33, viennent corroborer cette hypothèse.

Zone fragile

Comme pour les zones ductiles, les observations des faciès de rupture en vis-à-vis a permis de définir les caractéristiques principales des zones fragiles. On note, sur la Figure III-34a), une surface avec un relief beaucoup plus cassant que celui observé sur les zones ductiles. Les observations réalisées à des grossissements plus importants semblent indiquer que les deux faciès s'assemblent parfaitement (Figure III-34b) et d)). En effet, on note que les deux surfaces en vis-à-vis s'emboitent comme un puzzle. On constate également la présence de creux et de bosses sphériques dont la dimension et la forme correspondent à celles d'un sphérolite, suggérant une rupture finale intersphérolitique.

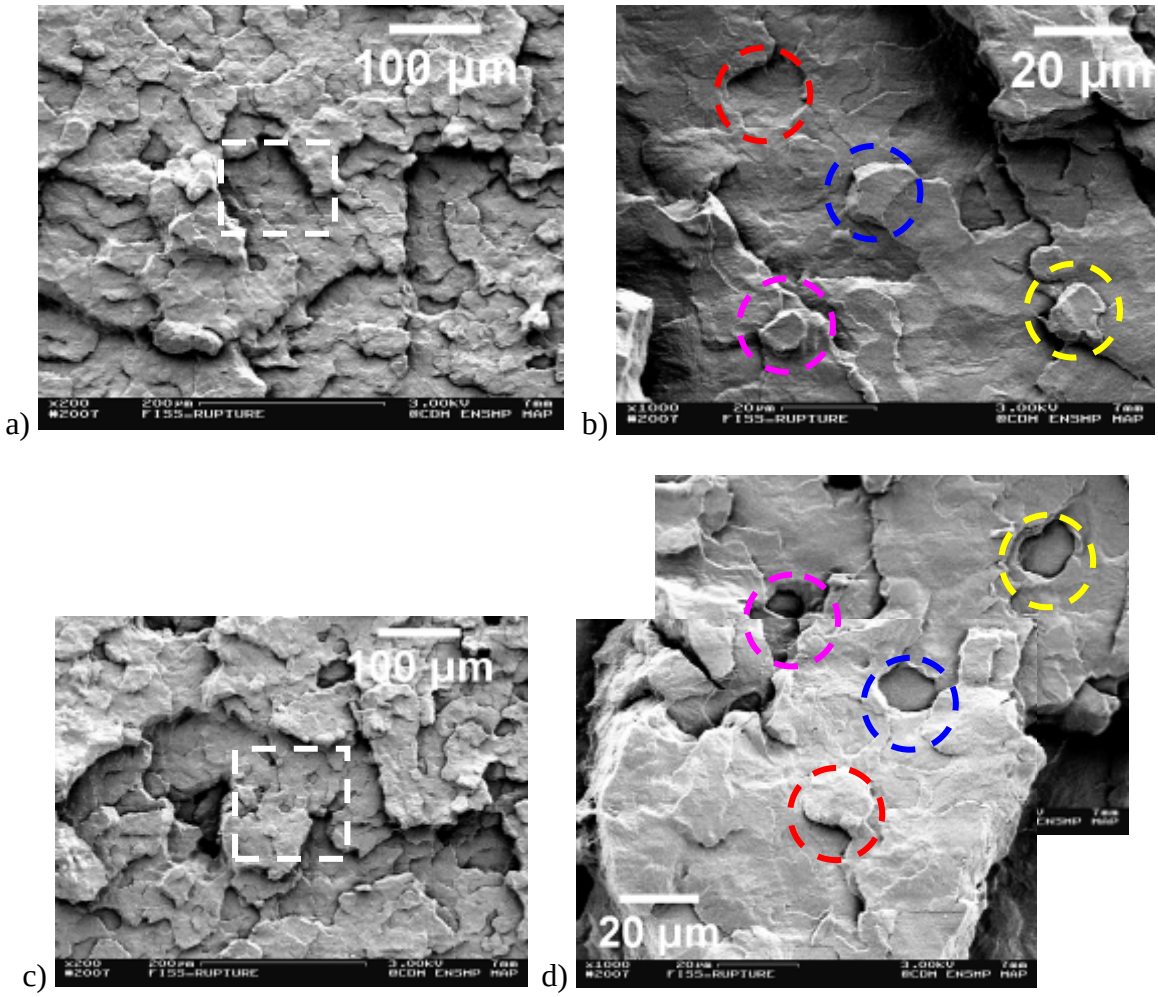


Figure III-34 : Observation au M.E.B. du faciès ductile d'une éprouvette entaillée sollicitée en fluage - a) faciès haut, b) grossissement x 1000, c) faciès bas, d) grossissement x 1000

d. Taux de triaxialité des contraintes et faciès de rupture

Au regard des paragraphes précédents, nous avons donc mis en évidence différents types de faciès ductiles qui peuvent être classés selon 3 grandes classes (Figure III-35) :

- Pour les taux de triaxialité les plus faibles, pour les rayons en fond d'entaille supérieurs à 1,6mm, nous sommes en présence d'un faciès ductile éparse, caractérisé par la présence de quelques sites principaux d'amorçage étendus. On notera également un phénomène de striction important, et un léger blanchiment, lors de la sollicitation pour ce type d'éprouvettes. Les cupules observées apparaissent ovoïdales ;
- Pour les taux de triaxialité intermédiaires, pour les rayons en fond d'entaille égaux à 0,8mm et pour quelques éprouvettes où r_0 = 0,45mm, nous sommes en présence d'un faciès ductile diffus, caractérisé par de nombreux sites d'amorçage situés au centre du faciès de rupture. On notera également un blanchiment important lors de la sollicitation au niveau de l'entaille pour ce type d'éprouvettes, sans constater de striction. Les cupules observées présentent une forme sphérique ;
- Pour les taux de triaxialité les plus élevés, pour les rayons en fond d'entaille égaux à 0,45mm, nous sommes en présence d'un faciès ductile confiné, avec de nombreux sites d'amorçage répartis sur la périphérie du faciès de rupture. On notera également

un blanchiment important lors de la sollicitation au niveau de l'entaille pour ce type d'éprouvettes, sans constater de striction. Comme pour le faciès ductile diffus, les cupules observées apparaissent sphériques ;

- Quelque soit le taux de triaxialité considéré, nous pouvons émettre l'hypothèse d'un faciès fragile intersphérolitique.

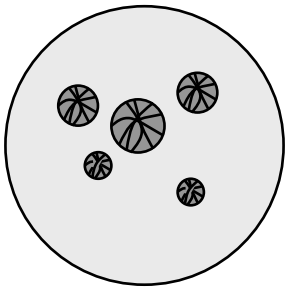
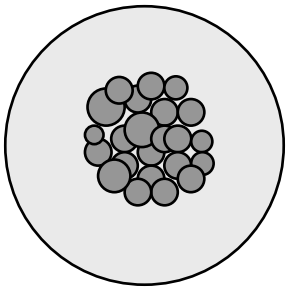
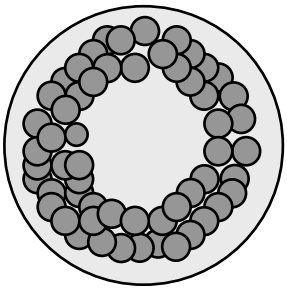
Faciès ductile éparse	Faciès ductile diffus	Faciès ductile confiné	Faciès fragile
			Rupture intersphérolitique
Eprouvettes lisses r_0 = 4 mm r_0 = 1,6 mm	r_0 = 0,8 mm *r_0 = 0,45 mm (rare)*	r_0 = 0,45 mm	
Striction	Pas de striction		

Figure III-35 : Classification des faciès de rupture en fonction du rayon en fond d'entaille

Au regard de ces faciès et des acquisitions numériques faites en cours d'essais, les caractéristiques topographiques du faciès ductile éparse, observé sur des éprouvettes avec une importante striction, semble résulter d'un mécanisme de déformation critique. Dans le cas des faciès ductile diffus et confiné, observés lors d'un fort blanchiment de la zone critique de l'éprouvette, une porosité critique semble être le mécanisme d'endommagement responsable de la rupture.

Il semble donc, au vue des phénomènes observés en cours de sollicitation et des faciès de rupture obtenus, qu'une compétition existe entre porosité critique, pour les faibles rayons en fond d'entaille, et déformation critique, pour les plus élevés, sur le mécanisme d'endommagement responsable de la rupture finale de l'éprouvette.

e. Exploitation des données provenant des faciès de rupture

Nous avons admis que le faciès fragile est issu de la rupture finale de l'éprouvette et que le faciès ductile se développe pendant la majeure partie de l'essai. Il apparait donc intéressant de mesurer la longueur de la fissure critique, à partir de laquelle s'initie la rupture, en la normant par rapport à une longueur de référence, correspondant à la zone utile totale du plan diamétral où se situe cette fissure. Ce rapport, en regard du temps à rupture de chaque essai, peut ainsi nous informer sur la vitesse de développement de l'endommagement.

Nous avons donc tenté de comparer les surfaces des zones ductile et fragile. Pour cela, nous avons mesuré le diamètre total Φ_{tot} du faciès de rupture, directement à partir des clichés numériques pris en cours d'essai, juste avant la rupture finale. A partir des observations réalisées au M.E.B., nous avons mesuré le diamètre moyen Φ_{moy} de la zone centrale, délimitée par la frontière entre les faciès ductile ou fragile. Enfin nous avons choisi de définir la

longueur de la zone ductile L_D, correspondant à la longueur de la fissure critique, et celle de la zone utile totale L_{tot} à partir des équations (III-2) et (III-3) suivantes :

- Si la zone ductile est située au centre du faciès de rupture, pour les faciès ductiles diffus et éparses (Figure III-36),

$$L_D = \Phi_{moy}/2 \quad \text{et} \quad L_{tot} = 1/2\ \Phi_{tot} \qquad \textbf{(III-2)}$$

- Si la zone ductile est située en périphérie du faciès de rupture, pour les faciès ductiles confinés (Figure III-36),

$$L_D = R - \Phi_{moy}/2 \quad \text{et} \quad L_{tot} = R \qquad \textbf{(III-3)}$$

On rappellera que R correspond au rayon de la section de la zone non entaillée des éprouvettes, égal à 3,6 mm dans notre cas.

L'écriture de l'équation (III-3) provient alors du fait que nous avons considéré que la longueur de la zone ductile L_D correspondait à la longueur critique qui déclenche la rupture finale, à vitesse élevée. En effet, le temps passé sur l'arrachement final de la zone fragile semble assez faible par rapport au temps de total. La longueur de la zone fragile n'apparaît donc pas comme essentielle.

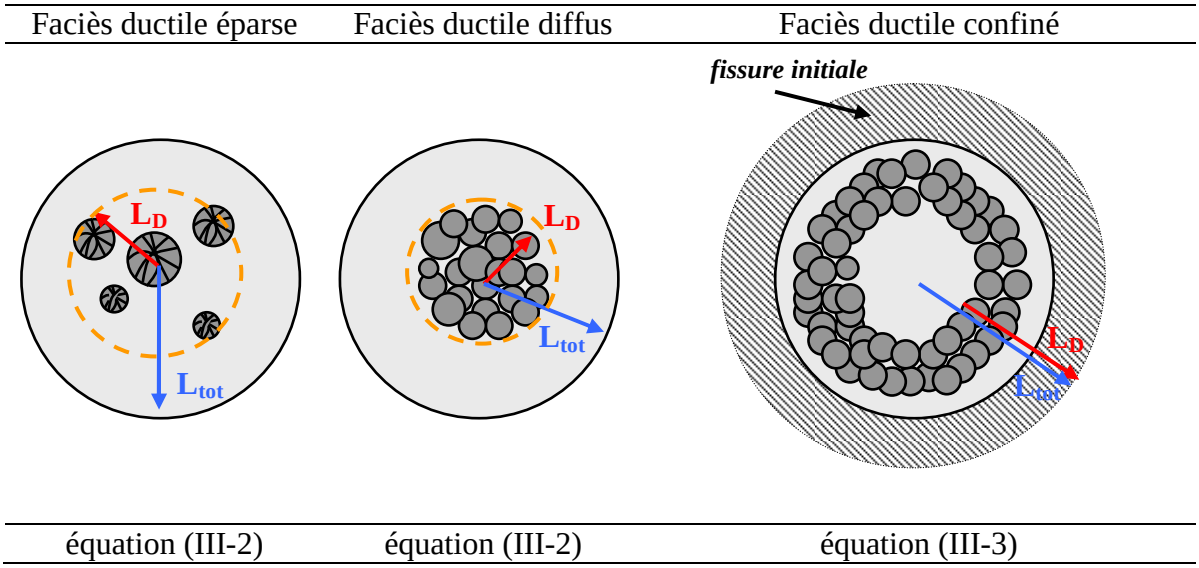


Figure III-36 : Définition des longueurs L_D et L_{tot} en fonction du type de faciès ductile

Nous avons ainsi considéré deux situations décrites précédemment. Ces considérations sont directement reliées à la définition du facteur d'intensité des contraintes K_I, donnée par l'équation (III-1). En effet, la définition de K_I considère une longueur de fissuration, représentée par le paramètre a. C'est l'évolution de cette longueur jusqu'à une valeur critique, définie à partir de la ténacité K_{IC}, qui va engendrer la rupture finale. Il nous est donc paru essentiel de relier ce paramètre aux longueurs caractéristiques obtenues à partir des observations microscopiques des faciès de rupture :

- Soit l'amorçage de la zone ductile a lieu au centre de l'éprouvette et la fissure est interne. L_D correspond au rayon de la zone ductile circulaire (équation (III-2)) ;

- Soit l'amorçage a lieu en périphérie de l'éprouvette. La fissure est considéré comme externe et il est nécessaire de considérer également la taille de la fissure initiale pour garder un référentiel identique au premier cas (équation (III-3)).

Ainsi, en normant la longueur de la zone ductile L_D ainsi calculée par la longueur totale L_{tot}, on obtient une relation avec le taux initial de triaxialité des contraintes τ (équation (II-1)) et paramétré par le niveau de contrainte nette appliquée, comme illustrée sur la Figure III-37.

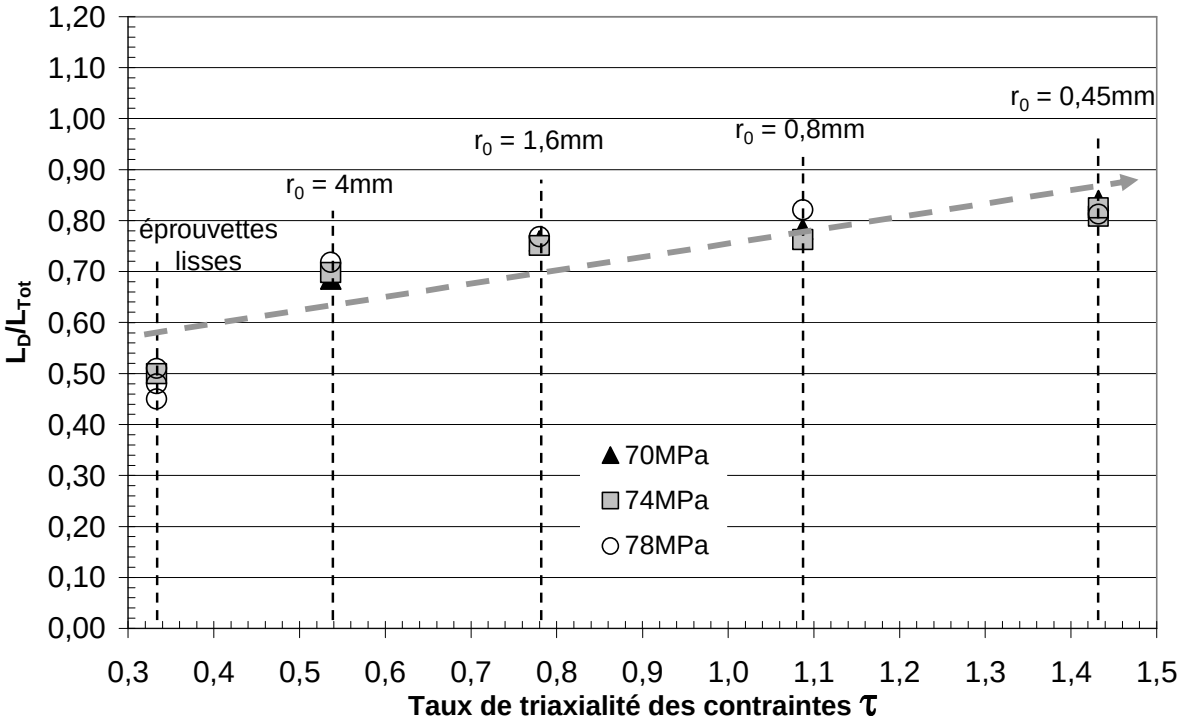


Figure III-37 : Rapport L_D / L_{tot} en fonction du taux de triaxialité des contraintes, paramétré par le niveau de contrainte nette appliqué

On voit donc que le rapport L_D / L_{tot} augmente continûment lorsque le taux de triaxialité des contraintes augmente et que les valeurs calculées sont relativement peu dispersées. On note enfin que le niveau de contrainte appliqué ne semble pas influencer les valeurs de ce rapport.

Pour les éprouvettes lisses et entaillées avec un rayon en fond d'entaille important, nous avions noté un nombre de sites d'amorçage relativement limité dans la zone ductile (Figure III-26). En augmentant la triaxialité, l'épaisseur de la zone blanchie diminue. La zone strictionnée est donc beaucoup moins étendue, éloignant le comportement de la zone utile du cas d'une éprouvette lisse. L'endommagement associé se fait par site d'amorçage diffus, avec de nombreux foyers situés au centre de l'éprouvette. Enfin, pour r = 0,45mm, la surface ductile bascule vers la périphérie de l'éprouvette et reste confinée en pointe de fissure. Il convient néanmoins d'intégrer la pré-fissure dans la zone ductile, compte-tenu de cette fissuration "en surface".

La Figure III-38 correspond à la superposition, sur un même graphique, des résultats représentés sur la Figure III-37, en inversant le rapport L_D / L_{tot}, et sur la Figure II-19. Les évolutions du rapport L_{tot} / L_D et du temps à rupture en fonction du taux de triaxialité τ sont ainsi représentées, pour un niveau de contrainte nette de 70MPa.

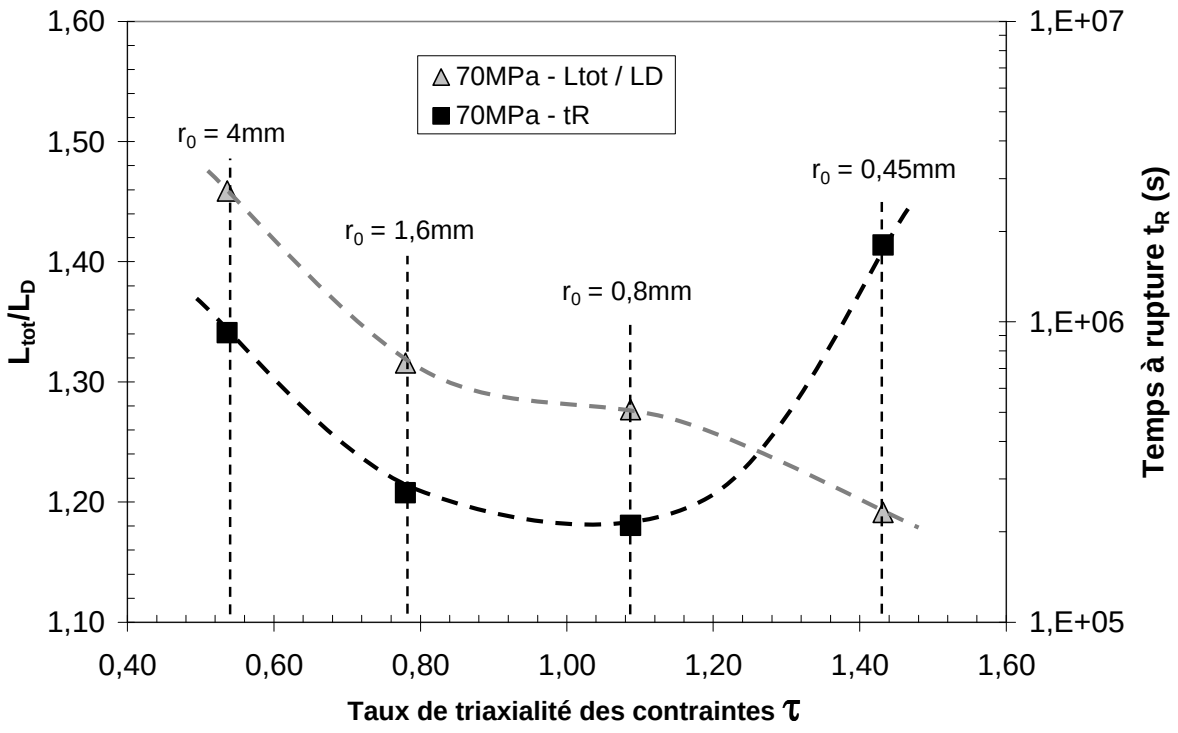


Figure III-38 : Evolution du rapport L_{tot}/L_D et du temps à rupture t_R en fonction du taux de triaxialité des contraintes τ, pour une contrainte nette de 70MPa (σ_{ref} = 35MPa)

On note que, pour les rayons en fond d'entaille supérieurs à 0,8mm, la longueur de la zone ductile L_D augmente et le temps à rupture t_R diminue lorsque le taux de triaxialité τ augmente. En effet, il faut noter que la vitesse de croissance des cavités augmente très vite avec la triaxialité : il a été montré que la croissance des cavités est une fonction exponentielle du taux de triaxialité [RIC69], [GUR77], [FRA93]. Il semblerait alors que même si la longueur L_D augmente, la vitesse de croissance des cavités est beaucoup plus pénalisante, accélérant ainsi la durée pour atteindre la longueur critique et expliquant la diminution du temps à rupture. Nous avons d'ailleurs montré qu'en augmentant le taux de triaxialité, le nombre de sites d'amorçage augmente (section III.3.2.a). Ainsi, la croissance sphérique des cavités issues de ces sites d'amorçage, couplée à une coalescence de celles-ci, entraine une diminution du temps nécessaire pour atteindre la taille critique de fissure, déclenchant la rupture fragile. On peut préciser que la croissance et la coalescence de ces cavités se font du centre vers la périphérie du ligament entaillé.

Pour les rayons en fond d'entaille inférieurs à 0,8mm, on note que l'allure des deux courbes est différente, le temps à rupture augmentant avec le taux de triaxialité. Un autre mécanisme apparait, différent de celui présenté précédemment. Il a été montré, à la Figure III-9 notamment, que la fissuration s'initie, pour un faible rayon en fond d'entaille, en périphérie de la pointe de fissure, à une distance de quelques dizaines de microns de celle-ci. Le fond d'entaille, ainsi émoussé, a été déformé plastiquement par rhéo-durcissement [BEN09]. C'est cette couronne extérieure, entre la zone craquelée et la pointe de la fissure qui contrôle le temps à rupture. Lorsque cette couronne rompt, la rupture finale s'initie, le ligament non craquelé au cœur formant la surface fragile. Par contre, contrairement à ce qui a été montré dans les travaux de Ben Hadj Hamouda [BEN09], [BEN00], nous n'avons pas observé de zones de propagation discontinue. Ceci peut être expliqué par la taille de la zone fragile, relativement faible, ou par le niveau de chargement imposé, relativement important. Il serait intéressant de

vérifier, pour un niveau de contrainte plus faible, si l'on observe ces zones de propagation discontinue, identifiables à des arrêts successifs de la propagation à la pointe de la zone craquelée [BEN09].

A partir de l'ensemble de ces considérations, nous pouvons donc conclure sur les points suivants :

- Pour un rayon en fond d'entaille égal à 0,45mm, l'éprouvette entaillée peut être considérée comme fissurée ;
- Dans la plupart des cas, on peut considérer que c'est la propagation ductile qui contrôle le temps à rupture. La mécanique des milieux poreux semble donc pertinente pour décrire et modéliser ce mécanisme d'endommagement.
- Le rayon de striction du PA6 semble se situer entre 0,8mm et 1,6mm (donc aux alentours de 1mm).

III.4. Conclusion

Nous avons donc mis en évidence, au travers de ce chapitre, une évolution de la taille et de la forme des cavités initiales au cours de la sollicitation. Nous avons également tenté de décrire l'influence du mode et du type de sollicitation sur les mécanismes de déformation et d'endommagement.

Nous avons donc observé une évolution de la porosité entre l'état initial et l'apparition et le développement de la striction, se traduisant par une croissance et une élongation des cavités.

La pertinence de cette étude repose sur les observations et les analyses réalisées sur éprouvettes entaillées sollicitées en fluage. Nous avons défini la notion de longueur de fissuration critique à partir de laquelle la rupture fragile s'opère. Nous avons noté, pour les rayons en fond d'entaille les plus grands, que les mécanismes d'endommagement étaient similaires à ceux d'éprouvettes lisses : les zones ductiles présentent peu de sites d'amorçage, le faciès ductile est éparse. Pour les taux de triaxialité plus élevés, l'endommagement se fait par sites d'amorçage diffus. Enfin, pour un rayon en fond d'entaille égal à 0,45mm, le mécanisme change et la zone ductile bascule en périphérie de l'éprouvette : l'éprouvette entaillée peut être considérée comme fissurée.

Au vue des phénomènes observés en cours de sollicitation et des faciès de rupture obtenus, une compétition existe entre porosité critique, pour les faibles rayons en fond d'entaille et caractérisable par un fort blanchiment, et déformation critique, pour les plus élevés et caractérisable par une striction importante : le mécanisme d'endommagement responsable de la rupture finale de l'éprouvette semble dépendre du taux de triaxialité des contraintes.

IV. Modélisation du comportement en fluage d'un élément de volume

Ce chapitre introduit la partie modélisation de cette étude réalisée dans le but de fournir les informations nécessaires à la prédiction de la durée de vie du PA6 sollicité en fluage.

Le modèle analytique proposé va permettre de définir les paramètres nécessaires au calcul du paramètre de chargement C de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture, qui constituera l'une des thématiques abordées au Chapitre V.*

Enfin des modèles multi-mécanismes, physiquement motivés et dédiés au calcul par Eléments Finis, seront développés pour modéliser le comportement d'un élément de volume représentatif (VER).

Dans ce chapitre, nous ne considérerons pas de couplage avec l'endommagement.

IV.1. Modèle analytique

Nous avons montré, au Chapitre II (section II.2), les résultats expérimentaux d'essais de traction monotone et de fluage réalisés à différents niveaux de contrainte appliquée. Les essais de traction monotone ont été réalisés dans le but de définir les paramètres matériau nécessaires à la modélisation du comportement du matériau aux temps courts et plus particulièrement lors de la mise en charge des essais de fluage. Les essais de fluage vont permettre de révéler la présence d'une composante de déformation visqueuse et donc de modéliser le comportement du matériau aux temps longs.

Nous avons également montré, pour les courbes de fluage sur éprouvettes lisses (section II.2.2), l'existence de 3 stades de fluage définis à partir des vitesses de déformation :

- le fluage primaire, caractérisé par une diminution progressive de la vitesse de déformation ;
- le fluage secondaire, caractérisé par une vitesse de déformation constante qui correspond également à la vitesse de déformation de fluage minimale. Dans notre étude, celui-ci est dit "stabilisé" car il s'établit relativement rapidement et s'étend sur une durée relativement longue ;
- le fluage tertiaire, caractérisé par une accélération de la vitesse de déformation jusqu'à la rupture finale de l'éprouvette. Ce stade est considéré comme du fluage dit de « structure » car il apparait en même temps que le phénomène de striction, entrainant un état de triaxialité (*section II.2.2*).

Nous ne nous intéresserons donc, lors de la modélisation de ces essais, qu'aux deux premiers stades de fluage, pour lesquels le comportement du matériau est considéré en uniaxial.

Ces tendances, largement observées dans les matériaux métalliques, ont fait l'objet de modélisation analytique. Nous nous proposons donc de modélisation les deux premiers stades de fluage par les lois puissance classiquement utilisées définies par les équations (IV-1) et (IV-2), donnant les expressions analytiques des lois de fluage :

- Pour le fluage primaire, une loi, prenant en compte le « time-hardening », donnée par

$$\varepsilon = B_1 t^{p_1} \sigma^{n_1} \qquad \textbf{(IV-1)}$$

- Pour le fluage secondaire, une loi de Norton donnée par

$$\dot{\varepsilon} = B_2 \sigma^{n_2} \qquad \textbf{(IV-2)}$$

où B_1, p_1, n_1, B_2 et n_2 sont les paramètres des lois de fluage à déterminer.

Ces paramètres seront utilisés, dans le Chapitre V (section V.1) dans l'approche globale de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture pour le calcul du paramètre de chargement C* [REG09b].

Compte-tenu de la non-linéarité des vitesses de déformation de fluage par rapport à la contrainte nominale appliquée (Figure II-11), deux jeux de paramètres ont été nécessaires pour simuler les stades de fluage primaire et secondaire pour tous les niveaux de contraintes considérés lors des essais. Ces paramètres ont été obtenus à partir d'une optimisation logarithmique, par une méthode des moindres carrées, entre les résultats expérimentaux des essais de fluage sur éprouvettes lisses et les simulations numériques des lois analytiques associées. Les valeurs de ces paramètres sont définies dans le Tableau IV-1.

Paramètres des lois de fluage	Faibles contraintes (σ_{nom} < 70MPa)	Fortes contraintes (σ_{nom} > 70MPa)
P_1	**$2{,}63 \times 10^{-1}$**	$2{,}37 \times 10^{-1}$
B_1	**$5{,}07 \times 10^{-10}$**	$1{,}02 \times 10^{-18}$
n_1	**3,90**	8,75
B_2	**$7{,}06 \times 10^{-16}$**	$7{,}82 \times 10^{-75}$
n_2	**4,53**	36,5

Tableau IV-1 : Jeux de paramètres calculés pour les lois de fluage considérées

Il est important de préciser que le paramètre n_2, correspondant à la puissance de la loi de fluage secondaire, sera utilisé pour le calcul du paramètre de chargement C*. Pour ce calcul, réalisé au Chapitre V (section V.1), nous ferons le choix d'utiliser le paramètre n_2 obtenu pour les faibles contraintes, compte-tenu que les niveaux de contrainte de référence imposés lors des essais de fluage sur éprouvettes fissurées restent relativement faibles, inférieurs à 50MPa.

IV.2. Modèle numérique

Nous avons vu précédemment, pour la modélisation analytique, l'existence de deux jeux de paramètres pour les lois de fluage, dépendant du niveau de contrainte considéré, permettant de simuler les essais de fluage sur éprouvettes lisses. Toutefois, le modèle analytique

considéré ne permet pas, avec un unique jeu de paramètres, de simuler les essais de fluage quel que soit le niveau de contrainte imposée. Il ne pourra donc pas permettre de simuler les essais de fluage sur éprouvettes fissurées et entaillées, le gradient de contrainte en pointe de fissure ou en fond d'entaille pouvant couvrir toute la gamme de contraintes correspondant aux essais effectués. Une modélisation numérique par éléments finis s'avère donc nécessaire.

Or les codes de calcul par Eléments Finis, tel que le code Zébulon développé au Centre des Matériaux, nécessitent l'utilisation de modèles constitutifs rigoureux, éprouvés thermodynamiquement. Historiquement, le modèle DDI, à Deux Déformations Inélastiques [CON89], [CAI95], a largement été utilisé au Centre des Matériaux, sur le code de calcul Zébulon, pour modéliser le fluage, initialement dans les matériaux métalliques puis dans les matériaux polymères [BEN07], [BEN09], [LEF02].

Supposant que pour un polymère semi-cristallin, les phases amorphe et cristalline ont des potentiels visqueux relativement différents, l'utilisation du modèle DDI s'avère intéressant en considérant que les deux déformations inélastiques sont issues de ces deux potentiels visqueux. Toutefois, aucune « loi de mélange », qui serait représentative de la proportion de chacune des phases, n'est utilisée dans ce modèle. Pourtant, l'utilisation du taux de cristallinité semblerait pouvoir régir cette « loi de mélange ».

C'est ainsi qu'ont été développés, dans cette étude, les modèles multi-mécanismes 2M1C et 2M2C proposés dans l'article intitulé « *Multi-mechanism models for semi-crystalline polymer: Constitutive relations and finite element implementation* », paru dans International Journal of Plasticity et qui sera inséré dans la suite de cette section. Cet article propose l'utilisation d'une variable correspondant au taux de cristallinité, initialement mesuré dans le PA6 de notre étude, pour pondérer l'influence de chacune des phases.

Les résultats expérimentaux sur le PA6 de notre étude, décrits dans le Chapitre II de cet article, vont constituer le support de la procédure d'identification et d'optimisation (Chapitre IV) des coefficients matériau décrits, au Chapitre III, dans la formulation mathématique des modèles multi-mécanismes. L'implémentation numérique des modèles est également présentée. Enfin, après une présentation des résultats de l'optimisation des coefficients matériaux, le dernier chapitre décrit l'évolution des contraintes et déformations « locales » dans chacune des phases amorphe et cristalline pour proposer une orientation vers le type de modèle le plus pertinent. Il faut noter que ces variables locales ne sont accessibles qu'à partir d'un code Eléments Finis. N'ayant pas accès aux valeurs du taux de cristallinité en cours de sollicitation, nous avons considéré, dans ces modèles, une valeur constante correspondant au taux de cristallinité initial. Il faut toutefois noter que les observations microscopiques réalisées au Chapitre III de notre étude semblent confirmer ce choix. Une extension possible des modèles étant l'utilisation d'un taux de triaxialité variable, il serait intéressant d'étudier expérimentalement l'évolution de ce paramètre pour contrôler le choix fait et affiner les jeux de paramètres optimisés. Aussi, à la fin de cet article, le modèle 2M2C, avec un taux de triaxialité variable, arrive à reproduire les résultats expérimentaux obtenus sur du PET [SAL92].

International Journal of Plasticity 25 (2009) 1253–1279

Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Plasticity

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijplas

Multi-mechanism models for semi-crystalline polymer: Constitutive relations and finite element implementation

Cedric Regrain [a], Lucien Laiarinandrasana [a,*], Sophie Toillon [b], Kacem Saï [c]

[a] Centre des Matériaux, Mines ParisTech, CNRS UMR 7633, BP 87, 91003 Evry, France
[b] LAMPC, BP 82617 44326 Nantes Cedex 03, France
[c] LGPMM, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, BP 3038 Sfax, Tunisia

ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 March 2008
Received in final revised form 15 September 2008
Available online 14 October 2008

Keywords:
Semi-crystalline polymer
Multi-mechanism model
Creep
Finite element

ABSTRACT

Two multi-phase models called 2M1C and 2M2C which take the degree of crystallinity into account were investigated with the help of tensile and creep test database of Polyamide 6 (PA6) material. Multi-phase models are based on the localization of the stress and the homogenization of the local viscoplastic strains. The two models differ mainly by the supplementary coupling introduced in the 2M1C model by means of the flow expression. The first objective of this work is to select which one of the two models is more appropriate for the description of the PA6 mechanical behaviour. The constitutive relations are presented and the finite element (FE) implementation is discussed. The creep strain rate versus applied stress curves are well simulated by both models. The only difference can be detected at the phase level where the creep strain and the creep strain rates differ in their evolution. The models can be extended to any semi-crystalline polymer. Experimental data from the literature are selected to assess the models capabilities to account for the crystallisation kinetics controlled by the strain level.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, structural polymers are frequently used in engineering components subjected to thermo-mechanical loadings. To assess the durability of such components, the knowledge of the mechanical behaviour of the material is a key issue. The mechanical properties depend on the kind of polymeric material but also on the range of strain rate imposed by the loading condition in service.

* Corresponding author.
E-mail address: lucien.laiarinandrasana@ensmp.fr (L. Laiarinandrasana).

0749-6419/$ - see front matter © 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ijplas.2008.09.010

This paper deals with Polyamide 6 (PA6) that essentially works under steady load (for instance, rollers and wheels for materials handling technology). The creep behaviour is then addressed here, the motivation being to implement constitutive equations into a finite element (FE) code under finite strain framework. The PA6 material under study exhibits complex strain rate effects, assumed here to be dependent, at least partly, on its biphasic microstructure (amorphous and crystalline phases). It is then supposed that each phase has its own deformation mechanisms. The approach developed here is supposed to be applicable to PA6, but can be extended to semi-crystalline polymeric materials, in general. To meet this objective, various classes of model have already been proposed in the literature. Micromechanical modelling was attempted by authors like Nikolov and Doghri (2000), Nikolov et al. (2002) and Bédoui et al. (2006) but these approaches are restricted to small deformation framework. Kichenin (1992) suggests the use of a linear viscoelastic viscoplastic rheological model for Polyethylene (PE) that was extended by Khan et al. (2006) to a thermo-mechanical large deformation model. These authors have developed a flexible framework to model nonlinear viscoelastic behaviours under finite deformation over a wide range of strain rates and temperatures. The material parameters used in their model have an important physical significance.

Ben Hadj Hamouda et al. (2007) used a double inelastic deformation (DID) model in order to account for two viscoplastic strain rates that were attributed to amorphous and crystalline phases in Polyethylene under creep conditions. DID model was reported to be able to reproduce both short and long term creep strain history of the PE at 60 °C under uniaxial and multiaxial stress states.

Viscoplastic based on overstress (VBO) model proposed by Krempl and Ho (2002), Krempl and Khan (2003), Colak and Krempl (2005) and Colak (2005) can be considered to have the same concept. A recent publication of Dusunceli and Colak (2007) incorporates the degree of crystallinity (noted z) of semi-crystalline polymers in the VBO constitutive equations to account for the influences of crystallinity ratio on loading-unloading, creep and relaxation behaviours. The capabilities of their VBO modified model was demonstrated by comparison to experimental results of two semi-crystalline polymers with different crystallinity ratios.

A non-exhaustive list of recent studies concerned with the behaviour of polymeric materials includes the works of Magnenet et al. (2007), Ghorbel (2008), Barot et al. (2008), Zaïri et al. (2008) and Kafka (2008).

The main goal of the present paper is to take z into account in the DID like model that can be implemented in a FE code and extended to finite strain formulation. This is based on the works of Cailletaud and Sai (1995) that generalized the DID model into multi-mechanisms models. To the authors' knowledge, the application of such a model for polymeric material has not yet been attempted.

The paper deals with a constitutive multi-phase model based on the localization of the stress at the phase level, and the homogenization of the local plastic strains. Experimental data on PA6 will be provided in Section 2. The general trends observed on both tensile and creep tests are discussed. In Section 3 the multi-mechanism model formulation devoted to account for the semi-crystalline polymer behaviour is presented in details. This will be followed by the description of the numerical implementation. Based on the experimental results presented in Section 2, the identification of the model parameters is shown in Section 4 followed by the presentation of the numerical results. The local contribution of stress–strain state at each phase level is then critically commented in Section 5 in order to show which model would be appropriate for the PA6 under study that can be extended to semi-crystalline polymeric materials in general. An extension of the model intended to represent deformation-induced changes in the crystallinity ratio is also presented in that section. The new feature introduced in the model is validated by experimental data related to a poly(ethylene terephthalate) material taken from the work of Salem (1992).

2. Experimental procedure

2.1. Investigated PA6 material

The material under study is a Polyamide 6 (PA6) provided by Angst & Pfister as 610 mm × 1.230 mm flow molded plates with 10mm thickness. Physico-chemical properties were determined

C. Regrain et al. / International Journal of Plasticity 25 (2009) 1253–1279

on some samples of this PA6 material. In modulated differential scanning calorimetry (MDSC) technique (Hutchinson and Montserrat, 1996), heat flow rate is measured in order to determine the glass transition temperature T_g, the melting point T_F and the crystallinity index z. The applied temperature T at any given time t follows a sinusoidal modulation $T = T_0 + q_{av}t + A_T \sin \omega t$ of amplitude A_T and frequency ω. The additional linear term accounts for the increase (or decrease) of temperature from initial temperature T_0. The characteristics of this PA6 are summarized in Table 1, where the Young's modulus E and the density ρ were given by Mehta (1999).

The PA6 is a semi-crystalline polymer. In order to reveal the expected spherulitic microstructure, samples were examined by scanning electron microscopy (SEM) after chemical etching. Fig. 1 shows that the spherulite mean size is about 6 μm.

Essentially round bar specimens were machined from these plates (Fig. 2). They were cut from the plates in three directions in order to verify the isotropy of the material.

2.2. Experimental procedure

Tensile and creep tests were performed on smooth round bars (Fig. 2) at room temperature (25 °C) and under controlled humidity condition of 50%. To achieve this goal, an electromechanical test machine provided with a load cell was used. The specimens were instrumented with a laser beam device to monitor the deformation. In addition, a digital camera was installed in order to record digital

Table 1
Properties of PA6 used in tests

Comonomer	ρ (g/cm^3)[a]	X_c (%)	T_g (°C)	T_F (°C)	E (MPa)
6-Aminohexanone	1.15	43	53	219	2800

[a] Given by Angst & Pfister.

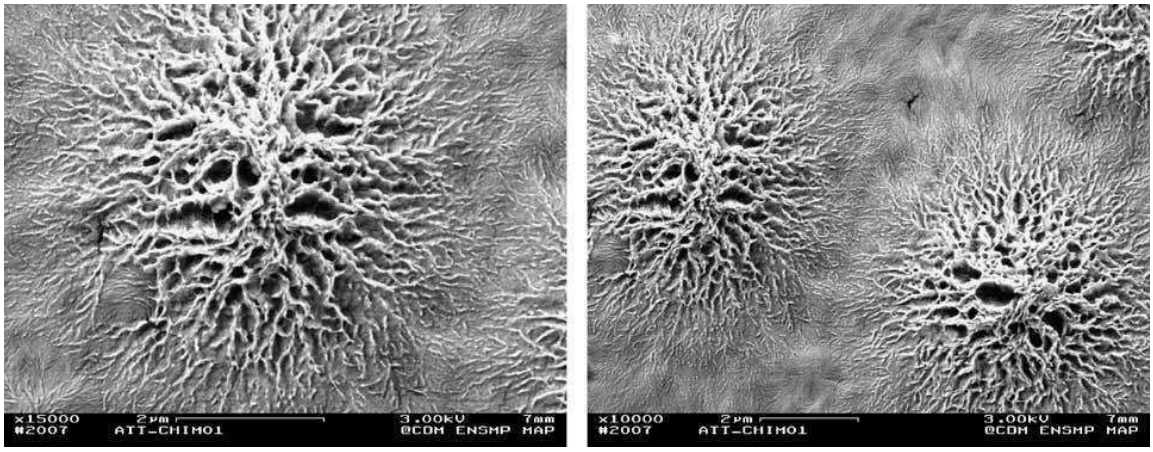


Fig. 1. SEM observation of the spherulitic microstructure.

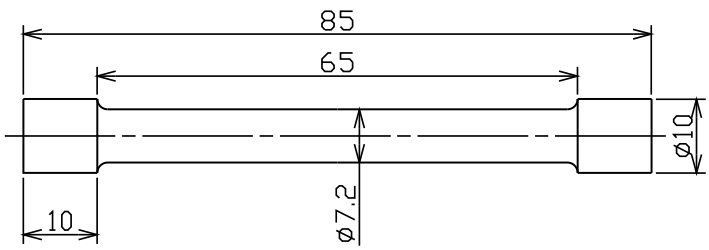


Fig. 2. Scheme of the smooth specimen (ASTM D638-91 and D2990, all dimensions in mm).

images of some tests. Post-mortem SEM examinations of the fracture surfaces are systematically carried out at the end of each test.

2.2.1. Tensile test

These tests were performed on round bars at three strain rates: 0.026, 0.01 and 0.0025 s^{-1}. Fig. 3a shows the nominal stress F/S_0 versus engineering strain $\Delta L/L_0$ plot. F/S_0 is the load divided by the ini-

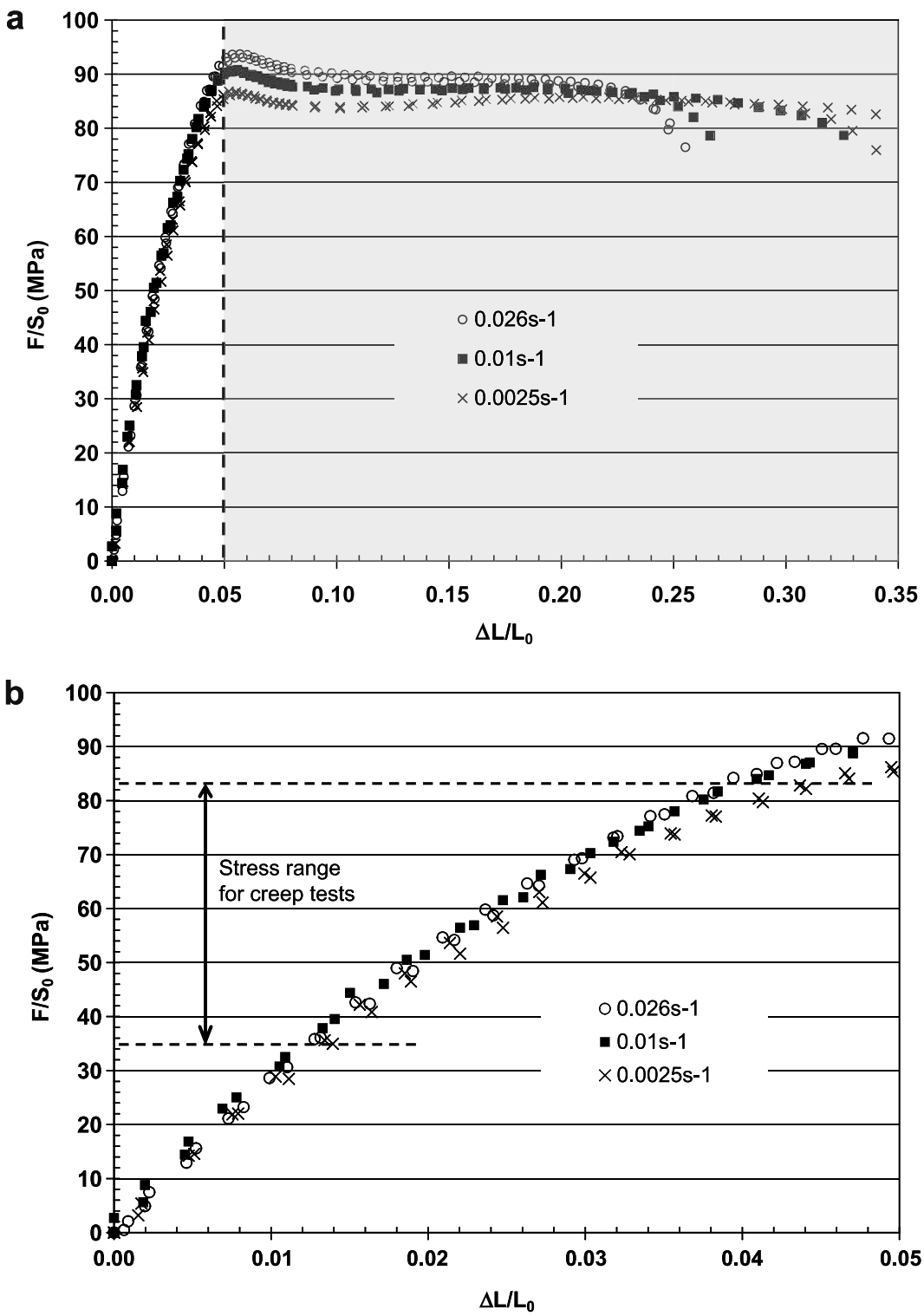


Fig. 3. Stress versus strain for tensile monotonic tests for three various crosshead speeds. (a) Global curve until rupture; (b) zone of interest for loading stage of creep tests.

Table 2
Experimental data for creep tests

σ (MPa)	$\dot{\varepsilon}_{min}$ (s^{-1})	Time to failure (s)
37	9.76×10^{-09}	Test interrupted before failure
51	3.36×10^{-08}	Test interrupted before failure
61	7.10×10^{-08}	Test interrupted before failure
65	1.49×10^{-07}	Test interrupted before failure
71	3.56×10^{-07}	289,000
76	2.86×10^{-06}	87,700
79	2.02×10^{-05}	10,500
80	2.34×10^{-05}	4700
82	6.28×10^{-05}	1300

tial cross section and $\Delta L/L_0$ is the variation of displacement divided by the initial gage length. It seems that a slight strain rate effect is evidenced. This will be taken into account in the loading step of the creep tests (next sub-section).

Furthermore, Fig. 3a allows the plateau stress of 82 MPa to be defined as the maximum stress for creep tests. Fig. 3b focuses on the loading part of stress–strain curves where the stress range [36–82 MPa] for creep tests is indicated.

From Fig. 3b, the apparent Young's modulus was estimated thanks to the initial slope of the stress–strain curve. The mean value of E is similar to that reported by Mehta (1999) (see Table 1).

2.2.2. Creep test

Creep tests were carried out on the same apparatus and the same specimens. In order to avoid interaction between the strain-rate effect during the loading stage and the consecutive creep test data, the maximum strain-rate of 0.026 s^{-1} was imposed for all creep tests. The experimental results are gathered in Table 2. A typical experimental creep strain history, corresponding to a loading stress of 76 MPa and representative of all the creep tests performed on smooth specimens is shown in Fig. 4. The creep strain, defined as $\Delta L/L_{0creep}$ during the creep test, is obtained by subtracting the initial strain due to the loading step. In Fig. 4a, three creep stages can be identified:

- Primary creep stage where the creep strain rate continuously decreases.
- Secondary creep stage with a nearly constant creep strain rate which is also the minimum creep strain rate $\dot{\varepsilon}_{min}$.
- Tertiary creep stage where the creep strain rate increases. Fracture occurs at the end of this stage.

For each creep test, stabilized creep has been observed. Attention is paid to this stationary stage where a minimum creep strain rate is determined. To this end, for each applied stress, the history of the creep strain rate (defined as $\Delta L/L_{0creep}$) divided by the corresponding experimental duration Δt, is plotted as shown in Fig. 4b. The results are given in Table 2 and illustrated in Fig. 4c.

As depicted in Fig. 4c, the experimental points are not linear in a fully logarithmic diagram. Therefore, modelling the creep strain rate by a stress power law would not be appropriate. In fact the PA6 material under study consists of amorphous and crystalline phases. Depending on the phase, all chains do not have the same mobility. In the crystalline phase, chains are well ordered and tied by both covalent and hydrogen bounds. Hence they have few degrees of freedom. In the amorphous phase, chains are not organized. They have less hydrogen bounds and so, less constrained: they can slip past each other. Chains in the amorphous phase are much more mobile than those in the crystallites. Under loading, the two kinds of chains do not have the same behaviour. To take the contrasting behaviour of each phase into account, it is necessary to have in mind that the stress actually experienced by each phase can be different.

It should be mentioned that the data collected here are essentially uni-axial. However, it was observed by video acquisition that a necking of the specimen appeared just before the tertiary stage. This necking sets, within the specimen, a localized multi-axial stress state, similar to that of notched ones. Since the numerical development is done in fully 3D framework, creep tests have also been performed

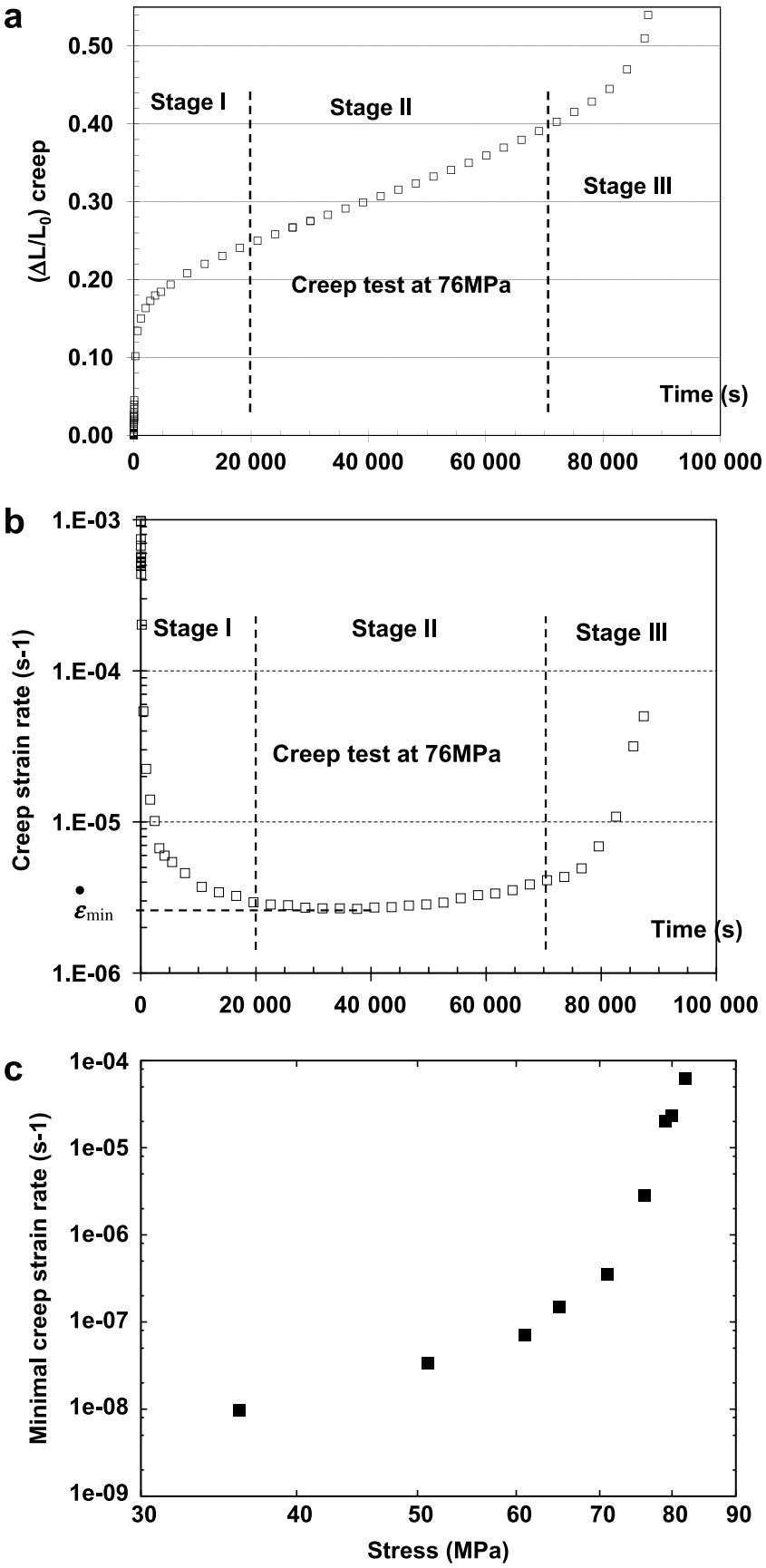


Fig. 4. (a) Creep strain versus time for a smooth specimen with σ = 76 MPa. (b) Creep strain rate versus time a smooth specimen with σ = 76 MPa. (c) Creep strain rate versus applied stress.

on notched and cracked specimens for the sake of the stress triaxiality ratio effects. But this aspect is out of the scope of the present article.

3. The 2M1C and 2M2C models

3.1. Overview

The proposed model belongs to a large class of models known as multi-mechanism model type. These models are intermediate between:

- the so-called unified models in which all the deformation sources are considered together and only their mean effect is taken into account through a single inelastic strain;
- the crystallographic models in which physical ingredients are represented as texture, local stresses or strains in the grain.

Examples of these multi-mechanism models already exists in the literature: Contesti and Cailletaud (1989) have proposed a model describing creep, plasticity and creep plasticity interaction of a 316SS. They have used a partitioned inelastic strain with interaction between the plastic and the viscoplastic state variables. This model was later generalized by Cailletaud and Sai (1995) who paid particular attention to coupling between the mechanisms behaviour at the level of hardening variables. They have named their models, respectively, 2M1C (2 Mechanisms and 1 Criterion) and 2M2C (2 Mechanisms and 2 Criteria). An update version based on physical concepts which were dislocation interactions of the so-called 2M2C model was proposed by Sai et al. (2004). The applicability of the model was investigated using data on a nickel base superalloy in the temperature range 600–700 °C. The multi-mechanism approach was also used for the description of the strain induced plasticity by Videau et al. (1994) and Gautier and Cailletaud (2004). These authors have proposed a decomposition of the inelastic strain into plastic part and transformation strain part. The influence of the austenite and the martensite was balanced by the volume fraction of each phase.

Recently, Sai and Cailletaud (2007) have modified the 2M1C and 2M2C models to incorportate a corrective term in the computation of the local stresses and the Burlet–Cailletaud's fading memory term in the kinematic hardening evolution rule. The numerical results obtained using the proposed models were successfully compared to a series of uni-axial and multi-axial ratchetting tests performed at different stress ranges of 316SS. In this previous work, the set dislocation walls inter-walls areas were seen as the physical reason for the two mechanisms.

Since semi-crystalline polymers consist of amorphous and crystalline phases, the 2M1C and 2M2C are good candidates to describe the polymeric material as a composite material. Amorphous and crystalline phases are, respectively, mapped to the first mechanism and the second mechanism. The purpose of the next section is to describe the mechanical behaviour of the semi-crystalline polymers taking into account the influence of the degree of crystallinity.

3.2. Application to the semi-crystalline polymer behaviour

The multi-mechanism approach is intended here to describe the contribution of the amorphous phase and the crystalline phase to the inelastic behaviour of semi-crystalline polymers characterized by their crystallinity ratio z.

Dealing with the semi-crystalline polymer behaviour, it is convenient to use a finite strain formulation, by utilizing the updated lagrangian formalisms already implemented in a in-house finite element code (Besson and Foerch, 1997). The material behaviour is based here on Green–Naghdi transformation of the stress–strain problem into an "equivalent material referential". This kind of formulation can be applied to materials with tensorial internal variables without modifying the local evolution rules (Ladevèze, 1980). The following standard description of the model is used:

$$\underset{\sim}{\mathbf{L}} = \underset{\sim}{\dot{\mathbf{F}}}\underset{\sim}{\mathbf{F}}^{-1} \qquad \underset{\sim}{\mathbf{D}} = \frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\mathbf{L}} + \underset{\sim}{\mathbf{L}}^{T}\right) \qquad \underset{\sim}{\mathbf{\Omega}} = \frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{\mathbf{L}} - \underset{\sim}{\mathbf{L}}^{T}\right) \tag{1}$$

where $\mathbf{F}$ is the deformation gradient, $\mathbf{L}$ the rate of deformation, $\mathbf{D}$ the stretch rate and $\mathbf{\Omega}$ the rotation rate. The stretch rate tensor is transported into a local rotated referential following the expression:

$$\dot{\mathbf{e}} = \mathbf{R}^T \mathbf{D} \mathbf{R} \tag{2}$$

where the rotation tensor $\mathbf{R}$ is determined by the polar decomposition of the deformation gradient $\mathbf{F} = \mathbf{R}\,\mathbf{U}$. $\mathbf{R}$ and $\mathbf{U}$ describe, respectively, a pure rotation and a pure strech tensors.

The integrated strain tensor is additively split into an elastic and an inelastic parts. Under updated lagrangian formulation, the constitutive relations can be expressed as in small strain hypothesis. So, for the elastic strain tensor, the treatment is equivalent to a hypoelastic formulation dealing with a Green–Naghdi stress rate. The stress measure is here the Cauchy stress σ obtained by using the conjugate stress $\mathbf{S}$ which results from the material behaviour integration:

$$\sigma = \det{}^{-1}\left(\mathbf{F}\right) \mathbf{R}\,\mathbf{S}\,\mathbf{R}^T \tag{3}$$

Under the small deformation asumption, the 2M1C and 2M2C models have as a common root, a decomposition of the total strain into an elastic part and two inelastic ones. The first inelastic strain ($I = 1$) is associated to the amorphous phase, whereas the second one ($I = 2$) refers to the crystalline phase. The total inelastic strain ε^{in} is the average of the irreversible deformation of each phase:

$$\varepsilon^{in} = (1 - z)\varepsilon^1 + z\varepsilon^2 \tag{4}$$

The scale transition rules for the strain homogenization and the stress localization take their inspiration from the self-consistent formalism (Berveiller and Zaoui, 1979; Cailletaud and Pilvin, 1994) in which the modeling is often restricted to homogeneous elasticity. The overall strain is then decomposed into an elastic part and an inelastic part: $\mathbf{e} = \varepsilon^e + \varepsilon^{in}$. The elastic part is obtained by the Hooke's law $\sigma = \mathbf{\Lambda}\,\varepsilon^e$, where $\mathbf{\Lambda}$ is the fourth-rank tensor of elastic moduli. It can be noted that another variant of modeling, which is out of the scope of the present paper, may consider an individual elastic strain for each phase by means of the crystallinity ratio z. This kind of modeling requires the knowledge of the individual elastic properties of the amorphous phase and the crystalline phase.

It was previously shown (Cailletaud and Sai, 1995; Sai and Cailletaud, 2007) that the form of the constitutive equations of these models is compatible with the general thermodynamical framework developed by Germain et al. (1983). From a thermodynamical point of view, the basic idea of the multi-mechanism models is a collection of potentials Ω^I, $I = 1, \ldots, N$ (where N is the number of the considered mechanisms). For each mechanism I, a local stress σ^I is obtained through a concentration rule. Two cases have been distinguished, in the multi-mechanism models:

- All σ^I are combined into an unique global criterion f. 2M1C model belongs to this second class of model, for which only one inelastic multiplier has to be determined.

$$f = \left(J\left(\sigma^1 - \mathbf{X}^1\right)^2 + J\left(\sigma^2 - \mathbf{X}^2\right)^2\right)^{1/2} - R - R_0 \tag{5}$$

- Each σ^I is involved in a different yield functions f^I, defining a series of different criteria. This includes the 2M2C model and the crystal plasticity models. For these models, each mechanism has its own inelastic multiplier.

$$f^I = J\left(\sigma^I - \mathbf{X}^I\right) - R^I - R_0^I \quad (I = 1, 2). \tag{6}$$

For both 2M1C and 2M2C model, a kinematic-kinematic coupling is introduced between the hardening variables through the material parameter C_{12}.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X}^1 \\ \mathbf{X}^2 \end{pmatrix} = (2/3)\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha^1 \\ \alpha^2 \end{pmatrix} \tag{7}$$

However, isotropic-isotropic hardening is neglected in this paper. The integrated form of the size of the yield surface is:

$$\begin{cases} R = Q(1 - exp(-b\lambda)) & \text{for the 2M1C model} \\ R^I = Q_I(1 - exp(-b_I\lambda^I))(\mathrm{I} = 1,2) & \text{for the 2M2C model} \end{cases} \tag{8}$$

The localization rule has taken its inspiration from the crystal plasticity models. Beside the simplest and most widely used models (uniform plastic strain (Taylor, 1938); uniform stress), the most popular concept is the self-consistent framework proposed by Hill (1965) and revisited by many authors (see for instance (Molinari, 1999)). The idea behind all the approaches is to introduce a corrective term depending on plastic strains, to compute local residual stresses:

$$\underset{\sim}{\sigma}^g = \underset{\sim}{\sigma} + A(p)\left(\underset{\sim}{\mathbf{E}}^p - \underset{\sim}{\varepsilon}^g\right) \quad \text{with} \quad \underset{\sim}{\mathbf{E}}^p = \overline{\varepsilon^g} \tag{9}$$

where $\overline{\varepsilon^g}$ denotes the volume average of the plastic strains. This concept was then improved by Cailletaud and Pilvin (1994) who proposed a"β-rule" model in which a phenomenological variable β^g is used instead of the local strain. This new variable was shown to correctly capture the plastic accommodation which comes from the self-consistent formalism thanks to its non-linear evolution. According to Kröner, the physical idea behind the self-consistent framework is the assumption of perfect disorder. It means that for the semi-crystalline polymers, the probability to find the amorphous phase and the crystalline phase in a given place is totally random. As a consequence, the amorphous phase can be seen as an inclusion in the homogeneous equivalent medium which is the semi-crystalline polymer, and the crystalline phase can also be seen as an inclusion in the homogeneous equivalent medium (the semi-crystalline polymer). This is why the localization rules for both phases are totally symmetric. The "β-rule" is selected for its simplicity and its versatility. It is now applied for the case of semi-crystalline polymers. The localization rule, simply writes:

$$\begin{cases} \underset{\sim}{\sigma}^1 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^1\right) \\ \underset{\sim}{\sigma}^2 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^2\right) \end{cases} \quad \text{with} \quad \underset{\sim}{\beta} = (1-z)\underset{\sim}{\beta}^1 + z\underset{\sim}{\beta}^2 \tag{10}$$

Multiplying the first equation by $(1 - z)$ and the second equation by z in the last system of equations allows to express the overall stress as a function of the two local stresses:

$$\underset{\sim}{\sigma} = (1-z)\underset{\sim}{\sigma}^1 + z\underset{\sim}{\sigma}^2 \tag{11}$$

As mentionned before, only one inelastic multiplier is needed for the 2M1C model:

$$\dot{\lambda} = \left\langle \frac{f}{K} \right\rangle^n \tag{12}$$

The McCauley-brackets $\langle\ \rangle$ denotes the positive part: $\langle x \rangle = 0$ if $x < 0$ and x otherwise. So that, the evolution equations are:

$$\begin{cases} \underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}^I = \dot{\lambda}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^I \quad \text{with} \quad \underset{\sim}{\mathbf{n}}^I = \dfrac{\partial f}{\partial \underset{\sim}{\sigma}^I} \quad (I = 1,2) \\ \underset{\sim}{\dot{\alpha}}^I = \dot{\lambda}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^I - \dfrac{3D_I}{2C_{II}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^I\right) \quad (I = 1,2) \\ \underset{\sim}{\dot{\beta}}^I = \dot{\lambda}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^I - d_I\underset{\sim}{\beta}^I\right) \quad (I = 1,2) \end{cases} \tag{13}$$

Whereas, for the 2M2C model, each mechanism has its own inelastic multiplier:

$$\dot{\lambda}^I = \left\langle \frac{f^I}{K_I} \right\rangle^{n_I} \quad (I = 1,2) \tag{14}$$

In this case, the evolution equations of the internal variables are:

Table 3
Constitutive equations of the 2M1C model

$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}} = \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^e + (1-z)\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^1 + z\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2$$
$$f = \left(J\left(\underset{\sim}{\sigma}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right)^2 + J\left(\underset{\sim}{\sigma}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right)^2\right)^{1/2} - R - R_0$$
$$R = Q(1-\exp(-b\lambda))$$
$$\underset{\sim}{\sigma}^1 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^1\right) \qquad \underset{\sim}{\sigma}^2 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^2\right)$$
$$\underset{\sim}{\beta} = (1-z)\underset{\sim}{\beta}^1 + z\underset{\sim}{\beta}^2$$
$$\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1 \\ \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2 \end{pmatrix} = (2/3)\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\alpha}^1 \\ \underset{\sim}{\alpha}^2 \end{pmatrix}$$
$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^1 = \dot{\lambda}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 \qquad \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2 = \dot{\lambda}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$
$$\dot{\underset{\sim}{\beta}}^1 = \dot{\lambda}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - d_1\underset{\sim}{\beta}^1\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2 = \dot{\lambda}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - d_2\underset{\sim}{\beta}^2\right)$$
$$\dot{\underset{\sim}{\alpha}}^1 = \dot{\lambda}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - \frac{3D_1}{2C_{11}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\alpha}}^2 = \dot{\lambda}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - \frac{3D_2}{2C_{22}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right)$$

$$\begin{cases} \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^I = \dot{\lambda}^I\underset{\sim}{\mathbf{n}}^I \qquad \text{with } \underset{\sim}{\mathbf{n}}^I = \dfrac{\partial f^I}{\partial \underset{\sim}{\sigma}^I} \quad (I = 1,2) \\ \dot{\underset{\sim}{\alpha}}^I = \dot{\lambda}^I\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^I - \dfrac{3D_I}{2C_{II}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^I\right) \quad (I = 1,2) \\ \dot{\underset{\sim}{\beta}}^I = \dot{\lambda}^I\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^I - d_1\dot{\underset{\sim}{\beta}}^1\right) \quad (I = 1,2) \end{cases} \tag{15}$$

The constitutives equations of the 2M1C and the 2M2C model are summarized, respectively, in Tables 3 and 4. Table 5 shows the model parameters which have to be identified. Note that a unique formulation that allows the convergence of the 2M1C and the 2M2C model towards a unique formulation already exists (Taleb et al., 2006; Sai and Cailletaud, 2007) via one additive material parameter. This new formulation does not preserve the opportunity to separate the two phase behaviours of the PA6.

3.3. Numerical implementation

2M1C and 2M2C models are implemented into the FE code ZéBuLoN (Besson et al., 1998), using a θ-method solved by an implicit Newton scheme for the local integration. A similar study dealing with the numerical implementation of a 2M1C model type was also performed in the work of Velay et al. (2006). Tables 6 and 7 show the calculation of the residual matrices needed by the θ-method, respectively, for each model.

Table 4
Constitutive equations of the 2M2C model

$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}} = \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^e + (1-z)\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^1 + z\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2$$
$$f^1 = J\left(\underset{\sim}{\sigma}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right) - R^1 - R_0^1 \qquad f^2 = J\left(\underset{\sim}{\sigma}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right) - R^2 - R_0^2$$
$$R^1 = Q_1(1-\exp(-b_1\lambda^1)) \qquad R^2 = Q_2(1-\exp(-b_2\lambda^2))$$
$$\underset{\sim}{\sigma}^1 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^1\right) \qquad \underset{\sim}{\sigma}^2 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^2\right)$$
$$\underset{\sim}{\beta} = (1-z)\underset{\sim}{\beta}^1 + z\underset{\sim}{\beta}^2$$
$$\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1 \\ \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2 \end{pmatrix} = (2/3)\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\alpha}^1 \\ \underset{\sim}{\alpha}^2 \end{pmatrix}$$
$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^1 = \dot{\lambda}^1\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 \qquad \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2 = \dot{\lambda}^2\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$
$$\dot{\underset{\sim}{\beta}}^1 = \dot{\lambda}^1\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - d_1\dot{\underset{\sim}{\beta}}^1\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\beta}}^2 = \dot{\lambda}^2\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - d_2\dot{\underset{\sim}{\beta}}^2\right)$$
$$\dot{\underset{\sim}{\alpha}}^1 = \dot{\lambda}^1\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - \frac{3D_1}{2C_{11}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\alpha}}^2 = \dot{\lambda}^2\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - \frac{3D_2}{2C_{22}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right)$$

Table 5
Material parameters of the 2M1C and 2M2C models

z: Crystallinity ratio	
A: Stress localization parameter	
C_{11}, C_{12}, C_{22}: Kinematic hardening moduli	
D_I: Kinematic hardening parameter for mechanism I	
d_I: Parameter of the accommodation variable for mechanism I	
R_0^I: Initial size of the elastic domain for mechanism I	(2M2C model only)
R_0: Initial size of the elastic domain	(2M1C model only)
Q_I, b_I: Isotropic parameters for mechanism I	(2M2C model only)
Q, b: Isotropic parameters	(2M1C model only)
K_I, n_I: Parameters for the Norton law I	(2M2C model only)
K, n: Parameters for the Norton law	(2M1C model only)

Table 6
Residual matrix for the 2M1C model

$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_e = \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}^e + \left((1-z)\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 + z\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2\right)\Delta\lambda - \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}$$
$$R_\lambda = \Delta\lambda - \left(\frac{f}{K}\right)^n \Delta t$$
$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1} = \Delta \underset{\sim}{\alpha}^1 - \left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - \frac{3D_1}{2C_{11}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right)\Delta\lambda$$
$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2} = \Delta \underset{\sim}{\alpha}^2 - \left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - \frac{3D_2}{2C_{22}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right)\Delta\lambda$$
$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1} = \Delta \underset{\sim}{\beta}^1 - \left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - d_1 \underset{\sim}{\beta}^1\right)\Delta\lambda$$
$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2} = \Delta \underset{\sim}{\beta}^2 - \left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - d_2 \underset{\sim}{\beta}^2\right)\Delta\lambda$$

Table 7
Residual matrix for the 2M2C model

$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_e = \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}^e + (1-z)\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1\Delta\lambda^1 + z\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2\Delta\lambda^2 - \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}$$
$$R_{\lambda^1} = \Delta\lambda^1 - \left(\frac{f_1}{K_1}\right)^{n_1} \Delta t$$
$$R_{\lambda^2} = \Delta\lambda^2 - \left(\frac{f_2}{K_2}\right)^{n_2} \Delta t$$
$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1} = \Delta \underset{\sim}{\alpha}^1 - \left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - \frac{3D_1}{2C_{11}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right)\Delta\lambda^1$$
$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2} = \Delta \underset{\sim}{\alpha}^2 - \left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - \frac{3D_2}{2C_{22}}\underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right)\Delta\lambda^2$$
$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1} = \Delta \underset{\sim}{\beta}^1 - \left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - d_1 \underset{\sim}{\beta}^1\right)\Delta\lambda^1$$
$$\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2} = \Delta \underset{\sim}{\beta}^2 - \left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - d_2 \underset{\sim}{\beta}^2\right)\Delta\lambda^2$$

The critical part in the numerical implementation is the derivation of the residual with respect to the unknowns. Detailed expressions of the terms of the Jacobian matrix are presented in Appendices A and B for the two modelds.

4. Numerical results

As shown previously, 2M1C and 2M2C models introduce two viscoplastic deformations and account for the crystallinity degree as well. In this section, the experimental results obtained on smooth specimens allow the optimisation of the creep material coefficients of both models. The numerical simulation is based on a representative volume element (RVE) consisting of one axisymmetric square. Two kinds of stress and/or strain can be selected from the numerical results in order to compare the simulations with experimental values. First, the global comparison deals with the engineering stress F/S_0 (the load divided by the initial cross section) and the strain $\Delta L/L_0$ (the axial displacement divided by the initial gage length). The numerical data are then taken from the nodes of the RVE. At each phase level, the true stress and strain are directly read from one integration point of the RVE.

4.1. Optimisation procedure

In the previous section, Eqs. (4)–(15) display some material coefficients that have to be determined (see also Table 5). Constitutive equations of 2M1C and 2M2C models have been depicted in Tables 3 and 4. Identification of these parameters was performed with the help of Zset FE code (Besson and Foerch, 1997) provided with an optimiser routine (Besson et al., 1998). All the simulations have been performed under finite strain hypothesis. Since analogy can be made between 2M1C and 2M2C models, only 2M2C model will be discussed hereafter. The elastic parameters such as Young's modulus and Poisson ratio v are supposed to be known. The viscoplastic parameters are described as follows. Index 1 will be attributed to the amorphous phase, which deals with short time effect. Index 2 stands for crystalline phase and is supposed to deal with long time effect. R_0^i, Q_i, b_i, C_i, D_i ($i = 1,2$) parameters correspond to plastic behaviour. K_i and n_i represent the viscous deformation. Additionally, z, A, d_i and C_{12} parameters account for the interaction between each phase. The optimisation procedure requires that some parameter values be fixed. In addition, initial values are given to the parameters that have to be determined. From MDSC measurements, value of crystallinity degree z is set to 43%. Poisson ratio v is 0.4 (Mehta, 1999). From the tensile curve, the apparent Young's modulus (Table 1) was obtained, by calculating the initial slope of the stress–strain curve, $E = 2800$ MPa. The stress–strain curve deviates from the linear elastic relationship when the stress is around R_0^1, i.e. yield stress of the amorphous phase. It is supposed that viscous effects appear at low stress. So initial R_0^1 value is 5 MPa. It is assumed that amorphous phase exhibits linear viscoelastic behaviour. Hence initial n_1 value is set to 2 (near to 1) whereas n_2 is arbitrary assumed to be 5. From creep curves, long term coefficients are proposed. The stress above which non-zero creep rate is observed is associated with the viscoplastic threshold R_0^2. Hence initial R_0^2 is 5 MPa. The parameter A accounts for the degree of plastic incompatibility between the inelastic deformation of each phase. When C_{12} is negative, each mechanism attenuates the stress of the other. Material parameters are then numerically optimised with a sequential quadratic programming (SQP) method (Stoer, 1985). Optimisation consists of minimising the deviation between tensile and creep test experimental data and the simulated ones. First, the identification of amorphous phase parameters is operated. Then, following some weighting procedure, choosing zero for initial values of interaction parameters and neglecting crystalline phase by putting high value for C_2, R_0^2 and Q_2 coefficients are optimised with tensile test data. Other parameters are then optimised beginning with crystalline phase using creep test data. A last optimisation loops are carried out by using experimental data altogether, in order to determine all parameters.

4.2. Comparison between experimental and numerical results

The results of the optimisation procedure for 2M1C and 2M2C models are given in Table 8. By using these values, all the experimental data are compared with the simulated one for each test. For the sake of clarity, only the creep test at 76 MPa is presented in Fig. 5. Fig. 5a illustrates the comparison between numerical and experimental engineering stress–strain tensile curves. The experimental points are symbolized by open squares whereas 2M1C and 2M2C simulations are, respectively, represented with line plus crosses and solid line. Overall observation of Fig. 5a shows good agreement between experimental data and both simulations. However, it can be noticed that 2M2C model seems to correlate better with the experimental curve, at least at small strain ($\Delta L/L_0 < 0.03$). At high strain values, 2M2C slightly overestimates the stress level. Concerning 2M1C model, the numerical result crosses the experimental curve. The stress is overestimated at small strain and underestimated at high strain. Further investigation has to be performed for high loading ($\Delta L/L_0 > 0.05$) that can be encountered on specimens subjected to multiaxial stress state (e.g. notched and cracked specimens). For creep strain history (Fig. 5b) the 2M1C simulation (solid line with open triangle) overestimates creep strain level when compared with experimental curve (open square symbols). The 2M2C simulation (solid line) correlates better with the creep strain level and follows very well the experimental curve. Although there is a deviation between 2M1C simulation and the experimental points, it can be noticed that the strain rate is rather similar in the secondary creep stage. The numerical strain rate is calculated as for experimental one ($\Delta L/L_{0creep}$ divided by the corresponding numerical duration Δt) and plotted against the running creep time. Fig. 6a shows the comparison of the creep strain rate histories. Excel-

Table 8
Identified material parameters of the 2M1C and 2M2C models, Polyamide 6

Parameters	2M2C		Units	Parameters	2M1C		Units
Criterion 1	n_1	2.5		Criterion			
	K_1	244	MPa s		n	11.2	
	R_0^1	3.9	MPa		K	143	MPa s
	Q_1	27.4	MPa		R_0	0.4	MPa
	b_1	120			Q	9.1	MPa
Criterion 2	n_2	5.3			b	203	
	K_2	859	MPa s				
	R_0^2	0.9	MPa				
	Q_2	56.3	MPa				
	b_2	6.2					
Mechanism 1	C_{11}	317	MPa	Mechanism 1	C_{11}	1187	MPa
	D_1	3.2			D_1	8.5	
Mechanism 2	C_{22}	166	MPa	Mechanism 2	C_{22}	260	MPa
	D_2	34.9			D_2	1.8	
	A	5.4	MPa		A	17.1	MPa
Interaction	C_{12}	−6.9	MPa	Interaction	C_{12}	−83.3	MPa
	d_1	16.1			d_1	20.3	
	d_2	17.3			d_2	20.3	

E = 2800 MPa, ν = 0.4, z = 0.43.

lent agreement is seen between the simulation and experimental curves. This result is important since the creep is essentially based on the strain rate effects. It can also be noticed here that specific transition time between primary and secondary creep is well captured by both 2M1C and 2M2C models. Such a good agreement was obtained on all creep tests with various stress values presented in Table 2. The more significant curve is illustrated in Fig. 6b where all the results are gathered in terms of minimal creep strain rate versus applied stress. It is shown that an excellent accordance is obtained between experimental (cross symbols) and simulated curves (solid lines with open circles for 2M1C curve and with full squares for 2M2C curve) although both models slightly underestimate creep strain rate at low applied stresses. Namely the non-linearity in a fully logarithmic curve (see Section 2) is accounted for by both models. In terms of global comparison performed on engineering stress–strain curve or the creep strain rate history, both models are satisfactory. At this stage, 2M1C and 2M2C models are quite similar apart from the engineering stress–strain tensile curves. The detailed analysis of the numerical results, especially in each phase, allows selecting the more appropriate model.

4.3. Analysis of numerical results within each phase

In this section the stress and strain levels of each phase will be compared in order to discuss the relevance of each model. Since the local stress or strain cannot be accessed via experimental measurement, investigations here are only based upon the computed values within each phase. These values are assumed to be correct since the global comparison (Figs. 5 and 6) was satisfactory. It is reminded that each variable is selected at one integration point. The total true strain is split as the sum of three true strains: elastic, amorphous and crystalline strains. In the sequel, the term "evcum" stands for equivalent creep strain.

4.3.1. Tensile test simulations

The loading step of the tensile tests lasts 2.7 s. During this step, the three aforementioned strains are followed with respect to time. In Fig. 7, the total true strain is represented by a solid line whereas the equivalent creep strains (evcum) are, respectively, symbolized by solid line with open circles for amorphous phase and solid line with full squares for crystalline phase. The elastic strain is represented by solid line with crosses. For 2M1C model (Fig. 7a), evcum strains of both phases are of the same order of magnitude even if the amorphous phase is slightly more strained than the crystalline one. The situation is very different for 2M2C model (Fig. 7b), where evcum strain of the amorphous phase is more important than that of crystalline one. For 2M2C simulation, crystalline phase seems not to produce creep strain during a tensile test. In this case one can separate the short term response from the long term one. Furthermore, it can be noted that strain of the amorphous phase appears earlier in 2M2C model.

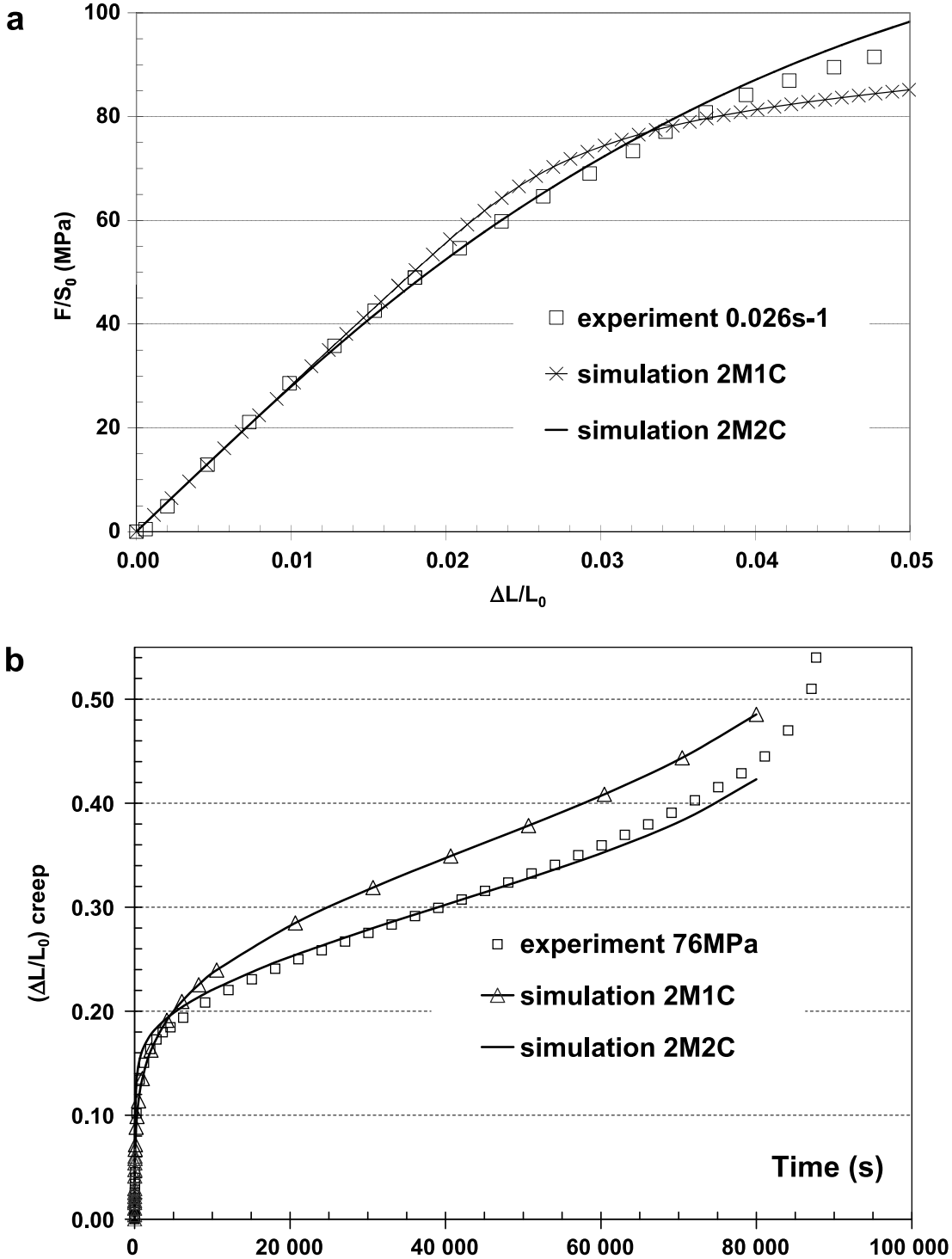


Fig. 5. Comparison between experimental and simulated data for (a) stress versus strain for a tensile monotonic test at 0.026 s^{-1}; (b) creep strain history for a smooth specimen with σ = 76 MPa.

This effect is magnified by plotting, for both models, the true stress–strain curves corresponding to each phase during the tensile test, the strain being here the viscous strain of each phase (Fig. 8). The total stress, which is the average of the two local stresses (Eq. (11)), is also plotted in that figure as a function of the global inelastic strain.

Fig. 8a shows that both phases reach the same stress in 2M1C model. For 2M2C model (Fig. 8b), as discussed previously the crystalline phase is shown to be very rigid. This seems to indicate that 2M2C model (Fig. 8b) is more realistic than 2M1C one (Fig. 8a) by arguing that the amorphous phase re-

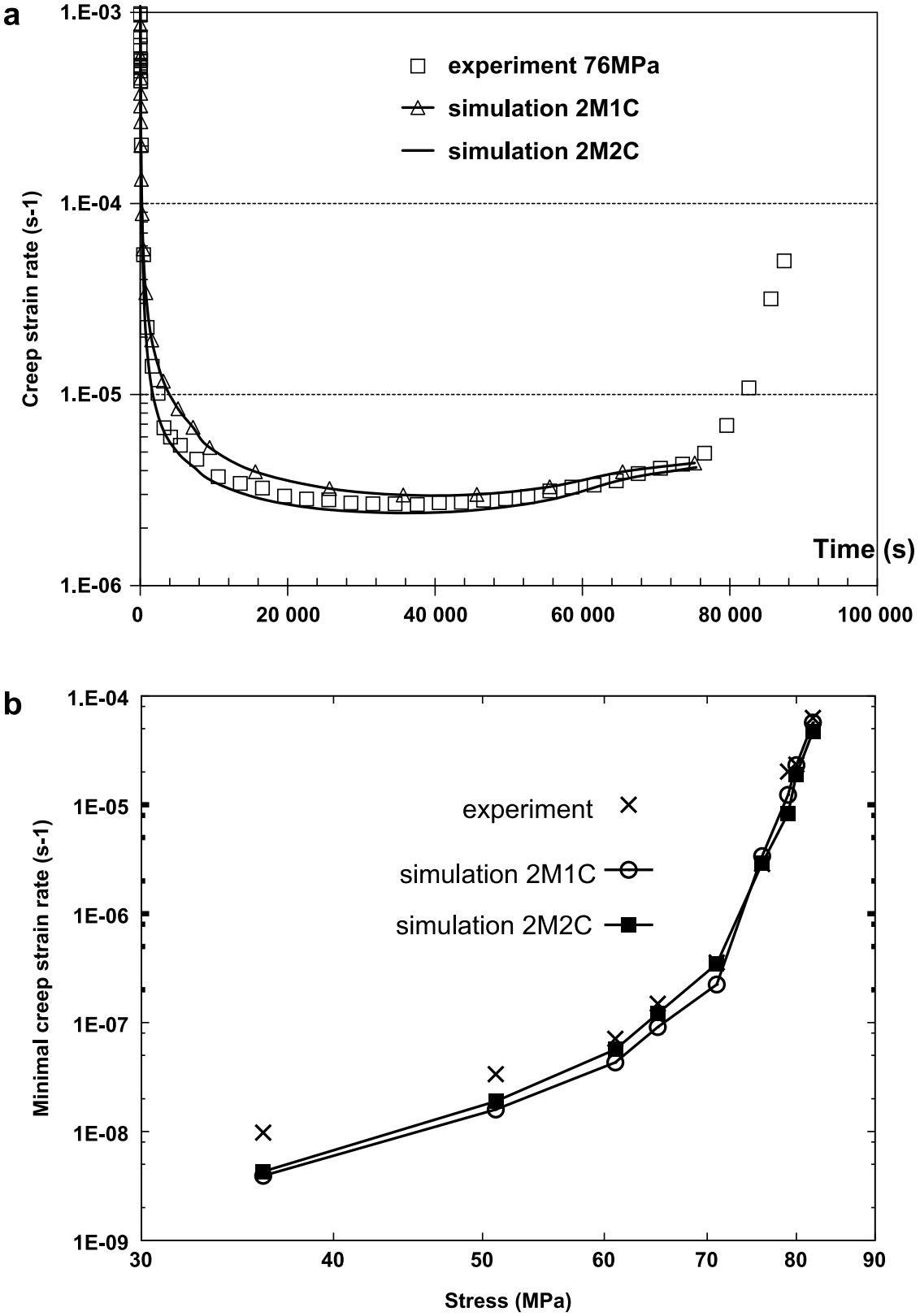


Fig. 6. Comparison between experimental and simulated data for (a) creep strain rate history for a smooth specimen with $\sigma = 76$ MPa; (b) creep strain rate versus applied stress.

sponds first to an instantaneous load. In addition for 2M2C simulation non-linearity occurs at stress level below 30 MPa essentially due to the amorphous phase, whereas, for 2M1C simulation these effects appear at higher stress level induced by both phases.

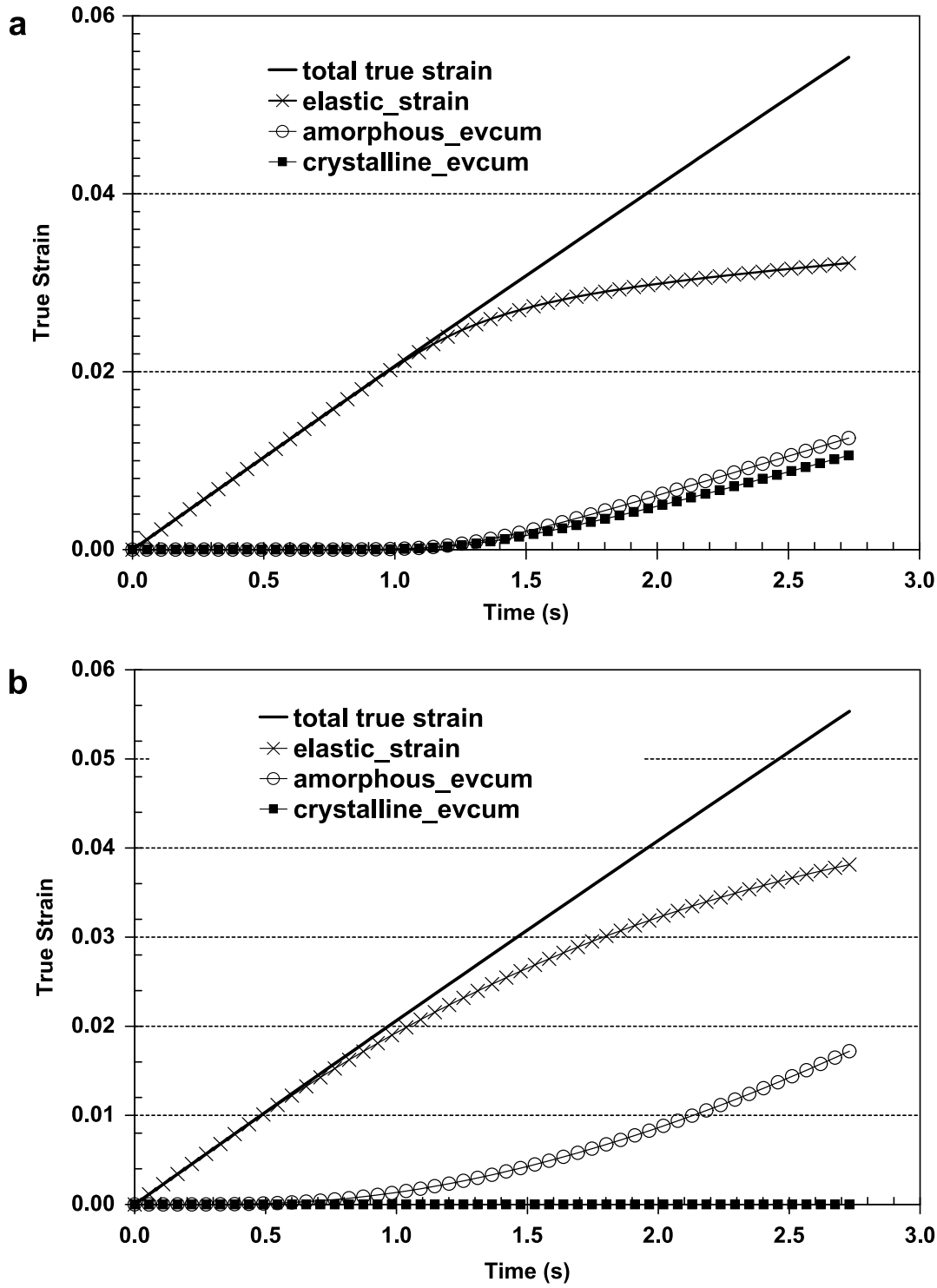


Fig. 7. Comparison between viscoplastic deformations of amorphous and crystalline phases for a tensile monotonic test at 0.026 s^{-1} with (a) 2M1C model and (b) 2M2C model.

4.3.2. Creep test simulations

In this section long term creep behaviour is analysed in both phases in terms of creep strain histories. The same symbols as in the previous sub-section are used: the total true strain is represented by a solid line, the amorphous (respectively crystalline) equivalent creep strains (evcum) are symbolized by a solid line with open circles (respectively solid line with full squares) and the elastic strain is represented by a solid line with crosses. It should be mentioned that the elastic strain increases with time because creep tests are controlled with imposed force. Therefore, the stress is slightly increasing

during the creep tests. Similar to the stress–strain curve, the 2M1C model predicts approximately the same order for evcum strains of both crystalline and amorphous phases (Fig. 9a). Conversely, the evcum of the amorphous phase is slightly less than that of the crystalline phase. It seems that the initial value of the evcum at the end of the loading step plays a role in this graph. It can be noticed, however, that the slope of both curves is rather similar. For the 2M2C simulation (Fig. 9b), evcum strains of both phases evolve from their initial values (at the end of the loading step). Therefore, the shift between the

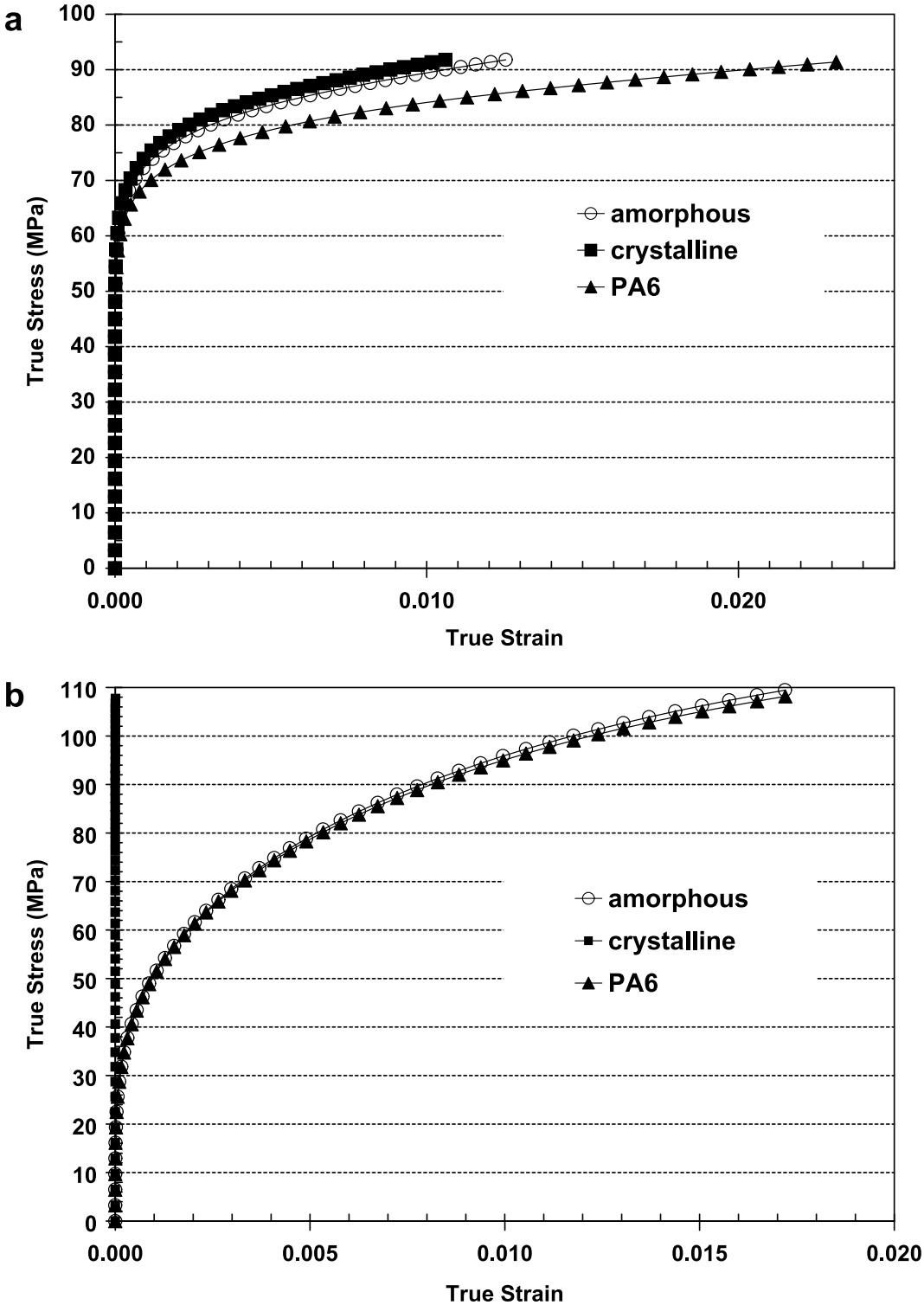


Fig. 8. Comparison between stresses and inelastic strains of (i) amorphous phase (ii) crystalline phase and (iii) overall behaviour for the tensile monotonic simulation at 0.026 s^{-1} with (a) 2M1C model and (b) 2M2C model.

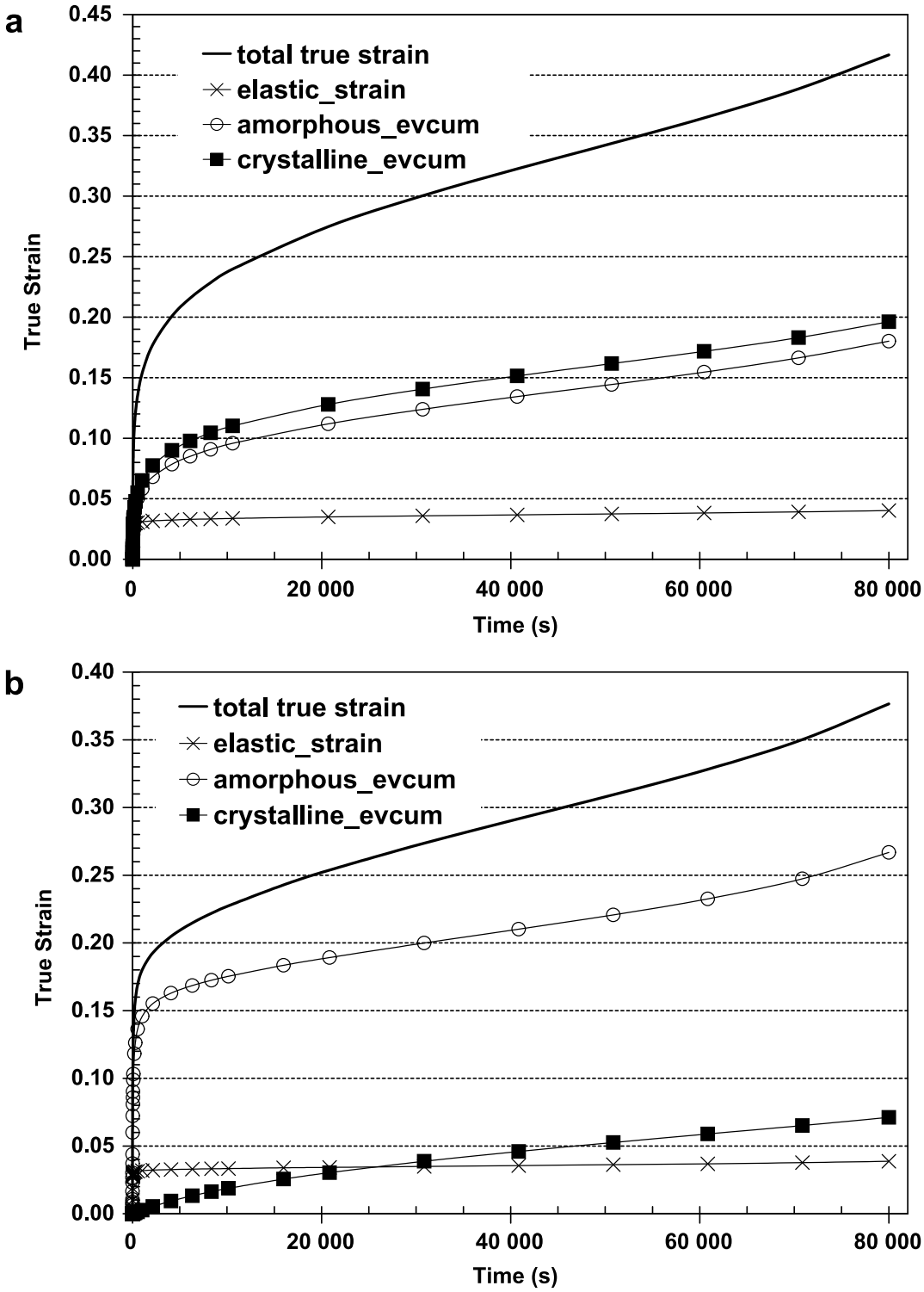


Fig. 9. Comparison between viscoplastic deformations of amorphous and crystalline phases for a creep simulation at 76 MPa with (a) 2M1C model and (b) 2M2C model.

evcum strains of the two phases increases at the beginning of the creep test to stabilize at the end of primary creep. As depicted in Fig. 9a, the slope is roughly the same for both evcum strains. The strain rate effects are analysed in Fig. 10 by directly plotting the creep strain rate versus the applied engineering stress (equivalent to Fig. 6b). The experimental "engineering" creep strain rate values symbolized by crosses are plotted here as reference curve. The "true" strain rate of amorphous (respectively crystalline) plot is represented by dotted line with open (respectively full) squares. The agreement of the creep strain rate curves is rather good. The 2M1C model predicts approximately the same strain

C. Regrain et al. / International Journal of Plasticity 25 (2009) 1253–1279

rate for amorphous and the crystalline phase, whereas for 2M2C simulation, the experimental strain rate is followed very well by crystalline simulation in the stress range [35–75 MPa]. The amorphous phase has less strain rate value. 2M2C model seems then to capture the fact that the long term creep response is essentially controlled by the crystalline phase.

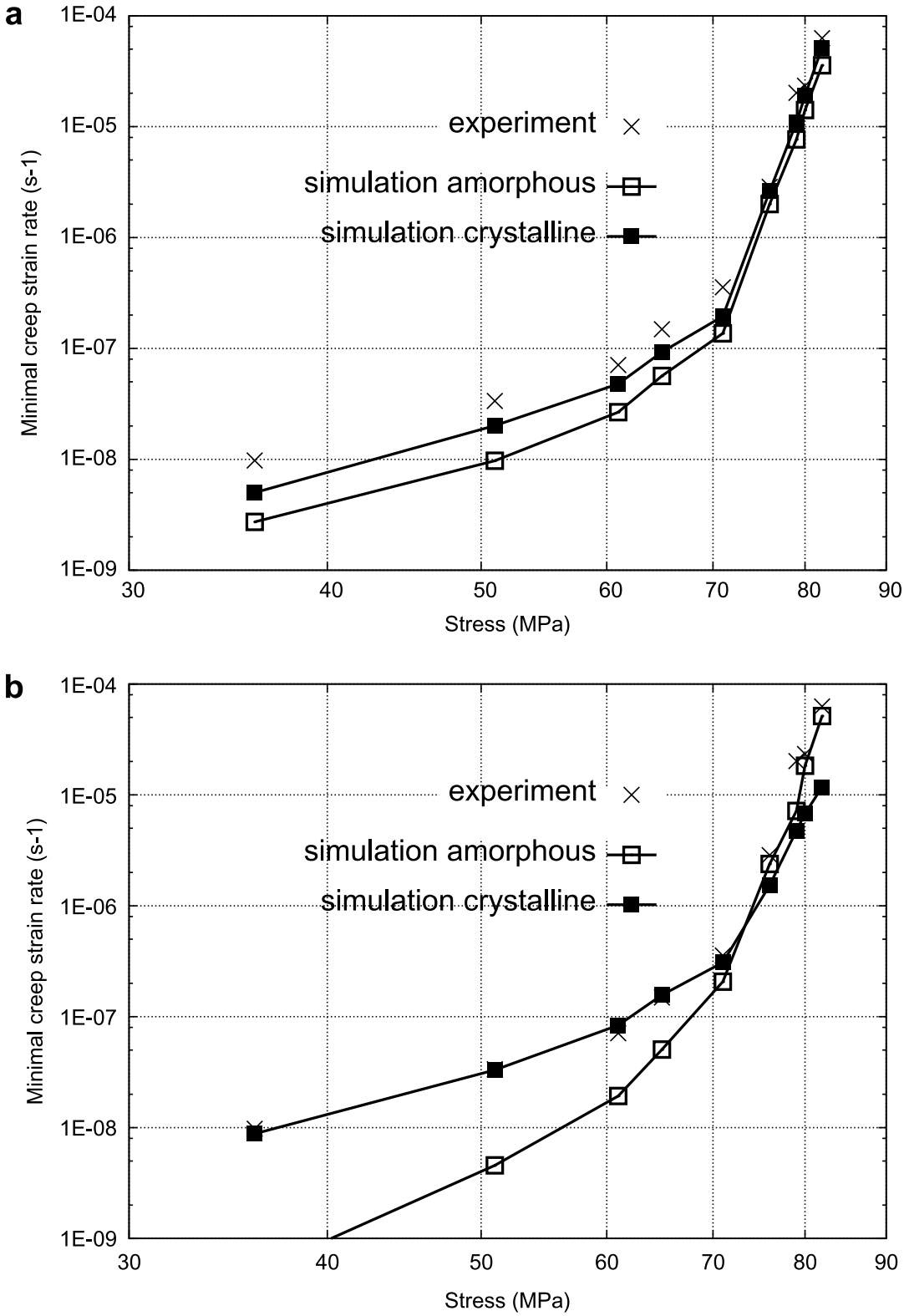


Fig. 10. Comparison between experimental and modelled data for minimal creep strain rate of amorphous and crystalline phases versus applied stress with (a) 2M1C model and (b) 2M2C model.

5. Discussions

5.1. Case of the PA6 material

Both 2M2C and 2M1C models are provided with numerous material coefficients (15 for 2M1C and 21 for 2M2C). It is to be mentioned that these numbers are rather great if the objective is to just simulate creep tests. It is known that some interaction coefficients are required to account for cyclic hardening coupled with creep effects (Sai and Cailletaud, 2007). In this paper, it is assumed that all coefficients are activated even if actually no relevant tests have been carried out in order to address individually each coefficient. Some of these coefficients may have to be set to zero depending on the loading conditions. This study was not performed here. Concerning the effect of the cristallinity degree z, the local stress/strain results are subjected to the value set to 43% all along the computation. The conclusions of this paper are applicable to this specific PA6 material. In order to extend the use of z-parameter to other grade of PA6 and in general to semi-crystalline polymeric material, the sensitivity of the material response to z has to be checked experimentally as well as numerically. It can be performed on the same PA6 material with various degrees of crystallinity. Investigations on various semi-crystalline polymers with different degrees of crystallininity may suffer from different basic responses if these polymers have the same z value.

Actually, the PA6 under study is provided with three sets of coefficients that show the same trend at the global level of the analyses. However, these three sets of coefficients differ in what is predicted at each phase level. This seems to indicate that there is no unique solution in the optimisation procedure. But advantageously, one can choose the more appropriate set of coefficients depending on the deformation mechanisms supported by experimental observations. For instance, if it is assumed that only the crystalline phase interferes in long term response for creep test, the set of coefficients of 2M2C model obtained here is the more relevant. This assumption needs further deformation mechanisms investigations that have not been presented in this paper.

5.2. Extension to the case of strain-induced crystallisation

It is possible to make z-parameter evolve during the loading (tensile or creep tests) for the multi-mechanism model type. The basic idea here is that z-parameter – that is the degree of crystallinity – is sufficient to account for the semi-crystalline microstructure of the polymer. The "crystallisation" or "decrystallisation" kinetics may be controlled by the mechanical variable (stress or strain). A new scalar variable f_z is introduced instead of the z-parameter. The evolution of f_z may be:

- either introduced as an incremental form using Eq. (4), in which the derivate of f_z with respect to the time, $\dot{f}_z$, have to be defined:

$$\underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}^{in} = (1 - f_z)\underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}^1 + f_z\underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}^2 + \dot{f}_z\left(\underset{\sim}{\varepsilon}^2 - \underset{\sim}{\varepsilon}^1\right)$$

- or given by an explicit law to fit the experimental kinetics results in the case of monotonic loading:

$$f_z(J(\varepsilon)) = \left[\frac{1 - \exp\left(-u(J(\varepsilon))\right)}{w}\right]^v$$

where $J(\varepsilon)$ is the von Mises equivalent strain and u, v, and w are material parameters.

To assess the reliability of this newly introduced feature, a comparison is made between the 2M2C modified model and experimental results taken from the work of Salem (1992). This author has studied the crystallization during drawing of poly(ethylene terephthalate) at 90 °C and at different strain rates. The proposed explicit law was used to fit the experimental kinetics results (Fig. 11a). The experimental stress–strain curve is well described by the modified model for the two selected strain rates and for a large strain range (Fig. 11b). Furthermore, the transition behav-

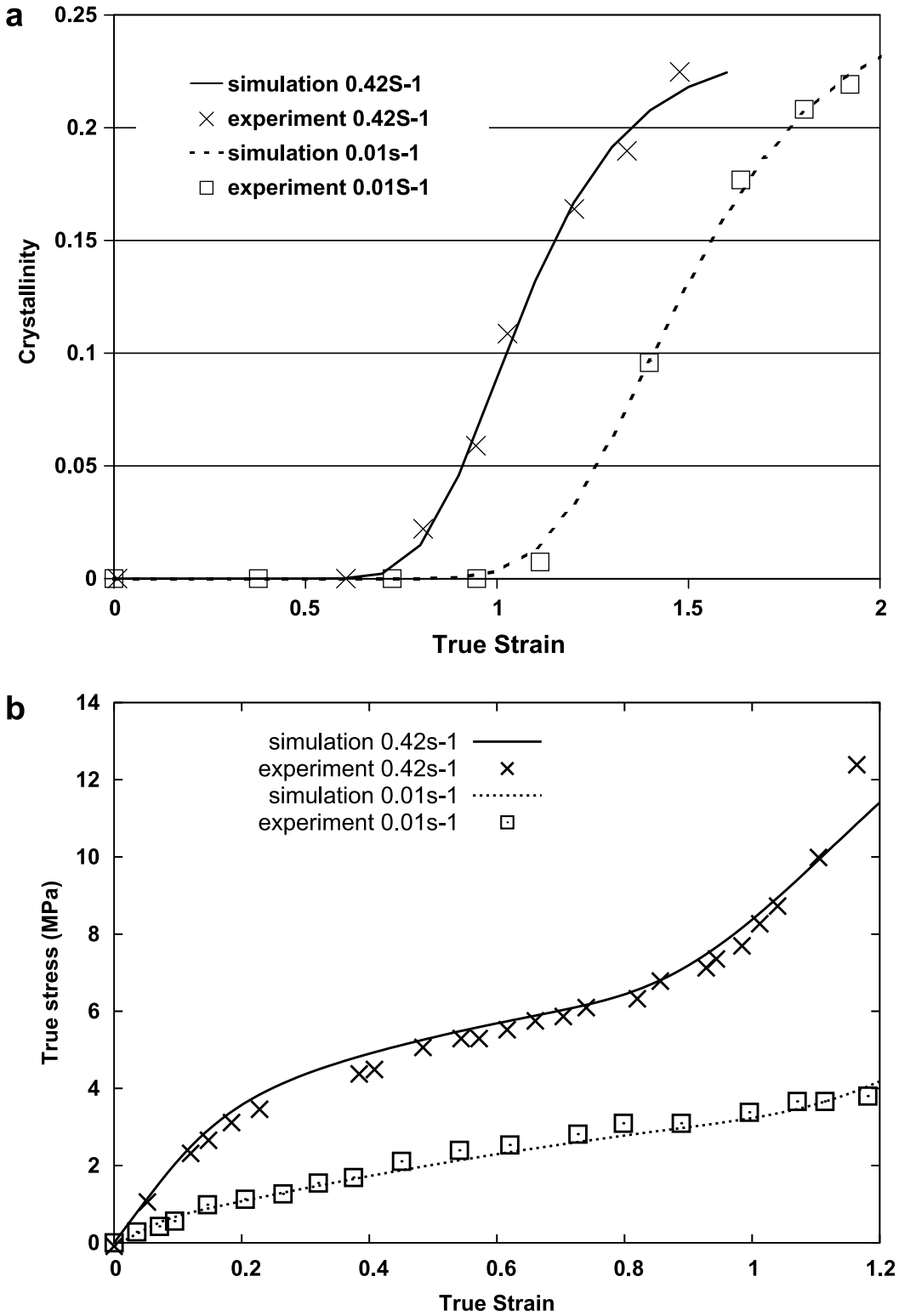


Fig. 11. Comparison between experimental results (Salem, 1992) and simulation for the modified 2M2C model (a) crystallinity versus strain (b) stress–strain curve.

iour corresponding to the inflexion point is also well reproduced in the stress–strain curves. Table 9 shows the material parameters set given by the simulation/identification procedure using the modified model at the two strain rates. Note that the kinetic parameters u, v and w depend on the applied strain rate.

Table 9
Identified material parameters of the modified 2M2C model, poly(ethylene terephthalate)

Parameters	Value	Units	Parameters	Value		Units
n_1	1.85		D_1	1		
K_1	5.52	MPa s	D_2	1.1		
Q_1	2.25	MPa	d_1	8.75		
b_1	1.94		d_2	98.8		
n_2	0.97		A	257.2		MPa
K_2	4.88	MPa s	R_0^1	0.4		MPa
Q_2	28.7	MPa	R_0^2	0.9		MPa
b_2	1.97		Strain rate	0.01	0.42	s^{-1}
C_{11}	1.86	MPa	u	3.7189925	5.21571427	
C_{22}	19.3	MPa	v	177.5030417	177.4914783	
C_{12}	0.	MPa	w	1.0076790	1.0082122	

6. Conclusion

Tensile and creep tests were carried out on PA6 semi-crystalline polymer whose degree of crystallinity is equal to 43%. The experimental database exhibit complex strain rate effect even at 25 °C and with controlled moisture of 50%. Namely the creep strain rate versus applied stress curve in full logarithmic graph exhibits non-linearity. Two multi-phase models called 2M1C and 2M2C which take the degree of crystallinity into account were investigated. The constitutive relations of each model were described in details and some aspects of their FE implementation were viewed. Based on the tensile and creep tests results, the identification of the model parameters was presented by detailing the optimisation methodology. The optimised sets of coefficients for the PA6 under study were given. With the help of these material coefficients, the comparison between experimental points and simulated ones is carried out. These comparisons showed good accordance between simulations and experimental curves. The local contributions of stress and strain at each phase level are then supposed to be correctly estimated. For the PA6 under investigation, it seems that the 2M2C model, together with the corresponding optimised set of coefficients is the more relevant for the long term creep response. The extensions of the multi-mechanisms models to other semi-crystalline polymers can be easily attempted provided that appropriate experimental database are available. It was demonstrated that the approach is able to take the crystallisation kinetics controlled by the strain level into account.

Appendix A. Jacobian matrix terms for the 2M1C model

The derivative $\underset{\approx}{\mathbf{N}}ij = \partial \underset{\sim}{\mathbf{n}}^i / \partial \underset{\sim}{\sigma}^j$ $(i,j = 1,2)$ will be present in the computations of he derivation of the residual with respect to the unknowns

$$\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} = \frac{\partial \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1}{\partial \underset{\sim}{\sigma}^1} = \frac{\underset{\approx}{\mathbf{J}} - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 \otimes \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1}{\sqrt{\left(J\left(\underset{\sim}{\sigma}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right)\right)^2 + \left(J\left(\underset{\sim}{\sigma}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right)\right)^2}}$$

$$\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22} = \frac{\partial \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2}{\partial \underset{\sim}{\sigma}^2} = \frac{\underset{\approx}{\mathbf{J}} - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 \otimes \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2}{\sqrt{\left(J\left(\underset{\sim}{\sigma}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right)\right)^2 + \left(J\left(\underset{\sim}{\sigma}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right)\right)^2}}$$

$$\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12} = \frac{\partial \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1}{\partial \underset{\sim}{\sigma}^1} = \frac{\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 \otimes \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2}{\sqrt{\left(J\left(\underset{\sim}{\sigma}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right)\right)^2 + \left(J\left(\underset{\sim}{\sigma}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right)\right)^2}}$$

$$\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} = \frac{\partial \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2}{\partial \underset{\sim}{\sigma}^1} = \frac{\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 \otimes \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1}{\sqrt{\left(J\left(\underset{\sim}{\sigma}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1\right)\right)^2 + \left(J\left(\underset{\sim}{\sigma}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2\right)\right)^2}}$$

C. Regrain et al. / International Journal of Plasticity 25 (2009) 1253–1279

Term R_e

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial\Delta\underset{\sim}{\varepsilon}^e = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + \left((1-z)\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} + \underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right) + z\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} + \underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)\right) : \underset{\approx}{\mathbf{E}}\,\theta\Delta\lambda$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\Delta\lambda = (1-z)\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 + z\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^1 = -(2/3)\theta\Delta\lambda\left[(1-z)\left(C_{11}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} + C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right) + z\left(C_{11}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} + C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)\right]$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^2 = -(2/3)\theta\Delta\lambda\left[(1-z)\left(C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} + C_{22}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right) + z\left(C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} + C_{22}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)\right]$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^1 = -A\theta\Delta\lambda\left[(1-z)\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11}z - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right) + z\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21}z - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)\right]$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^2 = -A\theta\Delta\lambda\left[-(1-z)\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11}z - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right) - z\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21}z - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)\right]$$

Term R_p

$$\partial R_p/\partial\Delta\underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta\Delta t(n/K)(f/K)^{n-1}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1\,\underset{\approx}{\mathbf{E}}\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 + \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2\right)$$

$$\partial R_p/\Delta\lambda = 1 + \theta\Delta t(n/K)(f/K)^{n-1}Qbe^{-b\lambda}$$

$$\partial R_p/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^1 = (2/3)\theta\Delta t(n/K)(f/K)^{n-1}\left(C_{11}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 + C_{12}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2\right)$$

$$\partial R_p/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^2 = (2/3)\theta\Delta t(n/K)(f/K)^{n-1}\left(C_{12}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 + C_{22}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2\right)$$

$$\partial R_p/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^1 = A\theta\Delta t(n/K)(f/K)^{n-1}\left(z\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - (1-z)\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2\right)$$

$$\partial R_p/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^2 = -Az\theta\Delta t(n/K)(f/K)^{n-1}\left(z\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - (1-z)\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2\right)$$

Term $\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_1}$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta\Delta\lambda\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} + \underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right)\underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_1}/\Delta\lambda = (3D_1/2C_{11})\underset{\sim}{\mathbf{X}}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^1 = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + \theta\Delta\lambda\left[(2/3)\left(C_{11}\underset{\approx}{\mathbf{N}}_{11} + C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right) + D_1\,\underset{\approx}{\mathbf{I}}\right]$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^2 = \theta\Delta\lambda\left[(2/3)\left(C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}_{11} + C_{22}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right) + (D_1/C_{11})C_{12}\,\underset{\approx}{\mathbf{I}}\right]$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^1 = Az\theta\Delta\lambda\left(z\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^2 = -Az\theta\Delta\lambda\left(z\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right)$$

Term $\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_2}$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_2}/\partial\Delta\underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta\Delta\lambda\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} + \underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)\underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_2}/\Delta\lambda = (3D_2/2C_{22})\underset{\sim}{\mathbf{X}}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_2}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^1 = \theta\Delta\lambda\left[(2/3)\left(C_{11}\underset{\approx}{\mathbf{N}}_{21} + C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right) + (D_2/C_{22})C_{12}\,\underset{\approx}{\mathbf{I}}\right]$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_2}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^2 = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + \theta\Delta\lambda\left[(2/3)\left(C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}_{21} + C_{22}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right) + D_2\,\underset{\approx}{\mathbf{I}}\right]$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^1 = Az\theta\Delta\lambda\left(z\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha_2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^2 = -Az\theta\Delta\lambda\left(z\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)$$

Term $\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_1}$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta\Delta\lambda\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} + \underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right)\underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_1}/\Delta\lambda = d_1\underset{\sim}{\beta}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^1 = \theta\Delta\lambda(2/3)\left(C_{11}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} + C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^2 = \theta\Delta\lambda(2/3)\left(C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} + C_{22}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^1 = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + \theta\Delta\lambda\left[A\left(z\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right) + d_1\underset{\approx}{\mathbf{I}}\right]$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^2 = -Az\theta\Delta\lambda\left(z\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{11} - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{12}\right)$$

Term $\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2}$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta\Delta\lambda\left(\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} + \underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)\underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_2}/\Delta\lambda = d_2\underset{\sim}{\beta}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^1 = \theta\Delta\lambda(2/3)\left(C_{11}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} + C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^2 = \theta\Delta\lambda(2/3)\left(C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} + C_{22}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^1 = Az\theta\Delta\lambda\left(z\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta_2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^2 = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + \theta\Delta\lambda\left[-A\left(z\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{21} - (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^{22}\right) + d_2\underset{\approx}{\mathbf{I}}\right]$$

Appendix B. Jacobian matrix terms for the 2M2C model

As in the 2M1C model, The derivative $\underset{\sim}{\mathbf{N}}^i = \partial\underset{\sim}{\mathbf{n}}^i/\partial\underset{\sim}{\sigma}^i$ of the normal $\underset{\sim}{\mathbf{n}}^i$ ($i = 1,2$) with respect to the local stress tensor will be present in the computations:

$$\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1 = \frac{\partial \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1}{\partial \underset{\sim}{\sigma}^1} = \frac{1}{J^1}\left[\frac{3}{2}\underset{\approx}{\mathbf{J}}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 \otimes \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1\right] \qquad \underset{\approx}{\mathbf{N}}^2 = \frac{\partial \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2}{\partial \underset{\sim}{\sigma}^2} = \frac{1}{J^2}\left[\frac{3}{2}\underset{\approx}{\mathbf{J}}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 \otimes \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2\right]$$

Term R_e

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}^e = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + (1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1 : \underset{\approx}{\mathbf{E}}\,\theta\Delta\lambda^1 + z\underset{\approx}{\mathbf{N}}^2 : \underset{\approx}{\mathbf{E}}\,\theta\Delta\lambda^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\Delta\lambda^1 = (1-z)\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\Delta\lambda^2 = z\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^1 = -(2/3)\theta\left((1-z)C_{11}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1\Delta\lambda^1 + zC_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^2\Delta\lambda^2\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^2 = -(2/3)\theta\left((1-z)C_{12}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1\Delta\lambda^1 + zC_{22}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^2\Delta\lambda^2\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^1 = -Az(1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1\theta\Delta\lambda^1 + Az(1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^2\theta\Delta\lambda^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_e/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^2 = Az(1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1\theta\Delta\lambda^1 - Az(1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^2\theta\Delta\lambda^2$$

Term $R_{\lambda 1}$

$$\partial R_{\lambda 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta\Delta t(n_1/K_1)(f^1/K_1)^{n_1-1}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1\,\underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial R_{\lambda 1}/\Delta\lambda^1 = 1 + \theta\Delta t(n_1/K_1)(f^1/K_1)^{n_1-1}Q_1C_1e^{-b_1\lambda^1}$$

$$\partial R_{\lambda 1}/\Delta\lambda^2 = 0$$

$$\partial F_{\lambda 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^1 = (2/3)\theta\Delta t(n_1/K_1)(f^1/K_1)^{n_1-1}C_{11}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1$$

$$\partial F_{\lambda 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^2 = (2/3)\theta\Delta t(n_1/K_1)(f^1/K_1)^{n_1-1}C_{12}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1$$

$$\partial F_{\lambda 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^1 = Az\theta\Delta t(n_1/K_1)(f^1/K_1)^{n_1-1}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1$$

$$\partial F_{\lambda 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^2 = -Az\theta\Delta t(n_1/K_1)(f^1/K_1)^{n_1-1}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1$$

Term $R_{\lambda 2}$

$$\partial R_{\lambda 2}/\partial\Delta\underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta\Delta t(n_2/K_2)(f^2/K_2)^{n_2-1}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2\,\underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial R_{\lambda 2}/\Delta\lambda^1 = 0$$

$$\partial R_{\lambda 2}/\Delta\lambda^2 = 1 + \theta\Delta t(n_2/K_2)(f^2/K_2)^{n_2-1}Q_2C_2e^{-b_2\lambda^2}$$

$$\partial R_{\lambda 2}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^1 = (2/3)\theta\Delta t(n_2/K_2)(f^2/K_2)^{n_2-1}C_{12}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\partial R_{\lambda 2}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^2 = (2/3)\theta\Delta t(n_2/K_2)(f^2/K_2)^{n_2-1}C_{22}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\partial R_{\lambda 2}/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^1 = -A(1-z)\theta\Delta t(n_2/K_2)(f^2/K_2)^{n_2-1}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\partial R_{\lambda 2}/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^2 = A(1-z)\theta\Delta t(n_2/K_2)(f^2/K_2)^{n_2-1}\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

Term $\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1}$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta\Delta\lambda^1\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1\,\underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1}/\Delta\lambda^1 = (3D_1/2C_{11})\underset{\sim}{\mathbf{X}}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1}/\Delta\lambda^2 = 0$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^1 = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + \theta\Delta\lambda^1\left((2/3)C_{11}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1 + D_1\,\underset{\approx}{\mathbf{I}}\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\alpha}^2 = \theta\Delta\lambda^1C_{12}\left((2/3)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1 + (D_1/C_{11})\,\underset{\approx}{\mathbf{I}}\right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^1 = Az\theta\Delta\lambda^1\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 1}/\partial\Delta\underset{\sim}{\beta}^2 = -Az\theta\Delta\lambda^1\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1$$

Term $\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2}$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta \Delta \lambda^2 \underset{\approx}{\mathbf{N}}^2 \underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2}/\Delta \lambda^1 = 0$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2}/\Delta \lambda^2 = (3D_2/2C_{22})\underset{\sim}{\mathbf{X}}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^1 = \theta \Delta \lambda^2 C_{12} \left((2/3)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^2 + (D_2/C_{22})\, \underset{\approx}{\mathbf{I}} \right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^2 = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + \theta \Delta \lambda^2 \left((2/3)C_{22}\underset{\approx}{\mathbf{N}}^2 + D_2\, \underset{\approx}{\mathbf{I}} \right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^1 = -A(1-z)\theta \Delta \lambda^2 \underset{\approx}{\mathbf{N}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\alpha 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^2 = A(1-z)\theta \Delta \lambda^1 \underset{\approx}{\mathbf{N}}^1$$

Term $\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1}$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta \Delta \lambda^1 \underset{\approx}{\mathbf{N}}^1 \underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1}/\Delta \lambda^1 = d_1 \underset{\sim}{\beta}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^1$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1}/\Delta \lambda^2 = 0$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^1 = \theta \Delta \lambda^1 (2/3) C_{11} \underset{\approx}{\mathbf{N}}^1$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^2 = \theta \Delta \lambda^1 (2/3) C_{12} \underset{\approx}{\mathbf{N}}^1$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^1 = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + \theta \Delta \lambda^1 \left(Az\underset{\approx}{\mathbf{N}}^1 + d_1\, \underset{\approx}{\mathbf{I}} \right)$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 1}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^2 = -Az\theta \Delta \lambda^1 \underset{\approx}{\mathbf{N}}^1$$

Term $\underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2}$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\varepsilon}^e = -\theta \Delta \lambda^2 \underset{\approx}{\mathbf{N}}^2 \underset{\approx}{\mathbf{E}}$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2}/\Delta \lambda^1 = 0$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2}/\Delta \lambda^2 = d_2 \underset{\sim}{\beta}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^1 = \theta \Delta \lambda^2 (2/3) C_{12} \underset{\approx}{\mathbf{N}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\alpha}^2 = \theta \Delta \lambda^2 (2/3) C_{22} \underset{\approx}{\mathbf{N}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^1 = -A(1-z)\theta \Delta \lambda^2 \underset{\approx}{\mathbf{N}}^2$$

$$\partial \underset{\sim}{\mathbf{R}}_{\beta 2}/\partial \Delta \underset{\sim}{\beta}^2 = \underset{\approx}{\mathbf{I}} + \theta \Delta \lambda^2 \left(A(1-z)\underset{\approx}{\mathbf{N}}^2 + d_2\, \underset{\approx}{\mathbf{I}} \right).$$

References

Barot, G., Rao, I., Rajagopal, K., 2008. A thermodynamic framework for the modeling of crystallizable shape memory polymers. Int. J. Eng. Sci. 46, 325–351.

Bédoui, F., Diani, J., Régnier, G., Seiler, W., 2006. Micromechanical modeling of isotropic elastic behavior of semicrystalline polymers. Acta Mater. 54, 1513–1523.
Ben Hadj Hamouda, H., Laiarinandrasana, L., Piques, R., 2007. Viscoplastic behaviour of a medium density polyethylene (mdpe). Int. J. Plasticity 23, 1307–1327.
Berveiller, M., Zaoui, A., 1979. An extension of the self-consistent scheme to plastically following polycrystals. J. Mech. Phys. Solids 26, 325–344.
Besson, J., Foerch, R., 1997. Large scale object-oriented finite element code design. Comput. Meth. Appl. Mech. Eng. 142, 165–187.
Besson, J., Leriche, R., Foerch, R., Cailletaud, G., 1998. Object-oriented programming applied to the finite element method. Part II. Application to material behaviors. Rev. Eur. Elem. Finis 7, 567–588.
Cailletaud, G., Pilvin, P., 1994. Utilisation de modèles polycristallins pour le calcul par éléments finis. Rev. Eur. Elem. Finis 3, 515–541.
Cailletaud, G., Sai, K., 1995. Study of plastic/viscoplastic models with various inelastic mechanisms. Int. J. Plasticity 11, 991–1005.
Colak, O., 2005. Modeling deformation behavior of polymers with viscoplasticity theory based on overstress. Int. J. Plasticity 21, 145–160.
Colak, O., Krempl, E., 2005. Modeling of the monotonic and cyclic swift effects using an isotropic, finite viscoplasticity theory based on overstress (fvbo). Int. J. Plasticity 21, 573–588.
Contesti, E., Cailletaud, G., 1989. Description of creep plasticity interaction with non-unified constitutive equations: application to an austenitic stainless steel. Nucl. Eng. Design 116, 265–280.
Dusunceli, N., Colak, O., 2007. Modelling the effects of degree of cristallinity on mechanical behavior of semicrystalline polymers. Int. J. Plasticity. doi:10.1016/j.ijplas.
Gautier, E., Cailletaud, C., 2004. N-phase modeling applied to phase transformations in steels: a coupled kinetics-mechanics approach. In ICHMM-2004 Internationnal Conference on Heterogeneous Material Mechanics. Chongqing, China.
Germain, P., Nguyen, Q., Suquet, P., 1983. Continuum thermodynamics. J. Appl. Mech. 50, 1010–1020.
Ghorbel, E., 2008. A viscoplastic constitutive model for polymeric materials. Int. J. Plasticity 24, 2032–2058.
Hill, R., 1965. Continuum micro-mechanisms of elastoplastic polycrystals. J. Mech. Phys. Solids 13, 89–101.
Hutchinson, J., Montserrat, S., 1996. The application of modulated differential scanning calorimetry to the glass transition of polymers I. A single-parameter theoretical model and its predictions. Thermochim. Acta 286, 263–296.
Kafka, V., 2008. Shape memory polymers: a mesoscale model of the internal mechanism leading to the sm phenomena, Int. J. Plasticity 24, 1533–1548.
Khan, A., Lopez-Pamier, O., Kamzi, R., 2006. Thermo-mechanical large deformation response and constitutive modeling of viscoelastic polymers over a wide range of strain rates and temperatures. Int. J. Plasticity 22, 581–601.
Kichenin, J. 1992. Comportement thermomécanique du polyéthylène, Ph.D. Thesis (in French).
Krempl, E., Ho, K., 2002. Extension of the viscoplasticity theory based on overstress (vbo) to capture non-standard rate dependence in solids. Int. J. Plasticity 18, 851–872.
Krempl, E., Khan, F., 2003. Rate (time)-dependent deformation behavior: an overview of some properties of metals and solid polymers. Int. J. Plasticity 19, 1069–1095.
Ladevèze, P., 1980. Sur la théorie de plasticité en grandes déformation. InK ENS-Cachan-LMT, Internal Report No. 9.
Magnenet, V., Rahouadj, R., Ganghoffer, J.-F., Cunat, C., 2007. Continuous symmetries and constitutive laws of dissipative materials within a thermodynamic framework of relaxation. Part I. Formal aspects. Int. J. Plasticity 23, 87–113.
Mehta, R., 1999. Physical Constants of Various Polyamides. Polymer Handbook, fourth ed. Wiley, New York.
Molinari, A., 1999. Extensions of the self-consistent tangent model. Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 7, 683–697.
Nikolov, S., Doghri, I., 2000. A micro/macro-constitutive model for the small deformation behavior of polyethylene. Polymer 41, 1883–1891.
Nikolov, S., Doghri, I., Pierard, O., Zealouk, L., Goldberg, A., 2002. Multi-scale constitutive modeling for the small deformations of semi-crystalline polymers. J. Mech. Phys. Solids 50, 2275–2302.
Sai, K., Cailletaud, G., 2007. Multi-mechanism models for the description of ratchetting: Effect of the scale transition rule and of the coupling between hardening variables. Int. J. Plasticity 23, 1589–1617.
Sai, K., Aubourg, V., Cailletaud, G., Strudel, J., 2004. Physical basis for model with various inelastic mechanisms for nickel base superalloy. Mater. Sci. Technol. 20, 747–755.
Salem, D., 1992. Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of strain rate. Polymer 33, 3182–3188.
Stoer, J., 1985. Principles of sequential quadratic programming methods for solving nonlinear programs. In: Schittkowski, K. (Ed.), NATO ASI Series, vol. 15. Springer, Berlin.
Taleb, L., Cailletaud, G., Blaj, L., 2006. Numerical simulation of complex ratcheting tests with a multi-mechanism model type. Int. J. Plasticity 22, 724–753.
Taylor, G., 1938. Plastic strain in metals. J. Inst. Metals 62, 307–324.
Velay, V., Bernhart, G., Penazzi, L., 2006. Cyclic behavior modeling of a tempered martensitic hot work tool steel. Int. J. Plasticity 22, 459–496.
Videau, J., Cailletaud, G., Pineau, A., 1994. Modélisation des effets mécaniques des transformations de phases. J. Phys. 4, 227–232.
Zaïri, F., Naït-Abdelaziz, M., Gloaguen, J., Lefebvre, J.M., 2008. Modelling of the elasto-viscoplastic damage behaviour of glassy polymers. Int. J. Plasticity 24, 945–965.

IV.3. Conclusion

Nous avons obtenu les coefficients des lois analytiques proposées pour simuler les stades de fluage primaire et secondaire, observés sur les essais réalisés sur éprouvettes lisses. Toutefois, compte-tenu de la non-linéarité des vitesses de déformation de fluage par rapport au niveau de contrainte appliqué, deux jeux de paramètres sont nécessaires pour pouvoir suivre les résultats expérimentaux pour l'ensemble des niveaux de contraintes considérés : un jeu de paramètres est ainsi associé aux faibles contraintes et un autre aux fortes contraintes. Les jeux de paramètres obtenus constitueront le support de calcul du paramètre de chargement C de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture, décrit au Chapitre V.*

Deux modèles multi-mécanismes, dédiés au calcul par Eléments Finis, ont été proposés pour simuler le comportement en fluage du PA6. La comparaison des variables locales propres aux phases amorphe et cristalline justifie le choix du modèle 2M2C qui semble physiquement plus réaliste pour modéliser un élément de volume. Nous avons ainsi accès, par ces modèles, aux tenseurs des contraintes et déformations dans chaque phase.

V. Modélisation de l’endommagement et de la rupture en fluage du PA6

Dans ce chapitre, on entre dans la partie modélisation de la rupture afin de prédire la durée de vie d'une structure réelle travaillant en fluage.

Nous avions montré, au Chapitre III, l'influence de la porosité sur les mécanismes d'endommagement et de rupture. Nous allons donc définir, dans ce chapitre, l'endommagement numérique comme étant propre à l'évolution de la porosité.

Contrairement au Chapitre IV, les calculs ne seront plus réalisés sur des éléments de volume représentatifs (VER). On réalise ici des calculs de structures. Nous utiliserons soient les résultats sur éprouvettes fissurées pour utiliser les outils de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture en visco-plasticité, soient les résultats sur éprouvettes entaillées pour utiliser un couplage entre comportement et endommagement, par une modélisation couplée assistée par un code Eléments Finis.

V.1. Approche globale de la Mécanique non linéaire de la rupture (MNLR) en viscoplasticité

Ce chapitre a pour objectif principal d'utiliser les outils de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture en viscoplasticité pour estimer la durée de vie résiduelle d'une structure fissurée soumise en service à du fluage.

La Mécanique Non Linéaire de la Rupture utilise les lois de comportement analytiques présentées dans le Chapitre IV (équations (IV-1) et (IV-2)). Comme toute analyse de la mécanique de la rupture, elle fait intervenir deux notions importantes :

- le choix d'un paramètre de chargement guidé par la loi de comportement du matériau, avec la méthodologie permettant de calculer ce paramètre de chargement. Dans notre étude la loi de comportement utilisée a été utilisée pour simuler le fluage secondaire stabilisé observé sur les éprouvettes lisses (section II.2.2) ;
- l'établissement d'un critère de rupture, qui a généralement trait à une valeur critique du paramètre de chargement, défini au préalable. Dans le cas où il y a dépendance des phénomènes vis-à-vis du temps, comme illustrée dans notre étude, il est d'usage d'utiliser une courbe maîtresse permettant de déterminer un temps critique ou une vitesse de propagation de fissure relié(s) à la valeur du paramètre de chargement en cours de service.

C'est donc cette démarche qu'on a proposée dans l'article intitulé *« Experimental and numerical study of creep and creep rupture behavior of PA6 »*, paru dans Engineering Fracture Mechanics, inséré par la suite. Il faut noter que la finalité de cette approche « ingénieur » est d'obtenir une courbe maîtresse permettant de déterminer pour une valeur donnée du paramètre de chargement un temps à rupture associé, définissant ainsi un critère de rupture.

Dans cet article, on traite l'ensemble des éprouvettes entaillées, quel que soit le rayon en fond d'entaille initial, par le concept de la mécanique de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture en viscoplasticité. La première partie montre les résultats expérimentaux, décrits au Chapitre II, ainsi que ceux des observations sur les faciès de rupture, décrits au Chapitre III. Le paramètre de chargement utilisé est C*. Les méthodes dites « simplifiées » de calcul de C* sont explicitées dans l'article pour toutes les éprouvettes avec un rayon en fond d'entaille de 0,45mm. Elles seront considérées comme fissurées. A partir des données expérimentales, la courbe maîtresse entre le paramètre de chargement C* et le temps à rupture t_R est tracée et modélisée sous la forme donnée par l'équation (V-1) :

$$t_R \; C^{*\alpha} = A \qquad \textbf{(V-1)}$$

Les valeurs obtenues pour les paramètres matériaux α et A sont données dans le Tableau V-1:

Paramètres matériaux	Valeurs associées
α	0,978
A	4,00

Tableau V-1 : Valeurs associées au paramètres matériaux obtenus pour la courbe maîtresse C - t_R*

Dans la suite de l'article, il a été montré la dépendance de la courbe maîtresse par rapport au rayon en fond d'entaille, pour une profondeur de fissure fixée avec un rapport b/R égal à 0,5. Le paramètre C* ne faisant pas intervenir le rayon en fond d'entaille, la courbe maîtresse devient un faisceau de courbes parallèles paramétré par le rayon en fond d'entaille. Dans ce cas, on montre la limite de l'approche globale de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture en viscoplasticité.

Enfin, une étude critique des deux méthodes simplifiées de calcul de C* a été également menée. Il ressort de cette comparaison qu'il peut y avoir, suivant la méthode utilisée, une grande différence entre les résultats de C*.

Engineering Fracture Mechanics xxx (2009) xxx–xxx

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering Fracture Mechanics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/engfracmech

Experimental and numerical study of creep and creep rupture behavior of PA6

Cédric Regrain [a], Lucien Laiarinandrasana [a,*], Sophie Toillon [b]

[a] Centre des Matériaux – MINES ParisTech, CNRS UMR 7633, BP 87, F-91003 Evry Cedex, France
[b] LAMPC, BP 82617, 44326 Nantes Cedex 03, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 September 2008
Received in revised form 3 March 2009
Accepted 30 April 2009
Available online xxxx

Keywords:
Semi-crystalline polymer
Polyamide 6
Fracture
Creep lifetime criteria

ABSTRACT

Polyamide 6 (PA6) is a semi-crystalline polymer utilized in many structural components working under steady load. At room temperature, PA6 exhibits time dependent (viscoplastic) deformation. The aim of this work is to investigate the mechanical response and the crack growth of PA6 under creep conditions.

The experimental database consists of tests carried out on smooth and notched round bars. Load versus displacement curves were recorded for monotonic tests tensile at various crosshead speeds. Then, creep tests at constant load were performed allowing the record of the creep strain history according to the applied load.

Microscopic observations highlight the initial spherulitic structure.

Smooth and notched specimens were utilized in order to identify and to validate material coefficients dedicated for analytical modeling. The non linear fracture mechanics for creeping solids was applied to results on "pre-cracked" specimens. For this kind of loading, use of the load parameter C^* is recommended.

By plotting C^* values versus time to failure, a unique correlation was obtained. The knowledge of this master curve allows lifetime assessment of PA6 cracked bodies.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, structural polymers are frequently used in engineering components subjected to thermo-mechanical loadings. To assess the durability of such components, the knowledge of the mechanical behavior of the material is a key issue. This paper deals with Polyamide 6 (PA6) that essentially works under steady load. The creep behavior is thus addressed here. The objective for this kind of study is to access the lifetime of PA6 cracked bodies under steady load.

Fracture mechanics of creeping solids (FMCS) theory recommends the use of a "load parameter" denoted as C^* provided that the material exhibits stationary creep behavior. This C^* parameter turned out to be relevant in other studies essentially for metallic materials [1,2]. However, its application requires the determination on smooth specimens of secondary creep law. This latter is directly involved in the C^* formula. The occurrence of secondary creep for the semi-crystalline polymer under study has first to be experimentally demonstrated. Then, an experimental database on cracked specimens is needed in order to plot a correlation between the creep time to failure and the corresponding C^* parameter. Since the circumferential pre-crack was machined on round bars, this work additionally shows the effect of the notch root radius on the creep rupture of these round bars; the most acute notch being supposed to be a crack (notch root radius = 0.45 mm).

* Corresponding author. Tel.: +33 1 60 76 30 64; fax: +33 1 60 76 31 50.
E-mail address: lucien.laiarinandrasana@ensmp.fr (L. Laiarinandrasana).

0013-7944/$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.engfracmech.2009.04.016

2. Investigated PA6 material

The material under study is a polyamide 6 (PA6) provided by Angst & Pfister as 610 mm × 1230 mm flow molded plates with 10 mm thickness.

The PA6 is a semi-crystalline polymer. In order to reveal the spherulitic microstructure, samples were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) after chemical etching consisting of pickling with permanganate acid .

Fig. 1 shows the etched spherulitic microstructure. It can be observed that the spherulite mean size is about 6 μm.

Samples are also microtomed along each direction of plates in order to reveal a possible crystalline orientation. Then, observations by optical microscope with polarized light give important information on spherulite mean size and shape [3]. Fig. 2 shows that two particular areas can be distinguished:

- A skin of 60 μm thickness where the mean size of spherulites increases from surface to the bulk.
- Th rest of the plate is isotropic with a spherulitic mean size of 5 μm and a spherical shape.

Round bar specimens were machined from these plates (Fig. 3a). The skin effect observed on plates has then no effect on this kind of specimens. In order to verify the mechanical isotropy of the material, the specimens were cut following three orientations in the plate plane: along the length, along the width and at 45° between length and width.

In order to check the sensitivity of the creep lifetime to the stress triaxiality ratio, creep tests on notched round bars were performed. Four root notch radii were machined on specimens: 0.45 mm, 0.8 mm, 1.6 mm and 4 mm. All notched round bars have the same minimal section radius of $b = 2$ mm and the same value of $R = 3.6$ mm. (Fig. 3b). Reducing the notch radius results in increasing the stress triaxiality ratio τ defined as follows [4]:

$$\tau = \frac{1}{3} + \ln\left(1 + \frac{b}{2r_0}\right). \tag{1}$$

where r_0 is the initial notch radius (i.e. in the undeformed state). Note that specimens whose r_0 value is 0.45 mm will be denoted as "cracked bars" in the following. Values of τ with respect to b/r_0 ratio are detailed in Fig. 3b.

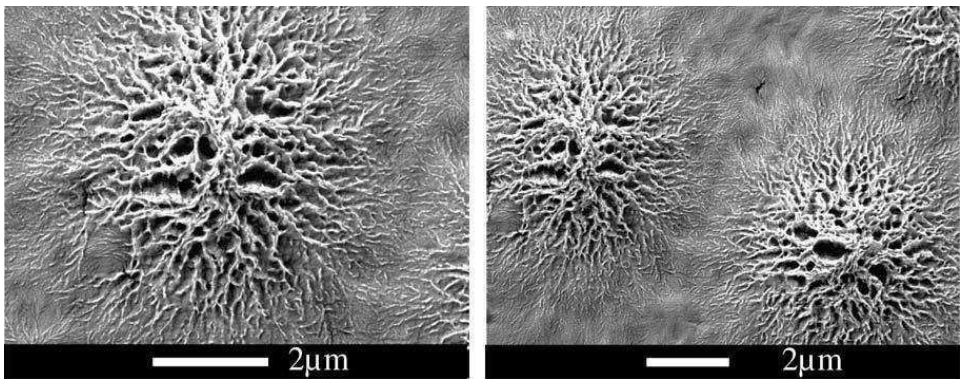


Fig. 1. S.E.M. observation of the spherulitic microstructure.

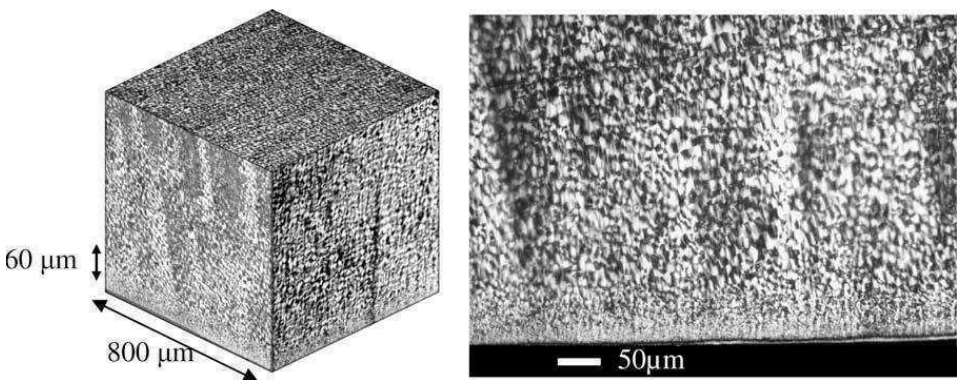


Fig. 2. Observation of the crystalline orientation – skin effect.

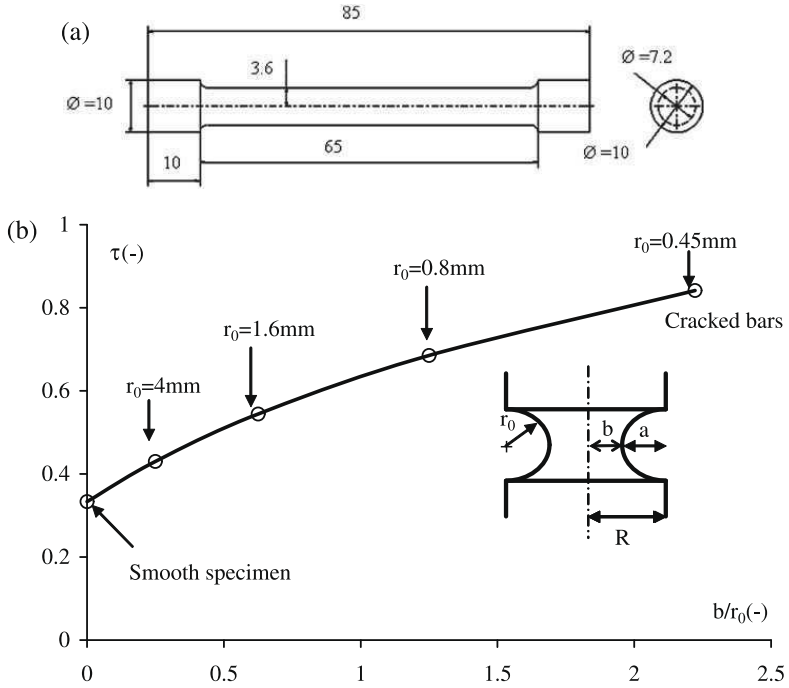


Fig. 3. (a) Scheme of the smooth specimen (ASTM D638-91 and D2990, all dimensions in mm). (b) Details for notched round bars, stress triaxiality values against the inverse of notch root radius.

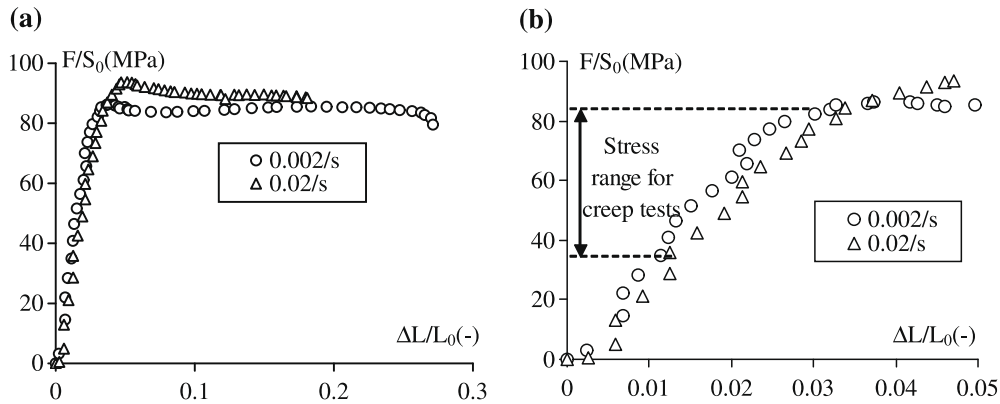


Fig. 4. Stress-strain curves for tensile monotonic tests for two crosshead speeds, (a) Global curve until rupture, (b) zone of interest for loading stage of creep tests.

3. Experimental procedure

Tensile and creep tests were performed on smooth and on notched round bars (Fig. 3) at room temperature (25 °C) and under controlled humidity condition of 50%. To achieve this goal, an electromechanical test machine provided with a load cell was used. The specimens were instrumented with a laser beam device to monitor the deformation and the notch opening displacement (NOD), respectively for smooth and notched specimens. The gage length was of about 6 mm. Post-mortem SEM examinations of the fracture surfaces were systematically carried out at the end of each test. The reproducibility of experimental data was tested. Indeed two or three tests were conducted with the same loading conditions.

3.1. Tensile tests

Monotonic tensile tests were carried out on smooth round bars to better control the loading step for the creep tests. These tests were performed at three crosshead speeds: 100 and 10 mm/s, corresponding to approximately (0.02 and 0.002 s^{-1}). Fig. 4a shows the engineering stress F/S_0 versus elongation $\Delta L/L_0$ plot. F/S_0 is the load divided by the initial cross section and $\Delta L/L_0$ is the displacement divided by the initial gage length. A slight effect of the crosshead speed seems to be evidenced beyond the peak load.

Therefore the creep tests were always carried out with the maximal crosshead speed for the loading stage in order to limit this strain rate effect. Furthermore, Fig. 4a allows the maximum stress for creep tests to be defined. The value of the plateau stress (82 MPa) was then selected here. Fig. 4b focuses on the loading part of stress–strain curves where the stress range (36–82 MPa) for creep tests is indicated.

3.2. Creep tests on smooth bars

Creep tests were carried out on the same apparatus and the same specimens with the maximum crosshead speed for the loading stage. The loading step generally lasted for 7 s. Experimental results are gathered in Table 1. For higher stress levels, creep tests were conducted until the complete failure of the specimen whereas for lower stress levels, creep tests were interrupted after ensuring the stabilized creep strain rate had been reached.

A typical experimental creep curve, corresponding to a load of 76 MPa and representative of all creep tests performed on smooth specimens is shown in Fig. 5. The creep strain, defined as $(\Delta L/L_0)_{creep}$ during the creep test, is obtained by subtracting the initial elongation due to the loading step. In Fig. 5a, three creep stages can be identified:

- a primary creep stage where the creep strain rate continuously decreases;
- a secondary creep stage with a nearly constant creep strain rate which is also the minimal creep strain rate;
- a tertiary creep stage where the creep strain rate increases. Necking appears approximately at the beginning of this stage and fracture occurs at its end.

For each creep test, steady-state creep was observed. Attention was paid to this stationary stage where a minimal creep strain rate is determined. To this end, for each applied stress, the history of the creep strain rate (defined as $\Delta L/L_{0creep}$) divided by the corresponding experimental Δt, is plotted as shown in Fig. 5b. The results are given in Table 1. The key curve plotting the minimal creep strain rate versus applied nominal stress is illustrated in Fig. 6 where it can be depicted that experimental points are not aligned in a fully logarithmic diagram.

3.3. Creep tests on notched bars

These tests were carried out with the same procedure as on smooth specimens. In the following, the net stress is defined as the load divided by the initial minimal cross section. In order to check the sensitivity of the creep time to failure to the

Table 1
Experimental data for creep tests on smooth round bars.

σ [MPa]	$\dot{\varepsilon}_{min}(s^{-1})$	Time to failure (s)
37	9.76×10^{-09}	Test interrupted before failure
51	3.36×10^{-08}	Test interrupted before failure
61	7.10×10^{-08}	Test interrupted before failure
65	1.49×10^{-07}	Test interrupted before failure
71	3.56×10^{-07}	289,000
76	2.86×10^{-06}	87,700
79	2.02×10^{-05}	10,500
80	2.34×10^{-05}	4700
82	6.28×10^{-05}	1300

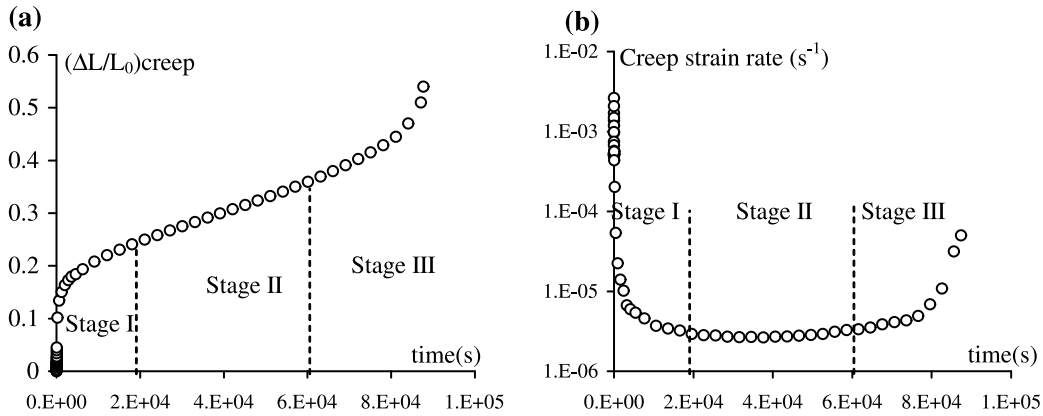


Fig. 5. (a) Creep strain versus time for a smooth specimen for σ = 76 MPa, (b) Creep strain rate versus time for a smooth specimen for σ = 76 MPa.

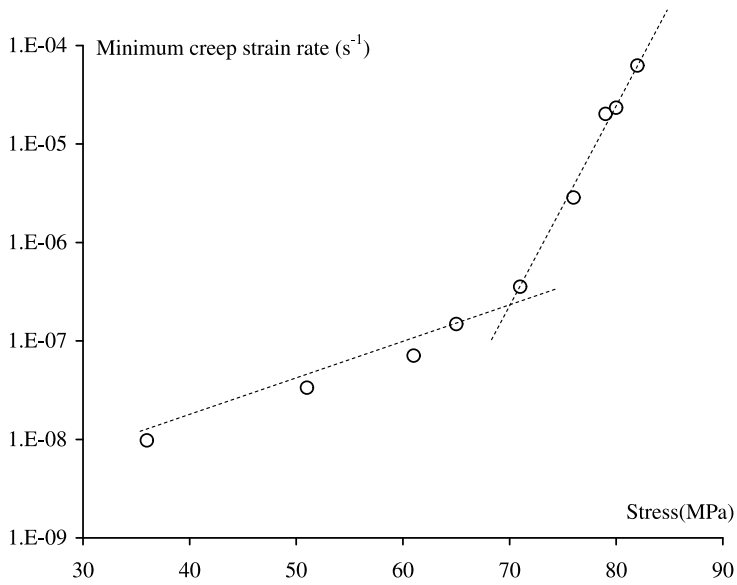


Fig. 6. Minimum creep strain rate versus applied nominal stress.

Table 2
Experimental data for creep tests on notched round bars.

Notch root radius (mm)	σ (MPa)	Minimal COD rate (mm s^{-1})	Time to failure (s)
0.45	71.8	6.84×10^{-08}	1578,600
0.45	72.7	3.94×10^{-07}	504,000
0.45	73.3	2.55×10^{-07}	328,800
0.45	74.0	3.08×10^{-07}	331,200
0.45	75.2	8.89×10^{-07}	226,200
0.45	75.5	4.30×10^{-07}	454,800
0.45	78.2	1.41×10^{-06}	100,200
0.45	80.1	8.89×10^{-06}	10,200
0.45	81.7	2.03×10^{-05}	5685
0.45	81.8	2.46×10^{-05}	4990
0.45	85	9.57×10^{-05}	1180
0.45	95.2	9.48×10^{-04}	155
0.8	70	1.75×10^{-06}	206,000
0.8	74	1.47×10^{-05}	33,660
0.8	77.8	5.84×10^{-05}	8130
1.6	66.4	1.19×10^{-06}	614,000
1.6	70	1.69×10^{-06}	267,000
1.6	72.1	1.39×10^{-05}	54,930
1.6	73.8	2.81×10^{-05}	21,520
1.6	76.6	2.61×10^{-05}	20,190
1.6	78	2.58×10^{-04}	2400
4	66.5	5.66×10^{-07}	1397,000
4	70.2	7.41×10^{-07}	916,800
4	74.1	2.30×10^{-06}	292,900
4	74.5	5.51×10^{-06}	178,300
4	77.7	7.89×10^{-04}	1520

stress triaxiality ratio τ (see Eq. (1)), creep tests on notched round bars were performed. This allows the minimal notched opening displacement rate in the stationary stage to be determined. Experimental results are gathered in Table 2.

Fig. 7 plots the time to failure against the stress triaxiality ratio parameterized by the net stress (apart from smooth specimen where the engineering stress was used). It can be observed that for a given net stress, by continuously increasing τ, the time to failure first decreases, then reaches a minimum value and then increases. This peculiar effect seems to indicate that cracked round bars fail later than notched ones.

Fracture surface examinations lead to the identification of two patterns:

(i) a "ductile" fracture surface exhibiting the marks of cut dimples with more or less stretched fibrils surrounding those dimples. A large amount of strain and sometimes elongated voids are evidenced (Fig. 8a);

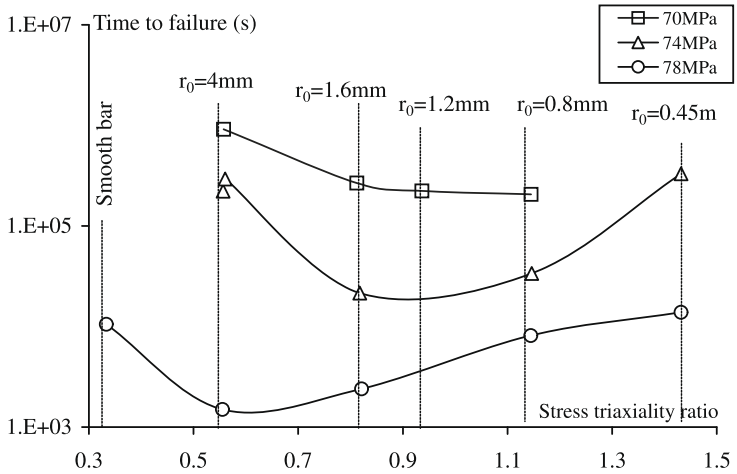


Fig. 7. Time to failure versus stress triaxiality ratio τ parameterized by net stress.

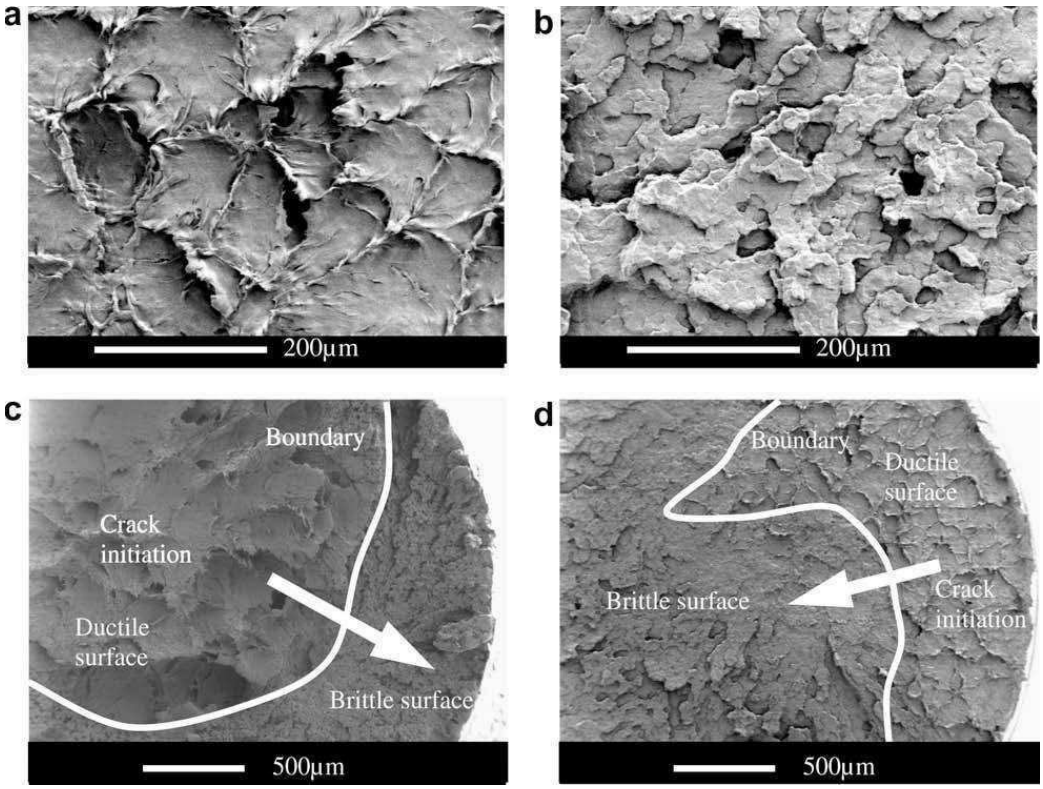


Fig. 8. Fracture surfaces aspects: (a) Ductile type surface, (b) Brittle type surface. Crack growth evolution in (c) from the centre towards the notch root, (d) from the notch root towards the centre (acute notch).

(ii) a second type of fracture surface called "brittle" surface, which is rather flat and shows blocks of material like puzzle pieces (Fig. 8b). This kind of surface was also observed during cryofracture (sample plunged in liquid nitrogen before being fractured).

In most semi-crystalline polymers (see for instance [5,6]), ductile fracture occurs first. A transition may then take place followed by brittle crack growth leading the brittle fracture pattern. Following these observations, it is noted that in the decreasing part of the curve (left hand in Fig. 7), the crack initiation is located in the centre of the specimen. Then the creep crack grows towards the notch root (Fig. 8c). In contrast, when time to failure increases with increasing τ (right hand), the crack initiates in the vicinity of the notch root and propagates toward the specimen axis (Fig. 8d). In Figs. 8c–d, white arrows indicate the crack growth direction whereas the white solid lines illustrate the transition (boundary) between ductile and brittle fracture surfaces.

Ratios between brittle and ductile radial lengths denoted as L_B/L_D, measured on fracture surfaces (Fig. 8), were estimated. These ratios were plotted against stress triaxiality ratio parameterized by net stress (Fig. 9). By increasing stress triaxiality

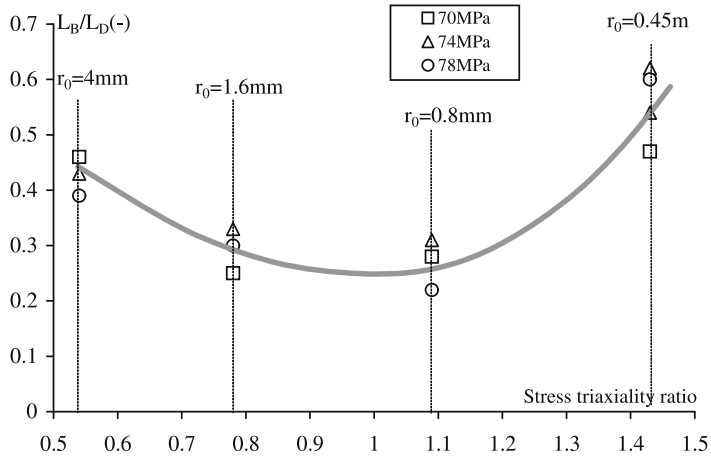


Fig. 9. L_B/L_D ratio versus the stress triaxiality ratio parameterized by net stress.

ratio, the same trend as for time to failure (Fig. 7) is observed. Furthermore, the L_B/L_D ratio seems to be independent of the stress level within the measurement uncertainty.

Further investigations consist of partitioning the time to failure into a crack initiation time (corresponding to initiation and propagation of ductile fracture over L_D) and a crack growth time (related to L_B). The ratio between these characteristic times is expected to give a better understanding of the trends in Fig. 7.

4. Global approach of fracture mechanics for creeping solids

4.1. Creep laws

Dealing with primary and secondary creep stages, Eqs. (2), (3), respectively give the analytical expression of the primary and secondary creep flow equations.

Due to the non linearity of the creep strain rates versus nominal stress (Fig. 6) two sets of material parameters gathered in Table 3 are necessary to satisfactorily fit all creep tests. Typically, the secondary creep stress exponent is required to the calculation of C^* values.

$$\varepsilon = B_1 t^{p_1} \sigma^{n_1}. \tag{2}$$

$$\dot{\varepsilon} = B_2 \sigma^{n_2}. \tag{3}$$

where B_1, p_1, n_1, B_2 and n_2 are the creep flow parameters.

Each coefficient of Eqs. (2), (3) was obtained by logarithmic least squares fit between experimental data on smooth specimens and numerical simulations.

4.2. Load parameters

Fracture mechanics addresses bodies containing sharp cracks. In this paper, notched round bars with notch root radius of 0.45 mm were treated as if they were precracked bars. In fact, it is supposed that under straining an initially sharp crack would be blunted to finally yield a crack opening displacement of about 0.45 mm. A load parameter is defined as the relevant variable whose critical value characterizes the failure of the cracked body. Now, fracture mechanics for creeping solids recommends the use of the load parameter C^*. Under secondary creep C^* can be estimated [7–9]. For cracked round bars, C^* can be calculated by Eq. (4):

Table 3
Sets of parameters gathered for creep laws.

Creep law parameters	Low stress	High stress
p_1	2.63×10^{-01}	2.37×10^{-01}
B_1	5.07×10^{-10}	1.02×10^{-18}
n_1	3.90	8.75
B_2	7.06×10^{-16}	7.82×10^{-75}
n_2	4.53	36.5

$$C^* = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}\right)\frac{N_1\dot{\delta}}{2\pi b^2}. \tag{4}$$

where n_2 is the parameter of the creep flow equation describing the secondary creep stage (Eq. (3)), N_1 is the applied load, $\dot{\delta}$ is the minimal COD rate and b the radius of uncracked ligament radius at the beginning of the test (Fig. 6).

In Eq. (4), $\dot{\delta}$ is the measured COD rate. The creep behavior of the material is introduced in the load parameter *via* $\dot{\delta}$. It should be mentioned that neither the stress intensity factor, nor the *J*-integral does take the creep behavior into account.

For engineering components where this variable $\dot{\delta}$ cannot be accessed, a methodology allowing the calculation of C^* is required. In reference [1], a simplified assessment of the value of C^* (noted C_s^*) is proposed, whose expression is shown in Eq. (5). Here, C_s^* is a load parameter devoted to predictive purposes, by modeling $\dot{\delta}$.

$$C_s^* = J_{el}\left[\frac{E\dot{\varepsilon}_{ref}}{\sigma_{ref}}\right]. \tag{5}$$

$$\sigma_{ref} = \frac{N_1}{\pi R b} \quad \text{if } \frac{b}{R} \geqslant 0.35. \tag{6}$$

where E is the Young's modulus, N_1 is the applied load, $\dot{\varepsilon}_{ref}$ the strain rate associated to the reference stress σ_{ref} given by Eq. (6). J_{el} is the elastic *J*-integral,

$$J_{el} = \frac{K_1^2(1 - v^2)}{E} \tag{7}$$

K_I is the stress intensity factor in mode I and v is the Poisson ratio.

$$K_I = F_N \sigma \sqrt{\pi a} \tag{8}$$

a is the crack depth (see Fig. 3b), whereas:

$$\sigma = \frac{N_1}{\pi R^2} \tag{9}$$

R is the nominal radius (see Fig. 3b)

$$F_N = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{b}{R}\right) + \frac{3}{8}\left(\frac{b}{R}\right)^2 - 0.363\left(\frac{b}{R}\right)^3 + 0.731\left(\frac{b}{R}\right)^4\right)\left(\frac{R}{b}\right)^{3/2} \tag{10}$$

$b = (R - a)$ is the length of the remaining ligament.

All reference stress values are lower than 50 MPa. According to Fig. 6, low stress creep exponent $n_2 = 4.53$ was selected to allow the calculation of the load parameter C^*.

4.3. Master curve

By using first Eq. (4), one can plot C^* versus time to failure, t_R, in order to find a correlation between both parameters. A good correlation is clearly established in Fig. 10.

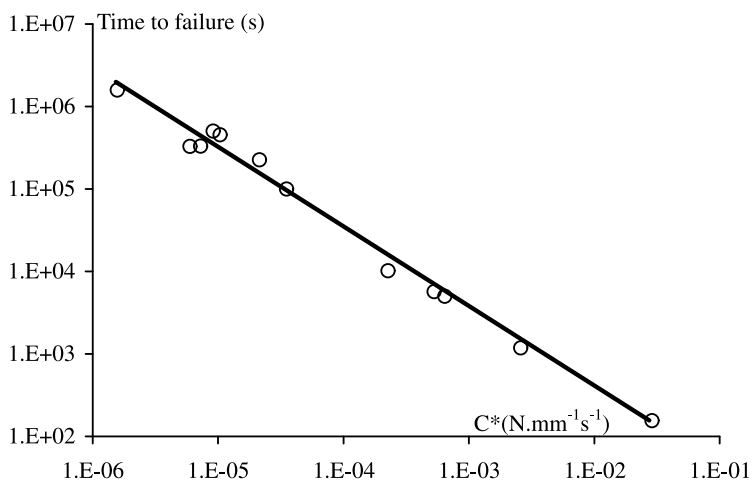


Fig. 10. C^* versus time to failure for tests on cracked round bars.

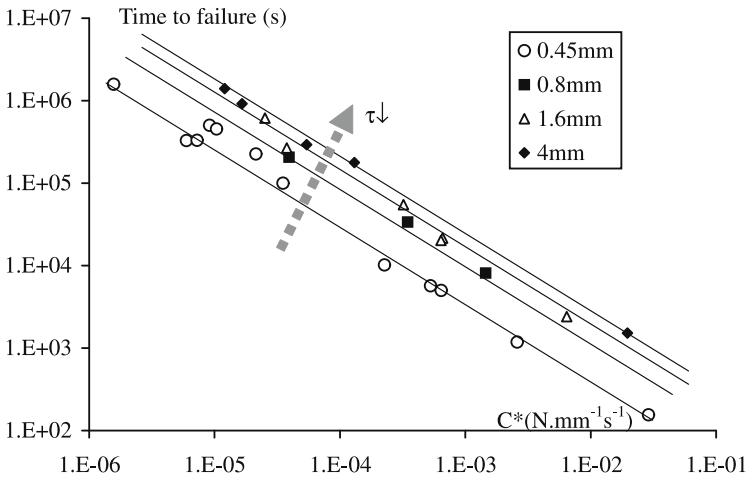


Fig. 11. Influence of stress triaxiality ratio on C^* versus time to failure.

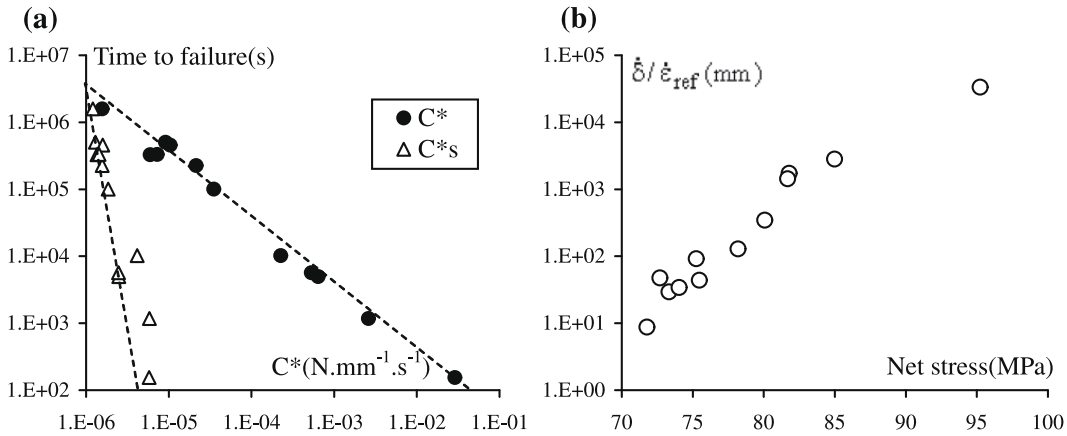


Fig. 12. (a) C^* and C^*s versus time to failure for tests on cracked round bars. (b) Reference length $\dot{\delta}/\dot{\varepsilon}_{ref}$ evolution with net stress.

This $C^* - t_R$ correlation, commonly called the master curve, can be expressed as:

$$t_R \cdot C^{*\,\alpha} = A. \tag{11}$$

where α and A are material parameters.

It is to be noted that the knowledge of this master curve allows assessing the lifetime of PA6 cracked bodies, provided that C^* can be evaluated.

In order to check the influence of the notch radius on the master curve, results on notched specimens were superimposed with those of cracked ones in Fig. 11. It can then be observed that times to failure of notched specimens overestimate the correlation depicted in Eq. (11). In Fig. 11, it seems that cracked specimens give a conservative prediction of time to failure, by opposition to what was invoked in Fig. 7. It is to be mentioned that the stress triaxiality ratio is correctly handled here since the C^* formulation directly integrates the experimental NOD rate that depends on τ. Arrow indicates how the points evolve by decreasing the stress triaxiality ratio. Namely, by decreasing the stress triaxiality ratio τ for a given C^* value, the time to failure increases.

To go further, Fig. 12a is plotted by merging C^*_s into the master curve. There is a great discrepancy between C^* and C^*_s values. It can be explained by evaluating the ratio between the two parameters (Eq. (12))

$$\frac{C^*}{C^*_S} \propto \frac{R}{ab}\frac{\dot{\delta}}{\dot{\varepsilon}_{ref}}. \tag{12}$$

The same correlation would be obtained if $\dot{\delta}/\dot{\varepsilon}_{ref}$ is at least constant. But by plotting this ratio versus net stresses, it is clearly shown that it depends on the stress level (Fig. 12b). This indicates the deviation between the experimental NOD rate and its analytical modeling via C^*_s.

It has been clearly shown here that the NOD rate corresponding to C^*_s formulation is badly estimated. This underlines the necessity of using Finite Element (FE) analysis. It is expected that the strain and stress states within notched specimens

would also be better estimated using finite element analysis. To this end, multiaxial numerical constitutive relationships are highly required [10]. In this way, correct numerical C^* values can be computed.

Additionally, neither the location of the crack initiation nor the crack growth direction can be predicted by the analytical solution. An alternative method is the local approach of fracture applied to creeping solids that intensively uses finite element analysis with porous media constitutive equations for the ductile fracture stage if necessary [5,6].

5. Conclusion

The material of interest is a semi-crystalline PA6 subjected to static loads. An experimental database has been constituted in order to apply the fracture mechanics of creeping solids concepts. Creep tests were carried out on smooth, notched round bars. From these experimental data, material parameters of creep flow equations were determined. Creep crack test results were utilized to plot the master curve. To do this, experimental C^* was introduced, integrating the measured NOD rate. For the sake of prediction, an alternative methodology to calculate C^* was presented, yielding a simplified C_s^* parameter. Notched round bars test results were also compared with those of cracked specimens in the master curve. It was then shown that C_s^* values fail to take the stress triaxiality ratio effects into account. This underlines the necessity of using a finite element code for accurate analysis of the notched and cracked creep specimens.

References

[1] AFCEN. RCC-MR. Tome 1. Annexe A16. 2007; Z: 50–4; 71–2.
[2] Piques R, Molinié E, Pineau A. Creep and creep-fatigue cracking behaviour of two structural steels. Nucl Engng Design 1995;153:223–33.
[3] Haudin JM. Structures morphologiques des polymères semi-cristallins. In: G'Sell C, Haudin JM, editors. Introduction à la mécanique des polymères; 1995. p. 97–115.
[4] Bridgman PW. The stress distribution at the neck of a tension specimen. Trans ASME 1944;32:553–74.
[5] Challier M, Besson J, Laiarinandrasana L, Piques R. Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (PVDF) at 20 °C: experiments and modelling. Engng Fract Mech 2006;73:79–90.
[6] Laiarinandrasana L, Besson J, Lafarge M, Hochstetter G. Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: experiments and numerical modelling. Int J Plast 2009;25(7):1301–24.
[7] Riedel H. Creep deformation at crack tips in elastic–viscoplastic solids. J Mech Phys Solids 1981;29:35–49.
[8] Riedel H., Rice JR. Tensile cracks in creeping solids. In: Paris PC, editor. Fracture mechanics, 12th Conference. ASTM STP 700; 1980. p.112–30.
[9] Ben Hadj Hamouda H, Laiarinandrasana L, Piques R. Fracture mechanics global approach concepts applied to creep slow crack growth in a medium density polyethylene (MDPE). Engng Fract Mech 2007;11(14):2187–204.
[10] Regrain C, Laiarinandrasana L, Toillon S, Sai K. Multi-mechanism models for semi-crystalline polymers, constitutive relations and finite element implementation. Int J Plast 2009;25(7):1253–79.

Please cite this article in press as: Regrain C et al. Experimental and numerical study of creep and creep rupture behavior of PA6. Engng Fract Mech (2009), doi:10.1016/j.engfracmech.2009.04.016

Ainsi, l'utilisation des éprouvettes fissurées, avec un rayon en fond d'entaille de 0,45 mm, a permis de décrire la méthode associée à l'approche globale de la mécanique de la rupture, en la déclinant de manière analytique. Une courbe maîtresse, entre le paramètre de chargement C* et le temps à rupture t_R, a été tracée. Elle est donc valable pour des structures fissurées, avec un caractère conservatif pour des entailles à rayons finis.

Aussi, l'étude de Duque Munera [DUQ04] sur le PA66 a démontré l'indépendance de cette courbe maîtresse vis-à-vis de l'état de saturation en eau du matériau. Ainsi, pour une valeur donnée du paramètre de chargement C*, le temps à rupture associé est identique pour le PA66 sec ou saturé en humidité. Il sera intéressant de contrôler cette observation avec les résultats expérimentaux obtenus sur les éprouvettes humides de notre étude.

Dans les bureaux d'étude, l'utilisation de la courbe maîtresse permet l'obtention d'une durée de vie résiduelle, en suivant les deux étapes décrites ci-après :

- Pour une structure fissurée donnée, faite en PA6, et soumise à une sollicitation statique de type fluage, il est nécessaire, à partir de la littérature ou de calculs par Eléments Finis, de calculer la valeur du paramètre de chargement C* de cette structure ;
- A partir de cette valeur de C*, l'analyse de la courbe maîtresse assure l'obtention du temps à rupture associée. Cette valeur du temps à rupture donne ainsi la durée de vie résiduelle de la structure.

Toutefois, il est important de préciser que l'approche globale de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture présente certaines limites :

- Nous avons mis en évidence une dépendance vis-à-vis du rayon en fond d'entaille ;
- Les mécanismes de rupture, exposés dans le Chapitre III, ne sont pas pris en compte.

L'utilisation de l'approche locale, présentée ci-après, est ainsi proposée pour s'afférer des contraintes énoncées ci-dessus.

V.2. Approche locale de la mécanique de la rupture

L'approche locale de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture consiste à analyser finement ce qui se passe dans la « process zone », localement en pointe de fissure par exemple, et ensuite à modéliser via le calcul par Eléments Finis les mécanismes de déformation et d'endommagement se passant dans cette zone. Pour cela il est important de bien déterminer le paramètre d'endommagement (cavité par exemple), les variables mécaniques qui « pilotent » cet endommagement et enfin une valeur critique qui permettrait de prédire la rupture via l'approche locale. Cette discipline s'appelle aussi la mécanique de l'endommagement.

V.2.1. Modèle non couplé : calcul de l'endommagement en post-processeur

Dans les modèles non couplés, l'endommagement n'interfère pas sur le comportement du matériau. Il n'y a donc pas « d'adoucissement » du comportement lorsque l'endommagement augmente. Ces modèles peuvent être justifiés lorsque la déformation n'est pas trop importante dans la « process zone ». L'approche locale étant assistée par un code Eléments Finis, on a ainsi accès à plusieurs variables issues d'un calcul de structure avec une loi de comportement non couplée. Par post-calcul on peut aussi déterminer des variables d'endommagement, aussi bien en approche globale, comme le calcul du paramètre de chargement C* par éléments finis, qu'en approche locale. Pour cette dernière, le lecteur intéressé pourra se référer à un article de Ben Hadj Hamouda [BEN09] qui traite de la démarche pour du PolyEthylène à Moyenne Densité (PEMD), présentant des bandes de propagation discontinues en fluage. Il est montré que l'endroit de la plus grande contrainte principale coïncide avec la zone où l'endommagement est maximum. On privilégie donc cette variable par l'intermédiaire d'une loi incrémentale d'endommagement calculé en post-processeur. Elle s'écrit selon l'équation (V-2) suivante :

$$dD = A\left(\sigma_{p1}\right)^{\alpha} \varepsilon_{eqf}^{\beta} \, d\varepsilon_{eqf} \qquad \textbf{(V-2)}$$

Avec D l'endommagement, A, α et β des paramètres matériau, σ_{p1} la plus grande contrainte principale et ε_{eqf} la déformation équivalente de fluage.

Alliée à une notion de distance caractéristique, l'approche a ainsi pu modéliser les bandes de propagation discontinues en rupture fragile lente dans le PEMD.

L'approche a également été utilisée au Centre des Matériaux par Lefèbvre [LEF02] et a donné des résultats satisfaisants concernant la modélisation de la rupture par fluage du PolyAmide 11 vieilli.

Pour les deux études citées précédemment, la loi constitutive est un modèle à Deux Déformation Inélastique, développé initialement pour les matériaux métalliques [CON89], [CAI95].

Pour notre étude, il avait été envisagé d'utiliser la loi incrémentale d'endommagement après un calcul avec le modèle 2M2C présenté au Chapitre IV mais, faute de temps, nous nous sommes orientés « rapidement » vers un modèle couplé que nous avions choisi de privilégier.

V.2.2. Modèle couplé : 2M2C couplé à l'endommagement (prise en compte de la porosité)

Dans le Chapitre III, nous avions observé et tenté de décrire les mécanismes d'endommagement dans le PA6 sollicité en fluage. Nous avions notamment noté :

- Il existe une transition ductile / fragile sur le faciès de rupture d'une éprouvette sollicitée en fluage, avec une taille critique de fissuration ductile qui provoque la propagation fragile et la rupture finale de l'éprouvette ;
- Dans la zone ductile, nous avons distingué trois types de mécanismes de propagation de la fissuration :
  - ✓ Pour les éprouvettes lisses ou entaillées avec le rayon en fond d'entaille le plus important, égal à 4 mm, les faciès ductiles présentent quelques sites

d'amorçage localisés, certainement issus d'une fissuration interne après striction, suggérant ainsi une rupture par faible triaxialité. La vitesse de propagation ductile serait donc importante par rapport à une déchirure « stable » ;

- ✓ Pour les éprouvettes entaillées, avec un rayon en fond d'entaille de 1,6 ou 0,8 mm, le faciès ductile présente un amorçage « diffus » [BOI09] qui s'initie préférentiellement au centre du ligament entaillé, pour s'étendre sur une surface peu perturbée et relativement étendue. Le phénomène de striction reste limité par rapport aux éprouvettes à faible triaxialité et on note l'existence d'une croissance et coalescence de cavités (surtout pour un rayon de 0,8 mm) au cours de la sollicitation ;
- ✓ Pour les éprouvettes « fissurées », avec un rayon en fond d'entaille de 0,45 mm, la propagation ductile est très confinée en périphérie du ligament entaillé. La propagation fragile reste contrôlée par la rupture du ligament, situé derrière de la matière très étirée ayant subie un rhéo-durcissement.

- Un parallèle entre les faciès d'éprouvettes sollicitées en traction et en fluage a également été réalisé. Les similarités et les différences ont ainsi été décrites.

Concernant la modélisation de l'endommagement, le modèle de Gurson, Tvergaard et Needleman (GTN) a régulièrement été éprouvé, sur le code de calcul Zébulon développé au Centre des Matériaux, pour des problématiques en traction monotone sur éprouvettes lisses, entaillées et fissurées. Les principaux résultats obtenus sur des matériaux polymères sont repris dans les études décrites ci-après :

- Lafarge et Boisot [LAF04], [BOI09] ont utilisé un modèle GTN modifié mono-potentiel sur du PVDF et du PA11 respectivement, en traction monotone. Aucune loi de mélange n'a été utilisée, ni d'écrouissage cinématique ;
- La transition ductile / fragile a été analysée, en traction monotone, en reprenant les mêmes caractéristiques que ci-dessus ;
- La propagation ductile a été modélisée en utilisant deux critères de rupture selon le taux de triaxialité initial de l'éprouvette :
  - ✓ un critère en déformation plastique critique pour les faibles triaxialités (éprouvettes lisses ou entaillées avec un rayon en fond d'entaille important) où le taux de porosité à la rupture reste faible ;
  - ✓ pour les plus fortes triaxialités, le critère de rupture est en porosité critique, donc la valeur est supérieure ou égale à 50% (matériau craquelé).
- Une extension prenant en compte l'auto-échauffement a également été proposée [BOI09].
- La rupture fragile intervenant après après la propagation ductile pourrait être modélisée par une approche de type zone cohésive ou « cohesive zone model » (CZM). Il faut noter que l'auto-échauffement a été pris en compte également par Estevez et al. dans ce type d'approche [EST00], [EST03], [SAA06], [EST08].

Nous nous proposons donc de modéliser dans cette étude les éprouvettes pour lesquelles la propagation ductile a été définie comme diffuse et stable au Chapitre III. C'est le cas des éprouvettes dont le rayon en fond d'entaille est égal à 0,8 mm ou 1,6 mm. On s'attachera donc

surtout à l'étude de l'amorçage en porosité critique en tentant d'analyser l'endommagement local, à la lumière des mécanismes mis en évidence au Chapitre III. Il est important de préciser qu'avec le modèle multi-potentiel 2M2C couplé, les paramètres - dont l'endommagement - associés à chacune des phases amorphe et cristalline sont accessibles. Ce n'est pas possible pour un modèle mono-potentiel. Il apparait donc essentiel de comprendre comment et à quelle vitesse s'endommage chacune des deux phases. On s'appuiera sur les études de Castagnet et al., démontrant que l'endommagement se développe préférentiellement dans la phase amorphe « équatoriale » d'un sphérolite [CAS00], [CAS07].

a. Implémentation du modèle

Notre approche est basée sur la Mécanique des Milieux Poreux où, mis à part dans les matériaux métalliques, il n'existe pas, contrairement à la traction monotone, de référence en fluage sur ces approches. Lefebvre [LEF02] a utilisé le modèle GTN sur le PA11 vieilli et a réalisé des comparaisons entre les modèles couplé et non couplé. Cette étude s'est basée sur le modèle à Deux Déformations Inélastiques, en ne tenant pas compte du taux de cristallinité.

$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}} = \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^e + (1-z)\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^1 + z\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2$$

$$f^1 = J(\underset{\sim}{\sigma}^1 - \underset{\sim}{X}^1) - R^1 - R_0^1 \qquad f^2 = J(\underset{\sim}{\sigma}^2 - \underset{\sim}{X}^2) - R^2 - R_0^2$$

$$R^1 = Q_1(1 - exp(-b_1\lambda^1)) \qquad R^2 = Q_2(1 - exp(-b_2\lambda^2))$$

$$\underset{\sim}{\sigma}^1 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^1\right) \qquad \underset{\sim}{\sigma}^2 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^2\right)$$

$$\underset{\sim}{\beta} = (1-z)\underset{\sim}{\beta}^1 + z\underset{\sim}{\beta}^2$$

$$\begin{pmatrix} \underset{\sim}{X}^1 \\ \underset{\sim}{X}^2 \end{pmatrix} = (2/3)\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\alpha}^1 \\ \underset{\sim}{\alpha}^2 \end{pmatrix}$$

$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^1 = \dot{\lambda}^1\underset{\sim}{n}^1 \qquad \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2 = \dot{\lambda}^2\underset{\sim}{n}^2$$

$$\dot{\underset{\sim}{\beta}}^1 = \dot{\lambda}^1\left(\underset{\sim}{n}^1 - d_1\underset{\sim}{\beta}^1\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\beta}}^2 = \dot{\lambda}^2\left(\underset{\sim}{n}^2 - d_2\underset{\sim}{\beta}^2\right)$$

$$\dot{\underset{\sim}{\alpha}}^1 = \dot{\lambda}^1\left(\underset{\sim}{n}^1 - \frac{3D_1}{2C_{11}}\underset{\sim}{X}^1\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\alpha}}^2 = \dot{\lambda}^2\left(\underset{\sim}{n}^2 - \frac{3D_2}{2C_{22}}\underset{\sim}{X}^2\right)$$

Tableau V-2 : Equations constitutives du modèle 2M2C

La démarche consiste donc à adapter le modèle 2M2C au modèle GTN et de l'implémenter sur Zset. Les équations constitutives du modèle 2M2C, déjà présentées au Chapitre IV [REG09a], sont reprises dans le Tableau V-2. Il faut préciser que le potentiel de Gurson [GUR77], d'abord modifié par Tvergaard et Needleman [TVE81], [TVE82] pour obtenir le modèle GTN, a été muni d'une contrainte scalaire effective [BES01], fonction de la contrainte macroscopique et de la porosité. Le potentiel GTN devient alors :

$$\Phi\left(\underset{\sim}{\Sigma}, f_*, \sigma_*\right) = \frac{\Sigma_{eq}^2}{\sigma_*^2} + 2q_1 f_* \cosh\left(\frac{q_2}{2}\frac{\Sigma_{kk}}{\sigma_*}\right) - 1 - q_1^2 f_*^2 = 0 \qquad \textbf{(V-3)}$$

Où σ_* est la contrainte effective, $\underset{=}{\Sigma}$ la contrainte macroscopique, Σ_{eq} est la contrainte équivalente de Von Mises, Σ_{kk} la contrainte moyenne, f* la porosité, q_1 et q_2 sont les paramètres matériaux régissant l'endommagement. Notons que la valeur initiale f_0 de la porosité est égale à 1,5 % telle qu'on l'a constatée dans le Chapitre I. De ce fait, nous jouerons sur les paramètres q_1 et q_2 pour ajuster notre modèle. Le Tableau V-3 résume les équations constitutives du présent modèle où l'on a couplé 2M2C à GTN.

$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}} = \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^e + (1-z)\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^1 + z\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2$$

$$f^1 = B^1_\star - R^1_\star - R^1_0 \qquad f^2 = B^2_\star - R^2_\star - R^2_0$$

$$\underset{\sim}{\mathbf{B}}^1 = \underset{\sim}{\sigma} - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1 - \underset{\sim}{\mathbf{Y}}^1 \qquad \underset{\sim}{\mathbf{B}}^2 = \underset{\sim}{\sigma} - \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2 - \underset{\sim}{\mathbf{Y}}^2$$

$$R^1 = Q_1(1 - exp(-b_1\lambda^1)) \qquad R^2 = Q_2(1 - exp(-b_2\lambda^2))$$

$$R^1_\star = R^1/(1-f) \qquad R^2_\star = R^2/(1-f)$$

$$\underset{\sim}{\sigma}^1 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^1\right) \qquad \underset{\sim}{\sigma}^2 = \underset{\sim}{\sigma} + A\left(\underset{\sim}{\beta} - \underset{\sim}{\beta}^2\right)$$

$$\underset{\sim}{\beta} = (1-z)\underset{\sim}{\beta}^1 + z\underset{\sim}{\beta}^2$$

$$\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\chi}^1 \\ \underset{\sim}{\chi}^2 \end{pmatrix} = \frac{2}{3}\begin{pmatrix} X^1_\star \dfrac{\partial X^1_\star}{\partial \underset{\sim}{\mathbf{X}}^1} \\ X^2_\star \dfrac{\partial X^2_\star}{\partial \underset{\sim}{\mathbf{X}}^2} \end{pmatrix} = \frac{2}{3(1-f)}\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\alpha}^1 \\ \underset{\sim}{\alpha}^2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\psi}^1 \\ \underset{\sim}{\psi}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y^1_\star \dfrac{\partial Y^1_\star}{\partial \underset{\sim}{\mathbf{Y}}^1} \\ Y^2_\star \dfrac{\partial X^2_\star}{\partial \underset{\sim}{\mathbf{Y}}^2} \end{pmatrix} = \frac{1}{1-f}\begin{pmatrix} Az & -Az \\ -A(1-z) & A(1-z) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \underset{\sim}{\beta}^1 \\ \underset{\sim}{\beta}^2 \end{pmatrix}$$

$$\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^1 = (1-f)\dot{\lambda}^1\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 \qquad \dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2 = (1-f)\dot{\lambda}^2\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2$$

$$\dot{\underset{\sim}{\alpha}}^1 = (1-f)\dot{\lambda}^1\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - \frac{3D_1}{2C_{11}}\underset{\sim}{\chi}^1\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\alpha}}^2 = (1-f)\dot{\lambda}^2\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - \frac{3D_2}{2C_{22}}\underset{\sim}{\chi}^2\right)$$

$$\dot{\underset{\sim}{\beta}}^1 = (1-f)\dot{\lambda}^1\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^1 - \frac{d_1}{Az}\underset{\sim}{\psi}^1\right) \qquad \dot{\underset{\sim}{\beta}}^2 = (1-f)\dot{\lambda}^2\left(\underset{\sim}{\mathbf{n}}^2 - \frac{d_2}{A(1-z)}\underset{\sim}{\psi}^2\right)$$

$$\dot{f}^1 = (1-z)(1-f)tr(\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^1) \qquad \dot{f}^2 = z(1-f)tr(\dot{\underset{\sim}{\varepsilon}}^2$$

$$\dot{f} = \dot{f}^1 + \dot{f}^2$$

Tableau V-3 : Equations constitutives du modèle 2M2C couplé GTN

L'implémentation de ce modèle est ainsi terminée. Nous allons maintenant tenter d'étudier l'influence des paramètres matériaux du modèle, étape préalable à toute procédure d'identification des coefficients de la loi de comportement.

b. Présentation des maillages

Tout d'abord, la Figure V-1 illustre les maillages représentatifs d'une demi-éprouvette que nous avons utilisés dans notre étude. Ces maillages correspondent à la zone utile située entre les scotchs utilisés dans la mesure expérimentale de l'ouverture de l'entaille.

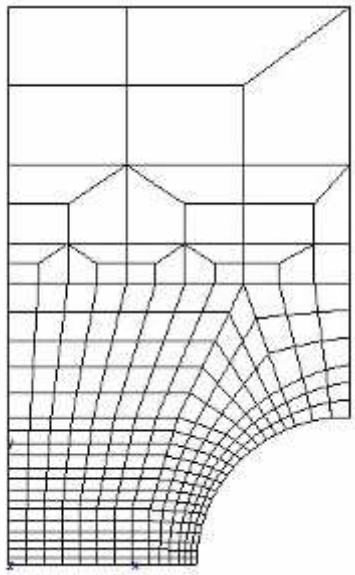
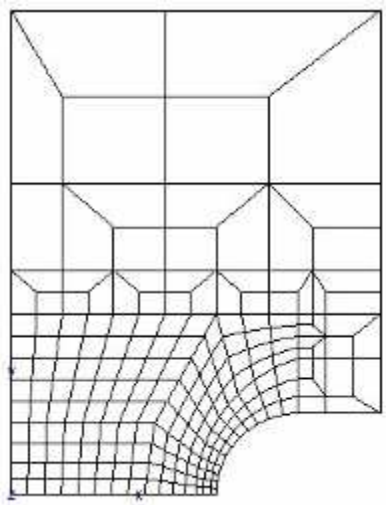
r = 1,6mm	r = 0,8mm
	

Figure V-1 : Maillages d'éprouvettes entaillées constitués de 314 et 209 élements axisymétriques quadratiques avec 2030 et 1356 degrés de liberté, respectivement pour a) r = 1,6mm et b) r = 0,8mm

c. Influence des paramètres du modèle

Nous allons donc détailler dans cette partie l'influence observée des paramètres matériaux décrivant l'endommagement du modèle. Toutefois, compte-tenu du peu de temps restant pour terminer cette étude, cette analyse ne constitue qu'un premier défrichage et reste relativement qualitative. Nous pouvons tout de même noter que ce travail d'analyse se poursuit actuellement dans les travaux de thèse de Clémence Devilliers, portant sur les effets du vieillissement sur l'amorçage et la propagation des fissures par fluage dans les branchements en PEHD.

Nous nous sommes donc contentés de repartir des coefficients du modèle 2M2C proposés au Chapitre IV. Le Tableau V-4 résume les jeux de paramètres étudiés pour analyser l'influence de ces paramètres, en simulant l'ouverture de l'entaille sur des éprouvettes entaillées, avec un rayon en fond d'entaille égal à 0,8 ou 1,6 mm :

Indice du jeu de paramètres	Porosité initiale f_0 (en %)	Paramètre q_1	Paramètre q_2
1	0	1	1
2	1,5	1	1
3	1,5	1	1,2
4	1,5	2	1,2

Tableau V-4 : Jeux de paramètres étudiés pour analyser l'influence de ces paramètres

Nous avons donc imposé, dans un premier temps, les mêmes valeurs pour les paramètres étudiés pour chacune des phases amorphe et cristalline.

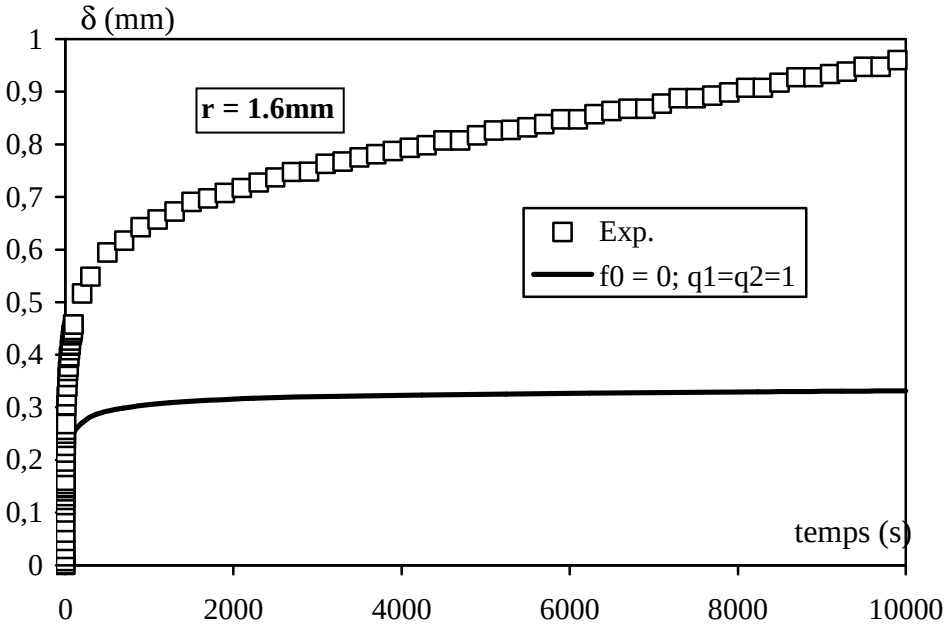
Le paramètre q_1 correspond à l'inverse de la porosité critique : une valeur de q_1 égale à 1 correspond à une porosité critique de 100 %, signifiant qu'aucune rupture d'élément ne serait possible pour des calculs « raisonnables », tandis qu'une valeur de q_1 égale à 2 correspond à une porosité critique de 50 %. Le paramètre q_2 est représentatif de l'interaction existant entre les cavités : une valeur du paramètre q_2 égale à 1 signifie qu'il n'y a pas d'interaction entre les cavités ou, pour être plus précis, qu'il n'y a pas de coefficient multiplicatif du taux de triaxialité des contraintes (équation (II-1)). Il faut noter que le premier jeu de paramètres présenté dans le Tableau V-4 correspond au modèle 2M2C sans la prise en compte de l'endommagement.

La Figure V-2 a) compare l'ouverture de l'entaille mesurée expérimentalement, pour un rayon en fond d'entaille initial de 1,6 mm, et les valeurs numériques obtenues après simulation avec le jeu de paramètres n°1, correspondant au modèle 2M2C sans prise en compte de l'endommagement. On note une différence de niveau et de vitesse entre les résultats, expliquée par le fait que la déformation due à l'endommagement n'est pas considérée. Nous nous sommes donc ensuite intéressés à l'influence des coefficients de l'endommagement sur l'ouverture simulée, pour constituer une étude comparative entre les résultats numériques obtenus.

La Figure V-2 b) permet l'analyse de l'influence des paramètres d'endommagement sur les niveaux et vitesses simulés d'ouverture de l'entaille. Nous avons bien entendu fixé la valeur initiale de la porosité f_0 à 1,5 %, définie à partir des observations microscopiques présentées au Chapitre I. Pour le jeu de paramètre n°2, on note que la courbe remonte d'environ 20 µm, par la prise en compte l'endommagement. Le module d'endommagement fonctionne donc et la croissance des cavités, dans chaque phase, est gérée uniquement par les équations énoncées dans l'avant dernière ligne du Tableau V-3.

Pour le jeu de paramètre n°3, on multiplie la triaxialité par 1,2. Le choix de cette valeur est motivé par le fait que la croissance des cavités est une fonction exponentielle de la triaxialité. Or une valeur de q_2 égale à 2, par exemple, équivaudrait à multiplier la croissance des cavités par exp(2), soit par une valeur excessive de 7,4. On conserve une valeur égale à 1 pour le paramètre q_1, pour éviter de casser des éléments. On constate, en comparant la courbe obtenue avec ce jeu de paramètre, avec les courbes obtenues précédemment, qu'on a bien une augmentation de l'ouverture globale qui s'explique par l'accélération de l'endommagement, associée à l'augmentation de la valeur de q_2. On note toutefois que cette augmentation reste très limitée.

Pour le dernier jeu de paramètres étudié, on augmente la valeur de q_1 pour obtenir une porosité critique de 50 %. La valeur de q_2 reste égale à 1,2. On cherche ici à voir si le module de rupture d'éléments fonctionne pour amorcer et faire propager numériquement une fissure. On note cependant qu'il y a bien augmentation de l'ouverture globale de l'entaille, prouvant l'existence d'une interaction entre q_1 et q_2. Il en ressort que l'augmentation de q_1 et q_2 revient à accélérer l'endommagement et donc l'ouverture globale, information importante pour l'optimisation des coefficients matériau.



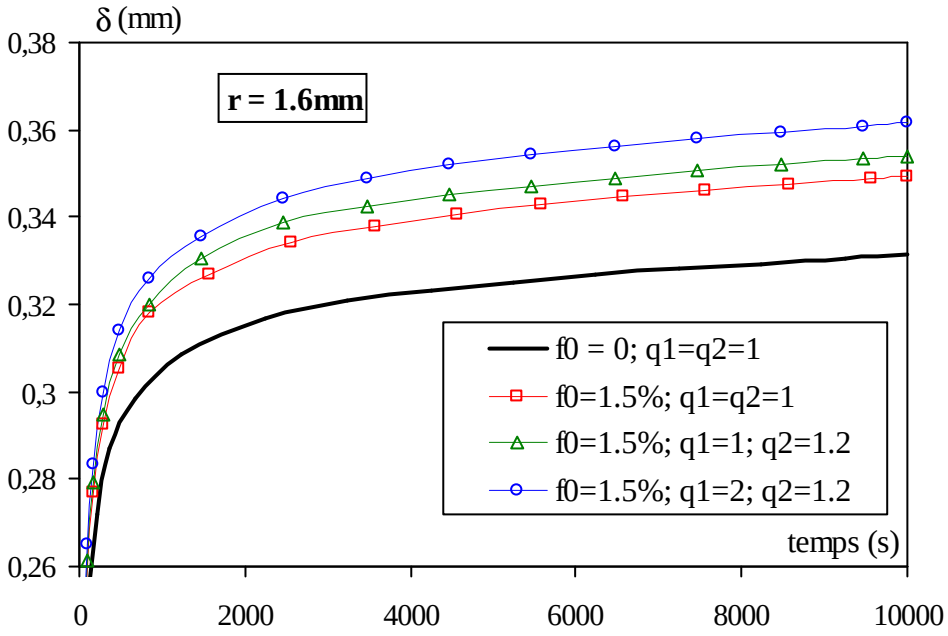


Figure V-2 : Ouverture de l'entaille en fonction du temps pour des éprouvettes entaillées, avec un rayon en fond d'entaille de 1,6 mm, a) Comparaison résultats expérimentaux et numériques pour $f_0 = 0$; b) Influence de chaque paramètre d'endommagement

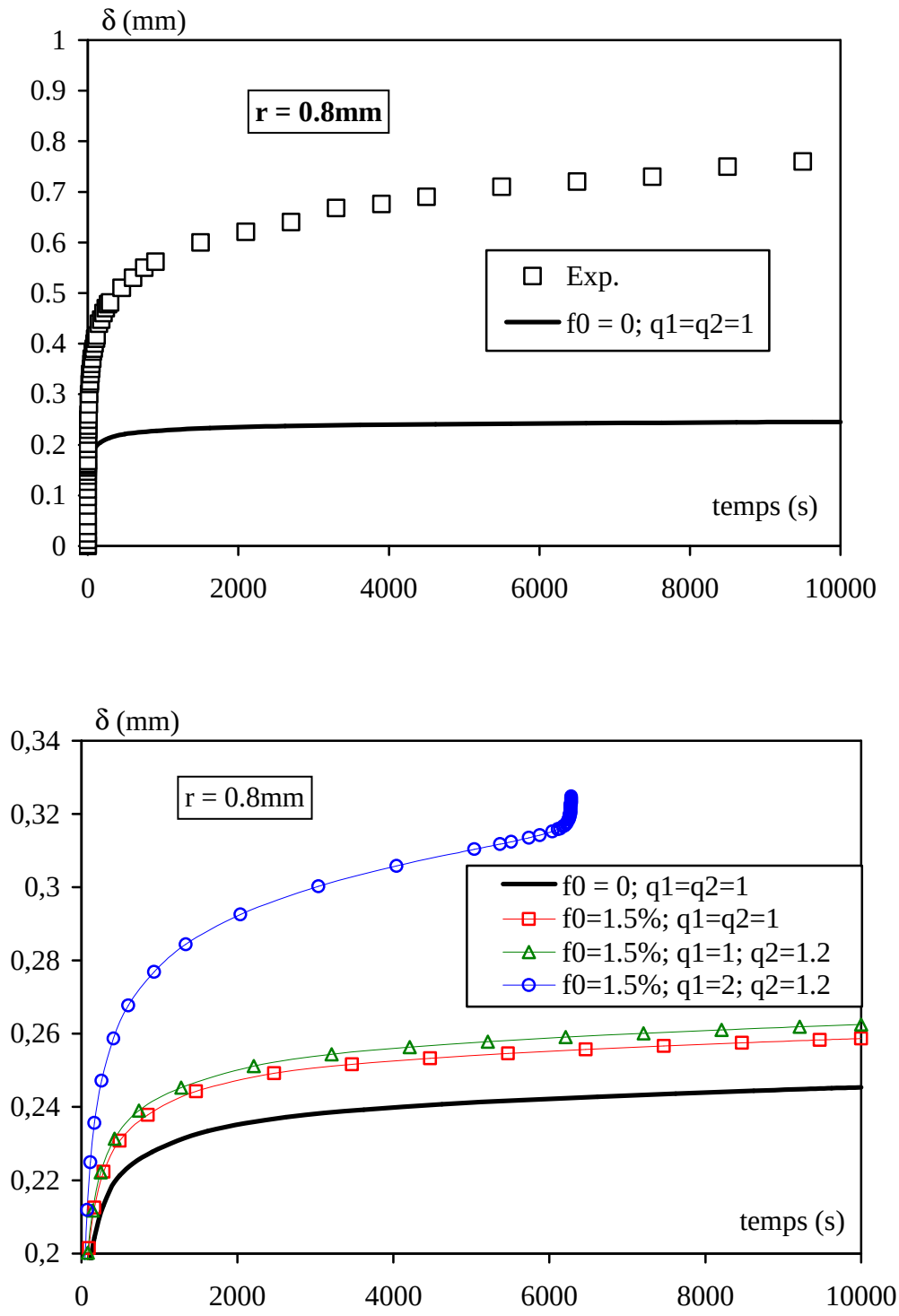


Figure V-3 : Ouverture de l'entaille en fonction du temps pour des éprouvettes entaillées, avec un rayon en fond d'entaille de 0,8 mm, a) Comparaison résultats expérimentaux et numériques pour $f_0 = 0$; b) Influence de chaque paramètre d'endommagement

Pour les éprouvettes entaillées, avec un rayon en fond d'entaille égal à 0,8 mm, la Figure V-3 reprend les comparaisons réalisées à la Figure V-2 pour des rayons en fond d'entaille de

1,6 mm. Dans l'ensemble, les résultats obtenus et les analyses associées sont identiques à ceux observés pour un rayon en fond d'entaille de 1,6 mm. Toutefois, pour le jeu de paramètre n°4, l'augmentation de l'ouverture globale de l'entaille est tellement importante que le calcul s'est considérablement ralenti vers 6 000s. Nous nous interrogeons sur d'éventuels problèmes de rupture d'éléments et avons choisi de stopper le calcul à cet instant, du moins pour le moment.

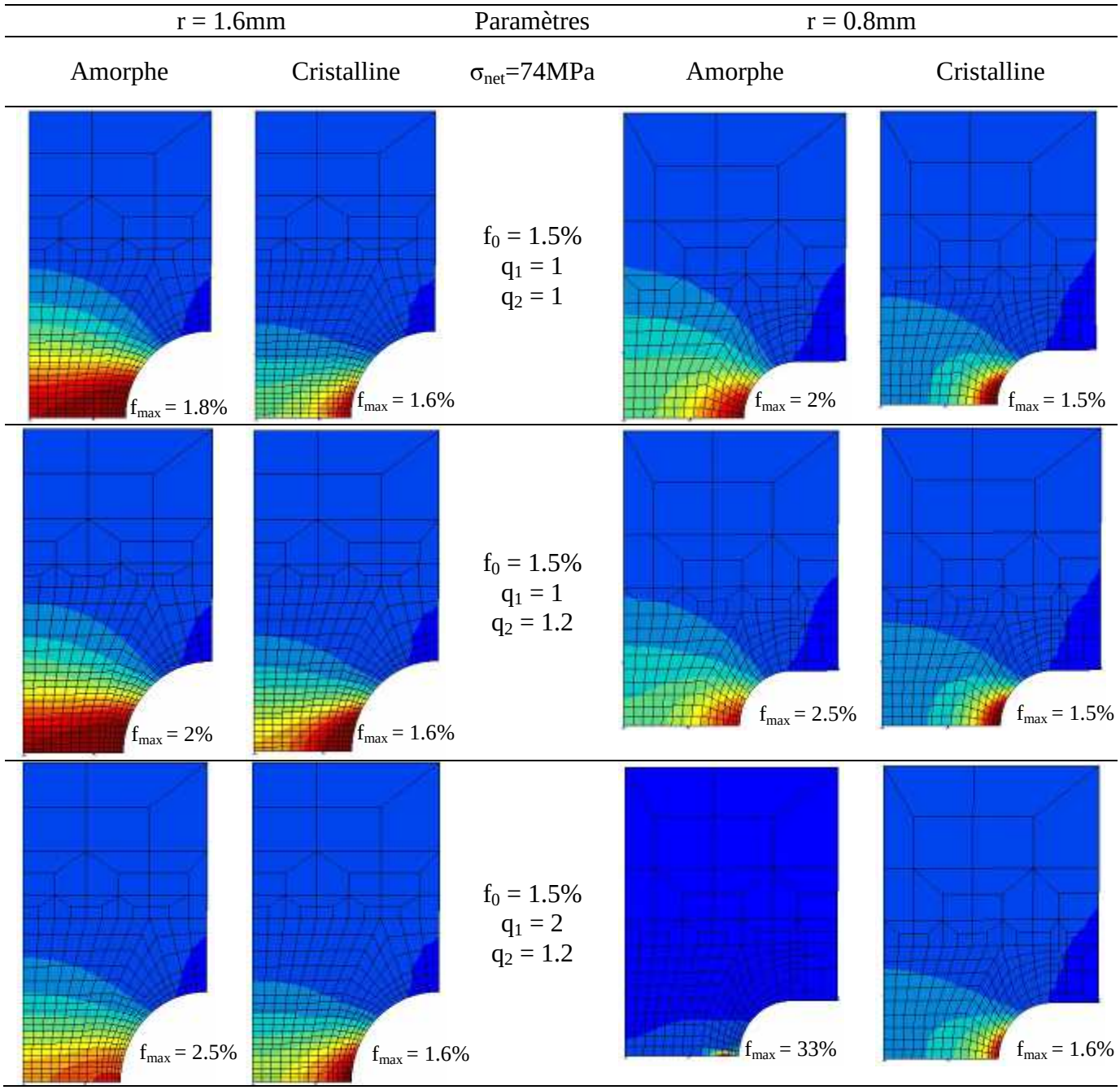


Figure V-4 : Résultats numériques obtenus pour les différents jeux de paramètres testés à t = 10 000s

Afin d'analyser l'évolution de la porosité dans chaque phase nous résumons dans la Figure V-4 les iso-valeurs de porosité obtenues pour les différents jeux de paramètres testés.

Les calculs ont été arrêtés volontairement après 10 000 s de fluage, sauf pour le jeu de paramètres n°4 et le rayon en fond d'entaille de 0,8 mm où le calcul a été arrêté après 6 000s. Les valeurs maximales de la porosité sont affichées sur chaque simulation.

En comparant les rayons en fond d'entaille, on constate que les iso-valeurs de porosité sont plus homogènes sur la section minimale pour un rayon de 1,6 mm, alors que pour un rayon de 0,8 mm, on note une tendance à la localisation en fond d'entaille. Pour faire un parallèle avec les autres rayons en fond d'entaille, le maximum de porosité devrait se positionner au centre de la section, pour le rayon de 4 mm. Pour le rayon de 0,45 mm, les iso-valeurs devraient être relativement similaires à celles observées pour un rayon de 0,8 mm.

En analysant les résultats associés à chaque phase, on constate que la porosité n'augmente pratiquement pas dans la phase cristalline. A la fin du calcul, le maximum de porosité observé dans la phase cristalline atteint 1,6 %, quel que soit le rayon en fond d'entaille.

Contrairement à la phase cristalline, la phase amorphe voit sa porosité augmenter. Elle atteint même 33 %, pour le rayon de 0,8 mm et le jeu de paramètres n°4. Aussi, pour cette configuration, la porosité se localise à proximité du fond d'entaille : cette localisation de l'endommagement, dans une structure entaillée, avec un rayon en fond d'entaille faible, ressemble aux observations faites par Ben Hadj Hamouda [BEN09] sur des structures fissurées. On privilégie donc ce type de configuration car il est nécessaire de passer par ces valeurs de porosité avant que le milieu poreux ne devienne une craquelure, avec une porosité importante.

Le problème consiste alors à chercher les coefficients matériaux permettant de suivre les tendances des courbes globales sur tous les chargements et toutes les géométries et qui donneraient localement une distribution d'endommagement plausible. Autrement dit, l'optimisation des paramètres matériaux passe par une cohérence des évolutions numériques de l'ouverture de l'entaille, d'une part, et localement de l'endommagement, d'autre part, par rapport aux résultats expérimentaux sur l'ensemble des chargements et des géométries : à contrainte nette constante, en balayant les triaxialités et à triaxialité constante, en balayant les contraintes nettes appliquées. Il est également indispensable de comparer les résultats obtenus sur éprouvettes lisses au Chapitre IV et ceux qu'on obtiendrait, pour ces mêmes éprouvettes, en intégrant l'évolution de la porosité.

Il apparait évident de concentrer le travail d'optimisation sur les coefficients d'endommagement de la phase amorphe, compte-tenu de l'évolution quasi-nulle de l'endommagement dans la phase cristalline.

Le modèle semble donc bien implémenté. Les premiers calculs réalisés montrent qu'il est possible de trouver un jeu de coefficients matériaux qui permettrait d'obtenir un compromis entre les courbes globales et les iso-valeurs d'endommagement local.

V.3. Conclusions & Perspectives

V.3.1. Conclusions

Ce chapitre a permis de décrire différentes approches utilisées pour estimer la durée de vie de structures réelles sollicitées en fluage.

L'approche globale de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture a permis d'obtenir une courbe maîtresse reliant le paramètre de chargement C au temps à rupture* t_R*. Cette courbe maîtresse dépend toutefois du taux de triaxialité. Il suffit d'obtenir la courbe correspondant à des structures fissurées pour garder un caractère conservatif pour des entailles à rayons finis. Il faut également noter que les mécanismes d'endommagement et de rupture ne sont pas pris en compte dans ce type d'approche.*

Les approches locales couplées / non couplées de la Mécanique de la Rupture ont ensuite été présentées. Pour les modèles non couplés, une présentation du calcul de l'endommagement par post-processeur a été réalisée.

Le modèle 2M2C, couplé à un modèle d'endommagement GTN, qui prend en compte l'évolution de la porosité, a enfin été présenté. En se basant sur les paramètres matériaux obtenus, au Chapitre IV, pour le modèle 2M2C, l'influence des coefficients matériaux du modèle GTN a été analysée. Les premiers calculs réalisés ont ainsi montré qu'il est possible de trouver un jeu de coefficients matériaux qui permettrait de trouver un compromis entre les courbes globales et les iso-valeurs d'endommagement local. Il a été montré que l'endommagement évolue essentiellement dans la zone amorphe.

Un travail sur la propagation de fissure est actuellement en cours.

V.3.2. Perspectives

Les critères de rupture, en porosité critique et en déformation plastique critique, doivent aussi être définis pour pouvoir propager numériquement la fissure ductile jusqu'à la taille critique.

Enfin, le couplage du modèle 2M2C / GTN avec un modèle CZM devrait être envisagé : le modèle CZM pourrait intervenir lorsque la fissuration ductile existe. La distinction entre la

propagation ductile rapide et la propagation fragile reste difficile mais les deux semblent a priori modélisables par un modèle CZM.

Boisot ayant montré l'intérêt de prendre en compte l'auto-échauffement [BOI09], il semble intéressant d'étendre la problématique en thermo-mécanique. Toutefois, pour optimiser les coefficients, il serait nécessaire d'avoir des données expérimentales en fonction de la température.

Aussi, ayant montré l'influence de l'humidité sur le comportement du PA6, il serait intéressant également de rendre compte de la (visco)-plastification due à l'eau. Pour cela, il apparait évident d'avoir accès à des données expérimentales complémentaires permettant l'optimisation des coefficients matériaux en fonction du degré d'humidité.

Conclusions & Perspectives

Cette étude a fait l'objet de la caractérisation d'un polymère semi-cristallin, le Polyamide 6, et de l'analyse de son comportement en fluage sous l'influence de l'humidité. Les mécanismes de déformation et d'endommagement en fluage ont également été caractérisés afin de prendre en compte l'influence et l'évolution de l'endommagement dans des approches numériques afin de prédire la durée de vie de structures réelles en PA6 sollicitées en fluage.

Les conclusions et les perspectives qui découlent de cette étude restent valables pour une large gamme de thermoplastiques. Les problèmes étudiés sont relativement génériques. Les approches et les démarches appliquées restent assez générales et, de notre point de vue, présentent un caractère novateur dans le domaine des polymères en général et plus particulièrement pour les semi-cristallins.

Nous allons donc reprendre point par point les conclusions et perspectives propres à chaque grande thématique abordée dans cette étude.

Caractérisation du matériau de l'étude

Les principales techniques utilisables pour caractériser le PA6 ont été décrites en précisant certains de leurs avantages et inconvénients. Il nous semble important de préciser que la tomographie aux rayons X, récemment utilisée pour analyser la microstructure des polymères, semble apporter des perspectives intéressantes.

Nous avons donc pu observer la microstructure sphérolitique avec des tailles caractéristiques de sphérolites de 5 à 10 µm. La rupture fragile inter-sphérolitique observée par cryofractographie semble opter pour une phase amorphe est localisée entre les sphérolites. Une porosité initiale, égale à 1,5%, a été observée également dans le PA6. Il était donc évidemment nécessaire de contrôler son évolution lors des essais mécaniques. Enfin, un effet de peau, certainement issu de la mise en forme du PA6, a été observé dans la microstructure initiale du matériau, avec des tailles de sphérolites beaucoup plus faibles qu'au cœur. Toutefois, le matériau a été considéré comme homogène dans cette étude, compte-tenu de la géométrie des éprouvettes utilisées pour les essais mécaniques.

Une étude des propriétés physico-chimiques du PA6 a également été réalisée. Les températures de fusion et de transition vitreuse ont donc été mesurées, par la technique de Modulated Differential Scanning Calorimetry : pour le matériau non vieilli, la température de transition vitreuse, égale à 52°C, est relativement proche de la température ambiante. Une attention particulière doit donc être portée sur cet aspect, les clichés obtenus à l'aide d'une caméra thermique ayant montré, sur des éprouvettes sollicitées en traction, un échauffement local dans le matériau. Pour le matériau vieilli, la transition vitreuse, égale à -25°C, se situe en dessous de la température ambiante. A partir de ces mesures, le taux de cristallinité dans le matériau a été évalué à 43%.

Enfin, la cinétique d'absorption d'eau du PA6, très hydrophile, a été mesurée et une teneur massique maximale en eau a été estimée, proche de 6%.

Il semblerait intéressant, compte-tenu des premières observations réalisées en tomographie aux rayons X, que la réalisation d'essais in-situ permettrait de compléter les premiers résultats annoncés. Nous pourrions ainsi suivre, tout au long de la sollicitation, les évolutions de la germination, de la croissance et de la coalescence des cavités.

De plus ces résultats constitueraient un support supplémentaire à l'analyse des mécanismes de déformation et d'endommagement du PA6.

Comportement mécanique & sollicitation en fluage

Des essais de traction monotone et de fluage ont été réalisés sur des éprouvettes lisses et entaillées, vieillies et non vieillies, afin d'analyser l'influence du taux de triaxialité des contraintes et les effets de l'humidité sur le comportement mécanique du PA6 de notre étude. Ces essais ont également constitué une base de données expérimentales suffisante et fiable pour aborder, d'une part, l'établissement d'une loi de comportement robuste du matériau et d'autre part, la prédiction de la durée de vie de structures en PA6 sollicitées en fluage.

La campagne d'essais réalisés s'est appuyée, pour le matériau non vieilli, sur des éprouvettes lisses et entaillées, avec différents rayons en fond d'entaille variant de 0,45 à 4 mm, sollicitées en traction monotone et en fluage. Pour le matériau vieilli, des éprouvettes

lisses et entaillées, avec un rayon en fond d'entaille de 0,45 mm, ont été sollicité en traction monotone et en fluage.

Pour des sollicitations uniaxiales, un régime de fluage secondaire stabilisé a été observé mais, pour le matériau non vieilli, les vitesses de fluage ne sont pas linéaires, dans une courbe logarithmique, par rapport au niveau de contrainte appliquée. Deux régimes de vitesse ont été observés, dont la frontière se situe à un niveau de contrainte nominale de l'ordre de 70MPa.

La variation du taux de triaxialité des contraintes a permis de mettre en évidence l'influence de ce dernier sur le temps à rupture. Il apparait qu'il existe, pour les faibles niveaux de contrainte, proches de celles vues par des structures réelles, un taux de triaxialité critique pour lequel le temps à rupture est minimal.

L'apparition du blanchiment et de la striction dans le matériau sont des signes annonciateurs de la rupture. Ils apparaissent après le pic de contrainte, pour les essais de traction, et à la fin du stade de fluage secondaire, pour les essais de fluage.

L'absorption d'humidité dans le PA6 a pour effet d'augmenter de manière significative la viscosité dans le matériau vieilli. Toutefois, l'absorption d'humidité ne peut pas être ainsi considérée comme un vieillissement à proprement parler, compte-tenu des résultats obtenus sur les temps à rupture.

Pour finir, il est important de rappeler que l'étude de l'influence de l'humidité en fluage est difficile à mettre en œuvre expérimentalement. Le taux d'humidité dans le matériau s'avère compliqué à maitriser, sur des durées d'essai relativement longues, sans mettre en œuvre des moyens expérimentaux lourds. Il n'aura d'ailleurs pas été analysé, dans cette étude expérimentale, les effets des conditions humides intermédiaires, pour des états situés entre le matériau sec et le matériau saturé en humidité. La durée des essais de fluage reste également un frein à l'analyse de l'exhaustivité des paramètres influençant le comportement du PA6. Des analyses complémentaires, notamment sur des conditions d'humidité intermédiaires, semblent donc nécessaires pour caractériser correctement et complètement les effets de l'humidité sur le comportement du matériau.

Mécanismes de déformation et d'endommagement

Nous avons tenté de définir les mécanismes de déformation et d'endommagement intervenant dans le PA6 sollicité en fluage. Cette analyse passe par des observations de la microstructure en cours de sollicitation d'une part, et de faciès de rupture d'éprouvettes sollicitées d'autre part.

Des observations d'une zone strictionnée, en tomographie aux rayons X et au M.E.B., ont été réalisées, témoignant d'une croissance des cavités initiales et d'un développement de la cavitation, impliquant une augmentation du taux de porosité. Après striction, on note que les cavités sont étirées dans le sens de la sollicitation.

Des observations au M.E.B. de coupes transversales de la zone utile d'éprouvettes entaillées, lors d'essais de fluage interrompus, ont mis en évidence la présence d'un endommagement important au cœur du ligament de matière entaillé : on note la présence d'une microfissure qui semble être décalée par rapport au fond d'entaille. Nous avons observé dans cette zone des cavités de quelques microns de diamètre. Pour ce type d'éprouvettes entaillées, qui n'a pas vu de ré-entaillage et donc de striction, les cavités observées restent relativement sphériques. Il semblerait donc que l'apparition de la striction, en concentrant la déformation dans la zone strictionnée, ovalise fortement les cavités. A partir des résultats sur éprouvettes entaillées, le rayon de striction du PA6 semble se situer entre 0,8mm et 1,6mm.

L'analyse des faciès de rupture a permis de définir les caractéristiques des zones ductile et fragile. Les zones ductiles présentent des sites d'amorçage à partir desquels la propagation ductile a eu lieu. Les zones fragiles correspondent à la rupture finale de l'éprouvette. Par l'analyse de la zone ductile, la taille moyenne des cupules est estimée à quelques dizaines de microns. Il apparait donc évident qu'il existe, lorsque les éprouvettes en PA6 sont sollicités en traction comme en fluage, une croissance de cavités, évoluant de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de microns.

Nous avons également introduit, pour les éprouvettes entaillées, la notion de longueur de fissuration critique à partir de laquelle la rupture fragile s'opère. Dans la plupart des cas, on peut considérer que c'est la propagation ductile qui contrôle le temps à rupture. La

mécanique des milieux poreux semble donc pertinente pour décrire et modéliser ce mécanisme d'endommagement.

Nous avons enfin noté, suivant le rayon en fond d'entaille des éprouvettes sollicitées, que les mécanismes d'endommagement diffèrent. Pour les rayons en fond d'entaille les plus grands, les mécanismes d'endommagement sont similaires à ceux d'éprouvettes lisses : les zones ductiles présentent peu de sites d'amorçage. Pour les taux de triaxialité élevé, l'endommagement se fait par sites d'amorçage diffus. Enfin, pour un rayon en fond d'entaille égal à 0,45mm, le mécanisme change et la zone ductile bascule en périphérie de l'éprouvette : l'éprouvette entaillée avec 0,45 mm de rayon en fond d'entaille peut être considérée comme fissurée.

Modélisation du comportement

Plusieurs approches sont proposées pour décrire le comportement du matériau et prédire la durée de vie de structures sollicitées en fluage.

L'utilisation de l'approche globale de la Mécanique Non Linéaire de la Rupture a permis d'obtenir une courbe maîtresse permettant, à partir du paramètre de chargement C et d'une méthodologie de type « ingénieur », de calculer une durée de vie résiduelle d'une structure fissurée. Il faut également noter que les mécanismes d'endommagement et de rupture ne sont pas pris en compte dans ce type d'approche.*

Des modèles multi-mécanismes, physiquement motivés et dédiés au calcul par Eléments Finis, ont été développés pour modéliser le comportement de structures en PA6. Une modélisation couplée entre comportement et endommagement a été proposée afin de prendre en compte l'ensemble des résultats et conclusions apportées dans les thématiques précédentes. L'accès aux variables locales ainsi qu'aux tenseurs des contraintes et déformations, propres aux phases amorphe et cristalline, est possible.

C'est finalement sur cette thématique que les perspectives de travail restent les plus importantes.

Concernant l'approche globale, il semble important, pour contrôler la robustesse de la méthodologie de calcul de durée de vie proposée, de réaliser des essais sur des structures réelles fissurées pour vérifier de la transférabilité de l'approche.

Concernant l'approche locale, l'optimisation des coefficients matériaux doit être réalisée pour pouvoir simuler numériquement la transition ductile / fragile. L'éventualité d'une extension de l'approche proposée aux chargements cycliques, comme la fatigue, pourrait être envisagée. Il semblerait également intéressant de prendre en compte l'auto-échauffement, qui semble avoir une influence non négligeable dans les mécanismes d'endommagement et de rupture. Ces différentes possibilités d'extension du modèle proposé imposent nécessairement autant de résultats expérimentaux complémentaires.

Enfin, il semblerait intéressant de prendre en compte, dans le modèle couplé proposé, une variable représentative du vieillissement. Cette variable, qui pourrait rendre compte de l'état d'absorption d'eau pourrait éventuellement être sujette à une loi des « mélanges ». On pourrait ainsi la faire évoluer en cours de calcul afin de rendre compte du couplage vieillissement / durée de vie résiduelle.

Références

[AHA97] AHARONI S.M., N-nylons, their synthesis, structure and properties, Wiley, 1997

[ARI65] ARIMOTO H., ISHIBASHI M., HIRAI M., CHATANI Y., Crystal structure of the γ-form of nylon 6, Journal of polymer science A, 1965, 3, p.317-326

[BAS06] BASTARD M., Etude de la durabilité de pièces thermoplastiques – Application au polyoxyméthylène, Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, 2006

[BEN00] BEN HADJ HAMOUDA H., Endommagement et fissuration en fluage de polyéthylènes extrudés : Approche locale – Approche globale, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2005

[BEN07] BEN HADJ HAMOUDA H., LAIARINANDRASANA L., PIQUES R., Viscoplastic behavior of a medium density polyethylene (MDPE): Constitutive equations based on double nonlinear deformation model, International Journal of Plasticity, 2007, 23, p.1307-1327

[BEN09] BEN HADJ HAMOUDA H., LAIARINANDRASANA L., PIQUES R., A local approach to creep fracture by slow crack growth in an MDPE: Damage modelling, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2009, 86, p.228-238

[BES01] BESSON J., STEGLICH D., BROCKS W., Modeling of crack growth in round bars and plane strain specimens, International journal of solids and structures, 2001, 38, p.8259-8284

[BOI09] BOISOT G., Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du Polyamide 11 pur et renforcé choc, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2009

[BRI44] BRIDGMAN P.W., The stress distribution at the neck of a tension specimen, Trans ASME, 1944, 32, p.553-574

[CAI95] CAILLETAUD G., SAÏ. K., Study of plastic / viscoplastic models with various inelastic mechanisms, International Journal of Plasticity, 1995, 11, p.991-1005

[CAL01] CALLISTER W.D., JR. Science et génie des matériaux, Modulo Editeur, Québec, 2001

[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

[CAS98] CASTAGNET S., Comportement mécanique du PVDF : Compétition entre cavitation et écoulement visqueux, Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, 1998

[CAS00] CASTAGNET S., GIRAULT S., GACOUGNOLLE J.L., DANG P., Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies, Polymer, 2000, 41, p.7523-7530

[CAS07] CASTAGNET S., DEBURCK Y., Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer, Materials Science and Engineering, 2007, 448, p.56-66

[CHA95] CHABOCHE J.L., Formalisme général des lois de comportement : applications aux métaux et polymères, in : Introduction à la mécanique des polymères, ed. C. G'Sell et J.M. Haudin, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995, p.119-140

[CON89] CONTESTI E., CAILLETAUD G., Description of creep plasticity interaction with non unified constitutive equations: Application to an austenitic stainless steel, Nuclear Eng. and Design, 1989, 116, p.265-280

[COR06] CORTE L., Renforcement des polymères semi-cristallins, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 2006

[CRA75] CRANK J., The mathematics of diffusion, Clarendon press, 2nd ed., 1975

[D638] D 638 – 03, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, 2003.

[D2990] D 2990 – 01, Standard Test Method for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep Rupture of Plastics, ASTM International, 2001.

[DEV02] DEVAUX E., BOURBIGOT S., EL ACHARI A., Crystallization behavior of PA6 clay nanocomposite hybrid, Journal of applied polymer science, 2002, 86, p.2416-2423

[DRE70] DREYFUSS P., KELLER A., Chain folding in polyamides: a study of nylons 66, 610, and 612 as crystallized from solution, Journal of macromolecular science B, 1970, 4, p.811-835

[DUN04] DUNCUMB P., Development of the scanning electron probe microanalyser, 1953-1965, Advances in Imaging and Electron Physics, 2004, 133, p.269-283

[DUQ04] DUQUE MUNERA D., Rupture par fluage en humidité à l'ambiante du polyamide 66, Rapport de stage de Mastère, Ecole des Mines de Paris, 2004.

[EST00] ESTEVEZ R., TIJSSENS M.G.A., VAN DER GIESSEN E., Modeling of the competition between shear yielding and crazing in glassy polymers, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2000, 48, p.2585-2617

[EST03] ESTEVEZ R., BASU S., VAN DER GIESSEN E., Micromechanical modelling of rate and temperature dependent fracture of glassy polymers, Fracture of Polymers, Composites and Adhesives II, 2003, 32, p.155-165

[EST08] ESTEVEZ R., BASU S., On the importance of thermo-elastic cooling in the fracture of glassy polymers at high rates, International Journal of Solids and Structures, 2008,45 , p.3449-3465

[FER00] FERREIRO V., PENNEC Y., SEGUELA R., COULON G., Shear banding in polyamide 6 films as revealed by atomic force, Polymer, 2000, 41, p.1561-1569

[FIS57] FISCHER E.W., Stufen- und sprilformiges Kristallwachstum bei Hochpolymeren, Zeitschrift fur naturforschung, 1957, 12A, p.753-754

[FRA93] FRANCOIS D., PINEAU A., ZAOUI A., Comportement mécanique des matériaux, Hermès, 1993.

[FRI79] FRIEDRICH K., Strength and fracture of crystalline isostatic PP and the effect of molecular and morphological parameters, Progress in colloid and polymer science, 1979, 66, p.299-309

[GEH99] GEHANT S., SCHIRRER R., Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers, Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics, 1999, 37, p. 113-126

[GEI66] GEIL P.H, Small angle x-ray scattering from bulk crystalline polymers, Journal of polymer science C, 1966, n°13, p.149-163.

[GUI02] GUIU A., Assemblage multicouches de polymères semi-cristallins : Adhésion et vieillissement, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2002

[GUY06] GUYMARD R., Etude sur la durée de vie en fluage des canalisations PVC utilisées pour le transport de l'eau, Mémoire de stage de Mastère Spécialisé CoMaDiS – Centre des Matériaux, 2006

[GUR77] GURSON A. L., Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth: Part 1: Yield criteria and flow rules for porous ductile media, Journal of Engineering Materials and Technology, 1997.

[HAT90] HATFIELD G.R., GLANS J.H., HAMMOND W.B., Characterization of structure and morphology in nylon 6 by solid-state 13C and 15N NMR, Macromolecules, 1990, 23, p.1654-1658

[HAU95] HAUDIN J.M., Structures morphologiques des polymères semi-cristallins, in : Introduction à la mécanique des polymères, ed. C. G'Sell et J.M. Haudin, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995, p.97-115

[HER04] HERRERA RAMIREZ J.M., Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2004

[HOL55] HOLMES D.R., BUNN C.W., SMITH D.J., The crystal structure of polycaproamide: nylon 6, Journal of polymer science, 1955, 17, p.159-177

[HUT96] HUTCHINSON J.M., MONTSERRAT S., The application of modulated differential scanning calorimetry to the glass transition of polymers, Thermochimica Acta, 1996, p.263-296

[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

[KEI59a] KEITH H.D., PADDEN F.J., The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. Part I. Calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation, Journal of polymer science, 1959, 39, p.101-122

[KEI59b] KEITH H.D., PADDEN F.J., The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. Part II. The growth and structure of the spherulites, Journal of polymer science, 1959, 39, p.123-138

[KEI66] KEITH H.D., PADDEN F.J., VADIMSKY R.G., Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt, Journal of polymer science A2, 1966, 4, p.267-281

[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

[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, J. Wiley, 1973

[KOH95] KOHAN M.I., Nylon plastics handbook, Hanser, 1995

[LAB97] LABROSSE M., Plastiques – Essais normalisés, Techniques de l'ingénieur, A3520, 1997, 35 p.

[LAC73] LACEY E.M., Nylon Plastics, Ed. M.I. Kohan, Wiley Interscience, 1973, 3, p.83

[LAF04] LAFARGE M., Modélisation couplée comportement, endommagement et critères de rupture dans le domaine de la transition du PVDF, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2004

[LAI09A] LAIARINANDRASANA L., BESSON J., LAFARGE M., HOCHSTETTER G., Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modelling, International Journal of Plasticity, 2009, 25, 7, p.1301-1324

[LAI09B] LAIARINANDRASANA L., MORGENEYER T., PROUDHON H., REGRAIN C., N'GUYEN F., 3D X-ray tomography damage assessment of semi-crystalline PolyAmide 6: from microstructural evolutions to constitutive modelling considerations, Journal of Polymer Science, *[submitted]*

[LEC06] LE CLERC C., Mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2006

[LEF02] LEFEBVRE X., Fissuration fragile lente du polyamide 11 : Mécanismes et durée de vie en fatigue, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2002

[LEM85] LEMAITRE J., CHABOCHE J.L., Mécanique des matériaux solides, Dunod, 1985

[LIU03] LIU T.X., LIU Z.H., MA K.X. et al., Morphology, thermal and mechanical behaviour of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites, Composites science and technology, 2003, 63, p.331-337

[LUN68] LUNDBERG, Polymer preprints, 1968, 9, p.1496

[MAG01] MAGILL J.H., Spherulites: A personal perspective, Journal of Materials Science, 2001, 36, p.3143-3164

[MAI01] MAIRE E., BUFFIERE J.Y., SALVO L., BLANDIN J.J., LUDWIG W., LETANG J.M., On the application of X-ray microtomography in the field of materials science, Advanced Engineering Materials, 2001, 3, p.539-46

[MAR03] MARCELLAN A., Microstructures, Micromécanismes et Comportement à rupture de fibre PA66, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2003

[MAT99] MATHIAS L.J., DAVIS R.D., JARRETT W.L., Observation of α and γ crystal forms and amorphous regions of nylon 6 clay nanocomposites using solid-state 15N nuclear magnetic resonance, Macromolecules, 1999, 32, p.7958-7960

[MUR91] MURTHY N.S., Metastable crystalline phases in nylon 6, Polymer communications, 1991, 32, p.301-305

[NAI05] NAIR S.S., RAMESH C., Studies on the crystallization behavior of nylon-6 in the presence of layered silicates using variable temperature WAXS and FTIR, Macromolecules, 2005, 38, p.454-462

[OKA89] OKADA A., KAWASUMI M., TAJIMA I., et al., A solid state NMR study on crystalline forms of nylon 6, Journal of applied polymer science, 1989, 37, p.1363-1371

[PEI00] PEIX G., DUVAUCHELLE P., FREUD N., General principles, in X-Ray Tomography in Materials Science, Hermes Science Publications, 2000, p.15-26

[PLU01] PLUMMER C.J., Caractérisation des polymères par microscopie électronique, Techniques de l'ingénieur, A3282, 2001, 11 p.

[POU98] POULARD F., Adhésion du polyamide 11 : Mécanismes et vieillissement hygrothermal, Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 1998

[POW90] POWELL D.G., MATHIAS L.J., Characterization of nylon 6 by 15N solid state nuclear magnetic resonance, Journal of the American chemical society, 1990, 112, p.669-675

[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

[RAZ85] RAZUMOVSKII L.P., MARKIN V.S., ZAIKOV G.Y., Sorption of water by aliphatic polyamides, review, Polymer science USSR, 1985, 27, p.751-768

[REA93] READING M., Modulated differential scanning calorimetry – a new way forward in materials characterization, Trends in Polymer Science, 1993, 1, p.248-253

[REG09a] REGRAIN C., LAIARINANDRASANA L., TOILLON S., SAI K., Multi-mechanism models for semi-crystalline polymer: Constitutive relations and finite element implementation, International Journal of Plasticity, 2009, 25, p.1253-1279

[REG09b] REGRAIN C., LAIARINANDRASANA L., TOILLON S., Experimental and numerical study of creep and creep rupture behavior of PA6, Engineering Fracture Mechanics, 2009, *[In Press], doi:10.1016/j.engfracmech.2009.04.016*

[RIC69] RICE J. R., TRACEY D. M., On the ductile enlargement of voids in triaxial stress fields, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1969, 17, p.201-217

[ROB05] ROBINSON J.W., Undergraduate instrumental analysis, CRC Press, 6th Edition, 2004, 1104 pp.

[ROT92] ROTTER G., ISHIDA H., FTIR separation of nylon-6 chain conformations: clarification of the mesomorphous and γ-crystalline phases, Journal of polymer science B, 1992, 30, p.489-495

[SAA06] SAAD-GOUIDER N., ESTEVEZ R., OLAGNON C., SEGUELA R., Calibration of a viscoplastic cohesive zone for crazing in PMMA, Engineering Fracture Mechanics, 2006, 73, p.2503-2522

[SAL92] SALEM D., Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of strain rate. Polymer, 33, p.3182–3188

[SAM07] SAMYN F., Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille, 2007

[SHA98] SHANAHAN M.E.R., AURIAC Y., Water absorption and leaching effects in cellulose diacetate, Polymer, 1998, 39, p.1155-1164

[SHE76] SHEN C.H., SPRINGER G.S., Moisture absorption and desorption of composite materials, Journal of composite materials, 1976, 10, p.2-20

[TAV03] TAVARES M.I.B., DE SOUZA C.M.G., Natural abundance 15n solid-state NMR study of nylon-6 in blends, Journal of applied polymer science, 2003, 90, p.3872-3875

[TRO82] TROTIGNON J.P., VERDU J., PIPERAUD M., DOBRACZYNSKI A., Précis de matières plastiques : structures – propriétés – mise en œuvre et normalisation, AFNOR, 1982, 5e ed., 216 p.

[TVE81] TVERGAARD V., Influence of voids on shear band instabilities under plain strain conditions, International Journal of Fracture, 1981, 17, p.389-407

[TVE82] TVERGAARD V., On localization in ductile materials containing spherical voids, International Journal of Fracture, 1982, 18, p.237-252

[VAN67] VAN KREVELEN D.W., HOFTYZER P.J., Practical evaluation of the [η]-M relationship. III. Estimation of the exponent a, Journal of applied polymer science, 1967, 11, p.2189-2200

[VAN90] VAN KREVELEN D.W., Properties of polymers, 3rd ed., Elsevier, 1990

[VER85] VERDU J., Action de l'eau, Techniques de l'ingénieur, A3165, 1985, 6 p.

[VER90] VERDU J., Vieillissement physique des plastiques, Techniques de l'ingénieur, A3150, 1990, 17 p.

[WUN80] WUNDERLICH B., Macromolecular physics. Crystal melting. vol. III, Academic press, 1980

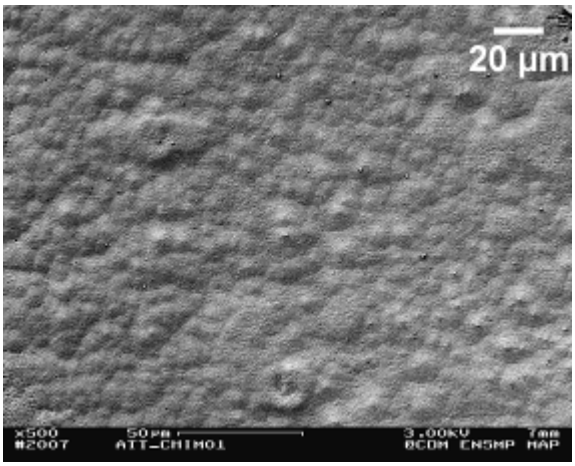
[XIA97] XIAO G.Z., SHANAHAN M.E.R., Water absorption and desorption in a epoxy resin with degradation, Journal of Polymer Science, Part B, 1997, 35, p.2659-2670

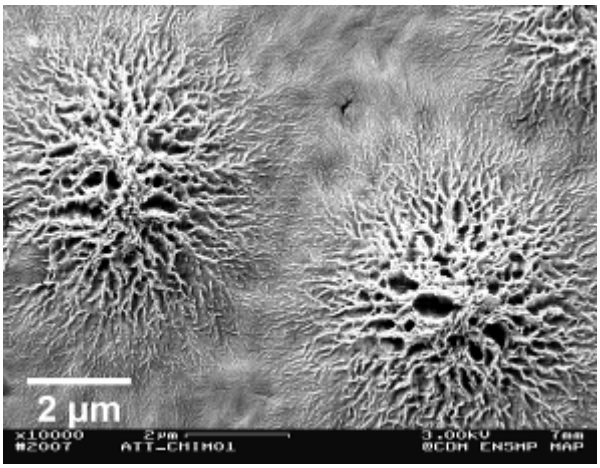
[ZIM56] ZIMM B.H., LUNDBERG J.L., Sorption of vapours by high polymers, Journal of physical chemistry, 1956, 60, p.425-428

Annexe 1 :

Analyse de la Structure Cristalline du PA6 - Attaque Chimique à Base Permanganique

Cette attaque s'inspire de celle réalisée sur du PE. Elle permet d'étudier la structure cristalline d'échantillons massifs de PA 6 par décapage permanganique.





Mode opératoire :

Le mode opératoire utilisé au départ pour le décapage permanganique est le suivant :

- 0,7 % pds / v* de KM_nO_4 sont dissous dans un mélange de H_2SO_4 concentré et de H_3PO_4 (85 %) dans les proportions 2 : 1.

Puis, pour obtenir une résolution maximale des lamelles :

- 1 % pds / v* de KM_nO_4 sont dissous dans un mélange de H_2SO_4 concentré, de H_3PO_4 (85 %), et de H_2O dans les proportions 10 : 4 : 1.

** 0,7 % pds / v : peser la solution puis ajouter 0,7 % de la masse en KM_nO_4.*

Cycle de lavage :

- 10 min avec un mélange de H_2SO_4 et de H_2O dans les proportions 2 : 7 refroidi dans la glace afin de dissiper la chaleur dégagée lors de la dilution de l'acide résiduel présent sur l'échantillon.
- 6 min dans H_2O_2 (30 %) à température ambiante afin d'éliminer les résidus de sels et d'oxydes de manganèse formés durant le décapage.
- 4 min dans H_2O à température ambiante pour rinçage.
- 5 min dans l'acétone à température ambiante pour éliminer l'eau de rinçage avant le séchage de l'échantillon à l'air comprimé.

En pratique :

Cette attaque chimique se déroule en deux étapes :

- **Etape 1 :** un mélange de 20 ml de H_2SO_4, 10 ml de H_3PO_4 (85 %) et 0,36 g de KM_nO_4. Durée de l'attaque = 5 min en maintenant une agitation permanente à l'aide d'un agitateur.

- **<u>Etape 2 :</u>** un mélange de 2 ml de H_2O, 8 ml de H_3PO_4 (85 %), 20 ml de H_2SO_4 et 0,5 g de KM_nO_4 (mélangés dans cet ordre !!!). Durée de l'attaque = 5 min en maintenant une agitation permanente à l'aide d'un agitateur.

Enfin lavage et séchage comme décrit ci-dessus.

Annexe 2 :

Propriétés Physiques fournies par QUADRANT

Propriétés physiques (valeurs indicatives*)

PROPRIÉTÉS		Méthodes d'essai ISO/(IEC)	Unités	VALEURS
Couleur		—	—	noir
Densité		1183	g/cm³	1,15
Absorption d'eau:				
- après 24/96 h dans l'eau à 23°C (1)		62	mg	47/89
		62	%	0,69/1,31
- à saturation dans l'air à 23°C / 50% HR		—	%	2,2
- à saturation dans l'eau à 23°C		—	%	6,5
Propriétés thermiques (2)				
Température de fusion		—	°C	220
Conductibilité thermique à 23°C		—	W/(K·m)	0,29
Coefficient de dilatation linéaire thermique:				
- valeur moyenne entre 23 et 60°C		—	m/(m·K)	$80 \cdot 10^{-6}$
- valeur moyenne entre 23 et 100°C		—	m/(m·K)	$90 \cdot 10^{-6}$
Température de fléchissement sous charge:				
- méthode A: 1,8 MPa	+	75	°C	80
Température d'utilisation max. admissible dans l'air:				
- par pointes (3)		—	°C	180
- en continu: pendant 5.000/20.000 h (4)		—	°C	120/105
Température d'utilisation mini (5)				-30
Tenue à la flamme (6):				
- "Indice d'oxygène"		4589	%	25
- suivant UL 94 (épaisseur 3/6 mm)		—	—	HB/HB
Propriétés mécaniques à 23°C (7)				
Essai de traction (8):				
- contrainte au seuil d'écoulement (9)	+	527	MPa	83
	++	527	MPa	55
- allongement à la rupture (9)	+	527	%	25
	++	527	%	> 50
- module d'élasticité en traction (10)	+	527	MPa	3.400
	++	527	MPa	1.650
Essai de compression (11):				
- contrainte pour une déformation nominale de 1/2/5% (10)	+	604	MPa	26/51/92
Essai de fluage en traction (8):				
- contrainte qui produit un allongement de 1%	+	899	MPa	22
en 1.000 h ($\sigma_{1/1000}$)	++	899	MPa	10
Résistance aux chocs Charpy - non entaillé (12)	+	179/1eU	kJ/m²	sans rupture
Résistance aux chocs Charpy - entaillé	+	179/1eA	kJ/m²	3,5
Résistance aux chocs Izod - entaillé	+	180/2A	kJ/m²	3,5
	++	180/2A	kJ/m²	7
Dureté à la bille (13)	+	2039-1	N/mm²	165
Dureté Rockwell (13)	+	2039-2	—	M 87
Propriétés électriques à 23°C				
Rigidité diélectrique (14)	+	(60243)	kV/mm	29
	++	(60243)	kV/mm	19
Résistivité transversale	+	(60093)	Ω·cm	$> 10^{14}$
	++	(60093)	Ω·cm	$> 10^{12}$
Résistivité superficielle	+	(60093)	Ω	$> 10^{13}$
	++	(60093)	Ω	$> 10^{12}$
Permittivité relative ε_r: - à 100 Hz	+	(60250)	—	3,6
	++	(60250)	—	6,6
- à 1 MHz	+	(60250)	—	3,2
	++	(60250)	—	3,7
Facteur de dissipation tg δ: - à 100 Hz	+	(60250)	—	0,015
	++	(60250)	—	0,15
- à 1 MHz	+	(60250)	—	0,017
	++	(60250)	—	0,05
Résistance au cheminement (CTI)	+	(60112)	—	600
	++	(60112)	—	600

Note: 1 g/cm³ = 1.000 kg/m³; 1 MPa = 1 N/mm²; 1 kV/mm = 1 MV/m

Légende

+ : valeurs pour matériaux secs

++ : valeurs pour matériaux en équilibre avec le milieu standard 23°C/50% HR (en grande partie dérivées de la littérature)

(1) Suivant méthode 1 de ISO 62 et fait sur des disques Ø 50 x 3 mm.

(2) Les valeurs indiquées pour ces propriétés sont en grande partie dérivées des bulletins techniques des fournisseurs de matières premières ainsi que d'autres publications.

(3) Seulement pour une durée d'exposition à la température de quelques heures et ceci pour des applications où le matériau subit très peu ou pas de charge.

(4) Résistance à la température pendant 5.000/20.000 heures. Après ces périodes, la résistance à la traction a diminué d'environ 50% envers la valeur d'origine. Les températures d'utilisation maximum admissibles données ici sont donc basées sur la dégradation thermo-oxydante qui se produit et qui diminue le niveau des propriétés. Cependant dans de nombreux cas, la température d'utilisation maximum admissible dépend surtout, comme pour tous les thermoplastiques, de la durée et de l'importance de la contrainte mécanique exercée sur le matériau.

(5) Vu que la résistance aux chocs diminue quand la température baisse, la température d'utilisation minimum admissible est surtout déterminée par l'intensité des chocs exercés sur le matériau. La valeur indiquée ici est basée sur des conditions défavorables quant aux chocs et par conséquent, n'est pas à considérer comme étant la limite pratique absolue.

(6) Ces valeurs estimées, dérivées des bulletins techniques des fournisseurs de matières premières, ne permettent pas de préjuger du comportement des matériaux dans les conditions réelles d'un incendie. Il n'y a pas de «carte jaune UL» pour ces demi-produits.

(7) Les valeurs mentionnées pour les propriétés des matériaux secs (+) sont en grande partie des valeurs moyennes déterminées lors des essais sur des éprouvettes usinées hors de barres rondes Ø 40-60 mm.

(8) Éprouvettes: Type 1 B.

(9) Vitesse d'essai: 20 mm/min.

(10) Vitesse d'essai: 1 mm/min.

(11) Éprouvettes: cylindres Ø 12 x 30 mm.

(12) Pendule utilisé: 15 J.

(13) Éprouvettes d'épaisseur 10 mm.

(14) Disposition des électrodes: deux cylindres coaxiaux Ø 25 / Ø 75 mm: dans l'huile de transformateur suivant IEC 60296: éprouvettes d'épaisseur 1 mm.

- Ce tableau constitue une aide appréciable dans le choix d'un matériau. Les valeurs figurant ici entrent bien dans la plage normale des propriétés physiques des matériaux. Elles ne sont toutefois pas garanties et ne sont pas à utiliser pour l'établissement de limites de spécifications, ni à adopter comme seule base de calcul dans la conception de pièces techniques.

Annexe 3 :

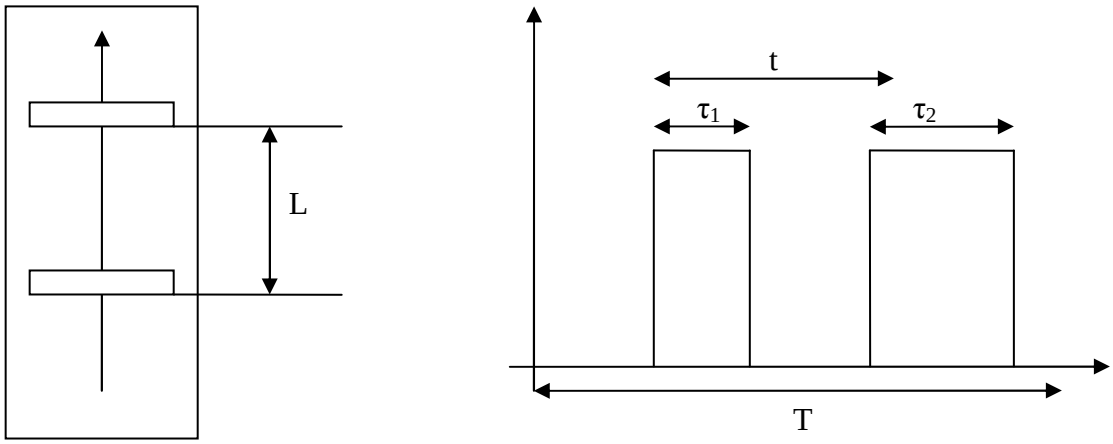
Principe de fonctionnement de l'extensomètre laser

Principe de fonctionnement

L'extensomètre génère un faisceau laser projeté sur l'échantillon par un miroir mobile. Celui-ci permet un balayage vertical de bas en haut de la surface de l'éprouvette.

Des marqueurs spéciaux (scotchs) collés sur l'éprouvette réfléchissement la lumière incidente dans toutes les directions, y compris dans la direction incidente. La lumière réfléchie est ainsi détectée.

Le signal fourni par l'extensomètre est proportionnel (en première approximation) à la distance L entre les bords inférieurs des scotchs.



Le signal détecté est un créneau. L'intervalle de temps t est proportionnel à la distance entre les deux marqueurs. Le signal affiché par l'extensomètre est le rapport t sur T en %.

La distance entre les scotchs ne doit pas être trop faible pour que les créneaux de largeurs $\tau_1$et τ_2 soient détectés. Pour l'extensomètre utilisé, il faut prévoir un écartement minimum de 1mm.

Pour l'extensomètre utilisé pour nos essais, le faisceau balaye l'éprouvette sur un angle de 53°. La mesure sera d'autant plus précise que les marqueurs seront centrés dans la zone du balayage. Toutefois, la tête d'amarrage supérieure étant fixe, le positionnement relatif des marqueurs et du faisceau évolue au cours de l'essai, en particulier pour de grands allongements. Il est donc difficile en pratique de centrer les marqueurs dans la zone initiale. On choisira donc de les placer au dessus de l'axe de balayage (tête d'amarrage supérieure fixe) pour qu'ils soient centrés en cours de sollicitation.