



HAL
open science

Endommagement par cavitation du Polypropylène renforcé au choc par des particules d'élastomère

Laurence Scodellaro

► **To cite this version:**

Laurence Scodellaro. Endommagement par cavitation du Polypropylène renforcé au choc par des particules d'élastomère. Matériaux. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2001. Français. NNT : . tel-00007229

HAL Id: tel-00007229

<https://theses.hal.science/tel-00007229>

Submitted on 27 Oct 2004

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

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

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR STRASBOURG I

Ecole Doctorale de Physique et Chimie Physique

SPECIALITE : PHYSIQUE DES POLYMERES

Présentée par :

Laurence SCODELLARO

ENDOMMAGEMENT PAR CAVITATION DU POLYPROPYLENE RENFORCE AU CHOC PAR DES PARTICULES D'ELASTOMERE

Directeur de thèse : R. SCHIRRER

Co-direction : C. FOND

Soutenue le : 17 septembre 2001

– JURY –

MM.	C. G'SELL	Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy	<i>Président</i>
	J.C. WITTMANN	Directeur de Recherche CNRS, Institut C. Sadron, Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
	N. BILLON	Chargée de Recherche, Ecole des Mines de Paris, Sophia -Antipolis	<i>Rapporteur</i>
	P. GERARD	Ingénieur de Recherche, ATO-FINA, Lacq	
	R. SCHIRRER	Directeur de Recherche CNRS, Institut C. Sadron, Strasbourg	
	C. FOND	Professeur à l'Université R. Schumann, Strasbourg	

Le PP renforcé par un copolymère éthylène-propylène sous forme nodulaire est utilisé comme élément de structure pour sa bonne résistance à la rupture. L'étude des mécanismes qui interviennent au cours de son endommagement constitue donc un enjeu important pour la compréhension et la maîtrise du renfort au choc.

Le principal phénomène qui va déterminer le comportement du matériau dans son état endommagé est la cavitation des particules d'élastomère. Suite au fort contraste de propriétés mécaniques entre la phase élastomère et la matrice, la sollicitation du matériau se traduit par le développement d'une dépression interne dans les particules qui va conduire, au-delà d'un certain seuil, à leur destruction. Expérimentalement, la cavitation se manifeste par une augmentation de volume non élastique et par une modification des propriétés optiques du matériau (blanchiment).

L'utilisation d'un mode de sollicitation uniaxial couplé avec une analyse par microscopie nous a permis de recueillir des informations précises concernant la séquence de cavitation des particules et les relations structure-propriétés du matériau. D'autre part, le rôle de la microstructure et la compétition entre les différents micromécanismes de déformation a clairement été mis en évidence par l'intermédiaire de calculs éléments finis.

C'est dans le cas d'un mode de sollicitation multiaxial que la cavitation prend toute son importance en permettant d'accommoder l'augmentation de volume imposée par l'état de contrainte et en conduisant au passage d'un état de déformation à un état de contrainte plane. La plasticité se développe de manière plus extensive et l'énergie consommée au sein du matériau augmente fortement. La dépression interne critique est identique qu'elle soit évaluée à partir d'essais uniaxiaux ou triaxiaux, ce qui confirme son unique dépendance de la nature de la phase élastomère. En sommet de fissure, les interactions élastiques entre particules sont de très faible ampleur, ce qui va entraîner une cavitation brutale des nodules pour une certaine valeur de la contrainte imposée.

L'ensemble de nos travaux permet de dégager les perspectives de développements futurs dans le but d'une analyse prédictive du comportement en sommet de fissure en fonction des caractéristiques de plasticité et de dilatance des phases en présence.

POLYMERE
SEMI CRISTALLIN
VISCO ELASTICITE
VISCO PLASTICITE
RENFORT AU CHOC
ENDOMMAGEMENT
VARIATION DE VOLUME
TRACTION UNIAXIALE
PROPAGATION DE FISSURE
RUPTURE
INTERACTIONS MECANIQUES
MODELISATION ANALYTIQUE ET ELEMENTS FINIS
CAVITATION
TRANSMISSION DE LA LUMIERE
RETRODIFFUSION COHERENTE

RESUME DE LA THESE

Le PP renforcé par un copolymère éthylène-propylène sous forme nodulaire est utilisé comme élément de structure pour sa bonne résistance à la rupture. L'étude des mécanismes qui interviennent au cours de son endommagement constitue donc un enjeu important pour la compréhension et la maîtrise du renfort au choc.

Le principal phénomène qui va déterminer le comportement du matériau dans son état endommagé est la cavitation des particules d'élastomère. Suite au fort contraste de propriétés mécaniques entre la phase élastomère et la matrice, la sollicitation du matériau se traduit par le développement d'une dépression interne dans les particules qui va conduire, au delà d'un certain seuil, à leur destruction. Expérimentalement, la cavitation se manifeste par une augmentation de volume non élastique et par une modification des propriétés optiques du matériau (blanchiment). L'utilisation d'un mode de sollicitation uniaxial couplé avec une analyse par microscopie nous a permis de recueillir des informations précises concernant la séquence de cavitation des particules et les relations structure-propriétés du matériau. D'autre part, le rôle de la microstructure et la compétition entre les différents micromécanismes de déformation a clairement été mis en évidence par l'intermédiaire de calculs éléments finis.

C'est dans le cas d'un mode de sollicitation multiaxial que la cavitation prend toute son importance en permettant d'accommoder l'augmentation de volume imposée par l'état de contrainte et conduisant au passage d'un état de déformation à un état de contrainte plane. La plasticité se développe de manière plus extensive et l'énergie consommée au sein du matériau augmente fortement. La dépression interne critique est identique qu'elle soit évaluée à partir d'essais uniaxiaux ou triaxiaux, ce qui confirme son unique dépendance de la nature de la phase élastomère. En sommet de fissure, les interactions élastiques entre particules sont de très faible ampleur, ce qui va entraîner une cavitation brutale des nodules pour une certaine valeur de la contrainte imposée.

L'ensemble de nos travaux permet de dégager les perspectives de développements futurs dans le but d'une analyse prédictive du comportement en sommet de fissure en fonction des caractéristiques de plasticité et de dilatance des phases en présence.

POLYMERE
SEMI CRISTALLIN
VISCO ELASTICITE
VISCO PLASTICITE
RENFORT AU CHOC
ENDOMMAGEMENT
VARIATION DE VOLUME
TRACTION UNIAXIALE
PROPAGATION DE FISSURE
RUPTURE
INTERACTIONS MECANIKES
MODELISATION ANALYTIQUE ET ELEMENTS FINIS
CAVITATION
TRANSMISSION DE LA LUMIERE
RETRODIFFUSION COHERENTE

ABSTRACT

Because of its high impact strength, PP toughened by inclusion of micrometric rubber particles (PP-EPR blends) is often used as a structural material. The study of the mechanisms involved in material damage is an important field of investigation to understand and improve the efficiency of the rubber toughening.

The main process controlling the material behaviour is the cavitation of the rubber particles. The strong mechanical contrast between rubber and matrix mechanical properties produces a high level of internal positive hydrostatic stress in the particles. Above a certain pressure threshold, particles are destroyed. Experimentally cavitation can be detected by the increase of the non elastic volume and by the optical whitening of the material.

Uniaxial tension experiments and microscopic analysis show the density and the size of the voids in the destroyed particles. The competition between several types of micro deformation mechanisms and the influence of the particle's neighbourhood have also been explored by a finite elements analysis.

In the case of a crack tip multiaxial stress state, cavitation can lead to an increase of the impact properties: the material is able to accommodate the volume increase imposed by plain strain stress state, and the stress state changes from plane strain to plane stress. As the size of the plastic zone increases, the energy spent for the matrix flow is increased too. The critical depression level is roughly the same for uniaxial and triaxial stress states. It only depends on the type of rubber or the particle. In front of a sharp crack, mechanical interactions between particles seem to have a second order influence : the particles suddenly cavitate altogether when the state stress reaches the cavitation threshold.

Further work should try to predict more precisely the material behaviour at the crack tip according to the knowledge of the individual properties or each phase (matrix and rubber particles), taking also into account the ability to accommodate the plain strain volume increase.

POLYMER
SEMI CRYSTALLINE
VISCO ELASTICITY
VISCO PLASTICITY
TOUGHENING
DAMAGE
VOLUME VARIATION
UNIAXIAL TENSION
CRACK PROPAGATION
IMPACT STRENGTH
MECHANICAL INTERACTIONS
ANALYTICAL AND FINITE ELEMENTS MODELISATION
CAVITATION
LIGHT TRANSMISSION
COHERENT BACK SCATTERING

ABREVIATIONS CORRESPONDANT AUX PRINCIPAUX POLYMERES D'USAGE

ABS	AcryloButadiène Styrène
PP	PolyPropylène
PMMA	PolyMéthAcrylateMéthyl
RT-PMMA	PolyMéthAcrylateMéthyl Modifié (= Rubber Toughened)
PE	PolyEthylène
PEhd	PolyEthylène Haute Densité
PEbd	PolyEthylène Basse Densité
ULDPE	PolyEthylène Très Basse Densité
PS	PolyStyrène
HIPS	PolyStyrène Modifié (= High Impact PS)
POM	PolyOxyMéthylène
PC	PolyCarbonate
PET	PolyEthylène Téréphtalate
PA	PolyAmide
PVDF	PolyVinyl DiFluorène
PU	PolyUréthanne
CTBN	Butadiène-acrylonitrile terminé par une fonction carboxyle
SBR	Caoutchouc de styrène-butadiène
EPDR	Caoutchouc d'Ethylène Propylène-diène
EPR	Caoutchouc d'Ethylène Propylène
EBR	Caoutchouc d'Ethylène Butadiène
SEBS	Caoutchouc de Styrène-Butadiène-Styrène
SBS	Caoutchouc de Styrène-Ethylène-Butadiène-Styrène
PVC	PolyChlorure de Vinyle
PB	PolyButadiène

LEXIQUE

σ	contrainte vraie	Pa
σ_y	contrainte seuil de plasticité	Pa
$\langle \sigma_y \rangle$	contrainte seuil de plasticité macroscopique en traction uniaxiale	Pa
$\langle \bar{\sigma}_y \rangle$	contrainte seuil de plasticité macroscopique déterminée sous un état de contrainte triaxial	Pa
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	contraintes dans les directions principales	Pa
σ_e	contrainte équivalente de von-Mises	Pa
σ_{cav}	contrainte de cavitation	Pa
$\langle \sigma_{cav} \rangle$	contrainte de cavitation macroscopique	Pa
$\tilde{\sigma}_z$	contrainte d'amorçage des craquelures	Pa
P_c	contrainte hydrostatique de cavitation (seuil de dépression critique de cavitation)	Pa
P, σ_h	pression hydrostatique	Pa
ε	déformation vraie	-
ε_x	déformation vraie dans la direction de la sollicitation	-
ε_y	déformation vraie dans la direction transversale (largeur de l'échantillon)	-
ε_{yield}	déformation au seuil de plasticité	-
ε_z	déformation vraie dans la direction transversale (épaisseur de l'échantillon)	-
ε_n	déformation nominale	-
ε_{cav}	déformation macroscopique à l'origine de la cavitation	-
$\dot{\varepsilon}$	vitesse de déformation	-
$\dot{\varepsilon}_{yield}$	vitesse de déformation au seuil associée au seuil plastique	-
μ	module de cisaillement	Pa
K	module de compressibilité	Pa
E	module d'Young	Pa
ν	coefficient de Poisson	-

X	paramètre du critère de Bowden-Oxbourrough	Pa ²
Y	paramètre du critère de Bowden-Oxbourrough	Pa
V _f	fraction volumique de renfort en particules	-
V _d	fraction volumique de particules ayant cavité	-
V _{nd}	fraction volumique de particules intactes	-
v _f	fraction volumique locale de renfort en particules	-
VER	volume élémentaire représentatif	-
$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{cav.}$	variation de volume du matériau résultant du phénomène de cavitation	-
$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{total}$	variation de volume totale du matériau	-
$\left(\frac{\Delta \widehat{V}}{V_0}\right)$	variation de volume associée à une particule	$-\left(\frac{\Delta \widehat{V}}{V_0}\right)_c$
	variation de volume associée à une particule permettant la création d'une cavité	-
R	constante des gaz parfaits	J/(mol.K)
V _a	volume d'activation	m ³
L _p	longue période	m
v _e	densité d'enchevêtrements	m ⁻³
M _e	masse moléculaire entre enchevêtrements	g.mol ⁻¹
M _n	masse moléculaire en nombre	g.mol ⁻¹
M _w	masse moléculaire en masse	g.mol ⁻¹
I	indice de polymolécularité	-
C _∞	paramètre de Flory	-
γ _r	tension de surface de l'élastomère	J.m ⁻²
λ _{max}	taux maximum d'extension des chaînes de polymère	-
ID	distance inter-particules	m
T	température	°C
T _g	température de transition vitreuse	°C
T _f	température de fusion	°C
c	paramètre de maille dans la direction des chaînes	m
e	épaisseur des échantillons de traction uniaxiale	m
s *	section efficace de diffusion d'un photon	m ²

<i>s</i>	section efficace de transport d'un photon	m ²
<i>L</i>	libre parcours moyen de diffusion d'un photon	m
<i>L</i> *	libre parcours moyen de transport d'un photon	m
<i>n</i>	indice optique associé à un diffuseur	-
<i>n</i> '	indice optique associé à un diffuseur homogénéisé	-
<i>n</i> ₀	indice optique d'un polymère en masse	-
<i>f</i> _{vide}	fraction volumique de vide par diffuseur	-
<i>r</i>	nombre de diffuseurs par unité de volume	m ⁻³
<i>r</i>	rayon d'un diffuseur	m
<i>χ</i> _v	taux de cristallinité	-
CT	Compact Tension : éprouvette normalisée pour essais de propagation de fissure	
K_I	facteur d'intensité de contrainte	Pa.m ^{1/2}
K_{IC}	facteur d'intensité de contrainte critique ou ténacité	Pa.m ^{1/2}
<i>h</i>	demi-hauteur de la zone blanchie en sommet de fissure	m
<i>a</i>	longueur de fissure	m
B	épaisseur de l'éprouvette de type CT	m
W	longueur de l'éprouvette de type CT	m
<i>R</i> (<i>φ</i>)	rayon de la zone blanchie en tête de fissure	m
MEB	microscopie électronique à balayage	-
MET	microscopie électronique à transmission	-
AFM	microscopie à force atomique	-

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De par leur mise en oeuvre aisée, leurs faibles coûts de production et leur légèreté, les matériaux polymères entrent de plus en plus souvent dans la fabrication d'éléments de structure. Le secteur des transports porte notamment un intérêt tout particulier à l'emploi des matières plastiques. Or, les critères de fiabilité et de sécurité dans le dimensionnement des structures requièrent une maîtrise parfaite des propriétés ultimes des matériaux qui les composent.

Parmi ces matériaux, les mélanges de polymères constituent un pôle de recherche des plus prometteurs. Utilisé pour la fabrication de pare-chocs, le polypropylène renforcé par un copolymère éthylène-propylène sous forme nodulaire en constitue un exemple d'autant plus intéressant qu'il prend une importance technologique croissante. En effet, l'introduction d'une certaine fraction d'une deuxième phase de nature élastomère permet d'agir sur la propriété de résistance à la rupture de ce type de matériau. L'endommagement par cavitation est un phénomène observé dans de très nombreux composés multi-phases, et que l'on relie à de bonnes propriétés au choc du matériau sans pour autant que les relations de cause à effet aient été clairement définies. La compréhension des mécanismes qui conduisent à la ruine est donc un enjeu important pour la conception de nouveaux matériaux présentant une meilleure résistance à la rupture : elle constitue la problématique de cette thèse. Ce travail a été réalisé à l'Institut C.Sadron (CNRS UPR 22) à Strasbourg en collaboration avec le centre de recherches d'ATO-FINA à Lacq.

Une approche basée sur la complémentarité entre des essais expérimentaux et des simulations numériques du comportement mécanique a été adoptée. En effet, le matériau que nous avons étudié est un produit industriel de structure complexe. Il apparaît souvent difficile d'arriver à isoler les rôles respectifs des différentes entités caractéristiques composant sa microstructure au niveau du processus d'endommagement. L'emploi de simulations numériques nous a permis de traiter divers cas d'école (influence de l'existence d'amas de particules, proximité d'une surface libre de contrainte...) et d'établir des tendances et des prédictions en fonction de la structure du composé étudié.

Nous avons utilisé des sollicitations mécaniques imposées sous deux formes. Tout d'abord des essais unidirectionnels de traction. De part la facilité de l'accès à la connaissance des champs de contraintes et de déformations, nous avons pu utiliser ces informations afin d'accéder à des renseignements précis sur le processus de cavitation. Des essais de

propagation de fissure ont ensuite été réalisés afin de tester le matériau dans les conditions d'application pour lesquelles il a été initialement développé. Le rôle de la cavitation en sommet de fissure est en effet assez particulier : le déclenchement du processus introduit la possibilité d'accommoder la variation de volume imposé par l'état de contrainte, ce qui se traduit par une réorganisation des contraintes au sein du matériau.

Sur le plan expérimental, des mesures relatives aux évolutions de certaines caractéristiques physiques et mécaniques du matériau au cours de son endommagement ont été employées. Du point de vue de l'aspect mécanique, elles sont constituées par la loi de comportement du matériau et sa propension à propager des fissures, ainsi que par la variation de volume découlant de la formation des cavités. En ce qui concerne les paramètres physiques, ils sont essentiellement reliés à l'aptitude du matériau à diffuser la lumière, c'est à dire à son blanchiment. En effet, une technique d'analyse originale développée au laboratoire permet à partir d'un couplage avec la mesure de variation de volume d'accéder à des informations d'ordre quantitatif sur le processus de cavitation. Enfin, une analyse par microscopie électronique a contribué à clarifier les relations entre la structure et les propriétés du PP renforcé.

Dans la totalité de ce document, nous avons porté plus particulièrement attention au phénomène de cavitation des particules d'élastomère. L'organisation de ce manuscrit est la suivante :

Dans un premier chapitre, nous avons rassemblé les bases bibliographiques qui ont permis de faciliter la compréhension de l'étude que nous avons entreprise.

Une caractérisation précise du PP renforcé étudié est présentée dans un deuxième chapitre ; le rôle et l'influence de l'étape de recuit auquel le matériau a été soumis ont notamment été explicités.

ANALYSE SOUS MODE DE SOLLICITATION UNIAXIAL :

Les travaux considérant une sollicitation mécanique du matériau appliquée sous la forme d'une traction uniaxiale sont l'objet des chapitres III à VI.

Dans le chapitre III, nous avons étudié les premiers stades de la déformation et l'apparition de l'endommagement.

Lorsque la génération de cavités multiples conduit à l'opacité du matériau, il est possible d'accéder à la séquence de cavitation, c'est à dire à l'évolution de la taille et de la quantité de diffuseurs générés au cours de l'essai de traction. La technique utilisée ainsi qu'une analyse par microscopie électronique ont été développées au chapitre IV.

Le chapitre V propose quant à lui de relier le développement de la cavitation aux modifications d'un certain nombre de paramètres relatifs aux caractéristiques mécaniques du matériau.

A partir d'une approche locale faisant intervenir des calculs par éléments finis, nous avons pris en compte dans le chapitre VI l'influence du voisinage d'une particule sur son habilité à caviter, ainsi que son rôle dans la compétition entre les divers micromécanismes de déformation.

ANALYSE SOUS MODE DE SOLLICITATION MULTIAXIAL :

Un ultime chapitre (VII) s'est penché sur le comportement du matériau sous sollicitation multiaxiale à travers des expériences faisant intervenir une analyse de la zone blanchie en tête de fissure. Un volet plus théorique présentant des simulations numériques traitant des phénomènes d'interactions entre les particules a aussi été abordé. Enfin, une mise en parallèle des informations recueillies avec celles issues de tests uniaxiaux a pu être réalisée.

Après quoi, nous avons conclu ce travail et proposé des perspectives éventuelles de poursuite dans le but d'arriver à proposer une estimation de la résistance au choc du PP renforcé en fonction des caractéristiques des phases en présence.

CHAPITRE I

ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

RESUME DU CHAPITRE I.....	6
1. MECANISMES DE DEFORMATION ET D'ENDOMMAGEMENT DANS LES POLYMERES.....	9
1.1. Cas des polymères amorphes.....	9
1.1.1. Bandes de cisaillement	9
1.1.2. La plasticité	11
1.1.3. La striction.....	12
1.1.4. Formation de craquelures ou 'crazing'	13
1.2. Cas des polymères semi-cristallins	15
1.2.1. Approche microstructurale	15
<u>1.2.1.1. Interactions entre zones amorphes et cristallines</u>	<u>15</u>
<u>1.2.1.2. Micromécanismes propres à la phase cristalline</u>	<u>17</u>
1.2.2. Les craquelures dans les semi cristallins	18
1.2.3. Les bandes de cisaillement dans les semi cristallins	20
1.3. Compétition entre les différentes formes d'endommagement	20
1.4. Mécanismes de déformation pouvant jouer un rôle dans le renforcement au choc des polymères semi-cristallins	22
1.4.1. Les craquelures	22
1.4.2. Formation de cavités au sein du matériau	22
<u>1.4.2.1. Cavitation de l'élastomère et développement de la plasticité.....</u>	<u>22</u>
<u>1.4.2.2. Cavitation dans la matrice</u>	<u>22</u>
1.4.3. Déviation de la fissure ou 'crack branching'	22
2. ANALYSE DETAILLEE DU PROCESSUS DE CAVITATION.....	22
2.1. Approche mécanique	22
2.1.1. Apparition de la cavitation	22
2.1.2. Influence des paramètres mécaniques	22
2.1.3. Caractérisation macroscopique	22
2.1.4. Discussion.....	22
2.2. Mode d'action de la cavitation	22
2.2.1. Généralités	22
2.2.2. Influence du mode de sollicitation	22
2.3. Mise en évidence expérimentale	22
2.3.1. Notion d'endommagement mécanique	22
2.3.2. Variation de volume	22
2.3.3. Diffusion du rayonnement par la cavitation.....	22
2.3.4. Modification des propriétés mécaniques dynamiques.....	22
2.4. Observation des surfaces de rupture	22
3. ROLE DES DIFFERENTS PARAMETRES INFLUANT SUR LA RESISTANCE AU CHOC.....	22
3.1. La matrice	22
3.1.1. Paramètres moléculaires	22
3.1.2. Structure cristalline et influence de la présence des particules	22
3.2. L'élastomère	22
3.2.1. Taux d'élastomère et taille des particules	22
3.2.2. Morphologie des particules	22
3.2.2. Adhésion à l'interface.....	22
3.2.3. Nature et caractéristiques physiques de l'élastomère	22

RESUME DU CHAPITRE I

Dans ce premier chapitre consacré à une étude bibliographique, nous proposons une synthèse des diverses informations disponibles dans la littérature concernant les mécanismes de renfort au choc de polymères renforcés par l'ajout d'une phase élastomère sous forme nodulaire.

Nous avons commencé par passer en revue les différents mécanismes de déformation plastique et d'endommagement pouvant intervenir lors de la sollicitation mécanique d'un polymère semi-cristallin [2, 5, 17]. Dans un premier temps, c'est la phase amorphe qui va accommoder la totalité de la déformation puisque c'est elle qui se déforme le plus aisément [10]. Si l'on continue à déformer le matériau, les mécanismes qui vont être observés seront dans leur globalité identiques à ceux observés dans le cas des amorphes [13, 31]. On note cependant l'existence de quelques micromécanismes spécifiques à la présence d'une fraction cristalline du matériau [26, 23]. La phase amorphe liée va permettre la transmission des contraintes aux parties cristallines [22, 23]. Sous de fortes contraintes, leur destruction peut intervenir via un mécanisme de fibrillation [27, 28, 29]. Les rôles respectifs de ces divers micromécanismes sont dépendants des caractéristiques du matériau et de l'état de contrainte imposé [21, 34]. Il est par ailleurs possible d'envisager une approche globale faisant intervenir l'utilisation de divers critères d'apparition leurs étant associés [35, 36].

Dans certaines situations, la combinaison de ces mécanismes de déformation avec la présence des particules d'élastomère va permettre d'accéder à de bonnes propriétés choc.

C'est notamment ce qui se produit lorsque la matrice se déforme par formation de craquelures multiples. Sous couvert que les nodules aient une taille assez importante et que leur adhésion avec la matrice soit suffisante, ils peuvent à la fois constituer des sites d'initiation et d'arrêt de craquelures [38, 39, 40].

Un second cas favorable est celui où la sollicitation va conduire à la formation de cavités au sein du matériau [24, 49, 61]. Ce processus de cavitation, en lui-même très peu consommateur d'énergie [45], est issu d'un fort contraste de propriétés mécaniques à l'échelle de la microstructure [42]. Il en découle le relâchement d'une partie des contraintes dans la matrice ce qui, sous certaines conditions, va entraîner une augmentation de la taille de la zone plastique et conduire à une forte consommation d'énergie au sein du matériau [46]. D'après [60] et en vertu de l'expérience développée au laboratoire, nous notons que le gain énergétique est maximal si la contrainte de cavitation associée aux particules est proche du seuil de plasticité local de la matrice.

Dans le cadre de notre étude, c'est spécifiquement le cas où ces cavités prennent naissance au cœur des nodules de renfort qui nous intéresse. En effet, suite au très faible module de cisaillement de l'élastomère, la sollicitation mécanique du matériau se traduit par le développement d'une dépression interne dans les particules [42, 52, 54]. Au-delà d'un certain seuil, ces dernières sont détruites.

Il est très important de remarquer que l'intérêt du déclenchement de la cavitation diffère selon le mode de sollicitation [63]. En traction uniaxiale, le rôle des particules d'élastomère, saines ou endommagées, se limite à celui de sites de concentration de contrainte. Au cours d'essais de propagation de fissure et donc pour un mode de sollicitation triaxial, la cavitation des particules permet d'accommoder l'augmentation de volume imposée par le matériau en sommet de fissure. La redistribution des contraintes dans la matrice se traduit alors par une transition vers un état de contraintes planes qui permet à la plasticité de se développer sur une zone plus étendue [62, 65]. Néanmoins, ce sont des essais de traction uniaxiale qui ont été les plus fréquemment utilisés afin d'étudier le phénomène de cavitation. Sa mise en évidence expérimentale peut se baser sur la mesure de l'augmentation du volume des matériaux [47, 70, 72, 73], ainsi que sur les modifications de leur aptitude à diffuser les rayonnements (le matériau 'blanchit') [47, 72, 57, 74].

Dans le cas où ce sont les particules d'élastomère qui contrôlent les mécanismes de déformation c'est à dire celui où elles cavitent, les caractéristiques de la matrice n'interviennent qu'au second plan sur la modification de la résistance au choc [91]. C'est à cette situation que nous faisons ici référence.

Il est communément admis que la contrainte correspondant à l'initiation du phénomène de cavitation dépend des paramètres physiques caractéristiques de l'élastomère et qui font qu'une cavité aura la possibilité de se développer ou non au sein du nodule [57, 58]. Ces derniers sont reliés à la cohésion interne de la phase élastomère : ce sont notamment la tension de surface γ_f [54], et le taux maximum d'extension des chaînes λ_{\max} , qui est une fonction du taux de réticulation [112, 113]. Cependant, non seulement ces paramètres sont difficiles à évaluer pour l'élastomère en masse, mais ils ne sont pas forcément représentatifs des propriétés de l'élastomère lorsque celui-ci est confiné sous forme de nodules dans la matrice.

D'autre part, si l'on considère un taux de renfort fixé, la gamme de taille qui permet d'accéder à de bonnes propriétés au choc semble assez étroite [54]. En effet, les particules doivent avoir une taille minimale qui leur permette d'emmagasiner suffisamment d'énergie afin de pouvoir caviter [42, 54, 55]. En plus de cela, la distance relative entre les nodules doit être suffisamment petite de manière à ce que suite à leur cavitation, les champs de contrainte autour des cavités puissent interagir et permettent au matériau de se retrouver dans un état de contraintes planes [59]. On note par ailleurs que pour des vitesses de sollicitation rapides, les

grosses particules peuvent jouer le rôle de sites d'instabilité et conduire à l'obtention d'un comportement de type fragile [107].

Une augmentation de la fraction volumique de renfort se traduit par une diminution de la rigidité initiale du matériau [121]. Afin de palier à cet inconvénient est apparue l'idée d'utiliser des particules de type core-shell constituées d'un cœur rigide [81, 89, 103]. Ce type de renfort semble tout aussi efficace que celui constitué par l'emploi de particules à cœur mou, le processus de cavitation se déclenchant dans la couronne d'élastomère [47].

En conclusion, nous pouvons dire que les informations provenant de cette étude de la littérature donnent accès à un certain nombre d'informations très intéressantes concernant le phénomène de cavitation. Elles ne permettent cependant pas de proposer une 'recette' visant à évaluer les caractéristiques exactes de la phase élastomère qui conduirait à optimiser le renfort au choc.

1. MECANISMES DE DEFORMATION ET D'ENDOMMAGEMENT DANS LES POLYMERES

Les mécanismes de déformation et d'endommagement observés dans un matériau sont étroitement liés à sa nature. Nous avons choisi de commencer cette étude bibliographique en présentant les divers mécanismes qui pourront être rencontrés lors de l'étude de notre PP renforcé. En effet, une connaissance précise de ces processus est nécessaire à l'analyse du comportement global du matériau. Nous verrons que l'hétérogénéité de notre matériau, relative à la présence de deux phases polymères mais aussi à la nature semi-cristalline de la matrice, va conduire à des modes de déformation particuliers. De plus, la présence d'éléments de structure de nature différente pourra conférer une certaine stabilité aux micromécanismes de déformation, et de ce fait retarder la ruine du matériau.

1.1. Cas des polymères amorphes

1.1.1. Bandes de cisaillement

La naissance de bandes de cisaillement se localise dans des zones à forte concentration de contraintes [1]. Bien que leur apparition soit fréquemment associée au développement de plasticité dans le matériau, Argon [2] montre qu'elles sont en fait antérieures à celle-ci. Si l'on considère la loi de comportement du matériau, leur apparition correspond à l'écart de cette dernière à la loi de Hooke ($\sigma = E\varepsilon$). Leur existence a été constatée lors d'essais de compression au cours desquels le développement de craquelures est peu probable : elles se caractérisent par une inclinaison de l'ordre de 45° par rapport à la contrainte extérieure imposée. Ce processus de glissement rappelle fortement les mécanismes de dislocations et les plans de glissement rencontrés dans les structures métalliques. Pour les polymères initialement transparents, ces bandes peuvent parfois être mises en évidence par des mesures de biréfringence [3].

Deux types de bandes de cisaillement sont à distinguer : des bandes fines, généralement qualifiées de diffuses (une multitude de bandes se développent et couvrent un domaine relativement grand), et des bandes plus larges se développant individuellement (en anglais, 'coarse bands') [4].

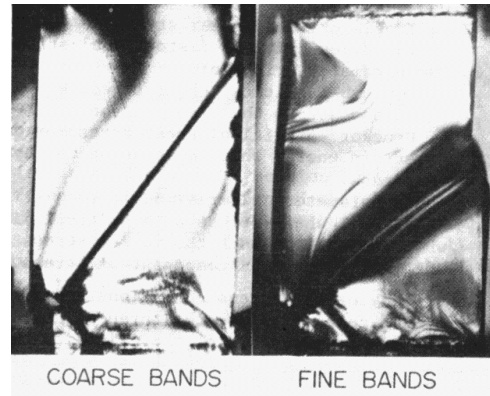


Figure 1 : Bandes larges ('coarse') et diffuses ('fine') générées par compression d'un échantillon de PS [4] (on voit que la bande large est présente de manière isolée alors que les bandes fines sont difficiles à visualiser individuellement).

Le mode de chargement et la température déterminent le type de bandes rencontrées (par exemple, diffuses pour les vitesses lentes et les hautes températures). Dans le cas du PS, du PP et du PB, un ratio T/T_g de 0.75 constitue la transition entre les deux modes de propagation [5]. Le tableau ci-dessous résume leurs principales caractéristiques.

Bandes de cisaillement larges	Bandes de cisaillement diffuses
propagation rapide	propagation lente
localisées	s'étendent par multiplication zone large
rupture fragile à déformation faible	rupture ductile à déformation importante
se croisent à 80°	se croisent à 90°

Tableau 1 : Modes de propagation et caractéristiques des bandes de cisaillement larges et diffuses [5].

Il est à noter que le taux de déformation plastique à l'intérieur d'une bande de cisaillement peut être supérieur d'un ou deux ordres de grandeur à la déformation macroscopique moyenne du polymère à la rupture. Cette proportion est légèrement plus faible dans le cas des bandes diffuses.

D'autre part, les intersections entre bandes constituent des sites de faiblesse qui peuvent initier craquelures et fissures (voir paragraphe 1.1.4.).

1.1.2. La plasticité

Les bandes de cisaillement sont l'une des manifestations visibles des micromécanismes de déformation associés à la plasticité. Leur propagation et leur multiplication sont donc contrôlées par la déformation plastique du polymère [6]. Dès qu'elles s'étendent à une fraction non négligeable du matériau, elles conduisent au développement d'une plasticité macroscopique.

Nous rappellerons ici brièvement une approche possible du phénomène de plasticité.

Selon la théorie d'Eyring [7], l'écoulement plastique est un phénomène thermiquement activé. Dans l'état non sollicité mécaniquement, la plasticité correspond au franchissement par les molécules d'une barrière de potentiel ΔH_a très élevée. Ce saut est donc peu probable. L'application d'une contrainte σ modifie la hauteur de cette barrière et facilite le passage vers un état de moindre énergie. La vitesse de déformation est alors directement reliée à la fréquence de saut. On peut donc écrire :

$$\dot{\epsilon}_{\text{yield}} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\sigma_y V_a}{2RT}\right) \quad (1)$$

que l'on peut réarranger :

$$\frac{\sigma_y}{T} = \left(\frac{2}{V_a}\right) \left[\frac{\Delta H_a}{T} + 2.3 R \log \left(\frac{\dot{\epsilon}_{\text{yield}}}{\dot{\epsilon}_0} \right) \right] \quad (2)$$

avec V_a volume d'activation de la molécule, R constante des gaz parfaits, σ_y et $\dot{\epsilon}_{\text{yield}}$ respectivement contrainte seuil et vitesse de déformation plastique, et $\dot{\epsilon}_0$ une constante.

La quantité $\sigma_y V_a$ représente l'énergie absorbée par le segment moléculaire mobile pour franchir la barrière énergétique.

C'est une approche très simplifiée qui considère qu'un unique processus moléculaire est responsable de la plasticité. Eyring a lui-même modifié son modèle en s'associant avec Ree dans une approche faisant cette fois-ci intervenir plusieurs types de mouvements moléculaires associés aux différentes relaxations telles que α et β [8]. Ce nouveau modèle, bien que semi empirique, permet de décrire correctement l'évolution du seuil de plasticité avec la température et la vitesse de déformation. On notera qu'une bonne adéquation avec la réalité est obtenue bien que les modifications structurales du polymère ne soient pas prises en ligne de compte.

1.1.3. La striction

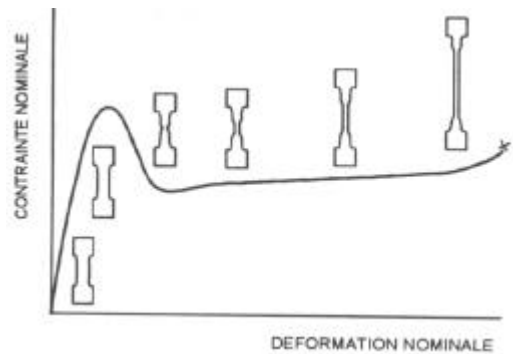


Figure 2 : Courbe de traction caractéristique du développement stable d'une striction (éprouvettes cylindriques de PEhd) [9].

Certains polymères présentent un phénomène de striction : il apparaît lorsque la déformation homogène devient instable. L'origine de ce comportement est souvent le développement de bandes de cisaillement très localisées à partir d'un défaut géométrique. Une fois amorcée, sa propagation est le résultat d'une triaxialité des contraintes résultant d'une diminution locale de la section [10] (cet état de triaxialité peut par ailleurs être quantifié par le calcul du facteur de Bridgman [11]). Contrairement au cas des métaux, la striction ne conduit pas forcément à la rupture prématurée du matériau : elle peut se stabiliser et s'étendre à toute la longueur de l'éprouvette. La construction de Considère permet de prévoir non seulement l'apparition de la striction, mais aussi si elle va se propager de manière stable ou catastrophique [12, 13]. Selon Considère [14, 15], la striction correspond à un maximum de la force. On a alors :

$$\frac{dF}{F} = \frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{dS}{S} = 0 \quad (3)$$

où σ est ici la contrainte vraie. Ceci s'écrit aussi, avec ϵ la déformation vraie et ϵ_n l'allongement nominal :

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \sigma \quad \text{ou} \quad : \quad \frac{d\sigma}{d\epsilon_n} = \frac{\sigma}{1 + \epsilon_n} \quad (4)$$

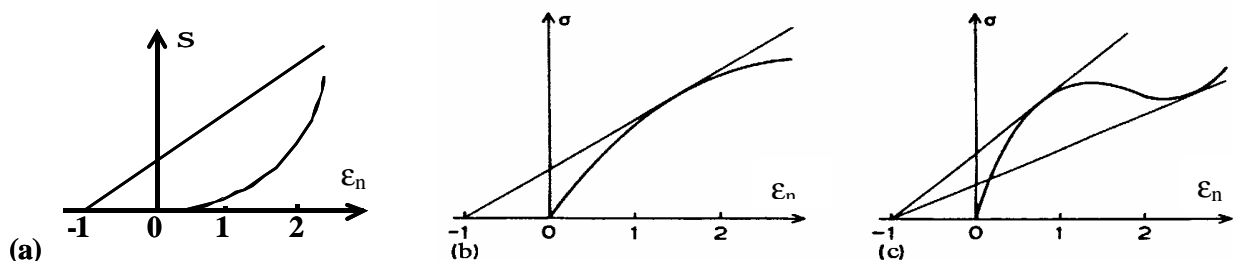


Figure 3 : Construction de Considère avec : a) pas de tangente possible = pas de striction ; b) une tangente d'où striction qui s'amorce puis fracture ; c) deux tangentes d'où striction et propagation stable de celle-ci [16].

1.1.4. Formation de craquelures ou 'crazing'

Lors de la sollicitation mécanique d'un polymère, des craquelures (ou 'crazes') peuvent apparaître perpendiculairement à la direction de traction principale. Leur morphologie est celle d'une fissure dont les bords opposés seraient reliés par des macromolécules très étirées se présentant en faisceau, aussi appelées fibrilles [17]. La forme des craquelures correspond à celle de la zone plastique de Dugdale-Barrenblat. Les dimensions caractéristiques sont annotées sur la figure 4 ci-dessous. La présence de ces craquelures, que l'on nomme aussi parfois 'pseudo-fissures', n'est pas forcément liée à une rupture imminente du matériau (voir paragraphe 1.3.1.).

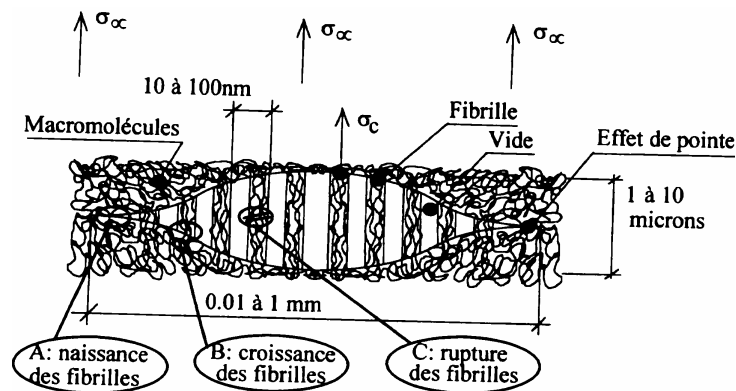


Figure 4 : Microstructure d'une craquelure sans fissure : dimensions caractéristiques associées et évolution du rôle des fibrilles [17].

On notera que les fibrilles sont étirées à des taux bien supérieurs à ce qui peut être supporté par le polymère massif. En effet, leur orientation leur confère une très grande rigidité et elles peuvent transmettre entre les lèvres de la fissure des contraintes voisines du seuil de plasticité du matériau.

Plusieurs hypothèses ont été proposées quant à l'*initiation* des craquelures. Il est communément admis qu'elles se forment à partir de défauts de structure du polymère (fluctuations de densité, impuretés, ...), ces derniers permettant de générer à l'échelle microscopique la forte dépression hydrostatique nécessaire à leur développement [18]. Certains auteurs tel Friedrich [5] proposent comme sites propices à la formation de craquelures les intersections entre bandes de cisaillement : la distorsion du matériau y est en effet importante et peut conduire à la formation de précurseurs des craquelures sous forme de microcavités. On notera que cette hypothèse rend possible la formation de craquelures pour des sollicitations de type compression.

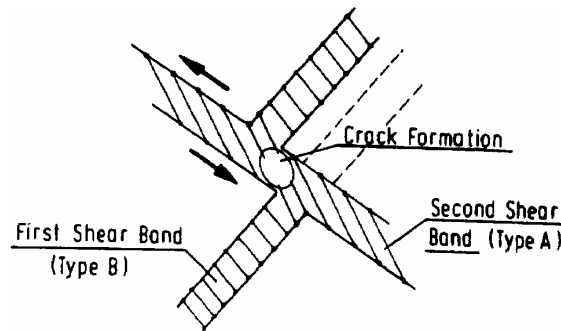


Figure 5 : Site propice à la formation de craquelures selon Friedrich : l'intersection de bandes de cisaillement [5].

La structure macromoléculaire va aussi jouer un rôle d'importance : Wu [19] relie directement la contrainte d'amorçage des craquelures $\tilde{\sigma}_z$ à la densité d'enchevêtrements ν_e , du fait qu'il l'associe à une rupture de chaîne. Il propose l'expression suivante :

$$\tilde{\sigma}_z \propto f_z \nu_e^{1/2} \tag{5}$$

avec f_z paramètre dépendant du volume libre et sensible au vieillissement physique du matériau.

Les mécanismes de croissance et d'avancée de la craquelure explicités sur la figure 6 mettent en relief le rôle primordial des paramètres relatifs aux enchevêtrements ($M_e, \nu_e \dots$). En effet, le polymère se comporte comme un liquide à seuil et son écoulement est régit par les nœuds physiques entre macromolécules.

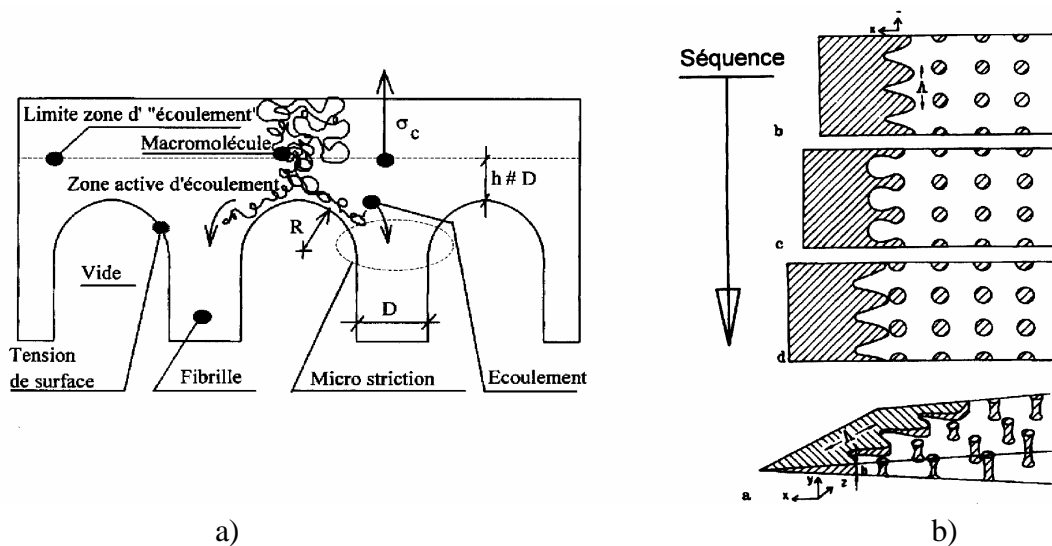


Figure 6 : Amorçage et propagation d'une craquelure : a) mécanisme d'extraction de matière par une fibrille qui s'allonge [17]; b) mécanisme d'instabilité de ménisque à l'avancée du front de craquelure [20].

La *croissance* des craquelures se fait soit par fluage (allongement et amincissement des fibrilles jusqu'à leur rupture), soit et ce le plus fréquemment, par extraction de matière de la masse du polymère. Dans ce cas, le polymère formant la jonction entre les deux bords de la craquelure s'écarte et forme des 'doigts' dont la section va progressivement se réduire et conduire à la formation de fibrilles [18]. Le diamètre des fibrilles reste ensuite à peu près constant lors de l'avancée du front de craquelure.

1.2. Cas des polymères semi-cristallins

L'étude des mécanismes de déformation et d'endommagement des polymères semi-cristallins est rendue plus complexe par l'hétérogénéité de leur structure. Néanmoins, les mécanismes de déformation sont globalement identiques à ceux évoqués dans le cas des polymères amorphes. Ils feront cependant intervenir des éléments microstructuraux de nature différente.

1.2.1. Approche microstructurale

Dans ce qui va suivre, on considère un polymère semi-cristallin étudié à une température supérieure à la température de transition vitreuse T_g de la phase amorphe. En effet, en dessous de T_g , il n'y a que peu de contraste entre les propriétés mécaniques des différentes phases. Pour $T > T_g$, le matériau contient à la fois des parties dans l'état caoutchoutique et à l'état vitreux, ce qui va lui conférer une certaine richesse au point de vue des micromécanismes de déformation.

1.2.1.1. Interactions entre zones amorphes et cristallines

L'entité caractéristique de la microstructure d'un semi-cristallin est la cristallite : elle se présente sous la forme d'une structure composite de type 'sandwich'. La longue période L_p rend compte de l'épaisseur de la séquence d'empilement des lamelles cristallines et des parties amorphes. La phase amorphe liée permet la transmission des contraintes entre les zones cristallines. Deux modes de déformation vont pouvoir intervenir au niveau de ces empilements [10] :

➤ le glissement interlamellaire, au cours duquel la phase amorphe est cisailée (figure 7, b). Ce processus conduit à une modification de L_p . Son action la plus importante est de favoriser l'orientation des lamelles dans la direction de la sollicitation [21].

> la séparation interlamellaire, qui se traduit par une augmentation de L_p lors d'une traction perpendiculaire à l'empilement (figure 7, c). La densité du polymère chute alors, et ce type de mécanisme peut même être à l'origine de la création de cavités interlamellaires.

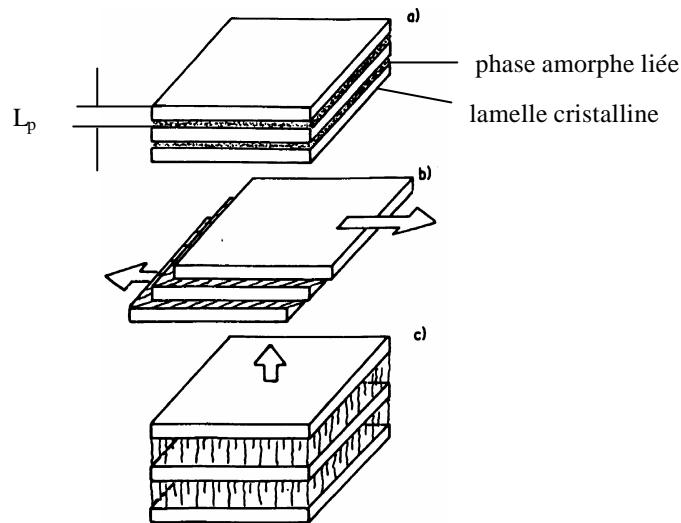


Figure 7: Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins (petites déformations) [10] : a) état non déformé ; b) glissement interlamellaire ; c) séparation interlamellaire .

Intuitivement, nous sommes amenés à penser que les macromolécules faisant partie de l'amorphe lié (ou 'tie-molecules') vont jouer un rôle important dans ce type de micromécanismes. L'importance du rôle de cette phase amorphe liée est par ailleurs confirmée par Castagnet [22], qui lui associe une viscosité apparente et un module d'Young caractéristique. Bowden et Young [23] pensent que l'extension de ces macromolécules liées est à l'origine de la création d'une force de retour vers l'état non déformé. La déformation appliquée au matériau serait d'autant plus réversible que ces macromolécules de liaison seraient de taille importante [24].

Si l'on prend le cas d'un sphérolite de PP soumis à une traction uniaxiale [25], la déformation s'initie au centre de ce dernier. Elle se propage ensuite aux zones équatoriales, où les lamelles vont s'écartier les unes des autres. Dans les zones diagonales, les lamelles subissent les deux types de mécanismes (glissement + séparation). Globalement, le sphérolite est étiré dans la direction de traction : il prend une forme ellipsoïdale.

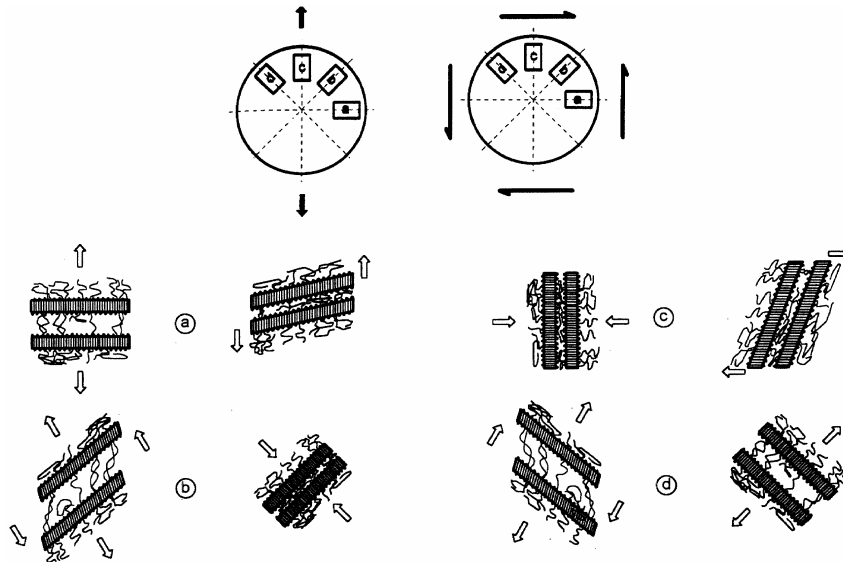


Figure 8 : Réponse d'un sphérolite à des sollicitations de traction uniaxiale et de cisaillement : comportement des différentes régions en fonction de leur position au sein du sphérolite [25].

1.2.1.2. Micromécanismes propres à la phase cristalline

Compte tenu de la grande rigidité des parties cristallines par rapport aux parties amorphes, ces dernières vont intervenir ultérieurement dans le processus de déformation. Dans les matériaux cristallins, les plans de glissement sont le plus souvent ceux présentant une densité atomique élevée ; il en est de même pour la direction de glissement [10, 23]. De plus, compte tenu des types de liaisons entre atomes (covalentes le long de la chaîne et Van der Waals entre chaînes voisines), on peut considérer que seuls sont potentiellement actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe de la chaîne. On pourra distinguer les glissements dans la direction de la chaîne, qui sont les plus faciles, de ceux perpendiculaires aux chaînes qui vont intervenir suite à l'orientation favorable de certains cristaux. Pour une même valeur du cisaillement, le glissement peut présenter deux aspects : le 'fine slip' où il intervient de manière égale pour tous les plans, et le 'coarse slip' où seul un nombre réduit de plans sont concernés mais avec une intensité plus importante. On remarque que la terminologie employée est la même que celle ayant trait aux bandes de cisaillement dans les amorphes.

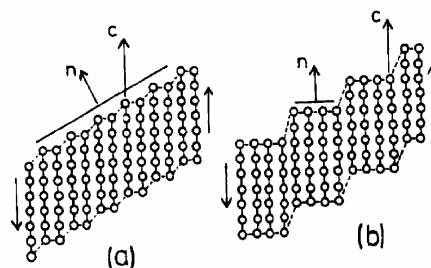


Figure 9 : Glissement entre plans cristallins : a) bande diffuse ; b) bande large [23].

Si le polymère est sollicité sous des contraintes élevées, ce qui impose donc une déformation rapide, une transformation de type maclage peut être observée. Cette transformation est moins probable que le cisaillement sur le plan énergétique, mais peut néanmoins intervenir dans le cas de cristaux à faible symétrie. Le cristal déformé est alors symétrique du cristal non déformé par rapport au plan de macle.

Sous l'action de la contrainte, la phase cristalline peut changer instantanément de nature, et ce pour l'ensemble du matériau : nous avons alors à faire à une transformation martensitique. Dans le cas du PP cristallisé sous sa forme β , ce type de modification structurale intervient lorsque le polymère développe une striction : la phase β disparaît au profit de la phase α [26]. Les mécanismes que nous venons de décrire n'agissent que sur une petite échelle (sauf la transformation martensitique) et n'affectent pas l'ordre cristallin dans son ensemble.

Pour les grandes déformations au contraire, nous avons à faire à un comportement spécifique des polymères semi-cristallins conduisant à la destruction des cristaux. Après que les mécanismes précédemment décrits soient intervenus et aient provoqué le basculement des chaînes à l'intérieur de la lamelle ainsi que leur orientation dans la direction d'étirage, les cristaux vont se fragmenter en blocs plus petits. Ces derniers restent cependant reliés par des macromolécules amorphes. On passe alors d'une microstructure sphérolitique à fibrillaire [5, 10]. Lorsque cette fibrillation est massive, elle sera associée à la formation d'une striction. Péterlin [27, 28, 29] a par ailleurs étudié en détails ces mécanismes dans le cadre de l'étude du PE étiré à froid.

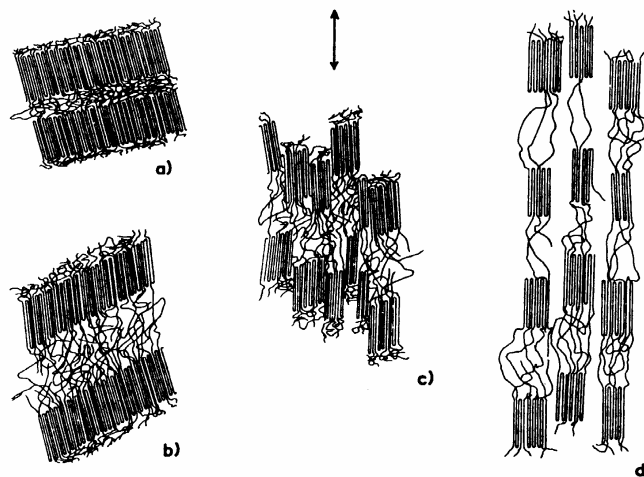
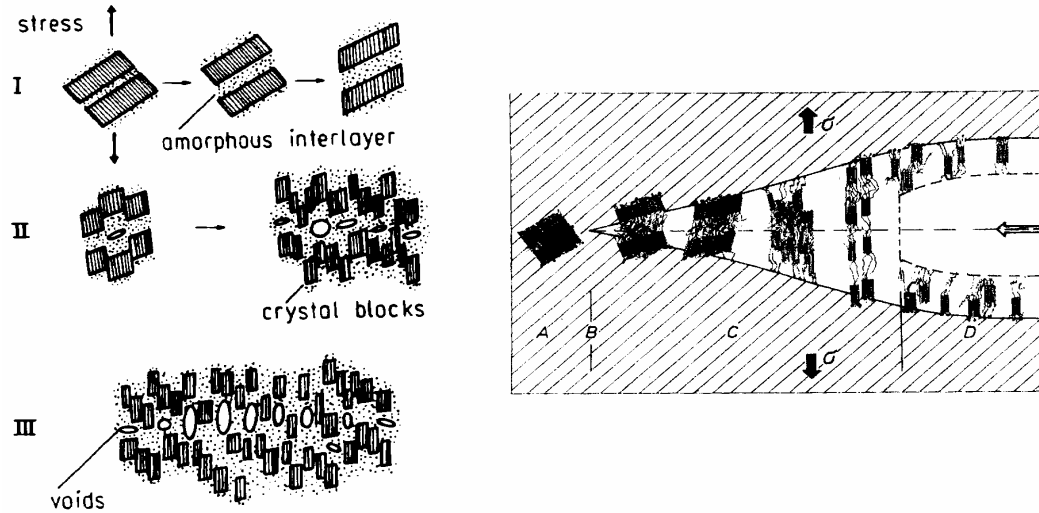


Figure 10: Etapes successives du mécanisme de fibrillation dans les polymères [10].

1.2.2. Les craquelures dans les semi-cristallins

La formation de craquelures se traduit par la fragmentation et l'orientation des cristallites dans le sens de la sollicitation. Lorsque le matériau est sollicité mécaniquement, des cavités dont l'origine est liée à l'existence de défauts de structure prennent naissance dans

la phase amorphe. L'existence d'une cavité va rendre plus probable l'apparition d'un autre trou dans son voisinage. Si l'on continue à déformer le polymère, ces cavités vont croître et les parties cristallines se scindent en blocs de plus petites tailles. Les fragments cristallins se débloquent et donnent peu à peu naissance à une structure fibrillaire [5, 30, 31].



Figures 11 et 12 : Etapes préliminaires à la formation d'une craquelure dans un polymère semi-cristallin (à gauche) et propagation d'une craquelure (à droite) [5].

Selon la température à laquelle on se place, la morphologie des craquelures est différente. Les températures inférieures à T_g font apparaître des craquelures rectilignes et de dimensions similaires à celles obtenues dans le cas des polymères amorphes. Ces craquelures sont d'autant plus stables que la masse molaire du polymère est élevée. Elles sont la cause de la rupture fragile du PP à basse température [32].

Pour $T > T_g$, on observe des fibrilles dont le diamètre est environ 10 fois supérieur à celui du cas basses températures. Les craquelures sont moins droites, rendant compte du fait qu'elles sont plus influencées par la microstructure cristalline. Le plus souvent, comme dans le cas du PP α [30, 25], elles prennent naissance au centre d'un sphérolite pour suivre ensuite un trajet interlamellaire. La propagation aux sphérolites voisins se fait ensuite perpendiculairement à la direction de traction.

Dans le cas du PP et du POM [31], Kausch note l'influence de la masse molaire moyenne M_w suivante : pour M_w faible, il y a peu de craquelures, et elles sont de petites tailles. En augmentant M_w , elles deviennent beaucoup plus nombreuses et étendues. Pour des masses très importantes, on arrive à faire disparaître le phénomène, le désenchevêtrement n'étant alors plus possible (voir figure 13).

L'influence du taux de cristallinité peut être directement reliée à celle de la masse molaire. En effet, si M_w augmente, le taux de cristallinité a tendance à décroître car les chaînes vont avoir plus de mal à se replier pour former des lamelles. Des zones amorphes plus étendues permettront donc l'amorçage de craquelures plus nombreuses [5].

Dans certains semi-cristallins particuliers tels que certains polymères 'hard elastic' et quelques rares amorphes tel le PC, se développent sous fortes contraintes et à proximité de T_g des craquelures de type 'intrinsèque' [5, 22]. Leur origine tient à une importante hétérogénéité de structure induisant de fortes variations de complaisance locale. Alors que le premier type de craquelure évoqué correspondait à des réarrangements structuraux, celui-ci est piloté par la contrainte : il intervient pour des contraintes supérieures au seuil de déformation plastique du matériau. La structure obtenue est poreuse avec des fibrilles courtes et épaisses. Ces craquelures vont se refermer lors du déchargement du matériau.

1.2.3. Les bandes de cisaillement dans les semi-cristallins

La formation de bandes de cisaillement est influencée par les paramètres cristallins. Un taux de cristallinité important a tendance à accroître la contrainte nécessaire à leur initiation. De plus, la rupture est atteinte plus rapidement car il est plus facile de concentrer la déformation dans une seule bande que d'en créer de nouvelles : on trouve généralement un moins grand nombre de bandes dans les semi-cristallins que dans les amorphes [5].

1.3. Compétition entre les différentes formes d'endommagement

Dans ce paragraphe, nous faisons essentiellement référence à la compétition entre les deux modes d'endommagement principaux des polymères, qui sont la formation de craquelures et le développement de plasticité par cisaillement. Nous évoquons ici essentiellement l'influence des paramètres externes (mode de sollicitation [33], température...), celle des paramètres moléculaires étant décrite plus en détail au paragraphe 3.1.1.

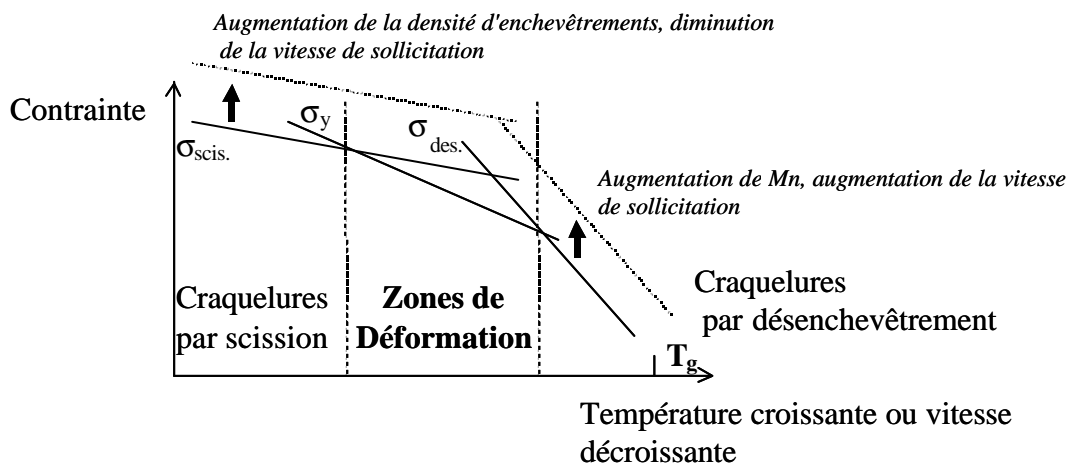


Figure 13. Compétition entre formation de craquelures et cisaillement en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation [34].

Sur le graphe de synthèse de la figure 13, nous pouvons constater que la probabilité de rencontrer un mode de déformation donné varie en fonction de la température.

Selon la température considérée, les craquelures vont se former soit par rupture de chaînes (très basses températures), soit par désenchevêtrement (voisinage de T_g) [34]. Dans ce dernier cas, elles s'initient au niveau de zones de faiblesse qui sont constituées de l'amorphe intrasphérolitique d'une part, et des frontières intersphérolitiques où sont rejetées les impuretés lors du processus de cristallisation d'autre part.

Il nous faut surtout noter que si la compétition entre les différents mécanismes existe, ils peuvent être rencontrés de concert dans un même matériau [21] : c'est en effet le niveau de contrainte local et la valeur du seuil de plasticité local qui lui est associé qui déterminent l'occurrence de tel ou tel mécanisme de déformation.

Il est aussi possible d'aborder le problème de manière plus globale. En mécanique, des critères de plasticité permettent de définir des valeurs limites des contraintes principales (σ_1 , σ_2 , σ_3) au-delà desquelles la déformation n'est plus élastique. Dans le cas des polymères, c'est le critère de Von-Mises modifié par Sternstein [35] qui est le plus souvent utilisé. Il prend en compte l'influence de la pression hydrostatique sur la plasticité qui induit une différence entre les seuils d'écoulement mesurés en traction et en compression. Son expression est telle que :

$$\sigma_e = \frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{1/2} = \sigma_0 - kP \quad (6)$$

où σ_e est la contrainte de cisaillement équivalente définie par von Mises, P la pression hydrostatique supportée par le matériau et k une constante caractéristique du système étudié.

Dans l'espace des contraintes principales et pour un matériau isotrope, ce critère est représenté par une surface conique centrée par rapport à la trisectrice du repère. Si le système est dans un état de déformations planes, il se matérialise sous la forme d'une ellipsoïde d'axes principaux ($\sigma_1 = -\sigma_2$) et ($\sigma_1 = \sigma_2$).

En ce qui concerne les craquelures, Bowden et Oxbourrough [36] ont postulé qu'elles se développaient à partir d'une valeur critique ϵ_c de la déformation, et ce indépendamment de la direction considérée. On a donc :

$$\epsilon_c = Y' + 3X'/P \quad \text{avec } P > 0 \quad (7)$$

ce qui s'exprime dans l'espace des contraintes par :

$$\sigma_1 - \nu\sigma_2 - \nu\sigma_3 = Y + X/(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (8)$$

X , X' , Y et Y' sont des paramètres expérimentaux fonction des conditions en vitesse et température de l'essai tels que : $X = EX'$ et $Y = EY'$.

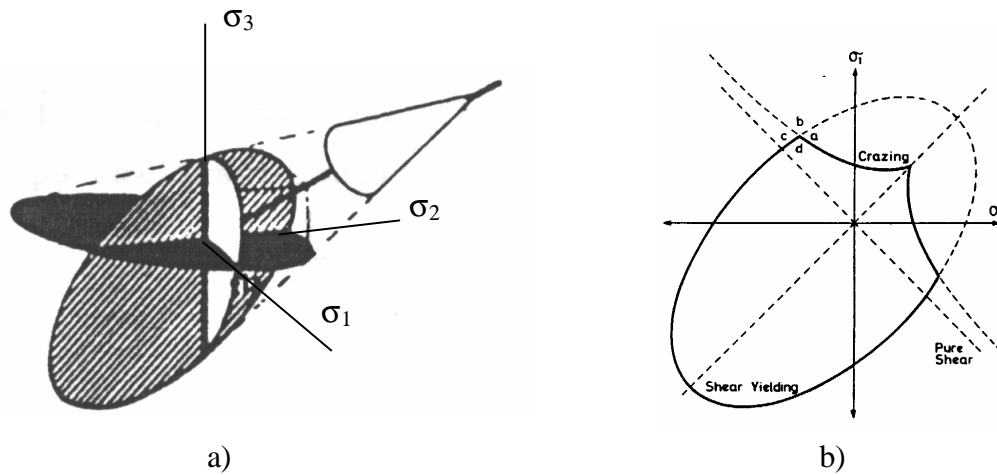


Figure 14 : Critère de plasticité : a) von Mises modifié (d'après [37]), état de contraintes tridimensionnelles ; b) von Mises modifié et critère de craquelure, état de contraintes planes [35].

Comme nous pouvons le noter sur la figure 14b, aucun endommagement par formation de craquelures n'est prévu en compression, ni dans le cas d'une sollicitation en cisaillement pur. Ce type de représentation permet de mettre en évidence pour quels modes de sollicitation du matériau la formation de craquelures sera antérieure au développement de la plasticité.

1.4. Mécanismes de déformation pouvant jouer un rôle dans le renforcement au choc des polymères semi-cristallins

Dans l'ensemble de ce document, le terme 'polymère renforcé au choc' désigne un matériau à deux phases se présentant sous la forme suivante : une phase matrice, constituée par le polymère ci-nommé, et une phase renforçante à morphologie nodulaire comprenant une partie élastomère. Cette description correspond à divers types de particules schématisées ci-après figure 15 : particule 'à cœur mou' (a), 'cœur-écorce' (b), 'multi-couches' (c) et 'salami' (d). Nous verrons par la suite que quelle que soit la nature du renfort, les mécanismes conduisant à une amélioration des propriétés au choc du polymère sont similaires.

L'éventualité d'un renfort au choc consécutif à l'introduction dans la matrice de particules rigides et ses similitudes avec le renfort par des éléments caoutchoutiques sera développé dans l'annexe 1. Par contre, nous ne ferons aucune mention du cas des réseaux interpénétrés qui n'entrent pas dans le cadre de notre étude.

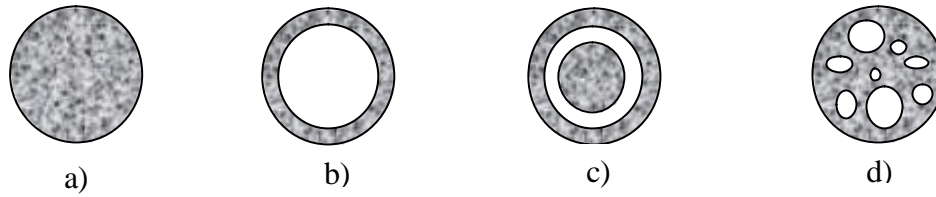


Figure 15 : Morphologie de divers types de particules de renfort.

1.4.1. Les craquelures

Très souvent, les craquelures sont associées à un comportement fragile du matériau. Cela n'est cependant pas toujours le cas. En effet, dans un polymère semi-cristallin renforcé, les particules d'élastomère peuvent jouer le double rôle de sites d'initiation (à cause de la forte concentration de contraintes autour de celles-ci), mais aussi d'arrêt des craquelures (à condition que l'adhésion soit suffisante à l'interface) [30, 38, 39]. La multiplication des craquelures entre nodules conduit à une forte absorption d'énergie par le matériau, au sein duquel un endommagement important de la matrice peut donc se développer sans pour autant conduire à la rupture. C'est le principe du renfort du polystyrène, que l'on retrouve pour les semi-cristallins notamment dans le cas du PA 6.6 [40]. L'ajout d'élastomère permet dans ce cas de passer d'un mode de rupture fragile à une rupture ductile où interviennent de nombreuses craquelures et bandes de cisaillement.

L'occurrence de ce type de mécanisme dépend de la taille de particules [38, 41]. Si l'on considère le cas du polypropylène renforcé par du SBR ou de l'EPDM, on s'aperçoit que pour des nodules sphériques inférieurs à $0.5\mu\text{m}$ de diamètre, l'apparition de craquelures dans la matrice n'est pas observée. En effet, la concentration de contrainte autour du nodule n'est alors pas effective sur une distance suffisante pour permettre à une craquelure de se développer. Cependant, ce type de matériau avec de petits nodules a un très bon comportement au choc : d'autres mécanismes entrent donc en ligne de compte [38].

1.4.2. Formation de cavités au sein du matériau

Ce phénomène peut être très bénéfique pour la résistance au choc du matériau car il permet de modifier l'état de contrainte dans la matrice au voisinage des cavités. L'accès à une plastification étendue de la matrice va être grandement facilité par ce mécanisme. La cavitation est caractéristique de la plupart des polymères renforcés au choc, mais aussi de certains polymères à l'état pur. Nous verrons au paragraphe 2. que le stade de la déformation auquel apparaissent ces cavités est de première importance pour l'amélioration de la résistance au choc du matériau.

1.4.2.1. Cavitation de l'élastomère et développement de la plasticité

Considérons un polymère renforcé par des particules d'élastomère de tailles identiques distribuées de façon aléatoire dans la matrice. C'est en fait la différence des modules de cisaillement locaux au sein du matériau qui va permettre le développement du mécanisme de cavitation.

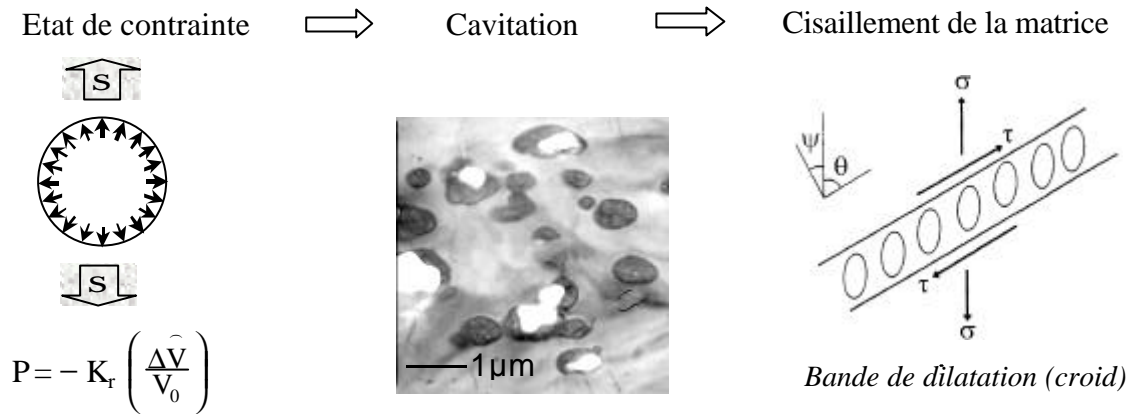


Figure 16 : Mécanisme général à l'origine du phénomène de cavitation (exemple de nodules type 'cœurs mous').

L'élastomère peut être considéré comme un fluide compressible du fait de la très faible valeur de son module de cisaillement μ_r vis à vis de celui de la matrice μ_m . C'est du très fort contraste de comportement mécanique entre l'élastomère et la matrice que va découler le processus de cavitation. Si l'on considère par exemple le cas d'un essai de traction uniaxiale, l'influence de la contrainte dans la direction de traction se traduit par le développement d'une dépression hydrostatique quasiment pure à l'intérieur des particules : la partie déviatorique du tenseur des contraintes dans le nodule est pratiquement nulle. On peut facilement évaluer le niveau des contraintes déviatoriques dans les nodules sphériques [42]. On a :

$$s_{ij}^p = \frac{5\mu_r}{3\mu_m + 2\mu_p} s_{ij}^\infty \quad (9)$$

où s_{ij}^∞ est le déviateur des contraintes appliqué à l'infini et s_{ij}^p est le déviateur des contraintes dans la particule. Du fait que $\mu_m \gg \mu_r$, on trouve donc $s_{ij}^\infty \gg s_{ij}^p$. On remarque aussi qu'en élasticité linéaire et avec l'hypothèse des petites perturbations, le tenseur des contraintes est uniforme dans le nodule [43, 44].

De ce fait, l'influence d'une contrainte de traction uniaxiale sur ce matériau se traduit uniquement par le développement d'une dépression hydrostatique à l'intérieur des nodules. Lorsque le matériau va être sollicité mécaniquement, certaines particules vont atteindre une dépression dite 'critique'. En effet, l'énergie qu'elles ont emmagasinée est alors suffisante

pour permettre la création d'une surface : elles vont donc pouvoir caviter. Le phénomène en lui-même est très peu consommateur d'énergie [45]. Dans le cas d'un époxy renforcé avec des particules de CTBN, Li et Yee [46] ont estimé la quantité d'énergie consommée par le mécanisme de cavitation lors d'un essai de flexion quatre points. Alors que le facteur de concentration de contrainte au cœur du matériau est amélioré de plus de 45% par la présence des nodules d'élastomère, la cavitation ne représente que 10% de l'énergie consommée pour déformer le matériau. Cependant, sous certaines conditions, le relâchement d'une partie des contraintes dans la matrice qui découle de la cavitation va permettre de développer de la plasticité par l'intermédiaire d'un mécanisme de cisaillement. Cette plasticité pourra être localisée (périphérie du nodule) ou étendue dans le cas d'interactions entre les champs de contraintes des différents nodules. Physiquement, la cavitation se traduit par une modification des propriétés optiques de l'échantillon puisque les vides agissent comme autant de diffuseurs de lumière [47]. Dans le cas idéal où l'échantillon est initialement transparent ou même translucide, le blanchiment résultant est visible de manière très nette.

Sur le schéma présenté en figure 16, on remarque que les nodules ayant cavité peuvent avoir tendance à s'organiser selon des bandes de dilatation, ou 'croids' (dérivé des termes 'crack' et 'void') [48]. Ces bandes sont des sites préférentiels de développement de plasticité dans le cas où celle-ci n'est pas étendue à toute la matrice. Van der Wal et Gaymans ont aussi observé ce type d'organisation en bandes [49], et ce dans le cas d'essais sur des échantillons entaillés réalisés à vitesse de sollicitation élevée (qui correspondent à un cas où la plasticité est confinée). Sur la photographie qui suit, nous noterons l'occurrence de nombreux trous en périphérie des nodules, ceux-ci étant dus à la structure composite des nodules d'EPDM considérés (une ou plusieurs inclusions rigides au centre d'une phase élastomère).

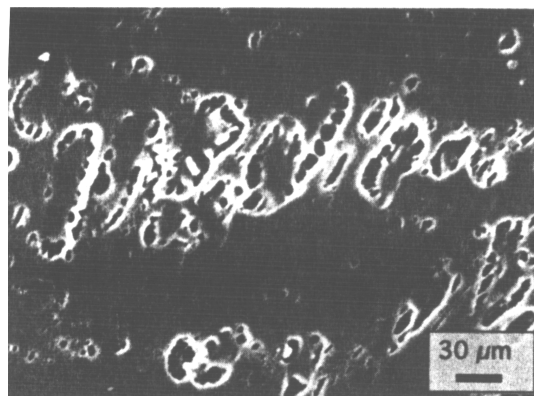


Figure 17 : Particules d'EPDM ayant cavité [49] : clichés de MET réalisées à partir d'essais de rupture sur des mélanges PP- EPDM.

La concentration de contrainte induite par la présence des particules implique une diminution du seuil de plasticité macroscopique $\langle \sigma_y \rangle$, mais aussi de la contrainte à laquelle

une fissure va pouvoir s'initier [50]. Le but du renfort est d'arriver à créer un nouveau matériau dans lequel, pour un mode de sollicitation déterminé, le seuil plastique macroscopique moyen sera atteint avant la contrainte nécessaire à l'initiation d'une fissure. S'il n'est évidemment pas nécessaire de faire caviter les particules pour arriver à plastifier la matrice [45], ce phénomène peut conduire sous certaines conditions de sollicitation à rendre plus aisé le développement et l'extension de la plasticité à une grande partie du matériau.

1.4.2.2. Cavitation dans la matrice

Puisque la naissance de cavités repose sur une hétérogénéité de structure du matériau, il est possible d'imaginer que la phase amorphe des polymères semi-cristallins à l'état pur est un bon candidat à l'apparition de cavités lorsque ces polymères sont sollicités mécaniquement. Seuls de rares auteurs ont cependant mis clairement en évidence ce type de mécanisme pour des polymères tel le PE linéaire [24] et le PVDF [22].

Castagnet [22] note que le fort taux de cristallinité du matériau et la différence de module entre cristallites et phase amorphe impose à cette dernière une déformation quasiment double de la déformation macroscopique. La formation de microvides apparaît comme un mécanisme relais de l'anélasticité lorsque celle-ci ne suffit plus à accommoder la déformation. Les glissements entre plans cristallins sont dès lors grandement facilités. Si l'on continue à déformer le matériau, ces cavités vont croître. Cette croissance sera suivie par la fragmentation des lamelles cristallines. Lors d'essais à des températures très supérieures à l'ambiante (de l'ordre de 100°C), le débobinage des cristallites se substitue à leur rupture. Des mécanismes de recristallisation pourront éventuellement être observés. Malheureusement, aucune étude concernant le comportement au choc de ce type de matériau n'a jusqu'à lors été menée. On note toutefois que leurs propriétés mécaniques intrinsèques (module d'Young, déformation à la rupture...) sont peu influencées par l'apparition de ces cavités.

Butler et Donald [24] ont étudié par diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles la déformation du PE. Ils constatent l'apparition de cavités dans les zones amorphes entre les lamelles cristallines à partir du seuil de plasticité du matériau.

En fonction de la mobilité de la phase amorphe (et par conséquent des conditions vitesse/température de l'essai), la cavitation sera détectée avant ou simultanément à l'apparition de plasticité dans le matériau. D'autres paramètres tels que la masse molaire vont agir sur cette mobilité. Si les chaînes sont suffisamment longues, il est en effet impossible de mettre en évidence la cavitation dans le PE linéaire.

1.4.3. Déviation de la fissure ou ‘crack branching’

Ce mode d'endommagement rend compte d'un comportement fragile [38, 51] : il a été observé dans le cas d'essais réalisés sur du PP renforcé à très basses températures (entre -196 et -100°C). Il n'est cité ici qu'à des fins descriptives. En effet, nous n'étudions pas les propriétés à très basses températures des polymères renforcés, car les conditions expérimentales sont alors telles que le contraste de propriétés mécaniques entre matrice et nodule est quasi inexistant. La présence de nodules ne semble alors pas être un élément influent pour ce mécanisme de renfort.

Dans le cas d'un essai d'impact sur une éprouvette entaillée, des fissures secondaires se développent et présentent un angle de déviation compris entre 10 et 45° par rapport à la fissure principale. Parmi les explications les plus crédibles proposées pour ce phénomène qui conduit à une résistance à l'impact supérieure à celle d'un domaine de température plus élevé où matrice et élastomère restent dans l'état vitreux, on note l'influence de vapeurs d'azote comme promoteurs de la fissuration multiple.

2. ANALYSE DETAILLEE DU PROCESSUS DE CAVITATION

Nous nous plaçons dans le cas où les matériaux étudiés sont des polymères renforcés par l'ajout de particules d'élastomère. En effet, la situation qui est développée dans ce paragraphe est celle où le mécanisme de cavitation prend place à l'intérieur des nodules de renfort. Même si certains polymères semi-cristallins purs sont enclins à former des vides au niveau de zones amorphes interlamellaires, les particules agissent comme autant de sites préférentiels d'endommagement à condition qu'il soit possible d'atteindre le niveau de dépression interne nécessaire à leur cavitation et que l'on se restreigne à l'étude des températures supérieures à la température de transition vitreuse de l'élastomère. Ceci découle directement du fort contraste de propriétés mécaniques entre les particules à majorité élastomère et la matrice sur cette gamme de température.

2.1. Approche mécanique

2.1.1. Apparition de la cavitation

Les premières hypothèses ayant été établies pour expliquer le renforcement aux chocs par ajout de nodules d'élastomère se sont basées sur la superposition des champs de concentrations de contraintes induite par la proximité des particules. En supposant un taux de renfort suffisant pour que cette superposition soit effective, Gent [52] trouve qu'un rapport entre les modules de cisaillement de l'élastomère et de la matrice $\mu_r / \mu_m = 10$ est nécessaire à de bonnes propriétés à l'impact. Théoriquement, une diminution supplémentaire de la valeur de ce rapport ne doit pas entraîner d'amélioration additionnelle de ces propriétés. Ceci n'étant pas vérifié expérimentalement, l'existence d'un autre phénomène à l'origine du renfort a dû être envisagée. Ce mécanisme est celui de la cavitation des nodules d'élastomère.

Nous supposons tout au long du paragraphe suivant que les propriétés de la matrice ne varient pas. Les diverses caractéristiques mécaniques associées à la matrice et aux nodules sont respectivement désignées par les indices 'm' et 'r'.

Afin de pouvoir caviter, les particules doivent satisfaire à deux conditions. La première concerne la création d'un défaut initial, nécessaire au développement ultérieur d'une cavité au sein de la particule. En dépit des travaux de certains auteurs [53], il reste très difficile d'arriver à quantifier la dépression critique permettant de générer ce défaut. On peut cependant supposer que son origine provient d'une fluctuation locale de la densité.

Par la suite, le phénomène de cavitation intervient lorsque l'on dépasse un seuil de dépression critique au sein de la particule, cette dépression étant telle que :

$$P_c = - K_r \left(\frac{\Delta \widehat{V}}{V_0} \right)_c, \quad (10)$$

avec $\left(\frac{\Delta \widehat{V}}{V_0} \right)_c$ variation de volume critique du nodule. Le module de compressibilité des nodules K_r va donc jouer un rôle déterminant.

Dompas et Groeninckx [54] proposent un critère de cavitation issu des analyses de Griffith. Ils considèrent qu'une particule va pouvoir caviter lorsque l'inégalité suivante sera vérifiée :

$$U_{\text{total}} = U_{\text{strain}} + U_{\text{surface}} < 0 \quad (11)$$

avec U_{strain} énergie élastique stockée dans le nodule et U_{surface} l'énergie de surface créée associée à la cavitation. Les particules devront être suffisamment grosses pour pouvoir caviter. La taille minimale requise est alors définie par :

$$d_0 = 12 \Gamma / K_r \left(\frac{\Delta \widehat{V}}{V_0} \right)_c^{4/3} \quad (12)$$

avec $\Gamma = \Gamma_{\text{sc}} + \gamma_r$, où γ_r est la tension de surface de l'élastomère et Γ_{sc} une énergie par unité de surface associée à la rupture des chaînes de polymère.

L'énergie de dilatation stockée dans le volume d'élastomère et associée à la dépression interne de la particule est le paramètre moteur de la cavitation au sens de la conservation de l'énergie. L'atteinte d'un niveau de dépression critique, dépendant de la taille du domaine d'élastomère, constitue donc aussi la deuxième condition à satisfaire afin de pouvoir développer au sein des particules une ou plusieurs cavités. On note d'autre part que l'énergie dissipée au cours du processus de cavitation étant reliée à la création d'une surface, un rapport surface/volume va donc entrer en ligne de compte : les petits nodules seront moins enclins à caviter que les gros.

Fond [42, 55] a lui aussi développé un modèle basé sur un bilan d'énergie, mais qui prend de plus en compte les variations d'énergie élastique dans la matrice.

Le critère qu'il propose peut se décomposer en deux parties : pour les particules de petites tailles, il correspond à un critère en énergie qui décroît si le rayon du nodule augmente. Au-delà d'une certaine taille critique, le critère devient un critère de densité d'énergie correspondant au taux nécessaire pour vaincre les forces de surface qui auraient tendance à refermer la cavité créée dans le nodule. Pour cette gamme de tailles, toutes les particules cavitent alors pour le même état de contrainte imposé. La valeur de la dépression critique qu'il propose est présentée sur la figure 18 en fonction du rayon du nodule d'élastomère.

Cependant, il faut noter que ces deux approches permettent uniquement d'envisager le passage d'un état sain à un état endommagé. Elles ne donnent aucune indication sur le mécanisme qui permettra d'engendrer le défaut initial nécessaire à l'amorçage du processus de cavitation. De plus, les raisonnements ont été élaborés à partir d'une particule unique dans un milieu infini et ne prennent aucunement en compte de possibles phénomènes d'interaction.

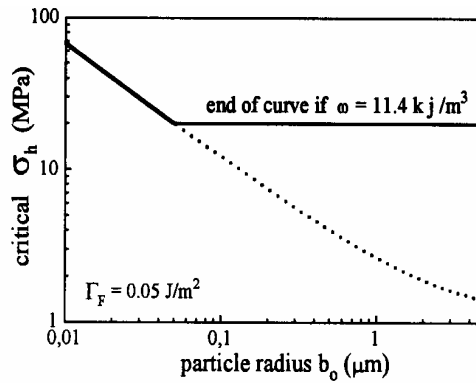


Figure 18 : Dépression hydrostatique critique associée au phénomène de cavitation en fonction du rayon des particules d'élastomère [55].

2.1.2. Influence des paramètres mécaniques

Gent [52] a fourni des résultats numériques pour la cavitation concernant le cas d'un élastomère en masse dans lequel il a lui aussi supposé un défaut préexistant. La contrainte seuil permettant d'induire un processus de cavitation serait de l'ordre de $5\mu_r/2$ (soit en considérant $\nu_r = 0.5$, un rapport de $5E_r/6$). Toujours selon Gent, un module d'Young E_r faible ainsi qu'un coefficient de Poisson ν_r proches de 0.5 doivent donc favoriser la création de microvides dans l'élastomère. D'autres auteurs ont par ailleurs abouti à des conclusions identiques [56]. Si l'on considère l'équation (10), il semble cependant qu'une relation avec l'évolution du module de compressibilité K_r soit plus plausible. Nous essayerons d'expliquer ces diverses constatations expérimentales et de clarifier l'influence des différents paramètres mécaniques associés à l'élastomère.

D'un élastomère à un autre, K_r varie peu [54] : il est de l'ordre de quelques GPa. Nous raisonnons donc dans un premier temps à K_r fixé. Si le coefficient de Poisson de l'élastomère se rapproche de celui de la matrice, la force à l'origine de la cavitation tend à décroître. En effet, la variation de volume associée au nodule peut s'exprimer sous la forme :

$$\left(\frac{\widehat{\Delta V}}{V_0}\right) = 2(\nu_r - \nu_m) \varepsilon, \text{ avec } \varepsilon \text{ la déformation imposée au matériau. Or, nous avons vu que la}$$

dépression au sein d'une particule était proportionnelle à $\left(\frac{\widehat{\Delta V}}{V_0}\right)$. Elle va donc diminuer, et de

ce fait entraîner un retard au niveau du déclenchement de la cavitation.

Quel que soit le type d'élastomère considéré, la valeur du coefficient de Poisson reste très proche de 0.5. Puisque nous savons par définition que : $K_r = E_r / 3(1 - 2\nu_r)$, de très faibles variations de ν_r vont se traduire par des évolutions importantes du module d'Young. Au vu de ceci, il est impossible d'attribuer aux évolutions de E_r les différences de comportement vis à vis du processus de cavitation. Par contre, la valeur du module de cisaillement μ_r va jouer un rôle relativement important. On note par ailleurs que ce dernier a précédemment été négligé dans le calcul des critères de cavitation de Dompas [54] et Fond [42, 55]. Dans le cas où le renfort possède une certaine rigidité, un terme additionnel relié à μ_r apparaît dans l'expression de l'énergie de surface Γ (voir équation 12). Il s'en suit une diminution de l'aptitude à la cavitation, qui se traduit par une augmentation de la taille minimale requise pour qu'une particule puisse être détruite.

2.1.3. Caractérisation macroscopique

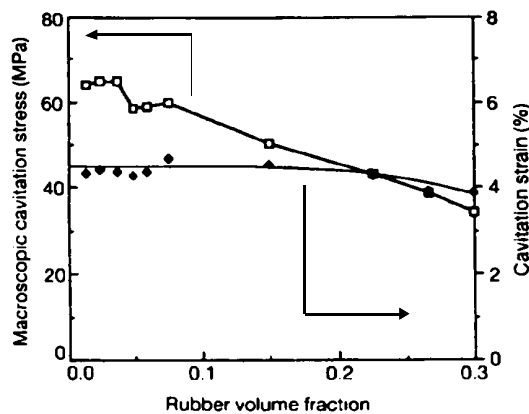


Figure 19 : Evolution de la contrainte seuil $\langle \sigma_{cav} \rangle$ et de la déformation critique ϵ_{cav} initiant la cavitation en fonction de la fraction volumique de particules [57].

Dijkstra, Van der Wal et Gaymans [57] ont analysé l'évolution de la contrainte de cavitation macroscopique $\langle \sigma_{cav} \rangle$, ainsi que du taux de déformation ϵ_{cav} auquel le processus se déclençait. Les résultats qu'ils ont obtenus sont présentés sur la figure 19. Au cours de leurs expériences, la taille des particules reste constante et seules les fractions de renfort sont modifiées. Ils observent que la valeur de la déformation critique reste stable jusqu'à un taux de renfort d'environ 20% : elle est égale à environ 4.4%, et correspond à un état de déformation élastique du matériau. Cette stabilité est par ailleurs confirmée par d'autres essais expérimentaux de Borggreve [58], qui a mis en évidence d'autres résultats très intéressants. Il a en effet notamment montré que si l'on considérait un taux de déformation supérieur à ϵ_{cav} , la variation de volume mesurée était d'autant plus importante que le taux de renfort était élevée. Ceci permet à Dijkstra de déduire que dans le cas d'interactions modérées entre les nodules, l'état de contrainte local associé à la présence de particules de tailles et nature définie et qui

va permettre à celle-ci de caviter est une constante. Ce résultat est de première importance puisqu'il associe à un type de particule une valeur de contrainte critique, et donc un seuil de dépression indépendant des conditions de la sollicitation. La stabilité de la contrainte de cavitation est par ailleurs discutée et démontrée dans le chapitre III.

En ce qui concerne l'influence de la taille des nodules, on note qu'elle est quasiment nulle sur le seuil de plasticité du matériau [59], de même que sur la valeur de ϵ_{cav} [60]. La pente de la variation de volume en fonction de la déformation est cependant légèrement plus grande pour les particules les plus grosses. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que le domaine de taille investit reste peu étendu (entre 0.31 et 1.98 μm en [59]).

Toujours dans le cas où le phénomène se produit en élasticité, on note qu'une cavitation plus tardive a tendance à engendrer une plastification dans l'ensemble du matériau pour de plus fortes contraintes. C'est ce qui a été remarqué lors de l'étude du PA6 renforcé par des particules d'EPDM et de ULDPE [61]. Des tests uniaxiaux avaient mis en évidence la nécessité d'atteindre un niveau de contrainte plus important de manière à pouvoir déclencher le phénomène de cavitation dans le composé PA6 / ULDPE. La résistance au choc de ce type de matériau est apparue supérieure à celle de celui contenant des particules d'EPDM.

Enfin, conformément aux prédictions théoriques, il a été constaté expérimentalement que la contrainte de cavitation macroscopique augmentait lorsque la taille des particules diminuait, et ce à cause d'effets relatifs à l'énergie de surface [52].

2.1.4. Discussion

Compte tenu des multiples travaux concernant la cavitation effectués au laboratoire par l'équipe 'Physique et Mécanique des Polymères', nous pouvons discuter de la valeur idéale de la contrainte de cavitation et de son rôle lors d'essais faisant intervenir un état de contraintes triaxial.

Si la cavitation s'effectue au début de la déformation élastique du matériau, cela n'a aucun intérêt. En effet, comme nous l'avons déjà fait remarquer, le processus en lui-même est très peu consommateur d'énergie. L'énergie emmagasinée par les nodules (faible dans le cas présent) sera donc relâchée dans la matrice alors que celle-ci est en train de se déformer élastiquement. Par conséquent, la matrice va simplement se contenter de plastifier un peu plus tôt.

En fait, pour accéder à de bonnes propriétés au choc, il faut que la contrainte de cavitation associée à une particule σ_{cav} soit proche du seuil de plasticité local du matériau (ceci est par ailleurs confirmé en [60]). Dans ce cas, le processus va intervenir au tout début du développement de la plasticité, c'est à dire lorsque l'on commence à plastifier très localement à la périphérie des nodules. L'énergie élastique libérée par la cavitation des nodules est alors

maximale : elle va permettre de développer une plasticité qui va se propager de manière extensive dans la matrice et conduire à l'extension de la taille de la zone déformée plastiquement. C'est cette plasticité envahissante qui permet une consommation énergétique très importante au sein du matériau et lui confère par la même occasion de bonnes propriétés au choc.

Après que la cavitation ait eu lieu, la contrainte microscopique au seuil de plasticité devient fonction de l'épaisseur des ligaments de matrice entre particules cavitées, cette épaisseur étant elle-même reliée à la structure cristalline [58].

Afin que le renfort au choc soit efficace, le système matrice particules de renfort devra donc être tel que la valeur de la contrainte locale permettant de déclencher la cavitation σ_{cav} soit proche du seuil de plasticité du matériau. A partir des éléments développés dans le paragraphe 2.1., nous avons défini un certain nombre de paramètres qui vont permettre d'essayer d'ajuster les valeurs de ces deux seuils pour accéder à de bonnes propriétés choc. Ils sont notamment constitués par la taille des particules et par leur nature qui intervient par l'intermédiaire des caractéristiques mécaniques et physiques de l'élastomère. Nous allons cependant être confrontés à deux problèmes majeurs. Même si nous connaissons les propriétés de la phase élastomère en masse, il n'est pas évident que ces dernières soient représentatives de celles des particules. En effet, compte tenu de la taille moyenne des domaines d'élastomère, la matière est alors dans un état confiné voire, suite à l'étape de mise en forme qui génère des contraintes différentielles dues au contraste entre les coefficients de dilatation thermique, précontraint. De plus, ce sont aux valeurs macroscopiques caractéristiques du polymère renforcé auxquelles nous aurons le plus souvent accès, et c'est sur celles-ci que nous devons fonder nos raisonnements. D'autre part, si nous considérons le problème sous son aspect macroscopique, il apparaît important de garder en mémoire que les valeurs du seuil plastique du matériau et de la contrainte de cavitation influent respectivement l'une sur l'autre. La variation des conditions d'essai vitesse-température semble les faire évoluer de façon identique [57].

2.2. Mode d'action de la cavitation

2.2.1. Généralités

Comme nous l'avons déjà vu au paragraphe 1.3.2., l'intérêt de la cavitation réside d'avantage dans le fait qu'elle permette, sous certaines conditions, de déclencher une plastification étendue de la matrice que dans la consommation d'énergie qu'elle génère.

Afin de mettre en évidence l'intérêt de ce phénomène, Li et Yee [62] ont réalisé des essais ayant pour but de déterminer de quelle manière les mécanismes de déformation et les propriétés à la rupture d'un matériau contenant des nodules d'élastomère étaient affectés par

la suppression du mécanisme de cavitation. Pour ce faire, ils ont effectué des essais de rupture sur des échantillons soumis à une pression hydrostatique variable. Le graphe de la figure 20 présente les résultats qu'ils ont obtenus dans le cas d'un époxy pur et renforcé par des particules de CTBN. La pression critique appliquée à l'échantillon au-delà de laquelle on n'observe plus l'occurrence du processus de cavitation est comprise entre 30 et 38 MPa.

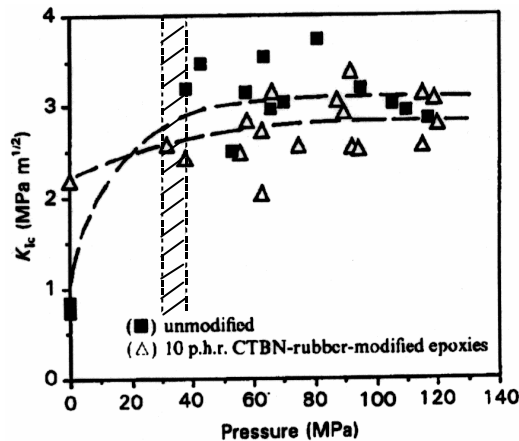


Figure 20 : Evolution de la ténacité en fonction de la pression hydrostatique imposée : résine époxy pure et renforcée par les particules de CTBN [62].

Nous constatons une amélioration générale des propriétés à la rupture consécutive à l'application de cette pression externe. L'augmentation de la valeur du facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} est très réduite dans le cas de l'époxy modifié, alors qu'elle est importante dans celui de l'époxy pur. En effet, l'application d'une pression externe permet de créer des déformations plastiques dans la matrice époxy pure au détriment de l'apparition de fissures. Dans le polymère modifié, le gain d'énergie induit par l'augmentation du niveau de contraintes global est presque entièrement annulé par la perte d'énergie relative à la suppression de la cavitation : en effet, la plasticité ne peut alors plus se développer de manière étendue et reste confinée à la périphérie des particules.

2.2.2. Influence du mode de sollicitation

La discussion développée au paragraphe 2.1.4. nous a permis de mettre en évidence le fait que la cavitation est extrêmement du point de vue de l'énergie consommée lorsque l'état de contrainte auquel est soumis le matériau correspond à la propagation d'une fissure, c'est à dire qu'il est de type triaxial.

Dans le cas d'un mode de sollicitation uniaxial, l'intérêt du déclenchement de ce phénomène est beaucoup moins évident. Fond et Géhant [63] ont utilisé une méthode de calcul par éléments finis afin de simuler la cavitation des particules au cours d'un essai de traction uniaxiale. Ils considèrent qu'à partir d'un certain taux de déformation ϵ_{cav} défini

arbitrairement, toutes les particules vont caviter : elles sont alors remplacées dans les calculs par des vides de tailles identiques. Les résultats qu'ils ont obtenus sont similaires, que l'on considère que la cavitation ait lieu en élasticité ou en plasticité. Sur la figure 21 sont présentées la loi de comportement du matériau ainsi que l'évolution de la quantité d'énergie plastique consommée en fonction de la déformation imposée. Lorsque les particules vont caviter, ici pour une déformation de 8%, le seuil de plasticité de la matrice va brutalement décroître pour se stabiliser à une valeur caractéristique du comportement d'un milieu poreux. L'écart entre les deux seuils est très faible, de l'ordre de 4%. Quel que soit leur état, sain ou endommagé, les particules agissent comme des sites de concentration de contrainte en permettant d'amorcer de la plasticité avant l'atteinte du seuil d'écoulement de la matrice. Si l'on déforme le matériau en traction uniaxiale, c'est très rapidement la totalité de la matrice qui va pouvoir plastifier. Le mécanisme de cavitation se révèle incapable sous ce mode de sollicitation d'augmenter d'avantage la dépense énergétique par rapport au cas où les particules ne s'endommagent pas.

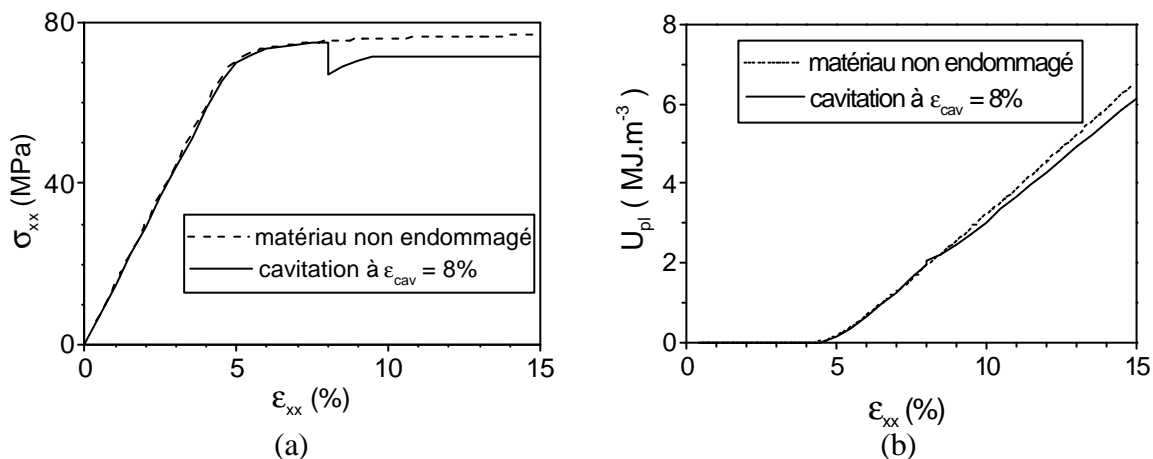


Figure 21 : Rôle de la cavitation au cours d'un essai de traction uniaxiale : a) loi de comportement du matériau ; b) évolution de la quantité d'énergie plastique consommée en fonction du taux de déformation (toutes les particules cavitent à $\epsilon_{cav} = 8\%$)[64].

Dans le cas d'essais de traction uniaxiale, le rôle des particules d'élastomère, qu'elles cavitent ou non, se limite donc à diminuer le seuil de plasticité macroscopique, ce qui permet d'augmenter la dépense énergétique par rapport au cas de la matrice pure. C'est sous un mode de sollicitation triaxial que le phénomène de cavitation prend toute son importance [62, 65]. Lorsque la cavitation se produit au moment opportun (voir paragraphe 2.1.4.), elle va permettre d'accommoder l'augmentation de volume imposée par le matériau en sommet de fissure. Les contraintes vont être redistribuées au sein de la matrice, ce qui se traduit par une transition vers un état de contraintes planes : la matrice va alors se déformer comme sous l'effet d'une traction uniaxiale. Par conséquent, la plasticité peut se développer sur une zone de dimensions plus importantes. On note d'autre part qu'à la suite du relâchement des

contraintes dans la matrice, il devient impossible d'augmenter la pression dans le matériau. Ces remarques sont en accord avec la proposition d'explication de Borggreve et Gaymans [59] concernant le mécanisme physique relié à la distance inter particule (voir paragraphe 3.2.1.).

Il a d'autre part été observé que la taille de la zone plastique était d'autant plus importante que le taux de renfort en particules était élevé [66]. Au contraire, la dimension de la zone à l'intérieur de laquelle les particules ont cavité va avoir tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de renfort en élastomère. Ceci est la conséquence de l'abaissement du niveau de contrainte moyen au cœur du matériau. En effet, les particules emmagasinent la majeure partie de l'énergie disponible. Leur densité volumique étant plus élevée, la taille de la zone où se produit la cavitation sera donc réduite.

En conclusion de ce paragraphe, nous noterons qu'il faut garder à l'esprit qu'un essai de traction uniaxiale sur un polymère renforcé va éventuellement pouvoir permettre aux particules de caviter suite à l'atteinte d'un certain niveau de dépression critique au sein des nodules, mais qu'il n'est pas représentatif d'une situation où le mécanisme de cavitation va jouer un rôle efficace dans l'amélioration de la résistance au choc. Néanmoins, de part la facilité d'accès à la mesure des champs de contraintes et de déformations, c'est ce mode de sollicitation qui est le plus couramment utilisé afin d'étudier le processus de cavitation des particules par l'intermédiaire de diverses techniques expérimentales qui sont présentées au paragraphe qui suit.

2.3. Mise en évidence expérimentale

2.3.1. Notion d'endommagement mécanique

Ce n'est que récemment que l'on s'est proposé de modéliser la détérioration progressive de la matière qui précède la rupture macroscopique. La cavitation constituant l'une des étapes qui peut mener à la ruine du matériau, cette approche est donc d'un grand intérêt dans le cadre de notre étude.

On considère un matériau isotrope que nous caractérisons par son état d'endommagement D [67]. Il est possible de définir une contrainte effective $\tilde{\sigma}$, qui est la contrainte rapportée à la section \tilde{S} qui résiste effectivement aux efforts :

$$\tilde{\sigma} = \sigma \frac{S}{\tilde{S}} = \frac{\sigma}{1 - D} \quad (13)$$

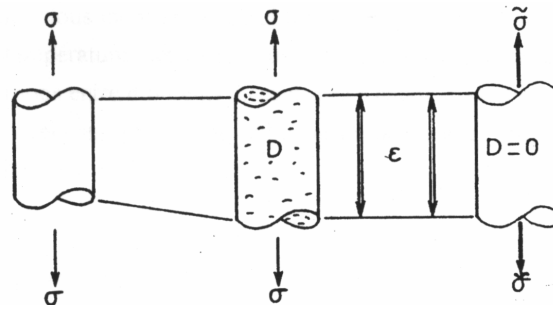


Figure 22 : Endommagement mécanique : définition de la notion de contrainte effective [67].

Si l'on suppose que tout comportement à la déformation d'un matériau endommagé est traduit par les lois de comportement du matériau vierge dans lesquelles on remplace la contrainte usuelle par la contrainte effective, on peut écrire pour l'élasticité linéaire :

$$\varepsilon_e = \frac{\tilde{\sigma}}{E} = \frac{\sigma}{(1 - D)E} \quad (14)$$

L'endommagement est alors défini par :

$$D = 1 - \frac{E}{E_0} \quad (15)$$

avec E_0 module d'Young du matériau à l'état sain et E module d'Young du matériau dans un état d'endommagement fixé.

Ce concept peut être étendu à toute autre propriété spécifique du matériau susceptible de représenter l'état d'endommagement du matériau. Cet endommagement peut être généré de différentes manières selon la propriété que nous déciderons d'analyser et le dispositif de mesure auquel elle sera associée.

2.3.2. Variation de volume

Un certain nombre d'auteurs ont utilisé des expériences de traction uniaxiale pour étudier de manière plus quantitative le mécanisme de cavitation. En effet, l'intérêt de cette démarche est double. Tout d'abord, l'essai en lui-même est facile à réaliser. D'autre part, nous savons que puisque la cavitation correspond à la formation d'un certain nombre de vides au sein du matériau, elle se manifeste par une augmentation de volume. La mesure de la variation de volume n'étant pas triviale, il est judicieux de choisir les essais les plus simples possibles avec des éprouvettes de géométrie régulière afin d'espérer arriver à quantifier de façon exacte ses évolutions. Une autre alternative est constituée par l'exploitation d'essais de fluage [68, 69], mais nous ne l'évoquerons pas ici.

L'augmentation de volume d'un matériau est définie par :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{total}} = (1 + \varepsilon_x)(1 + \varepsilon_y)^2 - 1 \quad (16)$$

avec ε_x déformation dans la direction de traction et ε_y déformation dans l'une des directions perpendiculaires à la traction (on considèrera $\varepsilon_y = \varepsilon_z$).

A partir de cette mesure, divers auteurs ont essayé de déterminer quelle était la part de la déformation volumique qui était une conséquence de la création de cavités, et quelle était celle relative aux autres mécanismes de déformation. C'est le cas de Frank et Lehman [70], dont la démarche peut être décomposée de la manière qui suit.

Nous savons que la déformation volumique totale comprend une contribution non élastique et une contribution élastique telles que :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{total}} = \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{vol,nonélast}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{vol,élast}} \quad (17)$$

La valeur de $\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{vol,élast}}$ peut être estimée à partir des propriétés mécaniques initiales du matériau :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{vol,élast}} = \varepsilon_{x\text{élast}} (1 - 2\nu_{\text{élast}}) \quad (18)$$

avec :

$$\nu_{\text{élast}} = \lim_{\varepsilon_x \rightarrow 0} \left(\frac{-\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \right), \quad (19)$$

$\varepsilon_{x\text{élast}}$ représente la partie élastique de la déformation dans la direction de traction et $\nu_{\text{élast}}$ le coefficient de Poisson du matériau non endommagé.

Puisque le développement de la plasticité dans la matrice se fait sans changement de volume, il est possible d'identifier la variation de volume due à la création de vides au sein du matériau à la déformation volumique non élastique. On a donc :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{cav.}} = (1 + \varepsilon_x)(1 + \varepsilon_y)^2 - 1 - (1 - 2\nu_{\text{élast}})\varepsilon_{x\text{élast}} \quad (20)$$

Il devient alors aisé de calculer la part de la déformation excluant les mécanismes de déformation par changement de volume. Elle correspond à une contribution de cisaillement : c'est uniquement la forme du matériau qui est modifiée.

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{cisaillement}} = \varepsilon_x - \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{vol,élast}} - \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{cav.}} \quad (21)$$

L'évolution du rôle des trois mécanismes de déformation peut être représentée par les valeurs des fractions élastique $\frac{1}{\varepsilon_x} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{vol,élast}}$, de cavitation $\frac{1}{\varepsilon_x} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{cav.}}$, et de cisaillement

$\frac{1}{\varepsilon_x} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{cisaillement}}$ en fonction de la déformation dans la direction de traction ε_x . Un exemple de cette décomposition est donné par la figure 23.

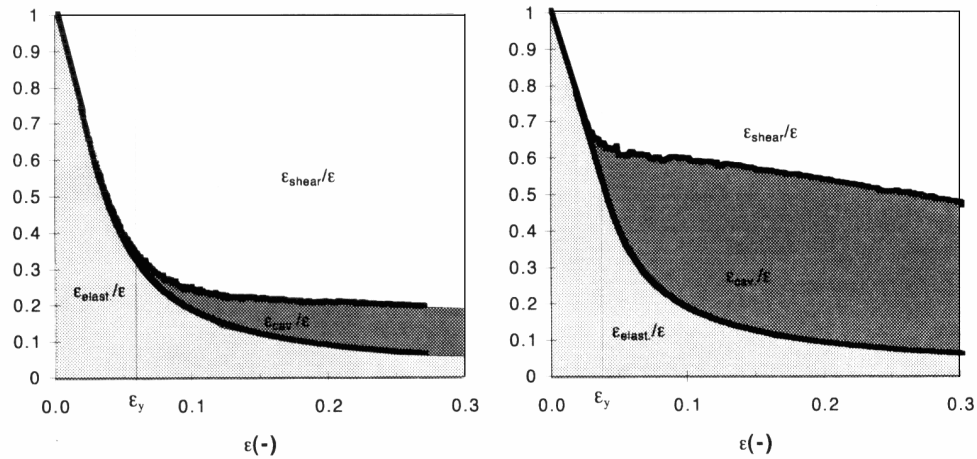


Figure 23 : Décomposition de la déformation imposée au matériau en ses fractions élastique, de cavitation et de cisaillement pour un RT-PMMA [71]

A gauche : $\dot{\varepsilon} = 5. 10^{-4} s^{-1}$. A droite : $\dot{\varepsilon} = 3.5 10^{-2} s^{-1}$.

Il faut cependant garder à l'esprit que les propriétés mécaniques initiales du polymère peuvent être altérées de façon importante à la suite de l'endommagement. Le terme $\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{volélast.}}$ ne peut pas être considéré comme une véritable constante et l'erreur engendrée par cette approximation est difficilement quantifiable. La valeur du coefficient de Poisson du matériau est non seulement sujette à des variations au cours de l'essai, mais elle possède de plus un caractère très local. Compte tenu de la morphologie complexe des polymères renforcés au choc, des zones plastiques et élastiques vont en effet être amenées à se côtoyer d'où une certaine complexité à décrire les évolutions de ce coefficient de Poisson. Cependant, l'approche reste très intéressante du point de vue qualitatif. Naqui et Robinson [72] ont par ailleurs adopté une approche équivalente qui néglige la valeur de l'augmentation de volume élastique.

Lorsque l'on utilise des sollicitations mécaniques conduisant à une déformation plastique du matériau afin de générer la cavitation, il est difficile voire impossible de séparer une augmentation de volume issue de la création de cavités dans les nodules de celle résultant d'autres micromécanismes dilatants. Il apparaît donc intéressant d'essayer d'imaginer un mode de sollicitation qui ne produise jamais de craquelures ni de cavités dans la matrice, mais seulement une cavitation des particules.

A ces fins, Bucknall a eu l'idée d'utiliser des tests de contraction/expansion thermique [73]. Selon lui, le contraste entre les coefficients d'expansion volumique des différentes phases est

assez important pour conduire dans le cas d'un ABS à la formation de cavités au sein des nodules lors d'une descente en température relativement modérée ($\alpha_{\text{matrice}} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{nodules}} = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). A température ambiante, le coefficient d'expansion thermique du matériau est une combinaison de celui de la phase élastomère pondéré par le taux de renfort et de celui de la matrice. Lorsqu'un certain nombre de nodules cavitent suite aux contraintes différentielles générées par la diminution de la température, la fraction cavité n'intervient plus dans le calcul du coefficient d'expansion thermique global : la valeur de ce coefficient est donc modifiée.

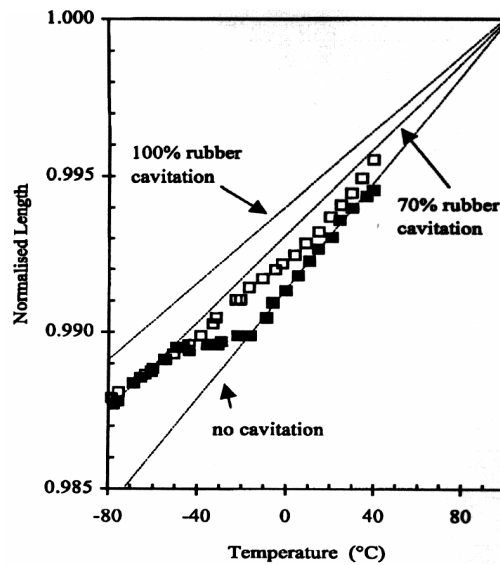


Figure 24 : Expansion et contraction thermique d'un ABS 16 (16% de nodules d'élastomère) (L_0 , longueur de référence, est définie par extrapolation de L la longueur entre les branches de l'extensomètre à $T = T_{g\text{matrice}} = 100^\circ\text{C}$) [73].

Cette méthode permet d'obtenir des informations sur le taux de particules ayant cavité (qui est fonction de l'évolution de la pente de la droite sur la figure 24) à condition, soit de connaître les coefficients d'expansion thermique des deux phases en présence, soit de posséder des spécimens présentant diverses fractions volumiques de renfort (la référence devra être constituée par le comportement de la matrice pure). On remarque par ailleurs que la variation de volume mesurée est très faible (de l'ordre de 0.1%), et donc très sensible à d'éventuelles erreurs issues de la précision du système de mesure.

2.3.3. Diffusion du rayonnement par la cavitation

Comme cela a été précédemment cité au paragraphe 1.3.2., puisque les vides agissent comme autant de diffuseurs de lumière, leur apparition va entraîner une modification des propriétés optiques du matériau. Plusieurs techniques de diffusion du rayonnement lumineux

peuvent être mises à profit afin d'étudier la cavitation. Nous noterons que couplées avec une mesure d'augmentation de volume, la transmission (apparition de l'endommagement) et la rétrodiffusion cohérente de la lumière (stades d'endommagement plus avancés) vont nous permettre d'accéder à la taille et au nombre de diffuseurs par unité de volume. La diffusion des rayons X aux grands angles donne quant à elle accès à des informations très riches mais d'exploitation difficile concernant la localisation et la dimension des cavités créées.

Dans le cas d'un matériau initialement transparent ou translucide, la mesure de l'intensité du faisceau transmis peut donner des indications sur le tout début de l'endommagement [57, 64]. Cependant, le phénomène de diffusion multiple induit par la formation de cavités au sein du matériau va très rapidement rendre impossible l'exploitation des données de transmission. L'intensité du faisceau transmis devient alors très faible. Schirrer et al. ont remarqué [74] que la chute brutale du taux de transmission intervenait au tout début de la cavitation des particules. Elle est perceptible dès que le seuil de plasticité du RT-PMMA est atteint, voire un peu avant. Les détails concernant ce type d'analyse sont disponibles en [47].

Ci-dessous (figure 25) est présentée une figure de diffraction obtenue par diffusion de la lumière par un PMMA renforcé peu endommagé (à gauche) et fortement endommagé (à droite) [74]. Au début, les particules cavitées vont avoir tendance à se localiser dans des plans d'orientation préférentielle. Ces sous structures, décrites par Lazzeri [48], sont appelées 'bandes de dilatation'. Pour des niveaux d'endommagement plus élevés, il est impossible de distinguer une quelconque organisation des diffuseurs qui sont répartis un peu partout dans le polymère. D'autre part, la diffusion multiple peut aussi nous renseigner sur la présence éventuelle de craquelures. Celles-ci se caractérisent par une fine frange de diffusion parallèle à l'axe de traction relative à la diffusion induite par les lèvres de la fissure.

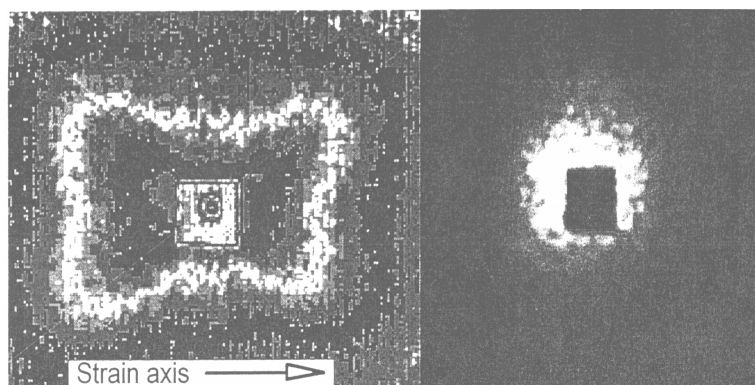


Figure 25 : Figure de diffraction d'un RT-PMMA [74]

(A gauche : début de l'endommagement, les cavités sont organisées. A droite : état d'endommagement avancé, l'organisation des cavités n'est plus perceptible.)

Pour un matériau dont la déformation provoquait notamment l'apparition de craquelures, Bubeck [75] et al. ont essayé d'exploiter la largeur de la frange rendant compte de la diffusion des fibrilles lors d'essais de diffusion des rayons X. Ils ont réalisé des expériences en couplant des mesures de transmission et de diffusion à un essai de traction uniaxiale. De l'intensité transmise, ils déduisent le taux de déformation total ϵ_T de leur échantillon. L'analyse de l'invariant absolu de la diffusion $Q_{(Abs.)}$ leur permet d'avoir accès à la déformation induite par la création de craquelures ϵ_{CR} . Bien que la différence $\epsilon_T - \epsilon_{CR}$ soit représentative de la déformation plastique relative aux phénomènes autres que la formation de craquelures (développement de plasticité, cavitation des nodules...), les rôles respectifs de ces derniers ne peuvent cependant pas être dissociés.

Il est possible d'analyser la diffusion des rayons X soit aux grands angles (WAXS), soit aux petits angles (SAXS). Selon le choix qui va être effectué, l'échelle d'observation du matériau est différente : quelques centaines d'angströms en SAXS, contre au maximum 20 Å en WAXS [76]. Ces techniques d'analyse, nécessitant cependant un appareillage lourd et coûteux, peuvent être mises en oeuvre simultanément au cours d'essais mécaniques simples. Elles permettent une étude in-situ des processus de déformation pour des vitesses qui doivent néanmoins rester modérées (de l'ordre de 0.5 mm.mn^{-1} , [77]).

Lorsqu'un échantillon est déformé, la méthode SAXS permet tout d'abord d'acquérir des informations sur l'état général du matériau (modification de la densité par évolution de la longue période L_p , mais aussi localisation des zones déformées) [22]. De plus, si des cavités sont générées, elles conduisent à l'apparition de taches sur le spectre de diffusion. La présence d'un halo diffus perpendiculairement à la direction de sollicitation peut permettre d'évaluer la taille de ces cavités dans cette même direction, et éventuellement fournir des informations sur leur localisation [78]. Une représentation schématique des figures de diffraction obtenues pour divers stades de la déformation est présentée sur la figure 26.

Les données issues de ce type d'analyse restent cependant peu aisées à analyser. En effet, lors de tests sur du RT-PMMA, He et Donald [77] ont observé pour de très faibles taux de déformation l'apparition de réflexions dans le sens de la traction qui pouvaient correspondre, de par leurs positions, à des décohésions à l'interface nodule-matrice. L'hypothèse a été écartée compte tenu des bonnes liaisons chimiques entre les deux phases. Le phénomène a finalement été attribué au fait que la déformation n'était pas homogène dans les nodules. Ceci nous montre que l'interprétation des résultats n'est pas univoque et qu'une certaine expérience de la technique est nécessaire. De plus, le spectre de diffusion est sensible à la distribution de taille des nodules et aux interférences entre ces dernières : des réflexions additionnelles peuvent alors entrer en ligne de compte, ainsi que des modifications d'intensité des pics.

Par étude de l'écartement et de l'orientation des plans cristallins, l'analyse par WAXS conduit à détecter d'éventuelles modifications de structure et les transitions entre phases cristallines.

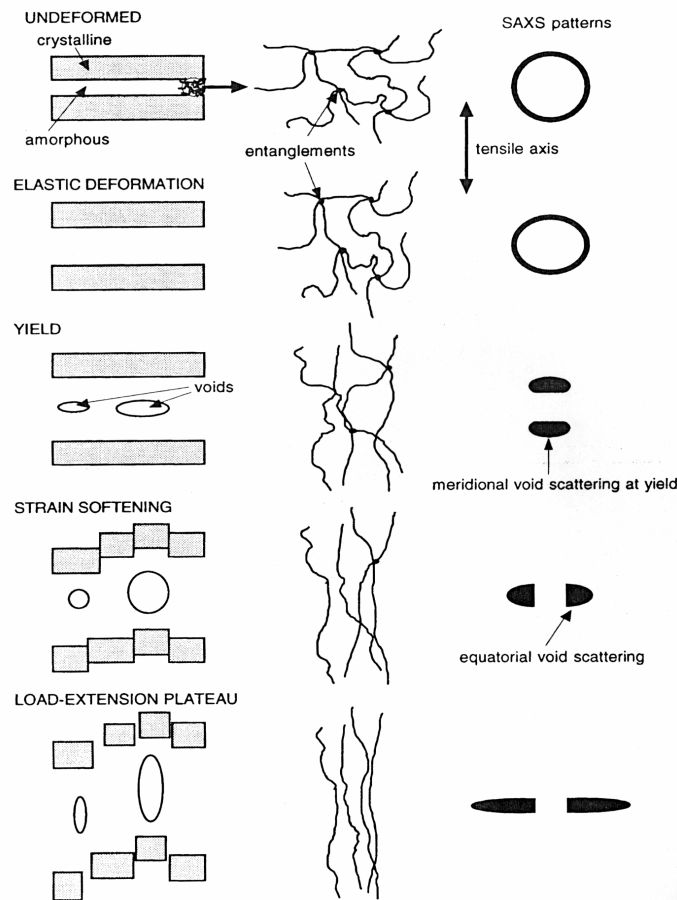


Figure 26 : Schéma illustrant le développement de cavités localisées dans les régions inter lamellaires d'un PE étiré à froid [24].

2.3.4. Modification des propriétés mécaniques dynamiques

Toujours dans l'optique de mettre en évidence la cavitation, Bucknall a réalisé des essais de spectrométrie mécanique sous diverses contraintes imposées sur des échantillons de PMMA renforcé [79]. Lors de l'imposition de contraintes de compression, la modification de la densité de l'élastomère entraîne le déplacement de la température de transition vitreuse relative à cette phase vers des températures plus élevées.

Lorsque le matériau est soumis à des contraintes de traction, l'élastomère peut exister sous divers états. Tout d'abord, un état très étiré où il se présente sous la forme d'une morphologie fibrillaire. Le nodule est donc totalement détruit : sa cavitation a été suivie du déchirement de la particule. Ensuite, un état relaxé correspondant à une situation où l'apparition d'une cavité s'est produite à un certain endroit de la particule. Cette cavitation lui a permis de relâcher ses

contraintes dans la matrice : la particule d'élastomère est alors dans un état voisin de celui de l'élastomère en masse non sollicité. Enfin, un état intermédiaire qui correspond à des nodules intacts et soumis à l'état de contraintes imposé par la matrice.

Ces différents états possibles se manifestent par plusieurs valeurs de la température de transition vitreuse associée à la phase caoutchoutique. Nous pouvons en déduire que la cavitation peut être mise en évidence par ce phénomène de dédoublement du pic d'angle de perte mécanique, sans que toutefois il puisse en permettre une quelconque quantification. D'autre part, cette mise en évidence est de type indirect, et il aurait été judicieux d'appuyer ces résultats par une preuve évidente (clichés de microscopie par exemple) de la cavitation d'une fraction des particules d'élastomère.

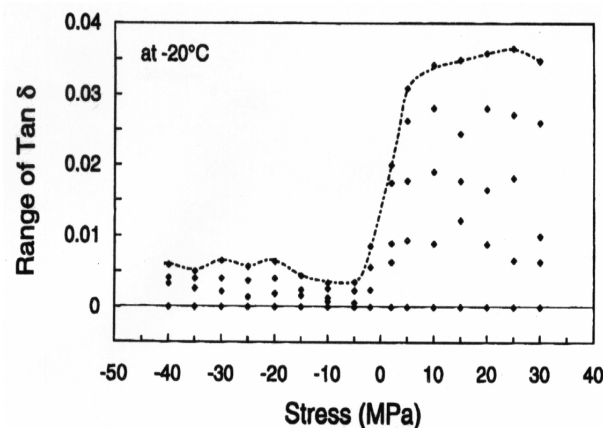


Figure 27 : Essais de spectrométrie mécanique : effet d'une contrainte imposée sur la position du pic de $\tan \delta$ relatif à la phase élastomère pour un RT-PMMA [79].

2.4. Observation des surfaces de rupture

Pour de plus amples renseignements, il est possible de se référer à l'article de Muratoglu et Argon [80] qui propose une étude précise, à la fois théorique et expérimentale, des microprocessus de déformations du mélange PA66/EPDR soumis à des tests d'impact Izod. Les observations consignées ci-dessous correspondent au cas où le renfort par les nodules d'élastomère est effectif. Elles peuvent être résumées sous la forme suivante :

Si l'on se place dans le *plan de la fissure* [61], des vides correspondant à des nodules ayant cavité sont observés jusqu'à une certaine distance du front de fissure. Cette distance est d'autant plus importante que la contrainte seuil de cavitation est faible (selon le matériau, la géométrie de l'éprouvette et les conditions de l'essai, cette distance est comprise entre quelques centaines de microns et un centimètre). Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'entaille initiale, la taille des cavités décroît.

Dans un *plan orthogonal à la fissure* et à proximité de celle-ci [49, 81, 82, 83], les particules cavitées sont très étirées. Près du bord de la fissure, leur forme peut devenir ellipsoïdale et atteindre des taux d'extension allant jusqu'à 10. Les cavités ont tendance à s'orienter parallèlement au bord de la fissure. Lorsque l'on s'éloigne du bord, on va rencontrer successivement un mélange de particules cavitées plus ou moins déformées, suivi de particules uniquement cavitées. Suite à l'étude des surfaces de rupture, il apparaît que la cavitation est ici un pré-requis pour la déformation ductile de la matrice à grande échelle. En effet, la zone déformée plastiquement est toujours incluse dans la zone cavitée [65]. Nous noterons que la zone déformée en tête de fissure est associée à un blanchiment très intense de l'échantillon.

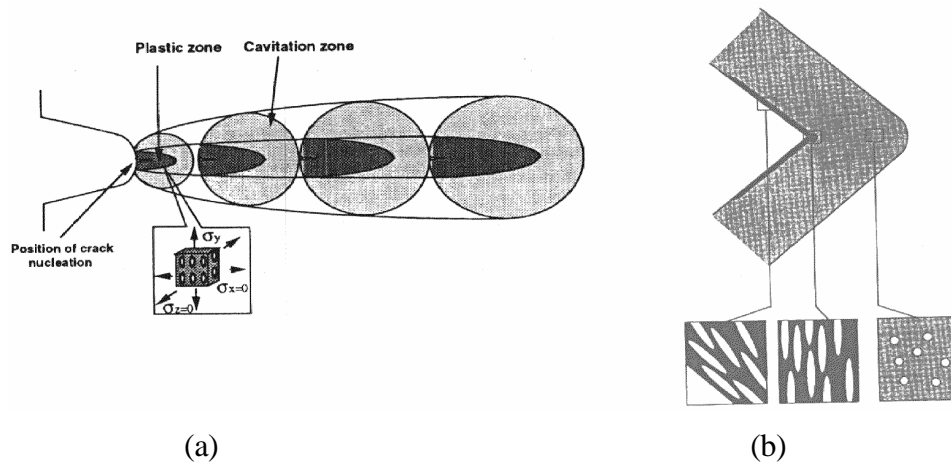


Figure 28 : Etat d'endommagement en tête de fissure : a) localisation des zones plastique et de cavitation [65] ; b) géométrie des cavités générées [82].

Lors d'essais d'impact, une augmentation du taux d'élastomère [84] entraîne l'accroissement de la surface de la zone d'avancée lente de la fissure, c'est à dire de la zone déformée plastiquement. On note que cette mesure peut être directement reliée à une augmentation de la résistance au choc [16].

La fissure initiale apparaît comme très émoussée en son sommet suite au développement de la plasticité [82, 85]. Certains auteurs ont même observé pour des essais à grande vitesse une zone de quelques microns d'épaisseur où ni cavitation, ni déformation plastique n'était apparente [86]. Compte tenu des propriétés au choc supérieures à celles observées à plus faible vitesse, Dijkstra en a déduit l'occurrence d'une fusion locale qui, conduisant à un émoussement avant même le développement de plasticité, permettait d'augmenter notablement la résistance à l'impact. Ceci a été confirmé par Van der Wal et Gaymans qui rendent compte d'une augmentation de l'énergie de rupture lors de l'apparition de cette zone dite de 'relaxation' [49]. Ils ont effectué par thermographie infrarouge des mesures de température [83] qui mettent en évidence un échauffement très localisé. Cet apport de chaleur dû à la vitesse élevée de la sollicitation conduirait au retour à un état non endommagé d'une partie de la zone déformée.

3. ROLE DES DIFFERENTS PARAMETRES INFLUANT SUR LA RESISTANCE AU CHOC

Les hypothèses de départ sont identiques à celles explicitées au début de la partie 2., à savoir que le matériau étudié est constitué d'un polymère semi-cristallin renforcé par des nodules à majorité élastomère. Le mécanisme de cavitation, s'il intervient, devra se développer à partir des nodules de renfort introduits.

Il convient avant toute chose de préciser un concept qui sera très fréquemment utilisé tout au long de cette partie 3 : c'est celui de transition ductile fragile. Dans le cas de nos polymères modifiés, la variation de consommation d'énergie est très brutale au passage d'un comportement de type fragile à ductile : elle augmente de manière très importante. Cette transition entre modes de rupture peut être observée lorsque l'on fait varier certains paramètres externes de l'essai de rupture (vitesse, température...) ou suite à une modification des paramètres relatifs au système matrice / élastomère étudié (taux de renfort, taille des particules...). C'est pourquoi la transition ductile fragile sera toujours rapportée au paramètre conduisant à la modification du comportement du matériau : nous parlerons par exemple, et ce dans la majeure partie des cas, de température de transition ductile fragile.

3.1. La matrice

3.1.1. Paramètres moléculaires

Soit v_e le nombre d'enchevêtrements par unité de volume et C_∞ le paramètre de Flory témoignant de la rigidité de la chaîne de polymère constituant la matrice de nos matériaux. Leurs expressions sont telles que :

$$v_e = \rho_a / M_e = \rho_a / (3 M_w C_\infty^2), \quad (22)$$

où ρ_a est la masse volumique de l'amorphe, M_e la masse molaire entre deux enchevêtrements et M_w masse molaire moyenne en poids du motif de répétition.

Raisonnons dans un premier temps à masse molaire fixe. Selon Wu [19], il est possible de définir à partir des valeurs de ces paramètres deux types de comportement d'un polymère pur. Tout d'abord, un comportement fragile ($v_e < 0.15 \text{ mmol.cm}^{-3}$ et $C_\infty > 7.5$), pour lequel l'endommagement se développe essentiellement par l'intermédiaire de craquelures. Ce cas correspond donc à des masses molaires plutôt faibles. A taux d'élastomère constant, la meilleure résistance à l'impact de ces mélanges à matrice fragile sera obtenue pour une taille optimale de particule directement liée à la densité d'enchevêtrement. Une forte valeur de v_e

rend difficile la formation de craquelures, du fait que la création d'une surface libre coûte dans ce cas beaucoup d'énergie. Plus les particules sont nombreuses, plus il y a de sites potentiels d'amorçage dont l'efficacité est néanmoins proportionnelle à la taille des nodules. Pour $v_e > 0.15 \text{ mmol.cm}^{-3}$ et $C_\infty < 7.5$, les polymères sont considérés comme intrinsèquement ductiles et vont pouvoir développer de la plasticité par l'intermédiaire de mécanismes de cisaillement. C'est dans un tel cas que le phénomène de cavitation des modules de renfort va pouvoir prendre toute son importance puisqu'il est alors le seul micromécanisme de déformation dilatant qui va permettre d'accommoder l'augmentation de volume imposée par le matériau en tête de fissure. Nous supposons dans la suite de ce paragraphe que nous sommes dans une telle situation.

La caractéristique de la matrice que l'on peut le plus facilement contrôler par le biais des diverses possibilités offertes par la synthèse est la masse molaire des chaînes de polymère. Industriellement, elle reste le paramètre majeur sur lequel il va être possible de jouer en fonction des applications futures du polymère étudié. On rappelle que les masses molaires en nombre M_n et en masse M_w sont reliées par la relation suivante :

$$I = \frac{M_w}{M_n} \quad (23)$$

avec I indice de polymolécularité du polymère.

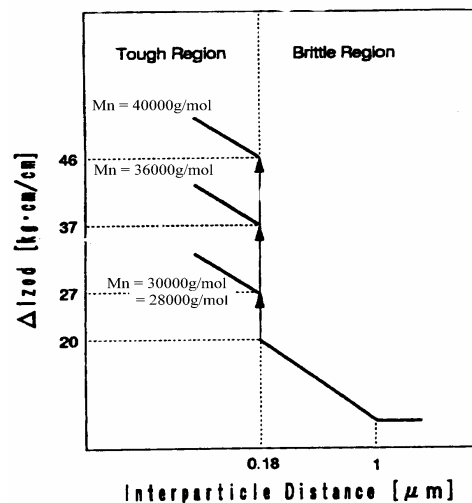


Figure 29: Influence de la masse molaire de la matrice sur la résistance à l'impact du POM renforcé par des nodules de PU [87].

Des résultats expérimentaux obtenus à partir d'essais d'impact sur du POM contenant des particules de PU [87] mettent en évidence une augmentation de la quantité d'énergie consommée au sein du matériau reliée à un accroissement de la masse molaire de la matrice. L'auteur note le lien de l'amélioration de la résistance au choc avec une modification du mode d'endommagement de la matrice. On remarque sur la figure 29 que la distance critique entre

les particules (voir définition paragraphe 3.2) permettant de passer d'un mode de rupture fragile à ductile reste identique. Il est donc possible d'affirmer que c'est avant tout le choix de la phase de renfort qui définit le type de comportement du matériau, la masse molaire de la matrice n'intervenant qu'afin de maximiser la consommation énergétique dans des conditions où le matériau est ductile. Toujours d'après Wu [19], il existerait un certain poids molaire au-dessus duquel on atteindrait pour un polymère pur un comportement de type 'super résistant', une augmentation supplémentaire de la masse molaire ne permettant plus d'améliorer la résistance au choc du matériau. Il préconise un rapport M_n / M_e d'au minimum 7 pour accéder à ce type de comportement, cette valeur pouvant aller jusqu'à 20 dans le cas de polymères à forts taux de cristallinité. A l'échelle de la microstructure, une masse molaire élevée pour la matrice tend à favoriser les mécanismes de déformation lamellaire au détriment de ceux de glissement, et ce à cause des défauts (chaînes courtes) présents en plus grand nombre dans les parties cristallines [24].

Un autre aspect qui peut être abordé est celui de la réalisation des mélanges polymère/nodules d'élastomère. En effet, la dispersion des deux phases n'est pas aussi triviale qu'elle y paraît.

Nous savons que la viscosité d'un polymère à l'état fondu varie dans le même sens que la masse molaire. Si la viscosité et donc la masse molaire de la matrice est faible, il va être difficile au polymère de disperser efficacement l'élastomère, qui possède une forte cohésion interne. L'étape de mélange conduira à un composite avec des domaines d'élastomère de taille importante et à une répartition inhomogène de ce dernier dans la matrice. Les dimensions des domaines d'élastomère, ainsi que le taux auquel l'élastomère qui doit être introduit dans le mélange sont discutés en détail au paragraphe suivant. Les auteurs s'accordent pour dire que l'idéal est en fait de choisir une masse molaire pour la matrice et une température de mise en œuvre telles que le rapport des viscosités entre matrice et phase dispersée soit égal à 1 pour un mélange en extrudeuse [61, 88, 89].

3.1.2. Structure cristalline et influence de la présence des particules

Selon la phase cristalline en présence, le polymère peut présenter une réponse très variable à une même sollicitation mécanique. Considérons l'exemple du PP [25, 38] : les phases cristallines les plus courantes sont α et β . Dans le cas d'éprouvettes injectées, trois zones de morphologies différentes apparaissent : d'abord une zone de peau à structure proche d'un état amorphe, qui est suivie d'une zone cisailée présentant une croissance transcristalline de type β . Le développement des sphérolites β est favorisé par une pression élevée. Puis, un cœur composé de sphérolites α de dimensions supérieures aux précédents mais présentant une dispersion de tailles importante. Il est à noter que dans le cas précis de ce

matériau, l'introduction des particules de renfort ne conduit au développement préférentiel d'aucune de ces deux phases.

Lorsque ce type d'échantillon est soumis à une traction uniaxiale, de nombreuses craquelures se développent dans la phase α , à caractère fragile. A l'opposé, la phase β se déforme plastiquement et possède donc une certaine ductilité. Si l'on étudie de plus près l'organisation cristalline de ces deux types de sphérolites, la raison de cette différence de mécanisme de déformation apparaît de manière évidente. Alors que les sphérolites β sont formés de lamelles qui croissent uniquement de façon unidirectionnelle à partir d'un germe central, les sphérolites α font état d'une population 'mère-fille' de lamelles positionnées quasi-perpendiculairement les unes par rapport aux autres ([90], voir précisions au chapitre II). Les points d'attache entre ces deux populations sont autant de sites de faiblesse qui vont initier la formation de craquelures.

Grein [91] a étudié en parallèle des mélanges PP-EPR dans lesquels la matrice était soit de type α , soit de type β . Si l'homopolymère β -nucléé présente des propriétés de résistance au choc très largement supérieures à celle de l'homopolymère α -nucléé (déplacement de la transition ductile fragile d'au moins trois décades de vitesse à température ambiante), les résultats concernant les mélanges PP-EPR sont beaucoup moins probants. Lorsqu'il y a cavitation, les particules d'élastomère semblent en effet inhiber l'effet de la matrice β , puisque ce sont elles qui vont contrôler les mécanismes de déformation dans le matériau. En plus du relâchement dans la matrice de l'énergie élastique qu'elles ont accumulé, elles fixent la taille des craquelures formées puisqu'elles jouent à la fois le rôle de sites d'initiation et de blocage de ces dernières.

Conjointement aux résultats obtenus au paragraphe précédent concernant l'influence de la masse molaire de la matrice, nous pouvons conclure que les caractéristiques de la matrice agissent au second plan du point de vue des propriétés choc de polymères renforcés par des nodules d'élastomère.

On se doute que l'ajout d'une phase élastomère ne va pas être sans conséquences sur le développement de la morphologie cristalline de la matrice. L'introduction d'élastomère réduit notablement la taille des sphérolites (diminution de moitié dans le cas de l'ajout de 15% de divers types d'élastomère (SBR, EPR, EPDM) dans du PP, puis chute moins marquée suite à un ajout supplémentaire [38, 51]). Ces derniers ont tendance à être moins réguliers, leurs contours moins bien définis. Les particules d'élastomère peuvent jouer le rôle d'agents nucléants [92, 93].

La modification de l'élastomère par greffage peut entraîner la croissance d'une espèce cristalline préférentielle : notons le cas du SEBS greffé anhydride maléique qui a tendance à promouvoir le développement de sphérolites α au détriment du type γ dans le PA6 [92].

La taille des éléments cristallins peut aussi être affectée par la présence de particules de renfort. Suite à l'introduction de nodules d'élastomère, Bartczak [94] atteste d'une augmentation du taux de cristallinité du HDPE engendrée par la réduction de l'épaisseur

moyenne des lamelles cristallines et découlant de l'apparition d'une certaine fraction de lamelles extrêmement fines. Cette nouvelle population de cristallites serait localisée à proximité de l'interface nodule/matrice.

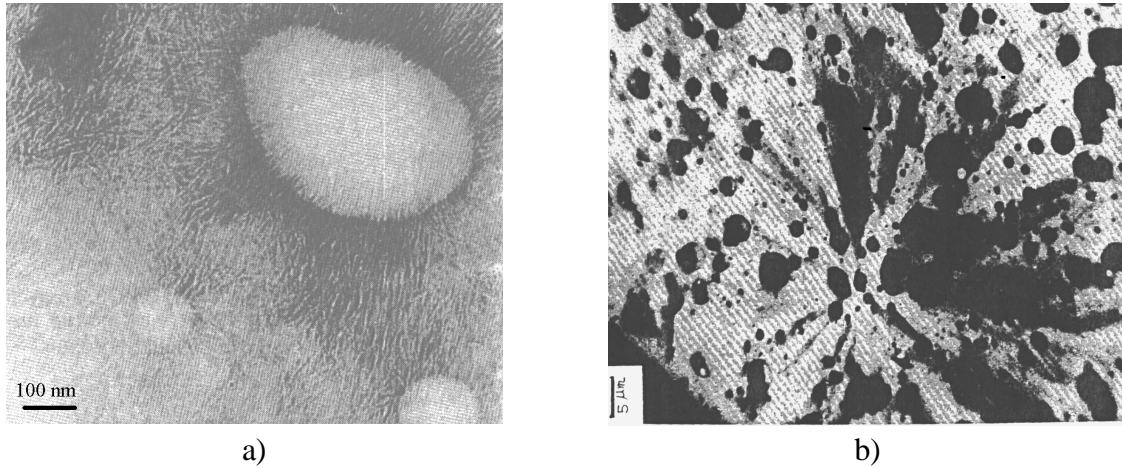


Figure 30 : Différentes échelles d'observation de l'agencement particules/structure cristalline : a) au niveau des lamelles cristallines (PA6.6./EPDR) [95] ; b) au niveau du sphérolite (PP/EPR) [51].

Penchons nous maintenant sur l'agencement particules d'élastomère / structure cristalline de la matrice.

Dans le cas du PP renforcé avec de l'EPR ou de l'EBR, il a été observé que les lamelles cristallines se disposaient radialement par rapport à ces dernières [96]. A une échelle différente, d'autres micrographies rendent compte d'une dispersion des nodules dans tout le sphérolite [51]. Le PA6.6 renforcé par de l'EPDR greffé anhydride maléique présente lui aussi une microstructure avec des lamelles perpendiculaires à la surface de l'élastomère [95]. Les cristallites vont dans ce cas se développer à partir de l'interface matrice/élastomère : les plans cristallins contenant des liaisons hydrogène, orthogonaux aux lamelles, croissent parallèlement à l'interface pour minimiser l'énergie du système. Or ces derniers sont très peu résistants au cisaillement. Lorsque le matériau va être déformé, leur présence va conduire à une baisse du seuil de plasticité de la matrice. La figure 31b représente la microstructure du PA6.6 dans une situation où le matériau a été sollicité en traction uniaxiale et pour laquelle la cavitation des particules a eu lieu. Dans ce cas particulier, l'occurrence du renfort est donc liée à une baisse locale du seuil de plasticité induite par une organisation spécifique des plans cristallins. Indirectement, la bonne résistance au choc de ce type de mélange est donc issue des interactions entre les phases en présence.

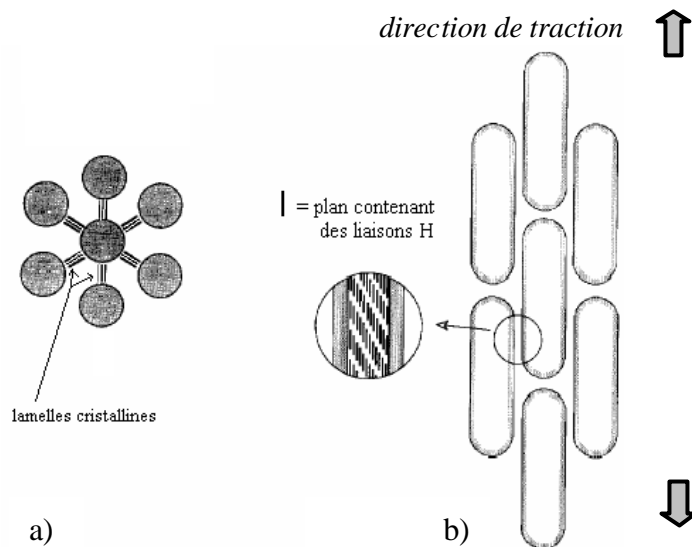


Figure 31: Représentation schématique des états a) non déformé et b) déformé de la microstructure PA6.6./EPDR [95].

Comme nous venons de le voir, le taux de cristallinité de la matrice peut être modifié par l'ajout d'une phase élastomère. Ces variations sont néanmoins relativement modérées et ne sont pas à même d'expliquer à elles seules l'évolution des propriétés du matériau [97, 98, 99]. Il faut cependant noter l'influence du taux de cristallinité sur la résistance à la rupture : la température de transition ductile fragile augmente lorsque celui-ci croît [100, 88], ce qui peut être relié à une augmentation de la contrainte seuil de plasticité macroscopique. Ceci a pour conséquence que les échantillons qui ont été recuits (et possèdent donc des taux de cristallinité supérieurs de ceux à l'état brut) nécessitent des quantités d'élastomère plus importantes avant de pouvoir s'endommager de manière ductile [87, 101]. Par contre, la valeur plateau de l'énergie dissipée dans le cas d'une rupture ductile reste inchangée.

3.2. L'élastomère

3.2.1. Taux d'élastomère et taille des particules

Les deux paramètres qui nous apparaissent intuitivement les plus importants pour le renfort au choc de polymères par des particules d'élastomère sont la fraction volumique de particules introduite, ainsi que la morphologie (taille, forme) de cette phase caoutchoutique. Nous ne considérons ici que le cas de particules sphériques. Pour des éléments plus précis relatifs au phénomène de cavitation en lui-même, le lecteur est invité à se référer au paragraphe 2.1.

Globalement, il semble que le fait d'augmenter le taux d'élastomère dans le mélange soit bénéfique à la résistance à l'impact. On aboutit le plus souvent à une valeur plateau de

l'énergie de rupture [89, 96, 102] ; parfois même une diminution intervient pour des proportions d'élastomère très élevées. Cette légère chute est à rapprocher de l'agrégation d'une fraction des particules d'élastomère qui entraînerait une baisse de leur efficacité. En effet, si les particules agglomérées cavitent, elles vont conduire à la création d'un site de faiblesse de taille non négligeable à partir duquel pourra éventuellement croître une fissure.

Le plus souvent, l'augmentation de la quantité d'élastomère induit le passage d'un mécanisme de rupture par propagation simple d'une fissure au développement de plasticité étendue dans la matrice. C'est en se basant sur ce type de considérations que Wu [39] a introduit le concept de distance inter particule ID. Elle est définie comme :

$$ID = d [(\pi/\phi_r)^{1/3} - 1], \quad (24)$$

avec d diamètre des particules et ϕ_r fraction volumique d'élastomère.

ID_c est la distance inter particule critique : elle sera aussi nommée 'taille du ligament plastique de matrice'. Elle correspond à la distance entre nodules en dessous de laquelle les champs de contraintes entre les différentes particules vont pouvoir interagir. La distance inter particule critique est une fonction croissante de la température [59] : lorsque l'on s'approche de la température de transition vitreuse de la matrice, ID_c augmente considérablement. Ceci peut être attribué à une forte activation de la plasticité.

Bien évidemment, dans le cas où l'amélioration de la résistance à l'impact se fait par amorçage de craquelures multiples, ce critère n'a plus aucun sens.

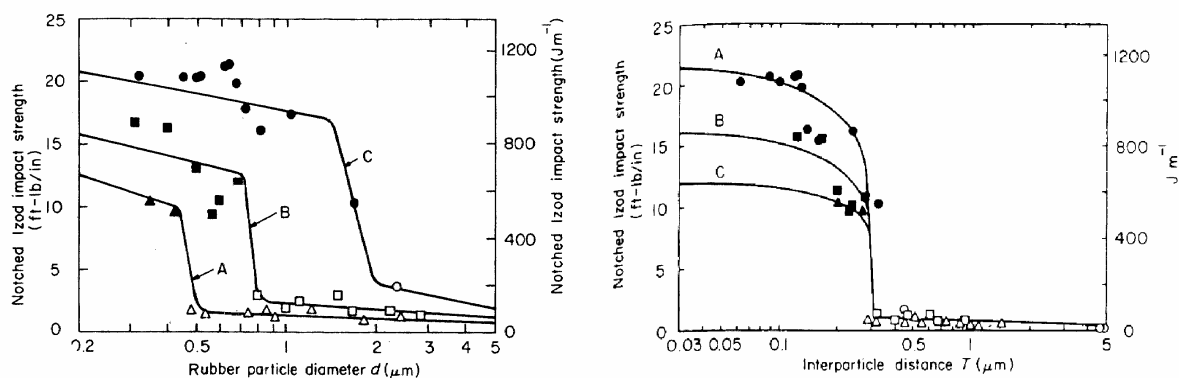


Figure 32 : Résistance au choc d'un mélange PA6/élastomère en fonction : a) de la taille des particules ; b) de la distance inter particules ID [39].

Comme l'avait déjà constaté Muratoglu [95] avec du PA6.6, Bartczak [99] note la présence d'une couche avec des cristallites possédant une orientation préférentielle au contact avec les nodules d'élastomère dans des mélanges à matrice PE haute densité. Cette morphologie est observée quelque soit le type de particules introduites : il existe donc une interphase entre la matrice isotrope et le nodule. Selon Bartczak, ce serait la percolation entre ces interphases entourant les nodules qui conduirait à de bonnes propriétés au choc en

permettant de développer à plus faible contrainte une plasticité étendue dans la quasi-totalité de la matrice. Ce type de comportement est obtenu lorsque la longueur du ligament plastique ID_c est inférieure ou égale au double de l'épaisseur de cette interphase. Si cette explication peut être considérée comme valide pour les polymères semi-cristallins et qu'elle légitime aussi bien le renfort par des particules de nature caoutchoutique que par des particules rigides [94, annexe 1], elle devient obsolète dans le cas des amorphes.

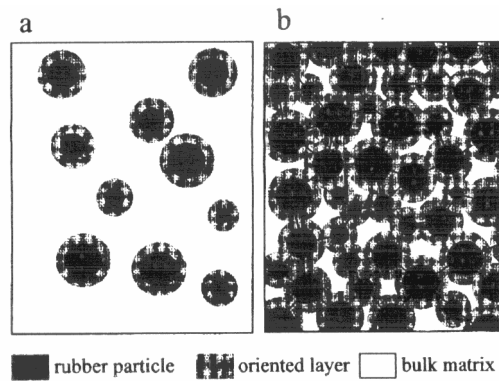


Figure 33 : Représentation schématique de l'interphase entre nodule et polymère semi-cristallin : a) $ID_c > 2 \cdot$ dimension de l'interphase : comportement fragile ; b) $ID_c < 2 \cdot$ dimension de l'interphase : phénomène de percolation entre les différentes interphases entraînant le développement d'une plasticité étendue [99].

Plusieurs restrictions sont en fait à apporter au modèle de Wu. Si les corrélations avec l'expérience sont très bonnes et nombreuses [103, 104, 105], c'est plutôt l'interprétation physique du phénomène qui est sujette à polémique. En effet, si le problème des interactions entre nodules est analysé en utilisant la mécanique des milieux continus, le paramètre qui va entrer en ligne de compte est la distance relative entre les nodules, c'est à dire la distance entre particules normée par leur taille. La justification de Wu, qui se base sur les valeurs d'un paramètre qui n'est pas adimensionnel, n'est donc pas acceptable. Borggreve et Gaymans [59] ont ultérieurement proposé une autre explication qui prend appui sur cette notion de distance relative entre particules, et est donc plus recevable d'un point de vue physique. Si les nodules sont suffisamment proches, leur cavitation va permettre à la matrice de se retrouver dans un état de contraintes planes. C'est grâce à cet état de contraintes spécifique qu'elle va pouvoir développer d'importantes déformations plastiques en cisaillement. Le déclenchement de la cavitation apparaît donc comme une étape nécessaire à l'accès à de bonnes propriétés au choc.

D'autres remarques sont à formuler : à taux de particules constant, Wu suggère que toutes les particules inférieures à une certaine taille seront efficaces du point de vue du renfort aux chocs. Ce qui nous intéresse dans notre étude, c'est le cas où le mécanisme de cavitation constitue le phénomène majeur permettant d'augmenter notablement l'énergie absorbée lors d'un essai choc. Or, Groeninckx [60, 54, 106], ainsi que Bucknall [45] et Fond [42, 55] ont

montré qu'en dessous d'une certaine taille, il était impossible à une particule de caviter (voir paragraphe 2.1.). Ils proposent donc une taille minimale nécessaire au renfort, de sorte que l'intervalle de taille de nodules dans lequel il faut se situer pour avoir une bonne résistance au choc devient assez étroit. Ceci est mis en évidence par le graphe de la figure 34.

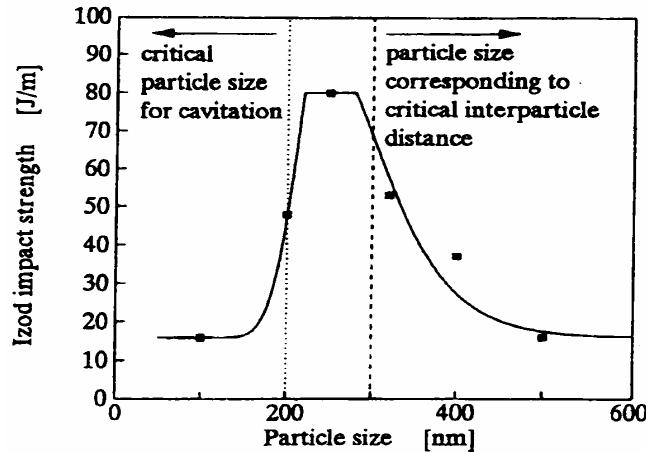


Figure 34 : Résistance à l'impact d'un mélange PMMA/élastomère en fonction de la taille des particules de renfort ($V_f = 20\%$) [54].

Van der Wal a remarqué que l'influence de la taille des particules sur la température de transition ductile fragile était différente selon la gamme de vitesses considérée [107]. Son rôle est critique dans le cas d'essais grande vitesse (tests d'impact), alors qu'il reste modéré pour des essais effectués à des vitesses de l'ordre du mm/s. Les évolutions expérimentales de la température de transition ductile fragile qu'il a obtenu pour diverses tailles de particules sont présentées sur la figure 35.

A vitesse élevée, les zones qui vont être amenées à se déformer plastiquement sont très localisées (périphérie des nodules uniquement). L'explication proposée repose sur le fait que les très grosses particules constituent des sites d'instabilité à cause des cavités de taille importante qui peuvent croître en leur sein. Elles tendent dans ce cas à induire un comportement de type fragile.

A faible vitesse, la plasticité se développe de manière plus extensive dans la matériau. L'influence de la taille des particules est alors moindre. La température de transition ductile fragile décroît cependant légèrement. Une explication possible de cette évolution serait qu'en dessous de $2\mu\text{m}$, une fraction des particules a une taille trop faible pour pouvoir caviter et ne permet pas d'abaisser le seuil de plasticité local de la matrice.

Une remarque concernant ces expérimentations doit néanmoins être faite. La procédure utilisée afin d'obtenir des tailles de particules différentes fait intervenir une diminution de la masse molaire de l'EPR. Ce procédé peut entraîner une modification des propriétés mécaniques et physiques des nodules, et donc avoir une influence sur leur aptitude à caviter.

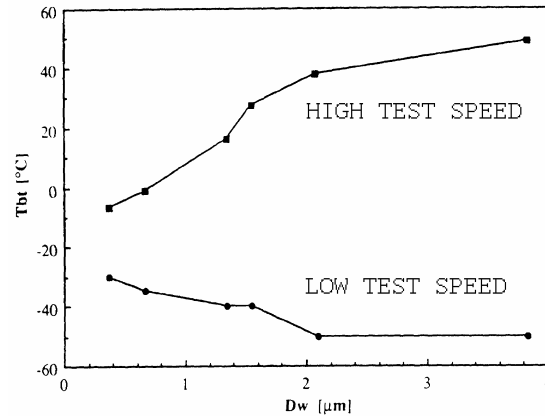


Figure 35 : Evolution de la température de transition ductile fragile selon la gamme de vitesses de sollicitation en fonction de la taille des particules de renfort ($V_f = 20\%$) [107].

3.2.2. Morphologie des particules

Afin de limiter la perte de module de rigidité consécutive à l'introduction de particules de nature caoutchoutique, le renfort au choc d'un certain nombre de polymères industriels est obtenu par addition de nodules de type core-shell. Ces derniers ont un cœur dur, l'élastomère se présentant sous la forme d'une couche de peau entourant ce noyau rigide. C'est notamment le cas du PMMA [47] pour lequel les particules de renfort sont constitués d'un cœur de PMMA et d'une écorce en polyacrylate de butyle. Ce dernier a par ailleurs été copolymérisé avec 8 à 15% de PS afin d'ajuster l'indice de réfraction du nodule à celui de la matrice et de ce fait conserver un matériau transparent. La synthèse de ce type de renfort est néanmoins plus complexe et donc plus coûteuse. Par contre, dans l'hypothèse où la cavitation est un pré-requis pour accéder à de bonnes propriétés au choc, leur efficacité n'a pas été mise en défaut. En effet, le phénomène de cavitation va pouvoir se déclencher dans la couronne d'élastomère entourant la particule (voir figure 36) et conduire à des augmentations de volume de plusieurs pourcents.

Cette même problématique développée dans le cas de mélanges à matrice PP a conduit à synthétiser des composés avec des particules renforçantes de type cœur-écorce comprenant un cœur rigide en PE sous forme de plusieurs inclusions et une écorce en EPR [103, 104]. Le nombre d'inclusions constituant le cœur ne semble pas affecter l'aptitude à la cavitation du matériau. Cette morphologie tient au mode de mise en œuvre qui fait intervenir une polymérisation en deux temps entre molécules d'éthylène et de propylène [108].

Cette structure multiphasée est aussi exploitée en utilisant comme renfort des particules d'ABS (nodules à majorité PSAN contenant une certaine fraction de butadiène [81, 89]). De tels matériaux présentent eux aussi contre toute attente une certaine habilité à caviter.

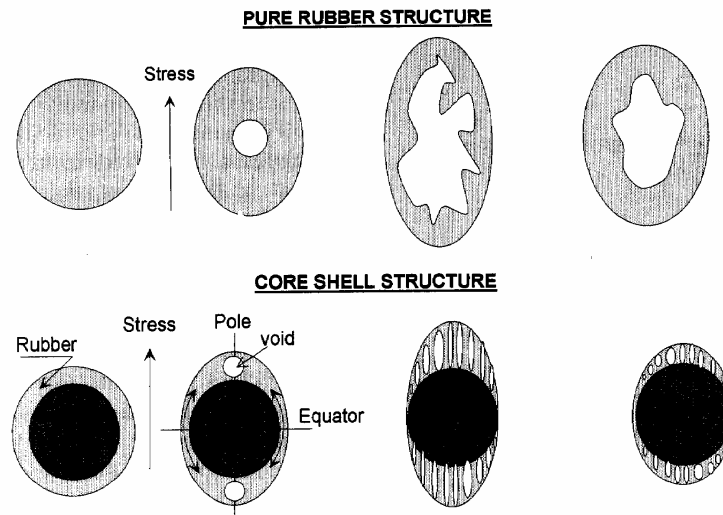


Figure 36: Amorçage et développement du mécanisme de cavitation pour particules pleines et de type core-shell [47].

3.2.2. Adhésion à l'interface

Il a fréquemment été constaté qu'un minimum d'adhésion était nécessaire entre la matrice et les particules pour avoir accès à de bonnes propriétés au choc. Dans certains cas, il pourra être fourni par les forces de Van der Waals entre les deux phases [39], dans d'autres il nécessitera une modification chimique des nodules.

En effet, une mauvaise adhésion à l'interface peut constituer un site préférentiel de propagation de fissure. De plus, elle empêche le développement d'une dépression hydrostatique à l'intérieur des particules, et de ce fait rend impossible le relâchement d'une partie des contraintes dans la matrice [8, 81]. Pour un endommagement par craquelures multiples, ce manque d'adhésion est encore plus pénalisant car aucun élément de la microstructure ne peut alors jouer le rôle de terminaison de craquelures, et dont la propagation peut conduire à la rupture précoce du matériau.

L'apparition d'une cavité à l'interface matrice/phase dispersée peut néanmoins se révéler tout aussi efficace pour de bonnes propriétés choc que l'apparition d'une cavité au sein de la particule [106, 109]. En effet, c'est davantage l'introduction de la capacité d'accommoder une augmentation de volume imposée par le matériau que l'apport énergétique découlant de la destruction de la particule d'élastomère qui va être bénéfique au niveau du renforcement au choc. Cela peut même être le cas avec des particules dures (Al_2O_3 par exemple [104]). Les éléments bibliographiques disponibles concernant le renfort par des particules rigides sont résumés dans l'annexe 1. Dans la suite de ce paragraphe, nous considérerons que l'apparition éventuelle de cavités doit se faire à l'intérieur des particules d'élastomère.

Un nombre important de mélanges font intervenir des opérations de greffage de la phase dispersée ou l'ajout d'un compatibilisant. En effet, les polymères sont par nature immiscibles

dès que la structure chimique des phases en présence diffère quelque peu. L'intérêt principal de ce type d'opération est d'aboutir lors de la mise en œuvre à une meilleure homogénéisation du mélange (réduction de la taille des particules + diminution des effets de coalescence).

La technique la plus communément employée est le greffage sur les chaînes d'élastomère de molécules qui viendront se localiser préférentiellement aux interfaces et vont permettre la formation d'une interphase matrice/particule. Il s'agit donc de modifier chimiquement les chaînes d'élastomère. Dans le cas des polyoléfines, la molécule la plus communément employée est l'anhydride maléique. Seul le greffage d'une partie de l'élastomère est en réalité nécessaire [92], puisque lorsque l'interface matrice/particule est saturée en agent de greffage, une valeur plateau de la taille de particules est atteinte [102]. Cependant, et pour des raisons de commodité, on utilise le plus souvent 100% d'élastomère greffé [50, 61, 82, 84, 95, 109, 110, 111]. Cette opération contribue à diminuer la tension de surface de la phase minoritaire. Des effets néfastes ont cependant été observés dans certains cas isolés. En augmentant le taux de greffage, il peut arriver que l'on aboutisse à une augmentation de l'énergie cohésive de la phase élastomère telle qu'il devienne difficile au nodule de caviter [81]. De la même façon, la diminution de la taille des particules engendrée peut faire qu'elles atteignent une taille inférieure à celle requise pour caviter (voir paragraphe 2.2.1.)[111].

La technique d'ajout d'un compatibilisant, moins employée, consiste à introduire dans le mélange des polymères A et B une certaine fraction d'un composé de type AB. Celui-ci pourra se présenter sous la forme soit d'un composé de motif de répétition de type AB, soit d'une chaîne de molécules A assez longue liée chimiquement à une chaîne B de caractéristiques équivalentes. Il n'y a donc pas de réaction chimique entre le compatibilisant et les polymères, celui-ci venant simplement se localiser à l'interface pour des raisons d'affinité. Malheureusement, la synthèse de ces molécules se révèle le plus souvent délicate et onéreuse. De plus, le composé créé n'est approprié qu'à l'amélioration de la cohésion d'un seul type de système.

3.2.3. Nature et caractéristiques physiques de l'élastomère

La nature de la phase de renfort apparaît comme un paramètre de premier ordre pour l'amélioration des propriétés choc des mélanges de polymère. Ceci a notamment été mis en évidence par les travaux de Borggreve [58]. Ce dernier a réalisé des essais de traction uniaxiale sur du PA6 renforcé avec divers types d'élastomères, à taux et taille de particules égales. Il a constaté qu'alors que le seuil de plasticité était peu influencé par la nature des particules, la déformation critique à partir de laquelle le phénomène de cavitation pouvait être mis en évidence variait fortement. L'état de contraintes local qui permet à la particule de caviter est donc étroitement lié à la nature de l'élastomère en présence. Nous savons que c'est suite à l'atteinte d'un certain seuil de dépression au sein des particules que la cavitation va

pouvoir se déclencher. Les paramètres physiques qui déterminent ce niveau de dépression sont reliés à la cohésion interne de la phase élastomère [81] : ce sont notamment la tension de surface γ_r , et le taux maximum d'extension des chaînes λ_{\max} qui est directement relié au taux de réticulation. Cependant non seulement ces paramètres sont difficiles à évaluer pour l'élastomère en masse, mais ils ne sont pas forcément représentatifs des propriétés de l'élastomère lorsque celui-ci est confiné sous forme de petits nodules dans la matrice. Ceci explique pourquoi très peu d'auteurs se sont consacrés à l'étude de leur influence sur le processus de cavitation. De plus, nombre de particules de renfort sont formées in situ au cours du processus de polymérisation, ce qui ne permet pas de connaître avec précision leur composition et leurs caractéristiques exactes.

On peut toutefois noter que selon le modèle de cavitation introduit par Dompas et Groeninckx [54], une réticulation trop élevée de l'élastomère empêche la cavitation de se produire. En effet, le terme de l'énergie de surface associé à la scission des chaînes, Γ_{sc} , est proportionnel à la racine carrée de la densité de réticulation de l'élastomère. D'autres auteurs [112, 113] affirment cependant qu'une réticulation modérée, en augmentant la contrainte critique de cavitation, permet d'accroître la résistance au choc du matériau. Ces deux remarques sont en fait complémentaires. Si un taux de réticulation excessif doit être prohibé car il conduirait à rendre impossible la cavitation, on peut toutefois envisager de jouer sur la valeur de ce paramètre afin de rendre les valeurs de la contrainte de cavitation et du seuil de plasticité de la matrice les plus voisines possibles (voir paragraphe 2.1.4).

REFERENCES

- [1] CHAU C.C., LI J.C., 'Intersections of coarse shear bands in PS', *Journal of Material Science*, vol 14, pp 2172-2182, 1979
- [2] ARGON A.S., ANDREWS R.D., GODRICK J.A., WHITNEY W.W., 'Plastic deformation bands in glassy PS', *Journal of Applied Polymer Science*, vol 39 (3), pp 1899-1906, 1968
- [3] BUCKNALL C., *Toughened plastics*, Applied Science Publishers London, 1977
- [4] LI J., 'Shear yielding and shear bands', dans 'Plastic deformation of amorphous and semi-cristalline materials', Les Editions de Physique, 1982
- [5] FRIEDRICH K., 'Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics', *Advances in Polymer Science*, 52/53, KAUSCH H.H., Editions Springer Verlag, 1983
- [6] KRAMER E.J., 'The growth of shear bands in glassy PS', *Journal of Polymer Science*, vol 13, pp 509-525, 1975
- [7] BUCKLEY C., 'Plastic deformation of polymers', *Materials Science and Technology : a comprehensive treatment*, vol 12, Editions VCH, 1993
- [8] REE T., EYRING H., 'The relaxation theory of transport phenomena', *Eirich NY*, ch 3, p 187, 1958
- [9] G'SELL C., 'Lois de comportement mécanique des polymères solides', dans 'Introduction à la mécanique des polymères', INPL, pp 141-168, 1995
- [10] HAUDIN J-M., G'SELL C., 'Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins' dans 'Introduction à la mécanique des polymères', INPL, pp 251-273, 1995
- [11] HELLAL N.A.A., 'Etude et simulation du développement de la striction dans le PEHD', Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Mécanique, 1982
- [12] MOLINARI A., G'SELL C., 'Les craquelures dans les polymères', dans 'Introduction à la mécanique des polymères', INPL, pp 321-344, 1995
- [13] LADOUCE L., 'Déformation non élastique homogène et hétérogène du PET amorphe et semi-cristallin', Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 1995

- [14] NADAI A., 'Theory of flow and fracture of solids', Mc Graw-Hill, New York, 1950
- [15] OROWAN E., Rept. Prog. Phys., vol 12 , p 185, 1949
- [16] HORNSBY P.R., PREMPHET K., 'Fracture toughness of multiphase PP composites containing rubbery and particulate inclusions', Journal of Material Science, vol 32, pp 4767-4775, 1997
- [17] SCHIRRER R., 'Les craquelures dans les polymères', dans 'Introduction à la mécanique des polymères', INPL, pp 395-411, 1995
- [18] SCHIRRER R., FOND C., 'Quelques aspects de la rupture des polymères : craquelures, microcisaillement et renforcement aux chocs', La revue de Métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux, pp 1027-1042, 1995
- [19] WU S., 'Control of intrinsic brittleness and toughness of polymers and blends by chemical structure : a review', Polymer International, vol 29, pp 229-249, 1992
- [20] KRAMER E.J., 'Microscopic and molecular fundamentals of crazing', Advances in Polymer Science, 52/53, KAUSCH H.H., Editions Springer Verlag, 1983
- [21] GENSLER R., 'The effect of thermooxidative degradation on the mechanical performance and the microstructure of PP', Thèse de Doctorat n° 1863, EPF Lausanne, 1998
- [22] CASTAGNET S., 'Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux', Thèse de Doctorat, Université de Poitiers - ENSMA, 1998
- [23] BOWDEN P. B., YOUNG R. J., 'Review : deformation mechanisms in crystalline polymers', Journal of Material Science, vol 9, pp 2034-2051, 1974
- [24] BUTLER F.M., DONALD A.M., RYAN A.J., 'Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation : 2. Cold drawing of linear polyethylene', Polymer, vol 39 (1), pp 39-52, 1998
- [25] ABOULFARAJ M., G'SELL C., ULRICH B., DAHOUN A., 'In situ observation of the plastic deformation of PP spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope', Polymer, vol 36 (4), pp 731-742, 1995

- [26] LI J.X., CHEUNG W.L., 'On the deformation mechanisms of β -PP : 1 : effect of necking on β -phase PP crystals', *Polymer*, vol 39 (26), pp 6935-6940, 1998
- [27] PETERLIN A., 'Plastic deformation of polyethylene by rolling and drawing', *Kolloid-Zeitschrift für Polymere*, band 233, pp 857-862, 1968
- [28] PETERLIN A., BALTA-CALLEJA F.J., 'Plastic deformation of polypropylene. Part 2 : The influence of temperature and draw-ratio on the axial long period', *Journal of Material Science*, vol 4, pp 722-729, 1969
- [29] PETERLIN A., 'Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene', *Journal of Material Science*, vol 6, pp 490-508, 1971
- [30] PLUMMER C.J. Jr, KAUSCH H.H., 'Deformation and entanglement in semi-crystalline polymers', *Journal of Macromolecular Science - Physics*, vol B35 (3&4), pp 637-657, 1996
- [31] KAUSCH H.H., GENSLER R., GREIN C., PLUMMER C.J. Jr, SCARAMUZZINO P., 'Crazing in semi-crystalline thermoplastics', pp 71-74, European conference on macromolecular physics : morphology and micromechanics of polymer, Merseburg, 1998
- [32] NARISAWA I., ISHIKAWA M., 'Crazing in semi-crystalline thermoplastics', *Advances in Polymer Science*, 91/92, pp 353-391, Ed. Springer Verlag, 1990
- [33] BRULE B., 'Relation entre caractéristiques moléculaires et propriétés mécaniques de polyamides amorphes et de polycarbonates', Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1999
- [34] KAUSCH H.H., PLUMMER C.J.G., SCARAMUZZINO P., 'Damage development in time dependent polymeric material', 1st Conference on mechanics of time-dependent materials, pp 92-97, Ljubljana, 1995
- [35] STERNSTEIN S.S., ONGSHIN L., *Polymer preprints*, American Chemical Society, Division Polymer Chemistry, vol 10 (2), pp 1117, 1969
- [36] BOWDEN P.B., OXBOROUGH R.J., 'A general critical-strain criterion for crazing in amorphous glassy polymers', *Philosophical Magazine*, vol 28, pp 547, 1973
- [37] MAUZAC O., 'Approche locale de la fissuration des polymères choc amorphes', Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, 1990

- [38] JANG, B.Z., 'Rubber toughening in polypropylene', *Journal of Applied Polymer Science*, vol 30, pp 2485-2504, 1985
- [39] WU S., 'Phase structure and adhesion in polymer blends : a criterion for rubber toughening', *Polymer*, vol 26, pp 1855-1863, 1985
- [40] FLEXMAN, E.A. Jr, 'Impact behavior of PA6,6 compositions : ductile-brittle transitions', *Polymer Engineering and Science*, vol 19 (8), pp 564-571, 1979
- [41] JANG B.Z., UHLMANN D.R., VAN DER SANDE J.B., 'The rubber particle size dependence of crazing in PP', *Polymer Engineering and Science*, vol 25 (10), pp 643-651, 1985
- [42] FOND C., LOBBRECHT A., SCHIRRER R., 'Polymers toughened with rubber microspheres : an analytical solution for stresses and strains in the rubberparticles at equilibrium and rupture', *International Journal of Fracture*, vol 77, pp 141-159, 1996
- [43] ESHELBY J. D., 'The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems', *Proceeding of the Royal Society London A*, vol 241, pp 376-396, 1957
- [44] ESHELBY J. D., 'The Elastic Field Outside an Ellipsoidal Inclusion', *Proceeding of the Royal Society London A*, vol 252, pp 561-569, 1959
- [45] BUCKNALL C.B., KARPODINIS A., ZHANG X.C., 'A model for particle cavitation in rubber toughened plastics', *Journal of Material Science*, vol 29, pp 3377-3383, 1994
- [46] LI D., LI X., YEE A.F., 'The role of cavitation in rubber particles in the deformation of rubber toughened epoxy under constrained conditions', *Proceeding of ACS Polymeric Material Science Engineering*, vol 63, pp 296-300, 1990
- [47] GEHANT S., SCHIRRER R., 'Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers', *Journal of Polymer Science, Part B*, vol 37, pp 113-126, 1999
- [48] LAZZERI A., BUCKNALL C.B., 'Dilatational bands in rubber toughened polymers', *Journal of Material Science*, vol 28 (24), pp 6799-6808, 1993
- [49] VAN DER WAL A., GAYMANS R.J., 'Polypropylene-rubber blends : 5. Deformation mechanism during fracture', *Polymer*; vol 40, pp 6067-6075, 1999

- [50] JANCAR J., DIANSELMO A., DIBENEDETTO A.T., KUCERA J., 'Failure mechanics in elastomer toughened PP', *Polymer*, vol 34 (8), pp 1684-1694, 1993
- [51] JANG B.Z., UHLMANN D.R., VANDER SANDE J.B., 'Crystalline morphology of PP and rubber modified PP', *Journal of Applied Polymer Science*, vol 29 pp 4377-4393, 1984
- [52] GENT A.N., LINDLEY P.B., 'Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension', *Proceeding of the royal society of London, Serie A*, vol 249, pp 195-205, 1959
- [53] MOTT P. H., ARGON A. S., SUTER, U. W., 'Atomistic Modelling of Cavitation of Glassy Polymers', *Philosophical Magazine*, vol 68 (3), pp 537-564, 1993
- [54] DOMPAS D., GROENINCKX G., 'Toughening behaviour of rubber modified thermoplastics polymer involving very small rubber particles : 1 : A criterion for internal rubber cavitation', *Polymer*, vol 35 (22), pp 4743-4749, 1994
- [55] FOND C., SCHIRRER R., 'A mechanical model for the onset of damage in rubber modified amorphous polymers', *Journal de Physique IV, Colloque C6, Supplément au Journal de Physique III*, vol 6, pp 375-3784, 1996
- [56] LIANG H., JIANG W., ZHANG W., JIANG B., 'Toughening mechanism of polymer blends : influence of voiding ability of dispersed phase particles', *Journal of Applied Polymer Science*, vol 59, pp 505-509, 1996
- [57] DIJKSTRA K., VAN DER VAL A., GAYMANS R.J., 'Nylon 6-rubber blends : part 4 : Cavitation and yield in nylon-rubber blends', *Journal of Material Science*, vol 29, pp 3489-3496, 1994
- [58] BORGGREVE R.J.M., GAYMANS R.J., EICHENWALD H.M., 'Impact behaviour of nylon-rubber blends : 6 : Influence of structure on voiding process ; toughening mechanism', *Polymer*, vol 30, pp 78-83, 1989
- [59] BORGGREVE R.J.M., GAYMANS R.J., LUTTMER A.R., 'Influence of structure on the impact behaviour of nylon-rubber blends', *Makromolekulare Chemistry, Macromolekulare Symposia.*, vol 16, pp 195-207, 1988
- [60] DOMPAS D., GROENINCKX G., ISOGAWA M., HASEGAWA T., KADOKURA M., 'Toughening behaviour of rubber modified thermoplastics polymer involving very small rubber particles : 2 : Rubber cavitation behaviour in PVC/MBS graft copolymer blends', *Polymer*, vol 35 (22), pp 4750-4759, 1994

- [61] BURGISI G., PATERNOSTER M., PEDUTO N., SARACENO A., 'Toughness enhancement of PA6 modified with different types of rubber : the influence of internal rubber cavitation', Journal of Applied Polymer Science, vol 66, pp 777-787, 1997
- [62] LI D., YEE A.F., CHEN I.-W., CHANG S.-C., TAKAHASHI K., 'Fracture behaviour of unmodified and rubber-modified epoxies under hydrostatic pressure', Journal of Material Science, vol 29, pp 2205-2215, 1994
- [63] FOND C., GEHANT S., en cours de rédaction, 2001
- [64] GEHANT S., Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, en cours de rédaction
- [65] LI D., YEE A.F., POWERS K.W., WANG H.C., YU T.C., 'The toughening of PA6 by brominated poly(isobutylene-co-p-methylstyrene) : fracture and toughening mechanisms', Polymer, vol 34 (21), pp 4471-4480, 1993
- [66] YEE A.F., LI D., LI X., 'The importance of constraint relief caused by rubber cavitation in the toughening of epoxy', Journal of Material Science, vol 28, pp 6392-6398, 1996
- [67] LEMAITRE J., CHABOCHE J.-L., 'Mécanique des matériaux solides', Editions Dunod, 1985
- [68] BUCKNALL C.B., PAGE C.J., 'Rubber-toughening of plastics. Part 6 : Effects of rubber particles on the kinetics of creep in polypropylene', Journal of Material Science, vol 17, pp 808-816, 1982
- [69] SCHIRRER R., article en cours de rédaction
- [70] FRANK O., LEHMANN J., Colloids and Polymer Science, vol 264, pp 473-481, 1986
- [71] BEGUELIN P., 'Approche expérimentale du comportement mécanique des polymères en sollicitation rapide', Thèse de Doctorat n° 1572, EPF Lausanne, 1996
- [72] NAQUI S.I., ROBINSON I.M., 'Review : tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites', Journal of Material Science, vol 28, pp 1421-1429, 1993

- [73] BUCKNALL C.B., AYRE D.S., DIJKSTRA D.J., 'Detection of rubber particle cavitation in toughened plastics using thermal contraction tests', *Polymer*, vol 41, pp 5397-5947, 2000
- [74] SCHIRRER R, LENKE R., BOUDOUAZ J., 'Study of mechanical damage in rubber toughened PMMA by single and multiple scattering of light', *Polymer Engineering and Science*, vol 37 (10), pp 1748-1760, 1997
- [75] BUBECK R.A., BUCKLEY D.J., KRAMER E.J. Jr, BROWN H.R., 'Modes of deformation in rubber-modified thermoplastics during tensile impact', *Journal of Material Science*, vol 29, pp 6249-6259, 1991
- [76] GIRAULT S., 'Utilité des rayons X pour caractériser cristallites et cavités dans les polymères semi-cristallins', Séminaire Mécatmat 17 mars 1999, ENS Cachan
- [77] HE C., M. DONALD A., BUTLER M.F., DIAT O., 'In-situ deformation studies of rubber toughened PMMA : a SAXS analysis of the response of core-shell particles to deformation', *Macromolekulare Symposia*, vol 112, pp 115-122, 1996
- [78] CRAWSHAW J., SFERRAZZA M., DONALD M.A., 'SAXS studies of deformation in rubber toughened PMMA', 11th International Conference on Deformation, Yield and Fracture, 10-13 avril 2000, Cambridge (UK)
- [79] BUCKNALL C.B., RIZZIERI R., D.R. MOORE, 'Detection of rubber particle cavitation in toughened PMMA using dynamic mechanical tests', *Polymer*, vol 41, pp 4149-4156, 2000
- [80] MURATOGLU O.K., ARGON A.S., COHEN R.E., WEINBERG M., 'Toughening mechanism of rubber modified PA', *Polymer*, vol 36 (5), pp 921-930, 1995
- [81] MAJUMDAR B., KESKKULA H., PAUL D.R., 'Deformation in PA6/ABS blends', *JAPS, Part B : Polymer Physics*, vol 32, p 2127-2133, 1994
- [82] MURATOGLU O.K., ARGON A.S., COHEN R.E., 'Microstructural fracture processes accompanying growing cracks in tough rubber-modified PA', *Polymer*, vol 36 (25), pp 4787-4795, 1995
- [83] VAN DER WAL A., GAYMANS R.J., 'Polypropylene-rubber blends : 3. The effect of the test speed on the fracture behaviour ', *Polymer*, vol 40, pp 6045-6055, 1999

- [84] TJONG S.C., KE Y.C., 'Deformation and impact toughening behaviour of compatibilised blends of PA6 and EPDM', *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, vol 25 (7), pp 319-326, 1996
- [85] WU J., MAI Y-W., 'Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blends', *JMS*, vol 28, pp 6167-6177, 1993
- [86] DIJKSTRA K., TER LAAK J., GAYMANS R.J., 'PA6/rubber blends : 6 : Notched tensile impact testing of PA6/EPR blends', *Polymer*, vol 35 (2), pp 315-322, 1994
- [87] KANAI H., SULLIVAN V., AUERBACH A., 'Impact modification of engineering thermoplastiques', *Journal of Applied Polymer Science*, vol 53, pp527-541, 1994
- [88] VAN DER WAL A., MULDER J.J., ODERKERK J., GAYMANS R.J., 'Polypropylene-rubber blends : 1. The effect of the matrix properties on the impact behaviour ', *Polymer*, vol 39 (26), pp 6781-6787, 1998
- [89] HAGE E., HALE W., KESKKULA H., PAUL D.R., 'Impact modification of PBT by ABS materials', *Polymer*, vol 38 (13), 1997
- [90] NORTON D.R., KELLER A., 'The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene', *Polymer*, vol 26, pp 704-716, 1985
- [91] GREIN C., 'Relations entre la structure et les propriétés mécanique de polypropylènes modifiés choc', Thèse de Doctorat n° 2341, EPF Lausanne, 2001
- [92] WU C-J., KUO J-F., CHEN C-Y., 'Rubber toughened PA6 : the influences of compatibilizer on morphology and impact properties', *Polymer Engineering and Science*, vol 33 (20), pp 1329-1335, 1993
- [93] YOKOYAMA Y., RICCO T., 'Crystallisation and morphology of reactor-made blends of isotactic PP and EPR', *Journal of Applied Polymer Science*, vol 66, pp 1007-1014, 1997
- [94] BARTCZAK Z., ARGON A.S., COHEN R.E., WEINBERG M., 'Toughness mechanism in semi-cristalline polymer blends : II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles', *Polymer*, vol 40, pp 2347-2365, 1999
- [95] MURATOGLU O.K., ARGON A.S., COHEN R.E., 'Toughening mechanism of rubber modified PA', *Polymer*, vol 36 (5), pp 921-930, 1995

- [96] YOKOYAMA Y., RICCO T., 'Toughening of pp by different elastomeric systems', Polymer, vol 39 (16), pp 3675-3681, 1998
- [97] DA SILVA A.L.N., TAVARES M.I.B., POLITANO D.P., COUTINHO F.M.B., 'Polymer blends based on polyolefin elastomer and PP', Journal of Applied Polymer Science, vol 66, pp 2005-2014, 1997
- [98] MEYER J.P., 'Etude expérimentale du renforcement du PET par des élastomères cœur-coquille; relations microstructure-résistance aux chocs', Thèse de Doctorat, Mines de Paris, Matériaux, 1999
- [99] BARTCZAK Z., ARGON A.S., COHEN R.E., WEINBERG M., 'Toughness mechanism in semi-cristalline polymer blends : I. High-density polyethylene toughened with rubbers', Polymer, vol 40, pp 2331-2346, 1999
- [100] VAN DER VAL A., MULDER J.J., GAYMANS R.J., 'Fracture of PP : 2 : The effect of crystallinity', Polymer, vol 39 (22), pp 5477-5481, 1998
- [101] CHEUNG M.F., GOLOVOY A., MINDROIU V.E., PLUMMER H.K. Jr, VAN OENE H., 'Polysulfone and poly(phenylene sulfide) blends : 3 : rubber toughening', Polymer, vol 34 (18), 1993
- [102] GEORGE J., PRASANNAKUMARI L., KOSHY P., VARUGHESE K.T., THOMAS S., 'Tensile impact strength of blends of high-density PE and NBR : effect of blend ratio and compatibilization', Polymer Plastics Technology and Engineering, vol 34 (4), pp 561-579, 1995
- [103] STARKE J.U., MICHLER G.H., GRELLMAN W., SEIDLER S., GAHLEITNER M., FIEBIG J., NEZBEDOVA E., 'Fracture toughness of pp-copolymers : influence of interparticle distance and temperature', Polymer, vol 39 (1), pp 75-82, 1998
- [104] KIM G.M., MICHLER G.H., FIEBIG J., 'Relationship between morphology and micromechanical toughening mechanisms in modified PP', Journal of Applied Polymer Science, vol 60, pp 1391-1403, 1996
- [105] MEHRABZADEH M., BURFORD R.P., 'Impact modification of PA11', Journal of Applied Polymer Science, vol 61, pp 2305-2314, 1996

[106] DOMPAS D., GROENINCKX G., ISOGAWA M., HASEGAWA T., KADOKURA M., 'Toughening behaviour of rubber modified thermoplastics polymer involving very small rubber particles : 3 : Impact mechanical behaviour of PVC/MBS graft copolymer blends', *Polymer*, vol 35 (22), pp 4760-4765, 1994

[107] VAN DER WAL A., VERHEUL A.J.J., GAYMANS R.J., 'Polypropylene-rubber blends : 4. The effect of the rubber particule size on the fracture behaviour at low and high test speed', *Polymer*, vol 40, pp 6057-6065, 1999

[108] GALLI P., HAYLOCK J.C., SIMONAZZI T., 'Manufacturing and properties of PP copolymers, PP', Chapman & Hall (London), 1995

[109] GONZALEZ-MONTIEL A., KESKKULA H., PAUL D.R., 'Impact modified PA6/PP blends : 3 : Deformation mechanisms', *Polymer*, vol 36 (24), pp 4621-4637, 1995

[110] WONG S.C., MAI Y.W., 'Effect of rubber fonctionnality on microstructures and fracture toughness of impact-modified PA6,6/PP blends : 1 : Structure and property relationships', *Polymer*, vol 40, pp 1553-1566, 1999

[111] TANRATTANAKUL V., PERKINS W.G., MASSEY F.L., MOET A., HILTNER A., BAER E., 'Fracture mechanisms of PET and blends with SEBS elastomers', *Journal of Material Science*, vol 32, pp 4749-4758, 1997

[112] HERT M., 'Tough thermoplastic polyesters by reactive extrusion with epoxy-containing copolymers', *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, n° 126, pp 89-99, 1992

[113] BORGGREVE R.J., GAYMANS R.J., SCHUIJER J., 'Impact behaviour of nylon-rubber blends : 5 : the influence of the mechanical properties of the elastomer', *Polymer*, vol 30, pp71-77, 1989

[114] LI J.X., CHEUNG W.L., 'On the deformation mechanisms of β -PP : 1 : effect of necking on β -phase PP crystals', *Polymer*, vol 39 (26), pp 6935-6940, 1998

[115] KAUSCH H.H., GENSLER R., GREIN C., PLUMMER C.J. Jr, SCARAMUZZINO P., 'Crazing in semi-crystalline thermoplastics', pp71-74, European conference on macromolecular physics : morphology and micromechanics of polymer, Merseburg, 1998

[116] NARISAWA I., ISHIKAWA M., 'Crazing in semi-cristalline thermoplastics', *Advances in Polymer Science*, 91/92, pp 353-391, Ed. Springer Verlag, 1990

[117] JANG, B.Z., 'Rubber toughening in polypropylene', Journal of Applied Polymer Science, vol 30, pp 2485-2504, 1985

[118] WU S., 'Phase structure and adhesion in polymer blends : a criterion for rubber toughening', Polymer, vol 26, pp 1855-1863, 1985

[119] FLEXMAN, E.A. Jr, 'Impact behavior of PA6,6 compositions : ductile-brittle transitions', Polymer Engineering and Science, vol 19 (8), pp 564-571, 1979

[120] HORNSBY P.R., PREMPHET K., 'Fracture toughness of multiphase PP composites containing rubbery and particulates inclusion', Journal of Material Science, vol 32, pp 4767-4775, 1997

[121] VAN DER WAL A., NIJHOF R., GAYMANS R.J., 'Polypropylene-rubber blends :2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour ', Polymer, vol 40, pp 6031-6044, 1999

CHAPITRE II

MATERIAU ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

MATERIAU ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

RESUME DU CHAPITRE II.....	71
1. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ETUDIES	73
1.1. Matrice polypropylène (PP)	73
1.1.1. Organisation au niveau moléculaire	73
1.1.2. Cristallites et sphérolites	74
1.2. Matériaux modifiés	77
1.2.1. Morphologie	77
1.2.2. Influence du mode de mise en oeuvre	79
1.2. Influence du recuit	81
2. ESSAIS DE TRACTION UNIAXIALE	83
2.1. Généralités concernant l'essai de traction uniaxiale.....	83
2.2. Localisation de la déformation.....	86
2.2.1. Adaptation des mesures au phénomène de striction.....	86
2.2.2. Validité de l'hypothèse d'isotropie	87
2.3. Mesure des variations de volume	89
2.3.1. Principe.....	89
2.3.2. Application au cas du PP pur	91
3. ESSAIS DE PROPAGATION DE FISSURE.....	93
3.1. Généralités	93
3.2. Mécanique élastique linéaire de la rupture (MELR, en anglais LEFM)	94
3.2.1. Mode d'analyse	94
3.2.2. Détails expérimentaux.....	97
4. OBJECTIFS ET STRATEGIE DE L'ETUDE.....	98

RESUME DU CHAPITRE II

Dans une étape préliminaire à l'étude à proprement parler du phénomène de cavitation dans le PP renforcé, nous allons présenter en détail le matériau ainsi que les deux principaux modes de sollicitation qui seront utilisés au cours de notre analyse.

Notre matériau est constitué d'une matrice de PP semi-cristalline présente sous sa forme α , et d'une phase dispersée nodulaire composée de particules à majorité élastomère. Ces nodules ont une structure composite, l'EPR les constituant pouvant contenir des inclusions cristallines de PE. On remarque qu'à l'échelle des particules, on peut associer au PP une certaine anisotropie liée à l'organisation des différentes entités cristallines. Suite à son mode de mise en oeuvre, ce matériau multi-phases a une structure de type cœur-peau : les sphérolites observés en surface sont environ deux à trois fois plus petits qu'en cœur. Nous ne chercherons pas à nous affranchir de cette structure représentative d'un matériau produit industriellement qui peut contribuer à la tenue mécanique des pièces. D'autre part, une étape de calandrage conduit à l'existence de contraintes résiduelles dans l'épaisseur des échantillons. Ces derniers, qui se présentent sous forme de plaques de quelques millimètres d'épaisseur, seront recuits en dessous de la température de fusion du matériau de manière à relaxer ces contraintes parasites sans affecter la morphologie des sphérolites. Le matériau devient alors plus sensible à la localisation des déformations (phénomène de striction), les contraintes générées lors de la mise en oeuvre ayant eu tendance à stabiliser son comportement mécanique.

L'intérêt d'un mode de sollicitation uniaxial réside dans le fait que le champ des contraintes et des déformations généré est homogène à l'échelle macroscopique. Cette homogénéité rend possible la détermination de l'augmentation de volume caractéristique du processus de cavitation et qui, couplée avec des mesures optiques, permet d'avoir accès à des renseignements sur la taille et la quantité de cavités créées au cours de l'endommagement. Afin de démontrer que, dans le cas du PP renforcé, cette variation de volume provient uniquement de la destruction des particules d'élastomère et n'est donc pas liée à la nature de la matrice, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes de PP pur. Malgré l'occurrence d'un phénomène de striction, ils ont permis de mettre en évidence que dans les conditions de notre étude, la plasticité se développait dans le PP pur sans avoir majoritairement recours à des micromécanismes de déformation dilatants.

Dans le cas d'essais de propagation de fissure, l'état de contraintes est fonction de la position de l'élément de matière par rapport au front de la fissure. La mesure de l'augmentation de volume n'étant de ce fait pas envisageable, une méthode d'analyse alternative a dû être envisagée. Elle fait intervenir la mesure du facteur d'intensité de contraintes en fonction de la taille de la zone blanchie en tête de fissure. Etant donné que nous ne satisfaisons pas aux conditions de la mécanique élastique linéaire de la rupture puisque le principe du renfort au choc est relié au développement d'une certaine plasticité, une correction de la taille de la zone plastique se doit d'être intégrée à l'analyse de nos résultats.

Enfin, les objectifs et la stratégie de notre démarche ont été brièvement exposés. Le principal but de notre travail est d'accéder à une meilleure compréhension du mécanisme de cavitation et d'explicitier les relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques du composé étudié. Il nous faut cependant garder à l'esprit que l'intérêt de l'étude sous un mode de sollicitation uniaxial réside dans le fait que les champs de contraintes et de déformations macroscopiques qui résultent de la sollicitation mécanique sont aisément mesurables. C'est spécifiquement dans le cas de figure complexe d'une triaxialité des contraintes que la cavitation modifie considérablement le comportement du matériau. Cette modification provient de la possibilité d'accommoder l'augmentation de volume imposée par l'état de contraintes découlant de la cavitation des particules d'élastomère. Les contraintes en sommet de fissure sont alors redistribuées : la taille de la zone déformée plastiquement en tête de fissure augmente par rapport au cas où les particules interviennent uniquement en tant que sites de concentration de contrainte. Il y a passage d'un état de déformations planes à un état de contraintes planes. La résistance au choc du matériau est de ce fait notablement améliorée.

1. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ETUDIÉS

1.1. Matrice polypropylène (PP)

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin constitué d'unités de répétition $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$. Seule sa forme isotactique est ici évoquée. Nous avons choisi de présenter son organisation selon deux niveaux : tout d'abord à un niveau moléculaire, qui rend compte de l'organisation des chaînes dans la maille élémentaire. Les positions relatives des groupements latéraux méthyles y sont notamment précisées.

Dans un deuxième temps, le matériau est décrit au niveau microscopique, ce qui correspond à l'échelle d'observation des sphérolites (dont le diamètre est généralement compris entre 1 et $500\mu\text{m}$). Dans ce paragraphe, des remarques qualitatives concernant l'anisotropie des entités sphérolitiques sont proposées.

1.1.1. Organisation au niveau moléculaire

La conformation, c'est à dire l'arrangement de la chaîne macromoléculaire dans l'espace, est relative aux interactions à courte distance entre atomes voisins non liés. Elle est régie par la notion de minimum d'énergie pour la conformation Trans (T), et de minimum secondaire pour la conformation Gauche (G).

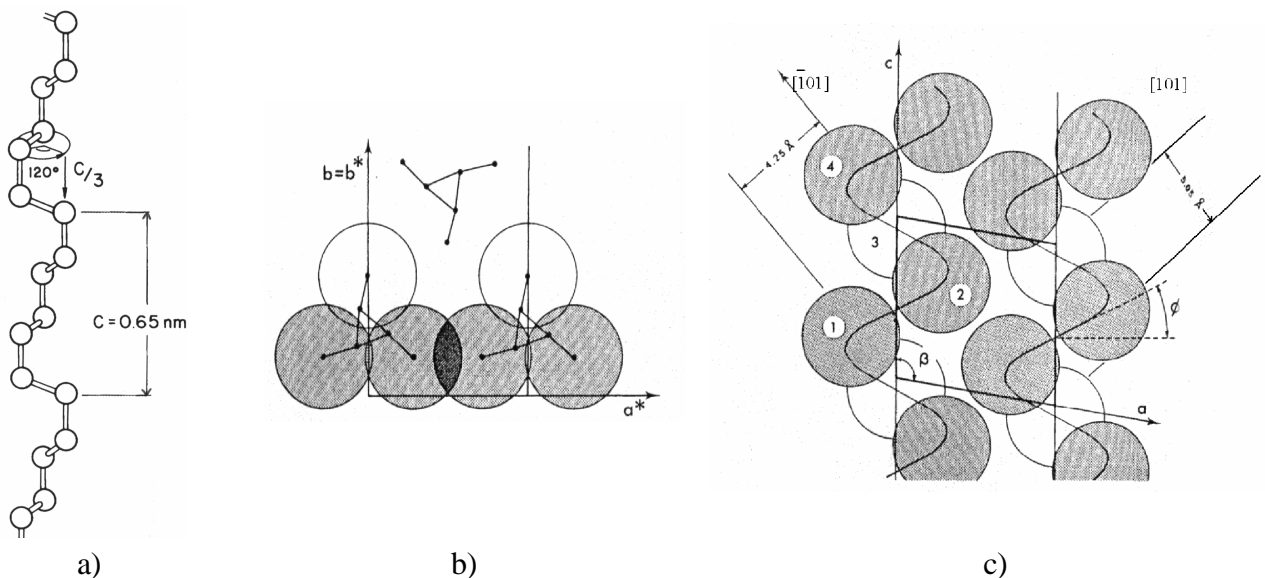


Figure 1 : Présentation de la chaîne hélicoïdale du PP isotactique sous divers angles de vision : a) perpendiculairement à l'axe de chaîne [1] ; b) plan (001) ; c) plan (010) [2].

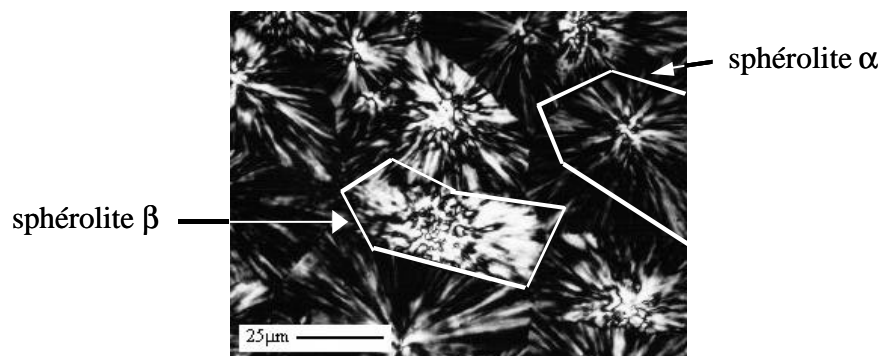
Contrairement à son proche voisin le PE qui présente une conformation TT en zigzag planaire, la chaîne du polypropylène s'organise dans l'espace sous forme hélicoïdale de type TG. Cette organisation est due à l'encombrement stérique limité introduit par la présence d'un groupement méthyle latéral sur un seul des deux carbones du motif constitutif de la chaîne. Ce dernier se positionne toujours à l'extérieur de l'hélice formée par l'enchaînement des atomes de carbone. Cette hélice est notée 3_1 , ce qui signifie que l'on rencontre trois monomères par tour d'hélice. Chaque carbone portant un groupement méthyle est alors décalé du suivant d'un angle de 120° dans le plan (001) [1, 2, 3].

Nous considérons ici uniquement la maille cristalline du PP de type α , qui est la plus répandue. L'empaquement des chaînes est conçu de manière à ce que les interactions entre les chaînes voisines conduisent à une énergie minimale. La variété α correspond à une géométrie monoclinique, dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 6.65$, $b = 20.78$, $c = 6.50 \text{ \AA}$ et $\beta = 99.6^\circ$. Sur les figures 1b et c, les groupements latéraux méthyle sont représentés sous forme de sphères grisées de rayon 2 \AA relatif à leur encombrement.

La densité du polypropylène α est de $\rho = 0.936 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa température de fusion T_f de l'ordre de 180°C [4]. Ces deux paramètres sont sujets à variation en fonction du taux de cristallinité du polymère. Par ailleurs, nous notons que la régularité de la chaîne de PP permet d'atteindre des taux de cristallinité élevés lors de la mise en oeuvre du matériau.

1.1.2. Cristallites et sphérolites

De nombreux auteurs [5, 6, 7] ont observé en microscopie optique sur le PP des croix de Malte caractéristiques des entités sphérolitiques. Seules les caractéristiques des sphérolites associées aux phases α et β du PP, qui sont celles que nous avons rencontrées dans notre matériau industriel et qui constituent les variétés les plus fréquentes, sont ici développées.



*Figure 2 : Micrographie d'un PP présentant des sphérolites de type **a** et **b**.*

Il nous faut garder à l'esprit que bien que les observations effectuées le soient souvent en surface ou sur les films minces, une structure sphérolitique est constituée d'un agrégat de parties cristallines et possède une structure à trois dimensions.

Les sphérolites β se distinguent des α de part leur biréfringence négative [7]. Comme cela peut être noté sur le cliché de la figure 2, ils présentent un aspect nettement plus clair.

La formation d'un sphérolite est initiée par croissance radiale des lamelles à partir d'un site nucléant quelconque. Celle-ci peut être soit unidirectionnelle (type β), soit multidirectionnelle (type α).

Dans le cas des sphérolites β , le développement des lamelles fait prendre au réseau cristallin l'allure d'une gerbe. Tout point du sphérolite est issu de la croissance d'une même espèce de lamelle à partir du centre : le réseau de lamelles est un réseau continu de matière.

Dans le cas des sphérolites α , l'organisation spécifique des groupements méthyle au niveau des surfaces latérales des lamelles conduit au développement d'une nouvelle population de lamelles par un processus d'homo-épitaxie. Celle-ci croît simultanément à la première et vient former une structure dite 'en treillis' ou 'croisée' (en anglais, cross-hatched) [7]. On distingue alors deux populations de lamelles, l'une dite 'radiale' et l'autre dite 'tangentielle'.

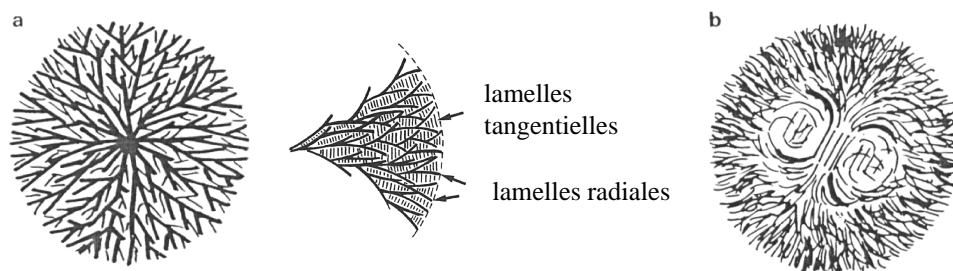


Figure 3 : Schéma de deux types de croissance sphérolitique :

- a) croissance multidirectionnelle à partir d'un centre (sphérolite **a**) ;*
*b) croissance unidirectionnelle en gerbe (sphérolite **b**) [7].*

La lettre N sur la photographie de la figure 4a désigne la zone dite 'nodulaire' d'un sphérolite α , c'est à dire son centre. L'empilement des lamelles y est complexe (structure en treillis combinée avec du branchement et une sous structure en éventail) et la compacité très importante.

Aboulfaraj [8] a effectué des essais de traction uniaxiale et de cisaillement sur des échantillons de PP de type α et β . Il constate une très bonne aptitude à la déformation des sphérolites β , alors que les α font apparaître des craquelures qui se développent à partir de leur centre perpendiculairement à la direction de traction. Ceci s'explique aisément à partir de l'organisation des lamelles. En effet, le comportement des polymères semi-cristallins aux grandes déformations est contrôlé par des mécanismes de glissement selon des directions et

des plans préférentiels. Or, dans le cas des sphérolites α , les lamelles tangentielles agissent comme des éléments bloquants au sein de la structure en empêchant la propagation de ces glissements. Dans un premier temps, ce sont les parties amorphes interlamellaires qui vont être déformées. La percolation des différents chemins de déformation en leur sein va ensuite conduire à la rupture fragile des lamelles [9]. Par contre, de part sa continuité, la structure des sphérolites β rend aisés la création et le mouvement de dislocations, et donc le glissement cristallin. Le développement de plasticité est de ce fait facilité.

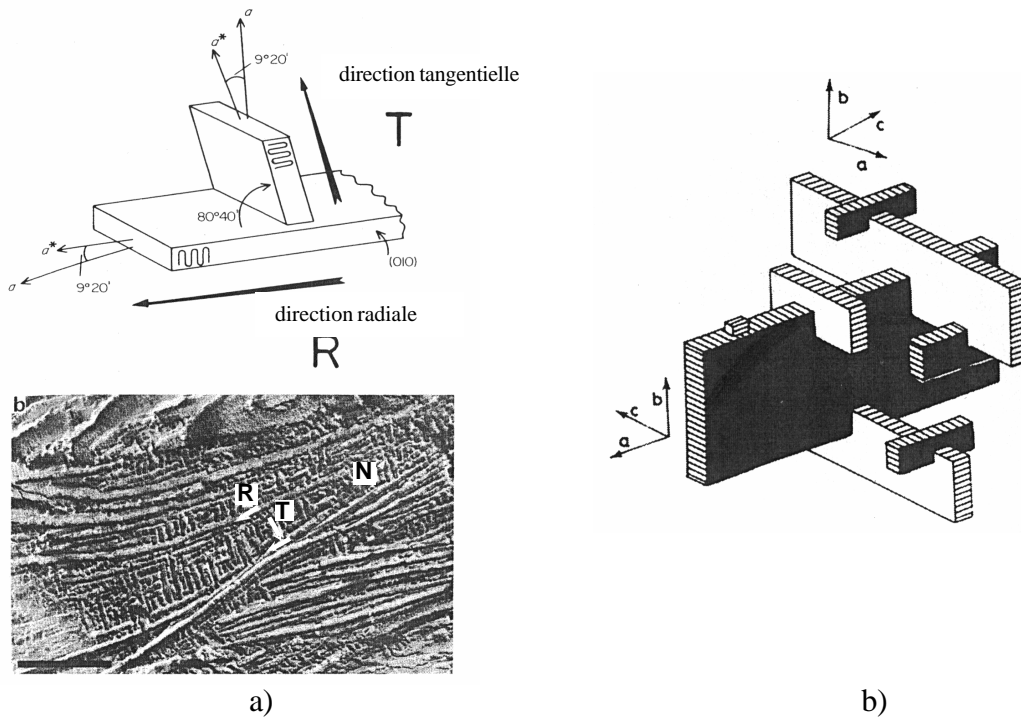


Figure 4 : Sphérolite α : a) micrographie et orientation respectives des lamelles tangentielles et radiales [7](contrairement à ce qui est ici représenté, le branchement n'a jamais lieu sur la surface de repliement des lamelles) ; b) représentation schématique 3 dimensions du branchement lamellaire [10].

Si l'on étudie en détail le schéma de la figure 4b, on s'aperçoit qu'il n'existe pas de lamelles cristallines qui se soient développées avec un axe de chaîne dans la direction verticale. A l'échelle des lamelles, le milieu est donc fortement anisotrope. Il est beaucoup plus facile de déformer le matériau selon une direction correspondant à la verticale du schéma puisqu'elle ne correspond à l'axe de chaîne d'aucune des deux variétés de lamelles présentes. C'est avant tout la partie amorphe du matériau qui est alors sollicitée.

Dans la perspective d'une description réaliste des propriétés mécaniques d'un milieu semi-cristallin, nous nous sommes posé la question de l'isotropie des propriétés d'un milieu constitué de sphérolites. L'échelle d'observation du matériau est corrélée à la taille des particules d'élastomère introduites comme renfort. Dans le cas précis des matériaux fournis par ATO-FINA, la quasi-totalité des sphérolites est de type α et leur taille moyenne est de

l'ordre de quelques dizaines de microns. Les nodules de caoutchouc ont quant à eux des dimensions voisines du micron.

D'après une étude de la littérature, nous savons que les particules sont quasiment toutes incluses au cœur même des sphérolites. Compte tenu de la taille des différents éléments constitutifs de la microstructure (l'épaisseur des lamelles est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres), on peut raisonnablement penser qu'une certaine anisotropie du milieu externe va être perçue par les nodules d'élastomère. Cette dernière sera d'autant plus marquée que le nodule considéré sera de petite taille. A la lumière de ces éléments, nous proposerons ultérieurement (chapitre VI) une analyse de l'influence de l'anisotropie sur la propension à caviter des nodules, qui pourra être mise en parallèle avec certains clichés de MET. En effet, des observations montrent que contrairement à ce qui avait été développé dans le chapitre I, ce ne sont pas forcément les particules les plus grosses qui vont caviter en premier. Le rôle des caractéristiques mécaniques de leur environnement extérieur apparaît donc comme de première importance.

1.2. Matériaux modifiés

1.2.1. Morphologie

Le matériau fourni par ATO-FINA est un polypropylène renforcé au choc. Sa synthèse se fait en deux étapes à partir de monomères d'éthylène et de propylène, mélangés dans des proportions variables. Elle conduit à l'obtention d'une phase continue (matrice) polypropylène ainsi que d'une deuxième phase de nature élastomère à morphologie complexe sous forme de nodules à majorité élastomère [11]. Pour plus de commodité, ces particules seront désignées sous le terme générique de 'nodules d'EPR'. Cependant, elles possèdent généralement une structure composite. En effet, elles sont pour la plus part constituées d'une écorce amorphe en EPR et d'un cœur de PE semi-cristallin. Les lamelles qui constituent ce cœur rigide sont nettement visibles sur le cliché de la figure 5. La géométrie des nodules est globalement sphérique, même si certains sont regroupés en agglomérats. Des particules de tailles inférieures à la moyenne, constituées d'EPR pur, sont également observables.

On remarque sur la figure 6 que les particules sont distribuées de manière homogène à l'intérieur des sphérolites. Il convient cependant de noter la grande dispersion de leurs tailles : leur rayon équivalent est compris entre 0.1 et 3.5 μm . L'analyse de multiples clichés de MET à l'aide du logiciel Visilog® pour les particules de rayon supérieur à 0.27 μm a permis de déterminer une valeur moyenne du rayon de ces particules : elle est égale à 1.1 μm . Les autres informations fournies par cette analyse d'images sont répertoriées dans le tableau 1.

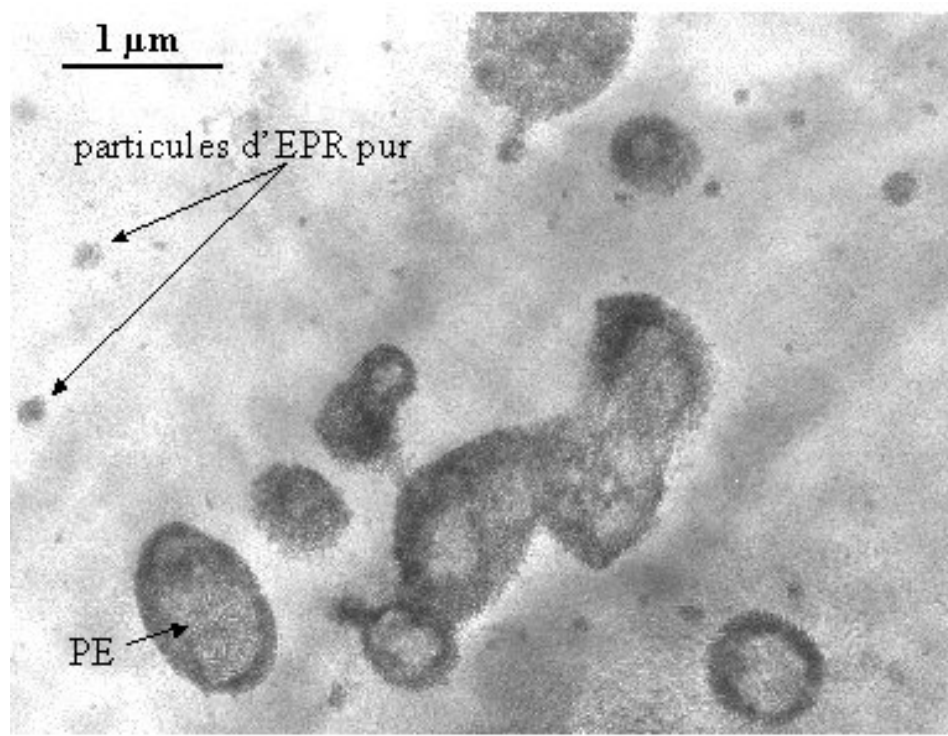


Figure 5 : Détail de la structure nodulaire du 3150 MN5 (MET après traitement au R_uO_4).

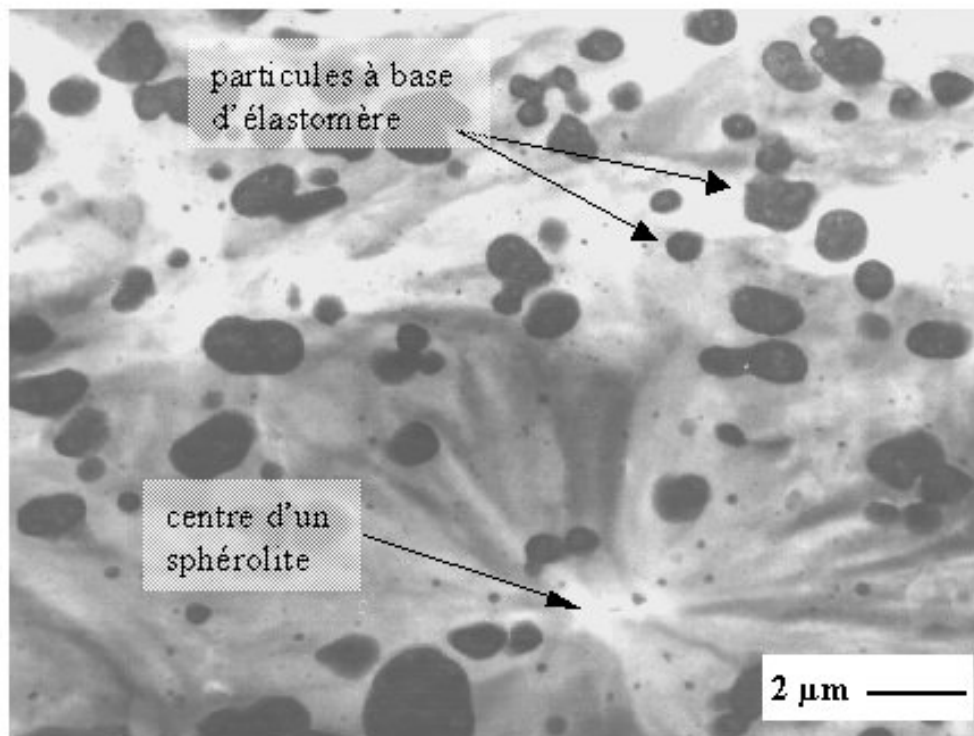


Figure 6 : Morphologie des PP modifiés (MET après traitement au R_uO_4) : observation à l'échelle du sphérolite.

PP MODIFIE (PP + EPR)	
Surface totale observée (μm^2)	11550
Nombre de nodules	330
Densité (μm^{-2})	2.86×10^{-2}
Diamètre équivalent minimum (μm)	0.54
Diamètre équivalent maximum (μm)	7.09
D_n (μm)	2.21
Déviatoin standard	1.24
D_s (μm)	2.90
D_v (μm)	3.52
$I = D_n/D_v$	1.215
Aire moyenne (μm^2)	5.04
Pourcentage surfacique (%)	14.39
Erreur sur pourcentage surfacique (%)	1.06

Tableau 1: Résultats de l'analyse statistique de clichés MET sur un mélange PP+EPR (logiciel Visilog \hat{O}) : analyse planaire.

Notre travail concerne principalement l'étude du grade industriel 3150 MN5. Les caractéristiques de ce mélange sont présentées dans le tableau 2.

3150 MN5	
C_2/C_3	50/50
Mode de synthèse	Basse pression
Fraction soluble dans xylène (g/mol)	418 000
insoluble (g/mol)	164 000
Energie de rupture à - 20°C (J)	20
Module de flexion (MPa)	1250
Fraction volumique de particules (%)	17
Mise en oeuvre	Extrusion puis calandrage

Tableau 2: Composé (PP/EPR) : mode de synthèse et caractéristiques du grade 3150 MN5.

1.2.2. Influence du mode de mise en oeuvre

La mise en oeuvre se fait par un procédé d'extrusion suivi d'une étape de calandrage. Le matériau final est disponible sous forme de plaques d'environ 3mm d'épaisseur. Cette séquence d'opérations confère au matériau deux caractéristiques principales. Tout d'abord, les

plaques ont une géométrie courbe induite par le passage entre des rouleaux de calandrage. D'autre part, elles possèdent une structure cœur peau car leur refroidissement à la sortie de l'extrudeuse n'est pas contrôlé. Cette structure de peau ne peut pas être totalement assimilée à celle abondamment décrite dans la littérature dans le cas de pièces injectées [12, 13]. En effet, les gradients thermiques sont ici beaucoup moins sévères. Le calandrage s'effectue sur des rouleaux préalablement chauffés et l'effet de trempe est principalement dû au contact avec l'air ambiant en fin d'opération. De plus, nous ne subissons pas les effets d'un gradient d'écoulement du polymère, qui engendre dans le cas de l'injection des contraintes de cisaillement importantes à proximité des parois du moule.

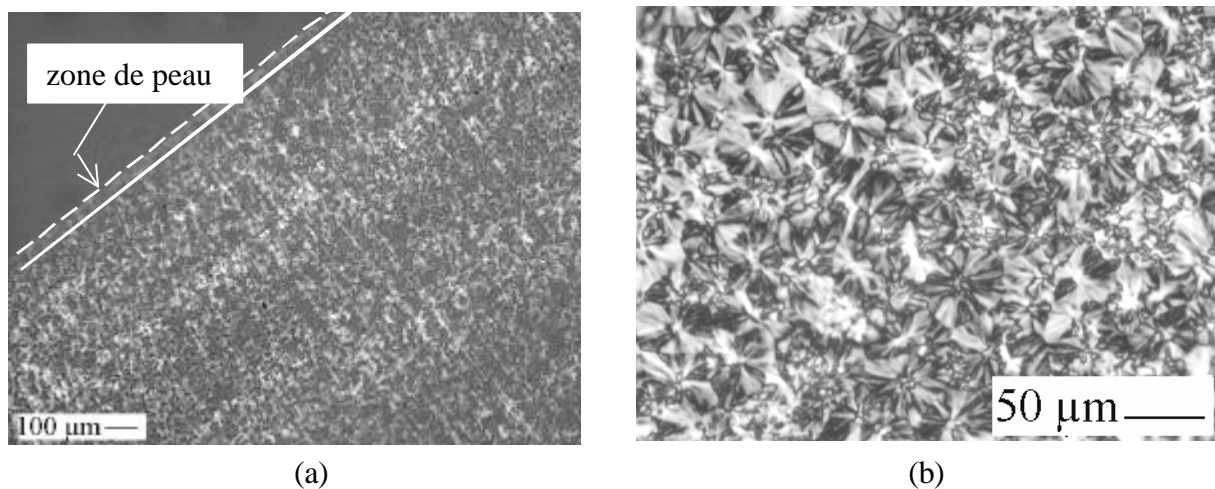


Figure 8 : Micrographies des différentes zones du 3150 MN5 :

a) distinction entre le cœur et la zone de peau du matériau; b) zone de cœur.

La morphologie des plaques a été étudiée par microscopie optique sur des coupes minces réalisées à l'aide d'un microtome à température ambiante. Leur épaisseur est comprise entre 1 et 5µm.

La zone de peau possède une épaisseur de quelques dizaines de microns. Les sphérolites qui la peuplent ont une taille deux à trois fois inférieure à ceux présents au cœur de l'échantillon. Après cette zone de peau, et ce pour les deux types de grades analysés, se trouve une région où les sphérolites sont exclusivement de nature α . De telles observations avaient déjà été rapportées dans le cas de matériau injectés [14, 15]. Une vitesse de cristallisation trop rapide est en effet défavorable à la phase β . Sa génération nécessite une diminution rapide de la température depuis l'état fondu qui doit être suivie par le maintien à une température de nucléation de 105 ou de 140°C [16]. Pour des températures différentes, on assiste à une bifurcation de la croissance. Cette bifurcation peut conduire à l'obtention d'une population de sphérolites mixtes, dans lesquels coexistent les deux organisations lamellaires. C'est le cas d'une partie des sphérolites constituant le cœur du grade 3150 MN5 (plus on va vers le centre du matériau, plus la température de cristallisation est élevée). On n'observe pas de

dissymétrie de morphologie entre les faces concave et convexe des échantillons. Par convention, les éprouvettes seront toujours découpées perpendiculairement à la direction de calandrage.

La morphologie des sphérolites du matériau est donc influencée par le mode de mise en oeuvre. Tout au long de notre étude, nous devons garder à l'esprit qu'il existe en surface des échantillons de zone de faible épaisseur (de l'ordre de quelques dizaines de microns) dont les caractéristiques diffèrent de celle du matériau en masse.

Dans un premier temps, nous avons envisagé d'éliminer cette peau soit par une étape d'usinage mécanique, soit par un recuit au-dessus de la température de fusion des cristallites. Ces deux solutions ont finalement été écartées car elles correspondaient à entreprendre l'étude d'un matériau ne possédant aucune réalité industrielle. En effet, dans le cadre d'une production en masse de pièces plastiques, le refroidissement n'est, dans la majorité des cas, pas contrôlé. La présence d'une peau va contribuer à la tenue mécanique des pièces. De plus, des essais de recuit au-delà de la température de fusion ont mis en lumière que non seulement la taille des éléments cristallins était modifiée, mais aussi que les particules d'élastomère avaient tendance à se regrouper dans la zone de cœur et à coalescer. Le matériau final n'est alors plus du tout représentatif des propriétés associées aux grades testés (voir tableau 2). Nous verrons par la suite que la présence de cette peau n'est en outre pas rédhibitoire à une analyse par rétrodiffusion cohérente de la lumière faisant intervenir des mesures de surface.

1.2. Influence du recuit

Les matériaux ont été testés après une étape de recuit. Celui-ci a été effectué en dessous de la température de fusion de la matrice de manière à ce qu'il n'ait aucune influence sur les dimensions des sphérolites. C'est un recuit de détentionnement dont le but est de relâcher les contraintes internes introduites dans le matériau au cours de la mise en forme par calandrage. En effet, nous avons noté au paragraphe précédent que les plaques présentaient une géométrie courbe. La face convexe est soumise à des contraintes résiduelles de traction, alors que la face concave est en compression. Un gradient de contraintes est donc présent dans l'épaisseur.

Les échantillons sont placés entre les plaques d'une presse chauffante à $T = 160^{\circ}\text{C}$ pendant 10 à 15 minutes, et ce avant d'être usinés (on rappelle que la température de fusion est de l'ordre de 180°C).

Les graphes de la figure 9 nous permettent de juger de l'influence du recuit sur le comportement macroscopique du matériau. Les essais ont été réalisés à température ambiante (20°C) et à une vitesse de déformation de 10^{-4}s^{-1} .

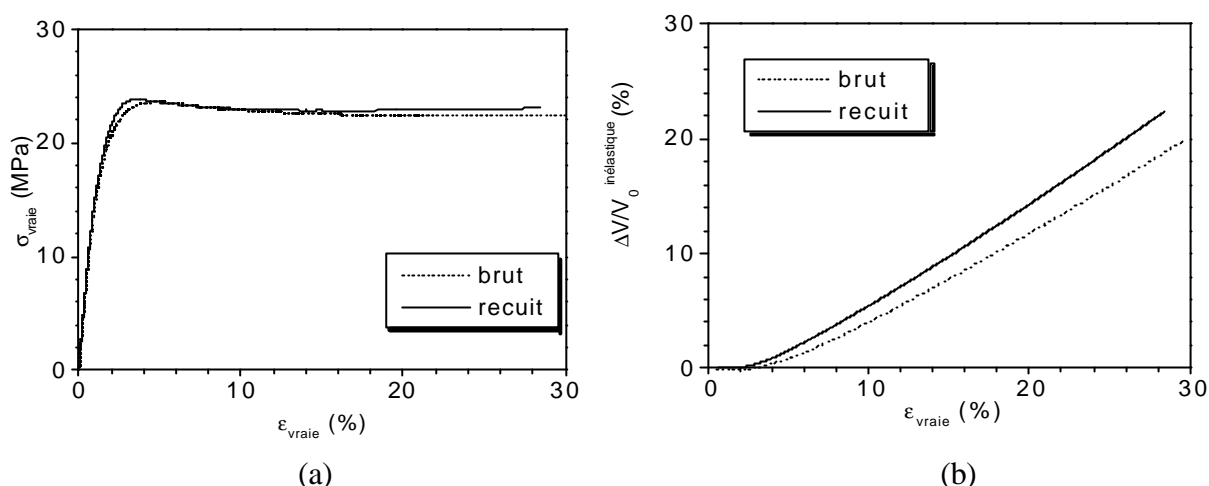


Figure 9 : Essai de traction uniaxiale : rôle du recuit sur l'évolution : a) de la loi de comportement du matériau; b) de la variation de volume non élastique, en fonction de la déformation vraie.

Le seuil de plasticité macroscopique n'est quasiment pas influencé par le recuit de l'échantillon. D'après le critère de Considère, nous avons toujours à faire à un matériau où l'amorçage d'une striction va conduire à la rupture de ce dernier. Le crochet de traction est cependant un peu plus marqué dans le cas du recuit. Pour un échantillon brut, la présence du crochet est masquée par le fait qu'une partie du matériau (celle soumise à des contraintes résiduelles de traction) plastifie avant l'atteinte du seuil de plasticité macroscopique. Ceci permet de stabiliser les contraintes au sein du matériau, et par conséquent atténue le crochet. Des différences entre des éprouvettes brutes et recuites ont également été remarquées dans le cas d'essais à haute température et vitesse de sollicitation faible. Le matériau est alors plus sensible à la striction, et ce quel que soit son état. Cependant, cette striction va se déclencher en deux sites distincts selon que l'échantillon est de type brut ou recuit. Dans le cas du matériau recuit, la striction va apparaître au niveau des extensomètres. La triaxialité y est très importante car le contact des extensomètres avec la surface de l'éprouvette crée des défauts très aigus. Si l'échantillon est brut, la striction se développe à partir d'un défaut d'usinage minimale qui correspond à un état de triaxialité des contraintes faible. En fait, ces observations vont dans le même sens que les remarques faites sur le comportement du matériau à température ambiante. Nous en déduisons donc que le matériau à l'état recuit est plus sensible à la triaxialité puisqu'il permet le développement d'une striction à partir d'un défaut moins prononcé.

La variation de volume non élastique est elle aussi affectée par le recuit des échantillons. La technique de mesure du volume est explicitée dans le détail au paragraphe suivant. La présence d'un gradient de contrainte dans l'épaisseur de l'éprouvette conduit à surestimer la valeur de la déformation transversale en provoquant un enfoncement excessif des pointes de l'extensomètre.

Nous noterons pour conclure ce paragraphe que les différences de comportement induites par le recuit sont d'autant plus importantes que la température de l'essai est élevée (et la vitesse faible). En effet, la valeur relative des contraintes résiduelles par rapport au seuil de plasticité macroscopique du matériau devient alors de plus en plus importante. A (0°C , 10^{-1}s^{-1}), on n'observe plus aucun écart entre la contrainte et les variations de volume en fonction de l'état, brut ou recuit, du matériau.

Les contraintes résiduelles issues de la mise en forme conduisent donc à stabiliser le comportement du matériau, aussi bien au niveau de son comportement en traction que de sa sensibilité à la triaxialité. L'étape de recuit que nous avons introduit permet de relâcher ces contraintes sans toutefois modifier la microstructure, et rend donc le matériau plus sensible aux sollicitations mécaniques : les contraintes et les déformations sont alors plus homogènes à l'échelle d'une observation macroscopique.

2. ESSAIS DE TRACTION UNIAXIALE

2.1. Généralités concernant l'essai de traction uniaxiale

L'intérêt principal de l'essai de traction uniaxiale réside en sa relative simplicité. Les champs de contraintes et de déformations macroscopiques qui résultent de la sollicitation mécanique sont aisément mesurables.

Comme cela a été explicité dans le premier chapitre de ce document, la différence entre les modules de cisaillement locaux entre la matrice et la phase dispersée de nature élastomère va conduire à la cavitation des nodules sous certains modes de sollicitation. En traction uniaxiale, une dépression hydrostatique quasiment pure se développe au sein des nodules. C'est l'atteinte d'une dépression critique au sein des particules qui provoque la cavitation d'un certain nombre de nodules. Ce phénomène a pour conséquence directe une augmentation de volume du matériau. En faisant l'hypothèse d'une isotropie des déformations dans les directions perpendiculaires à celle de la traction, il est possible d'avoir accès à la variation de volume du matériau au cours de l'essai de traction. Cette information quantitative est de première importance puisqu'elle nous renseigne sur l'ampleur du phénomène de cavitation.

Dans le cas de matériaux initialement transparents ou translucides, la mesure de la variation de volume peut être couplée avec une analyse optique et permet d'avoir accès à des paramètres tels que la taille et la quantité de cavités générées au cours de l'endommagement du matériau. Les résultats obtenus sont des valeurs moyennées sur la totalité de la zone analysée, qui correspond à la partie du matériau présent entre les couteaux de l'extensomètre longitudinal. Un endommagement homogène est donc nécessaire, du moins à l'échelle des instruments de mesure, afin de pouvoir faire le lien entre les différentes échelles d'observation.

Si l'on exclue le développement d'une striction au niveau de la zone de mesure, l'essai de traction uniaxiale va permettre de générer des champs de déformations homogènes. Il apparaît donc comme un bon candidat à l'étude que nous nous proposons de mener.

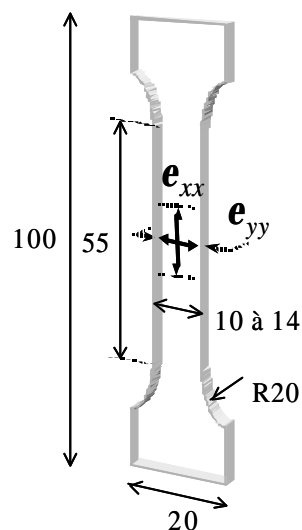


Figure 10 : Géométrie des éprouvettes de traction uniaxiale.

Le schéma ci-dessus présente les dimensions caractéristiques des éprouvettes de type 'os de chien' que nous avons utilisé. Le PP pur, ainsi que le PP modifié sur une certaine gamme de vitesse et de température, développe une striction. Afin de limiter la sensibilité à ce phénomène, les éprouvettes ont été usinées avec précaution. Les bords de coupe sont ensuite polis et les arêtes émoussées avec un papier abrasif à grains très fins.

Sauf précision contraire, les graphes de ce document présenteront les évolutions des contraintes vraies en fonction de déformations vraies qui sont définies telles que suit :

$$\sigma_{\text{vrai}} = \sigma_{xx} / (1 + \varepsilon_{ny})^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_{\text{xvrai}} = \varepsilon_x = \ln(1 + \varepsilon_{nx}) \quad (1)$$

où $\varepsilon_{nx} = \Delta L_x / L_x$ et $\varepsilon_{ny} = \Delta L_y / L_y$ sont les déformations nominales calculées à partir des déplacements respectifs ΔL_x et ΔL_y des branches des extensomètres longitudinal et transversal ; σ_{xx} est la contrainte nominale avec $\sigma_{xx} = F/S_0$ où F est la force appliquée et S_0 la section du matériau dans son état initial.

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur une machine de traction à vis de marque Instron®4500 pilotée par l'intermédiaire d'un ordinateur de type PC sur lequel sont enregistrées les données expérimentales. La machine de traction est munie d'un caisson chauffant, ce qui permet de travailler à des températures comprises entre -80 et 200°C . Deux extensomètres mécaniques de même modèle vont permettre de mesurer les déformations longitudinale ε_x et transversale ε_y de l'échantillon. Les expériences ont été réalisées à vitesse de déplacement de traverse constante.

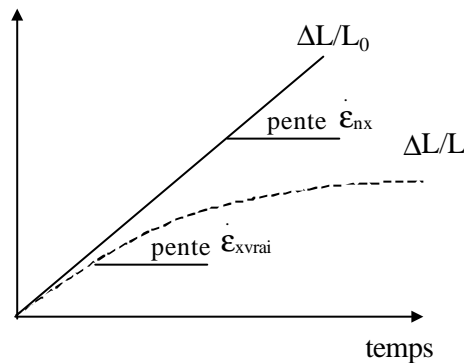


Figure 14 : Evolutions théoriques des variations de longueur relatives dans la direction de traction pour des expériences de traction uniaxiale pilotées en vitesse de traverse.

Si l'on considère la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{xvrai}$, on s'aperçoit qu'elle n'est pas exactement constante tout au long de l'essai : elle diminue au cours du temps. En effet, la valeur de la longueur de référence L augmente au fur et à mesure que le matériau se déforme. Seule la vitesse $\dot{\varepsilon}_{nx}$ est véritablement une constante. Pour des raisons de commodité, nous identifierons nos essais par la température imposée T et par une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$. Cette dernière correspond à la vitesse de déformation vraie mesurée au tout début de l'essai (déformations inférieures à 5%).

2.2. Localisation de la déformation

2.2.1. Adaptation des mesures au phénomène de striction

Pour certains polymères, il est impossible d'éviter le développement d'une striction sur une certaine gamme de vitesses et températures. C'est le cas du PP pur, qui constitue la partie matrice de nos matériaux modifiés. Dès lors que la striction commence à apparaître, les informations fournies par les extensomètres ne sont plus représentatives de l'état de déformation de l'échantillon dans sa globalité. Les mesures prennent un caractère local et le champ des déformations est très hétérogène. Supposons que l'on veuille étudier le comportement du matériau au niveau de la striction. Nous savons que celle-ci se déclenche le plus souvent à partir d'un défaut géométrique des éprouvettes. En créant nous même ce défaut, il nous est possible de positionner le dispositif de mesure des déformations au site de la striction. Deux modes d'étude peuvent alors être envisagés. Si l'inhomogénéité que nous avons créée est de petite taille (encoche semi-circulaire avec un rayon de l'ordre du millimètre sur les bords latéraux de l'éprouvette), la striction sera très localisée. Il est alors possible d'avoir accès à la courbe contrainte vraie-déformation vraie en utilisant le seul extensomètre transversal et en faisant l'hypothèse d'une variation de volume nulle. Ce dernier est placé au niveau du défaut.

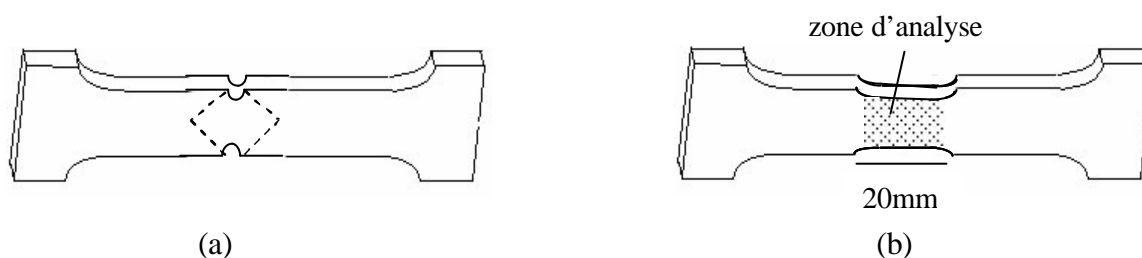


Figure 11 : Géométrie des éprouvettes utilisées afin de localiser la déformation : a) éprouvette avec encoches ; b) éprouvette à géométrie 'double-os' (les pointillées représentent les bandes de cisaillement qui vont se développer).

Nous pouvons aussi envisager de créer une inhomogénéité sur une zone plus étendue en ré usinant localement notre éprouvette qui possède alors un profil 'double os' (figure 11). La réduction de largeur introduite par cette nouvelle étape d'usinage est de l'ordre de 5 à 10%. La zone où vont se localiser les déformations est alors suffisamment étendue pour permettre leur mesure avec le dispositif de double extensométrie. Nous supposons que les déformations y sont quasi homogènes et peuvent être raisonnablement bien décrites par les valeurs moyennes fournies par les extensomètres.

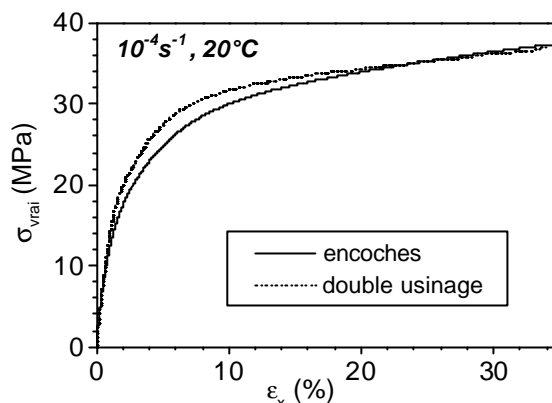


Figure 13: Essai de traction uniaxiale sur PP, comparaison entre deux géométries d'éprouvette : avec encoches (striction localisée) et doublement usinée (zone de striction étendue).

Les résultats fournis par les essais de traction sont assez peu différents l'un de l'autre, ce qui tend à montrer que le postulat d'une variation volumique négligeable est assez bien respecté. Cependant, nous devons rester extrêmement prudents quant à la validité de ces mesures qui tentent de caractériser un phénomène de localisation. Dans le cas d'une striction étendue à la zone doublement usinée d'une éprouvette de traction, l'hypothèse d'une zone de déformation quasi-homogène à l'échelle du dispositif de mesure est une approximation très grossière. De plus, il faut rappeler que ces résultats sont établis à partir de l'égalité supposée entre les déformations perpendiculaires à la direction de traction (dans la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette). Si cette condition est vérifiée dans le cas d'un état de contraintes uniaxial, elle devient obsolète lorsqu'une striction se développe et génère alors un état de contraintes triaxial. C'est ce que nous allons voir au paragraphe suivant.

2.2.2. Validité de l'hypothèse d'isotropie

Nous avons vu que l'homogénéité du champ de contraintes pouvait être perturbée par le développement d'une striction. L'état de contrainte localement triaxial qui en résulte ne permet plus de postuler l'égalité des déformations dans la largeur et dans l'épaisseur de l'échantillon. Nous avons donc décidé d'utiliser le logiciel de calcul par éléments finis Castem© pour simuler des essais de traction uniaxiale sur deux types d'éprouvettes présentant un défaut géométrique. Les deux défauts correspondent à une réduction de la largeur de 6%. L'une des éprouvettes présente une encoche semi-circulaire alors que la seconde correspond à un ré usinage en 'double os' sur une longueur de 20mm.

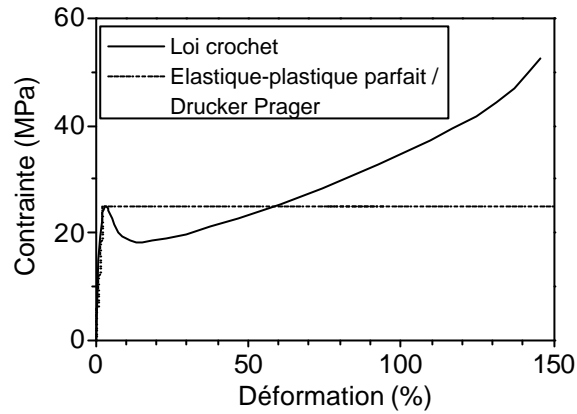


Figure 12 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation correspondant aux divers types de lois utilisées pour étudier l'hypothèse d'isotropie.

Trois lois de comportement distinctes ont été utilisées dans cette étude d'influence. Elles sont présentées sur la figure 12. Les graphes ci-après présentent les évolutions du rapport des moyennes des déformations dans l'épaisseur $\langle \varepsilon_z \rangle$ et dans la largeur $\langle \varepsilon_y \rangle$ de l'éprouvette en fonction de la déformation dans la direction de traction ε_x . Ils correspondent donc à des mesures globales dans l'épaisseur et la largeur qui peuvent être effectuées à l'aide d'extensomètres mécaniques. On notera avant toute chose que la déformation dans la largeur est très sensible à la position par rapport au bord de l'éprouvette. Cependant, nous ne nous sommes pas attardé à l'étude de ces variations.

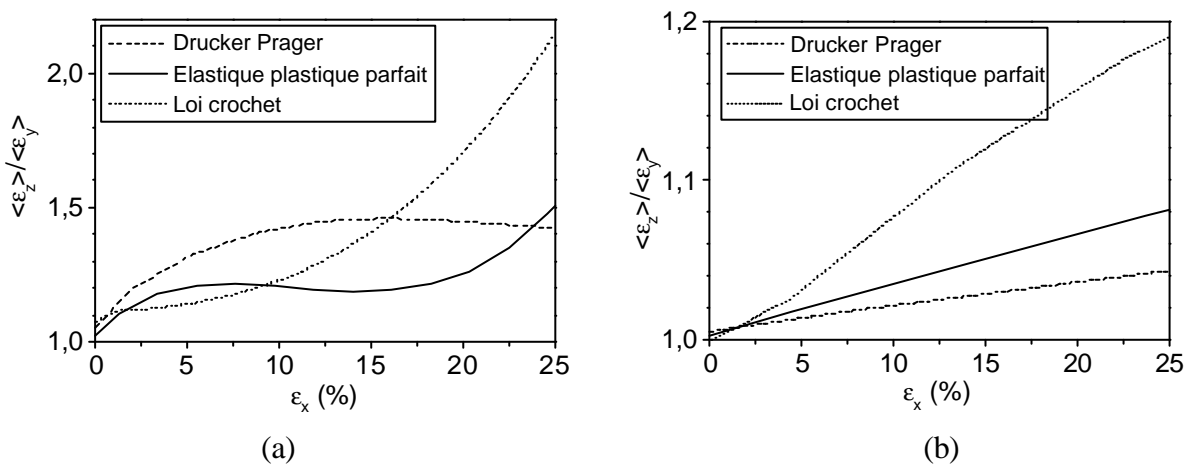


Figure 17 : Evolution du rapport des déformations transversales lors d'un essai de traction uniaxiale sur des éprouvettes présentant un défaut géométrique : a) éprouvette avec encoches ; b) éprouvette réusinée .

La première remarque que nous pouvons faire concerne le rôle de la loi de comportement du matériau. Son influence sur le rapport des déformations est importante (passage d'un écart de 50 à plus de 100% selon que l'on considère un comportement élastique plastique parfait ou

une loi crochet pour une éprouvette avec encoches). Selon la nature du matériau mais aussi selon les conditions de la sollicitation, l'isotropie des déformations transverses est donc plus ou moins remise en cause. D'autre part, on s'aperçoit qu'une étape de ré usinage des éprouvettes a des effets plutôt modestes sur la perte de l'isotropie des déformations transverses, surtout si on les compare à ceux induits par la présence d'une encoche. A 25% de déformation, la valeur de la déformation dans l'épaisseur n'est supérieure à celle mesurée dans la largeur que de 10 à 20% en fonction de la loi considérée.

Dans le cas d'éprouvettes doublement usinées, nous pouvons dire que les erreurs introduites par l'hypothèse de l'isotropie transverse sur la détermination de la contrainte vraie ainsi que sur la variation de volume restent d'ampleur modérée.

Par contre, dans le cas d'éprouvettes avec encoches, l'anisotropie ne peut plus être raisonnablement négligée. Nous avons vu que des essais avec seul un extensomètre transversal sur ce type d'éprouvette permettaient d'avoir accès à l'évolution de la contrainte vraie au cours de l'essai de traction. A l'erreur associée à l'isotropie des mesures transverses vient s'ajouter celle provenant de l'hypothèse d'une variation de volume nulle (plus ou moins discutable selon le type d'échantillon). Ceci rend cette détermination très peu fiable.

2.3. Mesure des variations de volume

2.3.1. Principe

La déformation volumique totale de l'échantillon est donnée par :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{total}} = (1 + \varepsilon_x)(1 + \varepsilon_y)^2 - 1 \quad (2)$$

Toutefois, cette déformation volumique ne provient pas uniquement de la contribution

$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{cav.}}$ des cavités générées suite à l'endommagement. En effet, elle comprend également

une part recouvrable $\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{\text{élast.}}$ liée aux propriétés élastiques du polymère, à laquelle il

conviendrait également d'ajouter un terme prenant en compte l'écoulement plastique qui accompagne en général le développement des cavités. Cependant, cet écoulement s'effectue dans le cas des polymères à volume constant et cette dernière contribution peut être ignorée.

Afin de retrancher la part élastique de cette variation de volume, Schirrer [17, 18] a développé une démarche originale consistant à superposer périodiquement à la sollicitation principale des décharges partielles effectuées à une vitesse supérieure d'au moins un ordre de grandeur à l'essai de traction lui-même (figure 15).

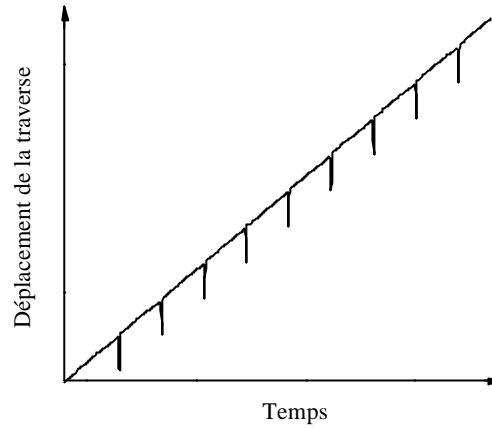


Figure 15 : Superposition périodique de décharges partielles rapides pour un essai de traction uniaxiale (pilotage en vitesse de traverse).

La valeur de la déformation volumique $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{cav.}$ peut alors être obtenue en suivant la démarche représentée sur la figure 16. Dans un premier temps, il s'agit de déterminer la déformation inélastique ϵ_0 qui résulterait d'une décharge complète du matériau. En supposant que la vitesse de décharge est suffisamment élevée pour que l'effet de recouvrance lié à la viscosité du polymère puisse être négligé, la valeur de ϵ_0 s'obtient en retranchant la part élastique $\epsilon_{elast.}$ de la déformation mesurée au départ de la décharge. Ceci peut être réalisé en extrapolant la courbe contrainte vraie-déformation vraie à contrainte nulle (figure 16, à gauche). L'étape suivante consiste alors à reporter cette valeur sur la courbe de déformation volumique totale, et à déterminer la valeur de $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{cav.}$ par extrapolation linéaire de la décharge jusqu'à ϵ_0 (figure 16, à droite).

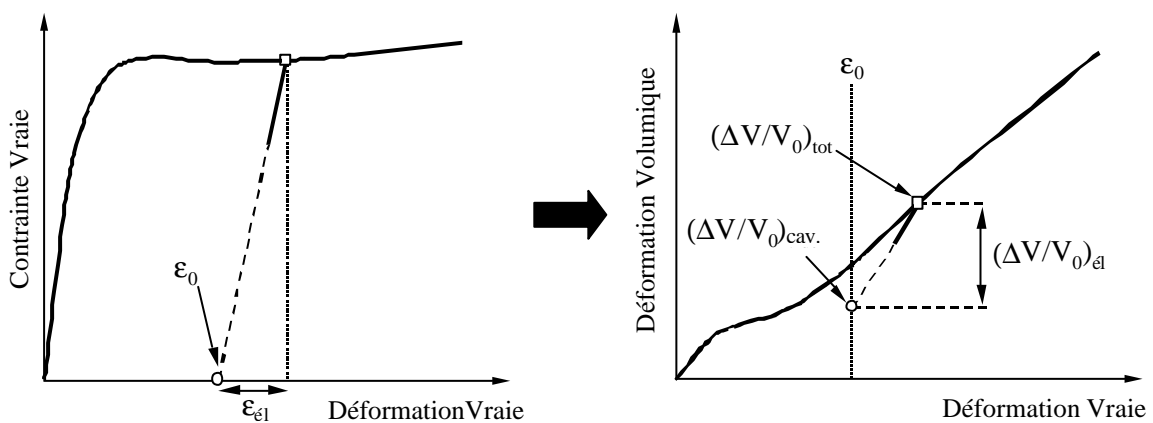


Figure 16 : Détermination de la déformation inélastique ϵ_0

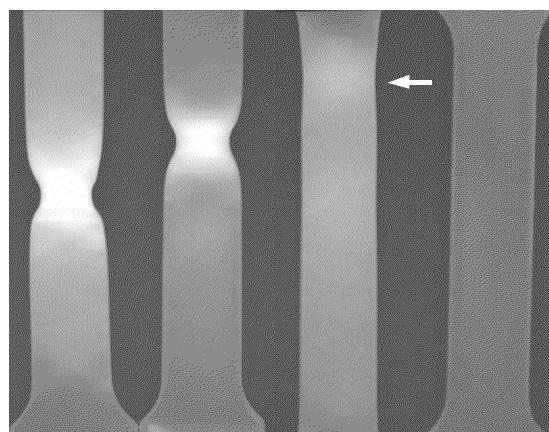
et de la déformation volumique liée à la présence de cavités $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{cav.}$

à partir du déchargement partiel de l'échantillon.

En procédant de la sorte, la refermeture partielle des cavités qui se produit au cours de la décharge est prise en compte. Par conséquent, il est important de garder à l'esprit que la valeur de $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{cav.}$ obtenue à partir de cette démarche correspond au volume résiduel occupé par les cavités à contrainte nulle, et non pas à celui qu'elles occupaient pendant la sollicitation.

2.3.2. Application au cas du PP pur

Nous avons évoqué dans la partie bibliographie une difficulté majeure rencontrée lors des mesures de variations de volume sur des matériaux contenant des particules d'élastomère. Il est en effet très difficile d'arriver à séparer la contribution relative à la cavitation des particules de celle provenant d'autres mécanismes dilatants tel la formation de craquelures ou l'apparition de cavités dans la matrice. L'une des raisons du choix du PP modifié comme matériau d'étude a été que la totalité de la variation de volume de ce matériau pouvait être attribuée à la cavitation des particules. Si tel est le cas, la matrice de PP doit se déformer sans développer de mécanisme conduisant à une variation de volume. Afin de valider cette hypothèse, des mesures ont été effectuées sur du PP pur sollicité en traction uniaxiale. Le mode de synthèse utilisé pour la production des composés PP-EPR rend cependant impossible le prélèvement en cours d'élaboration d'une phase PP pure avec des propriétés homogènes. Nous avons donc du utiliser un PP synthétisé par d'autres voies, tout en veillant à ce que les caractéristiques molaires relatives à la matrice de nos matériaux soient identiques.



$\dot{\epsilon} = 10^{-2}\text{s}^{-1} \quad 10^{-3}\text{s}^{-1} \quad 10^{-4}\text{s}^{-1} \quad \text{non endommagé}$

Figure 18: Traction uniaxiale sur échantillons de polypropylène pur à 20°C : aspect des échantillons pour une déformation de l'ordre de 20%.

Nous observons sur la photographie de la figure 18 que le PP se déforme en développant une striction sur une large gamme de vitesses. Au niveau de cette striction, le matériau initialement transparent devient opaque. De plus, le blanchiment n'est pas uniquement visible dans la striction mais apparaît aussi aux alentours de celle-ci de manière plus diffuse.

Pour la mesure de la variation de volume du PP pur, nous avons utilisé des éprouvettes doublement usinées sollicitées en traction uniaxiale à (20°C , 10^{-3}s^{-1}). Les déformations sont mesurées en utilisant une méthode optique sans contact exploitée par le logiciel Sifasoft® [19]. Cette méthode est basée sur la corrélation entre images successives enregistrées au cours du processus de déformation. Elle donne accès à une cartographie précise du champ des déformations.

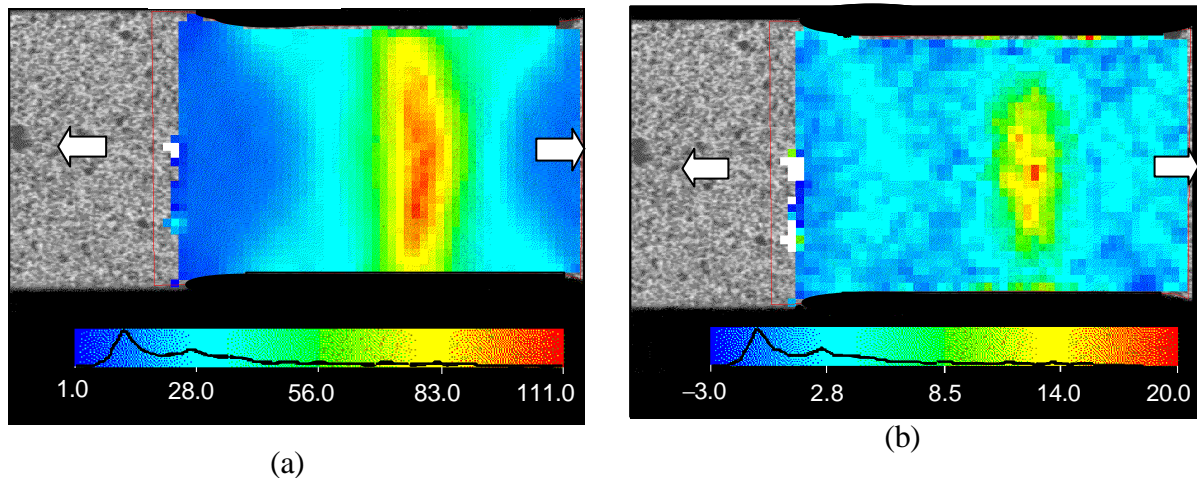


Figure 19 : Essai de traction uniaxiale sur du PP pur, éprouvette double os : a) cartographie de la déformation dans la direction de traction \mathbf{e}_x ; b) cartographie de la variation de volume totale (logiciel SifaSoft®).

Comme nous pouvons le constater sur la figure 19a, la déformation \mathbf{e}_x est très hétérogène dans la zone de double usinage. Au centre, se trouve une bande dans laquelle la déformation est supérieure à 80 %. La cartographie des variations de volume possède un aspect plus homogène. Les valeurs du taux de variation de volume sont distribuées autour de 1.8 %. En faisant la correspondance entre les deux images, nous pouvons noter que les déformations inférieures à 30 % génèrent une augmentation de volume inférieure à 3 %.

Si le PP pur présente une variation de volume autre que celle induite par la déformation élastique du matériau, celle-ci est donc extrêmement faible. L'existence de micromécanismes de déformation dilatants n'est pas exclue, mais ces derniers sont alors présents de manière très ponctuelle (l'échelle de l'analyse des déformations ne nous permet pas de les détecter). Cette remarque a été confirmée par des observations en microscopie électronique dans la région de la striction qui font état de la présence sporadique de craquelures. Le blanchiment de l'échantillon, qui donnait à penser à la création de diffuseurs au sein du PP au cours de l'essai de traction, doit être attribué à un autre phénomène que la création de vides au sein du

matériau. Des réorganisations de chaînes macromoléculaires conduisant à une modification des indices de diffusion optiques des différentes entités microstructurales peuvent être envisagées.

Il est donc raisonnable de penser que dans le PP contenant des nodules d'élastomère, l'augmentation de volume mesurée au cours d'essais de traction uniaxiale peut être très majoritairement imputée à la cavitation des nodules d'élastomère.

3. ESSAIS DE PROPAGATION DE FISSURE

3.1. Généralités

L'intérêt du renfort de polymères par adjonction de particules d'élastomère réside dans l'amélioration de leur résistance au choc. Cette modification du comportement est induite par la possibilité qu'ont les particules de caviter, et qui leur permet de provoquer une consommation d'énergie importante au cœur du matériau. En effet, lorsque la triaxialité de la sollicitation est forte, le mécanisme de cavitation permet d'amorcer la croissance de cavités en plasticité dans la matrice en augmentant le déviateur des contraintes. De plus, les variations de volume subséquentes impliquent une réduction de la singularité du champ de contrainte par le biais d'une redistribution des contraintes, et contribuent à augmenter la ténacité du matériau.

La quantification de la résistance au choc repose sur l'étude du champ de contraintes en tête d'une singularité : il s'agit en général d'une fissure introduite dans le matériau à tester. Dans ce paragraphe, seul le mode de propagation le plus sévère dans le cas de matériaux isotropes, qui correspond à l'ouverture de la fissure dans une direction perpendiculaire à celle de sa propagation, a été étudié. Il est communément appelé 'mode I'.

Dans le cas d'un matériau sollicité en mode I et si l'on suppose que la présence des nodules ne modifie que modérément l'état de contraintes, le champ de contraintes en tête de fissure peut être décrit à partir des travaux de Westergaard [20], Sneddon [21] et Williams [22]. Ils ont établi que l'état de contraintes en sommet de fissure était triaxial et que les contraintes étaient inversement proportionnelles à la racine carrée de la distance au front de fissure. Nous avons vu précédemment que le phénomène de cavitation découlait de l'atteinte d'un seuil de dépression critique à l'intérieur des particules d'élastomère. D'après ce que nous venons de voir, le niveau de dépression est fonction de la position de la particule par rapport au front de fissure : il possède une valeur très locale. Le dispositif de mesure des variations de volume, qui nécessite une homogénéité des déformations à l'échelle du dispositif de mesure, est de ce fait inutilisable, de même que l'analyse optique faisant intervenir la mesure du pouvoir de diffusion du matériau. La seule information relative au processus d'endommagement par

cavitation à laquelle nous avons accès est le profil géométrique de la zone blanchie caractéristique de l'apparition de cavités au sein du matériau.

Les essais de rupture sont de première importance puisque la fragilité de nombreux corps est due à la présence de fissures ou de failles préexistantes qui intensifient les contraintes. Cependant, la complexité de l'état de contrainte engendré limite notablement l'exploitation des résultats obtenus en ce qui concerne l'étude du phénomène de cavitation. C'est pour cela que la majeure partie des travaux de cette thèse, dont l'un des buts était de recueillir un maximum d'information sur le processus de cavitation, se sont basés sur un mode de sollicitation plus aisément exploitable qui est la traction uniaxiale. Néanmoins, des informations intéressantes seront extraites de l'étude de l'allure de la zone blanchie en fonction des conditions de la sollicitation.

3.2. Mécanique élastique linéaire de la rupture (MELR, en anglais LEFM)

3.2.1. Mode d'analyse

L'hypothèse d'un comportement parfaitement élastique des matériaux jusqu'à la rupture est, bien entendue, fautive dans la plupart des cas et spécialement dans celui des polymères. La MELR est cependant très utile et son domaine de validité plus étendu que l'on ne pourrait le penser à priori.

Nous avons choisi d'utiliser une approche locale, qui se base sur l'analyse du champ de contraintes en tête de fissure. Les équations qui permettent d'avoir accès à cet état de contrainte sont, en coordonnées cylindriques, égales à :

$$\sigma_{ij} = K_I \frac{f_{ij}(\theta)}{\sqrt{2\pi r}} \quad (3)$$

avec r distance au front de fissure, $f_{ij}(\theta)$ un facteur de proportionnalité dépendant de θ l'angle avec l'axe de la fissure, et K_I le facteur d'intensité de contrainte en mode I.

Le facteur K_I dépend non seulement de la répartition des contraintes dans l'éprouvette, mais aussi de sa géométrie et de celle de la fissure. Son expression est telle que :

$$K_I = \alpha(a)\sigma\sqrt{\pi a} \quad (4)$$

avec α un paramètre fonction de la géométrie de l'éprouvette et de la longueur de fissure a .

Dans cette approche, le critère de propagation de fissure s'écrit : $K_I \geq K_{Ic}$, où K_{Ic} est la ténacité du matériau, c'est à dire une mesure intrinsèque de l'intensité du champ de contrainte nécessaire à la propagation d'une fissure.

Cette théorie, rigoureusement valable uniquement dans le cas de matériaux fragiles, peut cependant être utilisée si la zone plastique située en tête de fissure agit dans un rayon

beaucoup plus faible que les autres dimensions de l'éprouvette. On parle alors de plasticité confinée. Sa prise en compte conduit à une correction du facteur d'intensité de contrainte qui est appliquée à l'ensemble des essais présentés dans ce document.

L'approche introduite par Irwin [23] consiste à remplacer la longueur de fissure a par un longueur effective telle que : $a_{\text{eff}} = a + r_y$ qui permet de recalculer une valeur de K_I prenant en compte le développement de plasticité.

La contrainte est tronquée à σ_y dans la zone déformée plastiquement et redistribuée en avant de la fissure. La figure 20 présente dans le plan de la fissure ($\theta = 0$) les évolutions de la contrainte normale au plan de celle-ci.

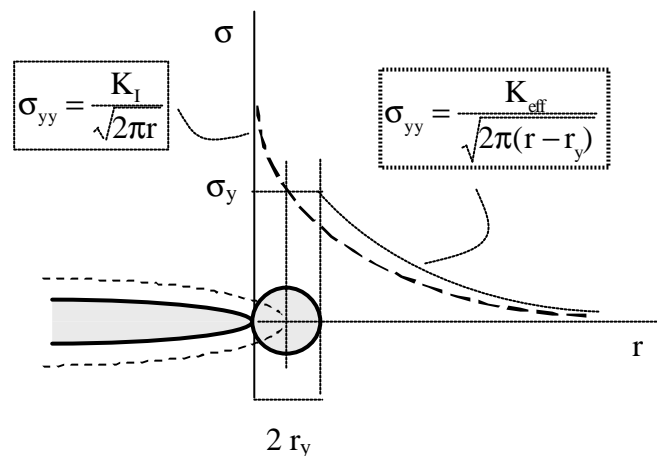


Figure 20 : Contraintes normales au plan de rupture ($q = 0$) en mode I : en pointillé, cas d'un matériau élastique ; en trait plein, redistribution des contraintes par développement d'une zone plastique d'après Irwin [23].

En première approximation, les rayons des zones plastiques sont évalués à :

$$r_y = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \text{ pour un état de contrainte plane} \quad (5)$$

et :

$$r_y = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \text{ pour un état de déformation plane.} \quad (6)$$

Dans le cas du PP modifié ici étudié, le rayon de la zone plastique varie entre quelques dixièmes de millimètres à 4mm pour les essais les plus rapides. Compte tenu des dimensions des éprouvettes utilisées (épaisseur de 3mm), les résultats de nos analyses devront donc être considérés avec prudence.

De plus, il convient de s'assurer que l'éprouvette est soumise à un état de déformations planes, c'est à dire que la déformation doit être localisée dans le plan d'ouverture de la fissure

et nulle selon l'épaisseur. Cet impératif est justifié par le fait que l'état de déformations planes engendre localement un état de contraintes hautement triaxial qui en fait la condition la plus sévère pour les matériaux. C'est donc cet état de contraintes qui génère les valeurs de K_I les plus conservatives [24].

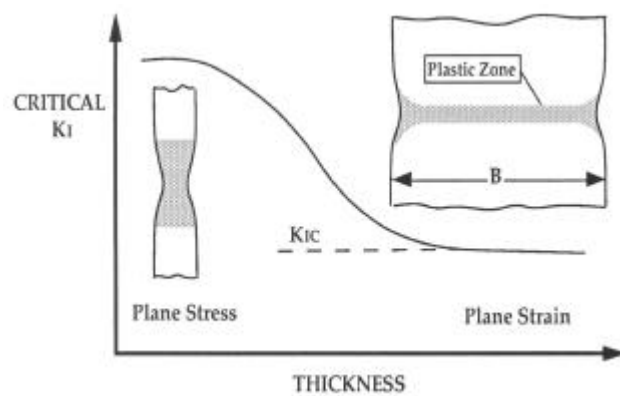


Figure 21: Rôle de l'épaisseur sur la valeur du facteur de concentration de contrainte K_I : passage d'un état de contraintes planes à un état de déformations planes [24].

Dans le cadre de la mécanique élastique linéaire de la rupture, on considère cette condition comme satisfaite si on vérifie l'inégalité suivante :

$$B, a, (W - a) \geq 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (7)$$

avec σ_y contrainte seuil de plasticité du matériau, B épaisseur de l'éprouvette, W sa longueur et a celle de la fissure.

L'épaisseur des éprouvettes que nous avons utilisée est trop faible pour satisfaire aux conditions permettant une extension des résultats de la MELR : l'état de déformations n'est donc pas plan. L'épaisseur des plaques fournies nous a été imposé par leur mode de mise en oeuvre, ainsi que par et le souci d'utiliser les mêmes éprouvettes que celles employées lors des expériences de traction uniaxiale.

3.2.2. Détails expérimentaux

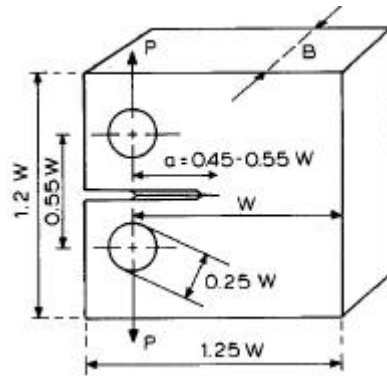


Figure 22 : Géométrie des éprouvettes utilisées pour la propagation de fissure : éprouvette 'Compact Tension' (CT).

Les essais de propagation de fissure ont été effectués sur des éprouvettes de type CT. Tout comme en traction uniaxiale, les expériences ont été réalisées à vitesse de traverse constante sur une gamme de températures allant de 0 à 60°C. Pour des vitesses de traverses comprises entre 0.01 et 1mm.s⁻¹, la vitesse d'ouverture en tête de fissure varie sur un intervalle compris entre 1.5 10⁻² et 3.5MPa√m.s⁻¹.

Deux matériaux ont été testés : l'un correspond à la matrice de PP pur et l'autre au matériau modifié (PP + 17% de particules d'EPR en volume).

Dans la pratique, la valeur du facteur d'intensité de contrainte K_I est calculée suivant l'équation :

$$K_I = f(a/W) \frac{F}{B\sqrt{W}} \quad (8)$$

où F correspond à la force relevée sur la courbe force-déplacement, B et W sont les épaisseur et longueur de l'éprouvette, et f(a/W) est une fonction dépendant de la géométrie de l'échantillon. Quand les critères de la MELR sont respectés et que la force est égale au maximum mesuré, on a : $K_I = K_{Ic}$. Les longueurs de fissure utilisées sont celles qui ont été corrigées par l'ajout du rayon de zone plastique r_y .

Il est donc possible de suivre les évolutions du facteur de concentration de contrainte K_I en fonction de la progression de l'avancée de la fissure, et de faire correspondre ces résultats à une mesure du profil de la zone endommagée.

4. OBJECTIFS ET STRATEGIE DE L'ETUDE

La cavitation est un phénomène qui a été mis en évidence dans de très nombreux composés bi-phasiques constitués d'une matrice amorphe ou semi-cristalline et d'une phase dispersée de nature élastomère. La mise en évidence de ce mode d'endommagement est souvent reliée à de bonnes propriétés au choc du matériau, sans que pour autant les relations de cause à effet entre ces deux éléments aient été clairement définies. Notre expérience antérieure au laboratoire couplée avec une étude bibliographique nous a permis de mettre en lumière deux faits de première importance. Le premier est que la cavitation va se déclencher suite à l'atteinte d'un seuil de dépression critique au sein de la particule considérée. De plus, pour un mode de sollicitation uniaxial, ce seuil de dépression est souvent atteint au voisinage du seuil de plasticité du matériau. Le second est que pour qu'il puisse conduire à une amélioration de la résistance au choc du matériau, le phénomène de cavitation doit se déclencher pour un état de contrainte qui permette de dissiper le maximum d'énergie en provoquant une plastification extensive de la matrice. L'un des objectifs majeur de notre travail est d'accéder à une meilleure compréhension de ce mécanisme. D'autre part, les relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques doivent être explicitées. Nous avons décidé de définir une stratégie de travail en deux étapes.

La première étape consistera en une étude détaillée du phénomène. A cette fin, nous avons décidé d'utiliser des essais de traction uniaxiale afin de générer la cavitation. En effet, ce mode de sollicitation permet d'accéder à des champs de contraintes et de déformations macroscopiques aisément contrôlables, et de plus homogènes à l'échelle du dispositif de mesure. Par l'intermédiaire d'un couplage entre ces essais mécaniques et une analyse optique, il sera alors possible de déterminer la séquence de cavitation des nodules tout au long du processus de déformation. Ces mesures, qui concernent essentiellement la taille et la quantité de cavités créées, pourront être confrontées à des clichés obtenus en microscopie électronique après une étape d'augmentation des contrastes entre la matrice et les particules.

Une autre échelle d'analyse de la cavitation sera aussi explorée : on se placera cette fois au niveau du nodule. Nous verrons que l'occurrence du mécanisme de cavitation est étroitement liée aux caractéristiques mécaniques des éléments constituant l'environnement immédiat de la particule considérée. Des simulations faisant intervenir des calculs par éléments finis permettront d'envisager divers cas de figures, tels que la présence d'un proche voisin ou l'anisotropie de la matrice. La compétition entre les différents micromécanismes de déformation sera par ailleurs analysée en fonction des conditions externes de la sollicitation (vitesse et température). Face au manque d'informations disponibles dans la littérature concernant les caractéristiques mécaniques des différentes phases et entités d'un polymère semi-cristallin, le choix des valeurs utilisées est guidé par les descriptions théoriques et

expérimentales de la microstructure de nos matériaux, ainsi que par nos connaissances générales sur les polymères.

Cette première partie nous permettra donc de recueillir des informations expérimentales précises sur la cavitation des particules d'élastomère dans une matrice de PP, et ce sur une gamme étendue de températures et de vitesses. Les simulations éléments finis constitueront quant à elles une étude de sensibilité qui permettra de définir des tendances générales concernant les modes de déformation les plus susceptibles de se développer.

Dans une deuxième étape de notre travail, nous étudierons notre matériau soumis à un mode de sollicitation où la cavitation va jouer pleinement son rôle : c'est celui qui correspond à la propagation d'une fissure. Comme nous l'avons précisé au début de ce paragraphe, c'est avant tout à cause de leur bonne ténacité que l'on s'intéresse aux polymères modifiés par l'ajout d'une phase élastomère. En traction uniaxiale, l'ajout de particules d'élastomère implique un accroissement significatif de la quantité d'énergie consommée dans le matériau au cours de la déformation en permettant à la matrice de plastifier : les particules agissent alors comme des sites de concentration de contrainte. Le fait que le processus de cavitation se déclenche ou non n'a alors que très peu d'influence sur la quantité d'énergie qui est dépensée pour déformer le matériau. L'intérêt de l'étude de cette situation réside dans le fait qu'elle constitue un cas limite soluble de manière analytique. C'est dans le cas de figure complexe d'une triaxialité des contraintes que la cavitation modifie considérablement le comportement du matériau. Cette modification du comportement est induite par l'introduction de la possibilité d'accommoder l'augmentation de volume imposée par l'état de contrainte.

Deux domaines principaux d'investigation seront définis. L'un présente un aspect plutôt expérimental et consistera à étudier le profil de la zone blanchie en tête de fissure. La difficulté à laquelle nous aurons à faire face est la connaissance précise de l'état de contrainte en sommet de fissure. Dans ce cadre, nous nous attacherons à essayer de transposer les informations recueillies dans le cadre d'essais uniaxiaux à des matériaux sollicités en sommet de fissure. Nous essayerons notamment d'établir des relations entre les différents états de contraintes conduisant à la cavitation des particules.

L'autre domaine traitera des interactions entre particules présentes en sommet de fissure. Dans le cas de déformations élastiques, des calculs basés sur le modèle de l'inclusion équivalente d'Eshelby permettront d'avoir accès à des informations concernant une éventuelle organisation des nodules cavités. D'autre part, une comparaison avec des simulations considérant un mode de sollicitation uniaxial pourra être envisagée.

L'objectif de ces travaux est à terme de mettre directement en relation l'évolution de paramètres mécaniques associés au processus de cavitation au cours de la propagation d'une fissure avec la résistance au choc des polymères renforcés afin de proposer une analyse prévisionnelle du renfort au choc.

REFERENCES

- [1] SEGUELA R., STANIEK E., ESCAIG B., FILLON B., 'Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure', *Journal of Applied Polymer Science*, vol 71, pp 1873-1885, 1999
- [2] LOTZ B., WITTMANN J.C., 'Epitaxy of helical polyolefins : polymer blends and polymer nucleating agent systems', *Makromolekulare Chemie*, n° 185, pp 2043-2052, 1984
- [3] LOTZ B., WITTMANN J.C., 'The molecular origin of lamellar branching in the α (monoclinic) form of isotactic polypropylene', *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer physics*, vol 24 , pp 1541-1556, 1986
- [4] BRAUDRUP J., IMMERGUT EH., 'Polymer Handbook : 3rd Edition', Wiley Interscience Editions, 1990
- [5] OLLEY R.H., BASSETT D.C., 'On development of polypropylene spherulites', *Polymer*, vol 30, pp 399-409, 1989
- [6] BASSETT D.C., OLLEY R.H., 'On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites', *Polymer*, vol 25, pp 935-943, 1984
- [7] NORTON D.R., KELLER A., 'The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene', *Polymer*, vol 26, pp 704-716, 1985
- [8] ABOULFARAJ M., G'SELL C., ULRICH B., DAHOUN A., 'In situ observation of the plastic deformation of PP spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope', *Polymer*, vol 36 (4), pp 731-742, 1995
- [9] COULON G., CASTELEIN G., G'SELL C., 'Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in polypropylene spherulites under shear', *Polymer*, vol 40, pp 95-110, 1998
- [10] PADDEN F.J., KEITH H.D., *Journal of Applied Physics*, vol 37, pp 4013, 1966
- [11] GALLI P., HAYLOCK J.C., SIMONAZZI T., 'Manufacturing and properties of PP copolymers, PP copolymers, PP', Chapman & Hall (London), 1995
- [12] JANG B.Z., UHLMANN D.R., VANDER SANDE J.B., 'Crystalline morphology of PP and rubber modified PP', *Journal of Applied Polymer Science*, vol 29, pp 4377-4393, 1984
- [13] GREIN C., 'Relations entre la structure et les propriétés mécanique de polypropylènes modifiés choc', Thèse de Doctorat n° 2341, EPF Lausanne, 2001

- [14] KARGER-KOCSIS J., MOUZAKIS D.E., EHRENSTEIN G.W., VARGA J., 'Comparison of the fracture and failure behavior of injection-molded α - and β -polypropylene in high-speed three-point bending tests', *Journal of Applied Polymer Science*, vol 73 (11), pp 1205-1214, 1999
- [15] TJONG S.C., LI R.K.Y., CHEUNG T., 'Mechanical behavior of CaCO_3 particulate-filled β -crystalline phase polypropylene composites', *Polymer Engineering and Science*, vol 37 (1), pp 166-172, 1997
- [16] FILLON B., A.THIERRY, WITTMANN J.C., LOTZ B., 'Self nucleation and recrystallization of polymers : isotactic PP, β -phase : β - α conversion and β - α growth transitions', *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, vol 31, pp 1407-1424, 1993
- [17] SCHIRRER R., FOND C., LOBBRETCH A., 'Volume change and light scattering during mechanical damage in polymethylmethacrylate toughened with core-shell rubber particles', *Journal of Material Science*, vol 31, pp 6409-6422, 1996.
- [18] SCHIRRER R., LENKE R., BOUDOUAZ J., 'Study of Mechanical Damage in Rubber-Toughened PMMA by Single and Multiple Scattering of Light', *Polymer Engineering and Science*, vol 37, pp 1748-1760, 1997
- [19] TOUCHAL-M'GUIL S., 'Une technique de corrélation directe d'images numériques : application à la détermination de courbes limites de formage et proposition d'un critère de striction', Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 1997
- [20] WESTERGAARD H.M., 'Bearing pressure and cracks', *Journal of Applied Mechanics, Trans. ASME*, vol 6 (A49), pp 49-53, 1939
- [21] SNEDDON I.N., 'The distribution of stress in the neighbourhood of a crack in an elastic solid', *Proceedings of the Royal Society of London*, vol A187, pp 229-260, 1946
- [22] WILLIAMS M.L., 'On the stress distribution at the base of a stationary crack', *Journal of Applied Mechanics*, vol 24, pp 109-114, 1957
- [23] IRWIN G.R., 'Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate', *Journal of Applied Mechanics*, vol 24, pp 361-364, 1957
- [24] ANDERSON T.L., 'Fracture Mechanics : Fundamentals and Application', CRC Press, 1991

CHAPITRE III

APPARITION DE L'ENDOMMAGEMENT

APPARITION DE L'ENDOMMAGEMENT

<i>RESUME DU CHAPITRE III</i>	103
<i>1. INTRODUCTION</i>	104
<i>2. MATERIAU SAIN</i>	104
2.1. Cristallinité.....	104
2.2. Transitions vitreuses	106
2.3. Sensibilité à la vitesse de déformation et à la température	106
<i>3. MATERIAU AU DEBUT DE L'ENDOMMAGEMENT</i>	109
3.1. Détection du seuil de cavitation par mesures de transmission.....	109
3.1.1. Application au cas d'échantillons initialement transparents	109
3.1.2. Application au cas d'échantillons faiblement diffusants	112
3.2. Stabilité de la contrainte de cavitation	113
3.3. Observations en microscopie électronique à transmission	115
<i>4. MATERIAU ENDOMMAGE NON DEFORME PLASTIQUEMENT</i>	116

RESUME DU CHAPITRE III

Avant le début de l'endommagement, le comportement mécanique du PP renforcé par des particules de caoutchouc est classiquement celui de nombreux polymères semi-cristallins. Dans les premières étapes de la sollicitation, c'est à dire avant le début de la cavitation, c'est la capacité de la phase amorphe à se déformer qui va être mise en jeu. Deux régimes de déformation sont mis en évidence de part et d'autre de la transition vitreuse haute de la matrice ($T_g' = 60^\circ\text{C}$). Seule la gamme de températures relative à ce premier régime, pour lequel les parties cristallines ne sont pas influencées par la déformation de la phase amorphe libre, est étudiée en détail dans la suite de ce document.

Le caractère translucide du polymère dans son état non endommagé rend difficile l'obtention d'informations sur le début de la formation des cavités qui intervient dans le domaine de déformation anélastique du matériau. Un ordre de grandeur peut cependant être déterminé : il correspond à l'existence de diffuseurs ayant un rayon d'environ un demi-micron présents à raison de 20 nodules endommagés par cube de $10\ \mu\text{m}$ de côté, qui se sont développés avant le seuil de plasticité du matériau.

D'autre part, il a été établi que, pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse de l'élastomère, la contrainte seuil de cavitation d'une particule de taille fixée était indépendante des conditions en vitesse et température de l'essai de traction uniaxiale, puisque uniquement reliée à la nature de la phase élastomère en présence. Sa valeur est égale à $18.5\ \text{MPa}$, ce qui correspond à une dépression critique de cavitation au sein des particules d'environ $6\ \text{MPa}$.

Des observations en microscopie électronique à transmission ont mis en relief l'importance de l'environnement immédiat des particules sur le déclenchement du processus de cavitation. Les influences respectives sur la cavitation des différents éléments constituant le voisinage d'un nodule sont développées à partir de simulations numériques dans le chapitre VI.

Enfin, des essais de contraction/expansion thermique ont été entrepris afin d'essayer de découpler le phénomène de cavitation de celui de la déformation plastique du matériau. Les résultats sont peu concluants. Les expériences réalisées ont cependant permis d'avoir accès aux valeurs des coefficients d'expansion thermiques des phases matrice et élastomère.

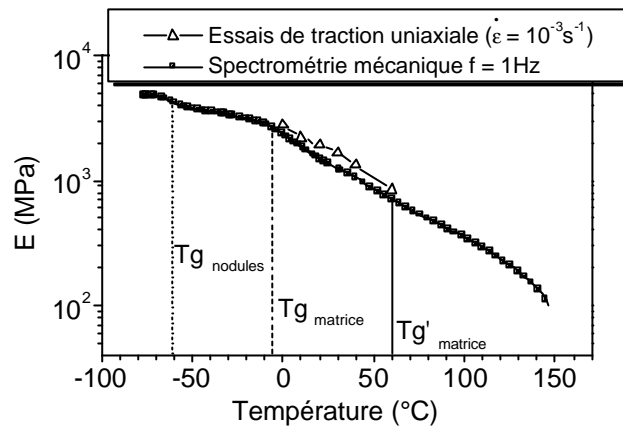


Figure 3 : Evolution du module d'Young en fonction de la température pour des essais de traction uniaxiale quasi-statiques ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$) et dynamiques .

En résumé, nous pouvons noter que l'étude du module d'Young caractérise la déformation de l'amorphe lors des premiers stades de la déformation. Elle a permis d'établir l'existence de deux régimes de déformation selon que l'on se situe au-dessous ou au-dessus de la température de transition vitreuse haute de la matrice. Pour le premier régime, la sensibilité à la vitesse est forte alors qu'elle apparaît beaucoup plus modérée au-delà de Tg' . Même si la présence de la phase amorphe liée a difficilement été mise en évidence par spectrométrie mécanique, son rôle apparaît d'une grande importance dans le comportement du matériau non endommagé.

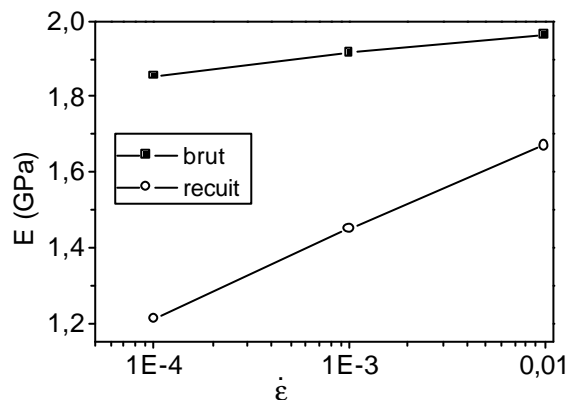


Figure 4 : Evolution du module d'Young du PP modifié en fonction de la vitesse de déformation : matériau à l'état brut et recuit ($T = 20^\circ C$).

De part son influence sur le comportement de la phase amorphe, l'étape de recuit va modifier la valeur du module d'Young du matériau. La diminution du taux de cristallinité qui en découle explique la chute de module d'Young observée sur la figure 4. D'autre part, le traitement thermique entraîne une augmentation du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation. Ceci est à rapprocher des résultats obtenus au chapitre II, qui font état d'un crochet de traction plus marqué et d'une plus grande sensibilité à la striction après le recuit des échantillons. En effet, l'existence d'un gradient de contraintes internes conduit la matrice

1. INTRODUCTION

Les matériaux que nous étudions nous ont été fournis par le centre de recherches d'ATO-FINA à Lacq. Leur mode d'élaboration et leurs caractéristiques morphologiques ont précédemment été décrits au chapitre II de ce document. Dans cette partie, nous avons choisi de nous focaliser sur les premiers stades de leur endommagement. En effet, l'étude des mécanismes de déformation du PP modifié est rendue complexe par la multiplicité des processus à prendre en compte : à l'hétérogénéité initiale de la microstructure et au caractère visco-plastique des phases en présence vient en effet s'ajouter le processus de cavitation. Grâce à une étude de la bibliographie et aux essais préliminaires réalisés, nous savons qu'en traction uniaxiale, la cavitation n'intervient pas dès le début de la sollicitation : le phénomène n'est perceptible qu'à partir d'un certain niveau de contrainte macroscopique voisin du seuil de plasticité du matériau. Notre démarche va donc être d'essayer de décomposer le problème en entités plus simples. Nous étudierons brièvement le comportement du matériau dans son état non endommagé. Ensuite, nous mettrons en évidence l'occurrence de la création de cavités et tâcherons d'établir des tendances quant à la sensibilité de ce mécanisme en fonction des conditions de la sollicitation en vitesse et température. D'après les éléments que nous venons d'évoquer, il apparaît évident que le champ d'investigation sera dans ce chapitre réduit aux déformations à peine supérieures à la limite d'élasticité du matériau.

2. MATERIAU SAIN

2.1. Cristallinité

Le PP est connu pour être un polymère semi-cristallin. Afin d'évaluer les taux de cristallinité de la phase PP et de l'ensemble du matériau, nous avons choisi d'utiliser une méthode basée sur des mesures de densités [1]. Le taux de cristallinité χ_v du matériau dans sa globalité est défini tel que :

$$\chi_v = \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \left(1 - w_{cp} \frac{\rho(\rho_{cp} - \rho_a)}{\rho_{cp}(\rho - \rho_a)} \right) \quad (1)$$

avec ρ_a , ρ_c , ρ_{cp} , ρ les densités respectives des phases amorphe, cristalline, des nodules d'EPR et du composé étudié ; w_{cp} représente la fraction volumique de particules d'EPR du matériau. D'après la littérature, la densité de l'amorphe est $\rho_a = 0.854 \text{g.cm}^{-3}$, celle de la phase cristalline $\rho_c = 0.936 \text{g.cm}^{-3}$ et celle des particules d'EPR d'environ $\rho_{cp} = 0.853 \text{g.cm}^{-3}$ [1, 2]. On notera que la densité des particules est fonction de la proportion d'éthylène et de propylène entrant dans la composition du PP modifié.

Le taux de cristallinité de la matrice de PP s'exprime quant à lui sous la forme :

$$\chi_v^{PP} = \frac{(1 - w_{cp})\rho_{cp}\rho - \rho_a(\rho_{cp} - w_{cp}\rho)}{(\rho_c - \rho_a)(\rho_{cp} - w_{cp}\rho)} \quad (2)$$

	<i>Avant recuit</i> à $T = 160^\circ\text{C}$	<i>Après recuit</i> à $T = 160^\circ\text{C}$
Taux de cristallinité du matériau (%) ($\rho_{cp} = 0.853\text{g.cm}^{-3}$)	67.3	58.8
Taux de cristallinité de la phase PP (%) ($\rho_{cp} = 0.853\text{g.cm}^{-3}$)	82.2	71.6
Taux de cristallinité du matériau (%) ($\rho_{cp} = 0.890\text{g.cm}^{-3}$)	59.5	51.0
Taux de cristallinité de la phase PP (%) ($\rho_{cp} = 0.890\text{g.cm}^{-3}$)	71.9	61.6

Tableau 1 : Taux de cristallinité du PP renforcé avant et après l'étape de recuit.

Les taux de cristallinité obtenus sont relativement élevés. Cette surévaluation a fort probablement été introduite suite à une erreur sur la densité des nodules. En effet, nous avons vu que ces derniers ne sont pas constitués uniquement d'EPR puisqu'ils contiennent pour leur majeure partie des inclusions cristallines de PE : leur densité a donc été sous évaluée. Une valeur plus réaliste de 0.890g.cm^{-3} a été utilisée pour ρ_{cp} et doit correspondre à des résultats plus fiables. Compte tenu de l'incertitude importante sur ces mesures, seul leur caractère qualitatif sera considéré.

Suite à l'étape de recuit, on observe une diminution du taux de cristallinité de 8 à 9% qui correspond à une réorganisation du matériau. Castagnet [3] a en effet constaté dans le cas du PVDF que le maintien à une température élevée permettait la cristallisation éventuelle d'une partie de l'amorphe lié. D'autre part, il s'est avéré que certains fragments cristallins de petite taille mal cristallisés au cours du refroidissement rapide subissaient un processus de fusion. Cependant, comme ces derniers ne peuvent pas tous recristalliser pendant le recuit qui est très bref (10 minutes environ), le taux de cristallinité chute.

Au cours du recuit, les lamelles se perfectionnent sans affecter la microstructure à l'échelle du sphérolite. L'amorphe évolue progressivement vers son état d'équilibre : les contraintes internes de tension et de compression vont se relaxer. D'autres mesures telles que la diffraction des rayons X auraient pu permettre de confirmer ces évolutions en mettant notamment en évidence une augmentation de la longue période cristalline L_p .

2.2. Transitions vitreuses

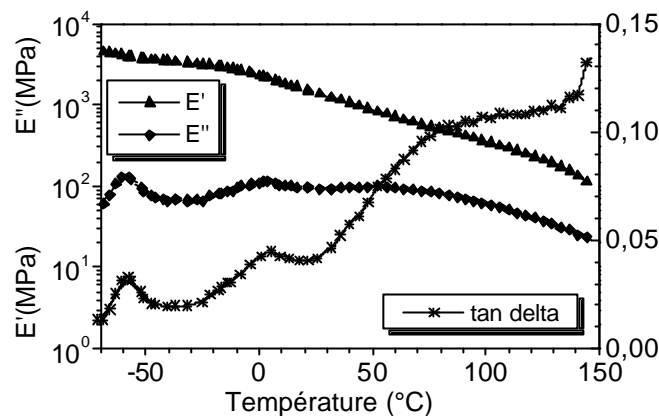


Figure 1 : Spectre DMA du PP modifié (essai de traction uniaxiale, $f = 1\text{Hz}$).

Les graphes obtenus par spectrométrie mécanique sur un échantillon à l'état brut mettent clairement en évidence la présence de deux transitions vitreuses principales, caractéristiques de composés constitués de deux phases immiscibles. La première, détectée aux environs de -60°C , est relative aux nodules d'EPR. La seconde correspond à la transition vitreuse de la matrice de PP et intervient à une température de l'ordre de 2°C .

Une autre relaxation, beaucoup plus atténuée, est présente aux alentours de $60, 70^{\circ}\text{C}$: elle correspond à la phase amorphe liée du PP. Sa détection est ici très difficile, ce qui met en évidence la faible proportion de cette phase et le fort taux de cristallinité de la matrice.

2.3. Sensibilité à la vitesse de déformation et à la température

En vertu du principe d'équivalence temps-température, les effets de la vitesse et de la température sont identiques du point de vue de leurs conséquences physiques. Ils peuvent donc être traités dans une même approche. Les essais que nous présentons ici ont été réalisés sur des éprouvettes recuites.

Il a été observé que pour une température fixée, le module d'Young de notre matériau augmentait en fonction de la vitesse de l'essai. Afin de décrire cette évolution, nous avons choisi d'utiliser la loi d'Eyring. Il est alors possible d'associer à chaque température un volume d'activation V_a . On rappelle que ce paramètre traduit le degré de corrélation entre les mouvements moléculaires : il est représentatif du volume de matière qui est affecté par le mouvement local de chaînes macromoléculaires. L'expression du module en fonction de la vitesse de sollicitation $\dot{\epsilon}$ s'exprime de la manière suivante :

$$E = \left[\frac{\Delta H_a}{V_a} + 2.3 \frac{RT}{V_a} \log \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right] \quad (3)$$

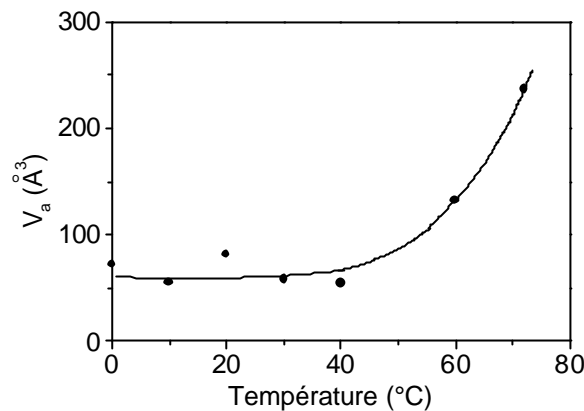


Figure 2 : Evolution en fonction de la température du volume d'activation V_a lié aux micro mécanismes entrant en jeu au tout début de la déformation.

Comme cela peut être remarqué sur la figure 2, pour la gamme de températures comprise entre 0 et 40°C, le volume d'activation varie entre 50 et 100 Å³. Son évolution est peu sensible à la température. Si l'on continue à augmenter la température, la valeur de V_a croît dans des proportions beaucoup plus importantes. Il semblerait que le passage de la transition vitreuse haute relative à la phase amorphe liée de la matrice modifie notablement le comportement du matériau. Ceci peut être expliqué de la manière suivante : dans les premiers stades de la déformation, seule la partie amorphe du matériau est sollicitée. En dessous de T_g' , les molécules liantes sont relativement rigides et ne vont pas être affectées par la déformation. Elles jouent un rôle de contingentement en limitant l'extension des déformations aux zones amorphes libres et en empêchant la transmission des déformations aux parties cristallines. Au-delà de T_g' , la phase amorphe liée est relaxée et son comportement se rapproche de celui de l'amorphe en masse. On note que le niveau de confinement qui lui est imposé ne lui permet cependant pas de s'écouler aussi facilement que l'amorphe libre. L'augmentation de la mobilité des parties amorphes ainsi que l'activation thermique vont donc permettre d'augmenter la fraction de macromolécules qui va être influencée par le mouvement d'une entité voisine.

La figure 3 compare les valeurs des modules obtenus par mesures de spectrométrie mécanique et essais de traction uniaxiale pour différentes températures. La corrélation entre ces deux types de mesures est bonne malgré les valeurs relatives du module fournies par les tests dynamiques. Cependant, la taille de la plage de températures étudiée ainsi que l'incertitude importante sur les mesures réalisées lors des essais quasi-statiques ne permettent pas d'établir de comparaison entre les températures de transition déterminées via ces deux types d'essais.

de PP dans son état brut à se déformer localement de manière inhomogène. C'est cette inhomogénéité des déformations qui permet de stabiliser le comportement macroscopique du matériau. Les conditions externes de la sollicitation ont alors une influence du second ordre. Une fois recuit, c'est la réponse globale de l'amorphe libre à l'application d'une sollicitation qui va déterminer le module du matériau.

3. MATERIAU AU DEBUT DE L'ENDOMMAGEMENT

La technique qui a été la plus utilisée dans cette thèse afin de caractériser le processus d'endommagement est la rétrodiffusion cohérente de la lumière, dont le principe est explicité en détail au chapitre suivant. Nous noterons ici simplement qu'elle ne s'applique qu'à l'étude de matériaux opaques. De ce fait, dans le cas de polymères renforcés initialement transparents (PMMA) ou translucides (PP), elle ne peut être employée dans les premières étapes du processus d'endommagement. Nous avons donc choisi d'utiliser des mesures de transmission qui permettent d'analyser l'apparition de l'endommagement dans notre PP renforcé.

3.1. Détection du seuil de cavitation par mesures de transmission

3.1.1. Application au cas d'échantillons initialement transparents

Pour les polymères renforcés au choc analysés dans ce document, l'apparition de l'endommagement se caractérise par la formation de cavités au niveau de la phase élastomère nodulaire. Ces cavités agissent comme autant de diffuseurs de la lumière et provoquent le blanchiment du matériau. Nous faisons ici l'hypothèse que les cavités générées sont de petite taille par rapport à la longueur d'onde du faisceau utilisé pour étudier le matériau. Pour plus de précisions, il est possible de se référer aux documents ci-nommés [4, 5, 6].

Définissons auparavant le libre parcours moyen de diffusion L , qui correspond à la distance moyenne à partir de laquelle la direction de propagation d'un photon n'est plus corrélée à sa direction d'incidence initiale. Plus le matériau diffuse le faisceau lumineux, plus la valeur de L est petite.

Lorsque le matériau est initialement transparent, la valeur de L est infinie. Dès que le matériau commence à diffuser la lumière, L peut être déterminée à partir de la mesure de l'extinction d'un faisceau laser d'intensité I_0 traversant l'échantillon. En effet, chaque événement de diffusion 'absorbe' une partie de l'intensité du faisceau incident. Par conséquent, il est possible de montrer, qu'après avoir traversé un échantillon d'épaisseur e , l'intensité transmise s'exprime sous la forme :

$$I = I_0 \exp(-e/L) \quad (4)$$

Très rapidement, l'accroissement du nombre de diffuseurs et le phénomène de diffusion multiple qui en est la conséquence vont rendre impossible l'exploitation de cette mesure. Cette technique reste de ce fait limitée aux premiers stades de l'endommagement, c'est à dire aux valeurs de L telles que $L > e / 10$.

	<i>Matériau de type 'A'</i>	<i>Matériau de type 'B'</i>
Matrice	PMMA	PMMA
Particules de renfort	Type core-shell, cœur PMMA	Type core-shell, cœur PMMA
Diamètre des particules (nm)	200	200
Fraction volumique de renfort	40%	40%
Nature de la phase élastomère	Polyacrylate de butyl copolymérisé avec 8-15% de PS	Modifiée pour amélioration au choc
Résistance au choc à - 20°C	15 J	32 J

Tableau 2 : Caractéristiques des matériaux renforcés de type 'A' et 'B' (PMMA + particules core-shell).

Afin d'illustrer l'efficacité et la sensibilité de cette technique de caractérisation de l'endommagement, deux PMMA renforcés possédant de bonnes propriétés au choc sont étudiés sous un mode de sollicitation uniaxial. D'après l'étude bibliographique du chapitre I, nous savons que la couronne d'élastomère constitue le site préférentiel d'apparition de cavités. Les données expérimentales sont issues d'essais de transmission couplés avec des mesures de variation de volumes.

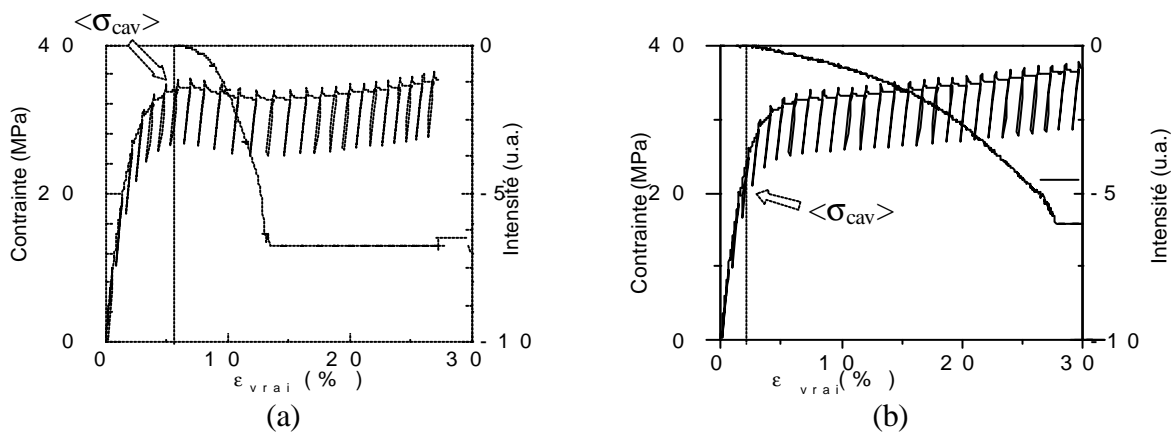


Figure 5 : Mesure de l'intensité transmise par deux PMMA renforcés initialement transparents au cours d'un essai de traction uniaxiale (20°C, $10^{-3} s^{-1}$) : a) matériau de type 'A' ; b) matériau de type 'B'.

Le début de la chute de l'intensité transmise est directement relié à l'apparition des premiers nodules cavités : elle permet par conséquent d'évaluer la déformation ε_{cav} et la contrainte seuil de cavitation macroscopique $\langle \sigma_{cav} \rangle$ de nos matériaux. Alors que dans le cas du matériau de type 'A', la contrainte seuil de cavitation est voisine du seuil de plasticité du matériau, le mécanisme se déclenche beaucoup plus tôt pour le matériau 'B' où il survient alors que ce dernier est encore en train de se déformer de manière élastique. La contrainte seuil de cavitation pourra respectivement être évaluée à 35 MPa pour 'A' et 22 MPa pour 'B'.

Nous savons d'après le tableau 2 que le seul paramètre qui diffère entre ces deux composés est la nature de la couronne d'élastomère des nodules cœur-écorce. Cette technique nous permet donc de vérifier l'importance de la nature de la phase élastomère sur le mécanisme de cavitation, qui a été précédemment mise en lumière dans le chapitre consacré à l'étude bibliographique.

D'autre part, on note que l'extinction du faisceau transmis est beaucoup moins brutale dans le cas du PMMA 'B' que dans pour le 'A' : le blanchiment de l'échantillon est donc beaucoup plus progressif. Cette évolution différentielle des propriétés optiques est corrélée à une augmentation de volume beaucoup plus modérée du matériau 'B'. Ces résultats portent à croire que les séquences de cavitation de ces deux composés sont totalement différentes. Ceci nous est confirmé par les évolutions de la fraction volumique de vide par diffuseur et du nombre de diffuseurs par unité de volume qui sont développées dans l'annexe 2.

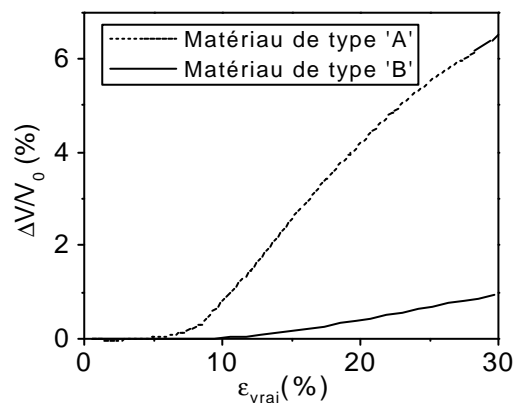


Figure 6 : Variation de volume des cavités générées au cours d'un essai de traction uniaxiale ($20^{\circ}\text{C}, 10^{-3}\text{s}^{-1}$) pour deux PMMA renforcés.

3.1.2. Application au cas d'échantillons faiblement diffusants

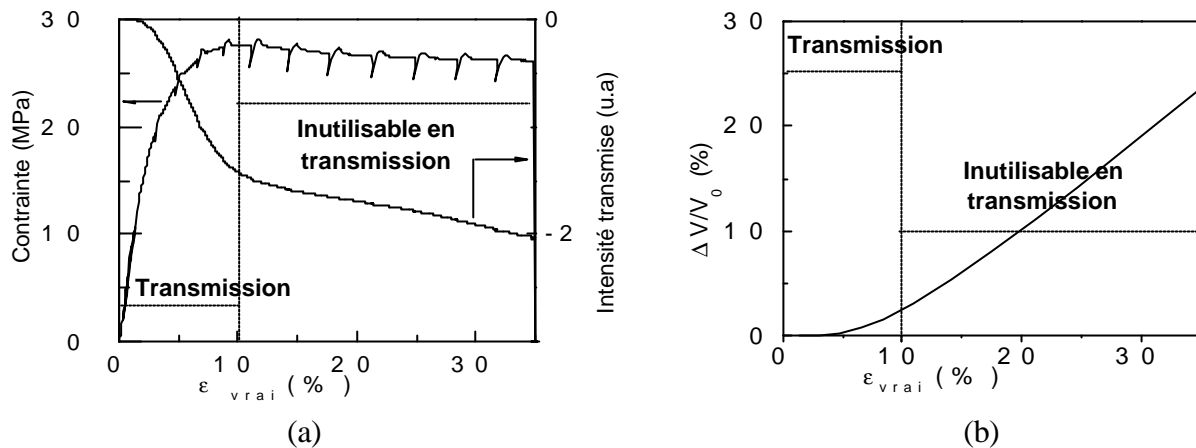


Figure 7 : Mesure au cours d'un essai de traction uniaxiale ($20^{\circ}\text{C}, 10^{-3}\text{s}^{-1}$) : a) de la contrainte et de l'intensité transmise ; b) de la variation de volume du PP renforcé (la zone pour laquelle les données de transmission sont exploitables est indiquée en clair).

Le PP renforcé est un matériau initialement translucide. Afin de limiter les inconvénients liés à ses propriétés optiques initiales légèrement diffusantes, nous avons utilisé des éprouvettes d'épaisseur réduite (1mm contre 4mm dans le cas des deux PMMA précédemment analysés).

En se basant sur le début de la chute de l'intensité du faisceau transmis, la contrainte de cavitation macroscopique $\langle \sigma_{\text{cav}} \rangle$ peut être évaluée à une valeur voisine de 17 MPa, qui est très inférieure au seuil de plasticité macroscopique du matériau. La déformation ϵ_{cav} qui lui est associée est égale à 2.5%. D'autre part, il est possible d'utiliser l'évolution du volume inélastique du matériau pour estimer cette même contrainte seuil en considérant qu'elle correspond au passage à une valeur non nulle de la variation de volume. Les valeurs déterminées sont alors quasiment identiques puisque de 3% pour ϵ_{cav} et de 19 MPa pour $\langle \sigma_{\text{cav}} \rangle$. C'est cette deuxième méthode qui est par la suite utilisée dans ce document.

A partir des données fournies par l'essai de transmission et la mesure de la variation de volume non élastique, la théorie de la diffusion permet d'estimer la taille et la quantité de cavités qui se sont développées dans notre échantillon au cours des premiers stades de l'endommagement, c'est à dire pour des déformations inférieures au seuil de plasticité du matériau. Les hypothèses qui sont faites sont que ces diffuseurs sont de forme sphérique et qu'ils apparaissent dans un milieu considéré comme homogène du point de vue de ses propriétés optiques. Les résultats obtenus sont empreints d'une erreur importante qui tient essentiellement au caractère non initialement transparent du matériau. Ils donnent cependant accès à des ordres de grandeur : la valeur du rayon des cavités générées est d'environ $0.5 \mu\text{m}$. Le nombre de diffuseurs par micron cube est quant à lui voisin de 0.02, soit 20 particules endommagées dans chaque cube de matière de $10 \mu\text{m}$ de côté.

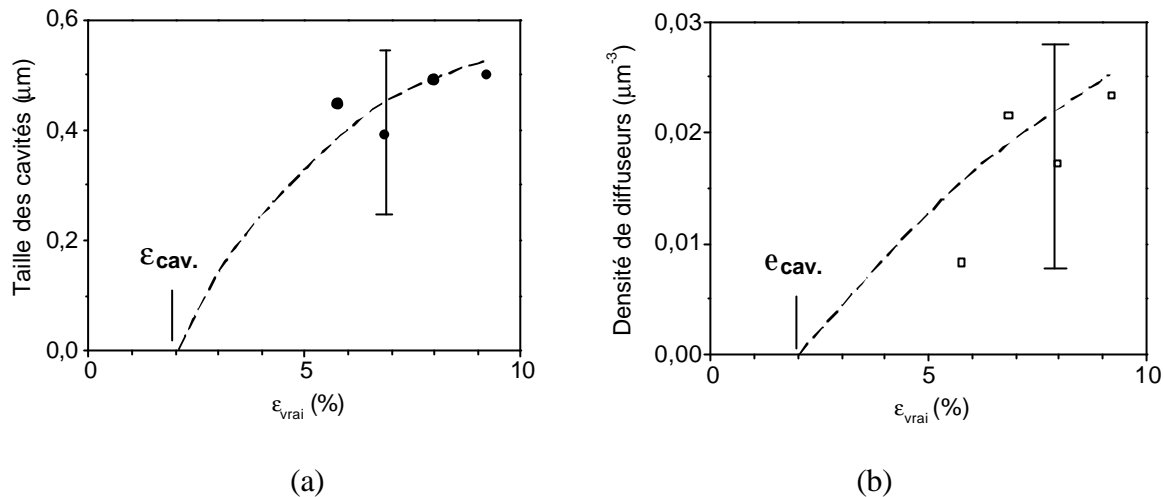


Figure 8 : Caractérisation des diffuseurs générés lors des premiers stades de l'endommagement : analyse par transmission à partir d'un essai de traction uniaxiale (20°C , 10^{-3}s^{-1}): a) rayon ; b) densité .

A titre de conclusion, nous pouvons formuler les remarques suivantes. Dans le cas d'un matériau initialement translucide, la fiabilité des résultats fournis par la mesure d'extinction d'un faisceau lumineux est limitée par les interférences entre la diffusion du rayonnement issue de la présence de cavités et de celle des autres éléments diffusants de la microstructure. Pour la même raison, la gamme d'analyse se trouve notablement réduite (la mesure d'intensité devient inexploitable avant même l'atteinte du seuil de plasticité macroscopique).

Dans le cadre de l'étude de notre PP renforcé, il est donc très difficile d'avoir accès à des informations microstructurales sur les premières étapes de l'endommagement et notamment sur les débuts de l'évolution de la taille et du nombre de diffuseurs. La mesure de l'évolution de la variation du volume du matériau pourra cependant être utilisée afin d'avoir accès à la contrainte macroscopique de cavitation.

Au chapitre IV, nous analyserons grâce à la technique de rétrodiffusion les étapes ultérieures de l'endommagement du matériau.

3.2. Stabilité de la contrainte de cavitation

Le PP renforcé est sollicité en traction uniaxiale sur trois décades de vitesse pour des températures comprises entre 0 et 60°C .

D'après les différents critères énoncés dans le chapitre I, il a été montré que la cavitation se déclençait suite à l'atteinte d'une dépression critique P_c au sein des particules d'élastomère telle que :

$$P_c = -K_r \left(\frac{\Delta \hat{V}}{V_0} \right)_c \quad (5)$$

Si l'on fait l'hypothèse d'une transmission parfaite des contraintes à l'interface entre la matrice et les nodules de renfort, la valeur de la variation de la dépression à l'intérieur d'un nodule est directement reliée à la contrainte de traction macroscopique à laquelle est soumis le polymère renforcé. En première approximation, nous l'évaluerons en uniaxial au tiers de la contrainte appliquée.

Il est donc possible d'affirmer que, dans le cadre de l'étude de notre matériau renforcé au choc par une certaine fraction volumique de nodules de caractère défini, la contrainte seuil de cavitation $\langle \sigma_{cav} \rangle$ est une constante. En effet, sur la gamme de températures et de vitesses que nous avons décidé d'étudier, les propriétés mécaniques de l'élastomère ne varient que très peu puisque celui-ci est au-dessus de sa température de transition vitreuse. La valeur critique de la dépression dans les nodules n'est donc pas influencée par les conditions extérieures.

Cette constatation peut être mise en évidence au travers de nos résultats expérimentaux. Raisonons à vitesse de déformation constante : l'évolution de la contrainte dans la direction de traction est largement modifiée par la température à laquelle l'essai a été réalisé. Le module d'Young, ainsi que la valeur du plateau de contrainte, chutent lorsque la température augmente. Si la cavitation se produit pour un niveau de contrainte fixé, il apparaît évident que ce phénomène se déclenche pour des déformations d'autant plus importantes que la température sera élevée. C'est ce que nous observons sur la figure 10 qui présente l'évolution de la déformation seuil de cavitation ϵ_{cav} en fonction de la température.

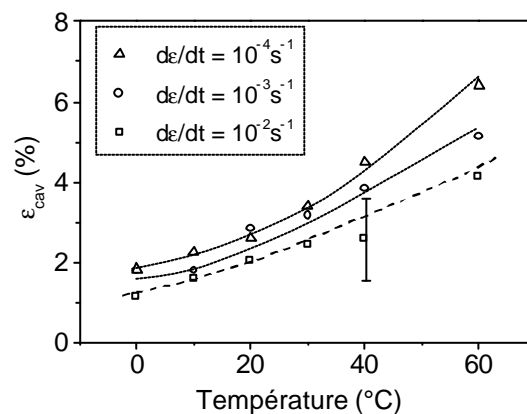


Figure 10 : Evolution de la valeur de la déformation au seuil de cavitation ϵ_{cav} en fonction de la vitesse et de la température de l'essai de traction uniaxiale.

Cependant, il nous faut noter que la détermination du paramètre ϵ_{cav} est empreinte d'une incertitude importante puisque nous travaillons à la limite de détection du dispositif de mesure des variations de volume. Les considérations concernant les problèmes liés à la détermination expérimentale de la déformation critique et de la contrainte seuil de cavitation sont par

ailleurs explicitées dans l'annexe 3. Les éléments qui y sont développés nous amènent à évaluer la valeur de la contrainte de cavitation caractéristique de notre matériau à 18.5 MPa. La valeur de la dépression critique P_c qui va pouvoir provoquer la cavitation des nodules est donc d'environ 6 MPa.

Cette stabilité de la contrainte de cavitation est de toute première importance sur l'évolution de l'endommagement au sein du matériau. D'autre part, nous verrons au chapitre V qu'il est possible de prouver cette stabilité en utilisant des conditions d'essai telles que le niveau de dépression dans les particules soit toujours inférieur à celui requis pour caviter.

3.3. Observations en microscopie électronique à transmission

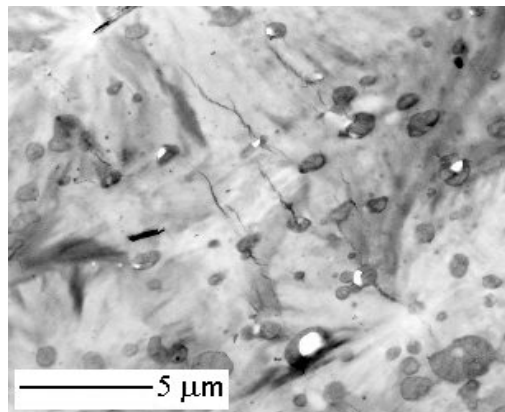


Figure 11: Cliché de microscopie électronique à transmission : premiers stades de l'endommagement d'un PP renforcé au choc, $\epsilon_x = 7\%$ ($20^\circ\text{C}, 10^{-3}\text{s}^{-1}$).

Le cliché de la figure 11 a été réalisé peu après le seuil de plasticité de la matrice. La variation de volume inélastique qui lui correspond est de l'ordre de 2%. A l'échelle du sphérolite, la déformation apparaît comme hétérogène. De très minces craquelures sont quelques fois présentes à l'équateur des particules endommagées. Toutes les particules n'ont pas encore cavité, ce qui confirme les résultats obtenus par analyse du faisceau transmis montrant une chute de l'intensité lumineuse s'étendant sur une gamme de 2 à 10% de déformation.

L'existence de sites préférentiels de cavitation n'apparaît pas de manière évidente. Dans la partie bibliographique, l'accent avait été mis sur l'importance de la taille des particules pour leur rôle au niveau du mécanisme de cavitation. Il semblerait que dans le cas présent, cet effet soit masqué par l'influence d'autres paramètres. En effet, la matrice dans laquelle sont incluses les particules est de type semi-cristallin : elle est donc très hétérogène à l'échelle de la particule. Ceci engendre la diversité des caractéristiques mécaniques des éléments pouvant constituer le voisinage immédiat d'un nodule. L'état de contrainte auquel est soumis la particule d'élastomère est donc extrêmement variable, ce qui explique les propensions

différentes des nodules à caviter. L'importance du proche environnement des nodules d'élastomère est approfondie par l'intermédiaire de simulations numériques faisant intervenir des calculs par éléments finis au chapitre VI.

4. MATERIAU ENDOMMAGE NON DEFORME PLASTIQUEMENT

Afin de mettre en évidence l'occurrence de la cavitation des particules d'élastomère dans le cas de matériaux renforcés au choc, nous avons vu que Bucknall [7] (voir chapitre I) a eu l'idée d'utiliser des tests de contraction/expansion thermique. Selon lui, une diminution suffisante de la température doit permettre de provoquer la cavitation ou du moins la décohésion des particules et de la matrice. En effet, un calcul analytique pour une particule homogène isolée soumise à une variation de température ΔT conduit à un résultat consistant en un état de contrainte purement hydrostatique à l'intérieur du nodule tel que [8] :

$$s_h = s(\Delta T) = \frac{4(\beta_m - \beta_r)(1 + \nu_r)\mu_p \Delta T}{6(1 - 2\nu_p) + 3(1 + \nu_p)\frac{\mu_p}{\mu_m}} \quad (6)$$

Le coefficient d'expansion volumique du matériau peut être déduit d'une loi des mélanges :

$$\beta = \beta_m + (\beta_r - \beta_m)V_{nd} \left[\frac{4\mu_m K_r + 3K_m K_r}{4\mu_m K_m (1 - V_{nd}) + K_r (4\mu_m V_{nd} + 3K_m)} \right] \quad (8)$$

où V_{nd} représente la fraction volumique des particules qui n'ont pas cavité. A condition de connaître les coefficients d'expansion thermique relatifs aux deux phases en présence (on sait que $\beta_r \gg \beta_m$), il est possible d'avoir accès, par l'intermédiaire d'une mesure du coefficient d'expansion thermique global, à la fraction de particules ayant été détruites au cours de l'étape de refroidissement.

Cette démarche nous est apparue des plus attractive puisque permettant de découpler la part de l'endommagement mécanique provenant de la cavitation des particules de celle induite par le développement de plasticité dans la matrice.

D'après l'équation 6 et en supposant que la situation du matériau à l'ambiante correspond à un état de contraintes internes nulles, la dépression interne au cœur des nodules peut être évaluée dans le cas de notre PP renforcé à :

$$\sigma_h = 0.3 \times 10^6 \Delta T \quad (7)$$

où ΔT correspond à la baisse de température à partir de l'ambiante. Nous avons vu au paragraphe précédent que la pression critique P_c associée à la cavitation était d'environ

6 MPa. Une diminution de la température de quelques dizaines de degrés devrait donc se révéler suffisante pour provoquer la cavitation d'une partie des nodules d'élastomère.

A l'aide d'un extensomètre mécanique, nous avons enregistré l'évolution de la longueur entre les couteaux normée par la longueur de référence L_0 extrapolée à 0°C . Les essais sont composés d'une descente en température (de l'ambiante à -75°C) suivie d'une étape de remontée sur une gamme de températures identique.

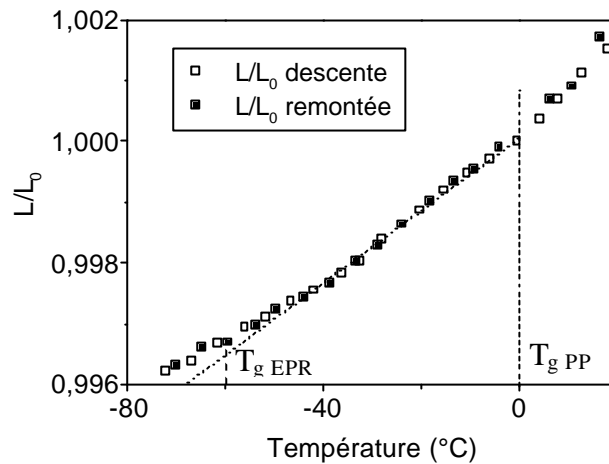


Figure 12.: Expansion et contraction thermique du PP modifié (L_0 , la longueur de référence, est définie par extrapolation à $T = T_{g\text{ matrice}} = 0^\circ\text{C}$).

Entre 0 et -60°C , c'est à dire en dessous de la température de transition vitreuse de la matrice et au-dessus de celle des particules d'élastomère, le coefficient de contraction thermique du matériau est constant : il est égal à $\beta_{3150\text{MN5}} = 1.91 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$. A l'opposé de ce qui avait été observé par Bucknall, les courbes réalisées à la descente et à la remontée en température se superposent parfaitement, ce qui laisse à penser qu'il n'y a pas eu phénomène de cavitation. Nous avons donc décidé de superposer à cet essai de contraction volumique une précharge sous la forme d'une contrainte de traction constante afin de forcer la cavitation d'une certaine fraction des particules. Les valeurs des contraintes utilisées sont proches de la contrainte seuil de cavitation. Malgré un léger blanchiment des échantillons, les mesures de contraction volumique restent inchangées. Il y a donc bien eu apparition de diffuseurs, et donc de cavités au sein du matériau. Cependant, les mesures de contraction volumique effectuées ne permettent pas de les mettre en évidence. En considérant les caractéristiques mécaniques fournies par la littérature dans le cas du PP et en supposant un rapport des modules de compressibilité K_m / K_r égal à 2, l'équation 8 se simplifie et devient :

$$\beta = \beta_m + 0.83V_{nd}(\beta_r - \beta_m) \quad (9)$$

Il est alors possible de calculer l'écart théorique entre les valeurs de L/L_0 pour une situation où le matériau est intact et une autre où la moitié des particules ont cavité. Les valeurs des

coefficients β_m et β_r ayant été prises respectivement égales à $1.95 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $7.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, on observe une différence de l'ordre de 0.1%. D'après le niveau de blanchiment de l'échantillon, nous pouvons supposer que la fraction de particules qui a cavité suite à l'application de la précharge est extrêmement faible. Les essais réalisés se situent donc fort probablement en dessous de la limite de détection du dispositif de mesure.

Les valeurs des coefficients d'expansion volumique des différentes phases sur la gamme $[-60, 0^\circ\text{C}]$ ont toutefois pu être extraites de ces expérimentations. Des essais sur du PP pur nous ont amenés à déterminer : $\beta_{\text{PP}} = \beta_m = 1.29 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Ce résultat est cohérent, bien qu'un peu plus faible, avec les données de la littérature. En utilisant l'équation 9 et la valeur de $\beta_{3150\text{MN5}}$, nous avons calculé le coefficient de contraction volumique des nodules. Il est égal à : $\beta_{\text{EPR}} = \beta_r = 5.66 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Le fait que ce dernier soit inférieur aux valeurs caractéristiques d'un élastomère pur est totalement justifié. On rappelle en effet que les particules ont une structure composite complexe (inclusions cristallines de PE + EPR) : sur la gamme de températures étudiée, ils ne sont donc pas totalement dans un état caoutchoutique.

En conclusion, il est donc impossible d'utiliser cette procédure expérimentale afin de mettre en évidence le phénomène de cavitation. Si la contrainte hydrostatique générée par la contraction thermique différentielle des phases matrice et nodule avait été suffisante pour faire caviter tout ou partie des nodules d'élastomère, il aurait été intéressant d'étudier le comportement mécanique de ces matériaux 'poreux'. En effet, nous savons qu'en traction uniaxiale, l'ajout de particules d'élastomère implique un accroissement significatif de la quantité d'énergie consommée dans le matériau au cours de la déformation en permettant à la matrice de plastifier : les particules agissent alors comme des sites de concentration de contrainte. Le fait que le processus de cavitation se déclenche ou non n'a que très peu d'influence sur la quantité d'énergie qui est dépensée pour déformer le matériau. D'après ces remarques, nous aurions pu nous attendre à ce que, sous un mode de sollicitation uniaxial, les particules cavitées jouent un rôle identique à celui de particules saines et que le comportement macroscopique du matériau soit identique.

REFERENCES

- [1] NITTA K-H., TAKAYANAGI M., 'Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic PP', Journal of Polymer Science, Part B, vol 37, pp 357-368, 1999
- [2] BRAUDRUP J., IMMERGUT EH., 'Polymer Handbook : 3rd Edition', Wiley Interscience Editions, 1990
- [3] CASTAGNET S., 'Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux', Thèse de Doctorat, Université de Poitiers - ENSMA, 1998
- [4] GEHANT S., SCHIRRER R., 'Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers', Journal of Polymer Science, Part B, vol 37, pp 113-126, 1999
- [5] GEHANT S., Thèse de doctorat, en cours de rédaction
- [6] SCHIRRER R., LENKE R., BOUDOUAZ J., 'Study of mechanical damage in rubber toughened PMMA by single and multiple scattering of light', Polymer Engineering and Science, vol 37 (10), pp 1748-1760, 1997
- [7] BUCKNALL C.B., AYRE D.S., DIJKSTRA D.J., 'Detection of rubber particle cavitation in toughened plastics using thermal contraction tests', Polymer, vol 41, pp 5397-5947, 2000
- [8] GOODIER J.N., Journal of Applied Mechanics , Trans. ASME 55, vol 39, 1933

CHAPITRE IV

EVOLUTION DE L'ETAT D'ENDOMMAGEMENT DU MATERIAU

EVOLUTION DE L'ETAT D'ENDOMMAGEMENT DU MATERIAU

RESUME DU CHAPITRE IV.....	121
1. ANALYSE PAR RETRODIFFUSION COHERENTE DE LA LUMIERE.....	123
1.1. Principe de la mesure	123
1.2. Technique expérimentale.....	125
1.3. Méthode de résolution.....	126
1.4. Application au cas du PP modifié	127
1.4.1. Propriétés optiques et structure du matériau analysé	127
1.4.2. Effet cœur-peau.....	128
1.4.3. Anisotropie du cône de rétrodiffusion.....	129
1.5. Résultats expérimentaux.....	132
2. ESSAIS DE DECHARGEMENT.....	134
2.1. Position du problème	134
2.2. Eléments d'analyse.....	135
2.3. Expérimentations et résultats.....	137
3. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	139
3.1. Remarques préliminaires	139
3.2. Géométrie et organisation des cavités	139
3.2.1. Généralités.....	139
3.2.2. Influence des conditions de la sollicitation.....	142
3.3. Analyse statistique des clichés.....	145

RESUME DU CHAPITRE IV

A partir d'une approche originale développée au laboratoire se basant sur l'étude du phénomène de rétrodiffusion cohérente de la lumière, il est possible de déterminer précisément la séquence de cavitation des particules de renfort lors d'un essai de traction uniaxiale en ayant accès à la taille et à la densité moyenne de nodules détruits par unité de volume. La méthode est basée sur le couplage d'une mesure mécanique de variation de volume non élastique et d'une mesure optique qui caractérise la capacité du matériau à diffuser la lumière dans son état endommagé. La résolution des équations de la diffusion se base sur l'hypothèse de diffuseurs sphériques, ce qui exclut toute analyse dans le cas où la formation de craquelures constituerait le mode d'endommagement principal.

Pour notre PP renforcé par des particules d'EPR, la résolution de ces équations fournit deux solutions équiprobables. Dans la solution 'petites cavités', la taille des diffuseurs qui apparaissent lorsque l'on déforme le matériau est stable, leur rayon mesurant environ 50nm. C'est uniquement leur densité qui va croître au cours de l'endommagement. Pour la solution 'grosses cavités', on génère dès le début de l'endommagement une certaine quantité de diffuseurs. Seule leur taille, qui est de l'ordre du micron, va ensuite évoluer avec le taux de déformation.

Les résultats issus d'expériences de transmission (début de l'endommagement) et ceux provenant de la rétrodiffusion (niveau d'endommagement supérieur) ne peuvent être mis en concordance que si l'on considère la solution faisant intervenir les 'grosses cavités'. Les données de la transmission mettent par ailleurs l'accent sur l'apparition brutale de l'endommagement qui provoque le déchirement instantané d'une certaine fraction des nodules. La présomption pour que la solution 'grosses cavités' soit celle qui décrit de manière adéquate la réalité de l'endommagement au sein de notre matériau est donc forte. Nous avons cependant choisi d'appuyer notre choix par des résultats fournis par d'autres techniques d'analyse.

La première, se basant sur les évolutions des propriétés diffusives de l'échantillon lors de son retour à un état de contrainte nulle, ne nous a pas permis de trancher. Il nous a fallu utiliser la microscopie électronique à transmission, dont l'emploi s'est révélé très riche en informations. En effet, elle a confirmé l'hypothèse de cavités se développant uniquement à partir des nodules de renfort et a conduit à écarter la solution 'petites cavités'. D'autre part, une étude de la cavitation à l'échelle microscopique en fonction des conditions de la sollicitation a pu être entreprise : elles ont en effet une influence non seulement sur la géométrie des cavités mais aussi sur leur organisation spatiale. Une augmentation de la température (diminution de la

vitesse) se traduit par le rapprochement du seuil de cavitation macroscopique des particules et de plasticité du matériau, ainsi que par une augmentation de la mobilité de la phase matrice : il est de plus en plus difficile aux particules d'atteindre le niveau de dépression interne nécessaire à leur cavitation. Les cavités sont de moins en moins nombreuses et de plus en plus étirées. De plus, elles vont avoir tendance à se regrouper sous forme de bandes perpendiculaires à la direction de traction. Ces éléments mettent en évidence un accroissement du rôle de l'environnement extérieur sur l'aptitude à la cavitation des nodules (voir chapitre VI).

1. ANALYSE PAR RETRODIFFUSION COHERENTE DE LA LUMIERE

Pour plus de précisions concernant les différents aspects du phénomène de rétrodiffusion cohérente de la lumière, le lecteur est invité à se reporter aux documents ci-référencés [1, 2, 3].

1.1. Principe de la mesure

Nous avons vu précédemment que certains polymères, purs ou renforcés, réagissent à une sollicitation mécanique en générant des cavités dont la taille peut varier de quelques dizaines de nanomètres lorsqu'elles apparaissent par exemple dans la phase amorphe interlamellaire des cristallites, à quelques microns lorsqu'elles se développent à partir d'une phase de renfort de type élastomère. Puisque l'indice optique du vide ($n = 1$) est différent de celui du polymère ($n_0 \approx 1.5$), ces cavités ont un comportement diffusant de la lumière, dont la propagation au sein du matériau se trouve perturbée. Les diffuseurs seront considérés comme sphériques.

Avant toute chose, il convient de définir le paramètre L^* , libre parcours moyen de transport d'un photon. Il correspond à la distance parcourue par un photon avant qu'il ait perdu la mémoire de sa direction initiale. Dans le cas de diffuseurs de taille petite devant la longueur d'onde du faisceau incident, L^* est égal au libre parcours moyen de diffusion L . Si cette condition n'est pas respectée, la relation entre ces deux paramètres est telle que :

$$L^* = L (1 - \langle \cos \mathbf{q} \rangle)^{-1} \quad (1)$$

avec :

$$\langle \cos \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{\sigma} \int \left[\frac{d\sigma(\Omega)}{d\Omega} \cos \theta \right] d\Omega$$

grandeur caractéristique de l'anisotropie du diffuseur et σ la section efficace de diffusion.

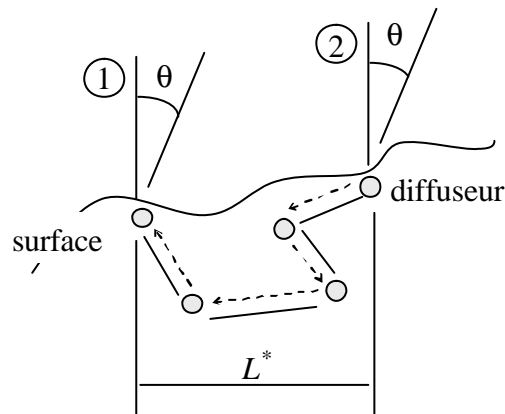


Figure 1 : Marche aléatoire d'un faisceau lumineux dans un milieu diffusant semi-infini [1].

Supposons que le matériau puisse être considéré comme semi-infini, c'est à dire que son épaisseur soit grande devant L^* . Pour un photon pénétrant le matériau en \blacklozenge , émergeant en \blacklozenge , et empruntant entre ces deux points le chemin optique représenté sur la figure 1, il existe un autre photon effectuant le même trajet en sens inverse. On note que la distance moyenne entre les points d'entrée et de sortie du faisceau est environ égale à L^* . Plus le pouvoir diffusant du matériau est élevé, plus la valeur de L^* est donc faible. Lorsqu'un milieu opaque est éclairé en lumière cohérente par une onde plane d'intensité lumineuse donnée, l'onde lumineuse diffusée dans la direction exactement opposée à l'onde incidente est cohérente et d'intensité double. C'est ce que l'on appelle la rétrodiffusion cohérente de la lumière. Ce phénomène est observé uniquement pour les directions formant des angles extrêmement faibles avec la direction incidente (de l'ordre de quelques degrés). Une équation approchée du cône de rétrodiffusion s'exprime sous la forme :

$$\frac{I(q)}{I_{\text{incohérent}}} = 1 + \frac{1 - \exp(-3.4qL^*)}{3.4qL^*} \quad (2)$$

avec $q = 2\pi\sin\theta/\lambda$, où λ est la longueur d'onde du faisceau lumineux considéré.

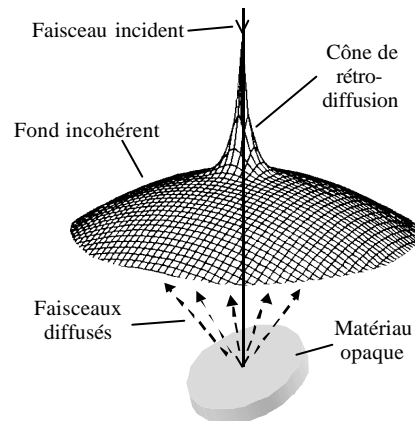


Figure 2 : Représentation spatiale du cône de rétrodiffusion dans le cas de diffuseurs sphériques (la hauteur du pic de rétrodiffusion est théoriquement le double de celle de la sphère de diffusion incohérente[1]).

D'après l'analyse du profil du cône de rétrodiffusion, il sera donc possible d'avoir accès à la valeur du libre parcours moyen de transport L^* . Cette grandeur est caractéristique de l'état de blanchiment du matériau. Elle est directement reliée à la densité r de diffuseurs par unité de volume par l'intermédiaire de la relation :

$$L^* = 1 / r s^* \quad (3)$$

où s^* est la section efficace de transport d'un diffuseur.

On notera qu'il existe une relation analogue entre la section efficace de diffusion \mathbf{s} et le libre parcours moyen de diffusion L sous la forme :

$$L = 1 / r\mathbf{s} \quad (4)$$

1.2. Technique expérimentale

Le schéma de principe du dispositif d'acquisition des cônes de rétrodiffusion est présenté sur la figure 3 ci-dessous. On rappelle que le processus de rétrodiffusion n'est analysable que dans le cas d'un matériau opaque, ce qui correspond à une valeur du libre parcours moyen de transport telle que $L^* < e / 10$, avec e épaisseur de l'échantillon. En effet, cette technique d'étude repose sur des phénomènes d'interférences constructives entre faisceaux lumineux diffusés, d'où la nécessité dans le cas d'un matériau initialement transparent d'un seuil d'endommagement minimal afin de pouvoir considérer la mesure comme valide. Un faisceau lumineux monochromatique est envoyé sur l'échantillon à analyser. Un dispositif faisant intervenir un miroir semi-transparent va permettre de récupérer l'intensité lumineuse diffusée en fonction de l'angle entre faisceaux incident et diffusé par l'intermédiaire d'une image en niveaux de gris enregistrée par une caméra CCD.

L'endommagement croissant du matériau est généré par une sollicitation mécanique de traction uniaxiale. Simultanément à cette analyse par rétrodiffusion sont réalisées des mesures de variation de volume (voir description chapitre II). La zone d'analyse correspondant à la détermination du cône de rétrodiffusion est située entre les couteaux de l'extensomètre longitudinal : ces deux types de mesures fournissent donc des résultats concernant une même zone supposée homogène en déformation. Un cône est enregistré à la fin de chaque décharge partielle de l'échantillon.

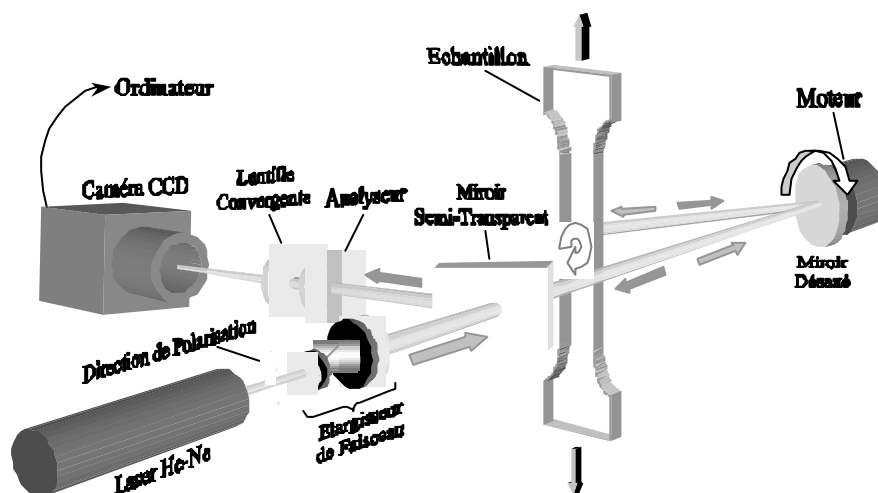


Figure 3 : Dispositif de mesure du cône de rétro-diffusion cohérente.

Ce dispositif va donc permettre d'associer à un état d'endommagement du matériau la déformation dans la direction de traction ε_x , la variation de volume inélastique $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{cav.}$ et la valeur du libre parcours moyen de transport L^* . Nous pouvons écrire la relation entre ces différents paramètres sous la forme d'une fonction de ε_x qui soit telle que :

$$L^*(\varepsilon_x) = f\left(\left(\frac{\Delta V(\varepsilon_x)}{V_0}\right)_{cav.}\right) \quad (5)$$

1.3. Méthode de résolution

Supposons un matériau sain initialement transparent et un endommagement qui se développe sous la forme de cavités sphériques monodisperses en taille distribuées de manière aléatoire dans l'échantillon sollicité mécaniquement. Un état d'endommagement du matériau peut donc être décrit de manière univoque par l'intermédiaire d'un couple de valeurs (\mathbf{r}, r) où \mathbf{r} est la densité moyenne de sites diffusants (trous) par unité de volume et r le rayon de ces cavités à l'échelle du volume de matière analysé.

Dans ce cas, il est aisé de relier la valeur de la variation non élastique du volume à la densité de cavités générées. La relation entre ces deux paramètres est telle que :

$$\mathbf{r} = \frac{3 \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{cav.}}{4\pi r^3} \quad (6)$$

A partir de cette équation et de la relation 3, nous déterminons la section efficace de transport moyenne \mathbf{s}^* associée à la présence de sites diffusants de taille et nombre définis. Elle s'exprime sous la forme :

$$\mathbf{s}^* = \frac{4\pi r^3}{3L^* \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{cav.}} \quad (7)$$

De la même manière, en considérant les équations 1 et 4, on obtient pour la section efficace de diffusion :

$$\mathbf{s} = \frac{4\pi r^3}{3L^* (1 - \langle \cos \theta \rangle) \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{cav.}} \quad (8)$$

Cette expression de \mathcal{S} ne contient que des valeurs expérimentales connues provenant de la mesure de la variation de volume et de celle du cône de rétrodiffusion. Nous pouvons donc la définir de la façon suivante :

$$\mathcal{S}_{\text{expérimental}} = f\left(\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{cav.}}, L^*, r\right) \quad (9)$$

D'autre part, les équations de la diffusion nous fournissent une expression théorique de \mathcal{S} qui dépend uniquement de la taille r des diffuseurs. Dans le cas de diffuseurs de petite taille devant la longueur d'onde, cette expression est analytique et a été établie par Rayleigh : elle fait intervenir le rayon des diffuseurs à la puissance 6. Lorsqu'il n'est plus possible de considérer la diffusion comme un phénomène isotrope, la section efficace de diffusion est décrite par la théorie de Mie à partir d'un développement en série de fonctions de Ricatti-Bessel (on note que les théories de Mie et Rayleigh fournissent des résultats comparables pour des tailles de diffuseurs comprises entre 0 et 50nm). Quoiqu'il en soit, ces calculs théoriques conduisent à l'établissement d'une deuxième expression de la section efficace de diffusion telle que :

$$\mathcal{S}_{\text{théorique}} = f(r) \quad (10)$$

Pour un état d'endommagement caractérisé par un couple $\left(\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{cav.}}, L^*\right)$, la complète détermination des paramètres de notre problème se résume donc à trouver la ou les valeurs du rayon des diffuseurs r qui vérifient l'égalité : $\mathcal{S}_{\text{théorique}} = \mathcal{S}_{\text{expérimentale}}$ (11)

1.4. Application au cas du PP modifié

1.4.1. Propriétés optiques et structure du matériau analysé

Dans son état sain, le PP renforcé par l'ajout de particules d'EPR est légèrement translucide. Ceci signifie que les différentes entités constitutives du matériau possèdent des indices de diffusion différents. Le PP pur est lui aussi très légèrement translucide mais dans une moindre proportion. Ces observations montrent que l'ajout de particules d'élastomère n'est pas le seul responsable de la diffusion du matériau à l'état pur : elle provient aussi de l'hétérogénéité de structure de la matrice semi-cristalline. Cependant, de part la faiblesse du pouvoir diffusant du matériau non endommagé, il est difficile d'avoir accès à la valeur du libre parcours moyen de transport des photons L_0^* associé au matériau dans son état sain (L_0^* est de l'ordre de 1mm). Ce phénomène de diffusion parasite lié au caractère hétérogène du matériau peut être considéré comme négligeable vu l'importance des phénomènes diffusifs

liés à l'apparition de cavités, ce qui revient à considérer des situations où la valeur du libre parcours moyen caractéristique du matériau endommagé est telle que $L^* \ll L_0^*$.

D'après les éléments dont nous disposons, l'apparition de cavités au sein du matériau va se produire au niveau des nodules d'élastomère. Il aurait donc été judicieux d'employer une modélisation optique faisant intervenir des diffuseurs de taille identique à celle des particules d'indice de diffusion n' , où n' est directement relié à la fraction volumique de vide apparue au sein du diffuseur. On note que c'est cette modélisation développée par Géhant [3] qui a été utilisée dans l'annexe 2 pour l'étude en transmission de PMMA renforcés par des particules core-shell. Dans notre cas, deux éléments nous ont empêché d'utiliser ce mode de raisonnement. Tout d'abord, les caractéristiques optiques des diverses phases nous sont inconnues. Si pour la matrice de PP nous avons pu nous référer aux éléments de la littérature, aucune information sur les nodules (qui ont une structure composite EPR + inclusions cristallines de PE) n'a pu être recueillie. D'autre part, la taille des particules de renfort est très variable, ce qui n'est nullement pris en compte dans ce modèle.

Nous avons donc choisi d'évaluer les évolutions du pouvoir diffusant, c'est à dire le taux de blanchiment de notre matériau, en considérant en première approximation qu'il résultait de l'apparition de cavités dans une matrice homogène au niveau de ses propriétés optiques. L'approximation utilisée est d'autant plus grossière que le phénomène de diffusion parasite inhérent à l'organisation complexe de la microstructure du PP pur va augmenter avec la déformation de l'échantillon (c'est ce qui conduit au blanchiment lors du développement d'une striction, voir chapitre II). D'autre part, l'éventualité d'une quelconque organisation et/ou anisotropie des diffuseurs a été ignorée. On note que les valeurs concernant la taille et la quantité de diffuseurs par unité de volume qui sont obtenues constituent des moyennes sur un volume à l'échelle du dispositif de mesure (de l'ordre d'une fraction de cm^3).

1.4.2. Effet cœur-peau

Des tests préliminaires ont été effectués sur des PP renforcés injectés sous forme de plaques. En sus de l'existence d'une peau de morphologie différente de celle du reste du matériau, le refroidissement brutal à la suite du processus de mise en forme conduit à générer des contraintes internes importantes : la peau des échantillons est en compression alors que le cœur est en traction. L'intervention d'une étape de recuit en dessous de la température de fusion du matériau a permis de relaxer ces contraintes. Sur le graphe de la figure 4a, sont présentés les résultats obtenus à partir de mesures de cônes de rétrodiffusion associés à ce matériau sollicité en traction uniaxiale dans l'état brut et recuit.

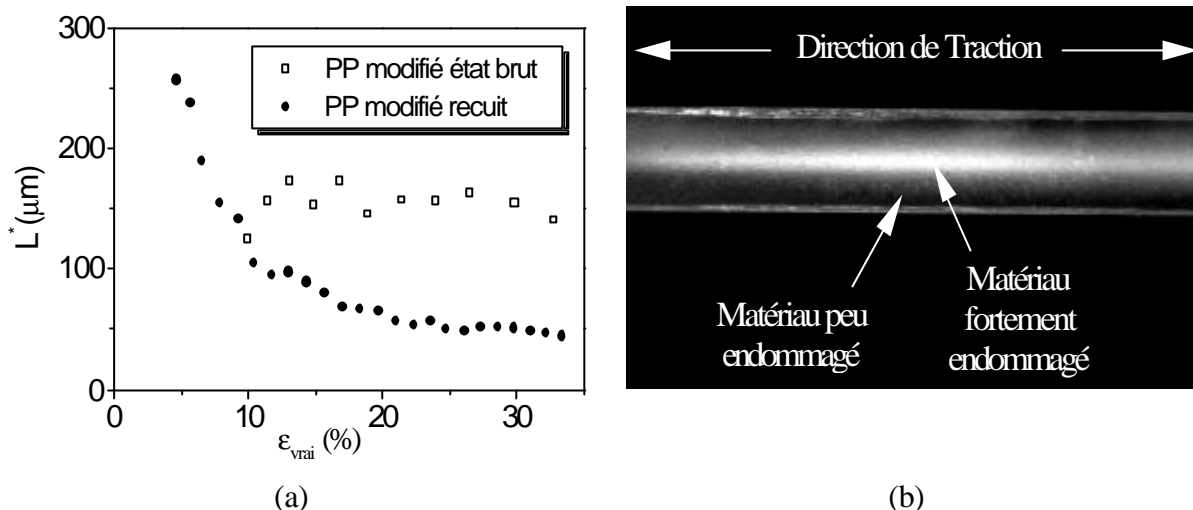


Figure 4 : a) Evolution du libre parcours moyen de transport L^ au cours d'un essai de traction uniaxiale : éprouvettes injectées de PP modifié à l'état brut et après recuit ; b) mise en évidence d'un endommagement préférentiel au cœur d'une éprouvette de PMMA renforcé.*

La mesure du cône de rétrodiffusion cohérente correspond à une analyse de surface sur une profondeur de l'ordre de $5L^*$. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 4b, l'endommagement se localise au centre de l'échantillon et ne sera donc pas visible au niveau de la couche de peau analysée. La présence de contraintes internes va donc fausser les résultats de la rétrodiffusion, voire rendre impossible la détection d'un quelconque endommagement par l'emploi de cette technique.

Ces constatations viennent confirmer l'utilité d'un recuit des échantillons au-dessous de leur température de fusion dans le cas de l'existence d'un gradient de contraintes internes. Leur présence est en effet à proscrire dans le cas d'une analyse tentant de rendre compte du comportement homogène du matériau à l'échelle de la mesure. La variation de taille des sphérolites en fonction de la zone considérée (surface ou centre) ne semble cependant pas avoir d'influence sur la localisation de l'endommagement : une fois recuit, le blanchiment du matériau est uniforme dans l'épaisseur.

1.4.3. Anisotropie du cône de rétrodiffusion

L'une des hypothèses de l'analyse par rétrodiffusion cohérente de la lumière concerne l'isotropie des diffuseurs. Par conséquent, si des éléments diffusants de types craquelures se développent au cours du processus d'endommagement, les informations fournies par le couplage des mesures de rétrodiffusion et de variation de volume ne peuvent plus être exploitées de manière quantitative.

C'est le cas pour de nombreux PS renforcés au choc. Même si la cavitation des particules d'élastomère intervient au cours de l'essai de traction uniaxiale, celle-ci est totalement masquée par l'apparition de craquelures qui se développent dans la matrice dès les premiers stades de la déformation. Ce mécanisme de déformation prépondérant est mis en évidence par l'obtention d'une pente égale à l'unité lors du tracé de la variation de volume du matériau en fonction de la déformation dans la direction de traction. De plus, ces craquelures ont de part leur taille un pouvoir diffusant bien supérieur à celui des éventuelles cavités se développant au sein des nodules.

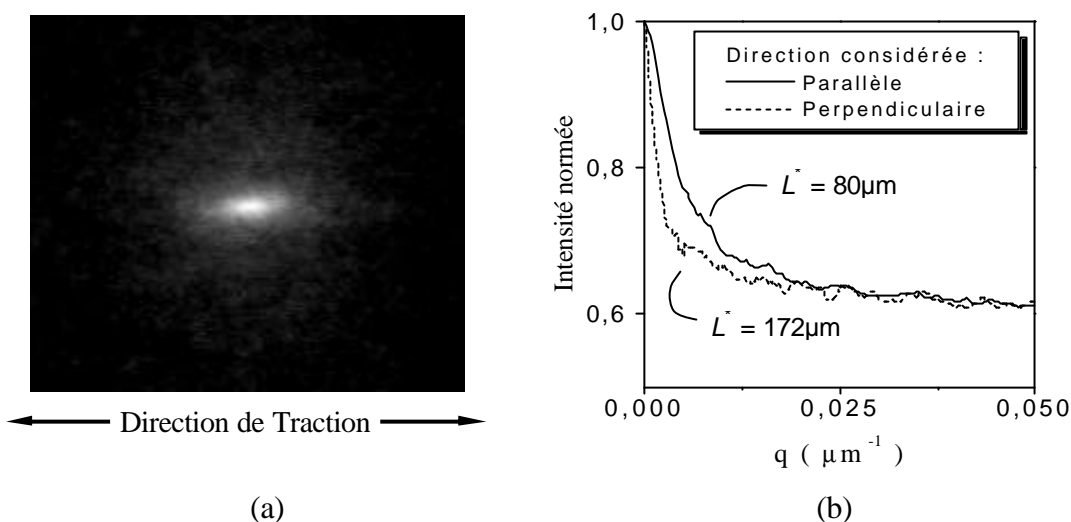


Figure 5 : Cône de rétrodiffusion généré par un PS renforcé suite à un essai de traction uniaxiale ($\epsilon_x = 20\%$) : a) image enregistrée par la caméra ; b) profils dans les directions parallèle et perpendiculaire à la traction.

Sur la figure 5 sont représentés les profils des cônes de rétrodiffusion mesurés dans les directions parallèle (PR) et perpendiculaire (PD) à celle de la traction pour un PS choc renforcé par des nodules d'élastomère pleins de diamètre $0.31\mu\text{m}$. Il apparaît évident qu'une anisotropie des diffuseurs (ici, craquelures) se traduit par une anisotropie du profil du cône de rétrodiffusion. Les valeurs de L_{PR}^* et L_{PD}^* sont respectivement égales à 172 et $80\mu\text{m}$, d'où un rapport d'anisotropie arbitraire L_{PR}^*/L_{PD}^* égal à 2.15. On note que cette valeur est sous estimée par le fait que le matériau a été analysé dans un état relaxé : les craquelures se sont partiellement refermées.

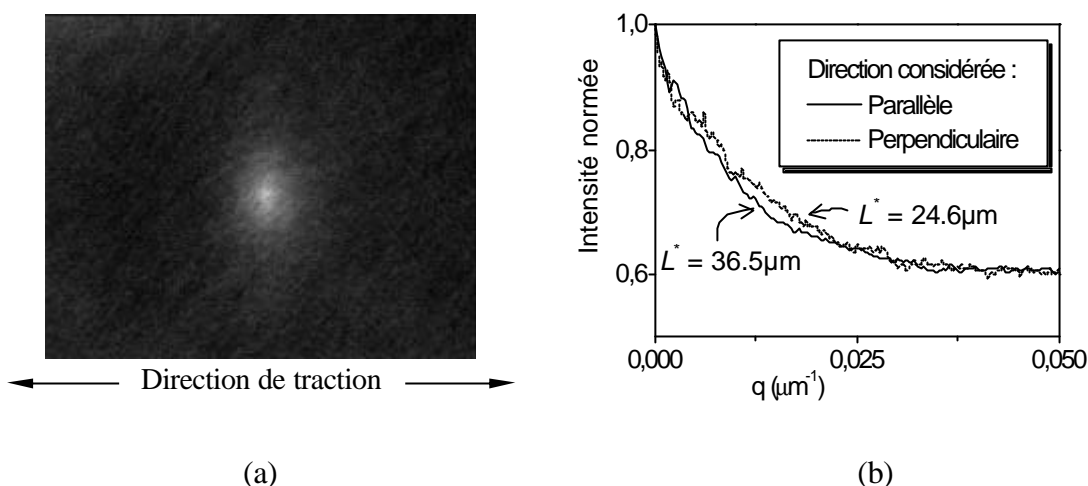


Figure 6 : Cône de rétrodiffusion généré par un PP renforcé au cours d'un essai de traction uniaxiale ($\epsilon_x = 30\%$) : a) image enregistrée par la caméra ; b) profils dans les directions parallèle et perpendiculaire à la traction.

Comme l'on peut le constater sur la figure 6, l'image du cône de rétrodiffusion enregistrée par la caméra dans le cas de la sollicitation d'un PP renforcé de type 3150MN5 est totalement différente de celle observée dans le cas du PS renforcé. La figure de diffusion a une allure isotrope alors qu'elle était très allongée dans la direction de traction dans le cas du PS : les profils des cônes dans les directions perpendiculaire et parallèle sont quasiment superposables. Toutefois, les valeurs de L^* ne sont pas exactement identiques puisque l'écart entre les deux mesures est de l'ordre d'une dizaine de microns. Elles correspondent à un rapport d'anisotropie arbitraire de 0.7, qui a par ailleurs été observé sur toute la gamme des taux de déformation allant de 7 à 30%. Cette différence correspond à la dispersion habituelle observée pour nos mesures et ne perturbera donc en aucun cas notre analyse. On note que cette valeur du rapport d'anisotropie inférieure à 1 peut être attribuée à une modification de la forme des diffuseurs : les cavités sont allongées dans le sens de la traction.

Dans le cas du PP modifié, ce sont essentiellement les cavités qui se développent au sein des nodules qui sont responsables du blanchiment de nos spécimens. Les considérations sur les allures des profils de cônes dans les directions parallèle et perpendiculaire à la traction mettent en évidence le fait qu'il est possible de supposer nos diffuseurs comme quasiment isotropes.

1.5. Résultats expérimentaux

Nous savons que la très grande majorité des diffuseurs se développe à partir des particules de renfort du PP. Par conséquent, les solutions de l'égalité $S_{théorique} = S_{expérimentale}$ (11) devront appartenir à un intervalle borné par la taille des particules à l'état étiré. Compte tenu des informations en notre possession sur la morphologie des nodules à l'état sain et des taux de déformation imposés en traction uniaxiale, nous avons choisi de considérer l'intervalle $[0 - 5\mu\text{m}]$ comme plausible. Les propriétés des diffuseurs sont décrites par la théorie de Mie.

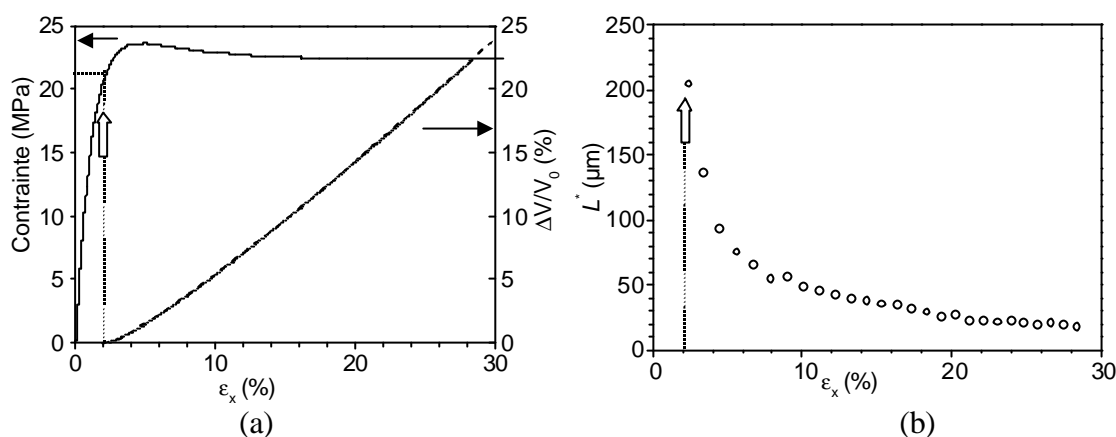


Figure 7: Evolution des paramètres liés à l'endommagement d'un PP renforcé au choc sollicité en traction uniaxiale : a) contrainte et variation de volume non élastique ; b) libre parcours moyen de transport des photons (la flèche pleine indique de début du processus de cavitation, correspondant à une augmentation de volume résiduel non nulle).

Malheureusement, cette théorie montre que la section efficace des diffuseurs n'est pas une fonction monotone croissante de leur rayon. La résolution des équations de la diffusion conduit donc à l'obtention de plusieurs solutions. Dans le cas de l'étude du PP modifié, nous trouvons deux solutions correspondant à deux situations physiques distinctes : le développement au cours de l'endommagement de cavités de quelques dizaines de nanomètres ou bien d'une taille de l'ordre du micron. Pour plus de simplicité, nous désignerons ces deux schémas d'endommagement par les expressions 'petites cavités' et 'grosses cavités'.

Sur les figures 8 et 9 sont présentés simultanément les résultats issus des analyses par transmission et par rétrodiffusion. Au tout début de l'endommagement, la valeur de L^* est du même ordre de grandeur que L_0^* , libre parcours moyen de transport correspondant à la diffusion initiale du matériau sain, ce qui rend l'analyse par rétrodiffusion impossible. Par contre, une analyse par transmission de la lumière est possible puisque L^* a alors une valeur supérieure à $e/10$, avec e épaisseur de l'échantillon.

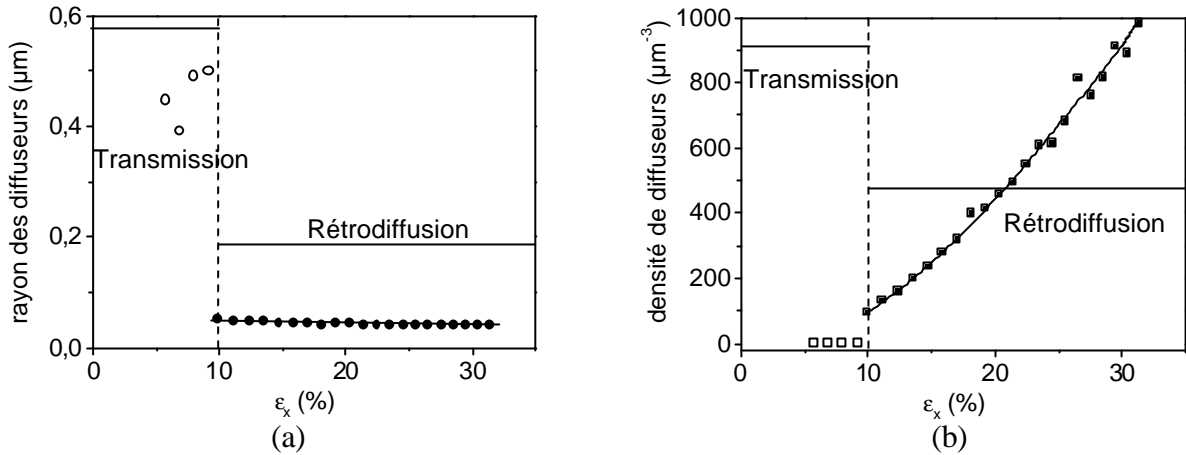


Figure 8 : Résultats des analyses par transmission et rétrodiffusion : solution 'petites cavités' : a) rayon des diffuseurs ; b) densité de diffuseurs (traction uniaxiale (20°C , 10^{-3}s^{-1})).

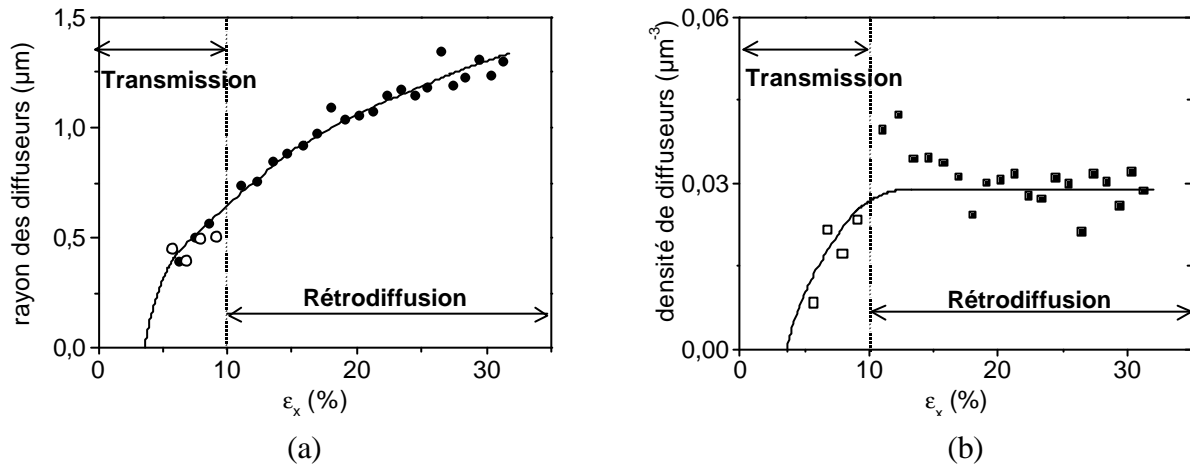


Figure 9 : Résultats des analyses par transmission et rétrodiffusion : solution 'grosses cavités' : a) rayon des diffuseurs ; b) densité de diffuseurs (traction uniaxiale (20°C , 10^{-3}s^{-1})).

Les descriptions des évolutions qui suivent portent uniquement sur les résultats fournis par la rétrodiffusion.

Dans le cas de la solution 'petites cavités' (figure 8), le rayon des diffuseurs n'est pas fonction du niveau d'endommagement considéré : il a une valeur d'environ 50nm. Par contre, c'est le nombre de diffuseurs présents au sein du matériau qui va croître avec la déformation. Lorsque les nodules d'élastomère sont détruits suite à l'atteinte du niveau de dépression interne seuil, la taille de la cavité qui se développe en leur sein se stabilise très rapidement aux alentours de quelques dizaines de nanomètres de rayon. Cette valeur peut à première vue être considérée comme une caractéristique intrinsèque du système, fonction unique des propriétés mécaniques des diverses phases en présence. La densité de diffuseurs atteint en fin d'essai des valeurs de l'ordre de 1000 cavités par μm^3 . Lors d'une analyse par MET, cette densité devrait se ramener à la détection d'une centaine de particules cavités sur chaque cliché correspondant à une zone analysée d'un micron de côté.

Dans le cas '*grosses cavités*' (figure 9), c'est la densité de diffuseurs qui est une constante. Elle est d'environ 0.03 trous par micron cube, soit une dizaine de cavités par cliché de MET pour une zone étudiée d'environ 60 μm de côté. Dès les premiers stades de l'endommagement, tous les nodules susceptibles de jouer un rôle dans le processus de cavitation sont détruits. Il n'y a pas de création ultérieure de nouveaux diffuseurs. Afin de compenser l'augmentation de volume non élastique du matériau qui croît de manière continue au cours de l'essai, le rayon moyen des cavités générées augmente jusqu'à atteindre pour 30% de déformation une valeur de l'ordre de 1.6 μm .

Par ailleurs, on note que le rapport des tailles moyennes des diffuseurs correspondant aux cas '*grosses*' et '*petites cavités*' varie approximativement de 5 à 30 en fonction du taux de déformation analysé.

Du point de vue de l'analyse par rétrodiffusion cohérente de la lumière, ces situations sont équiprobables. Cependant, une bonne corrélation avec les résultats de transmission n'est possible que si la solution '*grosses cavités*' est envisagée. D'autre part, on constate à partir de ces mesures de transmission que la taille des diffuseurs prend dès le début de l'endommagement une valeur relativement élevée. En effet, leur apparition est plutôt brutale car elle provoque le déchirement de la particule [4] (on rappelle que les nodules ont dans leur état non étiré une taille de l'ordre du micron).

C'est donc la solution faisant intervenir des diffuseurs de rayon voisin du micron qui apparaît comme la plus plausible. Nous envisageons néanmoins l'utilisation d'une technique complémentaire afin de confirmer cette présomption et de choisir sans équivoque possible la solution décrivant en moyenne la réalité de ce qui se passe au cœur du matériau. Cette problématique est l'objet des deux paragraphes qui suivent.

2. ESSAIS DE DECHARGEMENT

2.1. Position du problème

Nous avons vu que le pouvoir diffusant d'un matériau pouvait être caractérisé par la valeur de son libre parcours moyen de transport L^* . D'autre part, on rappelle que celui-ci est relié à la valeur de la section efficace de transport par l'intermédiaire de la relation (3) sous la forme : $L^* = 1 / \mathbf{r}\mathbf{s}^*$. A partir de l'exploitation de nos résultats de rétrodiffusion, il est apparu impossible d'associer au phénomène de diffusion du matériau une valeur unique de la section efficace de transport \mathbf{s}^* , ce qui nous a conduit à deux propositions concernant la densité et donc la taille moyenne des diffuseurs générés au cours de l'endommagement.

Par conséquent, nous proposons d'étudier le comportement du matériau lors d'une décharge par déplacement de la traverse d'un état de contrainte $\bar{\sigma}$ jusqu'à un état de contrainte nulle. En effet, le matériau endommagé comporte une certaine quantité de diffuseurs de taille moyenne r . Lorsque l'on procède au déchargement de l'échantillon, la quantité de diffuseurs r présents au sein du matériau reste constante. Cependant, compte tenu de la composante élastique de la déformation, leur taille diminue : on a donc à faire à un matériau endommagé contenant des cavités partiellement refermées. Cette modification de la taille des diffuseurs induit une variation de la section efficace de transport qui leur est associée, et se traduit expérimentalement par une modification du libre parcours moyen de transport. Puisque les tailles supposées des cavités sont très différentes en fonction de la solution choisie, 'petites' ou 'grosses cavités', il semble intuitif qu'une modification de la taille des diffuseurs ne se traduit pas par la même influence sur l'évolution du libre parcours moyen de transport L^* . En confrontant les mesures expérimentales de L^* en fonction du taux de refermeture des cavités et les descriptions théoriques du phénomène respectivement associées à la présence de petits et gros diffuseurs, il doit être possible d'établir laquelle de ces deux solutions décrit le plus fidèlement le comportement de notre matériau.

2.2. Eléments d'analyse

Dans un premier temps, nous pouvons calculer l'évolution du taux de refermeture des cavités en fonction des données expérimentales fournies par des expériences de traction uniaxiale. Dans la description ici présentée, le caractère viscoélastique des polymères est négligé. Considérons donc un polymère renforcé par l'ajout de nodules d'élastomère. Lorsque le matériau est soumis à un certain niveau de déformation correspondant à une contrainte $\bar{\sigma}$ supérieure au seuil de cavitation macroscopique des nodules, sa variation de volume peut se décomposer de la manière suivante :

$$\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{total}} = \left(\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{élastique}} \right)_{\text{matrice}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{plastique}} \right)_{\text{matrice}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{élastique}} \right)_{\text{nodules}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{plastique}} \right)_{\text{nodules}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}} \right)_{\text{cavités}} \quad (12)$$

Quel que soit l'état de contrainte, la contribution plastique de la matrice et des nodules peut être négligée puisque nous savons que les polymères se déforment plastiquement à volume constant. L'expression précédente devient alors :

$$\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{total}} = \left(\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{élastique}} \right)_{\text{matrice}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{élastique}} \right)_{\text{nodules}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0} \Big|_{\sigma=\bar{\sigma}} \right)_{\text{cavités}} \quad (13)$$

La valeur du terme $(\frac{\Delta V}{V_0} \text{matrice})_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{élastique}} + (\frac{\Delta V}{V_0} \text{nodules})_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{élastique}}$ correspondant au retour élastique de la matière n'est pas accessible par l'expérience car nous n'avons pas procédé à des expériences de déchargement partiel de l'échantillon. Nous avons choisi d'utiliser une valeur constante indépendante de l'état de contrainte $\bar{\sigma}$ final imposé, qui correspond à la valeur de la variation volumique totale au seuil de plasticité du matériau. Il est en effet possible de considérer que pour une telle contrainte, le volume occupé par les cavités est négligeable. Ceci peut s'exprimer sous la forme :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \text{matrice}\right)_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{élastique}} + \left(\frac{\Delta V}{V_0} \text{nodules}\right)_{\sigma=\bar{\sigma}}^{\text{élastique}} = \frac{\Delta V}{V_0} \sigma=\sigma_y \quad (14)$$

En faisant l'hypothèse d'une évolution linéaire du retour élastique au cours du déchargement, nous définissons un taux de refermeture partiel des cavités correspondant au passage d'un état de contrainte $\bar{\sigma}$ à un état de contrainte inférieur $\bar{\sigma}_1$:

$$T_{\bar{\sigma} \rightarrow \bar{\sigma}_1}^{\text{expérimental}} = \frac{\frac{\Delta V}{V_0} \sigma=\bar{\sigma} - \left(1 - \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}}\right) \frac{\Delta V}{V_0} \sigma=\sigma_y - \frac{\Delta V}{V_0} \sigma=\bar{\sigma}_1}{\frac{\Delta V}{V_0} \sigma=\bar{\sigma}} \quad (15)$$

D'autre part, il est possible d'évaluer le taux de refermeture des cavités en considérant une diminution théorique du rayon des diffuseurs. Le rayon des cavités sous un état de contrainte $\bar{\sigma}_1$ va pouvoir être décrit selon la relation simple :

$$r_{\sigma=\bar{\sigma}_1} = r_{\sigma=\bar{\sigma}} \left(1 - \frac{\Delta r}{r}\right) \quad (16)$$

L'expression du taux de refermeture associé à cette diminution $\frac{\Delta r}{r}$ de rayon est alors :

$$T_{\bar{\sigma} \rightarrow \bar{\sigma}_1}^{\text{théorique}} = \frac{\Delta r}{r} [3(1 - \frac{\Delta r}{r}) + (\frac{\Delta r}{r})^2] \quad (17)$$

Connaissant la diminution relative de la taille des diffuseurs, il est aisé à l'aide des équations de la diffusion de la lumière de calculer théoriquement la nouvelle valeur associée au paramètre L^* . Celle-ci est fonction de la solution, 'grosses' ou 'petites cavités', considérée.

2.3. Expérimentations et résultats

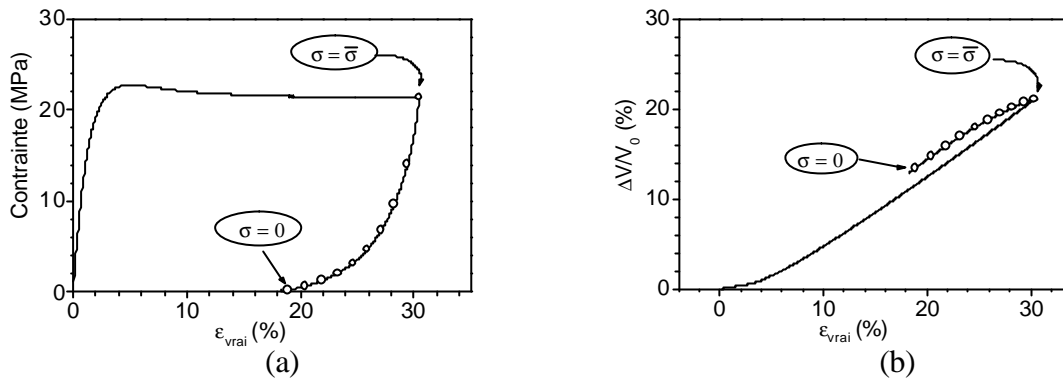


Figure 10 : Essai de traction uniaxiale (20°C , 10^{-3} s^{-1}) suivi d'un déchargement par déplacement de la traverse : évolution de : a) la contrainte ; b) de la variation de volume totale (les symboles circulaires correspondent aux différents clichés de diffusion effectués lors de la décharge).

L'échantillon est sollicité en traction uniaxiale à vitesse de déplacement de la traverse constante. A la fin de l'étape de charge au cours de laquelle l'échantillon a été endommagé, un premier cliché de diffusion est effectué. Il correspond à l'état de référence $\sigma = \bar{\sigma}$. Suite à cette première étape, nous ramenons l'échantillon vers un état totalement relaxé ($\sigma = 0$) par l'intermédiaire d'un déplacement de la traverse à la même vitesse que lors de la charge mais dans le sens inverse : c'est l'étape de déchargement. Au cours de celle-ci, des clichés de diffusion permettant d'avoir accès au cône de rétrodiffusion sont réalisés à intervalles de temps réguliers. Chacun peut être associé à un état de contrainte $\bar{\sigma}_1$ et à une variation du volume $\frac{\Delta V}{V_0}^{\sigma = \bar{\sigma}_1}$. Par conséquent, chaque palier de déchargement correspond à une valeur spécifique du taux de refermeture des cavités (cf. équation 15).

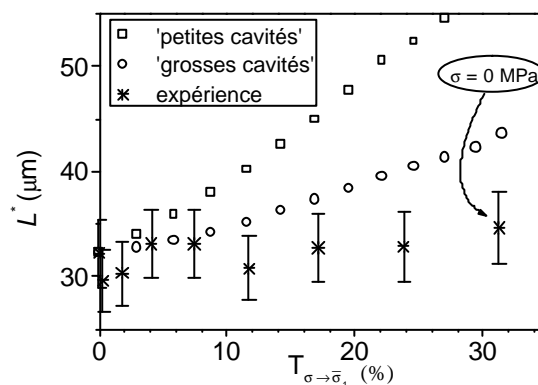


Figure 11: Evolution du libre parcours moyen de transport L^* au cours d'une expérience de déchargement sur du PP renforcé en fonction du taux de refermeture des cavités : confrontation entre valeurs théoriques et expérimentales.

La figure 11 présente les résultats obtenus dans le cas d'une expérience de déchargement sur le PP renforcé. Le libre parcours moyen de transport expérimental ne semble suivre aucune des évolutions théoriques proposées qui se basent respectivement sur l'hypothèse de 'grosses' et de 'petites cavités'.

Tout d'abord, il nous faut mettre l'accent sur l'erreur relative importante dans la détermination du libre parcours moyen de transport. En effet, celle-ci est d'autant plus sensible que la gamme de variation de L^* consécutive à la refermeture partielle des cavités est très étroite. Si cette erreur ne peut à elle seule expliquer l'échec de notre tentative d'identification, elle n'en constitue pas moins un inconvénient important.

D'autre part, nous rappelons que nous avons négligé le caractère visco-élastique de notre matériau. Lors d'essais de relaxation à déformation constante après un test de traction uniaxiale, Castagnet [5] a montré dans le cas du PVDF que la taille des cavités continuait à croître alors même que la contrainte diminuait. Elle attribue cette croissance à taux de déformation fixe à une différence de mobilité instantanée entre les divers éléments microstructuraux du PVDF semi-cristallin. Au début de la relaxation, les bandes de cisaillement développées à partir de l'amorphe lié et les cristallites vont retourner vers leur état d'équilibre. Ces entités vont donc se contracter, entraînant la sollicitation des macromolécules amorphes dans le sens d'un étirage croissant. L'intervalle de temps sur lequel nous avons analysé la décharge de notre matériau est relativement bref (de l'ordre d'une centaine de secondes). Ceci nous amène à penser que les évolutions de la contrainte et de la variation de volume que nous avons considéré sont essentiellement dues au comportement de la phase amorphe liée et de certains fragments cristallins. Les dimensions des cavités ne seront dans un premier temps que très peu affectées par la relaxation des contraintes (la contraction de la phase amorphe liée tend à les agrandir alors que le phénomène de relaxation de l'amorphe libre, beaucoup plus lent, voudrait qu'elles se contractent) : leur taille ne varie pas sur l'échelle de temps prise en compte. Par contre, des photographies en MET sur des échantillons ayant été sollicités depuis plusieurs mois ont permis de confirmer l'existence ce phénomène de refermeture.

Afin de pouvoir ignorer la viscoélasticité du polymère, des expériences de déchargement comprenant des paliers de relaxation suffisamment longs pour que toutes les phases du matériau ait eu le temps de relaxer auraient pu être envisagées.

Les essais de déchargement que nous avons réalisés se sont révélés infructueux dans la perspective d'un choix entre les deux solutions proposées par l'analyse de l'endommagement par rétrodiffusion cohérente de la lumière. Néanmoins, ils nous ont permis de recueillir des éléments intéressants concernant les différents mécanismes de déformation au sein du matériau. L'importance de la coexistence des entités cristallines et amorphes (lié ou non), et de leur comportement plus ou moins visqueux a clairement été mise en évidence.

3. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

3.1. Remarques préliminaires

A première vue, l'utilisation de la microscopie apparaît comme un mode de contrôle relativement aisé de la taille des diffuseurs ayant été générés au cours de l'endommagement. En effet, les tailles des cavités potentielles déterminées par les équations de la diffusion sont très dissemblables et une analyse microscopique doit permettre de définir sans équivoque la solution représentative de la réalité du phénomène de cavitation au cœur de notre matériau.

Bien que la technique de microscopie à transmission soit plus contraignante que la simple microscopie à balayage, elle fournit des informations concernant la localisation des diffuseurs parmi les divers éléments de la microstructure. En effet, grâce à certains traitements chimiques permettant l'introduction d'atomes lourds au niveau des nodules d'élastomère, il est possible d'augmenter le contraste entre les phases et d'arriver à distinguer les particules de renfort de la matrice. Les échantillons ont été immergés dans une solution de tétra oxyde de ruthénium (RuO_4) pendant 12 heures avant d'être tranchés à l'aide d'un ultra-cryomicrotome à une température de $-100^\circ C$. L'épaisseur des coupes réalisées varie entre 80 et 100nm. Le choix de ce mode opératoire repose sur le souci de déformer le moins possible la microstructure du matériau endommagé. En effet, nous avons essentiellement travaillé sur des matériaux présentant de fortes fractions volumiques de cavités (de l'ordre de 10 à 25%) et qui sont par conséquent très fragiles. L'utilisation d'un traitement oxydant (augmentation du contraste) en masse permet de rigidifier la structure des nodules et, de concert avec l'emploi d'une température de coupe en dessous des transitions vitreuses des différentes phases, de limiter les effets de déchirement et d'arrachement lors de la coupe.

3.2. Géométrie et organisation des cavités

Sur chacun des clichés de microscopie, la direction de traction sera indiquée par deux flèches pleines.

3.2.1. Généralités

Afin de valider cette méthode d'analyse, nous avons utilisé un matériau ayant été sollicité en traction uniaxiale à ($20^\circ C$, $10^{-3}s^{-1}$) jusqu'à un taux de déformation de l'ordre de 30%. On remarque que le traitement chimique a permis de mettre en évidence la structure sphérolitique de la matrice par diffusion préférentielle du RuO_4 dans les parties amorphes. Les nodules d'élastomère sont très bien définis et apparaissent en noir sur les photographies, alors que les cavités qui laissent traverser le faisceau d'électrons sont révélées en blanc. Des craquelures de petite taille, prenant naissance à l'équateur des particules cavitées, sont parfois

présentes. Elles relient entre eux certains nodules endommagés et sont toujours perpendiculaires à la direction de traction. De part leurs faibles dimensions et la densité non négligeable de matière dont elles sont constituées, on peut leur attribuer un pouvoir de diffusion très inférieur à celui des particules cavitées.

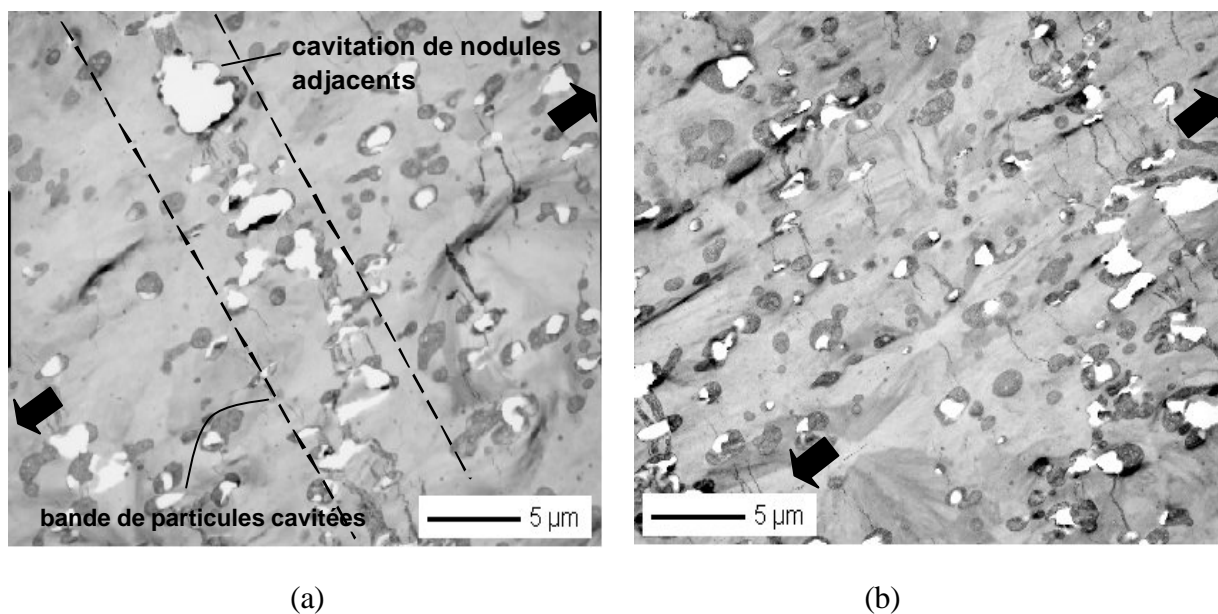


Figure 13 : Organisation des diffuseurs dans un polymère renforcé au choc (PP+EPR) :
 a) bande de particules cavitées ; b) nodules cavités relativement isolés (essai de traction uniaxiale (20°C , 10^{-3}s^{-1}), $\epsilon_x = 30\%$).

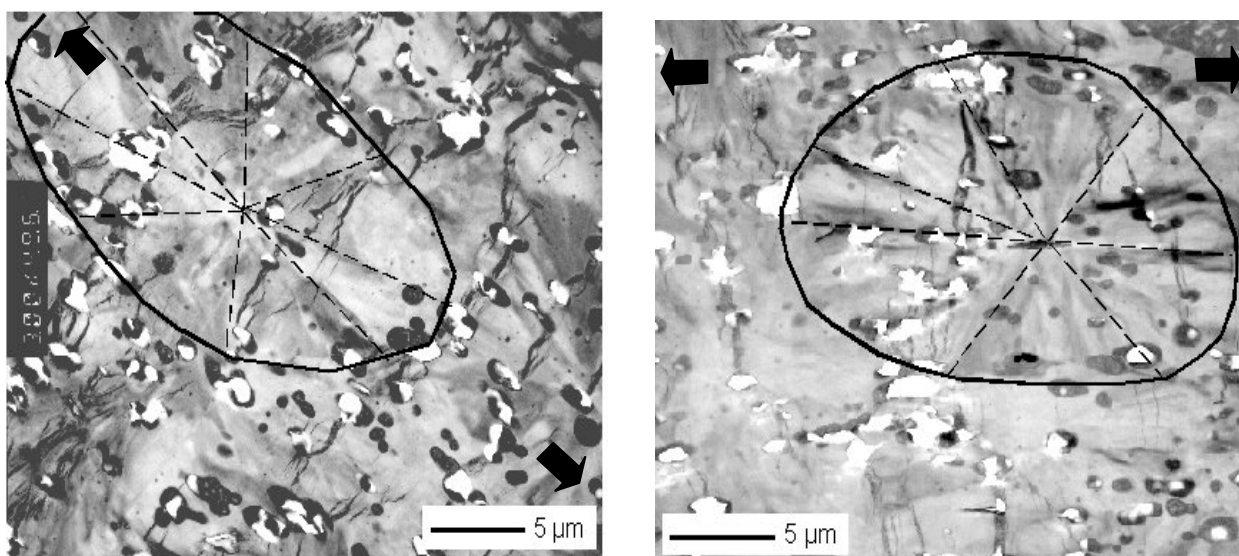


Figure 14 : Organisation des diffuseurs dans un polymère renforcé au choc (PP+EPR) : mise en évidence du rôle du sphérolite (diverses zones de prise de vues, essai de traction uniaxiale (20°C , 10^{-3}s^{-1}), $\epsilon_x = 30\%$).

Comme nous l'avions prévu, les diffuseurs se sont développés à partir des particules de renfort dont ils ont provoqué la destruction partielle (le trou reste confiné à l'intérieur de la particule) ou totale (le trou s'étend jusqu'à l'interface matrice particule et entraîne le déchirement du nodule en fragments).

Nous pouvons dore et déjà écarter la solution faisant intervenir des cavités ayant un rayon moyen de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. En effet, l'échelle de taille des trous observés est celle du micron. La séquence d'endommagement qui peut être considérée comme réaliste est donc celle faisant intervenir la génération dès le début de la sollicitation d'une certaine quantité de diffuseurs dont seule la taille augmente au cours de l'endommagement progressif du matériau.

A partir des résultats fournis par ces photographies, nous pouvons discuter de l'influence de divers paramètres relatifs à la microstructure du matériau sur le phénomène de cavitation.

Il est à première vue possible de supposer que la présence d'inclusions de PE favorise la cavitation des particules. En effet, l'interface entre l'EPR et les lamelles de PE peut constituer un site de faiblesse permettant d'amorcer potentiellement une cavité. Cependant, nous avons vu au chapitre II que la probabilité de présence de ces inclusions était proportionnelle à la taille des nodules. Or une augmentation de la taille se révèle elle aussi être en théorie favorable à l'apparition d'un diffuseur au sein de la particule considérée. Il est donc a priori difficile de départager cet effet de taille de celui de la présence éventuelle d'inclusions sur l'apparition du processus de cavitation dans une particule donnée.

Les sphérolites ne semblent pas présenter de sites particulièrement propices à la cavitation. En effet, ils peuvent être traversés par des bandes de cavités sans que leur présence ait une quelconque influence sur l'organisation des diffuseurs. A contrario, la présence de nodules voisins dans une direction perpendiculaire à la traction joue un rôle de première importance. Dans la situation où les particules sont en contact, plusieurs exemples démontrent que la cavitation d'un voisin adjacent favorise l'occurrence de ce mécanisme au sein d'une particule accolée. A une échelle plus étendue, la proximité de particules alignées perpendiculairement à la direction de traction semble favoriser la formation de bandes de diffuseurs. D'autre part, on constate que ces bandes sont assez éloignées les unes des autres. Ces deux types d'effets ont précédemment été mis en évidence lors de simulations par éléments finis [β] au cours desquelles il a été démontré que la présence de voisins dans une direction perpendiculaire à la traction favorisait la cavitation, alors que l'existence de particules alignées dans le sens de la traction pouvait jouer un rôle d'écran au niveau de la dépression interne des nodules.

Les éléments que nous venons de mettre en évidence ne constituent pas pour autant pas une liste exhaustive. La complexité de la microstructure rend par ailleurs difficile l'établissement de tendances claires. Toutefois, l'analyse visuelle de ces clichés a permis de mettre l'accent sur l'importance de l'environnement immédiat des particules qui agit par le

biais d'une modification de l'état de contrainte local. Le chapitre VI est spécifiquement consacré à une étude plus théorique de ce phénomène prenant en compte le caractère local de l'endommagement.

3.2.2. Influence des conditions de la sollicitation

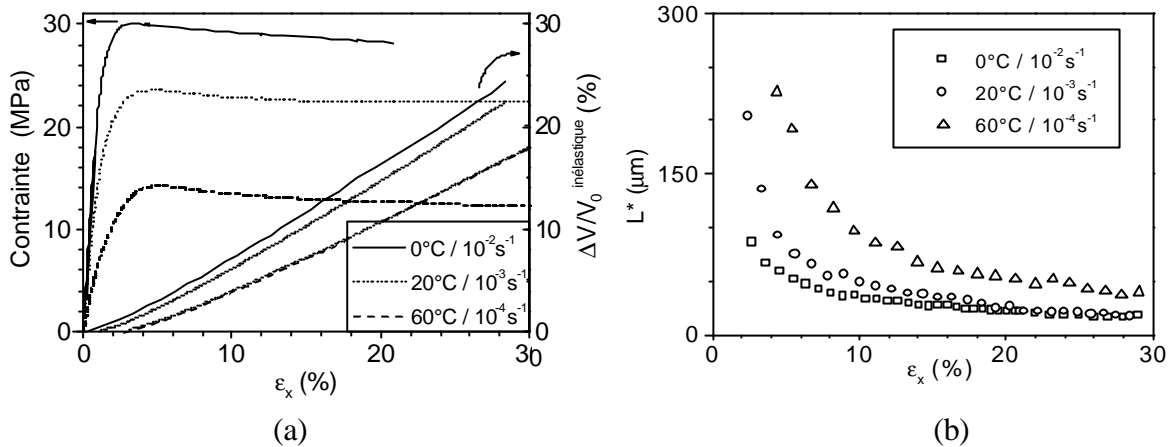


Figure 15 : Evolution des paramètres liés à l'endommagement d'un PP renforcé au choc sollicité en traction uniaxiale sous diverses conditions de sollicitation : a) contrainte et variation de volume non élastique ; b) libre parcours moyen de transport L^* .

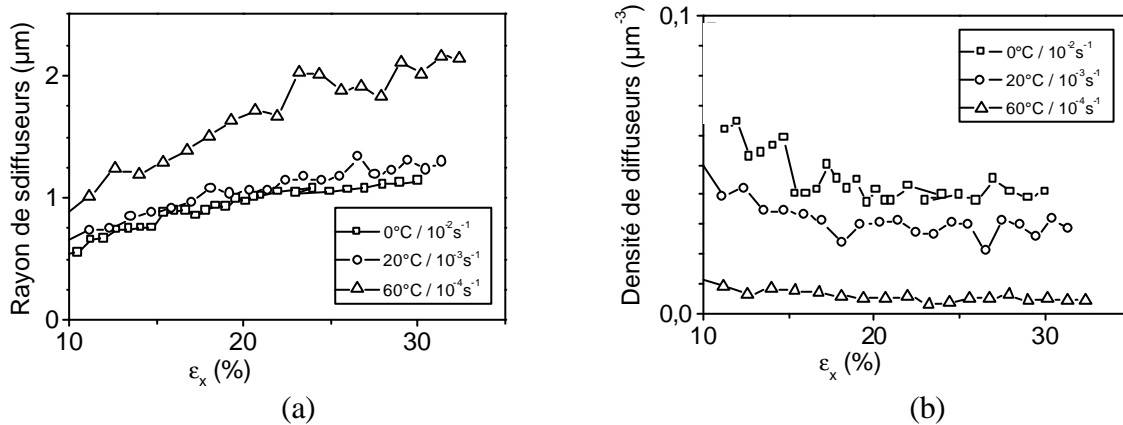


Figure 16 : Evolution de la séquence de cavitation en fonction des conditions de la sollicitation uniaxiale : a) taille des diffuseurs ; b) densité de diffuseurs.

Nous avons choisi d'étudier en microscopie les deux cas relatifs aux conditions les plus extrêmes de la sollicitation que nous avons appliquée. Ils correspondent respectivement à une variation de volume maximale pour une température et une vitesse d'essai de (0°C, 10⁻²s⁻¹), et à une variation de volume minimale pour la situation (60°C, 10⁻⁴s⁻¹). Le cas de référence sera constitué par l'essai réalisé dans les conditions (20°C, 10⁻³s⁻¹). Les graphes de l'évolution de la contrainte, de la variation de volume non élastique et du libre parcours moyen de transport

L^* sont présentés sur la figure 15. L'exploitation par rétrodiffusion cohérente de la lumière met en relief une diminution du nombre de diffuseurs avec l'augmentation de la température de l'essai, qui va de pair avec une augmentation de la taille moyenne de ces derniers. L'écart avec le cas de référence apparaît beaucoup plus marqué dans le cas de l'essai à haute température. Les clichés de microscopie électronique nous montrent que non seulement la géométrie des diffuseurs, mais aussi leur organisation spatiale va être influencée par une modification de la vitesse et de la température de l'essai.

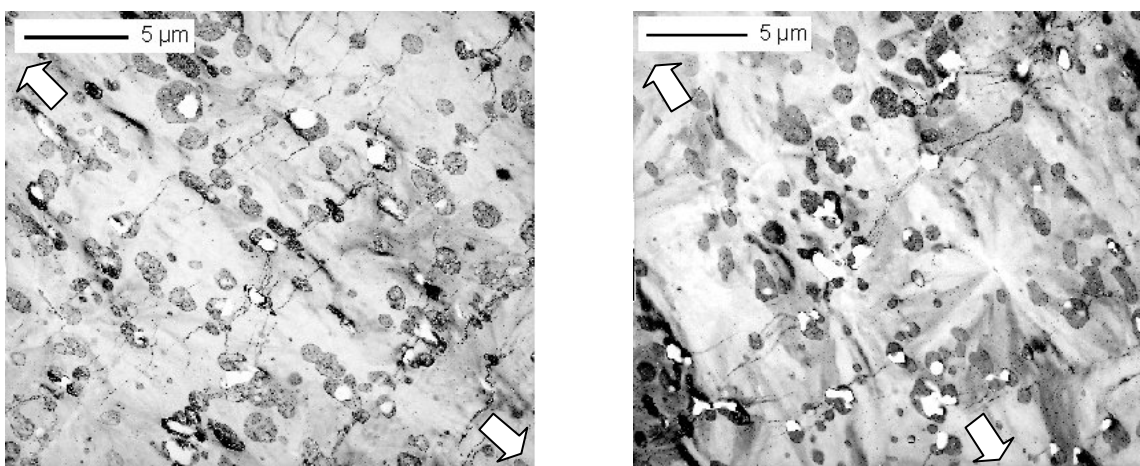


Figure 17: Organisation des diffuseurs dans un polymère renforcé au choc (PP+EPR) : diverses zones de prise de vues, essai de traction uniaxiale (0°C , 10^{-2}s^{-1}), $e_x = 30\%$.

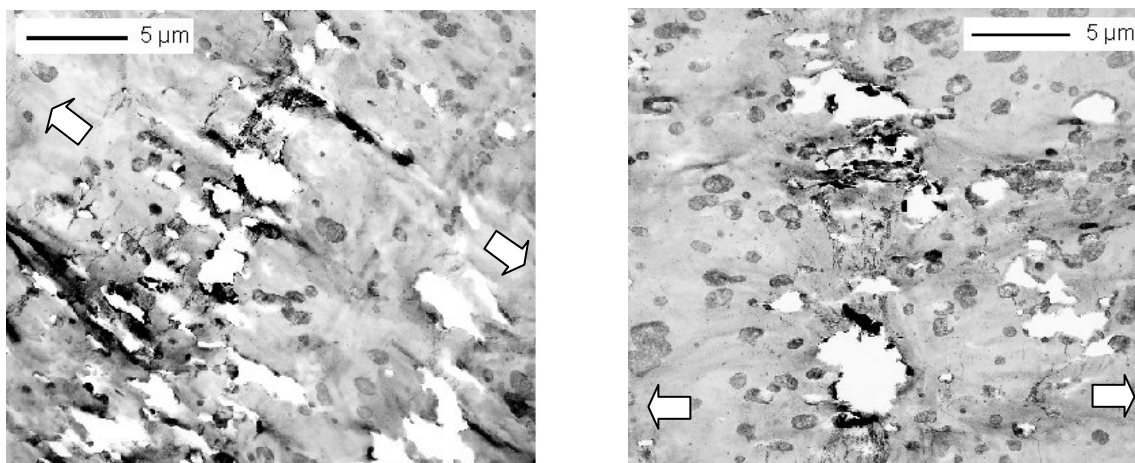


Figure 18: Organisation des diffuseurs dans un polymère renforcé au choc (PP+EPR) : diverses zones de prise de vues, essai de traction uniaxiale (60°C , 10^{-4}s^{-1}), $e_x = 30\%$.

A 0°C , les connexions entre particules cavités sont rares. Les diffuseurs sont confinés au centre des particules de renfort, et ce fait ont des contours assez réguliers. Si l'on considère l'ensemble matrice + particules comme un milieu homogène, la distribution des cavités au sein du matériau peut être vue comme aléatoire.

A 20°C, nous avons vu qu'une partie des cavités commençait à s'organiser sous forme de bandes. A 60°C, la cavitation de particules isolées n'est plus observée que très rarement. Une grande partie du matériau est exempte de nodules ayant cavité : on observe un nombre 9 fois moins important de particules cavitées que dans le cas de l'essai à 0°C. L'endommagement est localisé dans de larges zones au sein desquelles les particules détruites sont très déchirées. Un site diffusant est alors souvent constitué par la coalescence de plusieurs nodules endommagés.

Ces remarques peuvent s'expliquer de la manière suivante. On rappelle que le seuil de cavitation a une valeur fixe sur la gamme étudiée. Plus la température de sollicitation est faible, plus il va être facile d'atteindre le seuil de cavitation des particules dès les premiers stades de la déformation du matériau. Le nombre de particules cavitées est alors très important et le rôle du milieu environnant quasi inexistant. Lorsque l'on augmente un peu la température, le seuil de cavitation macroscopique va se rapprocher du seuil de plasticité du matériau. A l'échelle de la microstructure, le champ des contraintes est très hétérogène. En fonction leur environnement extérieur et de la concentration de contrainte générée localement, les particules vont pouvoir ou non atteindre le niveau de contrainte nécessaire à leur cavitation. Nous démontrerons au chapitre VI que la présence d'un proche voisin aligné perpendiculairement à la direction de traction permet d'accroître le niveau de dépression au sein de la particule considérée. L'organisation de la cavitation selon des bandes est de ce fait favorisée. A 60°C, le nombre de sites pour lesquels la cavitation va pouvoir se déclencher devient extrêmement réduit. De plus, la matrice est alors aisément déformable et ses propriétés se rapprochent de celles des nodules. Les rares cavités générées au sein des particules tendent à s'étendre et à englober plusieurs sites diffusants. Au sein de ces bandes endommagées, la matrice est dans un état très étiré. Dans le cas particulier du PP renforcé, la température 60°C correspond à une relaxation des contraintes de la partie amorphe liée de la matrice. Ceci peut expliquer une amplification du phénomène qui se traduit par une croissance notable de la taille des diffuseurs.

Le même schéma d'évolution a par ailleurs été observé dans le cadre d'une l'étude sur du PMMA renforcé par les particules core-shell.

On note qu'une augmentation de la température conduit à s'éloigner de plus en plus des hypothèses utilisées lors de l'analyse par rétrodiffusion (diffuseurs sphériques dont les positions au sein du matériau ne sont pas corrélées). Malgré cela, les clichés de microscopie et les séquences de cavitation déterminées par cette technique sont en concordance sur la gamme de vitesse et de température étudiée.

3.3. Analyse statistique des clichés

Dans un deuxième temps, nous avons entrepris d'utiliser la microscopie dans le but de comparer quantitativement les données qu'elle fournissait à celles de la rétrodiffusion. Afin de pouvoir réaliser des statistiques valides sur les tailles et densité de cavités observées, nous avons analysé des surfaces comprises entre 7000 et 10'000 nm² à l'aide du logiciel Visilog® pour chacune des trois conditions de sollicitation précédemment étudiées. Le résultat brut consiste en une valeur en pixel de la surface occupée par chaque diffuseur : c'est donc une analyse en deux dimensions.

Pour calculer la valeur moyenne de la surface occupée par chaque diffuseur, la méthode la plus simple consiste à considérer la valeur de la moyenne arithmétique :

$$\langle S_n \rangle = \frac{\sum_i n_i S_i}{\sum_i n_i} \quad (18)$$

avec n_i nombre de particules de surface S_i . Cependant, nous devons garder à l'esprit que les résultats issus de l'analyse de ces clichés de microscopie vont être comparés avec des mesures obtenues par rétrodiffusion cohérente de la lumière faisant intervenir la notion de section efficace s . De part la pondération de la taille des diffuseurs introduite dans le calcul de s , les cavités de grande taille vont jouer au niveau de la diffusion un rôle plus important que celles de petite taille. C'est donc cette prise en compte différentielle de la taille des cavités que nous devons répercuter sur l'analyse de nos clichés. Dans le cas de la théorie de Mie, l'expression de la section efficace peut être approchée par une loi du type : $s = K r^p$, où les coefficients K et p dépendent de la gamme de taille considérée. Le calcul des surfaces moyennes que nous proposons est donc basé sur les expressions de moyennes pondérées classiques telles que :

$$\langle S_z^{\frac{p}{2}} \rangle = \frac{\sum_i n_i S_i^{\frac{p}{2}}}{\sum_i n_i S_i^{\frac{(p-1)}{2}}} \quad (19)$$

ou bien encore :

$$\langle S^{\frac{p}{2}} \rangle = \sqrt{\frac{\sum_i n_i S_i^{\frac{p}{2}}}{\sum_i n_i}} \quad (20)$$

Pour des diffuseurs compris entre 0.1 et 4 μm de rayon, on considère une valeur de p d'environ 2.58. En supposant les diffuseurs sphériques, nous pouvons en déduire la valeur du rayon r de la cavité.

La densité de diffuseurs calculée à partir des mesures combinées de variation de volume et des photographies s'exprime de la manière suivante :

$$r = \frac{3 \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{cav.}}{4 \pi r^3} \quad (21)$$

où r est le rayon des diffuseurs déduit de l'analyse des clichés de microscopie et $\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{cav.}$ l'augmentation de volume non élastique mesurée à partir de la technique des petites décharges (voir chapitre II).

Conditions de l'essai	Technique d'analyse	r (mm ³)	r (mm)	
0°C, 10⁻²s⁻¹	<i>Rétrodiffusion + variation de volume</i>	4.30 10⁻²	1.14	
	<i>Photographies</i>	$\left\langle S^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	4.65 10 ⁻²	0.34
		$\left\langle S_z^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	3.97 10 ⁻²	0.37
	<i>Photographies + variation de volume</i>	$\left\langle S^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	1.55	–
		$\left\langle S_z^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	1.20	–
	20°C, 10⁻³s⁻¹	<i>Rétrodiffusion + variation de volume</i>	2.84 10⁻²	1.27
<i>Photographies</i>		$\left\langle S^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	9.26 10 ⁻²	0.41
		$\left\langle S_z^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	7.07 10 ⁻²	0.48
<i>Photographies + variation de volume</i>		$\left\langle S^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	8.15 10 ⁻¹	–
		$\left\langle S_z^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	5.08 10 ⁻¹	–
60°C, 10⁻⁴s⁻¹		<i>Rétrodiffusion + variation de volume</i>	5.30 10⁻³	2.02
	<i>Photographies</i>	$\left\langle S^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	1.46 10 ⁻¹	0.55
		$\left\langle S_z^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	1.08 10 ⁻¹	0.64
	<i>Photographies + variation de volume</i>	$\left\langle S^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	2.65 10 ⁻¹	–
		$\left\langle S_z^{\frac{p}{2}} \right\rangle$	1.65 10 ⁻¹	–

Tableau 1 : Caractéristiques des diffuseurs : comparaison des résultats de rétrodiffusion et d'analyse des clichés de microscopie.

Plusieurs remarques peuvent être faites concernant ces résultats. Bien que l'ordre de grandeur de taille soit respecté et que les rayons moyens estimés évoluent de manière

cohérente avec la température (voir comparaison avec la figure 16), les valeurs obtenues sont très largement inférieures à celles déduites de l'analyse par rétrodiffusion. Cette erreur d'estimation s'explique par plusieurs phénomènes.

Tout d'abord, la relaxation induite par le passage d'un état de contrainte trois dimensions (matériau massif) à un état de contrainte planaire (coupes minces) n'est pas du tout maîtrisée. Nous ne savons pas évaluer la modification de la géométrie des diffuseurs qu'elle entraîne. Ce paramètre constitue la plus grande inconnue de notre problème et génère une erreur importante. D'autres éléments cités ci-après contribuent aussi à augmenter l'écart des résultats entre ces deux méthodes. Ils restent cependant de deuxième ordre par rapport à la modification de l'état de contrainte. Afin de nous affranchir du problème relatif à la modification de la géométrie des cavités induite par le passage à un état de contrainte plane, nous avons dans un premier temps envisagé de considérer la mesure de densité de diffuseurs comme seul paramètre d'analyse valide des clichés de microscopie. En effet, si la taille des cavités est fonction de l'état de contrainte, ce n'est pas le cas pour la densité qui doit rester constante. Dans le cas où la distribution des diffuseurs est quasiment homogène (0°C), l'estimation obtenue par analyse des photographies est en bon accord avec la réalité. Par contre, dès que des bandes de trous commencent à se former, le caractère subjectif des photographies augmente. En effet, et ce notamment pour des raisons techniques, les clichés ont été réalisés dans des zones comportant une certaine fraction non nulle de diffuseurs. Ceci conduit à ignorer la présence de zones vierges d'endommagement et à surestimer fortement la densité de cavités créées. Cette surestimation est de l'ordre d'un facteur 2 à 4 dans le cas de l'essai à 20°C. Elle atteint des valeurs dix fois supérieures dans le cas de l'essai à 60°C. Les mesures par rétrodiffusion de la lumière décrivent un matériau que l'on a ramené à un état de contrainte nulle. Cependant, le phénomène de retour viscoélastique qui contribue à la refermeture des cavités n'est pas pris en compte. D'autre part, cette analyse est valable pour une mesure à température d'essai fixe : les modifications induites par le retour à la température ambiante n'ont pas été envisagées. Enfin, le calcul des moyennes à partir des clichés de microscopie s'effectue partir de données dans le plan et non en volume comme cela est le cas pour l'analyse par rétrodiffusion.

Il est donc possible d'utiliser l'analyse statistique des micrographies afin d'établir un ordre de grandeur des tailles de diffuseurs générés au cours de l'endommagement du matériau. L'introduction d'un facteur de pondération permet de rapprocher les estimations des tailles moyennes obtenues par l'analyse des clichés de microscopie de celles de la rétrodiffusion. Cependant, il est impossible de s'affranchir de l'erreur inhérente au passage d'un état de contrainte de trois à deux dimensions. La sous estimation du rayon des diffuseurs est de l'ordre d'un facteur 3 à 4, qui est grossièrement constant dans le cas des essais que nous avons analysés.

CHAPITRE V

CARACTERISATION DU NIVEAU D'ENDOMMAGEMENT DU MATERIAU

CARACTERISATION MECANIQUE DU NIVEAU
D'ENDOMMAGEMENT DU MATERIAU

<i>RESUME DU CHAPITRE V</i>	150
<i>1. SPECTROMETRIE MECANIQUE SUR ECHANTILLONS ENDOMMAGES</i>	151
<i>2. EVOLUTIONS DE DIFFERENTS PARAMETRES MECANIQUES AU COURS DE L'ENDOMMAGEMENT</i>	152
2.1. Module d'Young du matériau endommagé	152
2.2. Seuil de plasticité	154
2.3. Mise en évidence de la compétition entre cisaillement et micromécanismes de déformation dilatants	156
2.4. Remarque concernant les variations de volume inélastique	158
<i>3. STABILITE DE LA CONTRAINTE DE CAVITATION</i>	159

RESUME DU CHAPITRE V

Afin de compléter l'analyse par rétrodiffusion cohérente de la lumière et par microscopie électronique à transmission développée au chapitre IV, nous nous proposons de relier le processus de cavitation à la modification d'un certain nombre de paramètres relatifs aux propriétés mécaniques du polymère renforcé.

La cavitation d'une certaine fraction de particule va conduire la phase élastomère à être présente sous diverses formes plus ou moins relaxées dans le matériau endommagé. Par des mesures de spectrométrie mécanique, Bucknall a mis en évidence la modification voire la multiplicité des températures de transition vitreuses associées à la phase caoutchoutique. Dans notre cas, de telles investigations se sont révélées pauvres en informations. Ces considérations sont à mettre en relation avec l'étude de l'évolution du module de traction du matériau. La contribution issue de la présence d'une certaine fraction volumique d'élastomère devient quasiment nulle dès que l'apparition d'une cavité permet la relaxation de la phase constituant le nodule.

L'étude de l'évolution du seuil de plasticité a permis de discuter les rôles respectifs de la formation de cavités et des mécanismes de déformation de l'amorphe et de l'amorphe libre au niveau de la microstructure. Il est apparu que les deux micromécanismes s'auto-alimentaient. Cependant, sur toute la gamme de vitesses et de températures que nous avons étudiée en traction uniaxiale, la cavitation est prépondérante dès que des taux de déformation supérieurs à 10% sont atteints. En effet, la formation des cavités contribue à détruire localement l'organisation cristalline puisque leur taille est très importante devant celle des autres éléments de la microstructure.

Enfin, des expériences faisant intervenir des essais de traction uniaxiale à très basse vitesse et pour des températures élevées ont mis en évidence deux points importants. Le premier concerne la stabilité de la contrainte de cavitation macroscopique, qui avait déjà été évoquée au chapitre III et que ces essais ont confirmé. Le deuxième point correspond au passage, au-delà d'une certaine température, d'un mécanisme de déformation dilatant par cavitation des particules d'élastomère à un autre mécanisme dilatant constitué par la formation de craquelures dans la matrice. Quelles que soient les conditions sous lesquelles notre matériau est sollicité, il fait donc apparaître une augmentation de volume non élastique caractéristique d'un endommagement hétérogène à l'échelle de la microstructure.

1. SPECTROMETRIE MECANIQUE SUR ECHANTILLONS ENDOMMAGES

Nous avons vu dans le chapitre consacré à l'étude de la bibliographie que Bucknall [1] a proposé de mettre en évidence la présence de particules cavitées par la modification de la température de transition vitreuse de la phase élastomère qui en découlait. En effet, en se basant sur ses propres résultats et sur les travaux de McKinney [2], il a constaté que la température de transition vitreuse associée aux nodules présents dans un polymère renforcé ne correspondait pas à celle de la phase élastomère massive. A cause de l'existence de contraintes générées par la différence de coefficient de dilatation thermique de la matrice et des nodules, T_g associée aux particules diminue. Lorsque les nodules vont caviter, l'élastomère est relaxé et retrouve une température de transition vitreuse correspondant aux propriétés du caoutchouc en masse.

D'après les résultats expérimentaux obtenus par Bucknall, la cavitation d'une fraction des particules va se traduire par deux phénomènes. Soit la température de transition vitreuse globale associée à la présence simultanée de particules détruites et saines augmente : c'est le cas le plus fréquemment observé. Soit il y a dédoublement du pic associé à la phase élastomère, avec apparition d'une nouvelle T_g , qui est supérieure à celle de l'élastomère non relaxé.

Le graphe 1 présente les résultats que nous avons obtenus dans le cas d'essais de spectrométrie mécanique sur du PP renforcé dans un état sain et sur deux échantillons endommagés suite à des expériences de traction uniaxiale respectivement réalisées à (20°C , 10^{-3}s^{-1}) pour l'échantillon C et à (60°C , 10^{-4}s^{-1}) pour l'échantillon D.

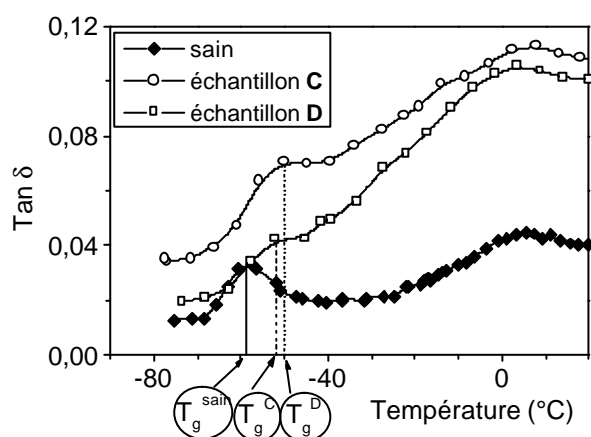


Figure 1 : Spectre DMA du PP modifié pour divers états d'endommagement du matériau (essai de traction uniaxiale, $f = 1\text{Hz}$).

Un déplacement de la position du pic de tangente delta nous indique que les températures de transition vitreuse de la phase élastomère des échantillons endommagés ont évolué vers des valeurs plus élevées : on passe d'une valeur de -59°C à -52 et -50°C pour les échantillons C et D. D'autre part, le pic s'élargit ce qui témoigne d'une dispersion importante des T_g

relatives à la phase élastomère. En vertu des analyses du chapitre IV, nous savons que la densité de particules détruites est cinq fois plus importante dans le cas de l'échantillon C que dans le D, ce qui est en bon accord avec un déplacement de la température de transition vitreuse d'ampleur supérieure.

Compte tenu de la faible précision de nos mesures, il semble délicat de vouloir extraire de ces résultats plus que des informations d'ordre qualitatif. De plus, il est fort probable qu'une partie de l'élastomère soit dans un état intermédiaire entre l'état relaxé et la forme nodulaire sous contrainte (par exemple lorsqu'il a été très étiré et se présente sous la forme de fibrilles). Il est impossible d'évaluer la contribution de ces domaines spécifiques à la température de transition vitreuse globale de notre phase élastomère. Ces résultats restent donc limités à de simples constatations qui n'apportent, par rapport à l'analyse par rétrodiffusion cohérente de la lumière, qu'un unique renseignement complémentaire : lorsque les particules cavitent, la phase élastomère se retrouve dans un état quasi totalement relaxé.

2. EVOLUTIONS DE DIFFERENTS PARAMETRES MECANIQUES AU COURS DE L'ENDOMMAGEMENT

2.1. Module d'Young du matériau endommagé

A partir de la détermination de la pente des petites décharges (voir chapitre II), nous avons accès à l'évolution du module du matériau. Sa valeur relative est représentée sur la figure 2 en fonction de la variation de volume issue de la formation des cavités. Le module E_0 correspond au module du matériau dans un état sain.

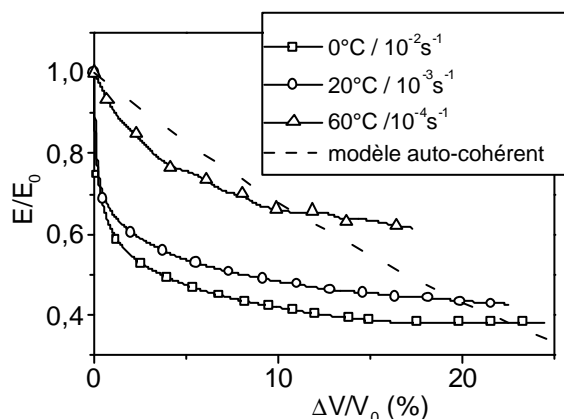


Figure 2 : Evolution de la valeur relative du module d'Young du PP modifié en fonction de la variation de volume non élastique lors d'un essai de traction uniaxiale pour diverses conditions de sollicitation : comparaison avec un modèle auto-cohérent.

On constate que la décroissance du module est la plus importante dans les premiers stades de l'endommagement. Pour une variation de volume de 5%, les essais à 0, 20 et 60°C présentent respectivement des chutes de module égales à 85, 81 et 40% de la diminution totale en fin d'essai. Par l'intermédiaire de l'utilisation d'un modèle de type auto-cohérent, nous avons essayé de décrire cette évolution du module à partir de l'apparition d'une certaine fraction volumique de vides V_f ($V_f = \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)_{cav.}$) dans une matrice possédant initialement les propriétés du composé bi-phasique (PP + particules d'élastomère) non endommagé. La courbe qui présente l'évolution théorique du module de notre matériau a été tracée en pointillés sur le graphe 2.

La baisse de module prévue par le modèle auto-cohérent est quasiment linéaire sur toute la gamme de variation de volume analysée et ne permet donc pas d'expliquer la chute importante des propriétés au début de l'endommagement. Avant de discuter ce résultat, certaines précisions sont à apporter quant aux hypothèses faites de par l'utilisation de ce modèle théorique. Les cavités qui se développent dans notre matériau sont supposées croître de manière élastique dans un milieu homogène. De plus, elles doivent être sphériques et distribuées de manière aléatoire.

L'analyse des clichés de microscopie nous a montré qu'une description faisant intervenir des trous sphériques apparaissant de manière non organisée correspondait bien au cas de l'essai réalisé à 0°C. Elle devient cependant un peu moins réaliste pour l'essai à 20°C pour lesquels la morphologie des cavités reste identique, mais qui met en relief le début d'un processus d'organisation des cavités perpendiculairement à la direction de traction. A 60°C, elle n'est plus du tout adaptée puisque l'augmentation de volume découle de la formation de bandes au sein desquelles la matrice est très déchirée (voir photographies chapitre IV). La structure des zones cavités tend alors à se rapprocher de celle de macro craquelures. C'est pourtant de ce dernier cas que le modèle auto-cohérent est le plus proche. Bien que la typologie des trous influe sur les propriétés mécaniques de notre matériau endommagé, son rôle ne peut pas être pris en compte à partir d'une approche classique faisant intervenir le modèle auto-cohérent.

Il semble raisonnable de penser que la principale raison de l'inadéquation entre l'expérience et le modèle puisse être due au fait que la perte de module est peu dépendante de la taille des cavités observées. En effet, dès qu'une cavité est apparue en son sein, le nodule est considéré comme détruit : la quasi-totalité de l'élastomère dont il est constitué ne va plus jouer de rôle au niveau des propriétés mécaniques du PP renforcé car cette phase se trouve alors sous une forme relaxée. C'est ce qui a été prédit par Bucknall [1]. La fraction volumique de matière qui va se comporter comme un vide est donc plus importante que celle mise en évidence par la variation de volume non élastique du matériau.

La chute importante du module dès le début de l'expérience de traction pour les essais à 0 et 20°C peut alors être reliée à l'apparition de la majeure partie des cavités dans les tous premiers stades de la déformation (densités respectivement égales à 0.04 et 0.03 cavités par μm^3). Cet effet est moins marqué dans le cas de l'expérience à 60°C puisque le nombre de cavités par unité de volume est nettement plus faible ($5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-3}$).

D'autre part, la modification du module de la phase considérée comme 'matrice' dans cette modélisation suite au remplacement d'un nodule par une cavité n'est pas prise en compte.

Dans le cas de l'essai à 20°C, au-dessus de 10% de déformation soit environ 5% de variation non élastique de volume, les expériences de rétrodiffusion nous apprennent que la densité de particules cavités n'évolue plus. La décroissance très modérée du module d'Young est uniquement due à la croissance de leur rayon. Si nous comparons les pentes locales de la courbe expérimentale avec celle du modèle, nous constatons que les variations observées sont très inférieures à celles prévues par la théorie. En effet, la structure du matériau analysé a évolué : il y a eu plastification d'une partie de la matrice, notamment autour des cavités ce qui a conduit à stabiliser l'évolution des propriétés mécaniques.

2.2. Seuil de plasticité

D'après une démarche analogue à celle utilisée au chapitre III afin de déterminer le volume d'activation lié aux micromécanismes entrant en jeu au tout début de la déformation, il est possible d'identifier un volume d'activation apparent qui rende compte de l'évolution du seuil de plasticité en fonction des conditions de la sollicitation. Selon l'équation (1), le

volume d'activation est directement proportionnel à la pente de la courbe : $\frac{S_y}{T} = f(\log \dot{\epsilon})$.

$$\frac{\sigma_y}{T} = \left(\frac{2}{V_a} \right) \left[\frac{\Delta H_a}{T} + 2.3R \log \left(\frac{\dot{\epsilon}_{\text{yield}}}{\dot{\epsilon}_0} \right) \right] \quad (1)$$

Cette méthode, qui est la plus couramment employée, présente néanmoins un inconvénient : la structure du matériau au seuil est susceptible d'être influencée par l'histoire thermomécanique de l'essai en cours et notamment par la vitesse de sollicitation. Nous ne sommes donc pas assurés d'étudier des structures du polymère qui soient identiques après étirage à différentes températures. Bien que la gamme de température étudiée soit peu étendue, ces mesures sont donc à considérer avec prudence.

L'augmentation du volume d'activation avec la température traduit une mobilité croissante de l'amorphe et une corrélation de plus en plus importante des sauts moléculaires, ce qui est

classique pour un polymère. Nous avons vu expérimentalement que la nucléation des cavités intervenait dans le régime anélastique. On rappelle que ce processus est relié à l'incapacité de la phase amorphe d'accommoder d'avantage la déformation macroscopique, et à la présence de sites préférentiels d'endommagement constitués par les particules d'élastomère. Il découle de la cavitation des particules une relaxation du champ de contrainte local qui va agir à d'autant plus grande distance que la mobilité au niveau moléculaire est importante. D'autre part, la cavitation va permettre de générer localement un étirage important des chaînes, ce qui rend le champ des déformations très hétérogène. Une influence réciproque du seuil de plasticité sur la cavitation est donc envisageable.

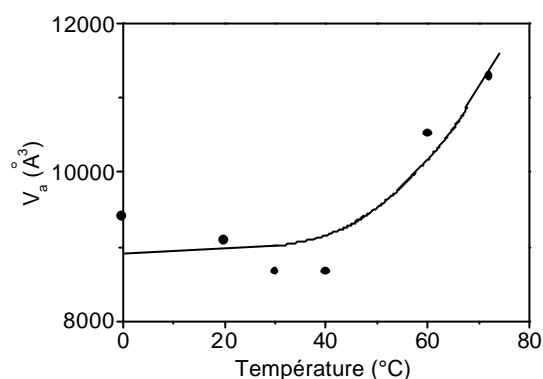


Figure 3 : Evolution en fonction de la température du volume d'activation V_a lié au seuil de plasticité.

Nous noterons d'autre part que le passage de la température de transition vitreuse haute T_g' implique une augmentation de l'ordre d'un facteur 1.25 de V_a pour $T = 70^\circ\text{C}$, alors que cette hausse était d'un facteur environ 4 pour les mécanismes entrant en jeu avant l'endommagement du matériau. Dès leur apparition, les trous prennent une taille de l'ordre du micron. Leur formation contribue donc à détruire localement l'organisation cristalline puisque leur taille est très importante devant celle des autres éléments de la microstructure. Le rôle de transfert des contraintes entre les parties amorphes et cristallines joué par l'amorphe lié devient donc de moindre importance car c'est la croissance de la cavité qui va imposer la déformation locale. C'est cette action à large échelle qui explique la différence d'ordre de grandeur entre V_a estimé en élasticité (chapitre III) et en plasticité.

Un calcul de l'enthalpie d'activation nous a conduit à l'obtention d'une valeur de 200kJ/mol.

2.3. Mise en évidence de la compétition entre cisaillement et micromécanismes de déformation dilatants

Afin de mettre en évidence la compétition entre les différents mécanismes entrant en jeu au cours de la déformation en traction uniaxiale du PP modifié, nous avons décidé d'employer la méthode proposée par Frank et Lehman [3] précédemment développée au chapitre I. Nos interprétations se basent sur l'hypothèse que l'augmentation de volume issue de la formation de craquelures est négligeable devant celle provoquée par la cavitation des particules d'élastomère.

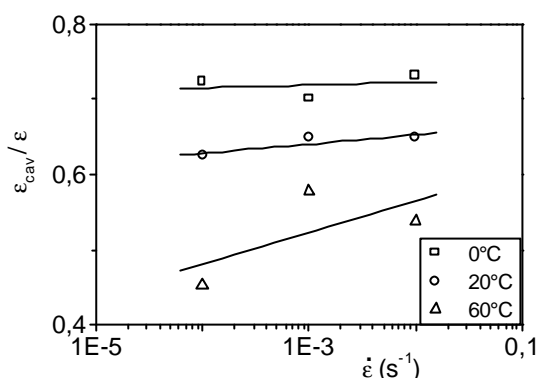


Figure 4: Evolution de la contribution cavitationnelle de la déformation en fonction de la vitesse et de la température d'essai (analyse pour un taux de déformation de 15%).

Les évolutions présentées sur la figure 4 sont cohérentes avec les conclusions établies au chapitre IV. En effet, plus la température de l'essai est faible, plus la cavitation joue un rôle important au niveau des mécanismes de déformation. Ceci découle directement du contraste important entre les propriétés mécaniques des phases en présence qui tend à localiser la déformation au niveau des particules d'élastomère. Quelles que soient les conditions de sollicitation pour lesquelles l'essai ait été réalisé, on observe que pour des stades avancés de la déformation ($\epsilon_x > 10\%$), la cavitation constitue le mécanisme de déformation majeur du PP renforcé par des nodules d'élastomère. Les contributions des différents mécanismes entrant en jeu au cours de la déformation pourront toujours se mettre sous la forme d'un graphe du même aspect que celui présenté sur la figure 5.

L'allure des courbes de la figure 5 peut à première vue apparaître surprenante au regard d'autres représentations de ce type [3, 4]. En fait, ce graphe met en relief plusieurs faits caractéristiques du processus de cavitation. Tout d'abord, ce dernier se déclenche au cours de la déformation anélastique du matériau, ce qui se traduit par une diminution violente de la contribution associée au cisaillement. D'autre part, l'origine de la cavitation est le développement d'une dépression critique au sein des nodules, qui est directement reliée au niveau de contrainte macroscopique imposé par l'essai de traction.

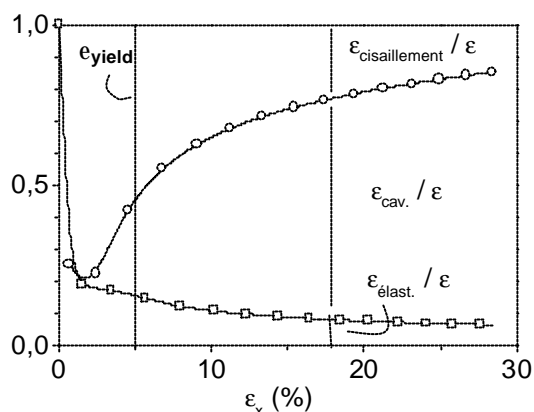


Figure 5 : Représentation des trois contributions entrant en jeu au cours de la déformation du PP modifié (essai de traction uniaxiale, (20°C, $10^{-3} s^{-1}$)).

Le phénomène est donc relativement brutal puisqu'une grande partie des nodules va être détruite lorsque ce niveau de contrainte, communément appelé seuil de cavitation, est atteint. Bien évidemment, dans la réalité, les interactions entre les particules et les différents éléments de la microstructure (voir chapitre VI) font que l'état de contrainte local n'est pas identique en tout point du matériau. Ceci contribue à élargir la gamme de déformations macroscopiques pour laquelle les particules peuvent caviter. Ces éléments tendent à expliquer la diminution importante de la contribution issue des mécanismes de cisaillement qui est mise en évidence à partir de la déformation seuil de cavitation.

On rappelle que l'analyse par rétrodiffusion cohérente de la lumière a par ailleurs établi que la densité de particules ayant été détruites était quasiment constante au-delà de 10% de déformation : l'augmentation de la contribution cavitationnelle est alors uniquement due à l'augmentation de taille des cavités.

Nous devons cependant nous méfier de ce type de représentation qui ne traduit pas toujours avec exactitude la part relative des différents micromécanismes de déformation. Dans le cas de la croissance de craquelures par exemple, la variation de volume est égale à la déformation ϵ_x dans la direction de traction : le graphe fait donc correspondre une valeur constante de 1 à la contribution $\epsilon_{cav.}/\epsilon$. Cependant, la croissance de ces craquelures n'aurait été possible sans le développement d'une plasticité locale : la part de $\epsilon_{cisaillement.}/\epsilon$ ne devrait pas être nulle. Les phénomènes locaux ont donc tendance à être ignorés au profit d'une approche très globale. Dans le cas de la cavitation des particules, la plasticité locale engendrée par la croissance des cavités n'est pas prise en compte.

2.4. Remarque concernant les variations de volume inélastique

Nous avons eu l'idée d'analyser le matériau à taux de déformation fixe. Plaçons nous à 25% de déformation. Le graphe de la figure 6 présente la variation de volume mesurée en fonction des conditions de la sollicitation pour des essais de traction uniaxiale réalisés sur des échantillons à l'état brut. Pour une vitesse donnée, la variation de volume inélastique suit une évolution linéaire en fonction de température de l'essai. Ceci donne à penser que le micromécanisme de déformation dilatant qui intervient au cours de l'endommagement est le même sur toute la gamme de mesures. Nous savons que c'est la cavitation des particules d'élastomère qui est responsable de cette augmentation de volume. Dès lors, on s'aperçoit qu'il sera possible de s'affranchir de ce phénomène en travaillant dans des conditions telles que $T \geq 82^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} < 10^{-4}\text{s}^{-1}$.

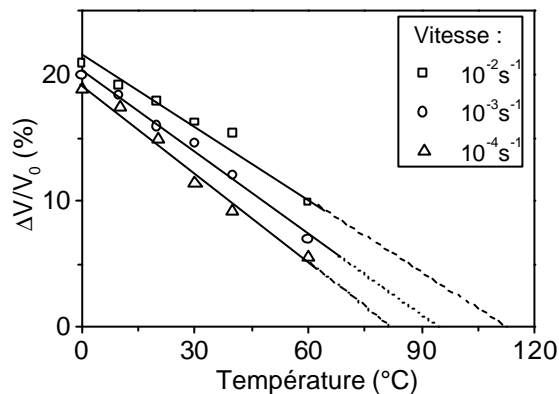


Figure 6 : Evolution du taux de variation de volume mesuré à 25% de déformation en fonction des conditions en vitesse et température de l'expérience de traction uniaxiale.

A partir du principe d'équivalence temps-température (il a été établi au chapitre III qu'une décade équivalait à 12°C pour le PP renforcé), nous en déduisons que des essais de traction uniaxiale à 60°C effectués à une vitesse inférieure ou égale à 10^{-6}s^{-1} ne devraient pas conduire à l'apparition de cavités au sein du matériau. Ce type d'expérience sera étudié dans le paragraphe suivant.

On remarque d'autre part que la comparaison, par extrapolation des droites de la figure 6, des valeurs des températures correspondant à une variation de volume nulle permet de confirmer la valeur de l'écart de température correspondant à une décade de vitesse.

3. STABILITE DE LA CONTRAINTE DE CAVITATION

Au chapitre III, des considérations théoriques nous ont permis de mettre en évidence la relation directe entre la nature de l'élastomère et la contrainte de cavitation macroscopique $\langle \sigma_{cav} \rangle$. De fait, nous en avons déduit la stabilité de cette contrainte de cavitation puisque les propriétés mécaniques de la phase élastomère ne varient pas ou très peu sur la gamme de températures étudiée ($T \gg T_g$ de l'élastomère). Cependant, l'incertitude sur la détermination de $\langle \sigma_{cav} \rangle$ est importante (voir annexe 3) : la contrainte mesurée évolue de 12 à 25 MPa sur la gamme de vitesses et de températures testées. Nous nous proposons maintenant d'étudier le comportement d'un matériau sollicité à un niveau de contrainte tel que le processus de cavitation ne pourra théoriquement plus se déclencher ($\sigma < 12\text{MPa}$). A ces fins, des essais à 60°C et à des vitesses de sollicitation de 10^{-5} et 10^{-6}s^{-1} ont été réalisés. Nous les avons comparés à celui correspondant à une vitesse de 10^{-4}s^{-1} , qui constituera le cas de référence.

On note que les mesures de variation de volume ici présentées sont à considérer sous un aspect purement qualitatif. En effet, des phénomènes parasites liés à la localisation des déformations ont contribué à rendre très importante l'erreur sur ces résultats (voir annexe 3).

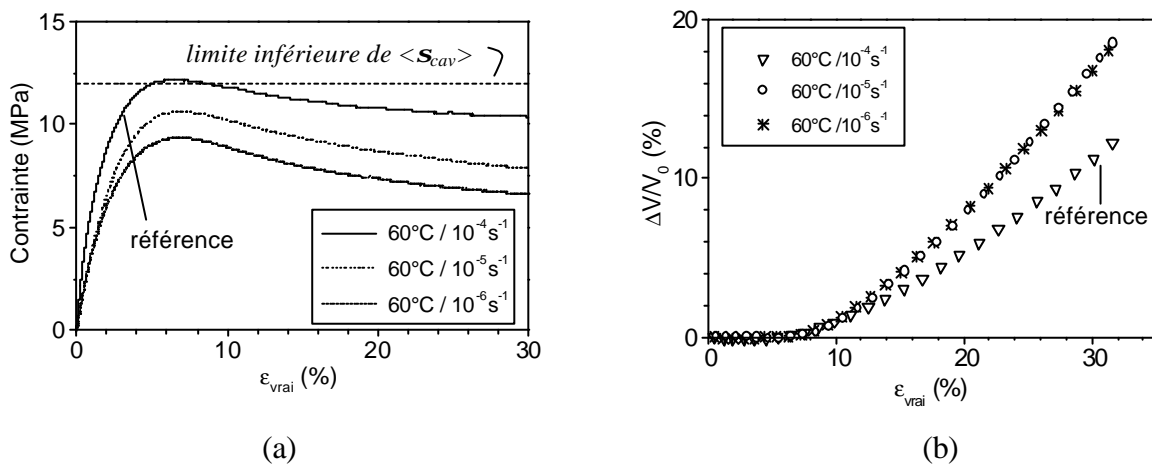


Figure 7 : Evolution au cours d'essais de traction uniaxiale à 60°C pour diverses vitesses : a) de la contrainte ; b) de la variation de volume non élastique .

Bien que nous nous soyons placé dans des conditions où le phénomène de cavitation des particules d'élastomère ne devrait plus intervenir, nous observons néanmoins une augmentation importante du volume non élastique pour les essais effectués à 10^{-5} et 10^{-6}s^{-1} . Afin de vérifier que cette augmentation du volume est due à d'autres micromécanismes dilatants que la cavitation des particules, nous avons décidé d'utiliser la microscopie électronique à balayage. Une étape préalable de coupe à très basse température a permis d'obtenir des surfaces planes à l'échelle du dispositif d'analyse. Sauf indications contraires, la

direction de traction correspond à la verticale des clichés présentés. Les images correspondent à des taux de déformations de l'ordre de 25%.

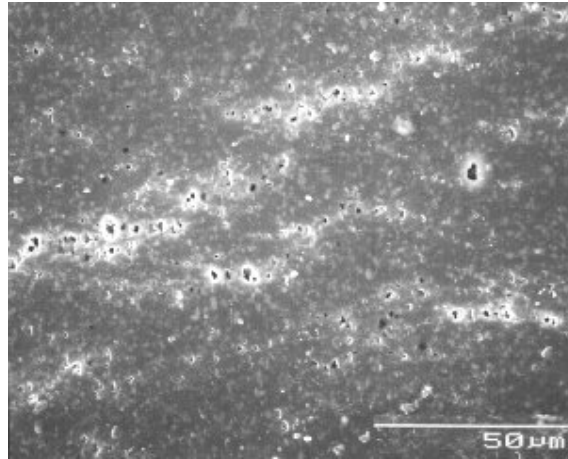


Figure 8 : Cliché de microscopie électronique à balayage : PP renforcé au choc sollicité en traction uniaxiale à (60°C, $10^{-4} s^{-1}$).

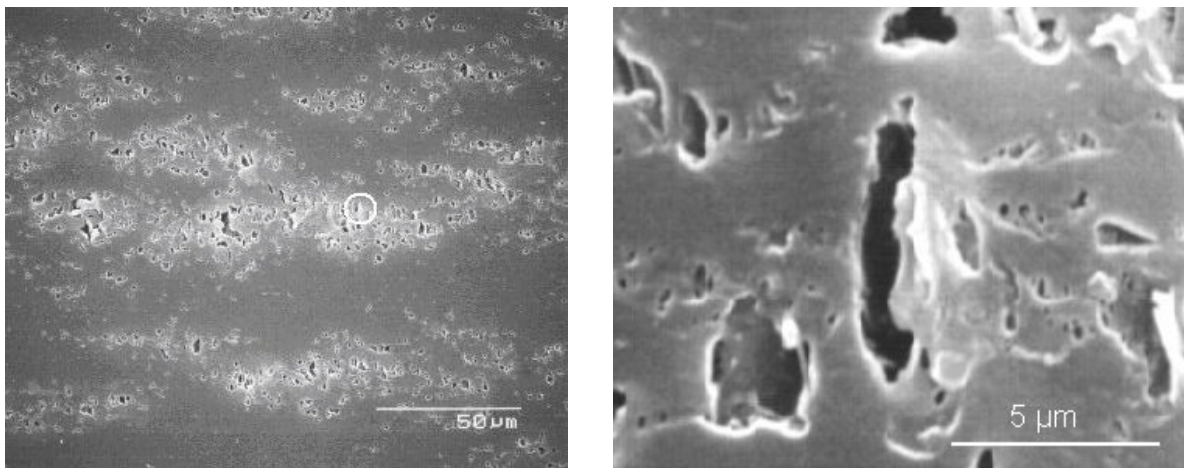


Figure 9 : Clichés de microscopie électronique à balayage : PP renforcé au choc sollicité en traction uniaxiale à (60°C, $10^{-5} s^{-1}$) (l'image de droite correspond à un agrandissement de la zone cerclée de blanc sur la photo de gauche).

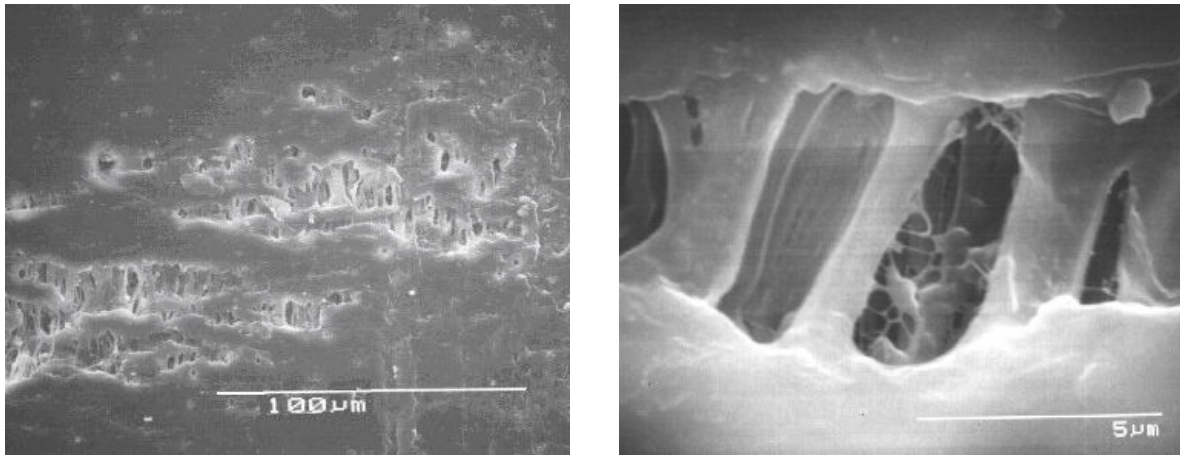


Figure 10 : Clichés de microscopie électronique à balayage : PP renforcé au choc sollicité en traction uniaxiale à (60°C, 10^{-6}s^{-1}) (à droite : détail).

Dans l'état de référence (60°C, 10^{-4}s^{-1}), les cavités sont organisées en bandes perpendiculaires à la direction de traction (voir remarques sur l'organisation des diffuseurs dans le chapitre IV). Elles ont une forme bien définie, légèrement ovale et allongée dans la direction de traction. Leur taille est régulière et de l'ordre du micron.

Lorsque l'on diminue la vitesse de sollicitation d'une décade, la taille des diffuseurs augmente notablement : elle est alors comprise entre 5 et 10 μm . Leur allure s'apparente alors plus à celle de cavités très étirées avec un rapport hauteur sur largeur pouvant aller jusqu'à 10. Des éléments de matrice sous forme de fibrilles sont souvent perceptibles en périphérie ou à l'intérieur de ces trous. A l'équateur de certains nodules, des sous structures témoignant du développement de craquelures dans la matrice peuvent être détectées (voir figure 9, photographie de droite où l'on distingue des alignements horizontaux de cavités d'une centaine de nanomètres).

Pour les clichés réalisés sur des échantillons étirés à une vitesse de 10^{-6}s^{-1} , l'endommagement est très hétérogène et s'organise sous forme de craquelures. Des fibrilles de diamètre de l'ordre de 1 à 5 μm sont visibles. Il est cependant impossible de savoir si les zones de vides tiennent leur origine de la formation de cavités au sein des nodules d'élastomère ou si elles ont pris naissance au sein de la matrice. Il semblerait néanmoins que certains nodules, peu nombreux, aient cavités : en effet, des débris de particules sont parfois visibles entre les fibrilles comme le montre la photographie de la figure 10.

A vitesse de sollicitation modérée (cas de référence), seul le processus de cavitation est responsable de l'augmentation de volume du matériau. Les cavités sont générées à l'intérieur des particules d'élastomère et restent confinées en leur sein. Ceci explique la relative régularité des dimensions des diffuseurs.

Pour la vitesse la plus lente (10^{-6}s^{-1}), la cavitation des particules n'est plus le mécanisme majoritaire induisant une augmentation de volume du matériau. Le phénomène a même quasiment disparu : ce sont maintenant des craquelures de taille importante qui vont

préférentiellement se développer. La mobilité moléculaire accrue rend possible le désenchevêtrement des macromolécules : les fibrilles sont alors formées par un mécanisme d'extraction de matière. Si, de part leur taille importante et un état de contrainte spécifique à leur environnement immédiat, de rares nodules peuvent encore caviter, ils se trouveront englobés à l'intérieur des craquelures lors de la croissance de celles-ci.

L'essai réalisé sous les conditions (60°C , 10^{-5}s^{-1}) est à la limite entre ces deux régimes d'endommagement. Comme nous pouvons le constater sur la figure 9 (à droite), le mécanisme de cavitation des nodules y côtoie celui de formation des craquelures. Les sous structures formées s'apparentent à des bandes de trous très étirés autour desquels des cavités se développent au sein même de la phase matrice.

La mise en évidence de conditions de sollicitation pour lesquelles la variation de volume non élastique du matériau serait nulle apparaît donc impossible. En effet, lorsque l'on diminue la vitesse de sollicitation, le processus d'endommagement par cavitation de la phase élastomère passe progressivement le relais à un autre micromécanisme de déformation, lui aussi dilatant, qui est la formation de craquelures. Notre technique de mesure de volume ne nous permet malheureusement pas de séparer les contributions de ces différents mécanismes dilatants. Cependant, cette étude sommaire a bel et bien permis de montrer que pour certaines conditions de la sollicitation correspondant à un niveau de contrainte faible, la cavitation des particules d'élastomère tendait à disparaître. Ceci confirme que, pour une sollicitation de type traction uniaxiale au-dessus de la température de transition vitreuse de l'élastomère, ce phénomène est associé à l'atteinte d'une contrainte seuil qui dépend uniquement de la nature de la phase de renfort.

REFERENCES

- [1] BUCKNALL C.B., RIZZIERI R., D.R. MOORE, , 'Detection of rubber particle cavitation in toughened PMMA using dynamic mechanical tests', Polymer, vol 41, pp 4149-4156, 2000
- [2] Mc KINNEY J.E., BELCHER H.V., MARVIN R.S., Trans. Soc. Rheology, vol 4, pp 347, 1960
- [3] FRANK O., LEHMANN J., Colloids and Polymer Science, vol 264, pp 473-481, 1986
- [4] BEGUELIN P., 'Approche expérimentale du comportement mécanique des polymères en sollicitation rapide', Thèse de Doctorat n° 1572, EPF Lausanne, 1996

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DES PARTICULES SOUS UN MODE DE SOLLICITATION UNIAXIAL

INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DES PARTICULES

SOUS UN MODE DE SOLLICITATION UNIAXIAL

RESUME DU CHAPITRE VI	165
1. INTRODUCTION	170
2. MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS	171
2.1. Rappels concernant la microstructure du PP	171
2.2. Modélisation du volume élémentaire représentatif (VER)	172
2.2.1. Matrice isotrope	172
2.2.2. Matrice anisotrope	173
2.3. Comportement mécanique des phases	174
2.3.1. Matrice isotrope	174
2.3.2. Matrice anisotrope	174
3. MODELISATIONS FAISANT INTERVENIR UNE MATRICE ISOTROPE	176
3.1. Présentation des divers cas et paramètres de l'étude	176
3.2. Résultats	181
3.2.1. Milieux périodiques simples	181
<u>3.2.1.1. Comparaison des résultats issus de maillages à 2 et 3 dimensions et généralités</u>	<u>181</u>
<u>3.2.1.2. Milieu dilué</u>	<u>182</u>
3.2.1.2.1. Cavitation	182
3.2.1.2.2. Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement	182
a) Résultats bruts	182
b) Critères de déclenchement macroscopique	183
<u>3.2.1.3. Milieux concentrés</u>	<u>185</u>
3.2.1.3.1. Cavitation	185
3.2.1.3.2. Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement	186
a) Résultats bruts	186
b) Critères de déclenchement macroscopique	188
<u>3.2.1.4. Sollicitation plastique</u>	<u>190</u>
3.2.2. Introduction d'une notion de désordre dans un milieu périodique	191
<u>3.2.2.1. Nodule en interaction avec un proche voisin</u>	<u>191</u>
3.2.2.1.1. Milieu dilué	191
a) Cavitation	191
b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement	192
3.2.2.1.2. Milieu concentré	194
a) Cavitation	194
b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement	195
<u>3.2.2.2. Nodule en interaction avec une surface libre</u>	<u>196</u>
3.2.2.2.1. Milieu dilué	196
a) Cavitation	196
b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement	197
c) Application au cas d'une étude de surface	198

3.2.2.2.2. <i>Milieu concentré</i>	199
a) Cavitation	199
b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement	199
3.2.2.2.3. <i>Nodule en interaction avec deux surfaces libres</i>	200
a) Généralités et cavitation	200
b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement	201
3.2.3. Comparaison de l'influence d'une surface libre et d'un nodule voisin	201
3.2.4. Proximité d'un élément très rigide	203
4. MODELISATIONS FAISANT INTERVENIR UNE MATRICE ANISOTROPE	205
4.1. Sollicitation dans la direction la plus rigide	205
4.2. Sollicitation dans la direction la moins rigide	206
4.3. Conclusion	207

RESUME DU CHAPITRE VI

Nous savons, d'après les études réalisées en microscopie, que l'environnement local d'une particule va jouer un rôle de grande importance sur la possibilité de déclenchement du mécanisme de cavitation. Dans ce chapitre, nous avons décidé de prendre en compte par l'intermédiaire de simulations éléments finis l'influence de divers éléments caractéristiques de la microstructure du PP renforcé au choc sur le champ de contrainte se développant localement au voisinage d'une particule. Les simulations réalisées font toutes références à des expériences de traction uniaxiale, et proposent avant tout une étude de sensibilité.

La majeure partie de notre étude de modélisation va se baser sur l'hypothèse de l'**isotropie** de la matrice dans laquelle sont inclus les nodules. La comparaison avec des micrographies et certaines mesures issues d'essais expérimentaux fera intervenir divers matériaux.

Dans un premier temps, nous avons raisonné à partir d'un milieu *périodique simple*. Chaque particule possède un certain nombre de voisins situés à une même distance qui est fonction de la fraction volumique de renfort du matériau.

Dans le cas d'un milieu *dilué* (que nous considérerons équivalent à une fraction de renfort de 1%), il est possible de définir analytiquement les concentrations de contrainte à l'interface matrice particule et de discuter de la compétition entre les différents micromécanismes de déformation. Ces concentrations sont maximales à l'équateur de la particule, qui s'est donc imposé comme le site préférentiel de déclenchement potentiel de craquelures et de plasticité localisée. Dans l'hypothèse où des craquelures vont croître à partir de cette position, des calculs éléments finis ont montré qu'elles se propageraient dans une direction perpendiculaire à la traction. Dans la suite de nos investigations, c'est uniquement à l'équateur des particules que nous étudierons la possibilité de déclencher tel ou tel micromécanisme de déformation.

Il est apparu que sur une large gamme de conditions de sollicitation, la transmission de la contrainte imposée au matériau dans la matrice et le nodule pouvait être considérée comme une fonction constante. Ce sont donc les évolutions des critères de déclenchement des mécanismes de déformation qui vont expliquer les transitions entre mécanismes de déformation selon les conditions de la sollicitation. On note par exemple que la plasticité se développera d'autant plus facilement que la température sera élevée. La cavitation est quant à elle uniquement reliée à la nature de l'élastomère, et de ce fait indépendante des conditions de la sollicitation si l'on reste au-dessus de la température de transition vitreuse de cette phase.

Lorsque l'on *augmente la fraction volumique de particules*, les positions des différents seuils macroscopiques sont modifiées. La contrainte nécessaire à l'apparition d'une craquelure chute, et ce de manière identique à celle nécessaire au développement d'une plasticité localisée. Ces variations peuvent être aisément expliquées par l'augmentation des phénomènes d'interaction entre les particules (pour $V_f = 30\%$, certains éléments à l'équateur commencent à plastifier dès l'atteinte d'une contrainte égale à la moitié du seuil de plasticité de la matrice). Jusqu'à un taux de renfort de 20%, la contrainte macroscopique d'apparition de la cavitation reste au contraire stable. Dans la réalité, au-dessus de 10% de particules, la probabilité de former des amas devient très élevée. Le comportement d'une particule est essentiellement dicté par la fraction volumique de renfort qu'elle perçoit à courte distance, ainsi que par la position des différents éléments qui constituent son environnement proche.

Une analyse pour une contrainte supérieure au seuil de plasticité de la matrice a par ailleurs mis en évidence deux aspects importants. Tout d'abord, la perturbation des champs de contrainte induite par la présence de particules de caoutchouc reste importante lorsque le matériau se déforme de façon plastique. Deuxièmement, si la cavitation n'a pas eu lieu en élasticité, il est encore moins probable qu'elle intervienne en plasticité au cours de laquelle le matériau aura plus tendance à privilégier d'autres modes d'endommagement. Notre analyse sera donc limitée à l'étude des déformations élastiques.

Par le biais de l'introduction d'une *notion de désordre local*, nous avons pu discuter de l'influence de la présence à proximité de la particule de divers éléments perturbants.



Figure 1 : Position d'un élément perturbant par rapport à la particule étudiée : à gauche, nodule voisin ; à droite, surface libre.

Il est intéressant d'analyser en parallèle dans le cas *dilué* le rôle d'un nodule *voisin* aligné perpendiculairement à la direction de traction et d'une *surface libre* présente à proximité de la particule étudiée. Les schémas correspondant à ces deux cas sont représentés sur la figure 1.

Si nous nous focalisons sur la valeur du niveau de dépression dans le nodule, nous remarquons que ces deux situations ont des effets inverses. En effet, alors que la proximité d'un voisin va conduire à une augmentation de la dépression, celle d'une surface libre entraîne une diminution qui, pour une même distance d'interaction, est d'ampleur plus importante. L'influence des nodules voisins est donc de second ordre par rapport aux perturbations introduites par le voisinage d'une surface libre. D'autre part, on remarque que la distance à partir de laquelle l'effet de l'élément perturbant commence à être ressenti est indépendante de la nature de celui-ci (elle correspond à 0.7 fois le rayon de la particule pour une modification de la dépression de 5% environ), et par conséquent n'est pas reliée au sens (baisse ou augmentation) de la variation. Il faut cependant garder à l'esprit que les nodules concernés par l'influence d'un bord libre restent peu nombreux alors que l'existence de regroupement de particules sera fréquente dans le cas des fractions volumiques usuellement employées.

Considérons maintenant la compétition entre les micromécanismes de déformation à l'équateur de la particule. Des calculs analytiques ont mis en évidence que dans le cas où la particule était très proche de l'élément perturbant (c'est à dire que la distance qui les sépare était inférieure à un dixième de rayon), la concentration de contrainte au point de quasi-contact tendait vers l'infini. La seule chose que l'on puisse en conclure, c'est que ce site favorisera le déclenchement d'un processus de déformation plastique très localisé qui pourra notamment se produire sous la forme d'une création de craquelure.

Les modifications du niveau de dépression au sein des particules sont limitées par *l'augmentation de la fraction volumique* qui se traduit par la présence d'autres nodules alignés dans la direction de traction. Cet effet, qui avait précédemment été mis en évidence par Géhant [5] sous l'appellation d'effet 'écran', est observé dès que V_f est supérieur à 10%. Les distances d'interaction mises en jeu sont identiques à celles évoquées précédemment.

D'autre part, le fait de considérer des milieux plus concentrés ne remet nullement en question les modifications des facteurs de concentration de contrainte induites par la présence d'un élément perturbant. L'influence de la valeur de V_f vient simplement se rajouter à celle de l'existence d'un voisin ou d'une surface à proximité de la particule.

Dans le cas d'observations de surface par AFM ou MEB, la validité des micromécanismes détectés n'est pas remise en cause. Dans le cas de craquelures, celles-ci pourront se déclencher préférentiellement à proximité du milieu libre de contraintes mais ne constitueront en aucun cas un phénomène marginal. Elles interviendront aussi dans le matériau en masse, mais pour des taux de déformation qui pourront être plus importants. Le mécanisme de cavitation pourra lui être retardé (chute de la dépression) par rapport à la situation au cœur du matériau. Les simulations ont d'autre part confirmé des résultats expérimentaux faisant état de l'apparition de vallonnements, formant des creux d'une

profondeur de l'ordre de quelques dixièmes de rayon, à la verticale des nodules très proches de la surface lorsque le matériau avait été suffisamment étiré.

Les résultats recueillis dans le cadre de l'étude d'une couche mince contenant 20% de particules ont par ailleurs montré que les informations issues d'expériences de traction sur films en MET pouvaient être considérées comme valides. Compte tenu des tailles respectives des particules (quelques microns au maximum) et des films (plusieurs centaines de microns), le milieu peut être considéré comme infini : seules quelques particules isolées proches de la surface pourront développer des modes de déformation non représentatifs du matériau dans son ensemble.

Dans le cas où l'élément perturbant est constitué par une *entité très rigide*, nous avons envisagé une modélisation très grossière qui nous a cependant permis de relever une tendance principale. Lorsqu'un élément de ce type est présent dans la direction de la sollicitation uniaxiale, il entraîne un gain de dépression interne dans la particule avec laquelle il est aligné. Ceci confirme le fait, évoqué précédemment dans l'analyse en parallèle des influences d'un nodule voisin et d'une surface libre, que la nature de la modification de la dépression est clairement dépendante des caractéristiques mécaniques de l'élément perturbant le champ des contraintes.

Dans toute cette analyse, il nous faut garder à l'esprit que nous disposons uniquement d'informations concernant l'amorçage des mécanismes de déformation. Nous ne savons pas quel sera le rôle du développement d'un processus plastique particulier sur la modification du champ des contraintes locales à proximité du nodule. Il devient alors en effet impossible de raisonner sur les facteurs de concentration de contrainte obtenus à partir de simulations décrivant l'influence d'un nodule intact dans un milieu non endommagé. Des travaux ultérieurs devront être réalisés afin de prendre en compte ces perturbations sur la suite de la séquence d'endommagement du matériau.

Dans le cadre de la confrontation de nos résultats de simulation avec des clichés de microscopie, seule l'organisation des diffuseurs en bandes perpendiculaires à la direction de traction a été clairement mise en évidence. On note par ailleurs que l'effet de taille des particules n'a pas été pris en compte dans nos calculs.

Enfin, dans une étude plus prospective, nous avons décidé de considérer le cas d'une matrice **anisotrope**. En effet, à partir de considérations théoriques sur la microstructure du PP et sur l'organisation des lamelles cristallines, il a été défini que les nodules pouvaient percevoir une certaine anisotropie de la matrice avant même que l'on ne commence à déformer le matériau. Cependant, les informations disponibles dans la littérature concernant les caractéristiques mécaniques des différentes phases et entités d'un polymère semi-cristallin

sont quasi inexistantes. Dans une première approche, nous avons donc choisi d'entreprendre des simulations en milieu dilué faisant intervenir un milieu isotrope transverse en considérant un rapport d'anisotropie modéré.

Les résultats obtenus montrent que l'anisotropie locale de la matrice a une influence sur le processus de cavitation des particules car un surplus du module d'Young dans une direction perpendiculaire à la traction permet de favoriser le phénomène en augmentant la valeur de la dépression qui se développe au sein des particules (et inversement dans le cas d'une traction selon cette direction de force). D'autre part, le déplacement du maximum de la dépression vers des taux de déformation plus importants que dans le cas de l'isotropie peut rendre possible la cavitation tardive de certaines particules, et donc étendre la gamme de déformations pour laquelle la cavitation se produit.

Il apparaît cependant difficile de relier la position du nodule dans le sphérolite à l'anisotropie du milieu, et donc de proposer un schéma d'endommagement prenant en compte cette échelle de description du matériau.

1. INTRODUCTION

Nous avons vu, à partir de l'observation des clichés de microscopie présentés dans les deux chapitres qui précèdent, que l'aptitude d'une particule à caviter était largement influencée par son environnement immédiat. Cette influence se traduit notamment par la formation, sous certaines conditions de sollicitation, de bandes de cavités perpendiculaires à la direction de traction. Le voisinage intervient sur le comportement du nodule par l'intermédiaire d'une modification de l'état de contrainte local qu'il engendre à l'échelle de la microstructure. C'est cette modification de l'état de contrainte que nous allons étudier dans ce chapitre à partir de l'utilisation de simulations faisant intervenir des calculs par éléments finis. Deux types de modélisations pourront être envisagés.

Dans la première, nous allons considérer que la matrice est globalement perçue par les particules comme un milieu isotrope ; cette hypothèse est très simplificatrice. Elle va néanmoins permettre de s'attacher plus spécifiquement à l'étude des phénomènes d'interaction entre la particule et un élément perturbant présent dans son voisinage immédiat. Cet élément pourra être constitué par une ou plusieurs autres particules, par une surface libre de contrainte (bord de l'échantillon) ou encore par une entité rigide telle qu'un fragment cristallin de matrice. Parallèlement, nous essayerons d'établir, en fonction des diverses situations étudiées, la nature du micromécanisme de déformation qui se déclenchera de manière préférentielle.

Dans un deuxième temps, c'est le caractère anisotrope de la matrice qui va être étudié. A partir des éléments recueillis sur la microstructure du PP et sur l'organisation des lamelles cristallines, il a été défini que les nodules pouvaient percevoir une certaine anisotropie de la matrice de PP avant même que l'on ne commence à déformer le matériau. Cependant, les informations disponibles dans la littérature concernant les caractéristiques mécaniques des différentes phases et entités d'un polymère semi-cristallin sont quasi inexistantes. A la lumière de ces considérations, nous avons entrepris des simulations faisant intervenir des milieux dilués (les particules ne vont alors pas interagir) pour lesquels un état d'anisotropie particulier a été envisagé : il correspond à des propriétés isotropes transverses de la matrice. Dans ce cas, c'est essentiellement l'influence de l'anisotropie du milieu sur le phénomène de cavitation de la particule qui sera discutée.

Ces simulations éléments finis constitueront avant tout une étude de sensibilité qui permettra de définir des tendances générales quant à l'influence relative de différents paramètres sur le processus de cavitation.

Il est d'autre part possible de rattacher ces différentes études de cas à l'environnement immédiat des particules de renfort au sein de la microstructure sphérolitique du PP.

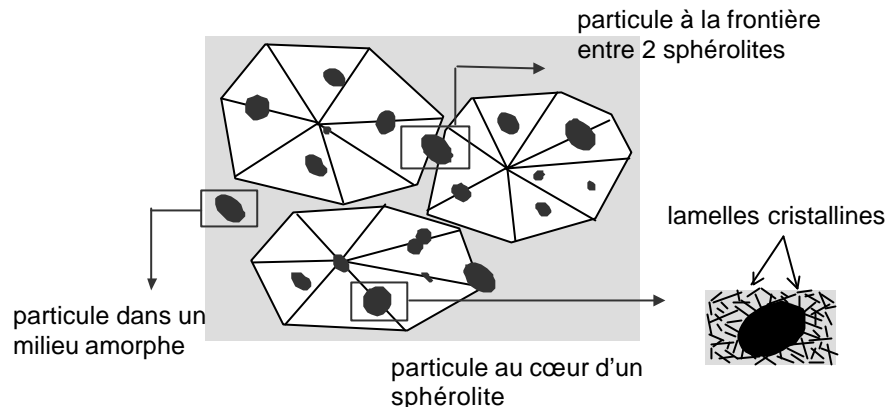


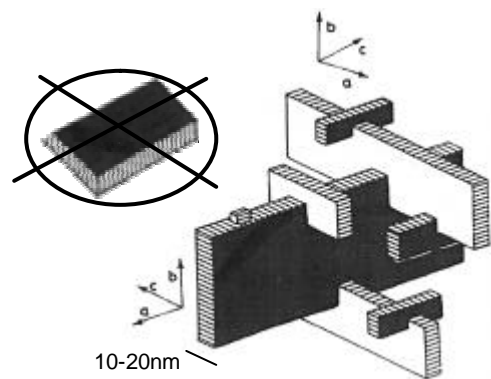
Figure 1 : Exemples de localisations possibles des nodules d'élastomère au sein de la microstructure de la matrice PP semi-cristalline.

Les modélisations faisant intervenir un milieu anisotrope pourront correspondre au cas de particules présentes au cœur des sphérolites. De la même façon et avec des degrés d'anisotropie différents, ces simulations pourront être associées à des nodules se trouvant à la frontière entre deux entités sphérolitiques. Lorsque la particule est proche du bord du sphérolite, on peut supposer qu'elle côtoie un milieu beaucoup plus aisément déformable. L'approximation grossière qui peut être faite consiste à dire qu'elle se situe à proximité d'une surface libre de contrainte.

Dans le cas où la particule est totalement incluse dans l'amorphe inter sphérolitique, son comportement pourra être assimilé à celui d'un nodule dans un milieu isotrope percevant à courte distance une certaine fraction volumique de renfort. Si un sphérolite est présent dans son environnement proche, cette situation sera décrite par la présence d'une entité rigide à proximité de la particule considérée.

2. MODELISATION PAR ELEMENTS FINIS

2.1. Rappels concernant la microstructure du PP



*Figure 2 : Représentation schématique trois dimensions du branchage lamellaire au sein d'un sphérolite de type **a** (d'après [1]).*

Les sphérolites contenus dans le PP que nous étudions sont essentiellement de type α . Ces derniers sont constitués de deux populations de lamelles qui se développent quasi perpendiculairement l'une par rapport à l'autre. Il n'existe pas de lamelles possédant un axe de chaîne correspondant à la verticale du schéma ici présenté : cette direction est donc une direction de faiblesse de la microstructure. On note par ailleurs que cette représentation est valable à une échelle très locale, ce qui fait que l'anisotropie que va ressentir la particule sera d'autant plus modérée que la taille du nodule sera grande. Par conséquent, les rapports d'anisotropie utilisés dans nos simulations conserveront des valeurs relativement peu élevées. C'est donc une structure faisant intervenir des propriétés mécaniques plus faibles dans une unique direction qui apparaît comme la plus adéquate à la description de notre matériau sain.

2.2. Modélisation du volume élémentaire représentatif (VER)

Les simulations du comportement mécanique de matériaux polymères bi-phasiques sous forme d'une matrice et d'une phase dispersée de type nodulaire ont été réalisées à partir du logiciel de calcul éléments finis Abaqus®. Ce dernier offre le choix d'une classe d'éléments particuliers notés 'éléments hybrides', qui permet une meilleure gestion de la quasi-incompressibilité inhérente aux matériaux caoutchoutiques.

Le taux d'élastomère contenu dans notre matériau est caractérisé par l'intermédiaire de la fraction volumique de renfort V_f . L'adhésion entre la matrice et les nodules est quant à elle supposée parfaite : nous ne prenons donc pas en compte l'apparition éventuelle d'une décohésion à l'interface.

2.2.1. Matrice isotrope

L'emploi d'un modèle à trois dimensions s'est révélé nécessaire compte tenu de l'absence de symétrie de la conjugaison des géométries considérées et des conditions de sollicitation de l'étude. La cellule représente un quart de pavé (figure 3). Le pavé complet est obtenu par symétrie par rapport aux plans définis par (x, z) et (y, z) . Tous les calculs effectués correspondent à des expériences de traction uniaxiale dans la direction x . La cellule sera sollicitée par l'imposition d'un déplacement sur la face définie par la normale z et opposée au nodule (schématisé par des flèches épaisses sur la figure 3a).

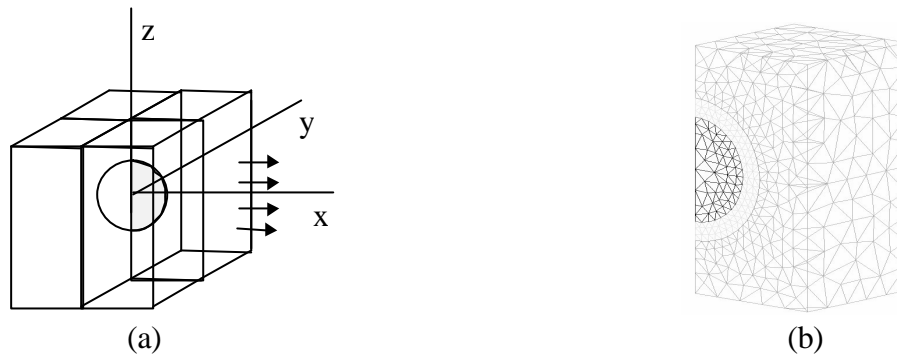


Figure 3 : Maillage à trois dimensions : a) nodule au centre de la cellule élémentaire ;
b) exemple de maillage automatique (ici, $V_f = 10\%$).

La génération du maillage se fait de manière automatique à l'aide du logiciel CASTEM2000©. Les éléments utilisés pour l'ensemble du matériau sont des tétraèdres à six nœuds. Des essais réalisés avec d'autres éléments plus riches rendant compte de résultats de calculs similaires, nous avons choisi d'utiliser la formulation la plus simpliste pour optimiser les convergences en calcul non linéaire avec un schéma d'intégration implicite.

2.2.2. Matrice anisotrope

Le modèle utilisé se base sur une description du matériau à partir de cellules axisymétriques à deux dimensions. En effet, le matériau dans son ensemble peut aussi être décomposé en un empilement de cellules hexagonales, comme cela est schématisé sur la figure 4a. Chaque cellule hexagonale sera assimilée à une cellule cylindrique. De ce fait, il est alors possible de ne mailler qu'un quart de plan qui, par symétrie de révolution par rapport à l'axe z et symétrie simple par rapport au plan contenant r, nous permet de décrire entièrement le milieu considéré. Le maillage associé est représenté sur la figure 4b.

Les simulations effectuées seront de deux natures. Si l'on impose un déplacement sur le côté de la cellule perpendiculaire à la direction z, le matériau sera sollicité en traction uniaxiale selon z. Si l'on impose un déplacement sur le côté perpendiculaire à la direction r, le matériau subira une bi-traction dans cette direction.

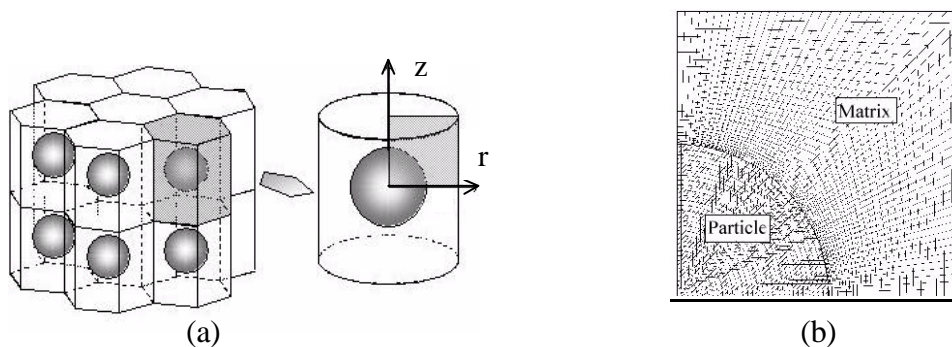


Figure 4 : Modèle à deux dimensions : a) empilement de cellules hexagonales ;
b) maillage correspondant au modèle à deux dimensions.

De la même façon qu'au cas précédent, nous utilisons le logiciel CASTEM2000© afin de générer un maillage automatique de notre modèle plan. Les éléments utilisés sont des triangles à trois nœuds.

2.3. Comportement mécanique des phases

Le caractère à la fois viscoélastique et viscoplastique de ces matériaux bi-phasiques a volontairement été ignoré. Toutefois, il pourra être pris en compte par le biais d'une dépendance des caractéristiques mécaniques en fonction de température et de la vitesse de sollicitation supposée. On notera que pour la majeure partie des polymères, le rapport σ_y/E est très peu affecté par les conditions de sollicitation.

2.3.1. Matrice isotrope

MATRICE

Comportement élastique-plastique parfait

$$E_m = 2 \text{ GPa} ; \nu_m = 0.35$$

$$\langle \sigma_y \rangle = 100 \text{ MPa pour } \varepsilon_{\text{yield}} = 5\%$$

$$K_m = 2.22 \text{ GPa}$$

NODULE

Comportement hyper-élastique néo-hookéen

$$E_r = 1 \text{ MPa} ; \nu_r = 0.49985$$

$$K_r = 1.11 \text{ GPa}$$

$$K_m / K_r = 2$$

Tableau 1: Simulation du cas correspondant à une matrice isotrope : caractéristiques mécaniques de la matrice et de la phase élastomère.

Les valeurs numériques reportées dans le tableau 1 sont relatives au cas d'une matrice PMMA renforcée par des nodules pleins. Elles doivent être considérées sous un aspect purement qualitatif puisque nous rappelons que nos simulations proposent un étude de sensibilité.

2.3.2. Matrice anisotrope

L'anisotropie de la matrice peut être abordée de diverses manières. Nous avons choisi d'étudier la situation particulière où l'on conserve l'isotropie transverse du matériau. Si l'axe d'isotropie transverse est repéré par la direction z , le matériau conserve des propriétés 'isotropes' dans tous les plans normaux à cette direction. La relation matricielle entre les déformations et les contraintes peut alors s'écrire sous la forme :

$$\begin{Bmatrix} e_{11} \\ e_{22} \\ e_{33} \\ e_{12} \\ e_{23} \\ e_{13} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} & \frac{-\nu_{xy}}{E_x} & \frac{-\nu_{xz}}{E_x} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_{xy}}{E_x} & \frac{1}{E_x} & \frac{-\nu_{xz}}{E_x} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_{xz}}{E_x} & \frac{-\nu_{xz}}{E_x} & \frac{1}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1+\nu_{xy}}{E_x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{xz}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{xz}} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \end{Bmatrix} \quad (1)$$

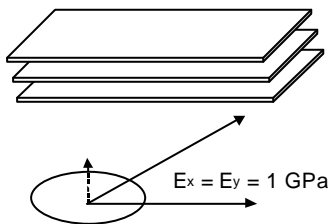
Le tenseur des souplesses est caractérisé par cinq coefficients indépendants qui sont les modules d'Young E_z et E_x , le module de cisaillement G_{xz} , et deux coefficients de contraction ν_{xy} et ν_{xz} . Le module de cisaillement autour de l'axe z G_{xy} , ainsi que le coefficient de Poisson ν_{yz} seront quant à eux définis à partir des relations suivantes :

$$G_{xy} = \frac{E_x}{2(1 + \nu_{xy})} \quad (2)$$

$$\frac{\nu_{xz}}{E_x} = \frac{\nu_{yz}}{E_y} \quad (3)$$

On note que dans la modélisation du VER développée au paragraphe précédent, la direction radiale r correspond aux directions x et y ici utilisées. D'après l'étude de la microstructure, il est possible d'associer les directions équivalentes x et y à des directions d'avantage rigides. Le matériau que nous étudions est donc tel que : $E_x > E_z$.

STRUCTURE ISOSTROPE TRANSVERSE



Comportement élastique-plastique parfait

$$E_x = 1 \text{ GPa} ; \frac{E_x}{E_z} = 1 \text{ à } 2$$

$$\nu_{xy} = \nu_{xz} = 0.35$$

Dans les directions x et y :

$$\langle \sigma_y \rangle = 25 \text{ MPa pour } \epsilon_{\text{yield}} = 2.5\%$$

Tableau 2: Schématisation et caractéristiques mécaniques d'une matrice à isotropie transverse.

On remarque que les caractéristiques dans la direction 'forte' sont peu différentes de celles du PP renforcé par 17% de nodules d'EPR ici étudié lorsqu'il est sollicité uniaxialement à température ambiante et pour une vitesse de 10^{-3} s^{-1} . Les simulations sont donc relatives à un

milieu dilué pour lequel la matrice possède les propriétés d'un milieu homogénéisé contenant 17% de particules. Les propriétés de la phase élastomère sont identiques à celles présentées dans le tableau 1. Le rapport des modules de compressibilité devient dépendant de la direction considérée : il est compris entre 0.5 et 1. Le rapport σ_y/E est considéré indépendant de la direction d'analyse, et est égal à $2.5 \cdot 10^{-2}$.

3. MODELISATIONS FAISANT INTERVENIR UNE MATRICE ISOTROPE

3.1. Présentation des divers cas et paramètres de l'étude

Les simulations qui vont être présentées dans cette partie ont été obtenues à partir de calculs par éléments finis correspondant à des expériences de traction uniaxiale.

Dans le premier paragraphe, notre matériau est décrit comme un milieu périodique simple. Dans le cas dilué, que nous considérons comme correspondant à une fraction de renfort de 1%, les particules sont séparées par une distance D telle que leur comportement n'est pas influencé par la présence des nodules environnants. Lorsque l'on considère des fractions volumiques supérieures, la taille de la particule d'élastomère devient importante par rapport aux dimensions de la cellule : les différentes particules interagissent. Le champ des contraintes locales autour d'un nodule est modifié par la présence d'un certain nombre de voisins dans son environnement extérieur (figure 5).

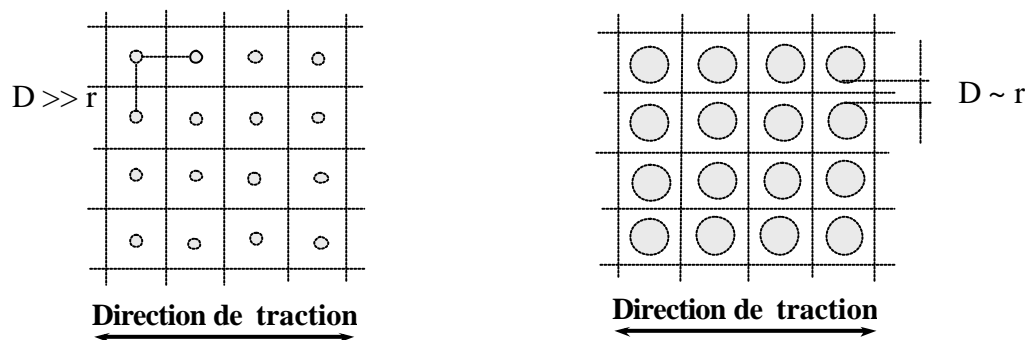


Figure 5 : Représentation schématique d'un milieu périodique simple : a) milieu dilué ($V_f = 1\%$) ; b) milieu concentré ($V_f \approx 5\%$).

Bien évidemment, ces situations ne sont que très peu représentatives de notre matériau réel puisque les particules sont en fait distribuées de manière aléatoire dans la matrice. Cependant, les éléments finis fournissent un outil de premier intérêt car ils nous permettent notamment d'étudier la compétition entre les différents mécanismes de déformation au cours de la sollicitation du matériau. Dans un polymère renforcé, les particules agissent comme autant de

sites de concentration de contrainte et c'est à leur niveau que se déclenchent les divers mécanismes de déformation. En effet, les critères d'apparition de l'un ou l'autre mécanisme d'endommagement sont définis par les valeurs de la contrainte ou de la déformation en un point particulier du matériau.

Dans le cas du mécanisme de cavitation, nous avons vu que la valeur de la dépression interne du nodule, P_n , était le paramètre régissant ce mode d'endommagement.

Pour la plasticité, nous avons choisi de nous baser sur le critère défini par von Mises. Il y a développement d'une plasticité localisée lorsque la contrainte de cisaillement σ_e est, au lieu considéré, supérieure au seuil de plasticité σ_y de la matrice avec :

$$\sigma_e = \{1/2[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]\}^{1/2} \quad (4)$$

où σ_1 , σ_2 et σ_3 sont les contraintes dans les directions principales.

Le critère d'apparition de craquelure que nous avons utilisé est celui de Bowden et Oxborough [2, 14]. Il postule que les craquelures naissent quand la déformation dans n'importe quelle direction atteint une valeur critique ϵ_c qui est telle que :

$$\begin{aligned} \epsilon_c &= Y' + X'/\sigma_h \text{ lorsque } \sigma_h > 0 \text{ et} \\ \epsilon_c &= \infty \text{ lorsque } \sigma_h \leq 0 \end{aligned} \quad (5)$$

avec X' et Y' paramètres du matériau dépendant de la vitesse et la température, et σ_h la pression hydrostatique. Afin de pouvoir former une craquelure, il faut donc que la valeur du paramètre C_c , critère de craquelure, soit positive. C_c est par ailleurs défini par :

$$C_c = \epsilon_m - \epsilon_c \quad (6)$$

où ϵ_m est la déformation maximale mesurée qui se développe dans une direction définie par la normale n_m . En postulant une déformation ϵ_c élastique, ce critère peut aussi se réécrire de la manière suivante dans l'espace des contraintes :

$$\sigma_1 - \nu\sigma_2 - \nu\sigma_3 = Y + X/(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (7)$$

avec $X = E_m X'$ et $Y = E_m Y'$ et E_m le module d'Young de la matrice.

Les éléments finis nous donnant accès aux valeurs des contraintes dans la matrice et dans les particules, il est donc possible de discuter de l'éventualité de l'amorçage de ces différents mécanismes par l'intermédiaire du calcul des paramètres P_n pour la cavitation, σ_e pour la plasticité et C_c pour la formation de craquelures. D'autre part, la compétition entre l'apparition de craquelures et la cavitation des particules peut être quantifiée en élasticité par le calcul du rapport M , qui s'exprime sous la forme :

$$M = \frac{EC_c}{P_n} \quad (8)$$

avec E module du matériau renforcé.

Nous calculerons ces différentes valeurs au contact entre la particule et la matrice en fonction de l'angle formé avec la direction de traction. Dans le cas d'une symétrie de l'environnement de la particule par rapport à la direction de traction, seuls les angles compris entre 0 et 90° seront étudiés. Sauf précisions contraires, la compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement sera analysée en élasticité pour une contrainte dans la direction de traction de 50 MPa. On note que cette valeur correspond à la moitié de la contrainte seuil de plasticité de la phase matrice de nos matériaux.

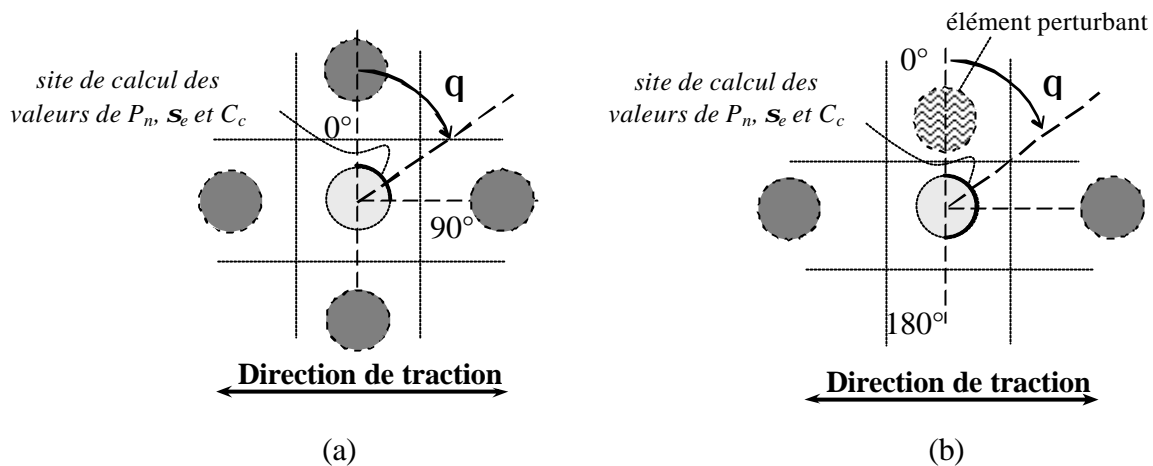
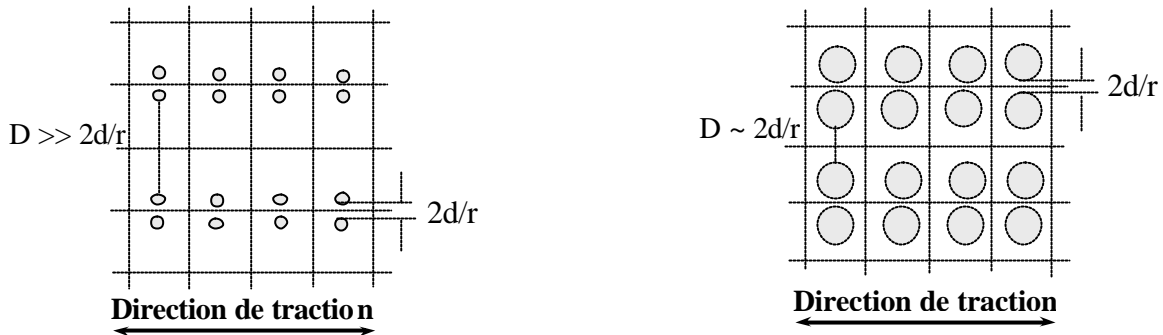


Figure 6 : Détermination de la position angulaire d'un élément à l'interface matrice/particule : a) milieu périodique simple ; b) introduction d'un élément perturbant dans la direction perpendiculaire à la traction (ici, particule voisine).

Dans un second paragraphe, nous nous sommes penchés sur les modifications introduites au niveau du champ de contrainte local d'un nodule issues de la proximité d'un élément perturbant dans une position particulière par rapport à ce même nodule. En effet, si l'on considère le cas d'une particule faisant partie d'un matériau renforcé, celle-ci réagit en fonction de la fraction volumique de renfort qu'elle perçoit à courte distance. Afin de prendre en compte les spécificités liées à l'environnement local des nodules considérés, Fond [4] a mis en oeuvre un algorithme qui calcule les interactions associées à chaque particule faisant partie d'un ensemble de sphères dispersées aléatoirement dans une matrice homogène. Cette méthode reste cependant limitée à l'étude des déformations élastiques du matériau. D'autre part, la puissance des moyens de calcul actuels ne permet malheureusement pas d'envisager l'application de la méthode des éléments finis à des milieux non périodiques générés aléatoirement. Nous avons donc décidé d'introduire artificiellement une notion de désordre dans nos simulations. Ceci a été réalisé en modifiant la position du nodule dans la cellule élémentaire et/ou les conditions aux limites de nos calculs.

Nous évoquerons dans un premier cas la présence d'un voisin situé à une distance $2d/r$ de la particule étudiée dans une direction perpendiculaire à celle de la traction. Dans le cas de milieux concentrés, seul le cas limite correspondant à $2d/r = 0.01$ sera analysé en fonction des

évolutions de la fraction volumique de renfort. La position des éléments à l'interface est alors repérée par un angle compris entre 0 et 180°, où 0° correspond à l'équateur du nodule pour lequel la proximité avec l'élément perturbant est la plus importante (figure 6b).



*Figure 7: Représentation schématique d'un milieu périodique avec présence d'un voisin :
 a) milieu dilué ($V_f = 1\%$) ; b) milieu concentré ($V_f \approx 5\%$).*

Nous sommes bien évidemment conscients que la représentation d'un milieu faisant apparaître des doublets de particules n'est absolument pas réaliste. En fait, cette approche doit uniquement être considérée comme la modélisation d'une situation locale dont nous avons essayé d'analyser les conséquences sur la probabilité de cavitation et de développement des divers micromécanismes d'endommagement.

De la même façon, des modélisations visant à analyser l'influence de la présence d'une surface libre à proximité d'une particule seront envisagées. Le matériau est alors modélisé sous la forme d'une couche d'épaisseur $h = 4r$. Cette distance a été choisie de telle manière que le milieu puisse être considéré comme infiniment constitué de matrice dans la direction diamétralement opposée à celle de la présence de la surface libre. Dans le cas dilué, la particule ne subira donc que l'influence du milieu libre de contrainte présent dans la direction correspondant à $\theta = 0^\circ$. Si l'on augmente la valeur du taux de renfort en particules d'élastomère, deux types d'interactions vont alors entrer en ligne de compte : celles résultant de la présence de la surface libre et celles issues de la présence de voisins alignés dans la direction de traction. Dans ce document, seul le cas concentré pour lequel $V_f = 10\%$ sera étudié. La distance D est alors telle que : $D = 1.24 r$. On note d'autre part que seule la périodicité dans la direction de traction a été conservée.

Ces simulations se justifient par le fait que de nombreuses techniques d'étude des micromécanismes de déformation sont en fait basées sur une analyse de surface des échantillons. C'est le cas de l'AFM, de la MEB mais aussi, pour le phénomène de cavitation, de la rétrodiffusion cohérente de la lumière. En effet, les données fournies par la rétrodiffusion sont relatives à une profondeur explorée de l'ordre de quelques dizaines de microns. Il est donc intéressant de savoir si ces résultats expérimentaux rendent bien compte de la réalité des micromécanismes de déformation au cœur du matériau.

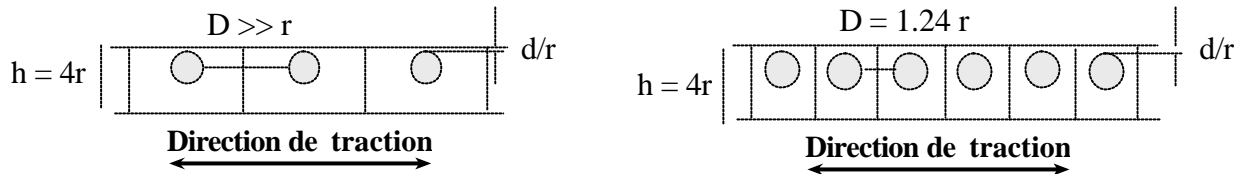


Figure 8 : Représentation schématique de l'influence de la présence d'un milieu libre de contrainte à proximité d'une particule : a) milieu dilué ; b) milieu concentré ($V_f = 10\%$).

Enfin, nous avons réalisé des simulations pour lesquelles le matériau se présente sous la forme d'une couche mince. Les nodules sont donc soumis à l'influence de deux surfaces libres de contraintes se situant de part et d'autre de la particule perpendiculairement à la direction de traction. Une seule fraction volumique correspondant à un taux de renfort usuel employé dans l'industrie a été envisagée : elle est de 20 % en volume. La distance entre les particules est de l'ordre de grandeur de leur rayon ($D = 0.29 r$) : elles vont donc interagir. A partir des résultats obtenus, nous pourrions établir certaines remarques quant à l'utilisation d'expériences de traction sur films minces observées par MET pour caractériser les micromécanismes de déformation d'un matériau.

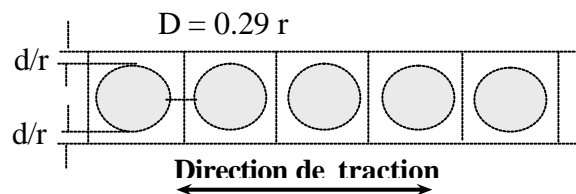


Figure 9 : Représentation schématique d'un matériau renforcé sollicité sous la forme d'une couche mince : $V_f = 20\%$.

3.2. Résultats

3.2.1. Milieux périodiques simples

3.2.1.1. Comparaison des résultats issus de maillages à 2 et 3 dimensions et généralités

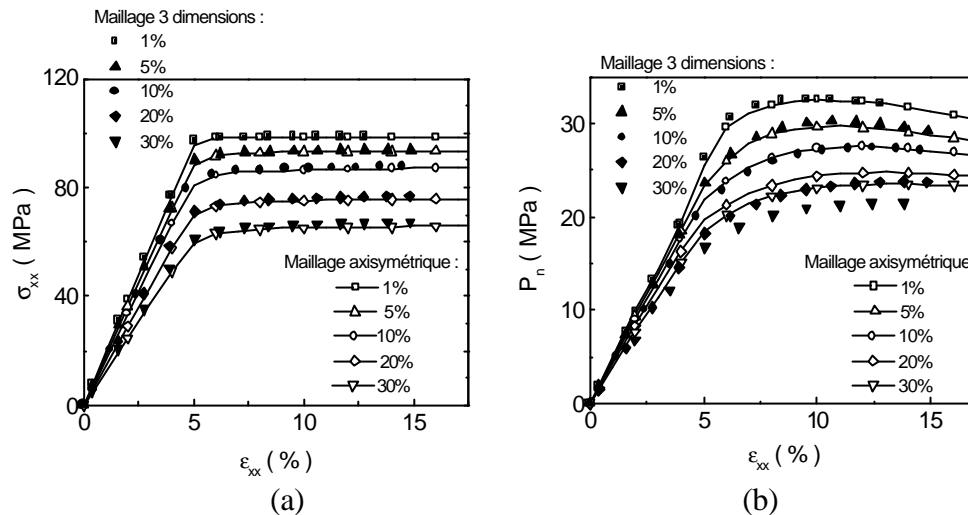


Figure 10 : Simulations pour les modèles à 2 et 3 dimensions : cas périodique simple ; a) contrainte dans la direction de traction ; b) dépression à l'intérieur du nodule.

Des évolutions semblables sont observées. Cependant, alors que les courbes de contrainte en fonction de la déformation sont strictement identiques, les courbes de dépression interne du nodule font apparaître de légères différences pour des fractions volumiques de renfort supérieures à quelques dizaines de pourcents. Cela vient du fait que le nodule interagit fortement avec les bords de la cellule aux fortes fractions volumiques. En effet, la différence entre une cellule à base circulaire et une cellule à base carrée devient visible lorsque la taille relative du nodule augmente dans la cellule.

La similitude des résultats obtenus à partir d'un modèle à 3 dimensions avec ceux associés à un modèle à 2 dimensions développé par Géhant [5] n'est pas une preuve formelle de l'exactitude de nos calculs. Cependant, elle permet d'appuyer l'hypothèse de validité de nos simulations et d'une description réaliste de l'écoulement plastique autour du nodule.

De part leur rôle de sites de concentration de contraintes, il est possible de déclencher le développement d'une plasticité très localisée à certains endroits de la périphérie des particules bien avant l'atteinte du seuil d'écoulement du mélange bi-phasique [4]. Ceci se traduit par un adoucissement de la transition entre le comportement élastique et plastique sur les courbes d'évolution de la contrainte de la figure 10a. De plus, si les nodules sont suffisamment proches les uns des autres, les champs de contraintes locaux qu'ils engendrent vont pouvoir se superposer et la diminution du seuil d'écoulement macroscopique du matériau est alors accrue. On observe également une baisse du module d'Young du polymère modifié qui est

convenablement bien décrite par des calculs effectués avec un modèle auto-cohérent à deux phases.

3.2.1.2. Milieu dilué

3.2.1.2.1. Cavitation

Le cas d'une particule isolée dans un milieu pouvant être considéré comme infini constitue un cas d'école. Il permet néanmoins de définir certaines tendances. On note sur la figure 10 que la dépression au sein de la particule augmente fortement au cours de la partie élastique de la déformation et tend à saturer pour une valeur de la déformation supérieure de quelques pourcents au seuil de plasticité de la matrice. Afin d'accéder à de bonnes propriétés au choc, cette valeur à saturation être supérieure au seuil requis afin de déclencher le processus de cavitation. En effet, nous rappelons que c'est de la cavitation des nodules, qui permet sous une triaxialité des contraintes d'accommoder l'augmentation de volume imposée par le matériau, que découle l'extension de la plasticité et par conséquent une consommation d'énergie importante dans le matériau. De plus, une étude de la bibliographie nous a appris que le phénomène de cavitation devait se déclencher à proximité du seuil de plasticité du matériau afin que son efficacité soit maximale.

3.2.1.2.2. Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement

a) Résultats bruts

Il est possible de résoudre le problème de manière analytique en utilisant les résultats fournis par Eshelby [6, 7] pour le cas d'une inclusion dans un milieu infini. Ce dernier a de plus montré que la déformation dans l'inclusion était homogène. On note que les résultats des calculs éléments finis correspondent à des valeurs nodales.

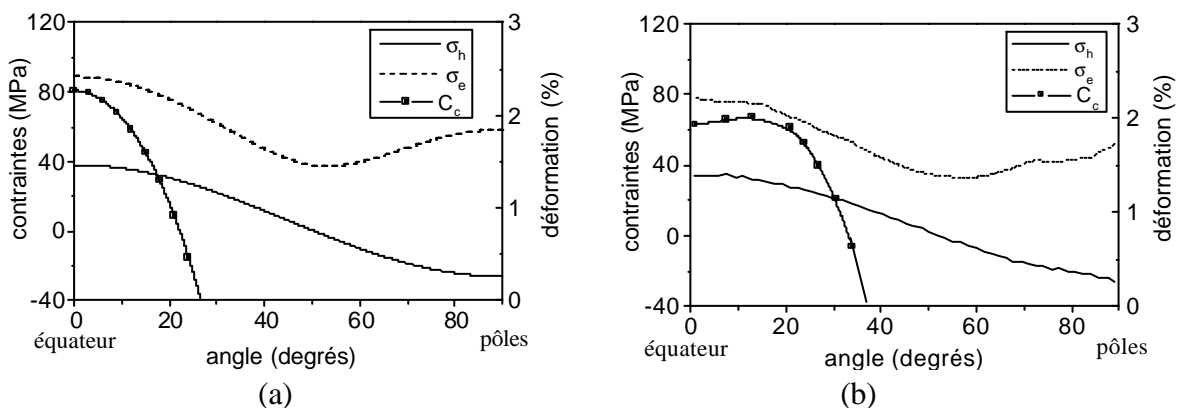


Figure 11 : Evolution à l'interface nodule matrice de la contrainte équivalente de von Mises σ_e , de la pression σ_h et du critère de craquelure C_c : a) calcul analytique ; b) simulation éléments finis : modèle à 2 dimensions.

La comparaison avec nos calculs par éléments finis est pleinement satisfaisante. L'équateur des particules ($\theta = 0^\circ$) constitue le site privilégié du déclenchement de la plasticité mais également de la formation de craquelures. Par ailleurs, si une craquelure est amorcée, la connaissance de sa normale n_n nous indique que sa croissance se fera perpendiculairement à la direction de traction. Ceci est en accord avec de nombreuses observations expérimentales [8].

b) Critères de déclenchement macroscopique

Nous allons nous placer à $T > T_{g \text{ rubber}}$ afin de pouvoir considérer que les propriétés mécaniques de l'élastomère restent à peu près constantes. Le module d'Young de la matrice a une valeur comprise entre 0.5 et 4 GPa, ce qui correspond à une gamme de sollicitation allant d'essais très lents à des tests d'impact rapides. Sur cet intervalle, nous avons déterminé analytiquement l'évolution des facteurs de concentration associés respectivement aux mécanismes de plasticité, F_e , cavitation, F_c , formation de craquelures, F_{cra} et développement d'une pression dans la matrice, F_p . Ces valeurs ont été calculées à l'interface et à l'équateur de la particule pour une traction uniaxiale de 50 MPa. Elles sont définies par les rapports : $F_e = \sigma_e / \sigma_{xx}$, $F_c = P_n / \sigma_{xx}$, $F_{cra} = \varepsilon_m E / \sigma_{xx}$ et $F_p = \sigma_h / \sigma_{xx}$ où σ_{xx} est la contrainte mesurée dans la direction de la traction uniaxiale. La figure 12 illustre le fait que ces facteurs sont assez peu dépendants de la valeur du module, et donc des conditions de la sollicitation : ils pourront être considérés comme constants sur cet intervalle. Les valeurs de σ_e , P_n , ε_m et σ_h s'expriment donc sous la forme d'une fonction linéaire de σ_{xx} .

Autrement dit, la contrainte imposée au matériau est toujours transmise de façon analogue aux deux phases en présence, et ce quelles que soient les conditions de l'essai. Par contre, ce sont les paramètres des critères de déclenchement des différents mécanismes de déformation qui évoluent notablement lorsque l'on modifie la température ou la vitesse. Ceci permet d'expliquer les transitions observées entre les mécanismes de déformation [9].

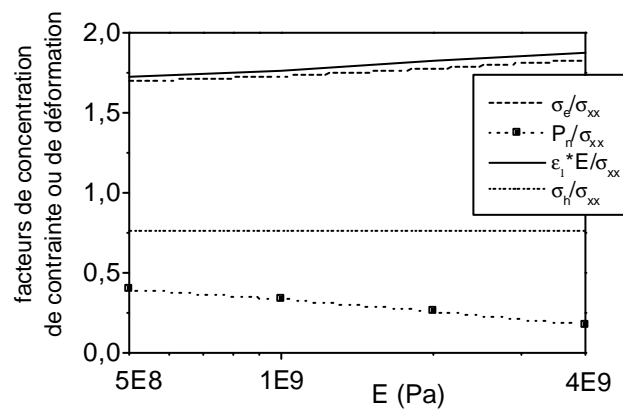


Figure 12: Evolution des facteurs de concentration de contrainte ou de déformation en fonction du module d'Young de la matrice (interface nodule matrice à l'équateur : cas d'un nodule isolé).

Pour amorcer l'apparition d'une craquelure, il faut que l'inégalité $C_c \geq 0$ soit vérifiée, ce qui correspond au niveau des déformations à $\varepsilon_m \geq \varepsilon_c$. En utilisant l'expression établie en (5) ainsi que les relations $\sigma_h \approx 0.76 \sigma_{xx}$ et $\varepsilon_m \approx 1.82 \sigma_{xx}/E$, on obtient comme condition nécessaire à l'apparition d'une craquelure à l'équateur :

$$\sigma_{xx} \geq \sigma_{cra} = 0.275 Y(\dot{\varepsilon}, T) + 0.361 \sqrt{[0.76 Y(\dot{\varepsilon}, T)]^2 + 5.532 X(\dot{\varepsilon}, T)} \quad (9)$$

Compte tenu du comportement mécanique supposé de la matrice (élastique plastique parfait), la valeur maximale de σ_{xx} est égale au seuil de plasticité de la matrice. La formation de craquelures aux pôles de la particule interviendra donc uniquement si $\sigma_y \geq \sigma_{cra}$.

Une application numérique peut être réalisée en considérant des valeurs de X et Y plausibles en fonction des caractéristiques mécaniques de notre matrice ($X = 3.25 \cdot 10^{-3}$ et $Y = 7.5 \cdot 10^5$).

On trouve alors que la contrainte de formation de craquelure σ_{cra} est égale à 34.8 MPa.

L'évolution du seuil de plasticité d'un polymère est raisonnablement bien décrite par la théorie d'Eyring pour des températures inférieures à T_g matrice. Par contre, l'influence de la température et de la vitesse sur les coefficients X et Y n'a fait l'objet que de rares travaux.

Des tendances similaires peuvent néanmoins être notées : $\sigma_y(\dot{\varepsilon}, T)$, $X(\dot{\varepsilon}, T)$ et $Y(\dot{\varepsilon}, T)$ chutent si la température augmente et/ou la vitesse de l'essai diminue. De plus, on constate que le rapport σ_y / σ_{cra} augmente lorsque l'on se déplace vers les basses températures : selon les critères ici utilisés, l'apparition de craquelures est favorisée par rapport à la plasticité [10].

En ce qui concerne le mécanisme de cavitation, la possibilité de son déclenchement revient à comparer la valeur de la dépression critique P_c au-delà de laquelle le nodule va générer une cavité avec l'évolution de la dépression dans le nodule. Or, pour $T > T_g$ rubber, la dépression critique dépend uniquement de la nature de la phase élastomère. Nous allons donc devoir discuter de la valeur de dépression dans le nodule P_n par rapport à cette constante notée P_c . Dans le cas présent, on peut considérer que : $P_n \approx 0.255 \sigma_{xx}$. La contrainte de traction qui va permettre aux nodules de caviter s'exprime alors sous la forme :

$$\sigma_{cav} = P_c / 0.255 = 3.92 P_c \quad (10)$$

Les travaux expérimentaux de Géhant [5] sur un matériau similaire à celui décrit par notre modèle permettent d'évaluer la valeur de P_c à environ 12 MPa.

Si l'atteinte du seuil de plasticité de la matrice correspond à une plastification massive, nous devons garder à l'esprit que le déclenchement du phénomène a lieu pour des valeurs de contrainte très inférieures à $\langle \sigma_y \rangle$. En effet, la plasticité se développe d'abord de manière très localisée à l'équateur des nodules, où la contrainte équivalente de vonMises est égale à $1.78 \sigma_{xx}$. Nous pouvons donc définir une contrainte d'amorçage de la plasticité qui s'exprime comme suit :

$$\sigma_{plas} = \sigma_y(\dot{\varepsilon}, T) / 1.78 = 0.56 \sigma_y(\dot{\varepsilon}, T) \quad (11)$$

Pour un seuil de plasticité de 100 MPa, on s'aperçoit que dès 56 MPa, certains endroits précis de la matrice ont déjà commencé à plastifier.

D'après ce que nous venons de voir, des tendances concernant la prédominance de tel ou tel mode de déformation peuvent être dégagées. Si les craquelures et la cavitation sont favorisées par les températures basses, cela est le contraire pour le développement de la plasticité. La position du seuil de plasticité constitue le paramètre majeur qui va permettre d'associer à un mode de sollicitation les mécanismes de déformation qui vont se développer. Nous proposons un encadrement de la contrainte seuil de cavitation qui permette d'accéder à de bonnes propriétés choc. Il est tel que :

$$0.56 < \sigma_y(\dot{\epsilon}, T) > \leq 3.92 P_c \leq < \sigma_y(\dot{\epsilon}, T) > \quad (12)$$

3.2.1.3. Milieux concentrés

3.2.1.3.1. Cavitation

Les courbes présentées sur les figures 10 et 13 mettent en relief le fait que la dépression interne des nodules tend à saturer pour une valeur plateau d'autant plus élevée que le taux de renfort est faible. Ce phénomène s'explique aisément par le fait qu'une augmentation de la fraction volumique de renfort induit une diminution de la quantité de matrice à même de transmettre des contraintes aux particules. Cependant, pour que le phénomène de cavitation soit efficace du point de vue du renfort au choc, il faut qu'il puisse provoquer la plastification d'une grande partie de la matrice. Ceci n'est possible que s'il est généré dans un grand nombre de particules car son action reste très locale. Compte tenu de la valeur de P_c que nous allons considérer dans cette étude (12 MPa), ces constatations restent purement informatives puisque que quel que soit le taux de renfort étudié, il sera possible de faire caviter les particules d'élastomère au cours de l'essai de traction uniaxiale ici étudié.

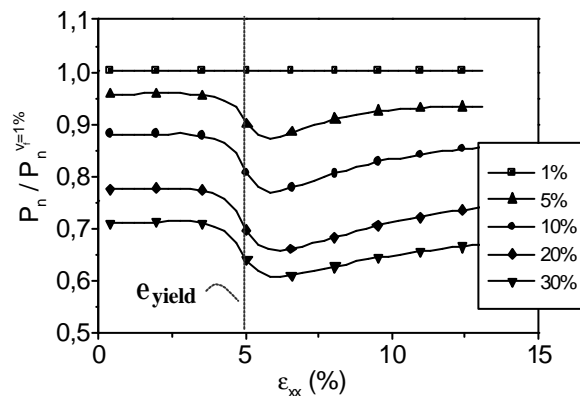


Figure 13 : Cas périodique : dépression à l'intérieur d'un nodule normée par le cas d'un milieu dilué.

Sur la figure 13, nous avons utilisé la valeur de la dépression au sein d'une particule dans le cas d'un milieu dilué afin de normer les courbes correspondant à divers taux de renfort. Il est manifeste que la perte de dépression induite par la présence de nodules voisins est la plus sensible au passage d'un mode de déformation élastique à plastique.

3.2.1.3.2. Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement

a) Résultats bruts

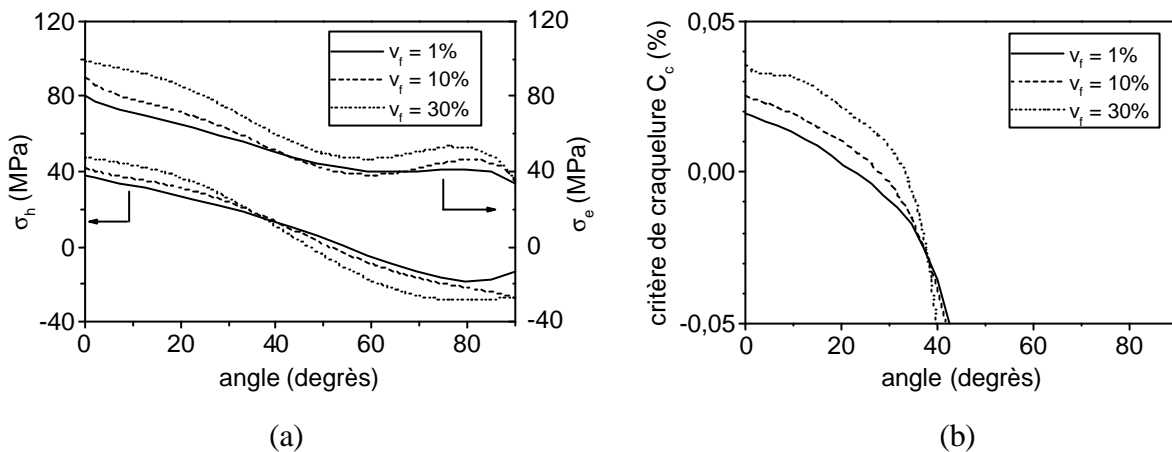


Figure 14 : Cas d'un milieu périodique simple : évolution à l'interface nodule matrice en fonction de la fraction volumique de renfort V_f : a) de la contrainte équivalente de von Mises σ_e et de la pression σ_h ; b) du critère de craquelure C_c (traction uniaxiale, $\langle \sigma_{xx} \rangle = \sigma_y / 2 = 50 \text{ MPa}$).

Le taux de renfort le plus important correspond au matériau qui a été le plus déformé. Globalement, l'allure des courbes reste identique à ce qui a été observé dans le cas d'un milieu dilué. Si l'on se situe à l'équateur d'une particule, les amplitudes de la pression dans la matrice et de la contrainte équivalente de von Mises sont directement reliées au taux de renfort. Pour $V_f = 30\%$, certains éléments de l'équateur commencent à plastifier alors que la contrainte moyenne dans le matériau n'est égale qu'à la moitié du seuil de plasticité de la matrice. En effet, le voisin le plus proche n'est alors situé qu'à une distance de 0.4 fois le rayon de la particule et les nodules interagissent. A l'opposé, la dépression au sein du nodule n'est que très faiblement influencée par l'augmentation du taux d'élastomère. En augmentant la fraction volumique de renfort, c'est donc le développement de la plasticité qui est privilégié au détriment de la cavitation. Cependant, c'est d'avantage sur une densité de voisins très proches que sur une fraction de renfort globale qu'il faut raisonner. Le modèle considérant une répartition périodique régulière des particules reste de ce fait assez limité dans sa description de la réalité du renfort.

Considérons maintenant les évolutions du rapport M , qui quantifie la compétition entre l'apparition des craquelures et le phénomène de cavitation. Seul les éléments proches de l'équateur des nodules seront pris en compte dans cette discussion.

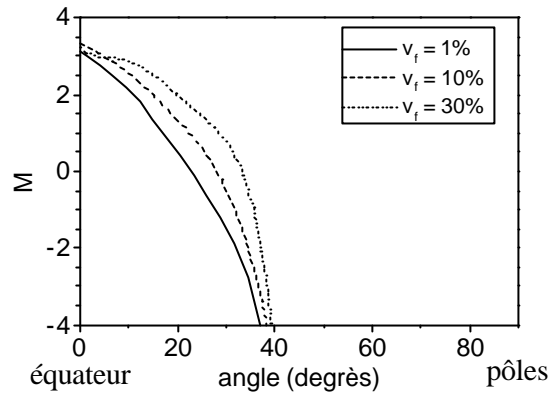


Figure 15 : Cas d'un milieu périodique simple : compétition entre cavitation et formation de craquelures en fonction du taux de renfort (traction uniaxiale, $\mathbf{s}_{xx} = \langle \sigma_y \rangle / 2 = 50 \text{ MPa}$).

Comme cela peut être constaté sur le graphe 15, la fraction volumique de renfort n'a apparemment aucune influence sur le fait que l'un de ces deux mécanismes d'endommagement, qui sont la cavitation et la formation de craquelures, va se déclencher préférentiellement à l'autre. En effet, la probabilité d'apparition d'une craquelure à l'équateur reste globalement la même.

A première vue, les seuls paramètres qui vont jouer un rôle dans cette compétition seront donc la température et la vitesse de l'essai. Cependant, il faut garder à l'esprit que les informations dont nous disposons concernent uniquement l'amorçage des craquelures. Lorsque le matériau continue à se déformer, les craquelures se développent et commencent à interagir les unes avec les autres. Des effets d'écran ou d'accentuation au niveau de leur croissance, ainsi que la modification de leur direction de propagation sont autant de conséquences envisageables à la présence de craquelures voisines. Ces effets sont étroitement liés à la fraction volumique de renfort en particules. De plus, nous rappelons que les nodules, en fonction de leur taille, peuvent aussi agir comme des sites d'arrêt de craquelures. Même si cela n'est pas mis en évidence par ce résultat, le taux de renfort ainsi que la taille des particules sont des paramètres qui participent activement à la détermination du micromécanisme de déformation qui sera le plus représenté au sein de la microstructure.

b) Critères de déclenchement macroscopique

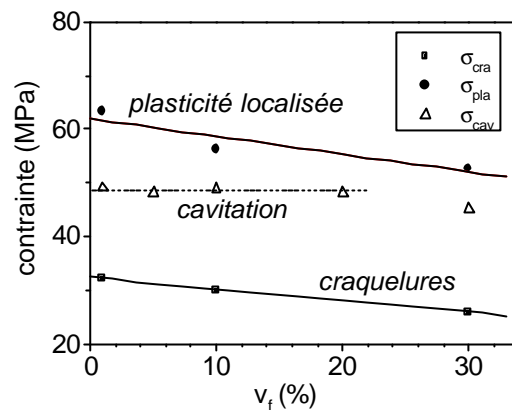


Figure 16 : Evolution en élasticité des contraintes seuil de déclenchement de la formation de craquelures (σ_{cra}), de plasticité localisée (σ_{pla}) et de cavitation (σ_{cav}) à l'équateur d'une particule en fonction de la fraction volumique de renfort V_f .

Pour tous les taux de déformation considérés, on constate que la formation de craquelures sera le premier mécanisme à apparaître au sein du matériau. Lorsque l'on augmente la quantité de renfort, la position relative des différents seuils n'est pas perturbée. Les contraintes de déclenchement de la plasticité et d'amorçage de craquelures diminuent de manière quasi identique puisque le rapport $\sigma_{pla} / \sigma_{cra}$ reste de l'ordre de 2, et ce quelle que soit la valeur de V_f .

Jusqu'à 20 % de renfort, c'est à dire tant que les interactions entre particules restent modérées, la valeur de la contrainte macroscopique déclenchant le mécanisme de cavitation est stable. L'évolution de la dépression au sein des particules est quasiment indépendante du taux de renfort en élastomère. Autrement dit et comme nous pouvons le constater sur la figure 17, les courbes de la dépression au sein du nodule ont une pente identique en élasticité.

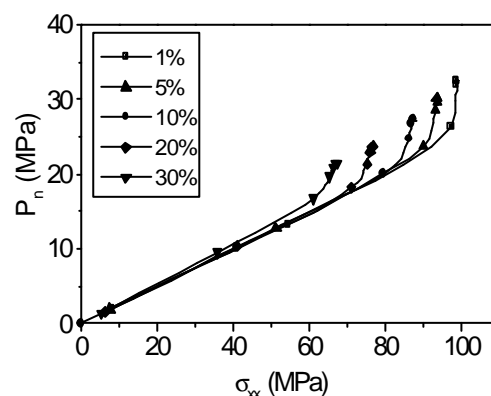


Figure 17 : Dépression dans le nodule en fonction de la contrainte dans la direction de traction : cas périodique simple.

La figure 18 présente l'évolution du rapport contrainte associée sur module pour les mécanismes de formation de craquelure, de plasticité, et de cavitation en fonction de la fraction volumique de renfort. Ce rapport est en fait la déformation dans la direction de traction qu'il va falloir imposer au matériau pour déclencher le mécanisme correspondant.

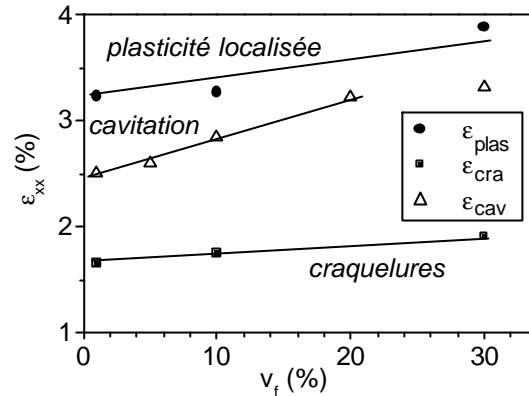


Figure 18 : Evolution des déformations seuil de déclenchement de la formation de craquelures (ϵ_{cra}) et de plasticité (ϵ_{plas}) en fonction du taux de renfort.

Globalement, les déformations seuil de déclenchement de craquelure et de la plasticité sont peu affectées par la variation du taux de renfort, même si une légère augmentation est perceptible. En effet, la chute des contraintes seuils est compensée par une diminution du module du même ordre de grandeur. Dans le cas de la cavitation, l'augmentation de la déformation qui permet d'amorcer le phénomène est plus marquée puisque la valeur du seuil de cavitation reste constante pour des taux de renfort modérés. Cet effet pourra être utilisé pour faire en sorte que la déformation à partir de laquelle on va observer la cavitation des particules soit proche du seuil plastique de la matrice.

En dessous d'une certaine fraction de renfort environ égale à 20%, les simulations ont tendance à montrer qu'il est d'autant plus difficile de faire caviter les particules que ces dernières sont présentes en quantité importante. Dans la réalité, au-dessus de 10% de particules, la probabilité de former des amas devient très élevée. La dépression qui se développe au sein d'une particule a alors une valeur très locale, étroitement liée à l'environnement immédiat du nodule.

A titre de conclusion de ce paragraphe, nous rappelons que notre but est d'arriver à dépenser le maximum d'énergie lors d'un mode de sollicitation précis du matériau. Une possibilité pour atteindre cet optimum de consommation énergétique est d'arriver à ce que les différents mécanismes de déformation se déclenchent simultanément. Ceci peut par exemple être obtenu en modifiant la nature des phases constituant le matériau. L'emploi de nodules d'élastomère possédant un taux de réticulation supérieur peut être envisagé afin de retarder la cavitation. De même, certaines matrices sont plus favorables que d'autres au développement

de craquelures à cause des plus faibles valeurs des coefficients $Y(\epsilon, T)$ et $X(\epsilon, T)$ qui leur sont associées. Un autre mode d'action consiste à jouer sur les conditions de cette sollicitation. Cependant, c'est le plus souvent sur toute une gamme de vitesses et températures que l'on va essayer d'avoir les meilleures propriétés possibles. Il faudra donc trouver des compromis en ce qui concerne la prédominance des mécanismes les uns par rapport aux autres. De plus, notre analyse propose uniquement une étude du déclenchement de ces divers mécanismes de déformation. Les éléments disponibles concernant leur propagation sont rares. Cette étape pourra être plus ou moins facilitée en fonction de la nature des constituants. Enfin, d'autres considérations mécaniques telles que la perte de module d'élasticité du matériau induite par l'introduction d'une certaine fraction de particules de caoutchouc, ainsi que le coût sont des éléments qui détermineront le choix d'un matériau plutôt que d'un autre.

3.2.1.4. Sollicitation plastique

Les comparaisons seront réalisées à taux de déformation fixe dans la zone du seuil de plasticité de la matrice.

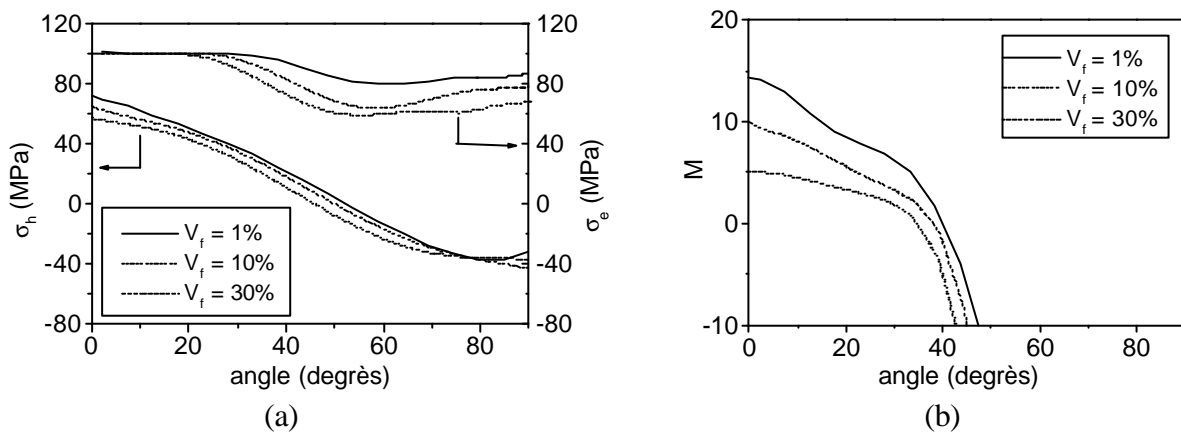


Figure 19 : Cas d'un milieu périodique simple : évolution à l'interface nodule matrice en fonction de la fraction volumique de renfort V_f : a) de la contrainte équivalente de von Mises σ_e et de la pression σ_h ; b) du rapport M (traction uniaxiale, déformation plastique $\epsilon_{xx} = 5.5\%$).

L'ordre des courbes de la figure 19 est inversé par rapport à ce qui avait été observé en élasticité. En effet, à taux de déformation fixé, c'est la fraction volumique la plus faible qui correspond au plus haut niveau de contrainte. Globalement, les valeurs de la pression dans la matrice à la périphérie du nodule, du critère de craquelure et de la contrainte équivalente de von Mises sont en hausse par rapport au cas élastique. Seule une minorité d'éléments en contact avec le nodule ont atteint le seuil de plasticité de la matrice : ils sont situés dans une couronne centrée sur l'équateur de la particule. L'angle leur étant associé est compris entre 18° pour un renfort de 30 % et 28° dans le cas d'un milieu dilué. La perturbation des champs

de contrainte induite par la présence de particules de caoutchouc reste donc importante lorsque le matériau se déforme de façon plastique. Dans le cas du matériau contenant 30 % de particules de renfort, certains éléments de la périphérie du nodule (ceux situés aux pôles en particulier) présentent des valeurs de contrainte inférieures de 35 % au seuil de plasticité de la matrice.

Du point de vue énergétique pour un état de contrainte triaxial, nous savons que la génération de la cavitation juste avant le début de la plasticité macroscopique est donnée comme la plus bénéfique par l'expérience. Nous nous proposons de montrer que c'est en fait le matériau qui impose que la cavitation ait lieu avant qu'il ne commence à se déformer plastiquement.

En effet, si l'on calcule la valeur du rapport M au seuil plastique, on se rend compte qu'il a augmenté d'un facteur compris entre 1.5 et 4.5 selon le taux de renfort étudié, ce qui signifie que la formation des craquelures va être facilitée par rapport à la cavitation. Si la cavitation n'a pas eu lieu en élasticité, il est donc encore moins probable qu'elle n'intervienne en plasticité au cours de laquelle le matériau aura encore plus tendance à privilégier d'autres modes d'endommagement. Cette remarque est de première importance puisqu'elle va réduire notre analyse de la compétition entre les différents modes de déformation à l'étude de situations purement élastiques.

3.2.2. Introduction d'une notion de désordre dans un milieu périodique

3.2.2.1. Nodule en interaction avec un proche voisin

3.2.2.1.1. Milieu dilué

a) Cavitation

La seule influence que le nodule va ressentir est celle d'un voisin situé dans un même plan perpendiculaire à la direction de traction. Les dépressions présentées sur la figure 20 sont normées par le cas où le nodule est situé au centre du pavé de calcul : c'est en fait le cas périodique simple. Dans cette situation, ses six voisins les plus proches (deux de part et d'autre des directions x , y et z) sont positionnés à une distance telle que $d/r = 2.74$. Compte tenu de la forte valeur de cette distance, la particule réagit comme un nodule isolé.

Plus le nodule se rapproche de son voisin apparié, plus le gain de dépression par rapport au cas d'un nodule isolé est important. Lors de calculs en élasticité simulant un essai de traction uniaxiale, Géhant [5] avait mis en évidence que la probabilité de cavitation d'une particule était directement reliée à la proximité d'autres nodules situés dans un plan perpendiculaire à la direction de traction. Ceci confirme les résultats que nous avons obtenus.

L'amplitude de ce gain reste cependant modérée puisque même dans le cas du contact entre les deux particules, elle est égale à 17 % au seuil de plasticité. D'autre part, cet effet n'est

sensible que pour de faibles distances entre les particules. Au-delà d'une valeur de $2d/r$ supérieure à 1.4 fois le rayon des nodules, la perturbation introduite au niveau de la valeur de la dépression est en effet inférieure à 5 %.

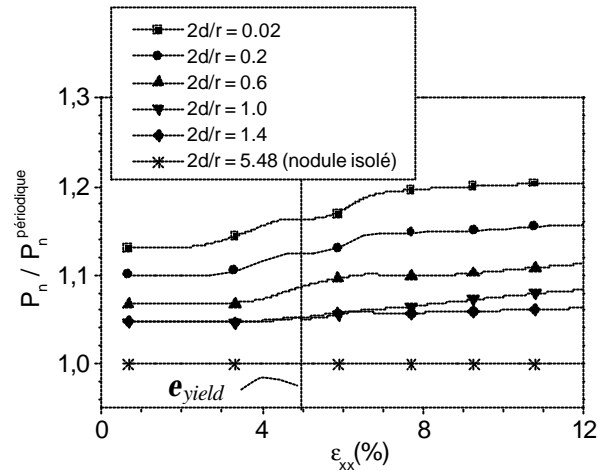


Figure 20 : Influence de la proximité d'un voisin en milieu dilué : dépression à l'intérieur d'un nodule normée par le cas périodique simple.

b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement

Puisque l'environnement du nodule n'est plus symétrique par rapport à la direction de traction, les représentations angulaires font intervenir des angles compris entre 0 et 180°. La position $\theta = 0^\circ$ correspond à la matrice confinée entre les deux particules.

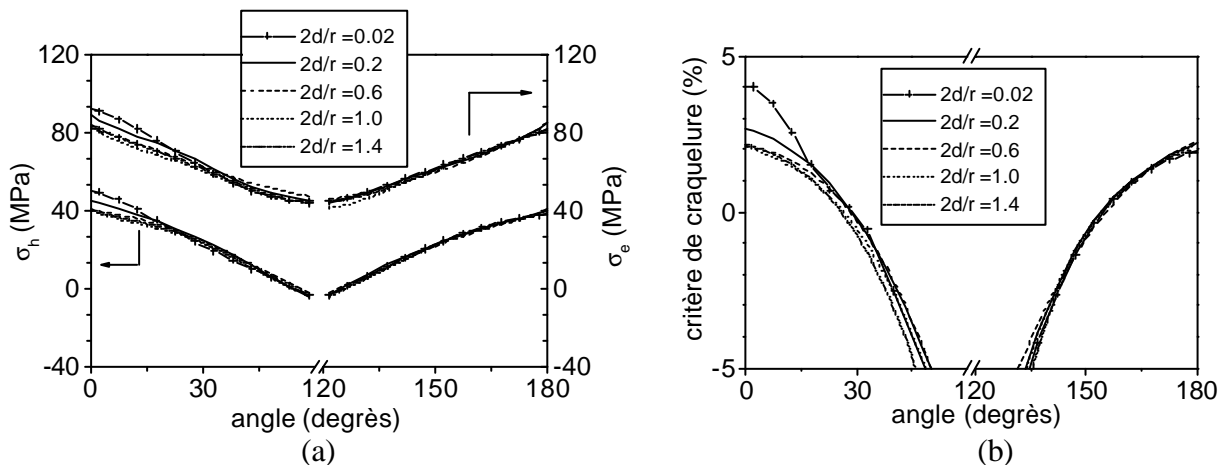


Figure 21 : Influence d'un proche voisin : évolution à l'interface nodule matrice en fonction de la distance entre particules : a) de la contrainte équivalente de von Mises s_e et de la pression s_h ; b) du critère de craquelure C_c (traction uniaxiale,

$$\langle s_{xx} \rangle = \langle s_y \rangle / 2 = 50 \text{ MPa}.$$

Quelle que soit la grandeur analysée, nous observons de grandes différences entre les valeurs à l'équateur selon que l'on se place entre les deux nodules ou dans une position diamétralement opposée. La partie des graphes qui correspond aux éléments définis par des angles de 90 à 180° n'est quasiment pas perturbée par la présence d'un voisin, quelle que soit la distance à laquelle il se positionne.

La présence d'un proche voisin a une influence à très courte portée sur les contraintes et les déformations à l'interface nodule matrice. Dès que les particules sont séparées par une distance $2d/r$ supérieure à 0.2 , les effets d'amplification de la pression dans la matrice, de la contrainte équivalente de von Mises ainsi que du critère de craquelure deviennent minimales.

Dans la situation où d/r est inférieur à 0.3 , certains éléments de matrice situés entre les particules (angle associé compris entre 0 et 5°) sont énormément sollicités. La matrice présente entre les deux nodules est très fortement cisailée, et c'est pourquoi elle fait apparaître des taux de déformation qui peuvent aller jusqu'au triple de ceux observés à $(\theta + 90^\circ)$. On note que les courbes de la figure 21, comme celles de l'essentiel de ce document concernant les valeurs des contraintes à l'interface matrice particule, présentent des valeurs moyennées sur un certain nombre d'éléments de matrice correspondant au même angle associé, ce qui tend à masquer ce phénomène d'amplification locale très importante.

La figure 22 présente les valeurs maximales du facteur M mesurées au niveau de l'équateur entre les particules. Elle montre que lorsque les particules sont séparées par une distance extrêmement réduite ($2d/r = 0.02$), la probabilité de former une craquelure préférentiellement à la cavitation du nodule est de l'ordre de trois fois supérieure par rapport au cas où les particules sont distribuées de manière régulière. En effet, même si elle est effective sur une plus large échelle de distance, l'augmentation du niveau de la dépression dans le nodule est de faible amplitude par rapport à l'élévation du taux de déformation dans la matrice entre les deux nodules.

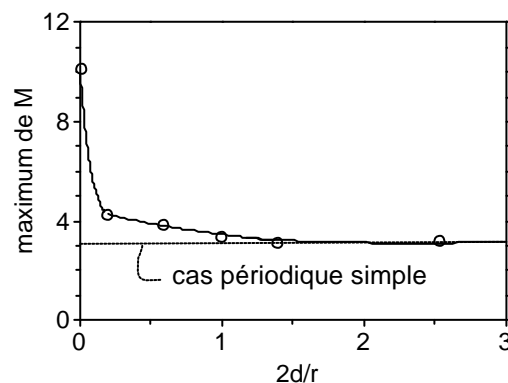


Figure 22 : *Compétition entre formation de craquelures et cavitation : évolution de la valeur maximale du rapport M à l'équateur entre les particules en fonction de la distance les séparant ($V_f = 1\%$).*

L'amorçage d'une craquelure est donc largement favorisé par la présence d'un très proche voisin. Cette influence n'est cependant plus perceptible dès que les deux nodules sont séparés par une distance supérieure à environ la moitié du rayon d'un nodule. La craquelure va ensuite se développer dans un plan parallèle à la direction de traction.

3.2.2.1.2. Milieu concentré

a) Cavitation

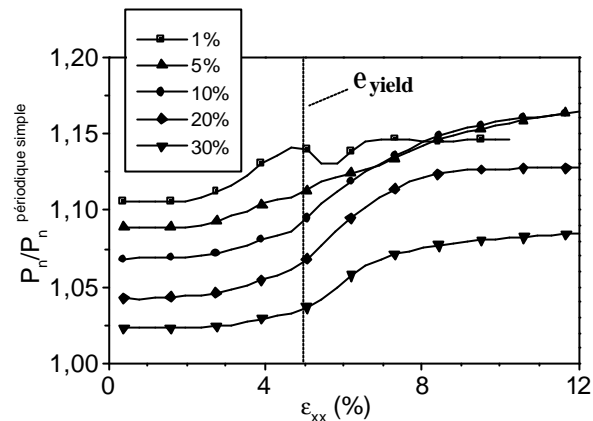


Figure 23 : Nodules accolés présents dans un milieu contenant une fraction volumique de renfort V_f : dépression à l'intérieur d'un nodule normée par le cas périodique simple.

La distance entre les nodules a été fixée à $2d/r = 0.02$: nous sommes donc dans le cas extrême où chaque nodule possède un voisin accolé. Sur le graphe 23, les courbes mettent en évidence pour la partie élastique de la déformation une augmentation de la dépression interne des particules d'autant plus importante que la fraction volumique de renfort est faible. Ce gain reste néanmoins modéré : il est de l'ordre de 7 % au seuil plastique pour une fraction volumique de renfort de 20 % de particules. On peut néanmoins raisonnablement penser que quelle que soit la fraction volumique de renfort, la présence d'un nodule accolé pourra se révéler suffisante à l'atteinte du seuil de dépression nécessaire à la cavitation.

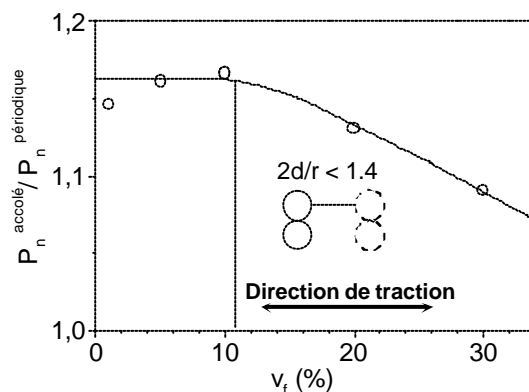


Figure 24 : Evolution en fonction de la fraction volumique de renfort V_f du rapport des maxima des dépressions dans le nodule entre le cas de nodules accolés et d'un milieu périodique simple.

Si nous comparons maintenant en fonction de V_f les valeurs maximales de la dépression toujours en les normant par les maxima mesurés à fraction volumique identique dans le cas périodique simple, nous obtenons le graphe de la figure 24 qui correspond alors au cas d'un matériau déformé plastiquement.

Lorsque l'on augmente la valeur du taux de renfort en particules, le nodule est non seulement influencé par celui avec lequel il est apparié, mais aussi par d'autres paires de particules voisines. Bien que l'influence du nodule apparié soit prépondérante de part sa position d'extrême proximité, nous avons vu que les autres particules avaient aussi une influence non négligeable sur la dépression dès qu'elles étaient séparées par une distance inférieure à 1.4 fois leur rayon. Dans notre situation, ceci est théoriquement réalisé dès que l'on considère une fraction volumique supérieure ou égale à 11 %. L'influence des autres doublets de particules alignés dans la direction de la traction va limiter le gain de dépression engendré par la présence d'un nodule adjacent.

b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement

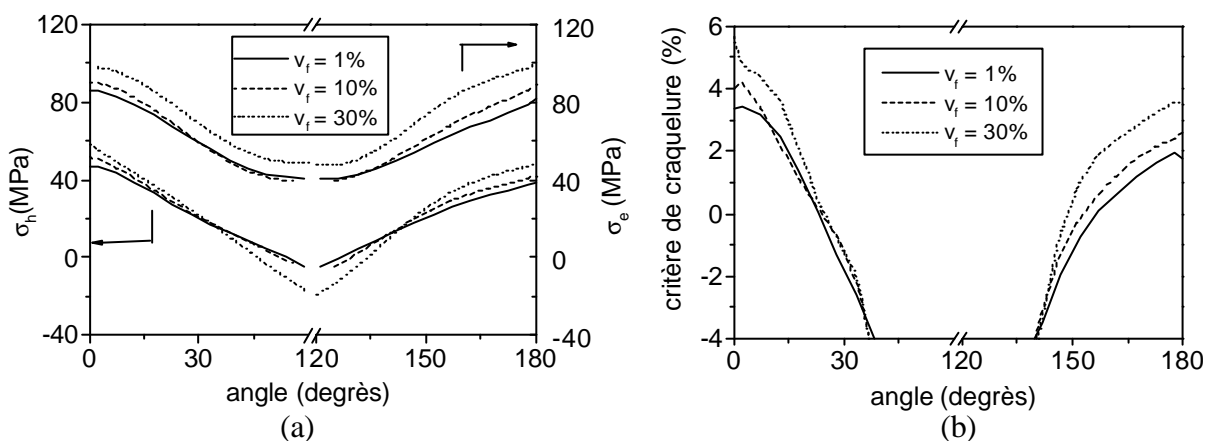


Figure 25: Cas de nodules accolés : évolution à l'interface nodule matrice en fonction de la fraction volumique de renfort V_f : a) de la contrainte équivalente de von Mises σ_e et de la pression σ_h ; b) du critère de craquelure C_c (traction uniaxiale, $\sigma_{xx} = \sigma_y/2 = 50\text{MPa}$).

L'influence du nodule accolé n'est ressentie que par les éléments de matrice qui en sont très proches. Ceux-ci correspondent à angles associés inférieurs à 30° . La figure 25 permet de se rendre compte qu'une augmentation de la fraction volumique de renfort a des effets similaires, que l'arrangement des particules dans la matrice soit de type périodique simple ou que l'on ait introduit un certain désordre dans l'organisation des nodules. Par voie de fait et de la même manière que dans le cas périodique, la valeur du rapport M à l'équateur au contact entre les nodules ne semble pas dépendre de la fraction volumique de renfort (graphe non présenté ici).

L'augmentation de la fraction volumique de renfort ne remet donc nullement en question les modifications des facteurs de concentration de contrainte induites par la présence d'un nodule accolé. L'influence de la valeur de V_f vient donc simplement se rajouter à celle de l'existence d'un voisin apparié. Le rôle de la fraction volumique dans la compétition entre les mécanismes de déformation ne sera par la suite plus étudié dans ce document.

3.2.2.2. Nodule en interaction avec une surface libre

Si de nombreux auteurs se sont intéressés aux phénomènes d'interaction entre champs de contraintes associés à la présence de nodules [11, 12], nous n'avons pas connaissance d'articles où l'on fasse état d'une quelconque influence de la proximité d'une surface libre sur le comportement d'une particule.

3.2.2.2.1. Milieu dilué

a) Cavitation

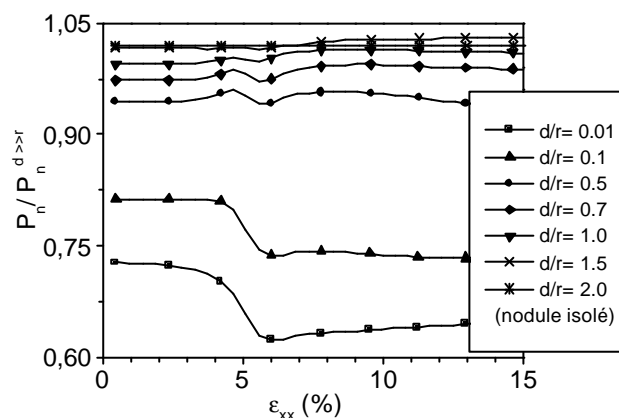


Figure 26 : Dépression dans le nodule normalisée par la dépression lors de la cavitation en fonction de la distance à la surface libre : $V_f = 1\%$.

Le graphe de la figure 26 nous apprend que la dépression dans le nodule est nettement influencée par le voisinage d'une surface libre, mais que cette influence est limitée à la proximité immédiate de la particule. En effet, dès que la couche de matrice séparant le nodule de la frontière du matériau est supérieure à environ 0,7 fois le rayon de ce dernier, la chute de dépression observée au sein de la particule est inférieure à 5%.

La distance à partir de laquelle la présence de la surface libre devient perceptible est identique à celle qui avait été observée dans le cas des interactions entre deux particules : elle est donc indépendante de la nature de l'élément perturbant. Par contre, ce sont les caractéristiques mécaniques et géométriques de cet élément qui vont déterminer le sens (diminution ou augmentation) et l'ampleur de la modification de la dépression interne des nodules.

b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement

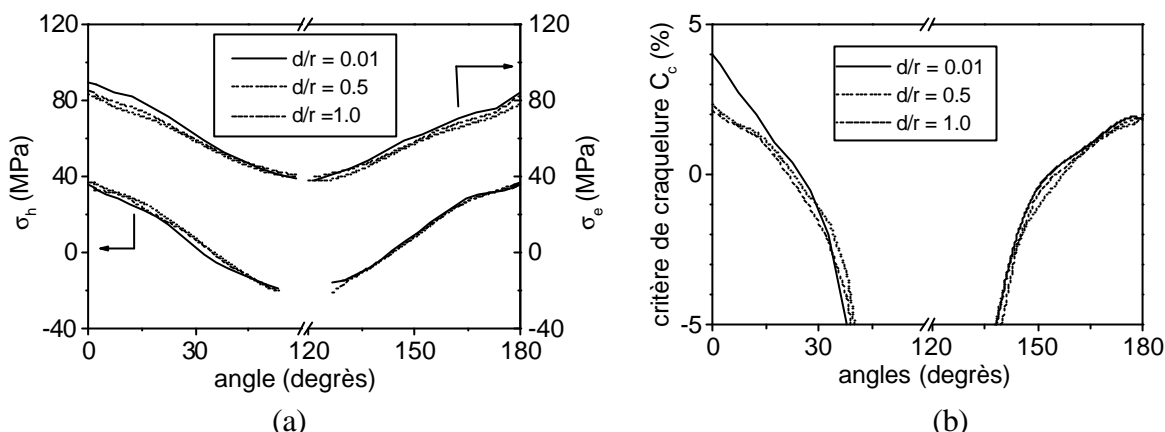


Figure 27 : Nodule en interaction avec une surface libre : évolution à l'interface nodule matrice en fonction de la distance d/r par rapport à cette surface : a) de la contrainte équivalente de von Mises \mathbf{s}_e et de la pression \mathbf{s}_h ; b) du critère de craquelure C_c (traction uniaxiale, $\mathbf{s}_{xx} = \mathbf{s}_y/2 = 50\text{MPa}$).

De même que la valeur de la dépression dans le nodule, les contraintes relatives aux éléments de matrice situés à la périphérie du nodule sont influencées par la présence d'un bord libre pour des valeurs de d/r inférieures à 0.7. Conformément à ce à quoi nous pouvions nous attendre, la valeur de la contrainte équivalente de von Mises dans les éléments de matrice à l'équateur de la particule et proches de la surface libre (θ voisin de 0°) est perturbée par la proximité d'un milieu libre de contraintes. Cette influence reste néanmoins modérée, et est beaucoup moins prononcée en ce qui concerne la valeur de la pression hydrostatique dans la matrice σ_h .

Cependant, la présence d'un bord libre va permettre aux éléments de matière correspondant à des angles inférieurs à 15° de se déformer plus aisément, ce qui conduit à des valeurs du critère de craquelure environ deux fois supérieures pour les éléments situés à l'équateur et proches de la surface libre par rapport à ceux situés au cœur de la matrice ($\theta = 180^\circ$). La direction de propagation des craquelures est elle aussi largement influencée par la proximité d'un milieu libre de contraintes. Elle se rapproche d'une orientation parallèle à l'équateur : son angle avec la direction de traction passe de valeurs quasi nulles à environ 40° . Les premières craquelures prennent naissance à proximité de la surface libre et s'étendent ensuite vers l'intérieur du matériau.

Il faut cependant noter que pour une sollicitation de 50 MPa, le critère de craquelure reste vérifié par la totalité des éléments situés à l'équateur de la particule, c'est à dire aussi bien pour $\theta = 0^\circ$ que pour $\theta = 180^\circ$. Ceci signifie que les craquelures qui se développent à proximité de la surface libre sont en avance par rapport à celles qui vont croître dans le matériau en masse, mais ne constituent pas un phénomène marginal. Ces craquelures vont simplement apparaître pour de plus faibles valeurs de la contrainte que les autres craquelures. Les

phénomènes observés en surface d'un matériau par des techniques telles que l'AFM pourront donc être décalés par rapport à la réalité des mécanismes de déformation au cœur du matériau. En plus des considérations précédentes sur la formation de craquelures, il nous faut noter que la cavitation sera très largement mise en défaut. En effet, la présence d'une surface libre de contraintes ne permet pas à la particule de concentrer l'énergie nécessaire au développement d'une dépression caractéristique d'un milieu infini.

c) Application au cas d'une étude de surface

D'après nos simulations, des vallonements vont se former au niveau de la surface libre à la verticale des nodules. Ces derniers seront d'autant plus marqués que le rapport d/r sera proche de zéro. Sur la figure 28a, nous avons essayé de représenter schématiquement l'amplitude de ces vallées. Le rayon du nodule a une valeur sans dimension de 1.34. Dans le cas où la particule est très proche de la surface, une vue de dessus de notre échantillon étiré à 12% de déformation devrait permettre d'observer un creux d'environ un tiers de son rayon ($\Delta z \approx 0.45$).

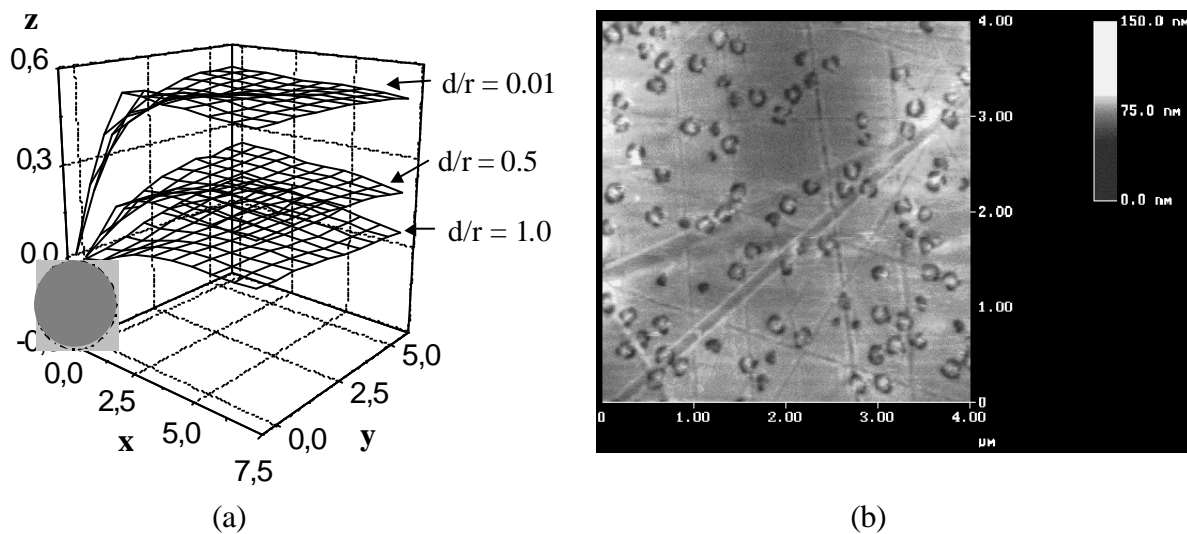


Figure 28 : Influence d'un essai de traction uniaxiale sur la topographie d'un polymère renforcé au choc : a) simulation numérique pour une déformation $\epsilon_{xx} = 12\%$ ($V_f = 1\%$) ; b) observation par AFM de la surface d'un échantillon de PMMA renforcé après une expérience de traction uniaxiale.

Ce phénomène a été observé expérimentalement lors de l'étude d'un PMMA renforcé par des nodules core-shell de rayon 100 nm. Lorsque le matériau est dans un état non sollicité, il est impossible de discerner les nodules de la matrice par AFM. Après sollicitation, la matrice s'affaisse localement de plusieurs dizaines de nanomètres. L'ordre de grandeur qui avait été prédit est donc respecté. Ce type d'observation permet donc de localiser les particules situées à une distance de l'ordre d'un rayon de la surface libre.

3.2.2.2.2. Milieu concentré

a) Cavitation

La figure 29, présentant l'évolution du rapport des dépressions maximales pour un nodule situé à distance variable de la surface libre et lorsque cette surface libre peut être considérée comme à l'infini ($d/r > 2$), va nous permettre d'analyser la situation de manière globale. Lorsque l'on augmente la fraction volumique de renfort du matériau, le rôle de la surface libre va perdre de son importance. Si l'on se place en contact avec la surface libre, la chute de dépression par rapport au cas d'un milieu périodique simple passe de 33 % à 22 % entre 1 et 10 % de renfort en volume.

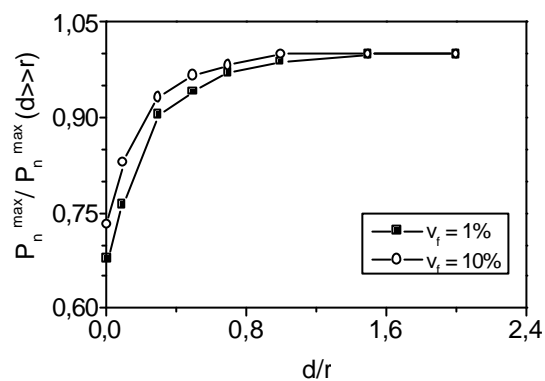


Figure 29 : Nodule en interaction avec une surface libre : dépression maximale dans le nodule normée par le cas d'un milieu périodique simple.

L'augmentation de la fraction volumique, qui se traduit par la présence d'un plus grand nombre de nodules voisins, va donc limiter la chute de dépression dans les particules issue des effets de bord. Leurs influences mutuelles vont conduire à minimiser le rôle des conditions extérieures. Géhant [5] a analysé l'influence de la présence de voisins sur la dépression au sein d'un nodule et en a déduit deux modes d'action principaux. Si les particules sont regroupées perpendiculairement à la direction de traction, la dépression en leur sein augmente. Par contre, si l'on considère un autre nodule aligné avec cet amas dans la direction de traction, l'amas va jouer un rôle d'écran et empêcher l'atteinte d'une dépression égale à celle d'un nodule isolé.

Nos résultats ont montré que la dépression associée à une particule était influencée par la présence d'autres nodules dans son environnement proche, mais que cette influence restait du second ordre devant celle de la proximité de la surface. La présence d'une surface libre joue en effet un rôle prépondérant cependant limité à des distances d'action très réduites.

b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement

Les remarques qui peuvent être faites sont identiques à celles exposées au paragraphe 3.3.1.2.2.

3.2.2.2.3. Nodule en interaction avec deux surfaces libres

a) Généralités et cavitation

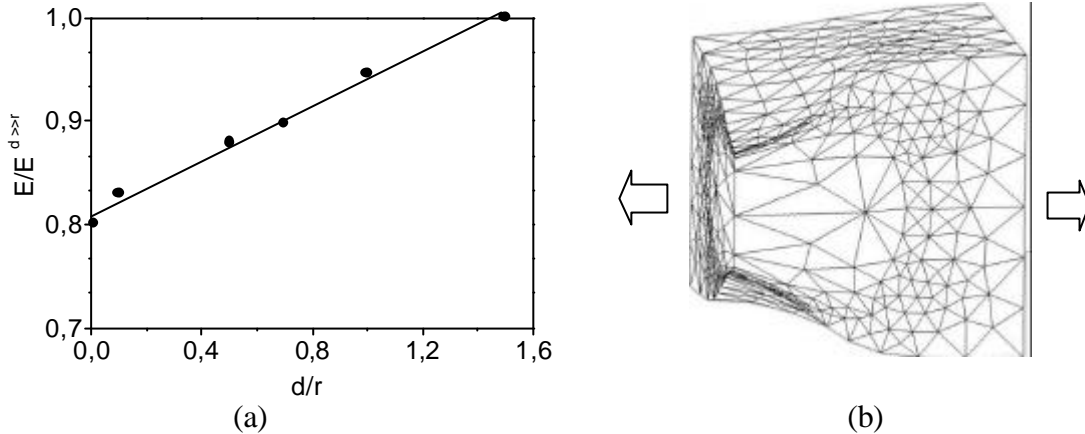


Figure 30 : Couche mince avec nodule au centre : a) évolution du module d'Young du matériau en fonction de la proximité du nodule des surfaces libres ; b) cellule de maillage déformée plastiquement (quart de nodule, $d/r = 0.1$).

La première remarque à formuler concerne le module de traction apparent du matériau. Bien que la fraction volumique d'élastomère reste constante, la proximité du nodule des faces inférieure et supérieure du film conduit à une déformation beaucoup plus aisée du matériau. En effet, c'est le nodule qui va accommoder une grande partie de la déformation. Cette situation est décrite par des profils de déformation tel que celui présenté sur la figure 30. Les seuils de plasticité correspondant évoluent de manière identique au module.

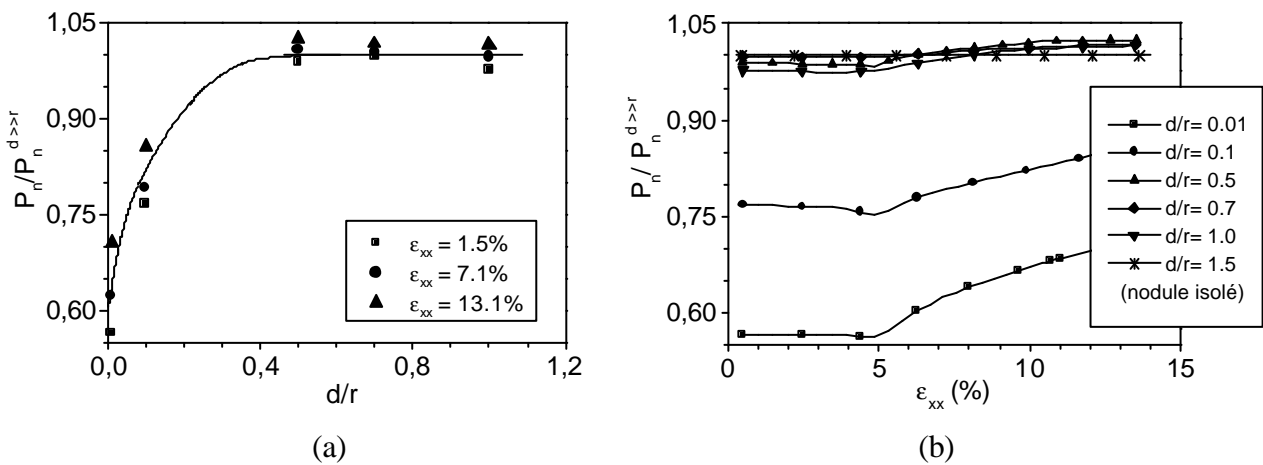


Figure 31 : Dépression dans le nodule normée par la dépression dans un milieu périodique ($V_f = 20\%$) ; a) en fonction de la distance des bords de la couche mince ; b) en fonction du taux de déformation ϵ_{xx} .

L'emploi d'un taux de renfort élevé (20 %) réduit l'intervalle de distance pour lequel la dépression interne dans le nodule va être influencée par la proximité de la surface. Ici, seules les dépressions correspondant à $d/r = 0.01$ et 0.1 seront modifiées. Ces simulations mettent en lumière un autre fait intéressant : la chute de la dépression normée par le cas d'un milieu périodique infini est peu sensible à l'état de déformation du matériau (figure 31a). Dans le cas d'un nodule situé à une distance de 0.1 fois son rayon par rapport aux bords libres, la baisse de dépression varie de 14 à 23% lorsque l'on passe d'un matériau déformé élastiquement à plastiquement ($\epsilon_{xx} = 13\%$). Globalement, nous pouvons dire que lorsque les nodules ont une taille très peu différente de l'épaisseur de la couche mince (écart de l'ordre de 10%), la dépression en leur sein est inférieure d'environ 20% au cas d'un nodule ne subissant pas l'influence de la proximité de surfaces libres, et ce quel que soit le stade de la déformation. Par contre, la baisse de dépression observée est beaucoup plus importante dans le cas d'une couche mince que dans celui d'un seul bord libre (pour $d/r = 0.01$, chute de 45% en élasticité contre 25% dans le cas d'une seule surface libre). Cette chute plus importante du niveau de dépression au sein du nodule est liée à la structure du matériau. La quantité de matrice présente autour de la particule n'est pas suffisante pour permettre une bonne transmission des contraintes au nodule.

b) Compétition entre les différents micromécanismes d'endommagement

Les conclusions sont identiques à celles correspondant au cas d'un nodule à proximité d'une seule surface libre, sauf que l'on a multiplié par deux le nombre de sites potentiels d'apparition préférentielle de craquelures (positions 0 et 180°). Si des craquelures sont amorcées, elles se développeront dans le plan du film et croîtront dans la direction perpendiculaire à la traction.

Dans la pratique, les films analysés ont souvent des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de microns. Compte tenu de la taille des particules de renfort qui est de quelques microns au maximum, le film pourra être considéré comme un milieu infini. Seules certaines particules au voisinage proche des surfaces pourront développer des modes de déformation non représentatifs du matériau dans son ensemble (amorçage précoce de craquelures et/ou retard de la cavitation) : elles représenteront des cas isolés.

3.2.3. Comparaison de l'influence d'une surface libre et d'un nodule voisin

Il est intéressant de tenter une comparaison entre les perturbations introduites par la présence d'un nodule accolé et par celle d'une surface libre à proximité du nodule. Considérons le cas d'un renfort de 1% de nodules d'élastomère.

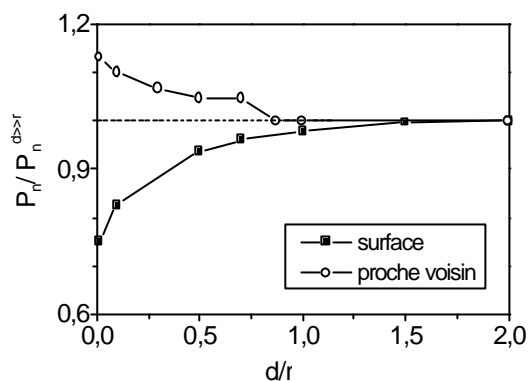


Figure 32 : Comparaison des influences respectives de la présence d'un nodule voisin et d'une surface libre sur la variation de dépression dans le nodule par rapport au cas périodique simple ($V_f = 1\%$).

Dans un premier temps, nous nous focalisons sur les effets relatifs à la dépression dans le nodule. Si l'on se place en quasi-contact avec l'élément perturbant (surface ou nodule voisin tel que $d/r = 0.01$), nous constatons à partir de la figure 32 que la variation relative de la dépression induite par la proximité d'une surface libre est plus importante que celle provoquée par la présence d'un voisin à la même distance (respectivement 25 % et 13 % de variation). Ceci confirme un résultat énoncé dans la partie 3.3.2.2.1. de ce document, qui faisait état d'une influence de second ordre des nodules voisins par rapport aux perturbations introduites par la proximité d'une surface libre.

Les effets de la présence d'un proche voisin ou d'une surface libre sur la valeur de la dépression ne sont ressentis que pour des distances d'action faibles ($d < 0.7 r$). Cette distance est par ailleurs indépendante de la nature de l'élément perturbant, et par conséquent du sens de variation de la dépression (augmentation ou diminution). La présence d'un doublet de nodules alignés perpendiculairement à la direction de traction va permettre de favoriser le développement du processus de cavitation par l'intermédiaire d'un gain de dépression, alors que la proximité d'une surface libre aura plutôt tendance à privilégier d'autres modes de déformation. Cependant, les nodules concernés par l'influence d'un bord libre restent peu nombreux. A l'opposé, dès que l'on va utiliser des fractions volumiques de renfort de l'ordre de quelques dizaines de pourcents, les amas de particules seront très fréquents. La dispersion des particules d'élastomère dans la matrice sera donc un paramètre de première importance dans l'étude du renfort au choc de polymères.

Deuxièmement, nous pouvons discuter des effets de concentration de contraintes à l'interface entre la matrice et les particules de renfort. Les informations recueillies ont donc un caractère très local puisqu'elles portent sur les valeurs des contraintes au site de concentration maximale, c'est à dire l'équateur de la particule.

Lorsque deux particules sont adjacentes ou qu'une particule est en contact avec une surface libre, des calculs analytiques estiment infinie la concentration de contrainte au point de contact nodule/nodule ou nodule/surface. Dès lors, il apparaît difficile de comparer entre elles

les valeurs moyennes des concentrations de contrainte au voisinage de ce site fournies par les simulations par éléments finis (cas $d/r = 0.01$). Les simulations confirment néanmoins qualitativement ce résultat, puisqu'elles montrent que la concentration de contrainte au point de contact est très supérieure à celle observée pour le reste de la particule. L'unique chose que nous puissions affirmer est qu'au contact entre deux particules ou entre une particule et une surface libre, la concentration de contrainte sera très grande et qu'elle favorisera le déclenchement d'un processus de déformation plastique très localisé qui pourra éventuellement se produire sous la forme d'une création de craquelure. Cependant, nous ne savons pas encore quel sera le rôle de ce processus plastique sur la modification du champ des contraintes locales à proximité de la particule.

D'autre part, cet effet sur la concentration de contrainte n'est perceptible que si les entités particules et/ou surface libre sont situées à des distances très faibles l'une de l'autre. A titre d'exemple, nous ferons référence à la figure 21 qui présente l'évolution du critère de craquelure lorsque deux particules voisines sont séparées par une distance $2 d/r$.

3.2.4. Proximité d'un élément très rigide

Des éléments très rigides sont alignés avec la particule dans la direction de traction x . Dans un souci de modélisation de l'écoulement des chaînes de la partie amorphe, les autres faces pourront se déformer librement. Cette situation correspond au cas d'une unique particule et ne fait plus intervenir une description par périodicité du matériau. La fraction volumique d'élastomère représentée par la particule reste très faible (de l'ordre de 1%). La distance entre la particule et les parties rigides sera repérée par le paramètre d/r .

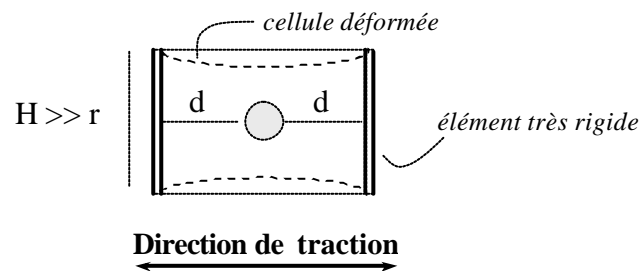


Figure 33 : Cas dilué : influence de la proximité d'un élément très rigide en fonction de sa position relative par rapport à la particule.

L'échelle de taille des entités cristallines et du nodule ne correspond absolument pas aux conditions que nous avons imposées puisque les dimensions des éléments rigides sont grandes devant celles du nodule. Cette situation est d'avantage relative au cas d'un nodule inclus dans la phase amorphe inter lamellaire et à proximité d'un sphérolite.

Brusselle-Dupend [13] propose, dans une modélisation du comportement du PP sollicité en traction uniaxiale basée sur l'utilisation de modèles rhéologiques de type Zener, de

caractériser la phase cristalline par un module d'Young de 800 MPa. Compte tenu de la très grande rigidité de cette phase, nous avons choisi dans une approche très simpliste de l'associer à des déplacements nuls des faces de notre cellule de calcul dans les directions perpendiculaires à la traction.

Les simulations sont analysées pour des contraintes inférieures au seuil de plasticité du matériau. Nous rappelons que, d'un point de vue phénoménologique, en élasticité, c'est la partie amorphe qui va accommoder l'essentiel de la déformation imposée.

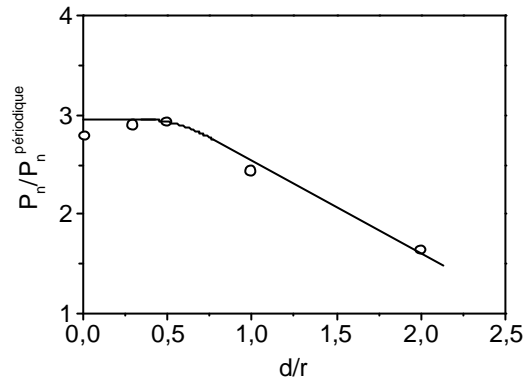


Figure 34 : Evolution de la dépression dans le nodule normée par la dépression dans le cas périodique simple en fonction de la distance entre nodule et entités rigides ($\epsilon_x = 3\%$).

Quel que soit le taux de déformation imposé qui est considéré, la courbe présentant les évolutions de la dépression normée par le cas périodique simple a une allure identique. La figure 34 présente les résultats obtenus en élasticité à taux de déformation fixe en fonction de l'éloignement relatif entre la particule et les entités rigides. Deux remarques intéressantes peuvent être faites. La première est que lorsque l'on se place à une distance inférieure ou égale à un demi-rayon de la face rigidifiée, la dépression au sein de la particule sature à une valeur environ trois fois supérieure de celle d'une particule dans un milieu périodique simple. D'autre part, l'action de ces entités très rigides est ressentie à beaucoup plus longue distance que celle de la présence d'une surface libre ou d'une autre particule. En effet, il a été constaté au cours des paragraphes précédents qu'au-delà d'un rapport d/r égal à 0,7, l'influence sur le niveau de dépression était négligeable. Ici par contre, un rapport d/r de 2 fait déjà apparaître un gain de dépression de l'ordre de 70 % par rapport au cas périodique simple.

Bien que nous soyons conscients que, de part la géométrie de notre cellule de calcul, les conditions imposées soient très strictes et favorisent une influence importante des éléments rigides, nous pouvons toutefois noter que la présence d'une entité rigide dans la direction de traction entraîne un gain de dépression au sein des particules. Ceci est à mettre en opposition avec l'effet d'écran qui a été constaté dans le cas où l'entité rigide est remplacée par une autre particule [5]. La nature de la modification de la dépression est donc clairement dépendante des caractéristiques mécaniques de l'élément perturbant le champ des contraintes.

4. MODELISATIONS FAISANT INTERVENIR UNE MATRICE ANISOTROPE

4.1. Sollicitation dans la direction la plus rigide

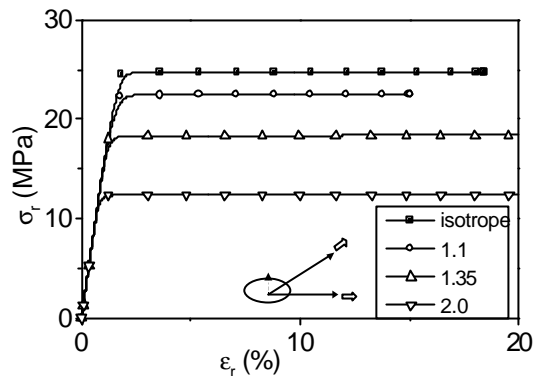


Figure 35 : Sollicitation d'un matériau anisotrope selon la direction la plus rigide : loi de comportement du matériau en fonction du rapport d'anisotropie.

Ce mode de sollicitation correspond à une sollicitation radiale de l'échantillon, soit une bi-traction selon les directions x et y . Au premier abord, l'allure des courbes de traction peut apparaître surprenante. En effet, le seuil de plasticité est égal à celui de la direction la moins rigide. Ceci s'explique aisément en considérant que la bi-traction dans le plan (x, y) peut être décomposée en une part hydrostatique et en une compression selon l'axe z . Compte tenu de l'égalité des seuils de plasticité en traction et en compression ici supposée, on retrouve donc le niveau du plateau de contrainte caractéristique du seuil plastique selon z .

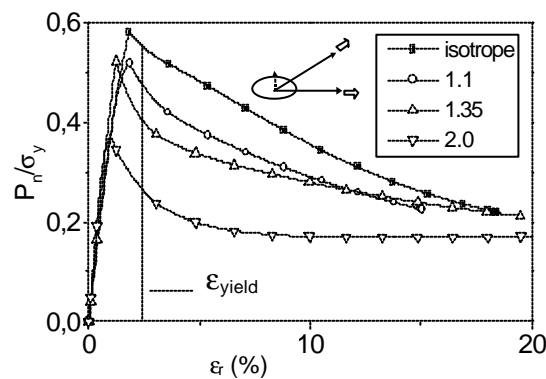


Figure 36 : Sollicitation d'un matériau anisotrope selon la direction la plus rigide : évolution de la dépression dans le nodule normée par le seuil de plasticité (déterminé à partir de la figure 35) en fonction du rapport d'anisotropie.

La dépression dans la particule chute par rapport au cas isotrope. D'autre part, on s'aperçoit que le maximum de la dépression est atteint pour un taux de déformation d'autant plus faible que le rapport d'anisotropie est élevé. Ces deux éléments vont rendre plus difficile le déclenchement du processus de cavitation des nodules. De plus, nous savons que ce dernier se

doit d'intervenir pour une contrainte voisine du seuil de plasticité afin que l'amélioration de la résistance au choc du matériau soit effective.

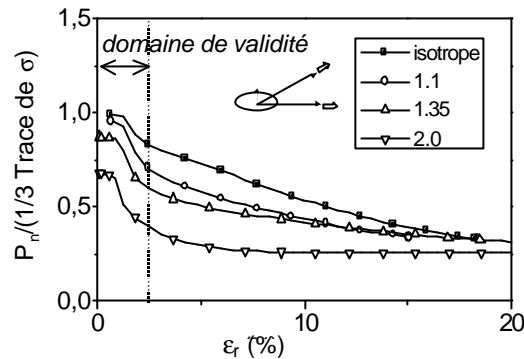


Figure 37 : Sollicitation d'un matériau anisotrope selon la direction la plus rigide : évolution du rapport dépression/trace de la contrainte en fonction du rapport d'anisotropie.

Enfin, nous noterons que la validité de l'hypothèse d'une égalité entre la dépression dans la particule et le tiers de la trace de la matrice des contraintes est dépendante des conditions d'anisotropie. L'application d'une contrainte sous la forme d'une bi-traction conduit en élasticité à une surestimation de la dépression comprise entre 30 et 65 % par rapport au cas isotrope pour un rapport d'anisotropie égal à 2.

4.2. Sollicitation dans la direction la moins rigide

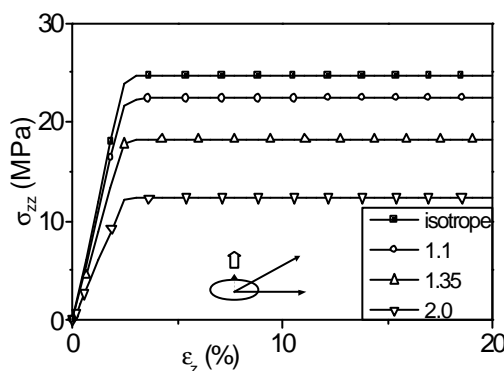


Figure 38 : Sollicitation d'un matériau anisotrope selon la direction la moins rigide : loi de comportement du matériau en fonction du rapport d'anisotropie.

Les simulations correspondent à des expériences de traction uniaxiale selon la direction z. Le comportement en traction du matériau est complètement déterminé par ses propriétés dans la direction considérée. Le fait que les propriétés mécaniques soient supérieures dans le plan perpendiculaire à la direction de traction n'a en effet aucune influence ni sur le module d'Young du matériau, ni sur le niveau de la contrainte seuil de plasticité.

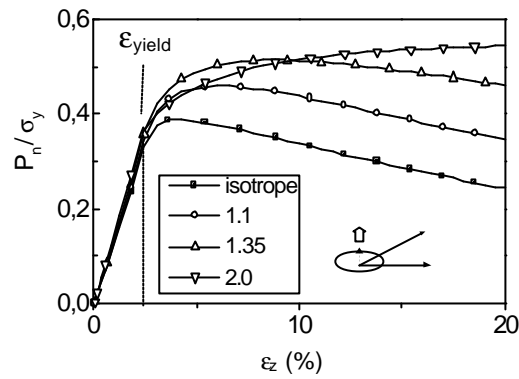


Figure 39 : Sollicitation d'un matériau anisotrope selon la direction la moins rigide : évolution de la dépression dans le nodule normée par le seuil de plasticité (déterminé à partir de la figure 38) en fonction du rapport d'anisotropie.

Plus la valeur du rapport d'anisotropie est élevée, plus la dépression dans le nodule va croître jusqu'à un niveau élevé. De plus, à partir d'un certain taux d'anisotropie (ici égal à 2), on note que la valeur de la dépression augmente de manière continue avec la déformation.

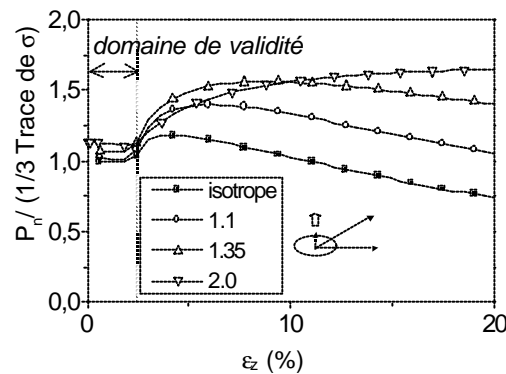


Figure 40 : Sollicitation d'un matériau anisotrope selon la direction faible : évolution du rapport dépression/trace de la contrainte en fonction du rapport d'anisotropie.

Ce graphe permet de confirmer l'utilisation de la relation : $P_c = \frac{1}{3} \langle \sigma_{cav} \rangle$ qui a été utilisée afin de déterminer le seuil de dépression critique au sein des particules pour un essai de traction uniaxiale. En effet, quelle que soit la valeur du rapport d'anisotropie ici testé, l'erreur induite par cette approximation reste inférieure à 15% en élasticité.

4.3. Conclusion

On rappelle que les situations étudiées sont relatives à un milieu dilué, c'est à dire que la particule ne subit que l'influence de la matrice qui l'entoure. Dans les simulations que nous venons de décrire, nous avons pu remarquer que les courbes d'évolution de la dépression sont confondues tant que le matériau se déforme de manière élastique. Si la cavitation des

particules se produit tôt en élasticité, il est donc impossible d'attribuer à l'anisotropie de la matrice environnante le fait que certaines particules aient tendance à caviter avant d'autres. Cela correspond bien à ce que nous avons observé sur les clichés de MET réalisés à partir de l'essai de traction à (0°C , 10^{-1}s^{-1}) pour lequel les particules qui ont été détruites sont distribuées de manière aléatoire dans la matrice.

Par contre si la cavitation se produit un peu plus tard soit aux alentours du seuil plastique, l'influence de l'anisotropie se rajoute alors à celle de la proximité de certains éléments constitutifs de la microstructure. Cependant, il est très difficile d'attribuer une valeur locale à l'anisotropie de la matrice en fonction de la position de la particule au niveau de l'organisation sphérolitique. Il ne nous est donc pas possible, compte tenu de l'état de l'art, d'établir des conclusions pertinentes sur son rôle au sein de la microstructure, d'autant plus que les clichés de MET ne permettent pas de différencier les rôles respectifs de l'anisotropie inhérente à la structure semi-cristalline et de l'environnement immédiat du nodule.

Nous nous contenterons donc de noter que l'anisotropie locale de la matrice a bel et bien une influence sur le processus de cavitation des particules puisqu'un surplus de propriétés mécaniques dans une direction perpendiculaire à la traction permet de favoriser le phénomène en augmentant la valeur de la dépression qui se développe au sein des particules (et inversement dans le cas d'une traction selon cette direction de force). D'autre part, le déplacement du maximum de la dépression vers des taux de déformation plus importants que dans le cas isotrope pourra rendre possible la cavitation tardive de certaines particules, et donc étendre la gamme de déformations pour laquelle la cavitation se produit.

REFERENCES

- [1] PADDEN F.J., KEITH H.D., Journal of Applied Physics, vol 37, pp 4013, 1966
- [2] BOWDEN P.B., OXBOUROUGH R.J., 'A general critical-strain criterion for crazing in amorphous glassy polymers', Philosophical magazine, vol 28, pp 547, 1973
- [3] BOWDEN P.B., OXBOUROUGH R.J., 'Craze nucleation in high-impact PS under biaxial states of stress', Philosophical magazine, vol 30, pp 171-184, 1974
- [4] FOND C., 'Endommagement des polymères "choc" : modélisations micromécaniques et comportement à la rupture', Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2000
- [5] GEHANT S., Thèse de Doctorat, en cours de rédaction
- [6] ESHELBY J. D., 'The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems', Proceeding of the Royal Society of London, vol A (241), pp 376-396, 1957
- [7] ESHELBY J. D., 'The elastic field outside an ellipsoidal inclusion', Proceeding of the Royal Society of London, vol A (252), pp 561-569, 1959
- [8] FRIEDRICH K., 'Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics', Advances in Polymer Science, vol 52/53, Kausch H.H., Edition Springer Verlag, 1983
- [9] GENSLER R., 'The effect of thermooxidative degradation on the mechanical performance and the microstructure of PP', Thèse de Doctorat n° 1863, EPF Lausanne, 1998
- [10] KAUSCH H.H., PLUMMER C.J.G., SCARAMUZZINO P., 'Damage development in time dependent polymeric material', 1st Conference on mechanics of time-dependent materials, Ljubljana, pp 92-97, 1995
- [11] DIJKSTRA K., TEN BOLSCHER G.H., 'Nylon6-rubber blends : part III : Stresses in and around rubber particles and cavities in a nylon matrix', Journal of Material Science, vol 29, pp 4286-4293, 1994

[12] FOND C., KIEFER J., MENDELS D., FERRER J.B., KAUSCH H.H., HILBORN J.G., 'Influence of voids on the stress distribution and deformation behaviour of epoxies under uniaxial deformation', Journal of Material Science, vol 33 (15), pp 3975-3984, 1998

[13] BRUSSELLE-DUPEND N., Thèse de Doctorat, 'Comportement visco-élastoplastique d'un polymère semi-cristallin, le PP, avant la striction : caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique', Université de Technologie de Compiègne, 2000

[14] BOWDEN P.B., OXBOUROUGH R.J., 'Craze nucleation in high-impact PS under biaxial states of stress', Philosophical magazine, vol 30, pp 171-184, 1974

CHAPITRE VII

CAVITATION SOUS SOLLICITATION MULTI- AXIALE

ENDOMMAGEMENT SOUS SOLLICITATION MULTI-AXIALE

RESUME DU CHAPITRE VII	212
1. ETUDE EXPERIMENTALE A PARTIR D'ESSAIS DE PROPAGATION DE FISSURE	215
1.1. Méthode	215
1.2. Détermination du seuil plastique sous un état de contrainte triaxial	216
1.3. Comparaison avec le cas du PP pur	218
1.4. Etude théorique du profil de la zone blanchie	220
1.4.1. Principe de base	220
1.4.2. Résultats	222
1.4.3. Comparaison avec des simulations par calculs éléments finis	225
<u>1.4.3.1. Présentation des lois de comportement</u>	<u>225</u>
<u>1.4.3.2. Résultats</u>	<u>226</u>
1.5 Analyse microscopique de l'endommagement le long de la fissure principale	227
1.6. Etude fractographique	230
1.7. Discussion	231
2. INTERACTIONS ELASTIQUES ENTRE NODULES SPHERIQUES SOUS SOLLICITATION MULTI-AXIALE	233
2.1. Introduction	233
2.2. Précisions concernant la méthode de calcul utilisée	233
2.2.1. Problématique et méthodologie du calcul	234
2.2.2. Validité des solutions proposées	234
2.2.3. Notions de localisation et de comportement effectif	235
2.2.4. Modélisation du volume élémentaire représentatif	236
2.2.5. Modélisation du comportement mécanique des phases	237
2.3. Comportement du matériau non endommagé	238
2.3.1. Modules d'élasticité homogénéisés	238
2.3.2. Distribution du niveau de contrainte hydrostatique dans les inclusions	239
2.4. Dynamique de cavitation	240
2.4.1. Procédure de calcul et normalisation des résultats	240
2.4.2. Résultats	242
<u>2.4.2.1. Evolution des modules d'élasticité homogénéisés</u>	<u>242</u>
<u>2.4.2.2. Influence de la proximité de nodules voisins</u>	<u>245</u>
<u>2.4.2.3. Cinétique de cavitation</u>	<u>248</u>
2.4.3. Discussion	250
3. SYNTHÈSE DES RESULTATS ET COMPARAISON AVEC LE CAS UNIAXIAL	254

RESUME DU CHAPITRE VII

Afin de compléter notre étude de la cavitation du PP renforcé par ajout de particules d'élastomère, nous avons choisi d'analyser son comportement sous un mode de sollicitation triaxial pour lequel ce type de matériau a initialement été développé.

Dans une première partie *expérimentale*, des tests de propagation de fissure ont été réalisés.

A partir de comparaisons avec du PP pur, il est apparu que le renfort au choc pouvait être considéré comme effectif sur toute la gamme d'analyse (de 0 à 60°C, pour des vitesses de traverse comprises entre 0.01 et 1mm/s) puisqu'il permettait d'augmenter la propension du matériau à développer une zone endommagée plus étendue en tête de fissure.

Des essais réalisés sur le matériau renforcé ont permis d'établir une relation simple entre la taille de la zone blanchie et le facteur d'intensité de contrainte K_I , ainsi que d'estimer la valeur du seuil plastique associé au matériau pour un état de contrainte de type sommet de fissure. Une transition entre micromécanismes de déformation a été mise en évidence. A basse température, c'est la cavitation des particules d'élastomère qui permet de développer une plasticité à grande échelle. Au fur et à mesure que la température augmente, la cavitation des nodules devient de plus en plus difficile alors que la mobilité de la phase amorphe de la matrice croît. C'est cette mobilité qui va conduire à des modifications locales de la densité et à l'apparition éventuelle de cavités dans la phase amorphe interlamellaire de la matrice. On note que ces dernières sont très étirées et cependant beaucoup moins nombreuses que dans le cas de la destruction des particules. L'origine du blanchiment est alors multiple, puisqu'elle provient à la fois de l'existence de ces cavités et d'une réorganisation microstructurale de la matrice. Le profil de la zone blanchie se modifie : il évolue d'une allure correspondant à une courbe d'égale pression à un profil de flamme allongée dans le plan de la fissure et rappelant la forme de la zone plastique de Dugdale-Barrenblat.

Quelle que soit l'origine des cavités présentes au cœur du matériau, ces dernières vont permettre d'accommoder plus ou moins partiellement l'augmentation de volume imposée par l'état de contrainte. Il en résulte le passage d'un état de déformations à un état de contraintes planes qui se traduit par une augmentation de la taille de la zone plastique en sommet de fissure. La résistance au choc du matériau va donc être améliorée. On note que la valeur de la contrainte seuil de cavitation a été évaluée à 20 MPa.

Dans une deuxième partie, des *simulations numériques* faisant intervenir une étude des interactions élastiques entre nodules sphériques ont été entreprises. Elles se basent sur une méthode de calcul découlant du principe de l'inclusion équivalente qui permet de prendre en compte l'influence réciproque des perturbations des champs de contraintes entre particules et des conditions de la sollicitation. Celles-ci mettent en évidence plusieurs phénomènes de premier intérêt.

Tout d'abord, pour une sollicitation purement hydrostatique, les interactions mécaniques entre particules ont une influence globalement nulle sur la répartition des sites d'endommagement au sein du matériau. Dans le cas d'un état de contrainte relatif à un sommet de fissure, un endommagement préférentiel va se développer dans les plans contenant la direction reliée à un léger déficit de la contrainte de traction. Toutefois, cet effet reste très modéré et tend à diminuer au fur et à mesure que le nombre de particules cavitées augmente. Ces considérations nous ont permis de poser les bases d'une étude future de la compétition entre les principaux mécanismes d'endommagement dans les polymères renforcés qui sont la cavitation, la formation de craquelures et la formation de bandes de cisaillement (plasticité localisée), sous un état de contrainte triaxial : les corrélations entre sites de cavitation seront dans un premier temps négligées.

Les résultats des simulations font état d'une distribution des dépressions dans les particules très étroite, ce qui va entraîner une cavitation quasi-simultanée des nodules lors de l'atteinte d'un niveau de contrainte précis. De plus, la contrainte hydrostatique seuil permettant d'accéder au déclenchement du processus est peu dépendante du taux de renfort du matériau. Dans le cas d'un mode de sollicitation uniaxial, il est rappelé que l'importance des phénomènes d'interaction entre nodules contribuait au contraire à étendre la gamme de contraintes permettant de déclencher le processus de cavitation : cette dernière augmentait au cours de l'endommagement.

D'après des calculs théoriques, nous avons pu estimer l'augmentation de volume en tête de fissure à environ 8% dans le cas d'un taux de renfort de 20% de particules. Il a d'autre part été remarqué que le niveau de dépression qu'il était possible d'atteindre en tête de fissure était borné. Ceci découle du fait que la croissance des cavités dans la matrice va aboutir au-delà d'un certain état de contrainte à leur coalescence. A partir de ces informations, une étude ultérieure devra être envisagée dans le but de déduire de la connaissance précise de l'état de contrainte en tête de fissure après cavitation et du calcul des taux de restitutions d'énergie, une analyse quantitative prévisionnelle du comportement au choc des polymères renforcés.

Enfin, nous avons essayé de mettre en relation les informations fournies par les analyses faisant intervenir un mode de sollicitation uniaxial et un mode triaxial. Conformément à ce qui a été prévu par les simulations, la contrainte de cavitation déterminée par l'intermédiaire d'essais de propagation de fissure est quasiment-identique à celle définie à partir d'essais uniaxiaux (respectivement 20 et 18.5 MPa). Ceci confirme une fois encore le fait que le phénomène de cavitation est uniquement dépendant des caractéristiques de la phase élastomère. Le processus se déclenche suite à l'atteinte d'un seuil de dépression P_c dans la particule, qui est une constante indépendante du mode de sollicitation. Si les essais uniaxiaux vont donc permettre d'évaluer cette dépression, il ne sera cependant pas possible de les utiliser afin de définir précisément un intervalle de température et vitesse d'essai pour lequel le renfort au choc soit effectif. En effet, d'autres micromécanismes dilatants tels que l'apparition de cavités dans la matrice ou la formation de craquelures peuvent intervenir au cours du processus de déformation du matériaux et influencer sur la résistance au choc. L'importance et le rôle de ces derniers peuvent grandement différer selon la nature de l'état de contrainte, et empêchent donc l'extrapolation de la gamme de validité du renfort d'un mode de sollicitation à un autre.

1. ETUDE EXPERIMENTALE A PARTIR D'ESSAIS DE PROPAGATION DE FISSURE

1.1. Méthode

L'état de contraintes en tête de fissure est fortement dépendant de la position de l'élément considéré par rapport au sommet de la fissure. Cette inhomogénéité du champ des contraintes rend inapplicable l'utilisation du dispositif de mesure des variations de volume et de la rétrodiffusion de la lumière. Nous avons donc dû envisager une étude alternative du processus de cavitation : elle s'est basée sur la détermination du profil de la zone endommagée en tête de fissure [1].

Une éprouvette de type CT est soumise à un essai de traction à vitesse de traverse constante : la courbe force déplacement est enregistrée. Elle nous permet de calculer l'évolution du facteur d'intensité de contrainte K_I au cours de l'avancée de la fissure au sein du matériau. Afin de nous conformer aux hypothèses de la MELR, seules les situations correspondant à une plasticité relativement confinée ont été considérées dans notre analyse. Pratiquement, cela correspond aux situations pour lesquelles l'écart à la linéarité de la courbe force déplacement est faible.

Ces résultats sont mis en parallèle avec une mesure du profil de la zone blanchie. L'éprouvette est éclairée en lumière transmise et des clichés à intervalle de temps réguliers sont réalisés par l'intermédiaire d'une caméra CCD. Nous avons fait l'hypothèse d'une densité moyenne d'endommagement dans l'épaisseur de l'éprouvette proportionnelle à l'intensité lumineuse transmise mesurée. Une analyse en niveau de gris des photographies conduit à l'obtention d'une image en lignes d'iso-intensité à partir de laquelle il est possible de déterminer la demi-hauteur h de la zone blanchie (figure 1b).

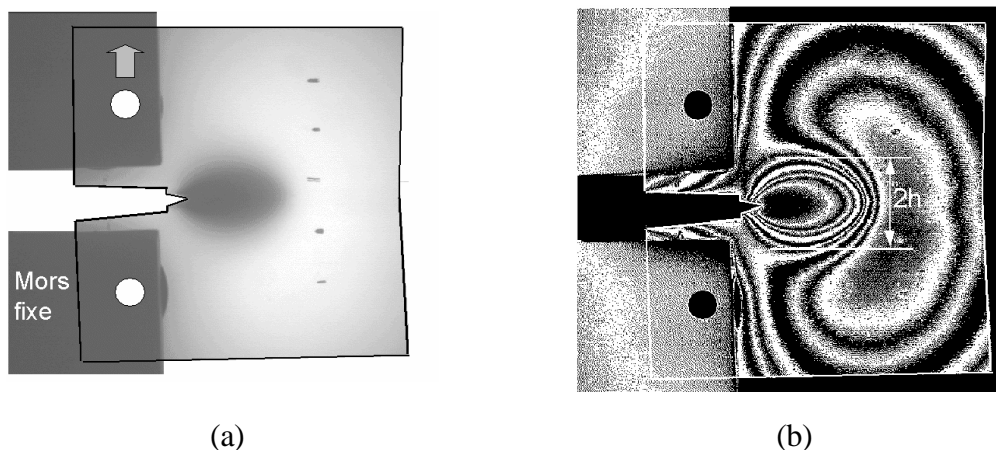


Figure 1: Essai de propagation de fissure sur un PP renforcé : détermination de la taille de la zone blanchie : a) image fournie par la caméra ; b) image traitée faisant apparaître des courbes d'égalité d'intensité lumineuse.

1.2. Détermination du seuil plastique sous un état de contrainte triaxial

Dans un premier temps, nous allons uniquement considérer le PP renforcé par l'ajout de particules d'EPR. Les échantillons ont été recuits selon une procédure précisée au chapitre II. La gamme des vitesses étudiées, correspondant à des déplacements de la traverse de 0.01mm/s à 1mm/s, est telle que \dot{K}_I est compris dans un intervalle variant de $1.5 \cdot 10^{-2}$ à $3.5 \text{MPa}\sqrt{\text{m}} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous ferons varier la température de 0 à 60°C.

Etant donné que la formation de la zone endommagée est un effet de la contrainte qui varie en $\frac{K_I}{\sqrt{r}}$ autour du sommet de fissure, une analyse mécanique élémentaire prédit la proportionnalité entre la demi-hauteur de la zone endommagée et K_I^2 . Nous allons donc tracer l'évolution de K_I en fonction de \sqrt{h} . Un exemple est présenté sur la figure 2 dans le cas du PP modifié sollicité à 20°C. Sur toute la gamme de conditions de sollicitation que nous allons analyser, le PP modifié a un comportement ductile, ce qui a été confirmé par d'autres essais de rupture réalisés sur des matériaux de caractéristiques voisines [2]. De plus, une zone blanchie en tête de fissure est toujours perceptible.

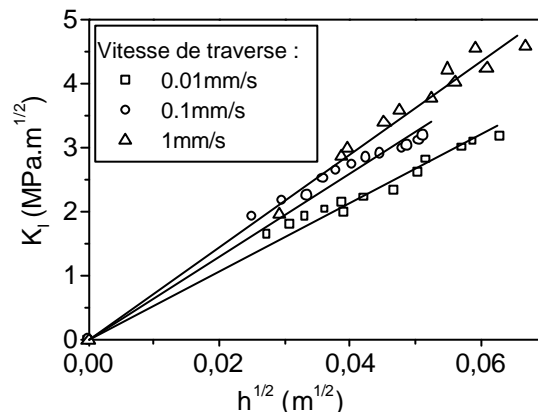


Figure 2 : Croissance de la zone endommagée pour un échantillon de PP renforcé sollicité à 20°C : évolution du facteur d'intensité de contrainte K_I en fonction de \sqrt{h} (avec h demi-hauteur de la zone endommagée).

La relation n'est pas vérifiée au début de l'expérience (points non ici représentés) car l'amorçage du processus d'avancée de la fissure crée une zone endommagée de taille finie. Par contre, elle est vérifiée au cours de la propagation. La longueur de fissure qui est prise en compte est la longueur exacte mesurée à l'instant t sur le cliché et corrigée par la taille de la zone plastique qui s'est développée.

Nous notons $\langle \sigma^* \rangle$ la pente de la droite obtenue : en effet, celle-ci a la dimension d'une contrainte. Ce paramètre nous permet d'évaluer l'aptitude du matériau à former une zone endommagée de taille importante en tête de fissure. Il s'exprime sous la forme :

$$\langle \sigma^* \rangle = \frac{K_I}{\sqrt{h}} \quad (1)$$

On remarque que pour un K_I fixe, plus $\langle \sigma^* \rangle$ va être grand, plus la zone endommagée sera de petite taille. Nous savons qu'il est possible de décrire le comportement de notre matériau renforcé comme celui d'un milieu homogène possédant les caractéristiques mécaniques du milieu homogène équivalent. Par analogie, la forme de la zone plastique dans un matériau homogène va pouvoir être comparée à celle de la zone endommagée qui se forme dans un polymère renforcé au choc. En égalant, pour un état de contraintes planes, l'expression donnant la taille de la zone plastique (ch.II, (5)) et l'équation (1), on obtient :

$$\langle \bar{\sigma}_y \rangle = \frac{\langle \sigma^* \rangle}{\sqrt{2\pi}} \cong \frac{\langle \sigma^* \rangle}{2.5} \quad (2)$$

$\langle \bar{\sigma}_y \rangle$ est la contrainte seuil de plasticité macroscopique relative au comportement du PP renforcé déterminée sous un état de contrainte triaxial. Le tableau 1 présente les valeurs du rapport $\frac{\langle \bar{\sigma}_y \rangle}{\langle \sigma_y \rangle}$, où $\langle \sigma_y \rangle$ est la contrainte seuil de plasticité du PP renforcé déterminée à partir d'un essai de traction uniaxiale pour une vitesse de traverse et une température d'essai identiques.

$\frac{\langle \bar{\sigma}_y \rangle}{\langle \sigma_y \rangle}$	0°C	20°C	60°C
1mm/s	0.95	1.13	0.98
0.1mm/s	1.09	1.10	1.09
0.01mm/s	1.12	0.98	1.40

Tableau 1 : Evolution en fonction des conditions de la sollicitation du rapport des seuils plastiques mesurés à partir d'essais uniaxiaux et triaxiaux : PP renforcé au choc.

A l'exception de la situation (60°C, 0.01mm/s), nous constatons que le rapport obtenu est proche de 1. De tels résultats sont en accord avec ceux établis par Mauzac [1]. L'évaluation du seuil d'écoulement par l'intermédiaire de la mesure de la taille de la zone endommagée en sommet de fissure présente un principal avantage par rapport à une mesure directe en traction uniaxiale : la valeur obtenue n'est pas affectée par l'amorçage prématuré sur des défauts de l'état de surface. De plus, la connaissance précise du profil de la zone blanchie donne accès à un seuil d'écoulement local qui est fonction de la position par rapport au sommet de fissure. Cette dernière remarque sera exploitée au paragraphe 1.4.

Nous pouvons donc en déduire que, sur toute la gamme de températures et de vitesses ici explorée, excepté pour l'essai le plus lent à 60°C, le ou les mécanismes qui provoquent l'endommagement de notre matériau sont identiques. A partir de clichés réalisés en MEB, nous verrons qu'il est possible de mettre en évidence la présence de nombreuses cavités au sein de la zone endommagée. Nous attribuerons à l'apparition de ces cavités le développement d'une plasticité extensive dans la matrice. Par l'intermédiaire de l'expansion volumique locale qui va en découler, la cavitation va en effet permettre une redistribution des contraintes dans le matériau : on passe alors d'un état de déformations à un état de contraintes planes. La plasticité peut alors se développer à plus grande échelle, ce qui a comme conséquence une amélioration de la résistance au choc du matériau.

1.3. Comparaison avec le cas du PP pur

Les conditions de sollicitation sont les mêmes que celles imposées lors des essais sur le PP modifié, de même que l'étape de recuit. Pour les expériences qui ont été réalisées à 0°C, le polymère est dans un état proche de l'état vitreux et le comportement du matériau peut être qualifié de semi-fragile : il y a rupture de l'éprouvette au maximum de la courbe force-déplacement. Excepté dans le cas de l'essai rapide (1mm/s) à 0°C, il est toujours possible de détecter un blanchiment en tête de fissure, même si celui-ci est parfois de très faible amplitude.

Nous n'avons malheureusement qu'une connaissance très réduite des mécanismes de déformation entrant en jeu lors de la sollicitation du PP pur. Des observations en MET (cf. ch.II) sur des échantillons sollicités en traction uniaxiale à température ambiante nous ont toutefois appris que des craquelures peu nombreuses et de taille réduite étaient présentes dans la zone de striction. De part la faible ampleur de ce phénomène, d'autres mécanismes tels que des réorganisations microstructurales avaient été envisagés afin d'expliquer le blanchiment de l'éprouvette. La présence de cavités inter lamellaires comme dans le cas du PVDF [3] n'avait cependant pas pu être mise en évidence.

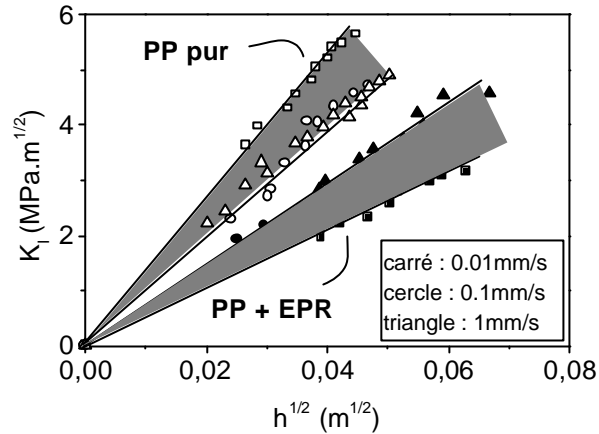


Figure 3 : Croissance de la zone endommagée : comparaison des facteurs d'intensité de contrainte K_I en fonction de $\dot{O}h$ pour un PP pur et un PP renforcé (essais à 20°C).

Pour des conditions de sollicitations identiques, la valeur de $\langle \sigma^* \rangle$ associée au PP pur est toujours supérieure à celle correspondant au PP modifié (figure 3). Le renfort au choc par ajout de particules d'EPR peut donc être considéré comme effectif sur toute la gamme d'analyse puisqu'il permet d'augmenter la propension du matériau à développer une zone endommagée plus étendue en tête de fissure. D'autre part, si l'on raisonne à K_I constant, on s'aperçoit que dans le cas du PP renforcé, c'est la vitesse la plus lente qui va conduire à la formation de la plus grande zone endommagée. Dans le cas du PP pur, une tendance opposée est observée : c'est alors l'essai le plus rapide qui permet d'étendre au maximum la taille de la zone blanchie. Ces remarques nous amènent à conclure qu'à 20°C, les micromécanismes intervenant dans la déformation du PP et du PP renforcé sont différents.

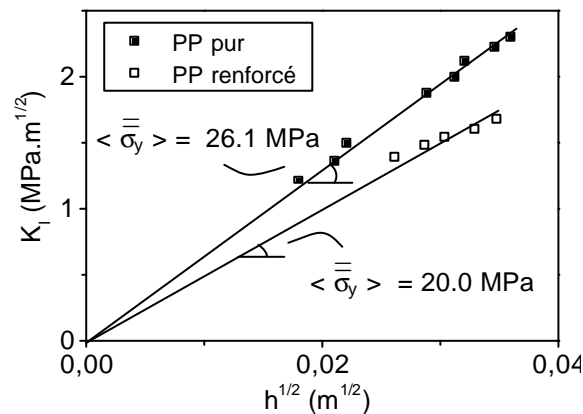


Figure 4 : Croissance de la zone endommagée à (60°C, 0.01mm/s) : évolution du facteur d'intensité de contrainte K_I en fonction de $\dot{O}h$, avec h demi-hauteur de la zone endommagée, pour un PP pur et un PP renforcé.

Le cas particulier où l'essai de propagation de fissure est réalisé à (60°C, 0.01mm/s) est relatif à une situation où l'écart entre les valeurs de $\langle \sigma^* \rangle$ pour le matériau pur et le matériau

renforcé est le moins important. Il correspond à une diminution de la pente des droites de 24 %, alors qu'elle est de l'ordre de 35 à 50 % dans tous les autres cas.

En utilisant les résultats fournis par les calculs éléments finis présentés au chapitre VI, nous pouvons estimer pour un mode de sollicitation uniaxial la baisse du seuil plastique due à l'introduction d'une certaine fraction de particules : elle est d'environ 20 % si l'on considère une fraction de renfort de 17 % de particules. D'après ces considérations, il est possible d'attribuer majoritairement la diminution du paramètre $\langle \sigma^* \rangle$ caractéristique du matériau renforcé à la réduction intrinsèque du seuil de plasticité découlant de l'ajout de particules d'élastomère en raison de leur action en tant que sites de concentration de contrainte. Pour les conditions expérimentales ici étudiées, le rôle d'une éventuelle cavitation n'est donc pas du premier ordre dans la baisse de $\langle \sigma^* \rangle$.

La tendance générale est cohérente avec celle observée lors d'essais uniaxiaux : plus on augmente la température (ou diminue la vitesse), moins il est facile aux particules d'atteindre le niveau de dépression interne qui va leur permettre de caviter. L'écart entre le comportement du polymère pur et du polymère renforcé s'amenuise. Ceci confirme les résultats obtenus dans la partie précédente, qui tendaient à montrer que la réduction du seuil plastique entre un état de contrainte triaxial et uniaxial ne pouvait être expliquée de la même manière dans le cas (60°C, 0.01mm/s) que pour les autres conditions de sollicitation testées. Nous considérerons que ces conditions particulières correspondent à une transition vers un mode de déformation pour lequel la cavitation des particules n'a plus un rôle prépondérant. La valeur de $\langle \sigma_y \rangle$ qui est associée à cet essai sera définie comme seuil de cavitation. Elle est égale à 20 MPa.

1.4. Etude théorique du profil de la zone blanchie

1.4.1. Principe de base

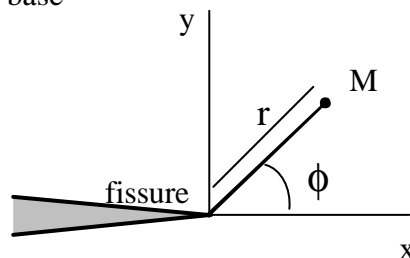


Figure 5: Sommet de fissure : repérage d'un point M en coordonnées cylindriques.

Dans cette approche développée par Kayano [4], le blanchiment des échantillons en tête de fissure est associé au seul phénomène de cavitation des particules d'élastomère. La méthodologie sera donc uniquement appliquée au cas du PP renforcé.

Selon la MELR, l'état de contrainte en tête d'une fissure aigue peut être décrit à partir de la connaissance du facteur d'intensité de contrainte K_I et de la position angulaire de l'élément de matière par rapport au plan de la fissure. Dans l'espace des contraintes principales, on a les relations :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \frac{K_I \cos \frac{\phi}{2}}{\sqrt{2\pi r}} \begin{bmatrix} 1 + \sin \frac{\phi}{2} \\ 1 - \sin \frac{\phi}{2} \\ 2gv \end{bmatrix} \quad (3)$$

où r et ϕ sont les coordonnées du point considéré (voir figure 5), K_I le facteur d'intensité de contrainte, ν le coefficient de Poisson du matériau et g un facteur égal à 0 en contraintes planes et à 1 en déformations planes.

En supposant un comportement élastique du matériau, l'expression du tenseur des déformations s'exprime sous la forme :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{E} \begin{bmatrix} \sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3) \\ \sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3) \\ \sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2) \end{bmatrix} \quad (4)$$

avec E le module d'Young du polymère renforcé.

La variation de volume associée à la position où la cavitation va se produire est donc telle que :

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_3) - 1 > \left(\frac{\Delta \bar{V}}{V_0} \right)_c \quad (5)$$

avec $\left(\frac{\Delta \bar{V}}{V_0} \right)_c$ variation de volume critique associée à une particule.

En considérant que nous travaillons à des taux de déformation modérés et que par conséquent l'approximation $\frac{\Delta V}{V} \approx \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$ décrit convenablement la réalité de la variation de volume, il est possible d'obtenir une expression analytique simple du profil de la zone cavitée. Elle sera définie par :

$$R(\phi) = \frac{2}{\pi} \left(\frac{K_I \cos \frac{\phi}{2} (1 - 2\nu)(1 + gv)}{E \left(\frac{\Delta \bar{V}}{V_0} \right)_c} \right)^2 \quad (6)$$

Sur la gamme de vitesses et de températures sur laquelle nous travaillons, le coefficient de Poisson peut être considéré comme constant. Le rayon théorique de la zone blanchie est alors

uniquement fonction du rapport $\left(\frac{K_I}{E}\right)^2$ et de la position angulaire par rapport au front de fissure. Il correspond à une courbe d'égal niveau de pression.

1.4.2. Résultats

Nous avons vu dans le chapitre II que la validité de la MELR reposait sur l'hypothèse d'un état de déformations planes. La géométrie de nos échantillons devait vérifier l'inégalité suivante :

$$B, a, (W - a) \geq 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 = A \quad (7)$$

avec σ_y contrainte seuil de plasticité du matériau, B épaisseur de l'éprouvette, W sa longueur et a celle de la fissure. N'ayant pas accès à la valeur de K_{Ic} , nous avons effectué le calcul du paramètre A à partir de K_I pour deux tailles spécifiques de zones blanchies. L'une correspond aux premiers clichés analysables et est donc relative au tout début de l'endommagement. Quelque soit l'essai considérée, la demi-hauteur minimale de la zone endommagée est prise égale à : $h_{\min} = 0.7$ mm. Par contre, la taille de la zone endommagée qui est atteinte en fin d'essai est fonction des conditions de la sollicitation. Nous avons donc considéré trois valeurs de h_{\max} respectivement égales à 6.0, 2.0 et 1.2 mm pour les essais réalisés à 0, 20 et 60°C (voir figure 6).

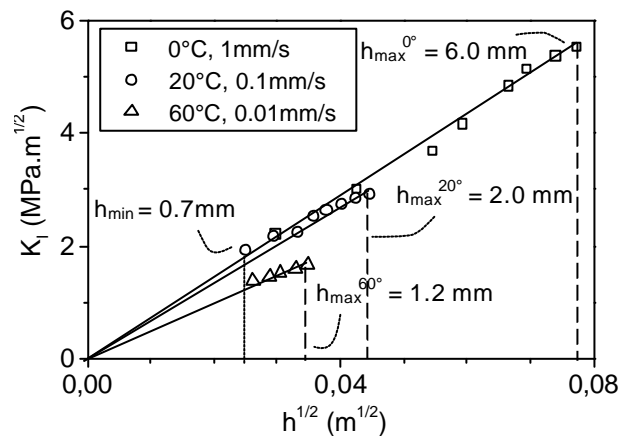


Figure 6 : Evolution du facteur d'intensité de contrainte K_I en fonction de la taille de la zone endommagée d'un PP renforcé : définition des tailles minimales et maximales des zones blanchies analysées en fonction des conditions de l'essai.

Comme nous allons le voir dans le tableau 2, la condition définie par l'inégalité (7) n'est pas respectée, et ce quelles que soient les conditions expérimentales sous lesquelles nous avons

travaillé et le stade de l'endommagement considéré. En effet, l'épaisseur moyenne de nos échantillons est de l'ordre de 3mm. K_I n'est donc pas à considérer comme un paramètre intrinsèque, mais plutôt comme un descripteur de l'évolution du comportement du matériau.

		<i>Taille de la zone blanchie</i>		
		<i>(0°C, 1mm/s)</i>	<i>(20°C, 0.1mm/s)</i>	<i>(60°C, 0.01mm/s)</i>
<i>considérée (mm)</i>				
K_I (MPa.Öm)	h_{\min}	1.91	1.73	1.27
	h_{\max}	5.61	2.98	1.75
S_y (MPa)	-	30.0	23.8	14.2
A (mm)	h_{\min}	10.1	13.2	20.0
	h_{\max}	87.6	39.1	37.8

Tableau 2 : Validité de l'hypothèse d'un état de déformations planes : calcul du paramètre A en fonction de la taille de la zone blanchie.

Si l'on analyse les résultats obtenus en se plaçant à une même taille de zone blanchie définie par h_{\min} , on s'aperçoit que l'état de contrainte dans les échantillons est une fonction de la vitesse et de la température de l'essai. En effet, pour des vitesses lentes (et des températures élevées), le matériau a tendance à se rapprocher d'un état de contraintes planes alors que pour des vitesses élevées (et des températures basses), les conditions de déformations planes tendent à devenir prédominantes [5].

On note d'autre part qu'au fur et à mesure que la taille de la zone endommagée croît, on s'éloigne d'avantage de l'état de déformation plane : il est de moins en moins possible de considérer le développement de la plasticité comme confiné. Ceci est d'autant plus vrai que l'essai a été réalisé à haute température.

Nous avons décidé d'utiliser la variation de volume critique de l'élastomère $\left(\frac{\Delta\bar{V}}{V_0}\right)_c$ comme un paramètre ajustable. A partir de l'essai réalisé à (0°C, 1mm/s), nous avons déterminé sa valeur en considérant que l'allure de la zone blanchie devait correspondre à l'allure théorique établie pour un état de déformations planes. Cette estimation nous amène à évaluer sa valeur à 0.6%. Elle est supérieure à celle préconisée par Bucknall [6] dans le cadre de l'étude de polymères renforcés par des nodules pleins en caoutchouc naturel (0.4%), mais reste cependant du même ordre de grandeur. La figure 7 présente les comparaisons entre l'expérience et les allures de zones blanchies déterminées à partir de l'équation 6. Les profils expérimentaux sont présentés en couleur. Les courbes en noir correspondent aux profils théoriques dans des conditions de déformations planes (profil le plus large) et de contraintes planes (profil de plus petite taille).

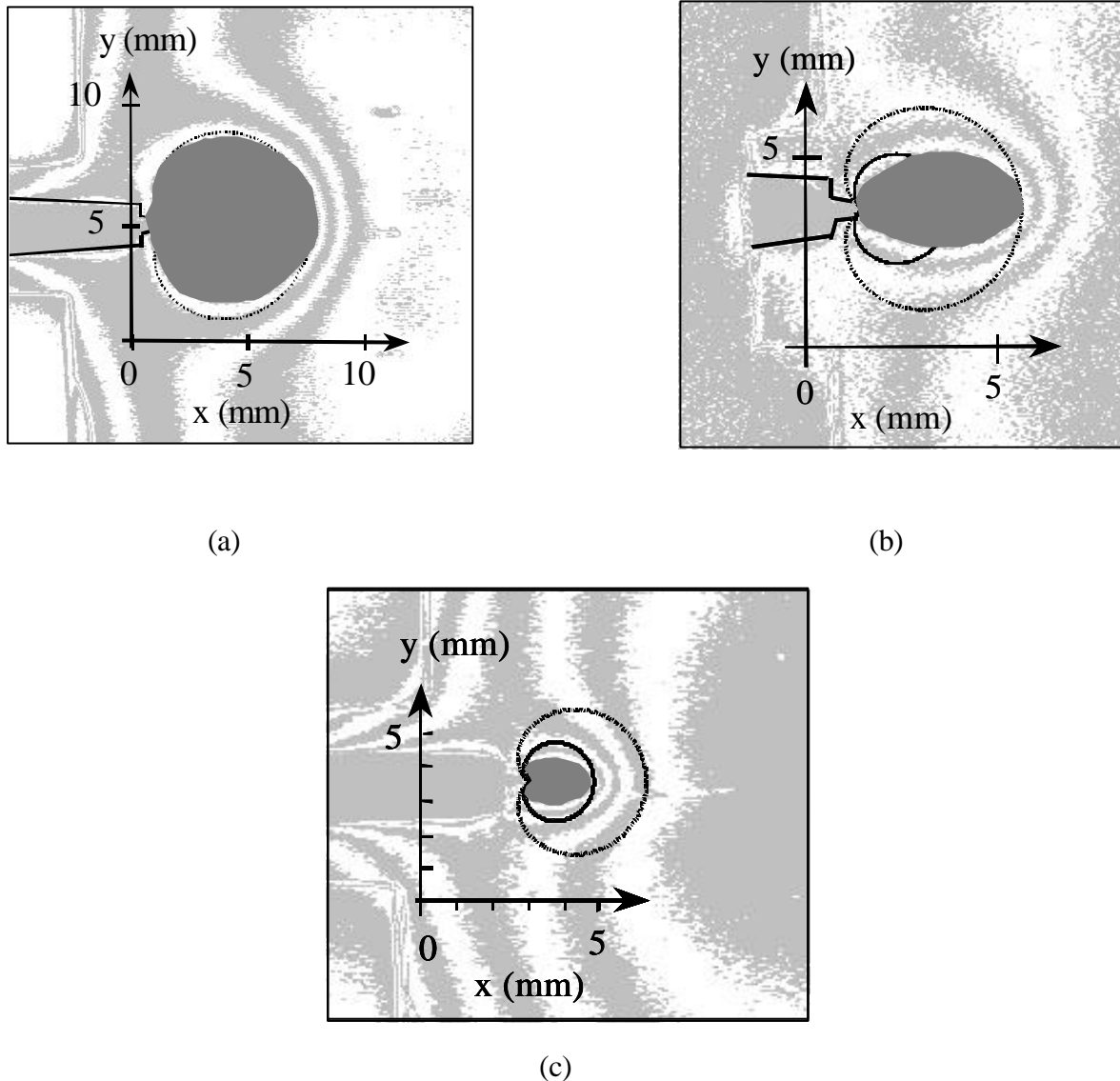


Figure 7: Comparaison entre les profils théoriques et expérimentaux des zones blanchies en tête de fissure : conditions de l'essai de propagation de fissure : a) (0°C , 1mm/s) ; b) (20°C , 0.1mm/s) ; c) (60°C , 0.01mm/s).

Pour l'essai à 0°C , il y a une bonne concordance entre les formes des profils théoriques et expérimentaux. Plusieurs remarques peuvent être faites concernant les essais à plus haute température.

A 20°C , la longueur de la zone blanchie selon la direction x est toujours en accord avec la dimension prévue pour un état de déformations planes. Par contre, cette dernière a la forme d'une flamme. Nous pouvons calculer un rapport longueur sur hauteur : il est égal à 1.26. Il sera donc beaucoup plus facile d'endommager le matériau en avant du front de fissure que dans une direction perpendiculaire à sa propagation. Dans le cas 60°C , la dissymétrie la zone blanchie devient légèrement plus accentuée (rapport longueur sur hauteur de 1.34). D'autre part, la taille de la zone blanchie dans la direction perpendiculaire à la traction se rapproche de l'estimation théorique correspondant à un état de contraintes planes.

Le passage d'un état de déformations à un état de contraintes planes est cohérent avec les considérations précédemment établies. Par contre, la modification de la forme de la zone blanchie est plus inattendue. L'explication la plus plausible repose sur la modification du mécanisme conduisant au blanchiment de l'échantillon. En effet, nous avons vu que le critère utilisé afin de décrire le profil de la zone blanchie s'appliquait uniquement à la cavitation des particules. Si les vides générés proviennent d'un autre mécanisme dilatant tel la formation de craquelures, ou encore si le blanchiment a une autre origine, il est fortement possible que le profil de la zone blanchie soit totalement modifié. Des clichés de MEB seront utilisés afin de valider cette hypothèse. Une autre justification éventuelle consisterait à dire que la loi de comportement du matériau peut être influencée par la modification des conditions de l'essai. Cette modification pourrait être responsable du changement de la géométrie de la zone endommagée. C'est dans cette optique que des simulations éléments finis faisant intervenir divers types de lois de comportement sont présentées au paragraphe suivant.

1.4.3. Comparaison avec des simulations par calculs éléments finis

1.4.3.1. Présentation des lois de comportement

Le principe de l'établissement du profil analytique théorique de zone blanchie que nous venons d'évoquer repose sur la description de notre polymère renforcé comme un matériau ayant un comportement élastique plastique parfait. Dans la réalité, cette hypothèse n'est que rarement satisfaite. Nous avons donc décidé d'utiliser des simulations faisant intervenir des calculs par éléments finis de manière à pouvoir faire varier la loi de comportement de notre matériau. Ces dernières vont nous permettre d'avoir accès à des résultats en calcul non linéaire, ainsi que de vérifier si la loi utilisée a une quelconque influence sur la prédiction de l'allure de la zone blanchie.

Le caractère à la fois viscoélastique et viscoplastique de notre polymère à deux phases a volontairement été ignoré, de même que les effets cinétiques relatifs à la vitesse du chargement. Les simulations font intervenir un maillage deux dimensions pour lequel l'état de déformations est supposé plan. Il a par ailleurs été vérifié que le choix de conditions de déformations ou de contraintes planes n'avait pas d'influence sur la forme globale des profils de pression.

Le choix des modèles utilisés s'est bien évidemment basé sur l'aptitude de ces derniers à décrire certaines caractéristiques spécifiques de notre PP renforcé.

Le premier point concerne le rôle du niveau de pression sur le seuil de plasticité du matériau. Ceci se traduit par une dissymétrie entre les seuils plastiques en traction et en compression,

celui en compression étant supérieur. Des modèles de type Drucker-Prager et Mohr-Coulomb, initialement développés dans le cadre de l'étude de milieux granulaires de type sols, permettent d'instaurer une dépendance du seuil plastique en fonction du niveau de pression à partir de la connaissance du rapport $\frac{\sigma_y^{\text{compression}}}{\sigma_y^{\text{traction}}}$. Ce dernier a été supposé égal à 1.6.

D'autre part, nous savons qu'il résulte du développement de la cavitation en tête de fissure une certaine augmentation de volume qui pourra être prise en compte par les modèles qui ont été choisis.

1.4.3.2. Résultats

Seuls les résultats relatifs au cas d'un modèle de type Drucker-Prager sont ici présentés, ceux pour le modèle de type Mohr-Coulomb présentant des tendances similaires. Le cas 'élastique plastique parfait' est considéré à titre de référence. Les images de la figure 8 correspondent à des courbes d'égale pression, et sont donc directement comparables avec les profils définis analytiquement au paragraphe 1.4.2.

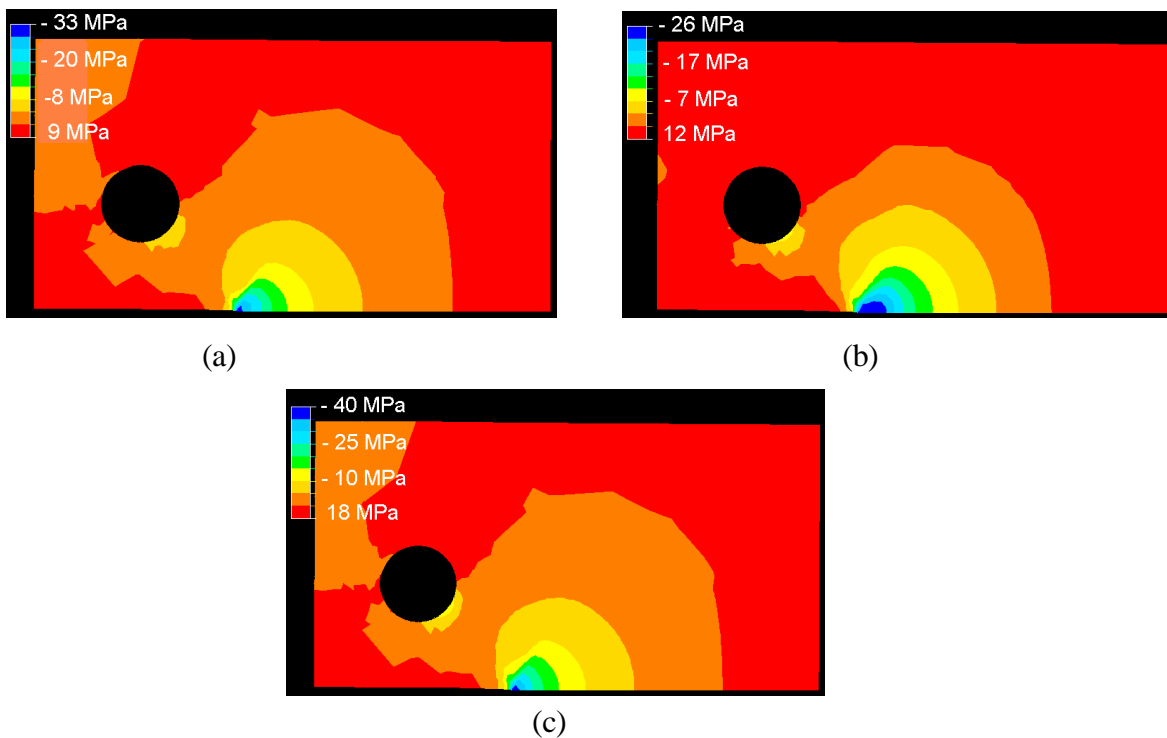


Figure 8: Courbes d'égale pression pour des simulations d'essais de propagation de fissure à déplacement de traverse fixé : loi de comportement utilisée : a) Drucker-Prager à volume constant ; b) Drucker-Prager avec augmentation de volume; c) modèle élastique plastique parfait.

Nous n'avons pas pu retrouver la forme de flamme observée expérimentalement. On note même qu'à l'opposé de cette tendance, les iso-barres présentées sur la figure 8 sont

légèrement plus étendues dans le sens de la traction (rapport de l'ordre de 0.7 – 0.75 confirmé par les profils analytiques).

Dans l'hypothèse où le blanchiment résulte d'une variation locale de volume, il est donc impossible de conclure quant à une éventuelle influence du comportement de la matrice sur le profil de la zone blanchie puisque nous n'avons testé qu'un nombre réduit de modèles sensés décrire le comportement de notre matériau. Il semble cependant très probable que les micromécanismes de déformation à l'origine du blanchiment diffèrent selon les conditions de la sollicitation, et permettent par conséquent d'expliquer le changement de forme de la zone endommagée.

A titre de remarque, nous ferons référence aux travaux de Dugdale [7] et Barrenblatt [8]. A partir d'un modèle analytique, ils ont envisagé une description de la zone plastique en sommet de fissure faisant intervenir une fissure aux l'extrémités de laquelle seraient imposées des forces de refermeture. D'après cette description, le matériau n'opposerait pas de résistance au cisaillement dans le plan de la fissure. La forme qu'ils ont obtenu est proche de la géométrie que nous avons observé et qui a l'aspect d'une flamme. Dans le PP renforcé, l'organisation des cavités sous forme de bandes ou la présence de structures proches de craquelures parallèles à la fissure principale en sommet de fissure peuvent réduire notablement la résistance au cisaillement et pourraient expliquer la modification du profil de la zone blanchie.

1.5 Analyse microscopique de l'endommagement le long de la fissure principale

Dans un premier temps, l'emploi de la MET a été envisagé. En effet, cette technique possède l'avantage, par l'intermédiaire d'une étape d'accentuation des contrastes, de permettre la distinction entre les phases matrice et nodulaire de notre matériau. Cependant, la taille des coupes analysées ainsi que la difficulté pour repérer la position des particules observées par rapport au front de fissure a conduit à opter pour une analyse en MEB. Des clichés ont été réalisés sur trois éprouvettes correspondant aux conditions de sollicitation évoquées au paragraphe 1.4.

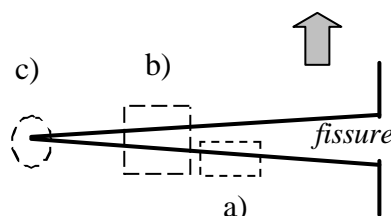
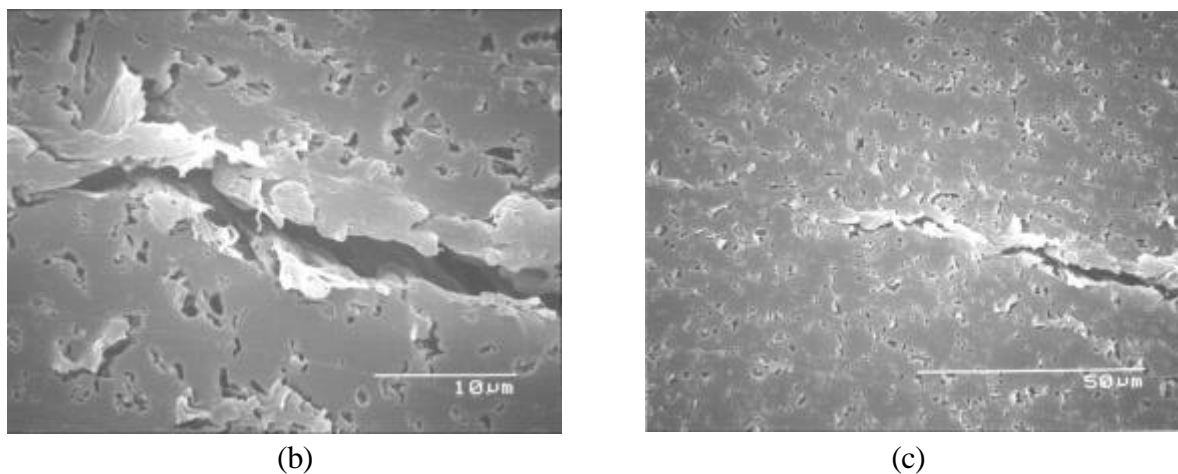
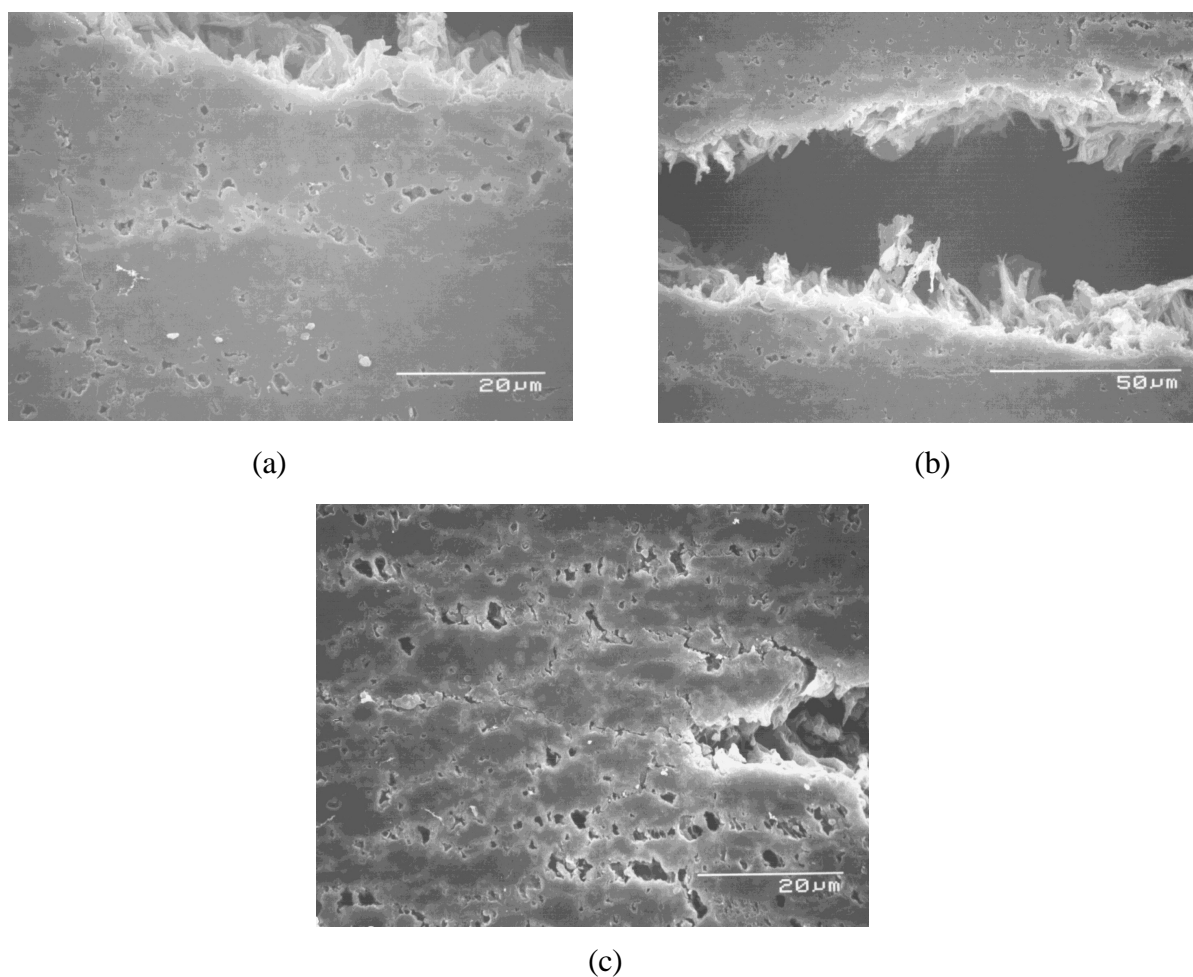


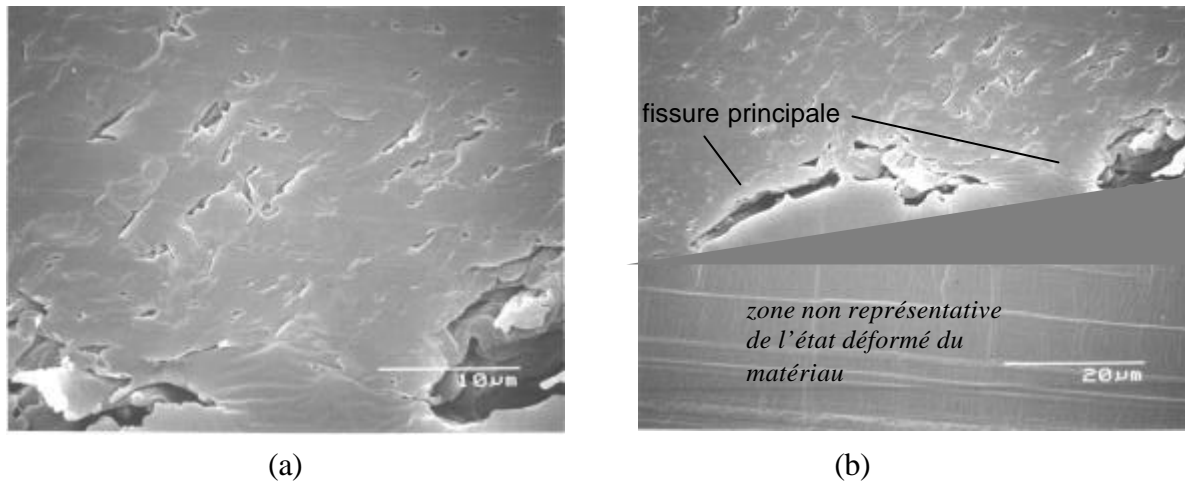
Figure 9 : Localisation des différentes zones d'observation de l'endommagement de long de la fissure principale pour un essai de propagation de fissure.



*Figure 10 : Observation en MEB de la zone endommagée en sommet de fissure :
essai de propagation de fissure sur PP renforcé (0°C, 1mm/s)
(voir définition des zones b) et c) sur la figure 9).*



*Figure 11 : Observation en MEB de la zone endommagée en tête de fissure :
essai de propagation de fissure sur PP renforcé (20°C, 0.1mm/s)
(voir définition des zones a), b) et c) sur la figure 9).*



*Figure 12 : Observation en MEB de la zone endommagée en tête de fissure :
essai de propagation de fissure sur PP renforcé (60°C, 0.01mm/s)
(voir définition des zones a) et b) sur la figure 9).*

Pour les essais de propagation de fissure réalisés à 0 et 20°C, la densité de cavités en tête de fissure est très importante. Ces dernières ont une forme à peu près sphérique, ce qui conduit à les associer à la cavitation des particules d'élastomère. Leur taille apparaît légèrement plus importante pour le matériau sollicité à 20°C. De plus, il semble que pour cette température, les cavités tendent à s'organiser et à former des structures voisines de celles de craquelures. Nous pouvons déduire de ces observations que la cavitation des nodules est le principal mécanisme à l'origine du blanchiment de nos échantillons pour ces conditions de sollicitation spécifiques.

A 60°C, les cavités au voisinage de la fissure ont une forme est très différente de celles précédemment observées. Elles sont très allongées et ont tendance à s'orienter parallèlement au bord de la fissure [9]. Il est cependant difficile de savoir si ces dernières se sont développées à partir de la cavitation d'un nodule ou si elles ont pris naissance au cœur même de la matrice. La seule chose que l'on puisse dans un premier temps affirmer est que leur densité de présence est très inférieure au cas des essais effectués à 0 et 20°C. Le caractère aisément déformable de la matrice est également mis en relief par la géométrie de la fissure. De la même manière que dans des conditions de sollicitation uniaxiales, il semble que nous soyons confrontés à une transition entre micromécanismes de déformation. La cavitation des particules devient peu à peu impossible lorsque l'on augmente la température car, de part la diminution du seuil plastique du matériau, il ne leur est plus possible d'emmagasiner une quantité d'énergie suffisante au déclenchement de ce processus. Par contre, la mobilité de la phase amorphe de la matrice est alors très importante. Lorsque l'on va déformer le matériau, elle va être à l'origine d'une augmentation des fluctuations de densité locale au niveau de la microstructure. Les entités cristallines restent stables, alors que la phase amorphe va faire apparaître des taux d'étirement très élevés. En certains sites, des cavités interlamellaires pourront apparaître. Le blanchiment est alors issu de la combinaison de plusieurs phénomènes

(cavitation de quelques particules + variations locales de densité dans la matrice + cavités interlamellaires) qui sont à l'origine de la modification du profil de la zone blanchie. En effet, le blanchiment va se développer là où le matériau est le plus déformé, c'est à dire dans le plan correspondant à l'avancée de la fissure.

On note d'autre part que des observations de surface sur un PP pur sollicité à (20°C, 0.1mm/s) ont mis en évidence des cavités d'allure identique (voir figure 13). Il est donc possible d'affirmer que dans le cas de l'essai à 60°C, les cavités ne sont que rarement liées à la présence des particules de renfort et ont donc pour leur majeure partie pris naissance dans la matrice.

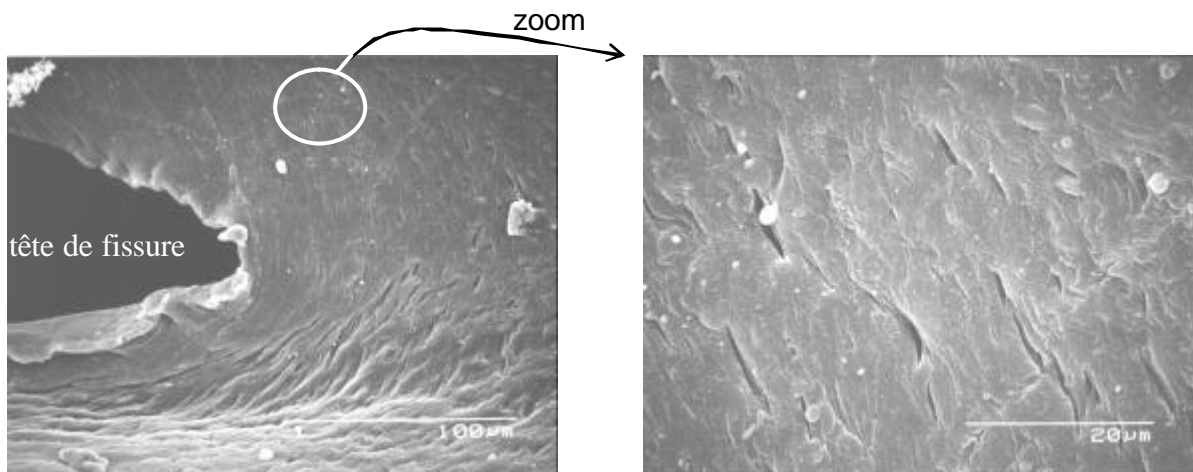
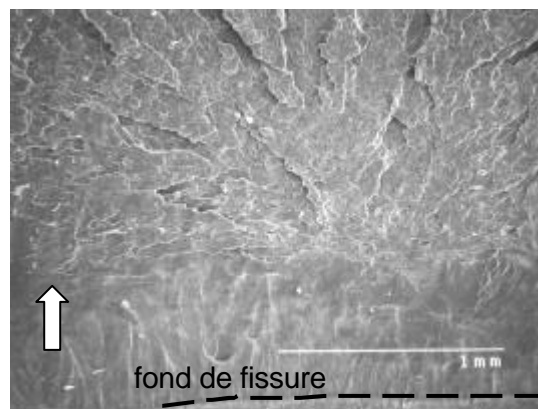


Figure 13: Observation de surface en MEB de la zone endommagée en tête de fissure : essai de propagation de fissure sur un PP pur (20°C, 0.1mm/s).

1.6. Etude fractographique

Les flèches de couleur blanche indiquent la direction de propagation de la fissure.



(a)

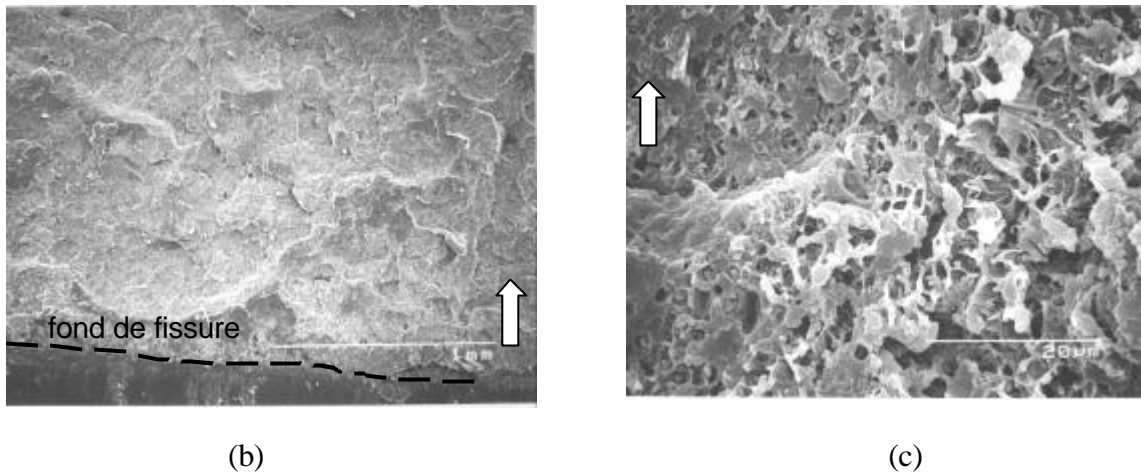


Figure 14 : Observation en MEB de surfaces de fracture associées à des essais de propagation de fissure à (20°C, 0.1mm/s) : a) PP pur ; b) et c) PP renforcé.

La surface de fracture du PP peut se décomposer en deux zones. Sur une longueur de l'ordre d'un demi-millimètre, la surface est relativement plane. Ce phénomène témoigne d'un fond de fissure initialement très aigu qui favorise une avancée à vitesse élevée de la fissure. Très rapidement cependant, la déformation plastique du PP va entraîner un émoussement du fond de fissure qui va freiner la propagation. La surface devient alors beaucoup moins régulière mais garde cependant une rugosité modérée.

L'introduction de particules d'EPR modifie largement la topographie de la surface de rupture. Celle-ci est très accidentée, et ce sur toute sa longueur. Le renfort résultant de la cavitation des nodules est donc effectif dès le début de la propagation de la fissure. Une observation à plus fort grossissement met en évidence le déchirement de la matrice qui s'est amorcé à partir de la formation des cavités. De nombreuses cupules correspondant aux logements occupés par les particules d'élastomère sont également observées.

1.7. Discussion

L'une des difficultés rencontrée lors de notre analyse est relative à la nature de la matrice du polymère renforcé que nous avons étudié. Le PP possède une certaine ductilité, ce qui lui permet de se déformer plastiquement sans recours nécessaire à l'ajout de particules d'élastomère. Tout comme la cavitation, cette plasticité peut indirectement se manifester par l'intermédiaire d'un blanchiment de l'échantillon.

D'autre part, l'utilisation de la mesure du profil de la zone blanchie afin de déterminer la valeur du seuil plastique est sujette à controverse. Si la zone plastique est toujours incluse dans celle de cavitation, leur éloignement respectif dépend en effet des conditions de l'état de

contraintes [10]: un état de contraintes planes contribue à augmenter la taille de la zone plastique alors que celle de la zone cavitée diminue. C'est ce que montre la figure 15.

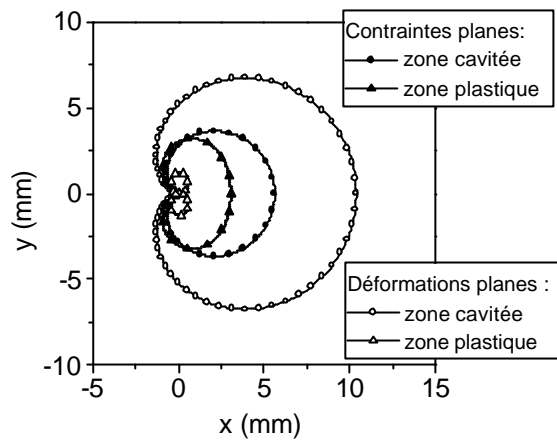


Figure 15: Profils analytiques théoriques des zones de cavitation et de déformation plastique en tête de fissure (caractéristiques mécaniques du matériau :

$$E = 2.58 \text{ GPa}, \mathbf{n} = 0.36, \mathbf{s}_y = 30 \text{ MPa} \text{ et } \mathbf{s}_{cav} = 18.5 \text{ MPa}).$$

Puisque l'on utilise la mesure de la taille de zone blanchie afin d'extraire la valeur du seuil plastique en triaxial, notre évaluation conduit à une surestimation de ce dernier d'autant plus importante que les conditions de l'essai se rapprochent d'un état de déformations planes. Dans notre cas, cette erreur peut être considérée d'ampleur modérée.

Dans l'hypothèse où aucun autre mécanisme de déformation dilatant ne se déclenche, les particules d'élastomère vont induire une diminution différente du seuil de plasticité de la matrice selon l'état dans lequel elles se trouvent. Si elles sont dans un état non endommagé, elles agissent simplement comme des sites de concentration de contraintes et permettent une plastification locale de la matrice à leur périphérie. Si l'état de contrainte est tel qu'elles peuvent atteindre le seuil de dépression nécessaire à leur cavitation, l'augmentation de volume qui en découle permettra de développer en tête de fissure un état de contraintes planes et par conséquent d'accroître de manière encore plus importante la taille de la zone plastique. On note que cette nuance n'est pas perceptible lors d'essais de traction uniaxiale.

2. INTERACTIONS ELASTIQUES ENTRE NODULES SPHERIQUES SOUS SOLLICITATION MULTI-AXIALE

2.1. Introduction

Dans le cas du PP modifié, l'emploi de la technique de rétrodiffusion cohérente de la lumière nous a conduit à analyser la cavitation sur le plan expérimental comme un phénomène d'endommagement homogène à l'échelle du dispositif de mesure. Bien que l'utilisation d'un mode de sollicitation uniaxial conduise à respecter cette hypothèse, des observations en microscopie électronique à transmission ont mis en lumière le caractère local de l'endommagement. La destruction des nodules apparaît comme progressive et laisse à penser que les particules ne subissent pas toutes le même état de contraintes. C'est à partir de ce type de réflexion que nous avons envisagé de prendre en compte le caractère local de l'environnement des nodules. Dans cette optique, plusieurs types de modélisations par éléments finis ont été entreprises afin de mettre en évidence l'influence de la proximité d'éléments perturbants, tels qu'une surface libre de contrainte ou une autre particule (chapitre VI). Cependant, la description du milieu qui a été utilisée n'a pas permis de considérer le caractère individuel de leur réponse puisque toutes les particules réagissent alors de la même manière à l'application d'une sollicitation.

Dans la réalité, les nodules sont distribués de manière aléatoire dans la matrice. Par conséquent, chacun va réagir spécifiquement à son environnement, et en particulier à la fraction volumique de renfort locale v_f qu'il perçoit à courte distance. Dans la section qui va suivre, le volume élémentaire représentatif du matériau, ou VER, est composé de plusieurs centaines de particules distribuées au hasard dans un certain volume de matrice. Chaque particule du VER possède un comportement propre. Nous avons utilisé un algorithme qui calcule les interactions associées à chaque particule en fonction du voisinage de celle-ci. Cette méthode, basée sur le principe de l'inclusion équivalente, reste limitée à l'étude des déformations élastiques de la matrice. Néanmoins, elle permet de quantifier les interactions mécaniques qui vont se développer entre les particules et qui sont susceptibles de générer une forte disparité des contraintes locales. Une répartition des contraintes à l'échelle de la microstructure pourra donc être calculée et nous fournira des indications sur le processus de cavitation par l'intermédiaire de l'analyse des niveaux de dépression hydrostatique.

2.2. Précisions concernant la méthode de calcul utilisée

Seules les grandes lignes du raisonnement sont ici développées. L'algorithme de calcul mis en oeuvre par Fond [11], ainsi que la méthodologie d'exploitation des résultats proposée par Géhant [12] ont été utilisés comme des outils d'analyse de notre matériau.

2.2.1. Problématique et méthodologie du calcul

La difficulté de l'analyse d'un matériau multiphasé résulte dans la localisation des champs de contraintes et de déformations à l'échelle du renfort. Le cas traité sera celui d'hétérogénéités de forme ellipsoïdale incluses dans un milieu infini.

La solution d'Eshelby [13, 14] correspond au cas où une seule inclusion est considérée : c'est une solution exacte. Elle présente la particularité que les champs mécaniques sont uniformes dans l'inclusion pour une sollicitation uniforme à l'infini, et peut être décrite par un tenseur dépendant uniquement de la forme de l'inclusion et des propriétés mécaniques des matériaux. Certains auteurs ont utilisé cette solution d'Eshelby pour traiter le problème lié à la présence de plusieurs hétérogénéités ou particules en se contentant d'additionner les champs de perturbation calculés dans le cas d'une hétérogénéité isolée [15]. Cependant, le fait que ces perturbations puissent modifier les sollicitations qui leur ont donné naissance n'est alors pas envisagé. C'est cet effet réciproque qui est pris en compte dans l'algorithme de résolution basé sur le principe d'équivalence que nous avons utilisé.

L'obtention d'un système d'équations linéaires nécessite le recours à un développement en séries, par exemple de Taylor, sur une base des champs de déformations libres autour du centre de l'inclusion : c'est cette méthode qui a été introduite par Moschovidis et Mura [16, 17, 18]. La solution qui est finalement proposée n'est qu'une approximation de la solution exacte du problème. Dans nos calculs, c'est l'ordre zéro du développement en série qui sera utilisé [19]. On note que la convergence vers la solution exacte lorsque l'on augmente l'ordre du développement en série n'est pas établie.

2.2.2. Validité des solutions proposées

Fond [11] a comparé à des calculs par éléments finis les résultats obtenus par cette méthode dans le cas d'interactions entre deux particules d'élastomère sphériques de même rayon. Il a montré que la méthode de l'inclusion équivalente se montrait très efficace pour déterminer la valeur de la dépression au sein de l'élastomère et que l'erreur engendrée était très faible même dans le cas d'une très grande proximité des particules. De plus, l'ordre de la série de Taylor pris en compte influe peu sur les résultats au sens de la dépression dans l'élastomère.

En effet, si l'on considère une hétérogénéité de type quelconque, l'homogénéité des champs de contrainte à l'intérieur des inclusions imposée par l'utilisation de l'ordre 0 lors du développement en série de Taylor peut apparaître comme une hypothèse très lourde. Cette remarque devient obsolète lorsque l'on travaille avec des particules d'élastomère. En effet, nous avons vu que l'élastomère pouvait en première approximation être considéré comme un fluide compressible. Par conséquent, la contrainte y est quasiment homogène et purement hydrostatique. La dépression hydrostatique, qui est le principal paramètre qui nous intéresse,

est reliée à l'intégrale des déformations au sein d'un nodule : sa valeur est donc une moyenne. Elle n'est que peu perturbée par l'emploi de cette restriction concernant le champ des déformations.

C'est donc sur ce mode de résolution faisant intervenir le formalisme de l'inclusion équivalente que se basent les résultats que nous présentons dans ce chapitre. Le développement en série de Taylor a été réalisé à l'ordre 0. Nos résultats sont bien sûr limités à l'analyse des situations élastiques. Actuellement, d'autres alternatives sont à l'étude basées notamment sur l'utilisation des principes variationnels classiques [11]. Il semblerait en effet que ces derniers soient mieux adaptés à l'étude des concentrations de contraintes de milieux hétérogènes pour des particules de nature et de taille variables [20].

2.2.3. Notions de localisation et de comportement effectif

Dans le cadre de l'élasticité linéaire, les relations qui existent entre les valeurs des contraintes et déformations en un point x du VER, respectivement σ et ε , et leurs homologues macroscopiques $\langle \sigma \rangle$ et $\langle \varepsilon \rangle$ peuvent s'exprimer très simplement. En utilisant les conventions muettes de sommation d'Einstein, on peut écrire :

$$\varepsilon_{ij}(x) = A_{ijkl}(x) \langle \varepsilon_{kl} \rangle \quad \text{et} \quad \sigma_{ij}(x) = B_{ijkl}(x) \langle \sigma_{kl} \rangle \quad (8)$$

où A et B sont des tenseurs d'ordre 4 appelés respectivement tenseur de localisation des déformations et tenseur de concentration des contraintes. On note que leur moyenne sur le volume élémentaire représentatif est égale à l'identité.

L'approche développée au paragraphe précédent permet de calculer A et B pour un matériau hétérogène. Connaissant la répartition des contraintes et des déformations au sein du matériau, nous pouvons en déduire les propriétés effectives de ce dernier, c'est à dire celles qui correspondent au matériau homogène équivalent. Les tenseurs des modules \tilde{C} et des souplesses effectives \tilde{S} sont donnés par les expressions suivantes :

$$\tilde{C} = \langle C : A \rangle \quad \text{et} \quad \tilde{S} = \langle S : B \rangle \quad (9)$$

Ces relations expriment le fait que les tenseurs effectifs sont le résultat de la moyenne volumique des tenseurs élastiques C et S des différentes phases pondérés en chaque point par les tenseurs de localisation et de concentration. Dans le cadre de nos simulations, et ce afin de diminuer les temps de calcul, la détermination des caractéristiques du matériau homogénéisé fait intervenir les valeurs moyennes des contraintes et des déformations sur les faces du VER. Ce mode de résolution implique donc l'utilisation du principe des puissances virtuelles.

Lorsque les phases sont distribuées de manière isotrope et qu'elles ne présentent pas d'anisotropie mécanique, le comportement effectif du matériau homogénéisé est également isotrope. On montre que deux grandeurs scalaires suffisent alors pour le caractériser. Pour des raisons physiques, les énergies liées aux parts sphériques et déviatoriques étant découplées, la majeure partie des modèles conduisent à la détermination des modules effectifs de compressibilité \tilde{k} et de cisaillement $\tilde{\mu}$.

Le module d'Young \tilde{E} et le coefficient de Poisson $\tilde{\nu}$ du matériau homogénéisé se déduisent à partir des relations classiques suivantes :

$$\tilde{k} = \frac{\tilde{E}}{3(1 - 2\tilde{\nu})} \quad \text{et} \quad \tilde{\mu} = \frac{\tilde{E}}{2(1 + \tilde{\nu})} \quad (10)$$

2.2.4. Modélisation du volume élémentaire représentatif

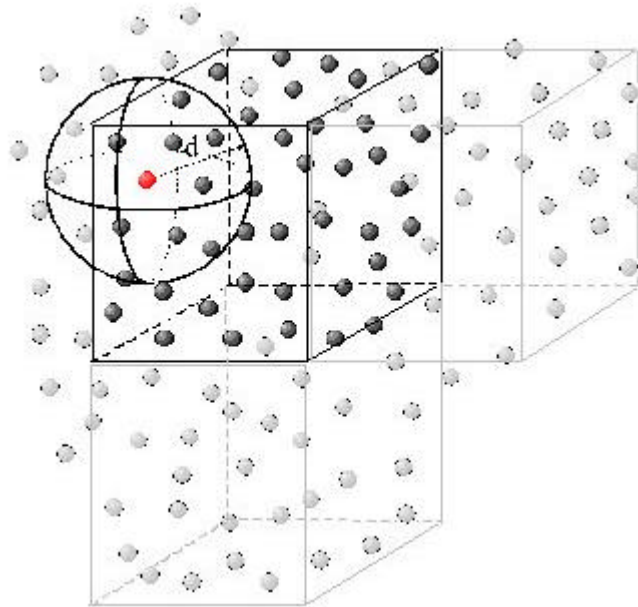


Figure 16 : Arrangement périodique des cellules et limitation du nombre de particules prises en compte dans le calcul des interactions aux voisines situées dans une sphère de rayon d .

Les observations morphologiques réalisées sur des polymères renforcés dans un état non endommagé ne révèlent généralement pas d'organisation particulière des nodules. Nous avons donc décidé de répartir au hasard des particules dans un espace fini de matière par l'intermédiaire d'un tirage au sort généré à partir d'un algorithme de calcul [21]. Le tirage au sort étant effectué par un ordinateur et donc inévitablement entaché d'une logique, on parle de distribution de type 'pseudo-aléatoire'. La cellule de calcul qui constitue un VER du matériau

contient environ 300 particules de tailles identiques. La quantité de particules constitutive d'un VER a été déterminée de manière à ce que la cellule présente des caractéristiques mécaniques isotropes. Le matériau est alors décrit par un arrangement géométrique périodique de ces cellules. Les calculs sont limités à la prise en compte des interactions générées par les voisins situés dans une sphère de rayon d : ils sont qualifiés de pseudo-périodiques. Sur la gamme de renfort ici étudiée (0 à 30%), l'influence de d n'est pas significative à condition que l'on considère une valeur $d \geq 8a$, où a est le rayon des particules. Ce résultat provient d'une étude précise précédemment menée en [12]. On note par ailleurs que chaque particule est l'objet d'un calcul d'interaction.

Les conditions aux limites sont imposées sous la forme de déformations à l'infini. Compte tenu de la distribution périodique des cellules, elles correspondent aux déformations imposées sur les bords de la cellule élémentaire. Deux modes de sollicitation ont été étudiés.

Le premier cas envisagé vise à décrire des situations caractéristiques de ce qui se passe en sommet de fissure. L'état de contrainte est tel que la contrainte imposée selon la direction z , qui est perpendiculaire au plan de la fissure, est légèrement inférieure à celle selon les deux autres directions : elle est égale à $2 \tilde{\nu} \sigma$.

Le deuxième fait intervenir un état de contrainte triaxial où la part déviatorique du tenseur des contraintes est nulle. L'état de contrainte est alors purement hydrostatique. Cette situation correspond au cas extrême pour lequel $\tilde{\nu} = 0.5$. On a alors : $\sigma_{11} = \sigma_{22} \approx 2 \tilde{\nu} \sigma_{22} = \sigma_{33}$.

Les matrices correspondant aux états de contrainte relatifs à ces deux situations sont présentées ci-dessous pour le cas d'un VER isotrope.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{s} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{s} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{s} \end{pmatrix}$$

Purement hydrostatique

$$\begin{pmatrix} \mathbf{s} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{s} & 0 \\ 0 & 0 & 2\tilde{\nu}\mathbf{s} \end{pmatrix}$$

Sommet de fissure

En élasticité, le passage d'un mode de sollicitation en contrainte à un mode de sollicitation en déformation se fait par l'intermédiaire du calcul des modules effectifs.

2.2.5. Modélisation du comportement mécanique des phases

Nous avons décidé d'utiliser des caractéristiques mécaniques identiques à celles présentées au chapitre VI dans le cas d'une matrice isotrope. En plus de conserver une certaine homogénéité entre les différents résultats numériques exposés dans ce document, ce choix nous permettra de comparer nos résultats à ceux obtenus lors d'une simulation du comportement en traction uniaxiale par la même méthode [22].

	MATRICE	NODULE
Module d'Young	$E_m = 2 \text{ GPa}$	$E_r = 1 \text{ MPa}$
Coefficient de Poisson	$\nu_m = 0.35$	$\nu_r = 0.49985$
Module de compressibilité	$K_m = 2.222 \text{ GPa}$	$K_r = 1.111 \text{ GPa}$
Module de cisaillement	$\mu_m = 333.3 \text{ kPa}$	$\mu_r = 740.7 \text{ MPa}$

Tableau 3 : Caractéristiques élastiques de la matrice et de la phase élastomère.

De la même manière, le caractère à la fois viscoélastique et viscoplastique de ces matériaux bi-phasiques a volontairement été simplifié. Les effets relatifs à la vitesse et à la température sont rejetés en première approximation au niveau des modules d'élasticité.

2.3. Comportement du matériau non endommagé

2.3.1. Modules d'élasticité homogénéisés

Bien que cela ne soit pas l'objectif de nos simulations, puisque la connaissance des interactions mécaniques entre les différentes particules constituant le VER passe par la détermination des tenseurs de localisation et de concentration de contraintes, il est possible d'extraire de nos calculs les valeurs des modules d'élasticité homogénéisés caractéristiques du mélange. Cette démarche nous permet d'estimer l'influence du processus de cavitation sur l'évolution des caractéristiques mécaniques de notre matériau ; les valeurs déterminées sont considérées à titre qualitatif.

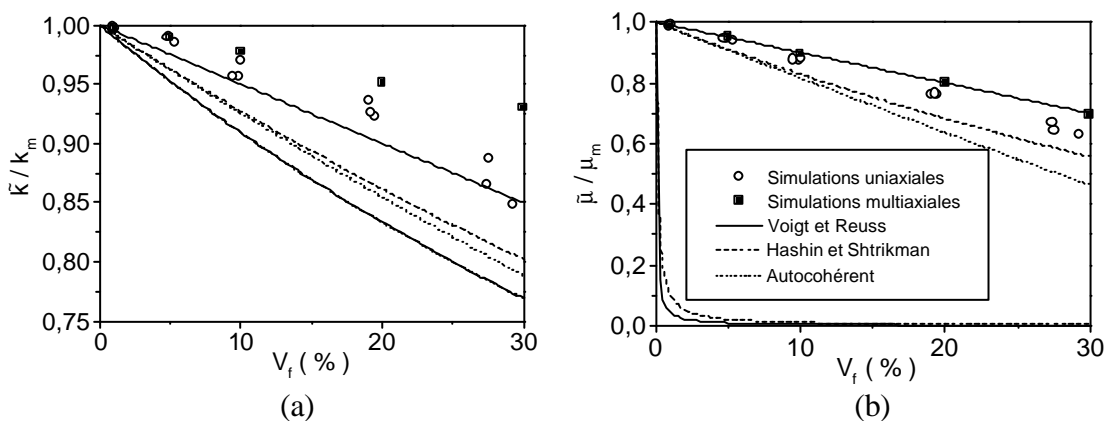


Figure 17 : Modules homogénéisés normés obtenus par simulations comparés à 3 modèles d'homogénéisation classiques : a) module de compressibilité ; b) module de cisaillement.

Une comparaison avec différents modèles d'homogénéisation classiques montre que les valeurs ont été surestimées, puisqu'à l'extérieur des bornes définies par Voigt et Reuss. Cet écart peut être expliqué par le fait que les résultats fournissent des valeurs approchées pour les conditions aux limites imposées, mais qu'elles donnent en réalité des valeurs exactes pour des conditions aux limites construites à partir des déformations libres équivalentes calculées. En effet, les champs de contraintes utilisés dans la résolution numérique du problème présentent de fortes discontinuités aux interfaces entre la matrice et les particules. De ce fait, l'énergie élastique contenue dans le VER est surestimée puisqu'elle prend en compte ces forces aux interfaces. Par conséquent, le module de compressibilité du matériau est donc surévalué.

Des divergences encore plus importantes observées dans le cas de simulations faisant intervenir des essais multi-axiaux par rapport à des simulations d'essais de traction uniaxiale rendent compte de plus grandes discontinuités de la contrainte autour des inhomogénéités. Celles-ci sont issues de la forte valeur de la partie sphérique du tenseur des contraintes. L'occurrence de ce type d'effet est démontrée dans le cas de champs d'essais cinématiquement admissibles [11, 23].

2.3.2. Distribution du niveau de contrainte hydrostatique dans les inclusions

Les graphes de la figure 18 présentent la répartition des dépressions hydrostatiques au sein des nodules pour divers taux de renfort. Cette dépression a été normée par la solution d'Eshelby qui correspond au cas d'un nodule isolé dans un milieu infini. Les propriétés de ce milieu homogène infini ont été définies par les valeurs des modules homogénéisés des VER correspondant sur la base d'un modèle auto-cohérent. De ce fait, l'écart par rapport à la solution d'Eshelby pourra uniquement être imputé aux interactions entre particules, et non à la perte de rigidité due à l'augmentation de la fraction volumique de renfort.

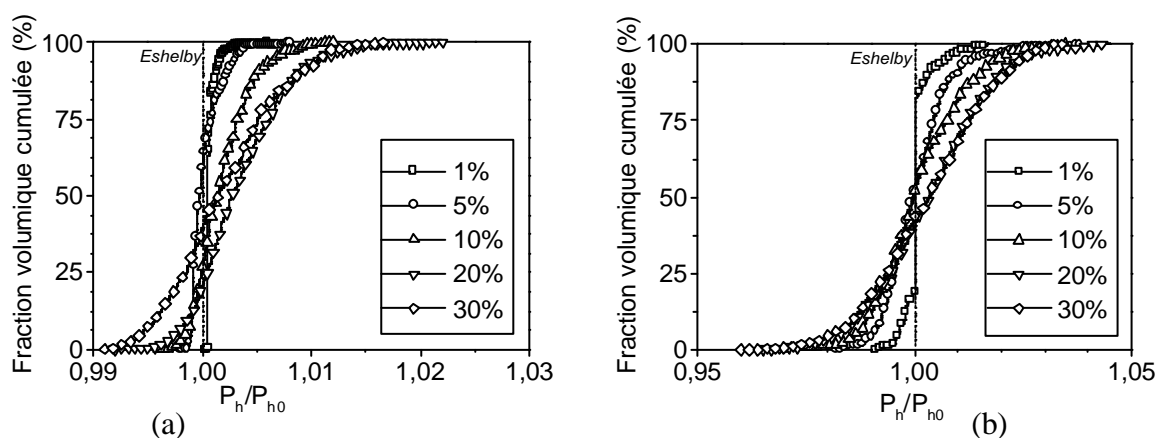


Figure 18 : Influence de la fraction volumique de renfort sur la distribution des contraintes hydrostatiques dans les particules d'élastomère : a) état de contraintes hydrostatique pur ; b) état de contraintes type sommet de fissure .

Comme nous pouvons le constater, la contrainte hydrostatique dans les particules varie de l'une à l'autre. On remarque que les distributions ont tendance à s'élargir au fur et à mesure que le taux de particules d'élastomère croît. Cette tendance, qui avait déjà été observée lors de simulations d'essais de traction uniaxiale, traduit la plus forte probabilité d'une organisation locale des particules lorsque l'on augmente leur densité. En élasticité linéaire, nous nous attendons donc à ce que l'endommagement du matériau soit d'autant plus progressif que le taux de particules est important. Cependant, la distribution est assez étroite puisque les écarts entre les nodules les plus et les moins sollicitées sont au maximum de 3 % dans le cas purement hydrostatique et de 9 % dans le cas d'un sommet de fissure, contre jusqu'à 80% dans le cas de la traction uniaxiale. L'endommagement se fera donc de manière beaucoup plus massive pour les sollicitations multi-axiales ici présentées que dans le cas de la traction uniaxiale.

Dans le cas d'un état de contraintes purement hydrostatique, les courbes sont légèrement décalées par rapport à la valeur moyenne des dépressions. Ceci signifie qu'il y aurait une quantité un peu plus importante de particules associées à une contribution positive des interactions au niveau de la dépression que de celles associées à une contribution négative. Cependant, cet écart (maximum de 0.35 % pour 20 % de renfort) est de l'ordre de grandeur de la précision du calcul et ne saurait être interprété.

Enfin, nous constatons que les effets des interactions ont globalement tendance à se compenser puisque l'écart de la moyenne avec la solution d'Eshelby est très restreint. Une remarque similaire avait été faite par Géhant [12] en traction uniaxiale. Il avait expliqué ce résultat, plus inattendu dans son cas, par le fait que les perturbations des champs de contraintes et de déformations s'annulent lorsque l'on en fait la moyenne sur un VER du matériau.

2.4. Dynamique de cavitation

2.4.1. Procédure de calcul et normalisation des résultats

Il est établi que le phénomène de cavitation intervient lorsque la dépression hydrostatique au sein d'une particule atteint une valeur critique. Le modèle ici employé suppose donc que c'est la particule qui va présenter la plus importante dépression hydrostatique qui va caviter la première. En considérant que la cavitation permet de relâcher la quasi-totalité des contraintes à l'interface matrice particule, il est possible de poursuivre le calcul des interactions en remplaçant les caractéristiques mécaniques du nodule endommagé par celles d'un vide. Cette hypothèse implique qu'une fois que la particule a cavité, elle ne joue plus aucun rôle dans le comportement mécanique du matériau. Ceci est d'autant plus vrai

que l'élastomère est très souple et que sa tension de surface est faible : la propension à la refermeture de la cavité créée peut alors être négligée.

Afin d'alléger les calculs, les conditions aux limites sont réactualisées après la cavitation d'une séquence de cinq particules. Ceci a été décidé après avoir vérifié que ce mode de calcul n'influe pas ou très peu sur la séquence d'endommagement des nodules [12]. Nous verrons d'autre part dans la partie 4.2. que les résultats concernant l'influence de la proximité des nodules valident cette hypothèse : le phénomène d'interaction est en effet peu dépendant de l'état (endommagé ou sain) des particules voisines.

Géhant [12] a défini plusieurs concepts d'analyse basés sur des repérages en distance et en angle par rapport à la particule considérée de façon à pouvoir étudier objectivement l'organisation et la progression du phénomène de cavitation lors de la sollicitation mécanique du matériau. Avant toute chose, on rappelle que les particules ont toutes le même rayon a .

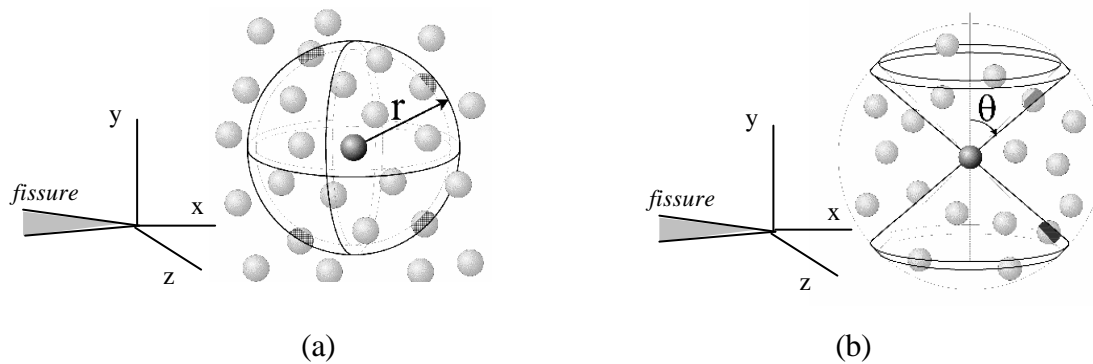


Figure 19 : Repérage des particules voisines dans l'espace par : a) la distance ; b) l'angle par rapport à la direction z.

Le premier concept traite de la probabilité de trouver dans l'environnement de la particule analysée, saine ou endommagée, une particule dans un état quelconque. Les probabilités de rencontre pourront être décrites soit en fonction de la distance r entre les particules, soit en fonction de l'angle θ formé par le doublet de nodules par rapport à la direction z . Selon que l'analyse prend en compte la présence de la totalité des voisins du nodule ou seulement ceux qui ont été détruits, les probabilités calculées sont notées C_{nn} ou C_{nd} . On note que ces dernières sont liées par une relation simple telle que $C_{nd} = f C_{nn}$, où f correspond au taux de particules détruites à un certain stade de la sollicitation. Ce concept correspond à une étude du voisinage d'une particule quelconque : il ne fait pas intervenir de notion d'état de la particule analysée.

Un deuxième concept sera relatif à la présence dans le voisinage d'une particule qui est endommagée d'une autre particule dans un état quelconque. Selon que l'analyse prend en compte la présence de tous les voisins du nodule cavité ou seulement ceux qui ont été détruits, les probabilités calculées sont notées C_{dn} ou C_{dd} . C'est alors l'étude du voisinage d'une particule endommagée qui est envisagée.

Nous utiliserons l'étude de fonctions de corrélations de manière à nous affranchir du faible nombre de particules contenues dans un VER et du caractère aléatoire de la distribution. Ces dernières sont définies dans le tableau suivant :

$C_{dn}(r/a) / C_{nn}(r/a)$ $C_{dn}(\theta) / C_{nn}(\theta)$	} Probabilité de trouver une particule saine ou détruite à proximité d'une particule détruite à une distance ou à un angle donné
$C_{dd}(r/a) / C_{nd}(r/a)$ $C_{dd}(\theta) / C_{nd}(\theta)$	} Probabilité de trouver une autre particule détruite à proximité d'une particule détruite à une distance ou à un angle donné

Tableau 4 : Définitions des fonctions de corrélation utilisées lors de l'étude des interactions entre particules sphériques.

2.4.2. Résultats

2.4.2.1. Evolution des modules d'élasticité homogénéisés

Les graphes de la figure 20 rendent compte de l'évolution des modules de compressibilité et de cisaillement homogénéisés pour diverses fractions volumiques de renfort. Plus la fraction volumique de renfort est importante, plus le taux de particules détruites correspond à une fraction volumique occupée par des vides importante. Ces résultats ont été obtenus à partir des simulations faisant intervenir un état de contrainte de type sommet de fissure. Dans le cas purement hydrostatique, la nullité en moyenne de la partie déviatorique du tenseur crée une indétermination qui ne permet pas d'estimer d'autre module que celui de compressibilité.

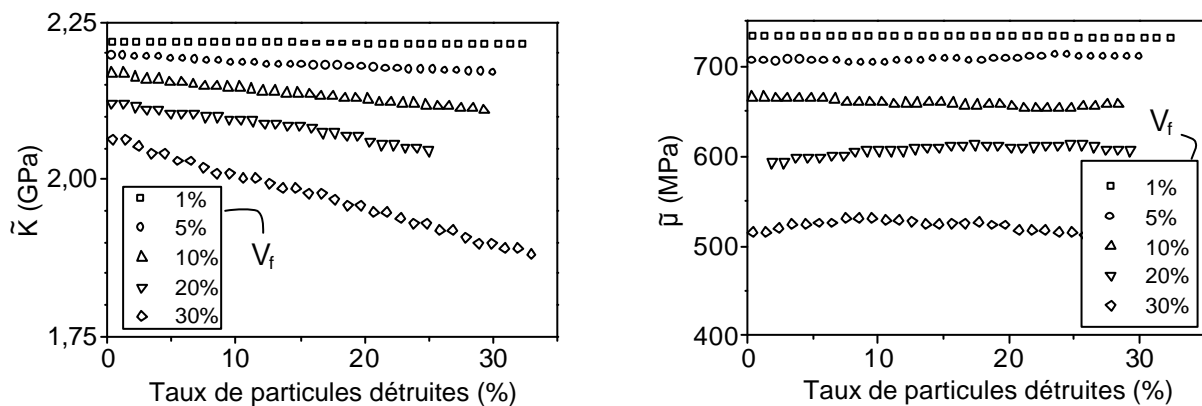


Figure 20 : Evolution en fonction du taux de particules détruites des modules de compressibilité et de cisaillement homogénéisés : influence de la fraction volumique de renfort V_f .

Il est clairement visible sur la figure 20 que le module de cisaillement n'est absolument pas sensible au développement du processus de cavitation. En effet, nous avons déjà fait remarquer que l'élastomère pouvait être assimilé à un fluide compressible puisqu'il ne générerait quasiment aucune résistance au cisaillement. C'est pourquoi la disparition d'une fraction des nodules et leur remplacement par des cavités ne provoque aucune modification du comportement global du matériau sous une sollicitation de type cisaillement.

Lorsque la cavitation se développe dans un polymère renforcé, des cavités apparaissent au niveau de la phase élastomère. Le composé auquel nous avons à faire est alors constitué de trois phases distinctes : une phase matrice, une phase élastomère et une certaine fraction de vides. Lors du calcul des interactions mécaniques entre particules, le comportement mécanique des nodules cavités a été assimilé à celui de trous de taille identique. Nous pouvons utiliser cette hypothèse pour calculer les modules élastiques du matériau endommagé à partir des résultats fournis par les simulations concernant le matériau sain. On note toutefois que d'autres estimations faisant intervenir un double processus d'homogénéisation (la première étape considérant une matrice avec une certaine fraction de nodules, la seconde le milieu homogénéisé précédemment défini contenant des cavités) auraient pu être envisagées.

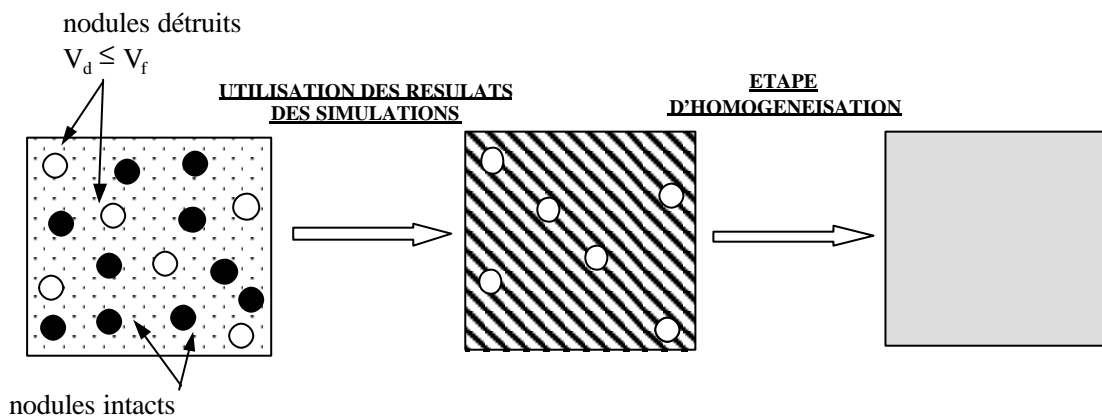


Figure 21 : Calcul des modules homogénéisés relatifs au matériau contenant des cavités : schéma explicatif du processus de calcul en deux étapes.

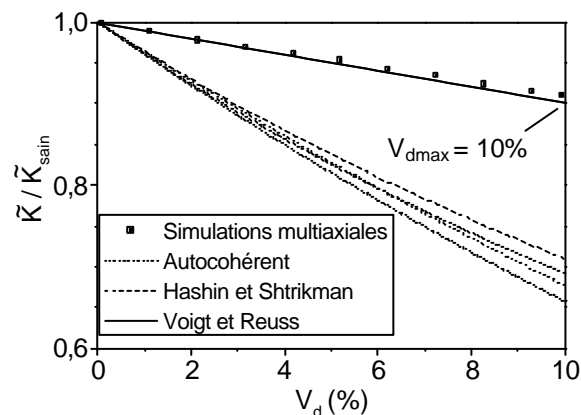


Figure 22 : Modules de compressibilité homogénéisés d'un matériau endommagé obtenus par simulation comparés à 3 modèles d'homogénéisation classiques.

Sur la figure 22, deux courbes relatives à chacun des modèles classiques ont été tracées. Ceci s'explique par le fait que l'apparition d'une cavité est compensée par la disparition d'un nodule. Autrement dit, on vérifie toujours la relation : $V_f = V_d + V_{nd}$, où V_d et V_{nd} sont respectivement les fractions volumiques de nodules détruits et intacts. Avant le début de l'endommagement, les particules correspondent à une certaine fraction V_f du volume total. Au cours de la cavitation, certains nodules sont détruits et les nodules intacts ne constituent alors plus qu'une fraction $(V_f - V_d) = V_{nd}$ du matériau. La borne inférieure des modèles correspond à une matrice contenant une fraction V_f de particules ($V_f = V_{nd}$ si $V_d = 0$). La borne supérieure quant à elle fait état du comportement d'une matrice dans laquelle une fraction $(V_f - V_d^{\max})$ de particules est présente. Au cours du processus d'endommagement, la valeur du module de compressibilité devrait passer de la borne inférieure à la borne supérieure de cet encadrement.

Comme cela avait été remarqué dans le cas de l'étude des modèles homogénéisés correspondant au matériau non endommagé, les simulations fournissent des résultats légèrement au-dessus de la borne supérieure de Voigt. Pour une fraction volumique de vide de 10 %, les simulations nous indiquent que le module de compressibilité homogénéisé chute d'environ 10 %. A l'opposé, la disparition de certains nodules au profit de cavités va permettre d'augmenter la variation de volume globale du matériau. Nous pouvons déduire de ces deux observations que la pression dans le matériau ne va pas énormément varier puisque module de compressibilité et variation de volume évoluent en sens contraire. La pression augmente cependant de manière modérée car la contribution négative apportée par les nodules tend à diminuer au fur et à mesure que ces derniers cavitent. Il en découle que l'état de contraintes au sein du matériau n'est que peu affecté par la cavitation des particules : le gain de dépression induit par la cavitation d'une particule voisine reste faible.

Il serait intéressant de relier cette diminution du module de compressibilité, et donc de l'évolution du niveau de pression en tête de fissure, au taux de restitution d'énergie en tête de fissure G_f . En effet, la mesure de ce facteur, qui dépend directement de l'état de contrainte à l'intérieur de cette zone, est un moyen d'accéder à la connaissance des propriétés de résistance au choc du matériau. Des travaux futurs devront s'appliquer à la mise en relation directe de ces paramètres de manière à pouvoir proposer une analyse quantitative prévisionnelle du comportement au choc des polymères renforcés. Des résultats prospectifs complémentaires, par ailleurs développés dans l'annexe 4, seront présentés de manière plus détaillée dans la partie 'discussion'.

2.4.2.2. Influence de la proximité de nodules voisins

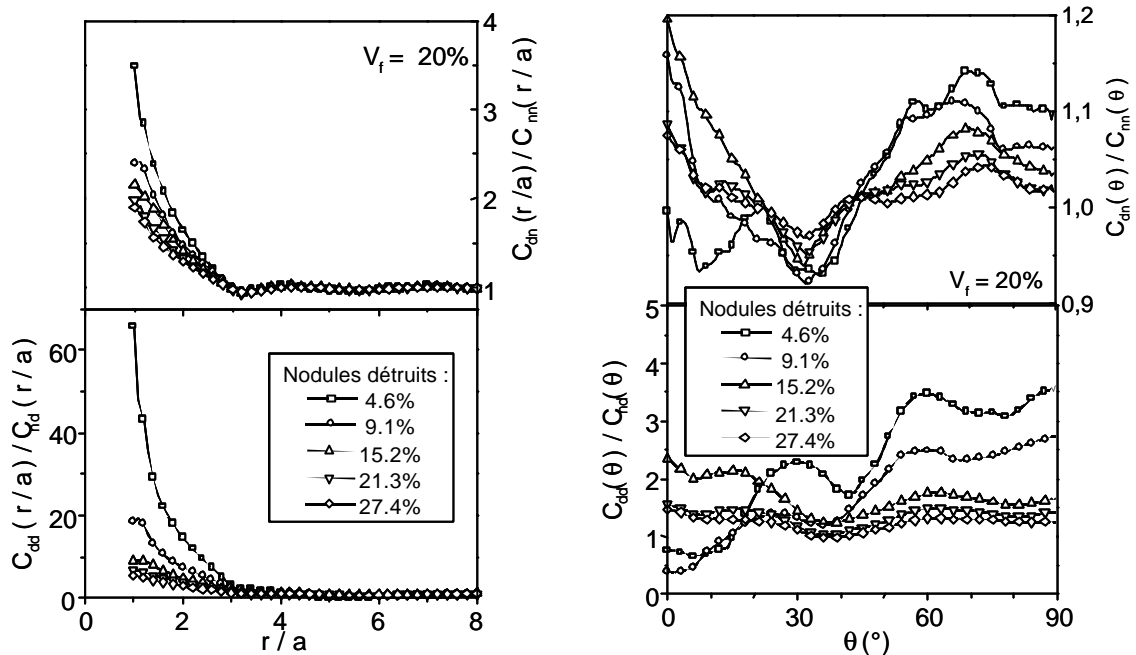


Figure 23 : Effet des interactions entre particules sur le processus de cavitation : analyses statistiques illustrant les corrélations de proximité et angulaire pour $V_f = 20\%$: état de contraintes purement hydrostatique.

La figure 23 présente les résultats de l'analyse statistique dans le cas d'une fraction volumique de particules égale à 20 % pour un état de contrainte purement hydrostatique. De la même façon qu'en traction uniaxiale, la forte probabilité de rencontrer une particule proche d'une particule endommagée démontre que les interactions ont tendance à favoriser la cavitation des particules regroupées en amas. Au-delà d'une distance supérieure à trois fois le rayon de la particule, l'influence des voisins n'est plus ressentie. Ceci est d'autant plus sensible que l'on se place au début de l'endommagement et tend à disparaître lorsque le taux de nodules détruits devient important.

Une analyse des deux graphes situés à gauche de cette figure nous permet de noter que le supplément d'interaction lié à la rupture d'une particule n'est pas un paramètre de premier ordre du déclenchement de la cavitation. Nous pouvons en conclure que la cavitation ne va pas se développer par effet d'avalanche. Les graphes de la partie de droite indiquent quant à eux qu'une organisation spatiale préférentielle des particules cavitées est inexistante. Les fluctuations proviennent du fait qu'un seul VER a été testé par fraction volumique considérée.

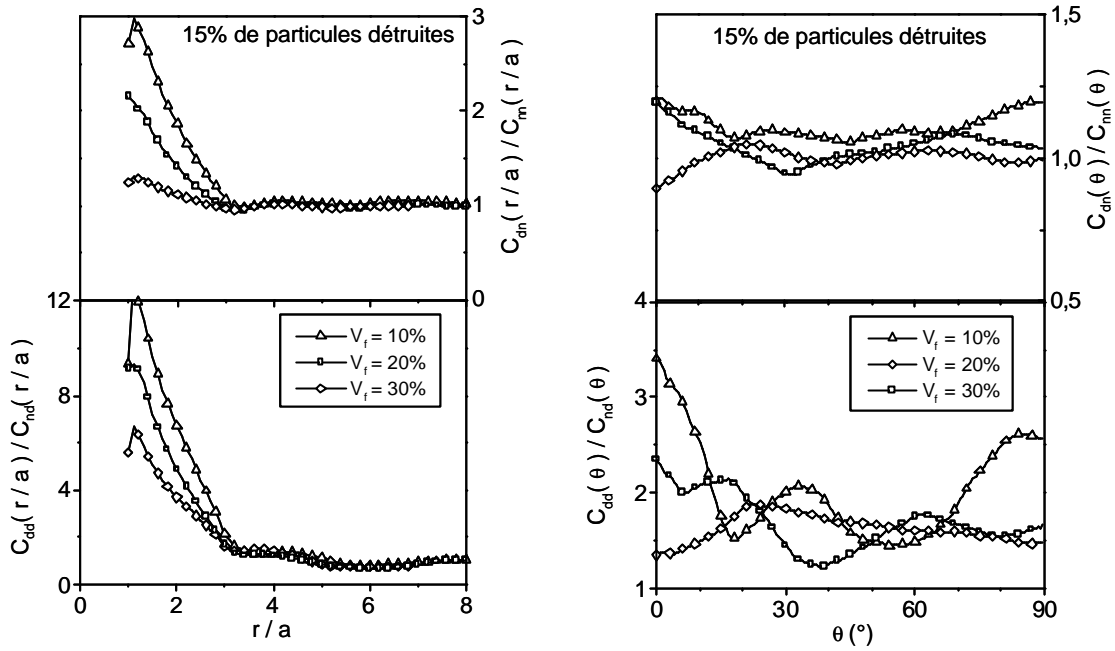


Figure 24 : Effet des interactions entre particules sur le processus de cavitation : analyses statistiques illustrant les corrélations de proximité et angulaires pour 15% de particules détruites : état de contraintes purement hydrostatique.

Plaçons nous maintenant à taux de particules endommagées fixé. Il est clairement perceptible que l'influence de la présence d'un voisin, qu'il soit endommagé ou sain, est d'autant moins importante que la fraction volumique de renfort est élevée. En effet, la probabilité de rencontrer un nodule à proximité d'un autre (qui correspond à la valeur de C_{nn} que nous utilisons pour normer nos résultats) est proportionnelle à la fraction volumique de renfort. D'où une influence de moins en moins perceptible lorsque V_f augmente.

Les courbes de la partie droite de la figure 24 confirment d'autre part qu'il n'y a pas d'organisation spatiale des particules détruites, et ce quelle que soit la fraction volumique considérée.

Dans un deuxième temps, nous allons analyser le cas où la sollicitation est imposée sous la forme d'un état de contraintes de type sommet de fissure.

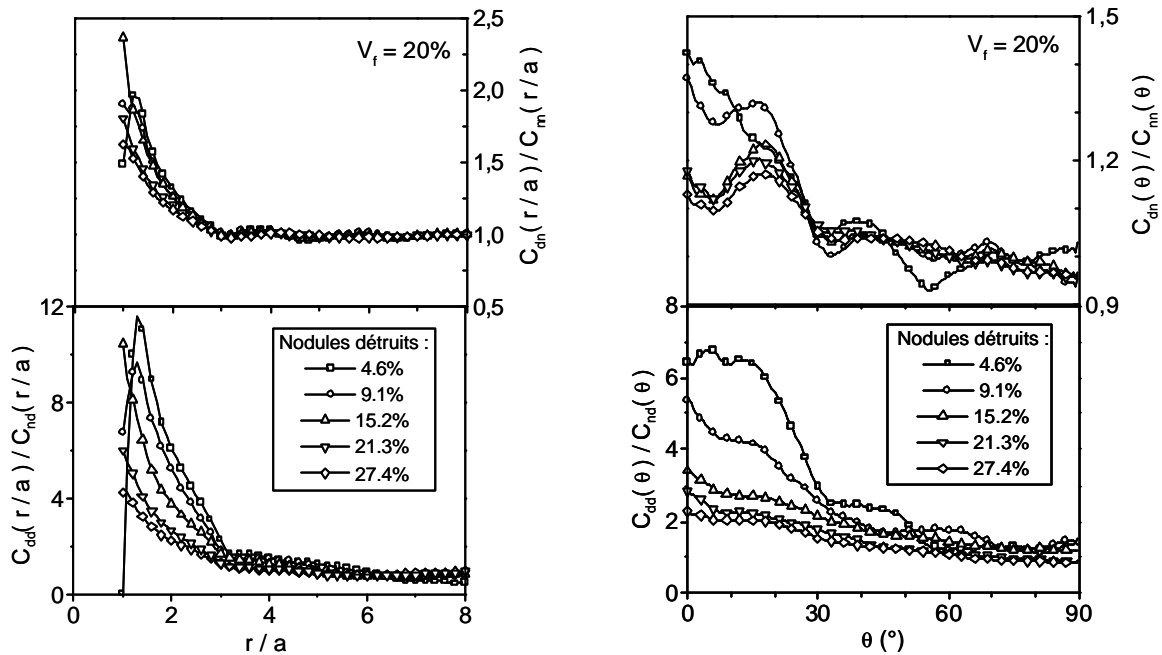


Figure 25 : Effet des interactions entre particules sur le processus de cavitation : analyses statistiques illustrant les corrélations de proximité et angulaires pour $V_f = 20\%$: état de contraintes de type sommet de fissure.

Les remarques concernant l'influence de la proximité des particules sont identiques à celles de la situation où l'état de contrainte est purement hydrostatique. Par contre, c'est par l'arrangement spatial des nodules détruits que ce cas va se distinguer. Les interactions favorisent la cavitation dans des plans parallèles à la direction z . Cet effet a cependant tendance à s'estomper au fur et à mesure que le nombre de particules détruites augmente. En effet, les particules qui ont cavité les premières étant celles situées à courte distance, il faut maintenant aller chercher plus loin d'autres candidats potentiels à la cavitation. Les interactions avec ces derniers seront donc très limitées de par leur éloignement.

Afin d'expliquer cette organisation préférentielle selon z , il faut décomposer l'état de contraintes imposé en un état de contraintes hydrostatique et en une bi-traction dans le plan (x, y) . Nous venons de voir qu'un état de contraintes hydrostatique n'avait aucune influence sur la disposition des nodules cavités. Par contre, la bi-traction dans le plan (x, y) génère une organisation préférentielle hors du plan. Les nodules cavitent de ce fait plus facilement s'ils possèdent un voisin aligné dans la direction z . Cet effet reste néanmoins modéré.

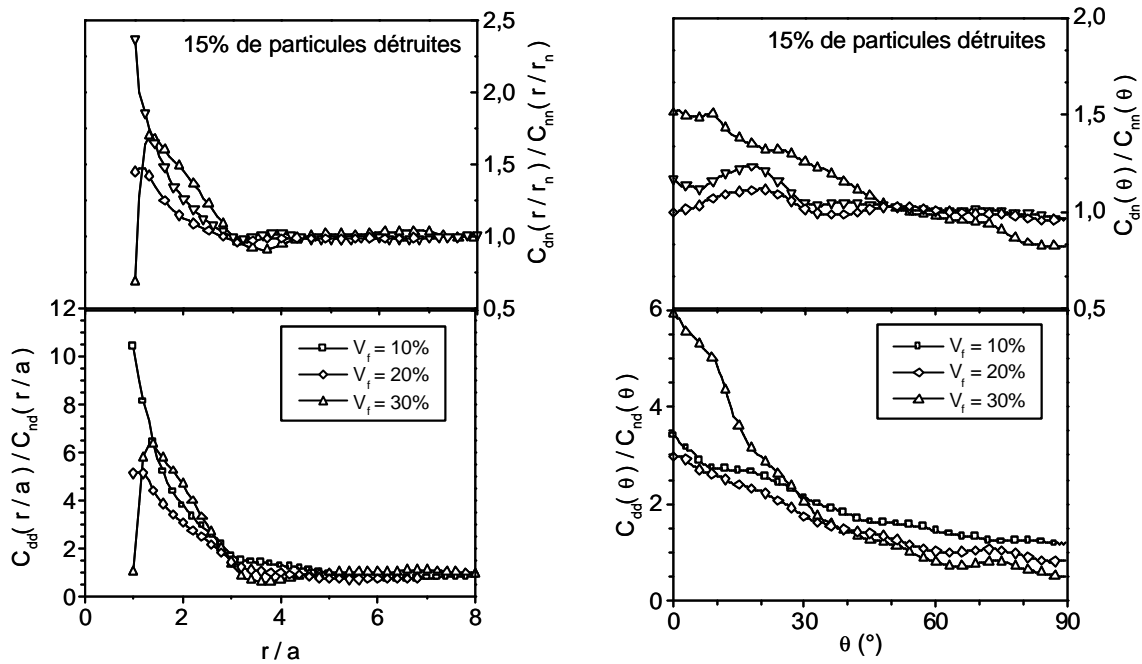


Figure 26 : Effet des interactions entre particules sur le processus de cavitation : analyses statistiques illustrant les corrélations de proximité et angulaires pour 15% de particules détruites : état de contraintes de type sommet de fissure.

Pour une analyse à taux de particules détruites fixé, on s'aperçoit que cette organisation spatiale tend à disparaître lorsque l'on augmente la fraction de particules de renfort. De même que dans le cas d'un état de contrainte purement triaxial, l'influence des voisins devient de moins en moins perceptible. La première raison qui peut expliquer ces évolutions est similaire à celle évoquée dans le cas précédent puisqu'elle concerne la plus grande probabilité de former des amas de particules. La seconde est spécifique à l'évolution des caractéristiques mécaniques du matériau. Plus le matériau contient de nodules, plus le coefficient de Poisson effectif est élevé. La contrainte imposée lors de la bi-traction, qui est égale à $(1 - 2\tilde{\nu})\sigma$, va alors diminuer et limiter les interactions préférentielles entre les nodules alignés dans la direction z .

2.4.2.3. Cinétique de cavitation

Nous ne présenterons ici que le cas correspondant à l'état de contraintes purement hydrostatique, les évolutions relatives au cas de type sommet de fissure étant similaires. La contrainte hydrostatique est normée par la dépression qui va générer la cavitation. Cette dépression critique a été évaluée à partir de résultats expérimentaux de Géhant pour un matériau ayant des caractéristiques mécaniques proches de celles que nous avons supposées [12] : elle est égale à 12 MPa en traction uniaxiale.

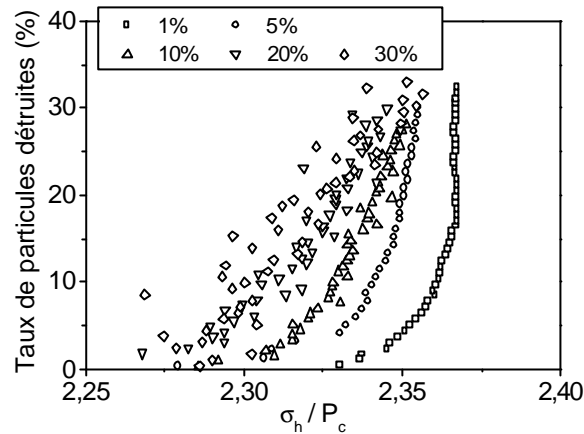


Figure 27 : Evolution de la proportion de particules endommagées en fonction de la contrainte hydrostatique normée par la dépression critique de cavitation : sollicitation sous un état de contraintes purement triaxial.

On constate qu'une fois que l'on a atteint le niveau de contrainte nécessaire à la cavitation de la première particule, la cavitation va se déclencher quasi-simultanément dans tous les autres nodules. En effet, l'écart du niveau de dépression entre la cavitation de la première et la centième particule n'est que de 3 % dans le cas d'une fraction volumique de 30 % de nodules. A proprement parler, il n'est pas possible de qualifier cet effet d'effet 'd'avalanche' puisque ce n'est pas l'influence des interactions entre particules endommagées et saines mais le mode de chargement qui, en imposant un niveau de dépression croissant et quasi-identique dans tous les nodules, va conduire à une cavitation massive. Cet effet avait déjà été pressenti au regard de l'allure des distributions de dépression pour les matériaux non endommagés. En tête de fissure, cet effet seuil apparaît comme bénéfique puisqu'il va agir comme un frein à la propagation de la fissure : l'état de contrainte passe brutalement à un état de contraintes planes, d'où une forte augmentation de la taille de la zone plastique et de la quantité d'énergie absorbée lors de la déformation du matériau.

Pour les deux types d'essais multi-axiaux que nous avons étudiés, il est donc impossible d'accroître la contrainte sans détruire les particules au-delà d'une valeur seuil. Cette contrainte seuil est d'autant plus faible que le taux de particules de renfort est élevé. En effet, le matériau le plus renforcé possède les caractéristiques mécaniques les plus faibles. Puisque nous travaillons à déplacement imposé, le niveau de contrainte sera donc globalement inférieur dans le matériau présentant le plus fort taux de particules d'élastomère.

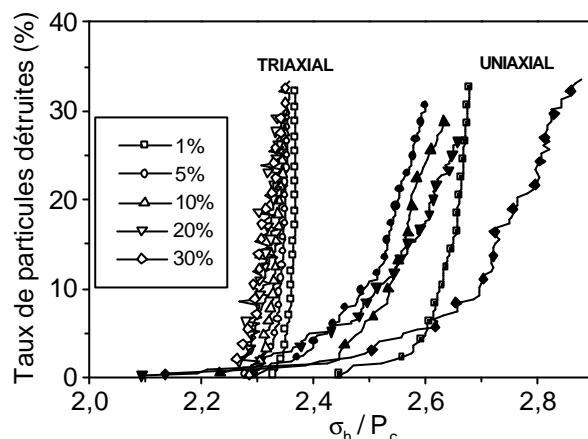


Figure 28 : Evolution de la proportion de particules endommagées en fonction de la contrainte hydrostatique normée par la dépression critique de cavitation : comparaison d'une sollicitation de type traction uniaxiale et d'une sollicitation hydrostatique.

Les évolutions du rapport σ_h / P_c occupent une plage de largeur beaucoup plus réduite dans le cas d'un essai triaxial que dans celui d'un essai uniaxial. Ceci découle directement du fait que la gamme des dépressions au sein des nodules est plus étendue dans le cas uniaxial que dans le cas triaxial. De plus, une comparaison entre les valeurs de la dépression interne permettant de déclencher le processus de cavitation met en relief un seuil plus faible dans le cas uniaxial. En effet, le rôle des interactions est beaucoup plus important lorsque le matériau est soumis à ce mode de sollicitation, ce qui lui permet de commencer à caviter très tôt. Par contre, la contrainte seuil de cavitation est moins stable que pour un état triaxial car au fur et à mesure que l'on détruit des particules, il va falloir augmenter le niveau de contrainte pour permettre à celles ayant un niveau de dépression plus faible de caviter.

2.4.3. Discussion

Afin d'accéder à de bonnes propriétés au choc, nous avons défini au chapitre I que la relation qui devait être vérifiée était telle que la contrainte de cavitation associée à une particule devait être proche du seuil de plasticité local du matériau σ_y . En transposant cette égalité au niveau macroscopique, on obtient :

$$\langle \sigma_{cav} \rangle \approx \langle \sigma_y \rangle \quad (11)$$

En utilisant l'hypothèse, pertinente dans le cas de polymères, d'un rapport $\frac{\sigma_y}{E}$ constant, il est possible de déduire de l'évolution des modules homogénéisés \tilde{E} celle du seuil de plasticité correspondant. Nous allons alors pouvoir discuter de la sensibilité de la contrainte seuil de cavitation et du seuil de plasticité macroscopique à la variation de la fraction volumique de particules.

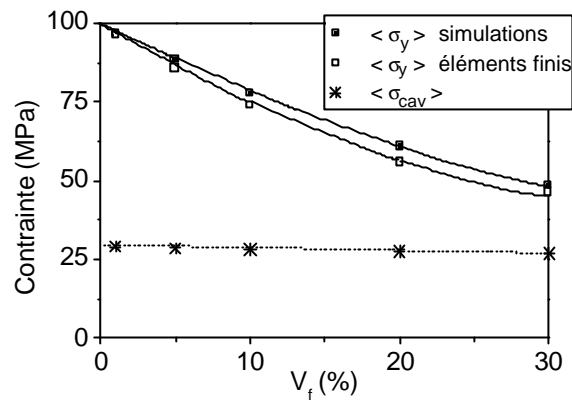


Figure 29 : Evolution des contraintes macroscopiques seuil de plasticité et de cavitation en fonction de la fraction volumique de particules.

Les évolutions de ces deux paramètres sont similaires : ils diminuent tous deux lorsque le taux de renfort en particules augmente. L'évolution du seuil de cavitation n'est que très peu sensible à la quantité d'élastomère introduit. Par contre, celle du seuil plastique, qui dépend de la méthode utilisée afin de calculer le module effectif du matériau, est nettement plus influencée par la valeur de V_f . Plus le taux de renfort introduit est important, plus les valeurs des seuils de cavitation et de plasticité tendent à se rapprocher.

Contrairement aux simulations par éléments finis exposées au chapitre VI, la plasticité n'a ici été envisagée que sous un aspect global : le graphe de la figure 29 présente des comparaisons entre valeurs macroscopiques. Cependant, il nous faut noter que ce phénomène apparaît de manière locale bien avant le seuil de plasticité du matériau suite aux concentrations de contraintes induites par la présence de regroupements de particules, la probabilité de former des amas augmentant par ailleurs avec V_f .

De plus, le fait que sous un mode de sollicitation triaxial, la cavitation des particules introduise la possibilité d'accommoder l'augmentation de volume imposée par l'état de contraintes et permette d'augmenter la taille de la zone plastique en tête de fissure n'est ici pas pris en compte. L'étude des interactions entre déclenchement de la plasticité et cavitation des nodules n'est en effet pas envisageable dans le cadre de nos simulations puisque nous rappelons que nous travaillons avec un modèle élastique linéaire : la cavitation doit donc se produire avant tout développement de plasticité, ce qui n'est pas le cas le plus favorable pour le renfort au choc. La figure 29 rend possible une estimation de l'abaissement du seuil de plasticité macroscopique supplémentaire découlant de la cavitation des particules : il devra être respectivement égal à 50 et 40 % environ pour des fractions de renfort de 20 et 30 % de nodules afin d'accéder à de bonnes propriétés au choc. On note que ces valeurs dépendent de notre choix arbitraire de la dépression critique seuil de cavitation P_c .

A partir des résultats détaillés dans l'annexe 4 et en supposant la cavitation simultanée de toutes les particules, il est possible de calculer la valeur de l'augmentation de volume lorsque

la matrice autour des vides commence à plastifier. Dans le cas d'une croissance de cavité sphérique sous traction équi-triaxiale en élasticité plasticité parfaite et dans un milieu infini, Hill [24] a établi que la paroi interne de la cavité se déformait plastiquement à partir d'une contrainte égale aux deux tiers du seuil plastique en traction uniaxiale. A partir de ce résultat, on peut estimer à 7.8 % l'augmentation de volume consécutive à la cavitation des particules pour une fraction volumique de 20 % d'élastomère au déclenchement de la plasticité. Elle va permettre de redistribuer les contraintes au sein du matériau, et se traduit notamment par le passage d'un état de déformations planes vers un état de contraintes planes localement. On constate aussi à partir de ces calculs théoriques que lorsque toutes les particules ont cavité, il est impossible d'augmenter le niveau de dépression dans la matrice au-delà d'une certaine valeur qui dépend du taux de renfort. Ce seuil théorique et approximatif est de l'ordre de $2.21 \sigma_y$ dans le cas d'un nodule dans un milieu isolé et de l'ordre de $1.5 \sigma_y$ si l'on considère le cas d'un renfort de 20 % d'élastomère. A l'approche de ces valeurs, l'expansion de la plasticité va alors être telle que les cavités vont alors avoir tendance à coalescer. Cette coalescence devrait correspondre à une transition douce vers un nouveau micromécanisme de déformation pour les niveaux de contrainte estimés auparavant.

Si nous avons accès à une connaissance relativement précise de l'état de contraintes en sommet de fissure, il sera possible d'évaluer la capacité du matériau à emmagasiner une certaine quantité d'énergie lorsque celui-ci est déformé. Par cet intermédiaire, nous pouvons envisager d'en déduire l'évolution de certains paramètres caractéristiques du comportement mécanique du matériau, et de pouvoir les comparer avec les résultats des simulations (par exemple, évolution du module de compressibilité, cf. paragraphe 2.4.2.1.). Dans des travaux ultérieurs, il est prévu que les différentes caractéristiques de la zone en tête de fissure après cavitation des particules soient analysées dans le détail. Ces perspectives devraient permettre d'établir plus précisément des couplages entre le comportement des phases en présence et les propriétés optimales de résistance au choc du matériau.

On notera par ailleurs que la gamme de contraintes permettant de générer la cavitation des particules est d'autant plus étendue que la fraction de renfort employé est élevée (voir figure 27). D'autre part, l'existence d'autres mécanismes d'endommagement tel que la formation de craquelures n'est ici pas envisagée. Ceci limite notablement la validité de notre analyse car ces dernières peuvent influencer sur le développement du processus de cavitation. En plus de cela, les craquelures peuvent contribuer à l'amélioration de la résistance au choc de manière directe (leur croissance va conduire à une consommation locale d'énergie élevée) et indirecte (en tant que micromécanisme dilatant, elles permettent elles aussi d'accommoder l'augmentation de volume imposée par le matériau).

Pour nos simulations, la distance d'interaction effective s'est révélée être supérieure en traction uniaxiale par rapport au cas du mode de sollicitation purement triaxial (on passe de cinq à trois fois le rayon des particules). Ceci s'explique par la possibilité d'interagir avec des

particules présentes dans n'importe quelle direction dans le cas de la triaxialité des contraintes, alors que les interactions seront concentrées sur les particules présentes dans des plans perpendiculaires à la traction en uniaxial. Le nombre de particules voisines influencées par les interactions reste identique, mais il faudra alors aller les chercher un peu plus loin.

En résumé de ce paragraphe, nous noterons qu'une des grandes lacunes de la méthode de l'inclusion équivalente est qu'elle ne permet pas dans son état actuel d'étudier la compétition entre les principaux mécanismes d'endommagement dans les polymères renforcés qui sont la cavitation, la formation de craquelures et la formation de bandes de cisaillement. En effet, cette étude nécessite une évaluation des concentrations de contraintes dans la matrice, paramètre auquel nous n'avons pas accès de façon suffisamment précise. Cependant, les résultats que nous venons d'exposer permettent d'envisager une étude simplifiée de cette compétition lorsque les nodules sont situés en tête de fissure. Nous venons de voir qu'il n'existe pas ou peu de corrélations spatiales entre les particules cavitées lorsque l'état de contrainte est triaxial. Aucune information n'est à ce jour en notre possession concernant d'éventuelles corrélations entre des sites préférentiels de développement de plasticité et de craquelures. Elles seront donc dans un premier temps supposées inexistantes. La cavitation de la particule est alors uniquement influencée par la fraction volumique qu'elle perçoit à courte distance v_f : son comportement est celui d'un nodule isolé entouré par une matrice présentant les caractéristiques d'un milieu homogénéisé contenant une fraction v_f de particules. Il sera possible d'utiliser la méthode de l'inclusion équivalente pour analyser l'évolution des critères relatifs aux différents mécanismes de déformations en fonction de la position de la particule par rapport au front de fissure. Le problème de la coalescence des vides et des craquelures devra ensuite être abordé.

3. SYNTHÈSE DES RESULTATS ET COMPARAISON AVEC LE CAS UNIAXIAL

Les essais de propagation de fissure et les simulations numériques sont apparus comme deux approches complémentaires permettant d'avoir une vue d'ensemble du mécanisme de cavitation sous un état de contrainte multi-axial.

La cavitation en sommet de fissure se déclenche de manière quasi-simultanée dans toutes les particules car le niveau de dépression d'un nodule est peu influencé par son environnement extérieur. C'est cette cavitation massive qui va permettre au matériau, par l'intermédiaire d'une augmentation du volume en tête de fissure, de redistribuer les contraintes et d'accroître la taille de la zone plastique. Bien que la ductilité initiale de la matrice rende plus complexe la détermination d'un seuil de cavitation, il est possible d'estimer sa valeur à environ 20 MPa.

Au-delà de ce seuil, la cavitation des particules peut être considérée comme le principal mécanisme responsable du blanchiment et de l'augmentation de volume en tête de fissure : elle intervient de manière massive. En dessous de celui-ci, des cavités sont moins nombreuses et vont principalement prendre naissance au sein de la matrice au niveau de la phase amorphe interlamellaire. Le blanchiment découle alors de leur présence, mais aussi de la modification locale de la densité du matériau qui conduit à une augmentation de son pouvoir de diffusion. Cette transition de mécanisme, couplée avec une modification de l'organisation et de la structure des cavités, entraîne un changement dans le profil de la zone blanchie qui prend l'allure d'une flamme.

Les comparaisons entre les simulations réalisées en élasticité pour des états de contrainte triaxiaux et uniaxiaux ont mis en évidence une plage de contraintes permettant aux particules de caviter relativement large dans le cas d'un mode de sollicitation uniaxial, et ce à cause du rôle important joué par les mécanismes d'interaction entre les différents nodules. D'autre part, la contrainte permettant de générer la cavitation sous un état de contrainte triaxial est incluse dans cet intervalle. Nos résultats expérimentaux confirment ces tendances puisque nous avons vu dans l'annexe 4 que la contrainte seuil de cavitation mesurée à partir d'essais uniaxiaux et évaluée à 18.5 MPa pouvait cependant varier de 12 à 25 MPa. La valeur du seuil de cavitation déterminée à partir des essais de propagation de fissure appartient bien à cet intervalle.

Comme nous l'avions supposé, le phénomène de cavitation est donc uniquement dépendant des caractéristiques de la phase élastomère. En effet, le processus va pouvoir se déclencher suite à l'atteinte d'un seuil de dépression dans la particule qui est une constante indépendante du mode de sollicitation (uniaxial ou triaxial). Il est donc possible d'utiliser des essais uniaxiaux dans le but de déterminer la valeur de la dépression critique P_c qui va conduire à la cavitation des particules. Par contre, ils ne permettent pas de définir un intervalle de température et vitesse d'essai sur lequel le renfort au choc soit effectif. En effet, d'autres micromécanismes tels par exemple la formation de craquelures ou l'apparition de cavités au sein de la matrice peuvent intervenir au cours du processus de déformation du matériau.

REFERENCES

- [1] MAUZAC O., 'Approche locale de la fissuration des polymères choc amorphes', Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, 1990
- [2] GREIN C., 'Relations entre la structure et les propriétés mécanique de polypropylènes modifiés choc', Thèse de Doctorat n° 2341, EPF Lausanne, 2001
- [3] CASTAGNET S., 'Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux', Thèse de Doctorat, Université de Poitiers - ENSMA, Mécanique, 1998
- [4] KAYANO Y., KESKKULA H., PAUL D.R., 'Fracture behaviour of PC blends with a core-shell impact modifier', *Polymer*, vol 39 (4), pp 821-834, 1998
- [5] GENSLER R., 'The effect of thermooxidative degradation on the mechanical performance and the microstructure of PP', Thèse de Doctorat n° 1863, EPF Lausanne, 1998
- [6] BUCKNALL C.B., KARPODINIS A., ZHANG X.C., 'A model for particle cavitation in rubber toughened plastics', *Journal of Material Science*, vol 29, pp 3377-3383, 1994
- [7] DUGDALE D.S., 'Yielding in steel sheets containing slits', *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol 8, pp 100-104
- [8] BARRENBLOTT G.I., 'The mathematical theory of equilibrium cracks in a brittle fracture', *Advances in Applied Mechanics*, vol VII, Academic Press, pp 55-129, 1962
- [9] MURATOGLU O.K., ARGON A.S., COHEN R.E., 'Microstructural fracture processes accompanying growing cracks in tough rubber-modified PA', *Polymer*, vol 36 (25), pp 4787-4795, 1995
- [10] YEE A.F., LI D., LI X., 'The importance of constraint relief caused by rubber cavitation in the toughening of epoxy', *Journal of Material Science*, vol 28, pp 6392-6398, 1996
- [11] FOND C., RICCARDI A., SCHIRRE R., MONTHEILLET F., 'Mechanical interaction between spherical inhomogeneities : an assessment of a method based on the equivalent inclusion', *European Journal of Mechanics*, vol 20, pp 59-75, 2001
- [12] GEHANT S., Thèse de Doctorat, en cours de rédaction

- [13] ESHELBY J.D., 'The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems', *Proceeding of the Royal Society of London A* 241, pp 376-396, 1957
- [14] ESHELBY J.D., 'The elastic field outside an ellipsoidal inclusion', *Proceeding of the Royal Society of London A* 252, pp 561-569, 1959
- [15] MATSUO M., WANG T.T., KWEI T.K., 'Crazing of polystyrene containing two rubber balls : a model for ABS plastics', *Journal of Polymer Science A-2* (10), pp 1085-1095, 1972
- [16] MOSCHOVIDIS Z.A., 'Two ellipsoidal inhomogeneities and related problems treated by the equivalent inclusion method', *Thèse de Doctorat*, Northwestern University, Evanston 1975
- [17] MOSCHOVIDIS Z.A., MURA T., 'Two ellipsoidal inhomogeneities by the equivalent inclusion method', *Journal of Applied Mechanics*, vol 42, pp 847-852, 1975
- [18] MURA T., 'Micromechanics of defects in solids', Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1993
- [19] FOND C., KIEFER J., MENDELS D., FERRER J.B., KAUSCH H.H., HILBORN J.G., 'Influence of voids on the stress distribution and deformation behaviour of epoxies under uniaxial deformation', *Journal of Material Science*, vol 33 (15), pp 3975-3984, 1998
- [20] FOND C., 'Endommagement des polymères choc : modélisations micromécaniques et comportement à la rupture', *Mémoire d'habilitation à diriger des recherches*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2000
- [21] PRESS W.H., TEULKOLSKY S.A., VETTERLING W.T., FLANNERY B.P., 'Numerical Recipes - Fortran Version', first ed., Cambridge University Press, p 195, 1989
- [22] GEHANT S., FOND C., en cours de rédaction
- [23] FRANCOIS D., PINEAU A., ZAOUÏ A., 'Comportement mécanique des matériaux : volume 1', Editions Hermès, 1991
- [24] HILL R., 'The mathematical theory of plasticity', Oxford University Press, Ely House, London W.I, 1950

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'étude que nous venons de présenter s'est efforcée de préciser les mécanismes de déformation et d'endommagement intervenant au cours de la sollicitation mécanique du PP renforcé par des particules d'élastomère. Le principal phénomène qui a été étudié est le processus de cavitation des nodules. L'attention s'est d'abord portée sur un mode de sollicitation de type traction uniaxiale pour éclairer ensuite les particularités d'un comportement en sommet de fissure. La gamme de températures que nous avons considérée correspond à des températures supérieures à la transition vitreuse des particules.

La déformation du PP renforcé s'accompagne d'un blanchiment homogène des échantillons lorsque ceux-ci sont sollicités en traction uniaxiale. Parallèlement, il est possible d'associer à cette modification des propriétés optiques une mesure faisant intervenir les caractéristiques mécaniques du matériau : elle correspond à la variation du volume non élastique. Au niveau de l'approche expérimentale, ce sont essentiellement ces deux phénomènes reliés à la formation de cavités au sein du matériau qui ont été exploités.

Le processus de cavitation découle d'un fort contraste de propriétés mécaniques des phases matrice et renfort. Suite à la très faible résistance au cisaillement de l'élastomère, la sollicitation mécanique du polymère renforcé se traduit par le développement d'une dépression interne dans les particules. Au-delà d'un certain seuil, ces dernières vont être détruites.

Le caractère translucide du PP renforcé dans son état non endommagé rend difficile l'obtention d'informations sur les premiers stades de l'endommagement. Toutefois, on note que l'apparition des cavités intervient avant le seuil de plasticité du matériau. Il a d'autre part été établi que la contrainte seuil de cavitation d'une particule de taille fixée était indépendante des conditions (vitesse et température) de l'essai, puisque uniquement reliée à la nature de la phase élastomère.

L'étude de l'évolution du seuil de plasticité a permis de discuter les rôles respectifs de la cavitation et des mécanismes de déformation de l'amorphe et de l'amorphe libre au niveau de la microstructure. Il est apparu que les deux micromécanismes s'auto-alimentaient. Cependant, la formation de cavités est prépondérante dès que des taux de déformation supérieurs à 10 % sont atteints. En effet, elle contribue à détruire localement l'organisation cristalline puisque la taille des cavités est très importante devant celle des autres éléments de la microstructure.

Lorsque le taux d'endommagement du matériau devient tel qu'il est très diffusant, il est possible d'accéder à l'évolution de la taille et de la quantité de diffuseurs générés au cours de l'essai de traction. Leur nombre est constant sur toute la gamme d'analyse, c'est à dire au-delà de 10 % de déformation. Seule leur taille, qui est de l'ordre du micron, augmente au fur et à mesure que l'on endommage le matériau.

A partir d'observations de microscopie électronique en transmission, une analyse structure-propriétés peut être proposée. Une augmentation de la température de l'essai se traduit par le rapprochement des seuils de cavitation des particules et de plasticité du matériau, ainsi que par un accroissement de la mobilité de la matrice : il devient de plus en plus difficile aux particules de caviter. Les cavités sont de moins en moins nombreuses et de plus en plus étirées, et vont avoir tendance à se regrouper sous forme de bandes perpendiculaires à la direction de traction : le rôle de l'environnement extérieur sur l'habilité à caviter des nodules est alors de première importance.

Lorsque l'état de contraintes n'est plus assez élevé pour que les particules puissent atteindre le niveau de dépression interne nécessaire à leur cavitation, le matériau dans son état déformé continue néanmoins à présenter une variation de volume non nulle. Il y a transition d'un mécanisme de déformation dilatant par cavitation des particules d'élastomère à un autre mécanisme dilatant constitué par la formation de craquelures dans la matrice.

A partir de simulations numériques, nous avons établi que les particules d'élastomère agissaient comme des sites de concentration de contrainte et que leur équateur constituait le site le plus propice au déclenchement de micromécanismes de déformation. Par l'intermédiaire de l'introduction d'une notion de désordre local issue de la présence à proximité d'une particule d'un élément perturbant, la compétition entre les principaux micromécanismes de déformation, qui sont la plasticité, la formation de craquelures et la cavitation, a pu être discutée. Pour des distances d'interactions faibles (inférieures à 0.7 fois le rayon de la particule), on observe des évolutions opposées du niveau de dépression dans la particule selon que l'on considère comme élément perturbant positionné perpendiculairement à la direction de traction un autre nodule (augmentation) ou une surface libre de contrainte (diminution). Dans le cas où l'élément perturbant est très proche du nodule, la concentration de contrainte entre les éléments est très élevée et favorise le déclenchement d'un processus de déformation plastique localisé. On note que l'existence de regroupements de particules est fréquente dans le cas des fractions volumiques de renfort usuellement employées et peut donc favoriser le processus de cavitation. D'autre part, la présence d'un voisin aligné dans la direction de traction tend à réduire la propension à la cavitation.

Dans un autre volet de cette étude de sensibilité, la matrice de PP a été considérée comme anisotrope à l'échelle de taille de la particule, et ce en raison de considérations théoriques sur l'organisation des lamelles cristallines de la phase α . Une matrice légèrement plus rigide dans une ou plusieurs directions perpendiculaires à la traction favorise l'atteinte d'un niveau de dépression interne supérieur dans les nodules. Le maximum de dépression se déplace vers des

taux de déformation plus importants que ceux correspondants au cas isotrope, et peut contribuer à étendre la gamme de déformation pour laquelle la cavitation peut se produire.

Le comportement du PP renforcé a dans un deuxième temps été étudié sous un mode de sollicitation multiaxial. La présence des particules d'élastomère améliore la résistance au choc sur une large gamme de vitesses et températures, ce qui se traduit par une augmentation de la taille de la zone endommagée en sommet de fissure. On retrouve la transition entre micromécanismes de déformation précédemment observée en uniaxial. Au-delà du seuil de cavitation, l'origine du blanchiment est multiple car il provient à la fois de cavités dans la matrice et d'une réorganisation microstructurale. Le profil de la zone blanchie passe d'une allure correspondant à une courbe d'égale pression à celui d'une flamme. Quelle que soit l'origine des cavités présentes au sein du matériau, ces dernières permettent d'accommoder l'augmentation de volume imposée par l'état de contrainte. La distribution des contraintes au sein du matériau est modifiée : on passe d'un état de déformations à un état de contraintes planes.

Des simulations numériques faisant intervenir des interactions élastiques entre particules distribuées de manière aléatoire et soumises à un état de contraintes caractéristique d'un sommet de fissure ont été menées. Les conclusions qui en découlent sont qu'elles ont une influence globalement nulle sur la répartition des sites d'endommagement. La distribution de la dépression dans les nodules est très étroite, ce qui va entraîner une destruction brutale des nodules lors de l'atteinte d'une contrainte seuil de cavitation précise. En comparaison, la gamme des contraintes permettant aux particules de caviter est plus large dans le cas uniaxial (le rôle des interactions est plus important). Des calculs analytiques approximatifs ont estimé l'augmentation de volume en tête de fissure à 8 % pour un renfort de 20% de particules. De plus, la valeur de la dépression dans la matrice semble bornée.

La dépression interne critique évaluée à partir d'essais uniaxiaux et multiaxiaux est identique, ce qui confirme son unique dépendance de la nature de l'élastomère. Il est cependant impossible d'utiliser les essais uniaxiaux afin de définir avec exactitude la gamme de vitesses et de températures sur laquelle le renfort au choc sera efficace, d'autres mécanismes dilatants dépendants des conditions de la sollicitation pouvant intervenir.

PERSPECTIVES :

Cette thèse destinée à mieux cerner le mécanisme de cavitation dans le PP renforcé apporte déjà quelques réponses. Elle appelle bien évidemment à des développements futurs certains propres à la nature du matériau, d'autres s'inscrivant dans un cadre plus large.

REFERENCES

- [1] SCHIRRER R, LENKE R., BOUDOUAZ J., 'Study of mechanical damage in rubber toughened PMMA by single and multiple scattering of light', Polymer Engineering and Science, vol 37 (10), pp 1748-1760, 1997
- [2] GEHANT S., SCHIRRER R., 'Multiple light scattering and cavitation in two phase tough polymers', Journal of Polymer Science, Part B, vol 37, pp 113-126, 1999
- [3] GEHANT S., Thèse de doctorat, en cours de rédaction
- [4] FOND C., LOBBRECHT A., SCHIRRER R., 'Polymers toughened with rubber microspheres : an analytical solution for stresses and strains in the rubberparticles at equilibrium and rupture', International Journal of Fracture, vol 77, pp 141-159, 1996
- [5] CASTAGNET S., 'Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux', Thèse de Doctorat, Université de Poitiers - ENSMA, 1998

calcul du taux de restitution d'énergie rendu possible par la connaissance des caractéristiques mécaniques du matériau endommagé fournies par les simulations, il est envisageable de pouvoir proposer une prédiction de l'aptitude du matériau à propager une fissure en fonction des propriétés de plasticité et de dilatance de la matrice et de la phase élastomère. Cette première approche est cependant très simpliste. En effet, elle considère un comportement élastique du matériau et suppose donc que la cavitation se produit avant tout développement de plasticité, ce qui est loin d'être le cas le plus favorable pour le renfort au choc. Le seul micromécanisme de déformation qui a été envisagé est la cavitation des particules.

Dans un second temps, il faudra prendre en compte l'apparition éventuelle d'une plasticité localisée et de craquelures, ainsi que la compétition entre ces diverses formes d'endommagement. Ceci n'est théoriquement possible qu'à partir de la connaissance des concentrations de contraintes dans la matrice, paramètre auquel nous n'avons pas accès de façon suffisamment précise. Cependant, les résultats du chapitre VII permettent d'envisager une étude simplifiée de cette compétition par l'intermédiaire de la méthode de l'inclusion équivalente [ch.VII, 13] lorsque les nodules sont situés à plus ou moins grande distance du front de fissure : on s'attend à ce qu'il n'existe en effet pas ou peu de corrélations spatiales entre les particules cavitées lorsque l'état de contrainte est triaxial. On note que les éventuelles corrélations entre des sites préférentiels de développement de plasticité et de craquelures seront dans un premier temps supposées inexistantes. La cavitation d'une particule est alors uniquement influencée par la fraction volumique qu'elle perçoit à courte distance : son comportement est celui d'un nodule isolé entouré par une matrice présentant les caractéristiques d'un milieu homogénéisé contenant la fraction de particules en question. Le problème de la coalescence des vides et des craquelures devra ensuite être abordé.