



HAL
open science

Mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques

Christophe Le Clerc

► **To cite this version:**

Christophe Le Clerc. Mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT: . tel-00164759

HAL Id: tel-00164759

<https://pastel.hal.science/tel-00164759>

Submitted on 23 Jul 2007

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

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



ECOLE DES MINES
DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

||_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Sciences et génie des matériaux"

Présentée et soutenue publiquement par

Christophe LE CLERC

le 27 novembre 2006

**MECANISMES MICROSTRUCTURAUX IMPLIQUES DANS LA
FATIGUE DES FIBRES THERMOPLASTIQUES**

Directeur de thèse : Anthony R. BUNSELL

Jury

Mme. Liliane LEGER, LPS - Orsay
M. Peter DAVIES, IFREMER - Brest
M. Abdelaziz LALLAM, ENSITM – LMPT
M. Anthony R. BUNSELL, ENSMP
M. Bernard MONASSE, ENSMP
Mme. Laurence LAPRA, MICHELIN
Mme. Anne PIANT, ENSMP

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinatrice
Examinatrice

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris,
UMR CNRS 7633, BP 87, 91003 EVRY Cedex

Résumé.

Les fibres thermoplastiques à hautes performances polyester et polyamide trouvent aujourd'hui des applications dans des domaines de plus en plus variées du textile technique : le renforcement de structure, les cordages, le géotextile... Les différents usages présentent des conditions mécaniques, thermiques et environnementales de plus en plus sévères. Au cours de ce travail, nous avons exploré différentes sollicitations mécaniques en particulier la fatigue et différentes températures dans une gamme de 20°C à 180°C comprenant la température de transition vitreuse.

Cette étude est construite autour d'essais mécaniques sur fibre unitaire d'un diamètre de 18 à 27µm en traction, fluage et fatigue et des essais de fatigue sur mèche de fibres. La compréhension des mécanismes microstructuraux est passée par l'utilisation de nombreuses techniques d'observation (MEB, microscopie optique, coupe microtome), d'analyse de la microstructure (diffraction des rayons X aux grands angles et aux petits angles) et de caractérisation thermomécanique (DSC, DMTA).

Le couplage des essais de fatigue et des observations aux différentes échelles a mis en évidence une évolution de l'organisation globale avec une meilleure orientation de la structure. Parallèlement, à cette amélioration paradoxale des propriétés, un endommagement local critique apparaît sous forme d'une fissure de fatigue caractéristique. Les paramètres mécaniques, et en particulier, la contrainte minimale du cycle ont été étudiés en corrélation avec les mécanismes de dissipation d'énergie observés lors de la sollicitation cyclique. Ce travail a aussi été l'occasion de déterminer des paramètres matériaux pertinents justifiant la localisation de la fissuration tels que les inclusions solides et la structure cœur / peau.

La sollicitation cyclique au dessus de la température de transition vitreuse a fait apparaître un nouveau mode de fissuration en fatigue conduisant à un faciès original. Cette morphologie de rupture très particulière observée sur des monofilaments correspond à la morphologie souvent observée sur des fibres extraites de structures complexes soumises à des sollicitations cycliques.

Abstract.

High performance polyamide and polyester thermoplastic fibres find wide use in technical applications such as structural reinforcements, belting, geotextiles These various different uses subject the fibres to a wide range of severe mechanical, thermal and environmental conditions. The present study has explored the effects of different mechanical loading conditions and in particular cyclic fatigue loading, over a wide range of temperatures from 20 to 180°C, which included the glass transition temperatures of the fibres.

The mechanical testing used throughout this study was performed on single fibres with diameters from 18 to 27µm as well as on bundles of fibres. Tests included tensile, creep and fatigue tests on single fibres as well as fatigue tests on bundles. The microstructural mechanisms involved were revealed by the use of a variety of observational techniques (SEM, optical microscopy, ultra-microtomy), microstructural analysis (small and wide angle X-ray diffraction) and thermomechanical characterisation (DSC, DMTA).

Observations at different levels of resolution have revealed an overall evolution of the fibre structure and an increase of structural orientation during fatigue testing. Coincidentally with a resulting overall improvement of properties, local damage, due to a fatigue mechanism, was observed which resulted in the development of distinctive fatigue cracks in the fibres. The loading parameters and in particular the minimum cyclic load, governing fatigue failure, have been studied in conjunction with an examination of the energy dissipation mechanisms occurring during cyclic loading. The initiation of crack growth has been seen to be associated with the presence of solid inclusions in the fibres as well as a skin/core macrostructure.

Cyclic loading above the glass transition temperature was shown to produce an additional mode of crack growth leading to previously unrecognised fatigue fracture morphologies. This type of failure at high temperature of single fibres has been seen to correspond to fracture morphologies observed with fibres removed from complex structures which have undergone cyclic loading.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury qui ont pris de leur temps précieux pour porter un regard critique sur mon travail et suggérer de nouvelles pistes de réflexion. Je remercie en particulier Madame Liliane Léger d'avoir accepté la tâche de présidente du jury et Messieurs Abdelaziz Lallam et Peter Davies pour l'attention particulière portée au manuscrit en qualité de rapporteurs.

Je remercie Jean Pierre Trottier et Esteban Busso qui ont permis mon accueil au sein du Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris.

Je remercie Anthony Bunsell qui m'a orienté, suivi et soutenu tout au long de ces trois années. Son continuel dynamisme sur le sujet a été un élément très motivant pour moi, le fait que son propre travail de thèse se soit intitulé « fatigue failures of NYLON fibres » ne doit pas y être étranger. Je n'oublierai pas cette phrase : «Grâce à cette étude, on a résolu une question que je me posais depuis plus de trente ans! ».

Je tiens à adresser mes remerciements à Bernard Monasse qui a permis mon accueil au CEMEF à Sophia Antipolis. Sa dextérité pour le maniement de l'ultramicrotome et les réglages de microscopie optique a permis d'apporter des éléments nouveaux. Les échanges sur le domaine de la physico-chimie des polymères ont été passionnants (Ah, PC quand tu nous tiens !). Cette collaboration entre le CDM et le CEMEF a constitué une des grandes réussites de ce projet.

Je souhaite remercier Anne Piant qui endosse parfois un rôle quasi maternel dans l'aile c, toujours à s'enquérir de l'équilibre des thésards et à les soutenir dans les moments de doutes. Je la remercie aussi pour ses commentaires et ses corrections pertinentes pour tous les rapports et en particulier celui-ci.

Ce travail réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE a bénéficié du financement de Michelin. Je tiens à remercier Laurence Lapra et Delphine Bernadat pour les échanges fructueux que nous avons eu pour définir les orientations de manière concertée. J'ai particulièrement apprécié la volonté de compréhension primant sur l'applicabilité immédiate des résultats.

Je remercie toute l'équipe technique qui constitue pour moi l'un des principaux points forts du centre. Je pense en particulier au niveau de notre groupe à Yves, le « papa » des machines de fibre, Jean-Christophe, le Mac Gyver de l'aile c et à Yann, le maître d'Himalaya.

J'ai eu l'occasion d'utiliser les compétences de quasiment tous les services fonctionnels. Je remercie Pachou qui m'a montré comment régler une manip de DRX au millième d'angle avec des gants de plomb ! Joseph et Alain et leur SAV net, précis et rapide. Franck, l'analyseur d'images : « Ça, c'est facile, je te le fais au retour de la piscine ! » et Maria la reine

du tilt au Meb. Je remercie François Grillon pour ses conseils avisés. Je remercie les gars de l'atelier pour les coups de mains divers et variés.

Trois ans au centre c'est aussi une tranche de vie avec ses us et coutumes, Je pense en particulier :

- aux coureurs pour la centaine de grands tours que nous avons du réaliser : merci à tous les Franck, Steve, Daniel et les autres...
- aux habitués des repas à la cafet : Françoise, Marie Hélène, Catherine, Saro, Yves..
- aux piliers du café avec ses discussions de tout de rien et surtout de n'importe quoi : Michel, Olivier, Sylvain, Julien, Alain...
- aux inconditionnels de la navette : à commencer par les conducteurs, JP et Franck et tous les utilisateurs...

Enfin, mes pensées vont

à mes parents qui m'ont toujours fait confiance,
à ma femme, Pauline qui m'a permis de garder le sourire,
et à Ambroise qui m'a permis de penser à ma thèse même la nuit, lors de ses réveils inopinés.

Description du plan choisi.

L'objectif de cette étude est la définition des paramètres microstructuraux pertinents pour la fatigue mécanique des fibres thermoplastiques ainsi que la compréhension de l'influence de la température sur les mécanismes d'endommagement des fibres sollicitées mécaniquement.

Le présent manuscrit s'articule en trois parties :

- La première est constituée de trois chapitres formant le socle nécessaire à la compréhension de ce travail : les bases bibliographiques, la description des méthodes expérimentales utilisées et la caractérisation du matériau dans son état brut.
- La seconde partie constituée de deux chapitres, se focalise sur le comportement mécanique des fibres soumises à des sollicitations monotones ou cycliques dans une gamme de températures incluant la température de transition vitreuse.
- La dernière partie est centrée sur l'endommagement de la fibre à l'échelle locale avec en particulier la description des mécanismes de fissuration par fatigue aux différentes températures.

PREMIERE PARTIE : *Présentation du domaine des fibres thermoplastiques, des méthodes expérimentales et des matériaux de l'étude.*

Le premier chapitre introduit le domaine des fibres thermoplastiques. Après une courte revue historique, la chimie et le procédé de fabrication des fibres sont exposés. Les modèles permettant de décrire les spécificités microstructurales de la matière filée sont ensuite détaillés. Les propriétés mécaniques connues des fibres sont rappelées. A la lueur de ce chapitre, des zones d'ombres apparaissent tant du point de vue microstructural que du point de vue du comportement mécanique des fibres ou des mèches, permettant de percevoir le contexte de l'étude présentée dans ce manuscrit.

Le deuxième chapitre est consacré aux diverses méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail. Les différents essais mécaniques sur fibre unitaire et sur mèche sont détaillés. Les différentes observations et analyses réalisées sur les fibres sont ensuite proposées ; les méthodes de caractérisation par diffraction des rayons X aux grands angles et aux petits angles sont précisément décrites.

Quant au troisième chapitre, il présente les fibres à l'état brut. Une caractérisation microstructurale détaillée est menée en particulier au niveau des inclusions et des paramètres de diffraction. Les études thermiques et thermomécaniques permettent ensuite de mettre en évidence les températures pertinentes pour ces fibres.

SECONDE PARTIE : *Les essais mécaniques de traction, fluage et fatigue sur les fibres. Effet d'une sollicitation mécanique sur la microstructure à l'échelle de l'ensemble de la fibre.*

Le quatrième chapitre est dédié aux essais mécaniques. Le comportement d'une fibre en traction monotone est présenté, avec en particulier, l'effet du passage de la transition vitreuse. Les fibres sont aussi caractérisées en fluage, les temps de vie sont exprimés dans le cadre de la loi cinétique de Zhurkov. Par la suite, les paramètres mécaniques influençant la fatigue sont mis en évidence et les conditions les plus critiques sont associées à la notion de dissipation d'énergie mécanique. Enfin, une étude de fatigue sur mèche permet d'établir certains éléments de comparaison entre les deux échelles.

Le cinquième chapitre met en avant les évolutions de la microstructure à la suite d'une sollicitation mécanique, en particulier de la fatigue. Au terme de ce chapitre, nous proposons des mécanismes microstructuraux de déformation se déroulant au sein de l'ensemble de la fibre lors de la fatigue.

TROISIEME PARTIE : *Etude de l'endommagement des fibres thermoplastiques à l'échelle locale. Effet de la température sur le processus de fissuration par fatigue.*

Cette troisième partie aborde plus particulièrement les phénomènes d'endommagement et les paramètres microstructuraux impliqués. Ainsi, le sixième chapitre traite de l'endommagement à l'échelle locale : les différentes morphologies de rupture en traction, fatigue et fluage sont présentées. Une attention particulière est portée à la description du nouveau faciès observé lors d'essais de fatigue réalisés sur fibres unitaires à des températures proches de la température de transition vitreuse.

Le septième chapitre met en lumière le rôle de certains paramètres microstructuraux tels que la structure cœur / peau et les inclusions solides pour la localisation de l'amorçage des fissures de fatigue. Ces observations permettent de proposer deux modèles distincts décrivant les différentes étapes d'endommagement selon la température de l'essai de fatigue.

Enfin, le dernier chapitre résume les points saillants de l'étude, en particulier, l'effet de la température sur le comportement mécanique. Il rappelle les mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue mécanique que ce soit à l'échelle de l'ensemble de la fibre ou à l'échelle locale de la fissuration. Il est enfin l'occasion de proposer des perspectives de recherche pour de nouveaux travaux dans ce domaine.

Tables des matières

Première partie :

Présentation du domaine des fibres thermoplastiques, des méthodes expérimentales et des matériaux de l'étude.

Chapitre 1 Etat de l'art

1)	INTRODUCTION AU DOMAINE DES FIBRES	4
a)	<i>Les fibres régénérées [MON75].....</i>	4
b)	<i>L'essor des fibres synthétiques.....</i>	5
c)	<i>Compréhension de ces nouveaux matériaux</i>	5
d)	<i>Les différentes applications.....</i>	6
e)	<i>Les unités de l'industrie textile.....</i>	7
2)	UN PEU DE CHIMIE	8
a)	<i>Chimie du polyéthylène téréphtalate.....</i>	8
b)	<i>Chimie du polyamide 6 6.....</i>	10
3)	MISE EN FORME : PROCEDE DE FILAGE / ETIRAGE	11
4)	MICROSTRUCTURE DES FIBRES THERMOPLASTIQUES	13
a)	<i>Introduction.....</i>	13
b)	<i>Caractéristiques de la phase amorphe.....</i>	14
c)	<i>Différence PET / Nylon</i>	17
d)	<i>Caractérisation de la phase cristalline du PET.....</i>	17
e)	<i>Modèle de structure fibrillaire</i>	20
f)	<i>Structure cœur / peau</i>	22
g)	<i>Gradient de contraintes résiduelles entre le cœur et la peau</i>	23
5)	VISION MULTIECHELLE GLOBALE DE LA FIBRE	24
a)	<i>Une image multiéchelle.....</i>	24
b)	<i>Des méthodes expérimentales dédiées</i>	25
6)	CARACTERISATION MECANIQUE	26
a)	<i>Micromécanisme de déformation lors d'un essai de traction sur fibre unitaire.....</i>	26
b)	<i>Phénomène de fluage dans les polymères</i>	28
c)	<i>Les essais de fatigue sur fibre unitaire.....</i>	29
d)	<i>Essais de fatigue de structures complexes</i>	30
7)	LES QUESTIONS POSEES ET LES OBJECTIFS DE LA THESE	33

Chapitre 2 Méthodes expérimentales

1)	MESURE DU DIAMETRE DES FIBRES	36
2)	CARACTERISATION THERMIQUE ET THERMOMECHANIQUE.....	37
a)	<i>Analyse enthalpique différentielle (DSC).....</i>	37
	Introduction	37
	Méthode utilisée pour la DSC conventionnelle.....	38
	Méthode utilisée pour la DSC modulée	38

b)	<i>Analyse thermomécanique (DMTA)</i>	39
3)	LES ESSAIS MECANQUES SUR FIBRE UNITAIRE	41
a)	<i>Présentation de la machine d'essai mécanique</i>	41
	Historique	41
	Principe de fonctionnement de la machine pour les essais de fatigue	42
b)	<i>Modes opératoires</i>	44
	Essai de traction	44
	Essai de fluage.....	45
	Essai de fatigue.....	45
4)	ESSAIS MECANQUES SUR MECHE DE FIBRES	46
5)	METHODES D'OBSERVATION	47
a)	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	47
b)	<i>Microscopie optique et biréfringence</i>	48
c)	<i>Méthodes spéciales de préparation d'échantillons</i>	49
6)	ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	50
a)	<i>Principe de la diffraction des rayons X</i>	50
	Phénomène physique.....	50
	Spécificités liées aux matériaux texturés tels que les fibres thermoplastiques	52
b)	<i>Essais aux grands angles</i>	55
	Méthodes expérimentales utilisées.....	55
	Principe de déconvolution	57
	Obtention des paramètres microstructuraux.....	59
c)	<i>Essais aux petits angles</i>	62
	Méthodes expérimentales.....	62
	Traitement des données.....	63

Chapitre 3 Etude du matériau brut

1)	DONNEES TECHNIQUES DES MECHEES ETUDIEES.....	68
2)	DISPERSION DIAMETRALE DES FIBRES	68
3)	CARACTERISATION DES INCLUSIONS PRESENTES DANS LES FIBRES BRUTES	69
a)	<i>Visualisation des particules en microscopie optique</i>	69
b)	<i>Caractérisation des inclusions</i>	71
4)	ANALYSE MICROSTRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	74
a)	<i>De la position des pics à la maille cristalline</i>	74
b)	<i>Taille apparente des cristallites</i>	75
c)	<i>Orientation des phases cristallines</i>	76
d)	<i>Paramètres de la phase amorphe</i>	77
e)	<i>Obtention de la longue période par diffraction des rayons X aux petits angles</i>	79
5)	MESURE DE LA BIREFRINGENCE.....	81
6)	CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE	82
a)	<i>Fusion des cristallites</i>	82
b)	<i>Suivi de la transition vitreuse</i>	84
7)	ETUDE THERMOMECHANIQUE.....	85
a)	<i>Evolution du module et de la phase</i>	85
b)	<i>Influence de la fréquence de l'oscillation sur la température de relaxation</i>	87

Deuxième partie :
Les essais mécaniques de traction, fluage et fatigue sur les fibres.
Effet d'une sollicitation mécanique sur la microstructure
à l'échelle de l'ensemble de la fibre.

Chapitre 4 Essais mécaniques

1)	CARACTERISATION EN TRACTION DES FIBRES.....	92
a)	<i>Comparaison des trois fibres</i>	92
b)	<i>Dispersion des propriétés en traction des fibres de PET1, PET2 et NYLON</i>	93
c)	<i>Influence de la température</i>	96
d)	<i>Influence de la vitesse</i>	102
2)	COMPORTEMENT EN FLUAGE DES FIBRES.....	104
a)	<i>Déformation lors du fluage</i>	104
b)	<i>Durée de vie médiane selon les conditions de contrainte et de température</i>	106
c)	<i>Application du modèle de Zhurkov</i>	108
3)	ESSAI DE FATIGUE MECANIQUE SUR FIBRE UNITAIRE	110
a)	<i>Durées de vie selon les conditions mécaniques</i>	110
	Comparaison des durées de vie en fatigue et en fluage.....	110
	Influence de la contrainte maximale	111
	Influence de la contrainte minimale	112
	Comparaison des durées de vie selon les matériaux	113
b)	<i>Influence de la température sur la fatigue mécanique</i>	114
	Accélération de la fatigue avec la température	114
	Influence similaire des contraintes minimale et maximale	115
c)	<i>Dissipation d'énergie par hystérésis mécanique</i>	115
	Evolution de la dissipation d'énergie au cours d'un essai de fatigue.....	115
	Dissipation d'énergie selon les conditions mécaniques	117
d)	<i>Bilan sur les essais de fatigue sur fibre unitaire</i>	121
4)	ESSAI DE FATIGUE SUR MECHE	121
a)	<i>Hystérésis mécanique</i>	122
b)	<i>Evolution de la température</i>	122
c)	<i>Modèle énergétique décrivant le système</i>	124

Chapitre 5 Effet d'une sollicitation mécanique sur la microstructure

1)	ESSAI DE TRACTION POST SOLLICITATION.....	128
a)	<i>Essai de double traction</i>	128
b)	<i>Essai de traction post fluage et post fatigue</i>	131
2)	EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE	135
3)	EVOLUTION MICROSTRUCTURALE A L'ECHELLE INTRAFIBRILLAIRE : DES CRISTALLITES ET L'ORGANISATION DE LA PHASE	136
a)	<i>Variation au sein des cristallites</i>	136
b)	<i>Variations microstructurales au sein de la phase amorphe</i>	138
4)	EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE A L'ECHELLE DE L'ORGANISATION INTRAFIBRILLAIRE LORS DE LA FATIGUE.....	139
a)	<i>Détermination de l'allongement résiduel macroscopique</i>	139
b)	<i>Modification de la longue période avec le temps de fatigue</i>	140
c)	<i>Comparaison des allongements macroscopique et microscopique</i>	142

5) PROPOSITION DE MECANISMES MICROSTRUCTURAUX INDUITS PAR LA FATIGUE SUR L'ENSEMBLE DE LA FIBRE	142
a) <i>Mécanisme intrafibrillaire</i>	143
b) <i>Mécanisme interfibrillaire</i>	144

Troisième partie

***Etude de l'endommagement des fibres thermoplastiques à l'échelle locale.
Effet de la température sur le processus de fissuration par fatigue.***

Chapitre 6 Observation des différents modes de fissuration

1) RUPTURE EN TRACTION.....	150
a) <i>faciès de rupture obtenus pour les PETs et le NYLON</i>	150
b) <i>Description détaillée des différentes phases</i>	151
Amorçage de la fissure	151
Propagation subcritique.....	152
Transition entre les deux phases de propagation.....	153
c) <i>Influence de la température sur les morphologies de rupture en traction</i>	154
d) <i>Influence de la vitesse sur les morphologies de rupture en traction</i>	157
2) RUPTURE DES FIBRES EN FLUAGE	158
a) <i>Observation des morphologies de rupture à température ambiante</i>	158
b) <i>Influence de la température sur les morphologies de rupture</i>	159
3) MORPHOLOGIES DE RUPTURE OBTENUES EN FATIGUE SUR FIBRE UNITAIRE	161
a) <i>Présentation du faciès de rupture de fatigue</i>	161
b) <i>Description détaillée de chaque phase</i>	163
Amorçage de la fissure	163
Propagation longitudinale	165
Rupture terminale	168
c) <i>Description des faciès de rupture en fatigue obtenus à chaud (80°C et 120°C) ...</i>	170
4) MORPHOLOGIES DE RUPTURE OBTENUES PAR FATIGUE SUR MECHE DE FIBRES	175

Chapitre 7 Identification des paramètres microstructuraux impliqués dans la fatigue

1) PARAMETRES IMPLIQUES DANS LA FATIGUE A TEMPERATURE AMBIANTE.....	180
a) <i>Observation du rôle des particules dans la fissuration par fatigue</i>	180
Observations en microscopie optique	180
Observation en microscopie à balayage avec analyse EDS	184
b) <i>Discrimination des particules</i>	185
Discrimination des particules en position	186
Discrimination des particules possible en nature	187
c) <i>Observation du rôle de l'interface cœur/peau pour l'amorçage des fissures</i>	188
Cas d'une fibre de PET1	188
Cas d'une fibre de NYLON	190
2) PARAMETRES IMPLIQUES POUR LE MECANISME A CHAUD	191
a) <i>Rôle des particules</i>	191
b) <i>Les différentes étapes d'endommagement</i>	195

Dans le cas du NYLON.....	195
Dans le cas du PET1.....	197
c) <i>Peut-on dissocier les effets thermiques et mécaniques ?</i>	199
3) PRESENTATION ET COMPARAISON DES MECANISMES DE FISSURATION A TEMPERATURE AMBIANTE ET A CHAUD	201
a) <i>Mécanisme proposé de fissuration en fatigue à température ambiante.....</i>	201
b) <i>Mécanisme proposé de fissuration en fatigue à une température proche de la température de transition vitreuse</i>	202
c) <i>Proposition d'explications des variations du mécanisme</i>	203
4) MODELISATION SIMPLE DE L'INFLUENCE DES INCLUSIONS ET DE L'ANISOTROPIE SUR L'AMORÇAGE DES FISSURES	204
a) <i>Modélisation de l'influence d'une inclusion cohésive dans un milieu anisotrope.</i>	204
Maillage de la structure	204
paramètres matériaux utilisés	205
conditions de chargements et conditions aux limites utilisées.....	205
b) <i>Les diverses possibilités d'endommagement.....</i>	206
Possibilités de fissuration en mode I : décohésion ou cavitation aux pôles.....	206
Fissuration en mode II : rupture par cisaillement.....	207
5) CONSIDERATIONS SUR LA DIRECTION DE LA FISSURATION DANS UN MILIEU ANISOTROPE INHOMOGENE, MECANISME DE COOK ET GORDON.....	208

Conclusions et perspectives

1) CONCLUSIONS	212
a) <i>Variations des propriétés mécaniques d'une fibre unitaire avec la température..</i>	212
En traction	212
En fluage	213
En fatigue	214
b) <i>Modifications structurales globales lors de la fatigue des fibres</i>	214
Amélioration des propriétés macroscopiques	214
Mécanismes microstructuraux invoqués	215
Questions sur la dissipation d'énergie mécanique	215
c) <i>Changements des mécanismes d'endommagement à l'échelle locale avec la température</i>	216
Mécanisme de fatigue à température ambiante	216
Mécanisme de fatigue à chaud	217
d) <i>Etude du mécanisme de fatigue à l'échelle intermédiaire de la mèche</i>	217
2) PERSPECTIVES	218

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE.....	221
--------------------	-----

1)	ROLE DES INCLUSIONS DANS LA FISSURATION DE TYPE TRACTION	230
a)	<i>Observations en microscopie optique</i>	230
b)	<i>Observations par analyse EDS au MEB</i>	231
c)	<i>Discussion</i>	232
2)	ARTICLES PUBLIES DANS « JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE »	233

Tables des figures

Figure 1-1	Répartition de la consommation au niveau des différents marchés du textile technique (source : David Rigby Associates) [CAR06].....	6
Figure 1-2	Evolution de la consommation mondiale de textiles techniques en volume et en valeur (source David Rigby Associates) [CAR06].	7
Figure 1-3	Répartition des différents types de fibres pour les applications de textiles techniques (source David Rigby Associates) [RIG03]	7
Figure 1-4	Mécanisme de catalyse proposé par Duh [DUH02]	9
Figure 1-5	Le sel de NYLON ou adipate d'hexaneméthylène.....	11
Figure 1-6	Réaction globale de polycondensation	11
Figure 1-7	Procédé de filage / étirage utilisé pour la production de fibres techniques.....	12
Figure 1-8	Représentation classique de la délocalisation des électrons sur le cycle benzénique.....	14
Figure 1-9	Orbitales π du noyau benzénique	14
Figure 1-10	Variation de volume libre avec la température dans un polymère amorphe....	15
Figure 1-11	Représentation de la variation de E' et de $\text{tg}(\delta)$ lors du passage de la transition vitreuse	16
Figure 1-12	Maille élémentaire triclinique du PET cristallin proposée par Daubeny [DAU54].....	19
Figure 1-14	Directions cristallographiques \vec{c}	19
Figure 1-14	Directions cristallographiques \vec{a} et \vec{b}	19
Figure 1-15	Modèle fibrillaire de Statton à cordes ou faisceaux de macromolécules [STA59].	20
Figure 1-16	Modèle fibrillaire de Peterlin en 2D comprenant une partie cristalline, une partie amorphe et des molécules liens intrafibrillaires (A) et interfibrillaires (B) [PET75]	21
Figure 1-17	Modèle fibrillaire de Prevorsek introduisant deux phases amorphes : la phase amorphe isotrope et la phase amorphe orientée [PRE73].	21
Figure 1-18	Structure fibrillaire proposée par Oudet : les carrés représentent les zones cristallines, les arrangements de microfibrilles et de zones amorphes orientées existent toujours. Une « super structure » appelée macrofibrille est introduite [OUD97].	22
Figure 1-19	Cliché de coupe de fibre de kevlar obtenu par microscopie à forces interfaciales (à gauche). Le premier cliché est un carré de $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$, le deuxième de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$. Réponse obtenue lors du passage de la sonde IFM permettant de remonter aux modules locaux. [GRA00].....	23
Figure 1-20	Gradient de contraintes résiduelles longitudinales obtenu par Marcellan [MAR03a] en utilisant la micro extensométrie raman.	24
Figure 1-21	Structure multiéchelle d'une mèche de fibres thermoplastiques, présentation des techniques d'essais et d'analyse utilisées pour caractériser cette structure.	25
Figure 1-22	Description de la déformation de la microstructure lors d'un essai de traction en trois phases, a) accommodation par la déformation de la phase amorphe intrafibrillaire , b) déformation de toute la structure orientée, c) glissements interfibrillaires.....	26
Figure 1-23	Faciès de rupture obtenu par Marcellan sur des fibres de NYLON haute performance, détail de la transition entre ruptures ductile et fragile [MAR03b].	27

Figure 1-24	Mécanisme de micro-fissuration proposé par Zhurkov avec participation des radicaux libres [ZUR72].....	28
Figure 1-25	Micrographies au MEB de faciès de rupture obtenus par Bunsell après rupture en fatigue de fibre de polyamide (deux premières images) et de polyester (dernière image)[BUN76].....	29
Figure 1-26	Fissuration atypique de forme conique sur une fibre de NYLON (en haut) et de polyester (en bas) [HER04a].....	30
Figure 1-27	Echantillon et principe de l'essai de disque de fatigue de Goodrich.	31
Figure 1-28	Faciès de fibre extraite de mèche rompue après un essai de disque de fatigue de Goodrich [NAS04].	32
Figure 1-29	Micrographies de faciès de rupture obtenues par Yabuki sur des fibres extraites de mèches après essai de disque de fatigue [YAB86].....	32
Figure 2-1	Montage laser Mitutoyo utilisé pour la mesure des diamètres de fibres.	36
Figure 2-2	Schéma de la cellule de DSC fourni par TA Instrument.....	37
Figure 2-3	Echantillon constitué d'une mèche de fibres parallèles (390 fibres) et amarrage utilisé pour la fixation dans les mors de la machine de DMTA.	40
Figure 2-4	Courbes contrainte / déplacement pour des essais de fatigue à amplitude de déplacement constant (a), avec suivi de la déformation grâce à la méthode de Lyons et Prevorsek (b), enfin en maintenant la charge maximale constante avec la méthode de Bunsell (c).....	41
Figure 2-5	Machine d'essais de fatigue mécanique sur fibre unitaire à température contrôlée.....	42
Figure 2-6	Système électronique de pilotage : réglages des différents seuils de sécurité, de la consigne, de la vitesse du moteur, visualisation des mesures de charge, d'allongement et du temps de vie.....	43
Figure 2-7	Machine d'essai de traction uniaxiale sur fibre unitaire à température ambiante.	44
Figure 2-8	Schéma montrant les paramètres variables dans un essai de fatigue.	46
Figure 2-9	Schéma représentant la loi de Bragg, la différence de marche optique entre les faisceaux diffusés est : $\delta = EM + MF = 2OM \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta$. Pour qu'il y ait des interférences constructives, il faut que la différence de marche soit un multiple entier de la longueur d'onde : $n\lambda$	52
Figure 2-10	Principe de l'essai de diffraction aux grands angles. Visualisation de la méthode de diffraction de Debye Scherrer, exemple donné avec un échantillon de fibres Polyester	53
Figure 2-11	Cliché Debye Scherrer de fibres de PET avec différentes organisations d'après Champetier [CHA70]	53
Figure 2-12	Suivi du développement de la microstructure lors d'un essai de traction uniaxiale d'un échantillon de PET initialement amorphe. [KAW04].....	54
Figure 2-13	Cliché Debye Scherrer en chambre plane de fibres PET, indexation des pics (010),(-110), (100) et (-105). Positionnement des directions équatoriale (en) et azimutale (en).....	55
Figure 2-14	Montage utilisé pour régler la position en des fibres	56
Figure 2-15	Spectres linéaires en pour $= 0^\circ$ (en rouge) et $= 90^\circ$ (en noir).....	56
Figure 2-16	Visualisation de la décroissance des 3 pics cristallins équatoriaux sur les spectres linéaires pour $= 0, 2.5, 5, 7.5, 10^\circ$	57
Figure 2-17	Exemple de déconvolution du diffractogramme équatorial avec le bruit de fond linéaire, les trois contributions cristallines et les deux contributions amorphes	58
Figure 2-18	Exemple de déconvolution d'un diffractogramme méridien.....	59
Figure 2-19	Séparation du spectre amorphe azimutal en deux contributions :	61

Figure 2-20	Chambre de mesure de diffraction aux petits angles.....	62
Figure 2-21	Principe de la diffraction des rayons X aux petits angles	63
Figure 2-22	Cliché de diffraction obtenu par Matyi et Crist [MAT78] présentant le passage d'un isotrope (a) à une structure orientée incomplète (b) puis une structure parfaitement orientée à 4 points (c).....	64
Figure 2-23	Explication proposée par Murthy et Grubb du diagramme à deux points observé pour les structures orientées étirées et à quatre points quand elles sont relaxées [MUR 03].....	65
Figure 2-24	Modèle proposé par Vève pour expliquer le diagramme quaternaire pour les fibres de PET fortement orientées, à l'état relaxé [VEV87].	65
Figure 3-1 (a et b)	Visualisation des trois populations de diamètres de fibre, mise en évidence de la dispersion du diamètre en tenant compte de la valeur moyenne du diamètre	68
Figure 3-2	Observation des trois fibres en microscopie optique en transmission avec lumière polarisée. Quelques exemples de particules dans le plan d'observation ou hors du plan sont signalés par des ellipses.	70
Figure 3-3	Observations en lumière polarisée d'une fibre brute de PET1 : visualisation d'inclusion simple ou multiple	70
Figure 3-4	Analyse EDS surfacique de résidus de pyrolyse de mèche de PET2 placés sur scotch carbone (échelle log en ordonnées).....	71
Figure 3-5	Cartographie X d'une zone du cliché MEB présenté ci-dessus contenant les résidus de pyrolyse de PET2 sur scotch carbone, avec suivi des éléments aluminium, carbone, potassium, sodium, oxygène, antimoine et titane, le niveau de gris est représenté.	72
Figure 3-6	Observations MEB d'une coupe elliptique de fibre avec des grossissements de 3000*, 10000* et 20000*, Cartographie X de cette dernière zone avec observation d'une particule contenant du Titane.	72
Figure 3-7	Analyse EDS surfacique d'un résidu de pyrolyse de mèche de NYLON	73
Figure 3-8	Cartographie X des résidus de pyrolyse de fibres de NYLON, analyse des éléments : brome, carbone, cuivre, potassium, oxygène, phosphore, silicium, zinc.....	74
Figure 3-9	Positions angulaires en des maxima pour les trois plans de diffractions : (010), (-110) et (100).....	75
Figure 3-10	Largeurs à mi hauteur (fwhm) obtenues pour les différents plans cristallins (hk0) en fonction de l'azimut	76
Figure 3-11	Variation d'intensité des pics cristallins (010), (-110), (100) et (-105) en fonction de l'azimut, approche par une fonction de Gauss utilisée pour obtenir la fonction d'orientation.	77
Figure 3-12	Variation de l'intensité de la diffraction par la phase amorphe selon l'azimut , la fonction de Gauss utilisée pour approcher cette variation est représentée.	78
Figure 3-13	Plan film obtenu en diffraction des rayons X aux petits angles. Les taches circulaires noires et blanches sont directement liées à la présence d'un puits	79
Figure 3-14	Réalisation de profils d'intensité lumineuse sur le diagramme de diffraction, déconvolution des profils par deux gaussiennes avec le logiciel origin.	80
Figure 3-15	Diffractogrammes obtenus lors des essais de diffraction des rayons X aux petits angles pour les PET1, PET2 et NYLON.	80
Figure 3-16	Observation de l'extinction à l'aide du compensateur variable.	81
Figure 3-17	Fusion des cristallites, représentation du flux de chaleur (heat flow)	83
Figure 3-18	Fusion des cristallites, représentation du flux de chaleur (heat flow) en fonction de la température dans le cas du NYLON.....	83
Figure 3-19	Flux de chaleur réversible mesuré en fonction de la température.....	85

Figure 3-20	Flux de chaleur réversible mesuré en fonction de la température lors d'un essai en DSC modulé pour un échantillon de PET1 après une rotation de la courbe pour rendre la partie 50-70°C horizontale et ainsi mettre en évidence la transition vitreuse.	85
Figure 3-21	Variation du module réel et de $\text{tg}(\delta)$ avec la température lors d'un essai de spectrométrie mécanique à une fréquence de 50Hz avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.	86
Figure 3-22	Variation des températures de relaxation principale avec la fréquence de la sollicitation au cours d'un essai de DMTA (rampe de température de 5°C/min).	87
Figure 4-1	Comparaison des courbes moyennes contrainte/déformation pour les trois types de fibres étudiées.	93
Figure 4-2	Dispersion des courbes contrainte / déformation autour de la courbe moyenne (en noir) pour les fibres de PET1 (a), PET2 (b) et NYLON (c).	94
Figure 4-3	Dispersion des contraintes et déformations à rupture autour de la valeur médiane (pour une fraction de fibre survivante égale à 0.5) pour les trois groupes de fibres étudiées (PET1, PET2, NYLON).	95
Figure 4-4	Variations des courbes de traction de fibres de PET1 associées à l'augmentation de la température de 20°C à 180°C.	96
Figure 4-5	Variations des courbes de traction de fibres de NYLON associées à l'augmentation de la température de 20°C à 140°C.	97
Figure 4-6	Evolution de la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation, en fonction de la déformation pour différentes températures, dans le cas du PET1.	98
Figure 4-7	Evolution de la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation, en fonction de la déformation pour différentes températures, dans le cas du NYLON.	98
Figure 4-8	Evolution de la contrainte et de la déformation à rupture avec la température pour les fibres de PET1.	99
Figure 4-9	Evolution de la contrainte et de la déformation à rupture avec la température pour les fibres de NYLON.	99
Figure 4-10	Evolution du module en fonction de la déformation pour différentes températures (a) et évolution du module initial (module d'Young) avec la température (b) dans le cas du PET1.	100
Figure 4-11	Evolution du module en fonction de la déformation pour différentes températures (a) et évolution du module initial (module d'Young) avec la température (b) dans le cas du NYLON.	101
Figure 4-12	Influence de la vitesse sur les essais de tractions.	102
Figure 4-13	Représentation du logarithme de la contrainte à rupture σ^{rupt} (exprimé en GPa) en fonction du logarithme de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ (exprimé en %/s). Régression linéaire pour obtenir le paramètre m	103
Figure 4-14	Déformation d'une fibre de PET pendant un essai de fluage avec une contrainte statique relative de 90% de la contrainte à rupture à 20°C.	104
Figure 4-15	Trois courbes de fluage pour des contraintes relatives de 80% et 90% à 20°C et une contrainte relative de 80% à 80°C, avec une échelle logarithmique.	105
Figure 4-16	Courbes représentant les fractions de fibres survivantes en fonction du temps de fluage pour des essais à 20°C (a), à 80°C (b), à 120°C (c) avec des contraintes relatives de 80%, 85% et 90% de la contrainte à rupture à la température d'essai.	107
Figure 4-17	Durées de vie médiane en fluage des fibres unitaires de PET1 en fonction de la contrainte relative imposée en % (a) et de la contrainte effective imposée en GPa (b) pour différentes températures d'essai : 20°C, 80°C et 120°C.	108

Figure 4-18	Evolution de l'expression $T(\ln(\tau) + A)$ en fonction de la contrainte imposée avec l'optimisation du paramètre $A = 39.2$ (régression linéaire permettant de calculer les paramètres de la loi de Zhurkov).....	109
Figure 4-19	Temps de vie mesuré en fonction du temps de vie calculé par l'approche de Zhurkov	109
Figure 4-20	Fraction de fibres survivantes en fonction du temps d'essai pour trois conditions d'essai de fluage : 80%, 85% et 90% de la contrainte à rupture et un essai de fatigue entre 0% et 80% de la contrainte à rupture.	110
Figure 4-21	Influence de la contrainte maximale sur la durée de vie en fatigue des fibres de PET1.	111
Figure 4-22	Influence de la contrainte minimale sur la durée de vie en fatigue des fibres.	112
Figure 4-23	Répartition des durées de vie selon les différents matériaux étudiés : PET1 (0-75% et 0-80%), PET2 (0-80%) et NYLON (0-75%).....	113
Figure 4-24	Influence de la température sur la durée de vie en fatigue du PET1.....	114
Figure 4-25	Paramètres mécaniques influençant la durée de vie en fatigue à chaud, variation des contraintes minimale et maximale.....	115
Figure 4-26	Hystérésis mécanique mesuré lors d'un essai de fatigue à 50Hz entre 0 et 80%, comparaison avec un essai de traction avec une vitesse de 1%/s.....	116
Figure 4-27	Décroissance de l'énergie mécanique dissipée avec le temps de fatigue. L'échelle temporelle est linéaire en a et logarithmique en b.....	116
Figure 4-28	Influence de la contrainte maximale sur l'énergie dissipée et sa décroissance....	117
Figure 4-29	Influence de la contrainte minimale sur l'énergie dissipée	118
Figure 4-30	Influence de l'écart à la sollicitation la plus endommageante (0-80%) sur la dissipation d'énergie et la durée de vie médiane en fatigue. Les traits respectivement noirs et gris sont associés aux variations de la valeur maximale (0-70%, 0-75% et 0-80%), respectivement minimale (0-80%, 5-80% et 10-80%)	118
Figure 4-31	Energie dissipée après 1000 cycles en fonction de la contrainte minimale et maximale dans le cas du PET1.....	119
Figure 4-32	Energie dissipée après 1000 cycles en fonction de la contrainte minimale et maximale dans le cas du polyamide 6.6.....	120
Figure 4-33	Hystérésis mécanique observé pour une même amplitude de contrainte imposée de 60% et différentes valeurs de contrainte minimale (a), énergie dissipée mesurée en fonction de la contrainte minimale du cycle (b).....	121
Figure 4-34	Cycles d'hystérésis mécanique obtenus sur mèche de fibres (DMTA), sur fibre unitaire et courbe contrainte / déformation réalisée lors d'un essai de traction.....	122
Figure 4-35	Evolution de la température mesurée à l'aide d'un thermocouple inséré dans la mèche de fibre lors de deux essais de fatigue avec des conditions différentes 1-66% et 0-69%.	123
Figure 4-36	Température maximale mesurée pour différentes amplitudes de contrainte du cycle de fatigue et des contraintes imposées de 28%, 30% et 32%.	124
Figure 4-37	Résultat du calcul de la température à l'aide du modèle énergétique dans les conditions de fatigue : 1-69%, comparaison avec la température mesurée dans ces conditions.	126
Figure 5-1	Essai de double traction avec un premier cycle jusqu'à 55% (a) et 95%(b) de la contrainte à rupture puis un essai de traction jusqu'à rupture.....	128
Figure 5-2	Comparaison des courbes contrainte/déformation et module/déformation dans le cas d'essai de traction sur fibre brute, ayant subi un cycle à 55% et ayant subi un cycle à 95%.....	129

Figure 5-3	Traction post cycle 55% avec des temps de relaxation différents : 1s et 60s.	130
Figure 5-4	Traction post cycle 95% avec des temps de relaxation différents :	130
Figure 5-5	Essai de « triple traction » : une fibre ayant subi deux cycles jusqu'à 95% de la contrainte à rupture puis un essai de traction, en (a) les courbes contrainte/déformation, en (b) les courbes module/déformation	131
Figure 5-6	Comparaison entre trois essais de traction : sur fibre brute, après un essai de fatigue 0-80% arrêté après 0.8h et après un essai de fluage à 87% arrêté après 0.2h. La déformation résiduelle visible en (a) est soustraite pour faciliter la comparaison des courbes en (b)	132
Figure 5-7	Variation de la courbe contrainte / déformation pour des essais de traction d'échantillons ayant subi des temps de fluage à 80% de 0.2h, 0.8h et 1.2h.	133
Figure 5-8	Variation de la courbe contrainte / déformation pour des fibres ayant subi différents temps de fatigue 0-80% : 0.02h, 0.3h et 0.7h de fatigue puis traction sans temps de relaxation(a) et 0.05h et 0.9h puis traction après un temps de relaxation de 24h (b).	134
Figure 5-9	Variation de la contrainte à rupture en traction avec le temps de fatigue.	135
Figure 5-10	Evolution du flux de chaleur réversible (Rev Heat Flow) lors d'une expérience de DSC modulée pour deux échantillons bruts (traits noirs) et deux échantillons fatigués par 200000 cycles entre 2-69% pour l'un et 1-70% pour l'autre (traits gris). Evaluation de la T_g par la détermination du point d'inflexion.	136
Figure 5-11	Fonctions d'orientation calculées pour des mèches de fibres brutes, fatiguées 100 000 cycles et 400 000 cycles entre 1-69% selon les approches de Wilchinsky (fcW), de Sotton (fcS) et de Dumbleton et Bowles (fcDB).	137
Figure 5-12	Taille apparente des cristallites obtenue par la loi de Scherrer selon les quatre plans interréticulaires principalement observées : (010), (-110), (100) et (-105) pour des mèches de fibres brutes et fatiguées (100 000 et 400 000 cycles 1-69%).	138
Figure 5-13	Evolution des paramètres de la phase amorphe obtenus à partir de la diffraction des rayons X aux grands angles sur des mèches de fibres brutes et fatiguées (100 000 et 400 000 cycles). Fraction de phase amorphe orienté F_{ao} , fonction d'orientation de la phase amorphe f_{am} et fonction d'orientation de la phase amorphe orientée f_{ao}	139
Figure 5-14	Déformation macroscopique obtenue sur des mèches de fibres de PET1 soumises à des essais de fatigue interrompus avec des conditions mécaniques cycliques de 1.5% à 69.5% de la charge à rupture.	140
Figure 5-15	Comparaison des signaux de diffraction des rayons X aux petits angles pour des mèches de fibres brutes et fatiguées (200 000 cycles entre 0.5% et 69.5% de la contrainte à rupture). Evolution de la longue période avec le nombre de cycles de fatigue.	140
Figure 5-16	Evolution de l'aire et de la largeur des pics données en unité arbitraire en fonction du nombre de cycles de fatigue.	141
Figure 5-17	Visualisation de l'effet de l'écartement des taches sur le profil linéaire observé par notre système.	141
Figure 5-18	Comparaison des déformations résiduelles microscopique et macroscopique obtenues après différents temps de fatigue (a), visualisation de la différence entre les déformations macroscopique et microscopique (b).	142
Figure 5-19	Schéma du modèle d'égalisation des longueurs des chaînes amorphes intercristallites conduisant à une déformation résiduelle et une amélioration des propriétés en traction des fibres.	144
Figure 5-20	Schéma du modèle de glissement des molécules de la phase amorphe orientée interfibrillaire conduisant à une déformation résiduelle et une orientation des molécules interfibrillaires dans l'axe de la fibre.	145

Figure 6-1	Exemples de faciès de rupture obtenus suite à des essais de traction monotone à 1%/s réalisés à température ambiante sur des fibres de PET1.	151
Figure 6-2	Faciès de rupture obtenus suite à des essais de traction monotone à 1%/s réalisés à température ambiante sur des fibres de PET2 (a,b) et de NYLON (c,d).....	152
Figure 6-3	Détails de la première phase de fissuration : au niveau de la surface (a,b) et au niveau sub-surfacique (c,d).	153
Figure 6-4	Détails de la transition de régime de propagation de la fissure : passage de la zone de déformation plastique à la zone de rupture rapide présentant une morphologie sphérolitique (cas du nylon et du PET1).	154
Figure 6-5	Variation des faciès de rupture en traction pour une température proche de la température de transition vitreuse.	155
Figure 6-6	Variation des faciès de rupture en traction pour une température supérieure à la température de transition vitreuse.	156
Figure 6-7	Modèle simple permettant d'expliquer la formation du bourrelet : la structure orientée (petits barreaux) devient isotrope après fusion recristallisation (petits carrés).	156
Figure 6-8	Faciès obtenus lors de rupture rapide de mèches en DMTA au cours d'un essai avec une sollicitation cyclique à 50Hz soit 1000%/s.	157
Figure 6-9	Faciès de rupture obtenus lors d'essai de fluage à 90%.....	158
Figure 6-10	Faciès de rupture obtenus suite à des essais de fluage à 90%.....	159
Figure 6-11	Faciès de rupture obtenus en fluage à 80°C : a (85%, t=2.3h), e et f (80%, 2h) et à 120°C : b (85%, t=1.85h), c (80%, t=0.43h) et d (80%, t=2.09h).	160
Figure 6-12	Faciès de rupture obtenus en fluage à 80% à 80°C (a) et 120°C (c), les clichés (b) et (d) sont des détails de la zone de fissuration ductile des clichés (a) et (c).	161
Figure 6-13	Faciès de rupture obtenus avec le PET1 et le NYLON, différence de longueur de languette.	162
Figure 6-14	Exemples de faciès de rupture obtenus avec le PET1, visualisation des fragments comportant des languettes et des parties complémentaires.	163
Figure 6-15	Exemples de faciès de rupture obtenus avec le NYLON, visualisation des fragments comportant des languettes et des parties complémentaires.	163
Figure 6-16	Détails de la zone d'amorçage de la fissuration longitudinale, toutes les images sont issues de la fibre de PET1 excepté le cliché c correspondant à l'amorçage sur une fibre de NYLON.....	164
Figure 6-17	Exemples de multifissuration dans le cas du PET1 (a) et du NYLON (b).....	165
Figure 6-18	Observation du profil de la fissure de fatigue.	165
Figure 6-19	Présence de macrofibrilles au niveau de la fissuration longitudinale :	166
Figure 6-20	Observation de la zone en amont de la fissure de fatigue :	167
Figure 6-21	Schéma présentant la dissymétrie des forces au fond de la fissure longitudinale, lors de la fatigue.	167
Figure 6-22	Observation de fibres après un essai de fatigue interrompu, visualisation du retrait de la languette.	168
Figure 6-23	Illustration de la pénétration de la fissure dans la fibre, représentation de la largeur de la fissure en fonction de la distance parcourue par la fissure.....	168
Figure 6-24	Zone de fissuration terminale dans le cas du PET1,	169
Figure 6-25	Zone de fissuration terminale dans le cas du NYLON, observation de la transition entre les trois stades de fissuration : fissuration longitudinale de fatigue (1), déformation plastique en traction (2) et fusion locale (3).	170
Figure 6-26	Faciès de rupture de fibres de PET1 obtenus en fatigue à 80°C, les morphologies observées sont proches de celles obtenues à température ambiante, le cliché c est un détail du cliché b.....	171

Figure 6-27	Faciès de rupture de fibres de NYLON obtenus en fatigue à 80°C, morphologies proches de celles obtenues à température ambiante, ils présentent une languette courte.	171
Figure 6-28	Faciès de rupture de fibres de PET1 obtenus en fatigue à 80°C, nouvelles morphologies présentant une languette tronquée ou pseudo-languette.....	172
Figure 6-29	Nouveaux faciès de rupture de fibres de NYLON obtenus en fatigue à 80°C présentant une languette tronquée ou pseudo-languette.....	173
Figure 6-30	Détails observés au niveau de la pseudo-languette et de la zone de fissuration terminale, a, b, c, d, e et f concernant les fibres de PET,	174
Figure 6-31	Faciès de rupture obtenus sur des fibres de PET1 après un essai de fatigue à 120°C, les clichés c et d correspondent au même faciès.....	174
Figure 6-32	Exemples de faciès de rupture obtenus sur des fibres rompues prématurément extraites d'une mèche sollicitée en fatigue 0-70% ou 0-72% (DMTA).....	176
Figure 7-1	Observation en microscopie optique à transmission en lumière naturelle de fibres de PET1 rompues en fatigue au niveau de la zone d'amorçage de la fissure, les paires de clichés (b,c) et (d,e) sont réalisées chacun sur la même zone de fibre avec des mises au point décalées.	181
Figure 7-2	Fibres de PET1 rompues en fatigue observées en microscopie optique : la languette s'est séparée de la fibre au niveau de la base de la flèche pointillée et s'est propagée dans le sens de la flèche. Les clichés b, c et d sont des détails de cette zone observée en lumière polarisée (b), en lumière non polarisée (c), avec une lame d'onde (d).	182
Figure 7-3	Observation en lumière polarisée de parties complémentaires de fibres de NYLON, visualisation d'inclusions solides, (a et b), (c et d) constituent chacune deux observations de la même zone avec des mises au point décalées.	183
Figure 7-4	Observation en microscopie optique d'inclusions au niveau de la zone d'amorçage de fissure de fatigue sur les fibres de PET2.	183
Figure 7-5	Schéma présentant le lien entre la forme de la partie initiale des languettes et la présence de particules : amorçage ponctuel (a), droit (b) et en biseau (c).....	183
Figure 7-6	Visualisation par cartographie X d'une zone d'amorçage de fissure : observation d'une poussière de calcium en surface et mise en évidence de deux particules de silice situées sous la surface (détection floue).....	184
Figure 7-7	Partie complémentaire d'une fibre de NYLON rompue en fatigue comprenant une microanalyse X de la zone d'amorçage avec visualisation d'une particule de silice. La différenciation entre la poussière de calcium située en surface et l'inclusion de silice subsurfacique est réalisée à l'aide de trois spectres ponctuels : lieu neutre (a), sur la poussière en surface (b) et légèrement au dessus de la poussière (c).....	185
Figure 7-8	Observation de fibres fatiguées présentant des inclusions qui n'ont pas développé de fissuration dans leur environnement (a : fibre de PET1, b : fibre de NYLON).....	186
Figure 7-9	Fibre de PET1 fatiguée présentant une double languette (a), exemple de coupe microtome de 1µm de la partie complémentaire de cette fibre (b). Les clichés (c), (d) et (e) sont des détails d'une coupe particulière présentant une fissure (1) et deux particules (2) et (3).	187
Figure 7-10	Observation de fibres de PET2 fatiguées en lumière polarisée dans une configuration proche de l'extinction géométrique. Zone sans endommagement apparent (a), zone avec un rainurage complémentaire à une languette (b).....	188
Figure 7-11	Série de coupes de 1.5µm choisies parmi les 250 coupes réalisées sur une partie complémentaire de fibre de PET1 présentant une rupture en fatigue, observations en lumière normale, polarisée ou parfois avec une lame d'onde.	189

Figure 7-12	Série de coupes de 1.5µm choisies parmi les 150 coupes réalisées d'une partie complémentaire de fibre de NYLON présentant une rupture en fatigue, observations en lumière normale, polarisée ou parfois avec une lame d'onde.	190
Figure 7-13	Observation en microscopie optique de fibre de PET1 après rupture en fatigue à 80°C.	192
Figure 7-14	Observation en microscopie optique de fibre de NYLON après rupture en fatigue à 80°C.	192
Figure 7-15	Deux observations MEB associées à des analyses EDS de fibres de NYLON ayant rompu en fatigue à chaud, visualisation d'inclusions contenant du silicium pour la première analyse et contenant du silicium, de l'oxygène et du brome pour la seconde.	194
Figure 7-16	Série de coupes microtomes de 1 µm d'une fibre de NYLON après rupture en fatigue à chaud obtenue avec lumière polarisée, les coupes sont représentées dans l'ordre inverse de coupe. h bis et k bis correspondent respectivement aux coupes h et k observées en lumière non polarisée permettant la mise en évidence d'inclusions.	196
Figure 7-17	Faciès MEB de fissuration à chaud sur fibre de NYLON avec une pseudo languette et une zone complexe de multifissuration longitudinale à proximité.	197
Figure 7-18	Série de coupes microtomes de 1.5 µm d'une fibre de PET après rupture en fatigue à 80°C obtenue avec lumière polarisée et avec une lame d'onde.	197
Figure 7-19	Série de coupes microtomes de 1.5 µm d'une fibre de PET1 après rupture en fatigue à 120°C en lumière polarisée. Les coupes g bis, p bis, q bis correspondent aux coupes g, p et q observées en lumière non polarisée avec mise en évidence des inclusions.	198
Figure 7-20	Série de coupes microtomes réalisées sur une fibre de PET1 après un traitement thermique suivi d'un essai de fatigue à température ambiante. Observations en microscopie optique avec lumière polarisée et lame d'onde.	200
Figure 7-21	Série de coupes microtomes réalisées sur une fibre de PET1 après un traitement thermique suivi d'un essai de fatigue à température ambiante. Observations en microscopie optique avec lumière polarisée et lame d'onde.	200
Figure 7-22	Observation directe de fibre traitée thermiquement après rupture en fatigue à température ambiante : fibrillation à proximité de la zone de fissuration longitudinale.	201
Figure 7-23	Mécanisme proposé pour la fissuration en fatigue à température ambiante des fibres thermoplastiques (exemple du PET avec la rupture terminale en fluage) avec trois étapes : amorçage (1), propagation (2) et rupture terminale (3).	202
Figure 7-24	Maillage de la fibre de diamètre 18µm contenant l'inclusion d'une taille de 1µm.	205
Figure 7-25	Détails du maillage autour de l'inclusion de 1µm de diamètre.	205
Figure 7-26	Représentation des conditions de chargement et les conditions aux limites utilisées.	206
Figure 7-27	Résultat de la modélisation des contraintes principales (1,2 et 3) et de la contrainte de cisaillement 31 autour de l'inclusion, l'ensemble de la structure est soumise à un contraintes de 500 MPa.	207
Figure 7-28	Distribution des contraintes normalisés par la contrainte appliquée σ_0 en avant du trou circulaire obtenu par Inglis [BAR02]	208
Figure 7-29	Cellule bimatériau extraite d'un composite plus complexe et soumis à un chargement uniaxiale.	209
Figure 8-1	Evolution du comportement en traction des fibres thermoplastiques au passage de la transition vitreuse. En insert, comparaison de la chute de module initial avec la température en DMTA et lors des essais de traction.	212

Figure 8-2	Faciès de rupture en fatigue de fibres de PET à température ambiante (a) et à chaud (e), mise en évidence des paramètres impliqués dans la fissuration : interface cœur / peau (b et c) et inclusion subsurfacique (d), inclusions à cœur (g et h), multifissuration complexe (f)	216
Figure A	Observations en microscopie optique de fibres de polyamide 6.6 rompues en traction, les clichés (a et b) et (c et d) présentent des mises au point décalées, a et b sont des observations réalisés en lumière polarisée et le cliché d avec une lame d'onde.....	230
Figure B	Observations en microscopie optique de fibre de polyamide après rupture en fatigue à chaud, les clichés c et d sont réalisés avec des mises au point différentes.....	231
Figure C	Observation au MEB d'une fibre de polyamide 6.6 rompue en traction, visualisation d'une inclusion comportant du brome et de la silice grâce à des cartographies X.	231
Figure D	Spectres EDS ponctuel réalisés en trois points du faciès de la Figure C : un lieu neutre (a), un défaut visible en surface (b), la zone supposée de l'inclusion subsurfacique (c)	232

Table des tableaux

Tableau 1-1	Données pour un PET et un NYLON exprimé en Pascal et en tex.....	8
Tableau 1-2	Variation de la température de transition vitreuse du polyamide 6-6 avec le taux d'humidité relative obtenu par des essais de DMTA [BRA99]	17
Tableau 1-3	Paramètres de la maille triclinique du PET obtenus par Daubeny [DAU54]... ..	18
Tableau 2-1	Caractéristiques techniques de la machine d'essai mécanique	44
Tableau 3-1	Données techniques des différentes mèches testées.....	68
Tableau 3-2	Caractéristiques statistiques des diamètres fibrillaires pour chacune des trois sortes de fibres.....	69
Tableau 3-3	Positions angulaires mesurées et distances interréticulaires calculées pour les quatre plans de diffractions : (010), (-110), (100) et (-105).....	74
Tableau 3-4	Paramètres de la maille cristalline calculés.....	74
Tableau 3-5	Largeurs à mi hauteur mesurées et taille apparente des cristallites calculées pour les quatre plans de diffraction : (010), (-110), (100) et (-105).....	75
Tableau 3-6	Fonction d'orientation cristalline obtenue par trois approches différentes.....	76
Tableau 3-7	Paramètres caractéristiques de l'orientation de la phase amorphe.....	78
Tableau 3-8	Longues périodes obtenues par diffraction des rayons X aux petits angles pour les trois matériaux.....	81
Tableau 3-9	Paramètres de biréfringence intrinsèque proposés par Gupta et Garg [GUP89][GAR82].....	82
Tableau 3-10	Taux de cristallinité et température de fusion des cristallites mesurés	82
Tableau 3-11	Températures mesurées lors d'un essai de spectrométrie mécanique avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et à une fréquence de 50Hz.....	86
Tableau 4-1	Paramètres statistiques exprimant la valeur moyenne, l'écart type et l'écart type normé pour la contrainte à rupture et la déformation à rupture pour chacune des trois fibres étudiées.....	95
Tableau 4-2	Durées de vie médiane des essais de fluage sur fibre unitaire pour des conditions mécaniques et thermiques différentes.....	106
Tableau 4-3	Durées de vie médiane obtenues pour trois conditions de fluage et une condition de fatigue.....	110
Tableau 4-4	Durée de vie médiane obtenue pour trois conditions de charge maximale différentes lors d'un essai de fatigue.....	111
Tableau 4-5	Contrainte maximale relative critique obtenue par différents auteurs, durée de vie médiane obtenue pour la meilleure fibre dans les conditions de fatigue les plus endommageantes, exprimée en nombre de cycles.....	112
Tableau 4-6	Durée de vie médiane obtenue pour trois conditions de contrainte minimale différentes lors d'un essai de fatigue.....	113
Tableau 4-7	Durée de vie médiane en heure obtenue pour trois matériaux étudiés : PET1 (0-70%, 0-75% et 0-80%), PET2 (0-80%) et NYLON (0-75%)	114
Tableau 5-1	Variation des paramètres de la maille cristalline après des essais de fatigue interrompus (100 000 et 400 000 cycles).....	137
Tableau 5-2	Conditions de l'étirage vibratoire à chaud proposé par Kunugi [KUN 96]. ..	143

1^{ère} PARTIE

**Présentation du domaine des fibres
thermoplastiques, des méthodes expérimentales
et des matériaux de l'étude.**

Chapitre 1.

Etat de l'art

L'objectif de ce premier chapitre est d'introduire le sujet d'étude : la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des fibres thermoplastiques. Après une revue historique de l'apparition des fibres à hautes performances, les méthodes actuelles de fabrication des fibres sont évoquées du point de vue de la chimie et du procédé. Puis, nous dressons un tableau de la microstructure particulière observée dans les matériaux filés. Ensuite, une présentation des différentes caractérisations mécaniques sous contrainte positive monotone ou cyclique réalisées sur fibre ou à défaut sur des polymères massiques est proposée. Nous nous concentrons en particulier sur le phénomène de fatigue mécanique. Enfin à la vue de cet état de l'art, les objectifs de la thèse sont présentés.

1) INTRODUCTION AU DOMAINE DES FIBRES	4
a) Les fibres régénérées [MON75].....	4
b) L'essor des fibres synthétiques.....	5
c) Compréhension de ces nouveaux matériaux	5
d) Les différentes applications.....	6
e) Les unités de l'industrie textile.....	7
2) UN PEU DE CHIMIE	8
a) Chimie du polyéthylène téréphtalate.....	8
b) Chimie du polyamide 6 6.....	10
3) MISE EN FORME : PROCEDE DE FILAGE / ETIRAGE	11
4) MICROSTRUCTURE DES FIBRES THERMOPLASTIQUES.....	13
a) Introduction.....	13
b) Caractéristiques de la phase amorphe.....	14
c) Différence PET / Nylon	17
d) Caractérisation de la phase cristalline du PET.....	17
e) Modèle de structure fibrillaire	20
f) Structure cœur / peau	22
g) Gradient de contraintes résiduelles entre le cœur et la peau	23
5) VISION MULTIECHELLE GLOBALE DE LA FIBRE	24
a) Une image multiéchelle.....	24
b) Des méthodes expérimentales dédiées	25

6)	CARACTERISATION MECANIQUE	26
a)	<i>Micromécanisme de déformation lors d'un essai de traction sur fibre unitaire.....</i>	26
b)	<i>Phénomène de fluage dans les polymères.....</i>	28
c)	<i>Les essais de fatigue sur fibre unitaire.....</i>	29
d)	<i>Essais de fatigue de structures complexes</i>	30
7)	LES QUESTIONS POSEES ET LES OBJECTIFS DE LA THESE	33

1) Introduction au domaine des fibres

a) Les fibres régénérées [MON75]

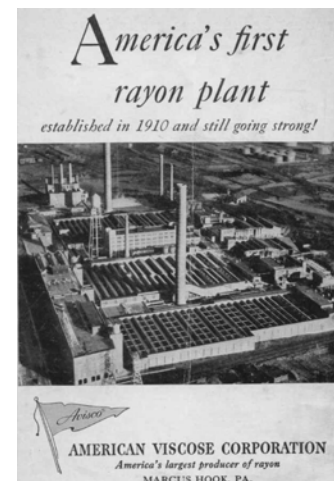


Les premières fibres artificielles ont été fabriquées à partir de matériaux naturels pour compenser la production aléatoire de fibres naturelles, par exemple, de fils issus des vers à soie. En 1846, le chimiste allemand Schönbein met au point la fabrication du nitrate de cellulose, ce matériau d'un aspect proche de celui du coton est très inflammable. L'étape décisive de la course à la fabrication industrielle de la soie artificielle a été franchie avec l'invention du procédé de filage par Ozanam en 1862. Après plusieurs tentatives de filage à partir de mélanges complexes comprenant : cellulose, éther, alcool, caoutchouc et résine par Audemar ou Hughes, ce fut Swan qui le premier, en 1883, proposa le filage du nitrate de cellulose dissout dans l'acide acétique. Mais les développements nécessaires à la production à plus grande échelle de fibres de cellulose régénérée sont dus à la persévérance du **Comte Hilaire de Chardonnet**, le précurseur de la rayonne moderne. Le procédé de fabrication établi en 1885 comprend quatre étapes : la nitration du coton, son filage puis une dénitration pour réduire la grande inflammabilité et explosivité de ce matériau et enfin, une phase de purification.

Le procédé de fabrication de la cellulose régénérée a fortement évolué à partir de 1892 grâce à Cross et Bevan, par l'apparition de la **rayonne viscose**. La cellulose extraite du bois est traitée par de la soude caustique (ou hydroxyde de sodium) puis du disulfate de carbone et dissoute dans la soude caustique et enfin, extrudée en solution dans l'acide sulfurique permettant la réprécipitation et donc la régénération de la cellulose. D'autres procédés comme l'utilisation de cuprate d'ammoniac ou d'anhydride acétique ont permis l'amélioration de certaines propriétés en particulier la diminution de l'hygroscopie de la rayonne.

La rayonne peut remplacer ou se mélanger avec des fibres naturelles dans toute l'industrie textile : habillement, tapis... De nombreuses études ont été menées pour obtenir des fibres cellulosiques à haute ténacité pour le marché du textile technique en particulier le renfort des pneumatiques. Les recherches ont conduit à deux découvertes majeures pour la rayonne qui seront utilisées, par la suite, pour beaucoup d'autres familles de fibres :

- l'ajout de sulfate de zinc dans le bain d'étirage proposé par Napper en 1912,
- l'insertion d'un deuxième godet d'extraction permettant un étirage de la fibre, proposé par Wilson en 1914.



La rayonne viscosse a longtemps été la moins chère des fibres artificielles, ce qui explique la forte croissance de sa production jusque dans les années 60 (en 1963, 3 millions de tonnes de rayonne pour 11 millions de tonnes de coton). Les fibres artificielles ont ensuite été supplantées par les fibres synthétiques au premier rang desquelles le polyamide et le polyester appréciés pour leurs meilleures propriétés mécaniques et leur stabilité chimique.

b) L'essor des fibres synthétiques



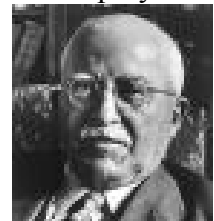
L'Allemagne possédait entre les deux guerres une suprématie dans le domaine de la chimie organique avec de nombreuses sociétés spécialisées dans les produits pharmaceutiques, les colorants et d'autres domaines de la chimie fine. Pourtant, l'apparition de matière synthétique facilement filable est issue des travaux de l'américain **W. H. Carothers** et de son équipe au sein de Du Pont de Nemours Company dès la fin des années vingt. Il travailla sur les polyesters et les polyamides et créa le NYLON (polyamide 6.6) par polycondensation, le brevet fut déposé en 1936. Par ses caractéristiques étonnantes (élasticité, légèreté, aspect soyeux et brillant), le NYLON conquiert le marché textile des Etats-Unis juste avant la seconde guerre mondiale et le monde entier juste après, avec en particulier les bas NYLON très à la mode dans les années cinquante.

A la suite des travaux de Carothers, la première fibre de la famille des polyesters, le poly(éthylène téréphtalate), plus connu sous le nom de PET, fut développé par Winfield et Dickson au sortir de la guerre. Elle fut commercialisée à partir de 1953 sous le nom de terylène.

Dès lors, les fabricants de fibres n'ont eu de cesse de chercher à améliorer les propriétés des fibres synthétiques et d'en réduire les coûts de fabrication en optimisant les procédés de polymérisation, filage et étirage des fibres, ou en proposant d'autres générations de fibres : polyamide 6, polyamide 11, aramide (comme le kevlar). Ces recherches sont motivées par les besoins croissants de renforts de qualité pour les pneumatiques et l'apparition de nouveaux champs d'application dans les cordages, les ceintures, le géotextile....

c) Compréhension de ces nouveaux matériaux

Parallèlement à l'essor des fibres artificielles puis synthétiques, les matériaux polymères sous forme massive font leur apparition : tout d'abord le caoutchouc vulcanisé par le soufre (invention de Goodyear en 1839), puis la bakélite en 1909 qui est le premier polymère totalement synthétique et enfin, les premiers thermoplastiques dans les années trente. La compréhension de cette nouvelle classe de matériaux que constituent les polymères commence avec l'allemand **Hermann Staudinger** qui introduit en 1920, le concept de longue chaîne moléculaire, les macromolécules. Mais la source des propriétés mécaniques telles que l'élasticité restait inconnue : Staudinger supposait que les molécules de caoutchouc avaient des formes de ressorts...



Il faudra attendre Flory en 1953, pour que le concept de pelote statistique permette de décrire l'élasticité et fasse apparaître le rôle de l'entropie. Les développements nécessaires à

la description plus complète de la déformation des polymères seront faits dans les années soixante-dix par de Gennes puis Doi et Edwards avec le modèle de reptation.

d) Les différentes applications

Les polymères thermoplastiques tels que le polyamide 6.6. et le polyéthylène téréphtalate sont utilisés dans de nombreuses applications sous forme massive ou de film, par exemple les bouteilles, les flacons... Dans le domaine textile, le NYLON et le PET ont une grande part de marché avec des volumes comparables à ceux des fibres naturelles ; la production actuelle de fibres de polyester est équivalente en tonnage à celle du coton avec 20 milliards de tonnes en 2000 [DAV01].

Selon la définition des « textiles à usage technique » introduite par l'IFTH (Institut Français Textile-Habillement), ces matériaux répondent à des exigences technico-qualitatives élevées (propriétés mécaniques, thermiques, électriques, durabilité...) leur conférant une aptitude à s'adapter à une fonction technique et à son environnement. Ce marché est très large comme le présente la Figure 1-1. Il s'étend sur des segments aussi éloignés que l'agriculture, la construction (béton renforcé par des fibres), l'habillement, les géotextiles, l'industrie (sangles, tapis..), le médical (les prothèses, les sutures), les transports (pneumatiques, courroies, système airbag...), l'emballage, la protection individuelle (gilets pare-balles, casques...) ou les sports et loisirs.

Les marchés des textiles techniques
(répartition de la consommation mondiale 2004 en valeur)

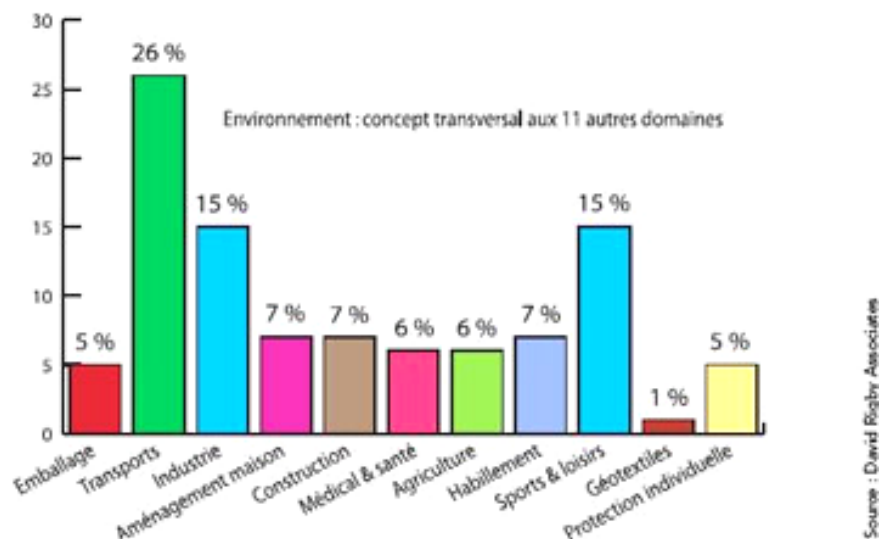


Figure 1-1 Répartition de la consommation au niveau des différents marchés du textile technique (source : David Rigby Associates) [CAR06].

Comme le montre la Figure 1-2, la consommation mondiale de textiles techniques est en hausse constante depuis 1995 tant en valeur qu'en volume. Parmi toutes les fibres polymères, trois types représentent à elles seules plus de la moitié des parts de marché du textile technique : le polyester, le polypropylène et le NYLON (cf. Figure 1-3). Le polyester et le NYLON sont en particulier utilisés pour la conception de câble, de corde, dans le domaine de

l'offshore par exemple mais aussi pour le renfort de structure. La filière la plus importante en volume est le renforcement des pneumatiques.

Consommation mondiale de Textiles Techniques 1995 - 2010

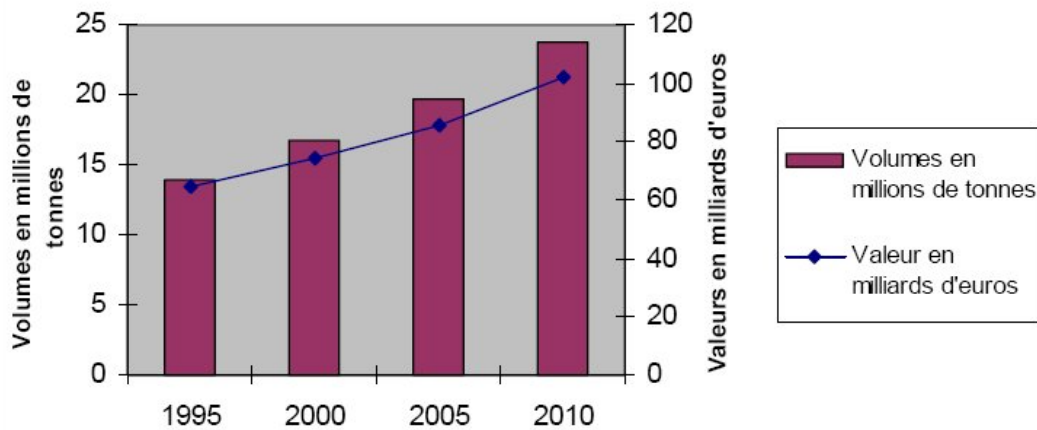


Figure 1-2 Evolution de la consommation mondiale de textiles techniques en volume et en valeur (source David Rigby Associates) [CAR06].

2000 Share of Technical Textiles Market by Major Polymer/Fiber Type

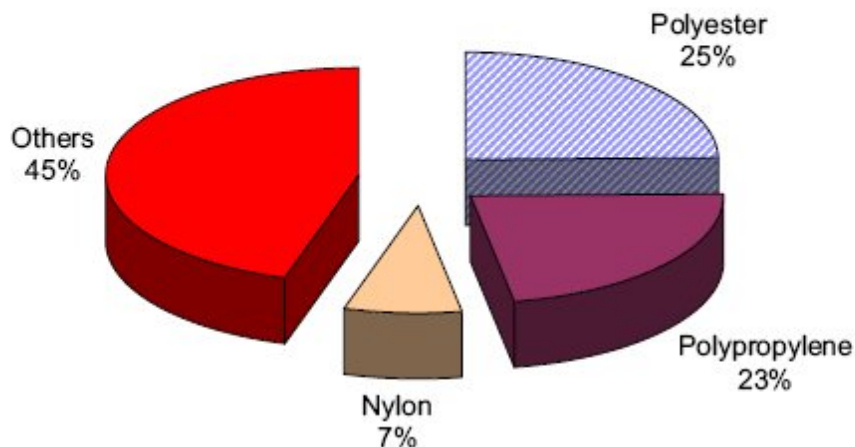


Figure 1-3 Répartition des différents types de fibres pour les applications de textiles techniques (source David Rigby Associates) [RIG03]

e) Les unités de l'industrie textile

Le monde industriel utilise ses propres unités adaptées aux spécificités du textile. Comme il est difficile de mesurer la section d'une mèche de fibres, les comparaisons entre les

différentes mèches et autres structures composées de fibres se font par rapport à la masse linéique ou titre exprimé en tex : 1 tex = 1g/km et non par rapport à la surface. Ainsi, les contraintes à rupture deviennent des résistances spécifiques ou ténacités et les modules d'élasticité, des modules d'élasticité spécifiques comme cela est indiqué sur le tableau 1. La surface S est exprimée en mètre carré.

formule	Densité	Titre		Contrainte à rupture GPa	Ténacité N/tex	Module d'élasticité GPa	Module spécifique N/tex
	g/cm^3	Fibre tex	Mèche tex				
	ρ	$10^9 \rho S$		$\sigma = F_{rupt} / S$	$\sigma_{sp} = \sigma / \rho$	$E = (d\sigma/d\varepsilon)_0$	$E_{sp} = E / \rho$
PET	1.39	0.4	140	1	0.7	14	10.1
NYLON	1.14	0.4	140	1.05	0.9	6	5.3

Tableau 1-1 Données pour un PET et un NYLON exprimé en Pascal et en tex

Le denier est une autre unité utilisée pour le titrage des fibres dans le domaine textile : le denier correspond à la masse en gramme de 9000 mètres de fil. Ainsi, 9000 m d'une fibre de 20 deniers pèse 20 grammes. Le passage du denier (Den) au dtex est simple :

$$1 \text{ dtex} = 1 \text{ Den}/1.111$$

2) Un peu de chimie

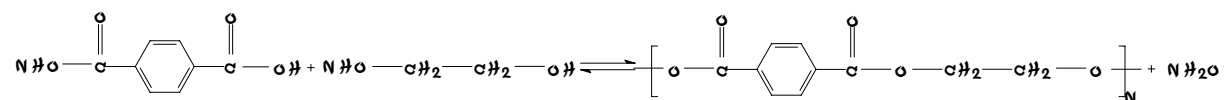
a) Chimie du polyéthylène téréphtalate

Les polyesters sont fabriqués par estérification d'un diacide carboxylique par un dialcool suivi d'une étape de polycondensation. L'estérification a pour équation générale :



Cette réaction est réversible et pour la déplacer vers la production de polyester, il faut soit un excès d'un réactif généralement l'alcool, soit une extraction de l'eau produite ou une combinaison des deux. Dans le cas du polyéthylène téréphtalate, X est un noyau aromatique et Y est l'éthylène.

D'où la réaction générale suivante :



Challa fut le premier à utiliser une cinétique de réaction du second ordre pour décrire la polycondensation [CHA60]:

$$-\frac{dC}{dT} = 2kC^2 \quad \text{Équation 1-1}$$

C est la concentration en terminaisons moléculaires, t correspond au temps de réaction et k la constante de vitesse de réaction.

Les travaux de Banford et Wayne [DUH02] ont montré que la description de la cinétique de la polycondensation du PET par cette simple équation n'est pas suffisante. Chen et Chen [CHE87] ont proposé de considérer la polycondensation comme un phénomène, non pas contrôlé par la thermodynamique chimique mais, contrôlé par la diffusion des réactifs, de plus en plus difficile à mesure que la réaction avance. Quant à Duh, il propose qu'une partie des terminaisons moléculaires reste inactive pendant toute la réaction donc une cinétique d'ordre 2 modifiée [DUH02]:

$$-\frac{dC}{dT} = 2k(C - C_i)^2 \quad \text{Équation 1-2}$$

Dans ce cas, C_i est la concentration en terminaisons moléculaires inactives. La constante de vitesse de réaction k peut être décrite par une loi classique de type Arrhénius :

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Équation 1-3}$$

A est appelé le facteur de fréquence d'essai, E est l'énergie d'activation ou encore la barrière d'énergie à passer lors de la réaction et RT l'énergie thermique.

Le trioxyde d'antimoine est un des catalyseurs les plus communs pour la fabrication du polyéthylène téréphtalate [DES99][BRO99]. Un mécanisme de catalyse proposé par Duh est représenté sur la Figure 1-4. Le fonctionnement d'un catalyseur comme l'antimoine est lié à sa capacité à se fixer à l'un des réactifs en lui conférant une plus grande réactivité et donc une réduction de la barrière d'énergie. Par contre la mobilité de la molécule en est affectée : en effet, l'encombrement stérique conduit à une diminution de la diffusion dans le mélange.

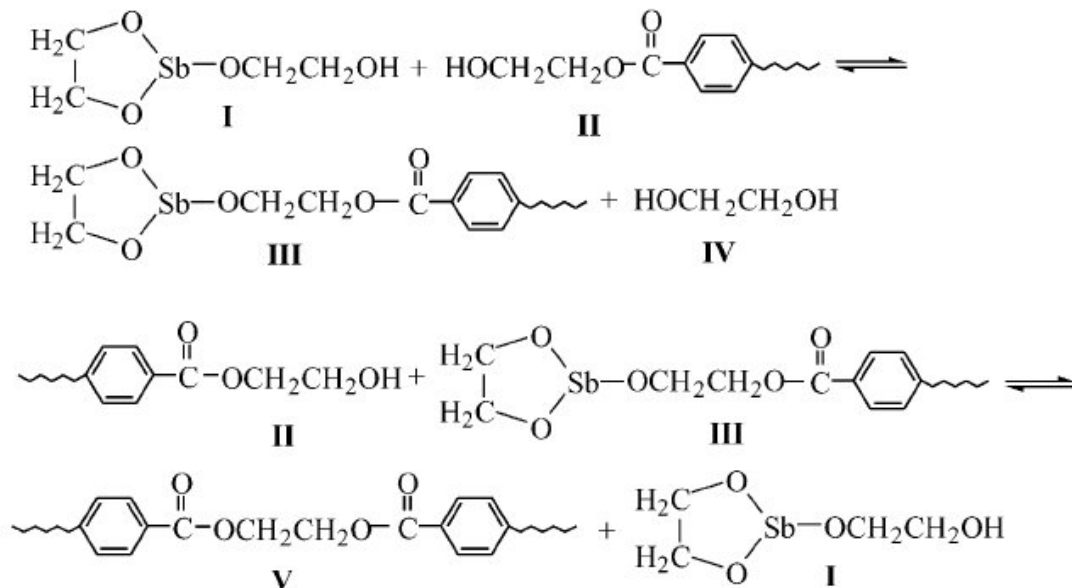


Figure 1-4 Mécanisme de catalyse proposé par Duh [DUH02]

Avec l'approche cinétique de Duh, l'efficacité de la catalyse à l'antimoine peut être quantifiée. Les mesures de viscosité intrinsèque permettent de calculer la masse moléculaire moyenne pour différentes conditions de température et de concentration en catalyseur, elles

ont fait apparaître une concentration optimale de catalyseur de 150 parties par million (ppm). Dans ces conditions, d'après Duh [DUH02], l'énergie d'activation est réduite de 30.7 kcal/mol à 23.3kcal/mol, par contre, le facteur de fréquence d'essai passe de $9.5 \cdot 10^9$ à $3.9 \cdot 10^7$ $(\mu\text{mol/g})^{-1}\text{h}^{-1}$: ce qui est directement lié à la diminution de mobilité moléculaire.

Mais l'antimoine n'est pas le seul élément ajouté dans les polymères filés. Des composés halogénés tels que le brome peuvent jouer un rôle d'antioxydant et retardateur de combustion. Lors de l'oxydation, le brome présent fixe les radicaux et les évacue en phase vapeur. Comme Sato l'a montré, dans le cas du polybutylène téréphtalate, il existe même un effet de synergie de la combinaison de brome et d'antimoine pour le rôle de retardateur de combustion [SAT98].

L'antimoine est aujourd'hui un élément dont la norme de concentration autorisée ne cesse de diminuer. Les problèmes sanitaires sont issus des concentrations trop élevées sur des objets massifs ou sont liés à la diffusion dans les liquides à partir des bouteilles comme l'a montré l'étude de Shotyk [SHO06]. De plus, les métaux lourds tels que l'antimoine diminuent la capacité de recyclage des matériaux comme le PET. La technologie de catalyse par l'antimoine est actuellement progressivement remplacée par une technologie à base de complexes de titane jugés moins nocifs [THI04]. Même si l'antimoine disparaît, il y aura toujours de nombreux additifs ajoutés pour améliorer l'efficacité du procédé ou les propriétés finales des fibres techniques. Ces additifs peuvent être insérés en solution ou sous forme de poudre, purs ou supportés sur de la fumée de silice par exemple.

Des particules de titane ont aussi été insérées dans des films de PET dans le but de modifier la cinétique de cristallisation sous contrainte. Il a été observé par Taniguchi [TAN04] que le taux de cristallinité et l'orientation moléculaire décroissaient avec l'insertion d'inclusion de Titane. Au delà des effets chimiques directs, ces inclusions peuvent avoir un effet physique sur la microstructure du polymère.

Du fait du procédé, la qualité du polymère final est liée à sa masse moléculaire moyenne. A l'état fondu une masse moléculaire importante induit une viscosité importante conduisant à des difficultés industrielles. La polycondensation s'effectue dans des mélangeurs successifs avec une augmentation progressive de température et une diminution de pression jusqu'à quelques dizaines de pascals [HU00]. Le transport du polymère fondu de plus en plus visqueux résulte du gradient de pression. Une autre difficulté industrielle est le contrôle de l'hydrolyse du PET qui est thermoactivée à la fin du procédé induisant l'apparition de terminaisons carboxyles. En améliorant le rendement et la vitesse de polycondensation, le temps passé à haute température est réduit et par conséquent la dégradation du polymère.

b) Chimie du polyamide 6 6

Le polyamide est le produit de la réaction d'un diacide avec une diamine. Dans le cas du NYLON 6.6, il y a 6 atomes de carbone entre chaque groupement amine. La synthèse est réalisée à partir de l'hexanediamine 1,6 (ou hexaneméthylène diamine) et l'acide hexanedioïque 1,6 (ou acide adipique), tous deux dissous dans le méthanol. Le produit formé est l'adipate d'hexaneméthylène ou sel de NYLON qui précipite, cet intermédiaire est présenté sur la Figure 1-5.

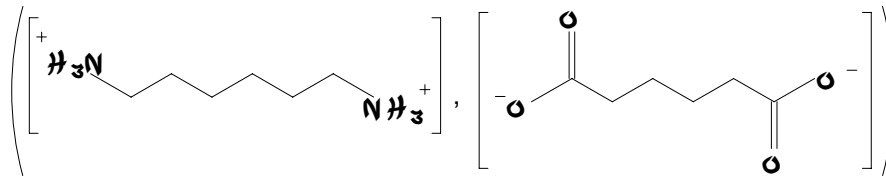


Figure 1-5 Le sel de NYLON ou adipate d’hexaneméthylène

Une fois le sel de NYLON stabilisé en solution aqueuse, l’étape de polycondensation résulte de l’extraction de l’eau par distillation qui déplace l’équilibre de la réaction et conduit à la polymérisation [HU00]. La réaction est thermoactivée ; il y a passage dans des réacteurs à des températures de plus en plus élevées : 210°C, 250°C puis 280°C et des pressions de plus en plus faibles $2 \cdot 10^6$ Pa, 10^6 Pa puis quelques pascals alors que la viscosité augmente progressivement. La réaction globale de polycondensation est présentée ci-dessous (Figure 1-6).

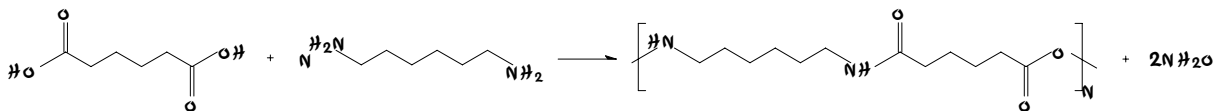


Figure 1-6 Réaction globale de polycondensation

Comme pour le PET, des additifs sont utilisés pour rendre plus efficace la polymérisation ou améliorer certaines propriétés des fibres, le dioxyde de titane ou les composés halogénés comme le brome sont également utilisés.

3) Mise en forme : procédé de filage / étirage

Généralement, la mise en forme des fibres techniques est réalisée par un procédé à deux étapes : filage et étirage à l’état solide (Figure 1-7). Ce procédé est le même pour la production de fibre polyamide 6-6 ou PET.

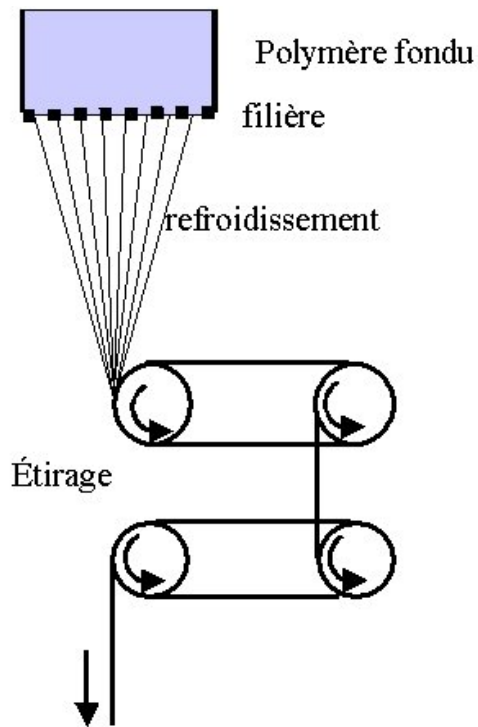


Figure 1-7 Procédé de filage / étirage utilisé pour la production de fibres techniques

Le filage est réalisé à l'état fondu, au dessus de 270°C, soit directement après la polycondensation (procédé en continu), soit à partir du polymère sous forme de granulés (« chips » produits antérieurement). Les fibres issues du processus continu présentent une histoire thermique plus simple, souvent une masse moléculaire plus élevée et donc de meilleures propriétés mécaniques. Par ailleurs, ce procédé, une fois mis en place, permet une réduction du temps et du coût de production mais laisse moins de degrés de liberté au niveau des changements de matière ou de catégorie de fibres.

La filière est constituée d'une plaque percée d'orifices appelés capillaires, d'un nombre variable de quelques dizaines à un millier selon le type de production. Les capillaires généralement circulaires pour les applications techniques ont une taille inférieure au millimètre typiquement 0,8 ou 0,9mm et sont obtenus par électro-érosion. En sortie de filière, un refroidissement est appliqué le plus souvent par soufflage d'air à température et humidité contrôlées. D'autres procédés existent mettant en œuvre un système de bains thermostatés pour le refroidissement en fin de zone de filage. Ces fibres sont ensuite ensimées pour éviter l'abrasion interfibres et faciliter l'enroulement sur les bobinoirs.

La seconde phase est l'étirage des fibres à l'état solide. Le taux d'étirage appliqué est directement lié à la variation de vitesse de rotation entre le premier et le dernier bobinoir : c'est à dire entre la vitesse d'extraction et la vitesse finale. L'étirage est graduel en utilisant une série de rouleaux qui étire progressivement les fibres. La dernière série de bobinoirs est une étape de thermostabilisation de la structure, elle consiste à relaxer une partie de l'étirage et ainsi à réduire les contraintes résiduelles dans le produit final.

Deux procédés sont différenciés selon la vitesse finale atteinte : le procédé normal avec une vitesse finale de 2000 à 4000 m/min et le procédé haute vitesse avec une vitesse supérieures à 5000 m/min. Les fibres étudiées lors de ce travail, utilisées pour des applications techniques requièrent un haut module et un faible retrait à chaud et sont donc issues de la technologie haute vitesse. Dans ce cas, la vitesse passe donc de quelques mètres par minute en

sortie de filière pour un diamètre proche du millimètre à une vitesse finale de 6000m/min pour un diamètre proche de 20 μ m.

Enfin un second ensimage est souvent effectué selon les différentes applications : préparation à l'encollage ou protection pour des applications dans des milieux aqueux, alcalins...

Le procédé de fabrication induit des transformations importantes à l'échelle moléculaire. Les molécules amorphes du polymère fondu sont d'abord orientées au cours du filage puis il y a cristallisation sous contrainte pendant l'étirage et poursuite du phénomène d'orientation des molécules de la phase amorphe et des domaines cristallins. De nombreuses études ont été menées pour observer, décrire et modéliser les phénomènes physico-chimiques issus du procédé de filage / étirage des fibres. La description du processus complexe fait intervenir les équations de conservation de la masse, de conservation de la quantité de mouvement, de la loi de comportement rhéologique du matériau, un bilan thermique et la loi de cristallisation [HAG98]. Doufas et Mc Hugh ont créé un modèle mathématique du phénomène de cristallisation sous contrainte lors du filage à partir de l'état fondu permettant d'obtenir les profils de température, de vitesse et de diamètre en accord avec l'expérience avec en particulier la prédiction du point de striction ou « necking » [DOU01] [McH01]. Mahendrasingam a par exemple étudié l'effet du taux d'étirage et de la température de filage sur la cristallisation sous contrainte du PET en suivant le taux de cristallinité par des mesures de diffractions des rayons X in situ [MAH99]. Les travaux de Suzuki [SUZ00] ont mis en évidence l'intérêt d'un post procédé d'étirage cyclique à chaud permettant d'orienter davantage la microstructure, améliorant ainsi certaines propriétés des fibres comme le module et la contrainte à rupture.

C'est la grande orientation et le taux de cristallinité élevé qui confèrent à ces fibres un module élevé dans l'axe de la fibre et une bonne résistance à la rupture. La structure particulière formée par ce procédé va maintenant être détaillée.

4) Microstructure des fibres thermoplastiques

a) Introduction

Le PET et le NYLON sont des thermoplastiques semi-cristallins qui comportent deux phases (phase amorphe et phase cristalline) et deux transitions principales, la transition vitreuse et la fusion. La transition vitreuse propre à la phase amorphe se traduit par le passage d'un état rigide à un état élastomère par une faible élévation de température. La fusion affectant les domaines cristallins, correspond à leur destruction, elle conduit à un polymère fondu visqueux. La possibilité de cristallisation nécessite une structure moléculaire suffisamment régulière pour former un empilement périodique au sein d'une cristallite. Mais les bouts de chaînes macromoléculaires et les nœuds ou enchevêtrements inter ou intra chaînes sont généralement rejetés dans la phase amorphe.

La thermoplasticité provient de la structure complexe de la matière avec des liaisons et interactions inter et intra-moléculaires à des niveaux d'énergie différents :

- les **liaisons covalentes** sont les liaisons les plus fortes (>200kJ/mol), elles assurent les liens interatomiques au sein d'une même macromolécule par mise en commun d'électrons. Certaines de ces liaisons se forment ou disparaissent lors de réactions

chimiques (polycondensation, hydrolyse, combustion). Elles ne sont pas affectées par les températures de fusion ou de transition vitreuse.

- Les **liaisons hydrogène** ($\sim 30\text{kJ/mol}$) peuvent exister par création d'interactions entre un groupe polaire constitué d'un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (N, O et F) et un autre groupe polaire constitué d'un atome porteur d'un doublet électronique non liant. Ainsi, la molécule de NYLON peut présenter des liaisons hydrogène entre ses groupements NH et carbonyle CO et est sensible à l'eau, molécule très polaire HOH.
- Les autres **interactions de type Van der Waals** d'une énergie plus faible encore (2-15kJ/mol) sont des interactions entre deux groupements possédant des dipôles permanents (forces de Keesom), entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces de Debye) et des dipôles auto-induits (forces de London). Les forces de Keesom s'expriment par exemple entre deux groupements électronégatifs comme les CO des groupements ester.
- Les **liaisons d'interaction entre électrons π** pour les cycles benzéniques du polyéthylène téréphtalate. Cette structure atomique particulièrement stable et rigide est qualifiée d'aromatique selon la règle de Hückel car elle est monocyclique, plane et conjuguée.



Figure 1-8 Représentation classique de la délocalisation des électrons sur le cycle benzénique

Du fait de la délocalisation des électrons sur tout le cycle, les orbitales moléculaires σ se recouvrent parfaitement au sein de la structure par contre les orbitales moléculaires π perpendiculaires à ce plan sont libres :



Figure 1-9 Orbitales π du noyau benzénique

Il a donc des interactions électroniques possibles pour les électrons des orbitales π entre deux cycles placés en regard.

b) Caractéristiques de la phase amorphe

La transition vitreuse, caractérisée par sa température T_g , affecte les polymères sous forme amorphe ou les parties amorphes des semi-cristallins. C'est une transition entre un état figé hors d'équilibre thermodynamique aux basses températures et un état caoutchoutique, mou aux plus hautes températures, présentant un comportement proche d'un liquide visqueux. Cette transition de phase souvent décrite par une transition du second ordre, affecte de nombreuses propriétés différentes du matériau :

- les **propriétés mécaniques** : passage d'un module d'Young élevé au plateau caoutchoutique à un module beaucoup plus faible jusqu'à trois ordres de grandeurs pour un amorphe pur. \rightarrow *visibles sur les essais mécaniques*

- les **propriétés thermiques** : changement de la chaleur molaire C_p , c'est à dire du flux de chaleur à fournir pour échauffer une même quantité de matériau d'un degré. → *visibles en calorimétrie différentielle.*
- Les **propriétés volumiques** détaillées plus loin → *observables par mesure de densité.*

La première approche théorique de ce phénomène a été développée en 1950 par Flory et Fox [FLO 50] en introduisant l'idée de l'existence d'un volume libre. Le volume libre correspond à l'espace inoccupé entre les molécules de polymère. En effet, dans un polymère amorphe, les macromolécules sont arrangées sous forme de pelotes statistiques enchevêtrées, le système n'est pas compact, il y a des espaces libres. Ainsi, l'évolution du volume spécifique mesuré en fonction de la température a deux composantes, une correspondant au volume réel V_R , l'autre au volume libre V_F . Le volume libre est très faible en dessous de la température de transition vitreuse cf. Figure 1-10.

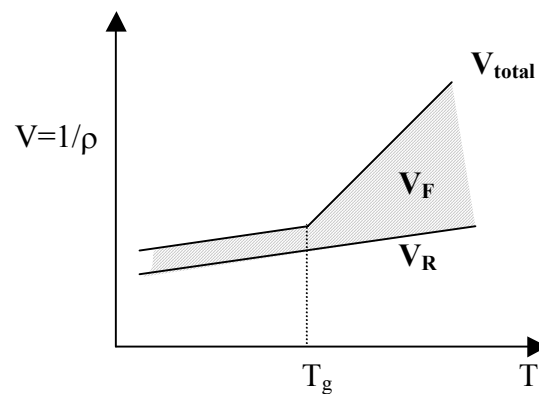


Figure 1-10 Variation de volume libre avec la température dans un polymère amorphe

Une approche moléculaire plus fine a été réalisée par l'étude des variations de conformations suivies par résonance magnétique nucléaire (RMN). A température élevée, avec l'agitation thermique, le système explore de nombreuses conformations moléculaires et en particulier certaines de haute énergie. Alors qu'à basse température, les conformations sont gelées et donc les mouvements locaux ont une portée très faible.

Au cours d'un chauffage, à basse température, seuls les mouvements moléculaires de vibration sont activés, puis des mouvements affectent les courtes chaînes latérales, si elles existent, et les bouts de chaînes, puis des mouvements de rotation et torsion du squelette qui affectent un ou deux monomères et enfin lors du passage de la transition vitreuse proprement dite, il y a des mouvements de 5 à 10 monomères permettant des mouvements coopératifs interchaînes à plus grande échelle et augmentant considérablement la déformabilité de la structure.

Lors d'essais thermomécaniques dynamiques (pendule de torsion ou analyse thermomécanique dynamique), le système est sollicité mécaniquement à une fréquence donnée ω par un déplacement de faible amplitude d ; la force mesurée en réponse est notée F . Le module est introduit généralement par le rapport entre la contrainte et la déformation (loi de Hooke) $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$. Plus généralement, le module est calculé à partir du rapport entre la force mesurée et le déplacement imposé $E = A \frac{F(\omega)}{d(\omega)}$ (avec A dépendant des dimensions de

l'échantillon). Pour exprimer la différence de phase entre contrainte et déformation, la notation complexe du module est introduite :

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Équation 1-4}$$

Ce module se décompose donc en une partie réelle E' correspondant à la réponse en phase, ou élastique, et une partie imaginaire E'' traduisant une réponse dissipative, en quadrature. Cette dernière partie correspond à l'énergie mécanique absorbée par le système. Elle peut aussi être exprimée en utilisant le déphasage δ entre les signaux de contrainte et de déformation via sa tangente :

$$E^* = E'(1 + i \cdot \text{tg}(\delta)) \quad \text{avec} \quad \text{tg}(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad \text{Équation 1-5}$$

$\text{tg}(\delta)$ est appelé tangente de l'angle de perte en référence à l'absorption d'énergie associée. Finalement, le module imaginaire peut être calculé par :

$$E'' = \frac{F(\omega)}{d(\omega)} \text{tg}(\delta) \quad \text{Équation 1-6}$$

Les évolutions du module réel et de la tangente de l'angle de perte avec la température sont représentées pour un matériau polymère classique sur la Figure 1-11. Le maximum de $\text{tg}(\delta)$ est associé à la température de relaxation viscoélastique principale T_α , correspondant à l'activation de mouvements moléculaires particuliers de segments de chaîne. Le point d'inflexion observé sur le signal du module réel au cours de sa chute est lui, associé directement à la température de transition vitreuse du matériau T_g correspondant au passage à l'échelle macroscopique d'un état hors d'équilibre figé à un état métastable malléable. Les deux températures sont souvent proches mais il convient de les distinguer, car elles se rapportent à des phénomènes physiques liés mais conceptuellement différents. Cette approche est particulièrement détaillée par Perez [PER92].

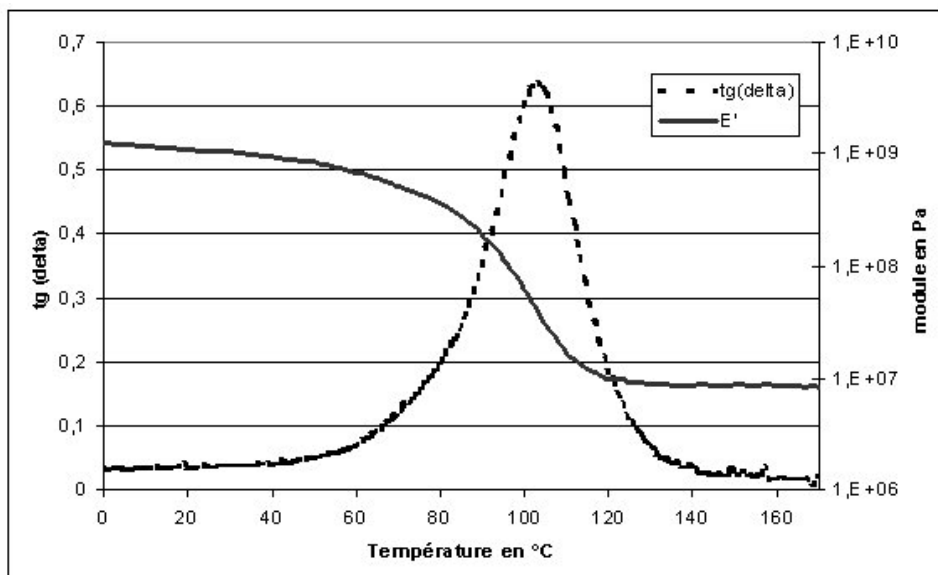


Figure 1-11 Représentation de la variation de E' et de $\text{tg}(\delta)$ lors du passage de la transition vitreuse

La transition vitreuse est liée à une variation de la mobilité moléculaire, elle est donc fortement affectée par la structure des macromolécules et leur organisation. Cette **mobilité moléculaire** peut être associée à :

- **la flexibilité des chaînes** qui leur permet de se déformer et donc de se déplacer plus ou moins aisément,
- **l'encombrement stérique** des chaînes qui peut bloquer les déplacements,
- **la polarité des groupements** présents qui crée un réseau interchaîne plus ou moins dense et donc solide,
- **la masse moléculaire** qui définit la concentration de bouts de chaîne
- **L'orientation des molécules et le degré de cristallinité** qui décroît d'autant le caractère amorphe de la structure.

La température de transition vitreuse est d'autant plus élevée que la flexibilité des chaînes est faible, et que l'encombrement stérique, la polarité des groupements, la masse moléculaire, l'orientation et le taux de cristallinité sont élevés.

c) Différence PET / NYLON

Les différences moléculaires entre le polyamide 6.6 et le polyéthylène téréphtalate s'expriment au niveau de leur comportement macroscopique et de leurs paramètres physiques. La densité du NYLON (1.12 g/cm³) est nettement plus faible que celle du PET (1.39 g/cm³). La grande flexibilité des chaînes de NYLON par rapport aux chaînes de PET, rendues rigides par le cycle benzénique, se traduit par un niveau de déformation plus grand pour une même contrainte et un plus faible module. La transition vitreuse, qui est directement liée à la mobilité moléculaire, est plus faible pour le NYLON.

Les groupements amines du NYLON induisant des liaisons hydrogène confèrent à ces fibres une forte hydrophilie. Ainsi, les propriétés du NYLON comme la température de transition vitreuse sont directement liées au taux d'humidité ambiant (cf. Tableau 1-2). L'eau pénétrant dans la structure se substitue aux liaisons hydrogène interchaînes ; de manière imagée, l'eau « lubrifie » la microstructure et facilite les mouvements moléculaires et abaisse donc la température de transition vitreuse. La température de transition vitreuse du PET n'est pas influencée par la présence d'eau, par contre le PET peut subir une hydrolyse qui est une réaction chimique thermoactivée.

Taux d'humidité relative	Sec	50% HR	100%HR
Température de transition vitreuse	66°C	35°C	<0°C

Tableau 1-2 Variation de la température de transition vitreuse du polyamide 6-6 avec le taux d'humidité relative obtenu par des essais de DMTA [BRA99]

Dans la suite de ce document, la maille cristalline du PET est présentée car c'est la seule qui sera caractérisée par la suite par diffraction des rayons X. Pour disposer de l'arrangement cristallin du NYLON, il est possible de se référer aux travaux de Marcellan [MAR03b].

d) Caractérisation de la phase cristalline du PET

La molécule de PET peut partiellement cristalliser dans des conditions thermodynamiques favorables. Trois modes de cristallisation différents sont possibles : la cristallisation par refroidissement à partir de l'état fondu, par recuit au dessus de la température de transition vitreuse ou par cristallisation sous contrainte mécanique selon les conditions imposées. Dans le cadre du procédé de filage étirage, c'est la cristallisation sous contrainte qui est prépondérante, devant la cristallisation à partir de l'état fondu.

Les cristallites sont des zones dans lesquelles il existe un arrangement tridimensionnel périodique stable. Le motif cristallin est reproduit en chaque point du réseau par une translation simple. Le système triclinique est défini par un réseau de trois vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ de module a, b, c et formant des angles entre eux $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$, $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$.

Pour le polyester, la maille est triclinique, c'est à dire avec a, b, c, α , β et γ quelconques. Daubeny fut le premier en 1954 à mesurer les différents paramètres grâce à des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles [DAU54]. Les paramètres qu'il a obtenus sont présentés dans le Tableau 1-3.

Paramètres de maille	
distances	angles
a = 4.56 Å	$\alpha = 98.6^\circ$
b = 5.94 Å	$\beta = 118^\circ$
c = 10.75 Å	$\gamma = 112^\circ$

Tableau 1-3 Paramètres de la maille triclinique du PET obtenus par Daubeny [DAU54]

La structure pour la maille élémentaire que Daubeny a proposée est présentée sur la Figure 1-12. L'axe \vec{c} de la maille élémentaire correspond à la direction du squelette de la chaîne, il est précisément décrit sur la Figure 1-13. L'axe cristallographique \vec{a} correspond à la direction des interactions électroniques des électrons π des noyaux aromatiques. L'axe \vec{b} correspond à la direction des interactions entre dipôles permanents. Une représentation détaillée permettant de situer les axes \vec{a} et \vec{b} est présentée sur la Figure 1-14.

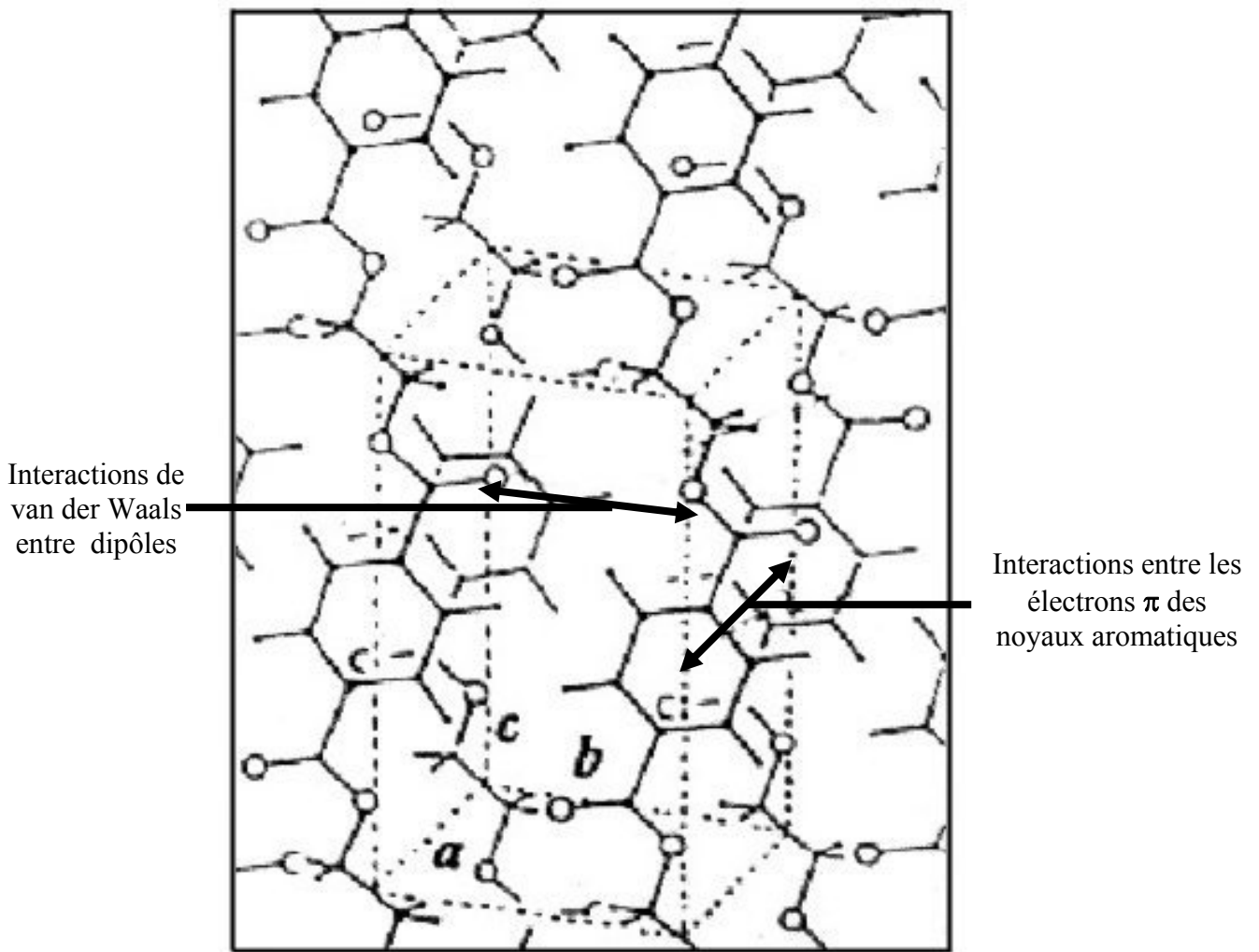


Figure 1-12 Maille élémentaire triclinique du PET cristallin proposée par Daubeny [DAU54].

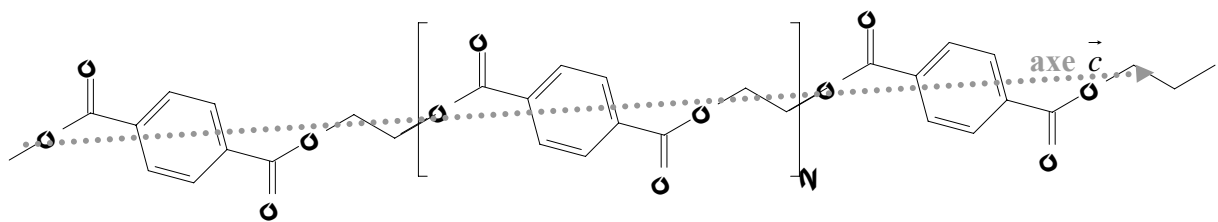


Figure 1-13 Direction cristallographique \bar{c} .

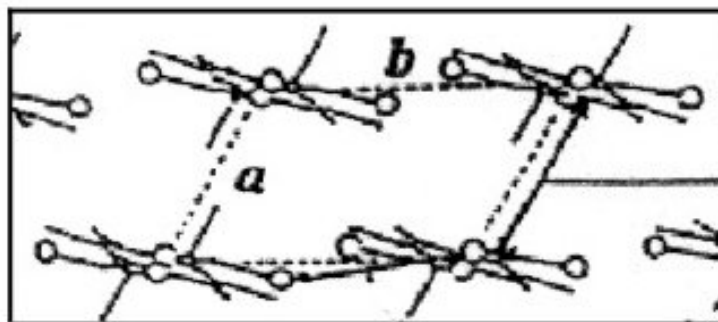


Figure 1-14 Directions cristallographiques \bar{a} et \bar{b}

e) *Modèle de structure fibrillaire*

Lors d'une cristallisation sans aucune contrainte mécanique, les cristallites s'organisent en structures lamellaires empilées sous forme de sphérolites. La structure est très différente dans les matériaux fibreux car le filage et l'étirage induisent une grande orientation des chaînes moléculaires selon l'axe d'étirage et la croissance cristalline sous contrainte se développe dans la direction perpendiculaire. C'est cette structure multiéchelle qui va être décrite maintenant.

Le premier modèle proposé pour décrire les systèmes biphasés avec des zones amorphes et des zones cristallines a été celui des micelles frangées. Une grande avancée a été réalisée par Keller lors de la découverte dans le cas des monocristaux de polyéthylène, de la notion de repliement régulier d'une chaîne moléculaire pour constituer une zone cristalline [KEL57]. La notion de repliement a ensuite été étendue à de nombreuses autres familles de polymère semi cristallins comme les polyamides et les polyesters. Hoffman et Lauritzen ont développé une théorie décrivant la formation de ces structures [HOF61]. Les mesures de diffraction ont fait apparaître une taille caractéristique des cristallites beaucoup plus faible que la longueur des macromolécules : une molécule de polymère appartient donc à différentes zones amorphes et différentes zones cristallines.

Pour la description de la microstructure des fibres, Statton, considérant l'orientation des molécules, proposa un modèle de faisceaux de macromolécules composés chacun d'une alternance de zones cristallines et de zones amorphes [STA59]. Ce modèle est présenté sur la Figure 1-15 avec des vides volontairement exagérés, mais il a le mérite de faire apparaître clairement la notion de fibrilles. La distance caractéristique de la répétition de zones amorphes et de cristallites appelée longue période est mesurable par diffraction des rayons X aux petits angles.



Figure 1-15 Modèle fibrillaire de Statton à cordes ou faisceaux de macromolécules [STA59].

Cette notion de structure fibrillaire caractéristique des milieux fortement anisotropes se retrouve dans tous les modèles développés depuis. On citera les modèles de Peterlin en 1962 [PET75] et de Prevorsek en 1973 [PRE73]. Suite à l'observation de la déformation des structures sphérolitiques vers des structures fortement anisotropes, Peterlin développe son modèle microfibrillaire présenté en deux dimensions sur la Figure 1-16. Il est composé de microfibrilles orientées dans l'axe de la fibre présentant une alternance de blocs cristallins parfaitement organisés et de zones amorphes composées de molécules liens, de boucles et de bouts de chaîne. Peterlin considère que les molécules liens (« taut tie molecules », TTM) sont situées :

- à l'intérieur des fibrilles, reliant deux cristallites : les molécules liens intrafibrillaires, les plus nombreuses,
- entre différentes microfibrilles : les molécules liens interfibrillaires les moins nombreuses.

Son hypothèse forte est de considérer ces molécules liens en particulier intrafibrillaires, comme assurant à la structure un haut module longitudinal car ce sont elles qui permettent le transfert de charge au sein d'une même fibrille et entre les fibrilles.

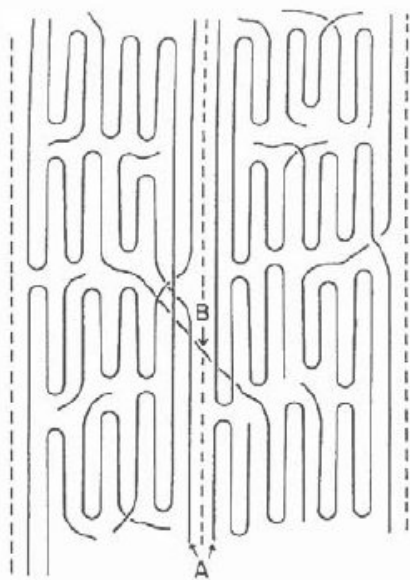


Figure 1-16 Modèle fibrillaire de Peterlin en 2D comprenant une partie cristalline, une partie amorphe et des molécules liens intrafibrillaires (A) et interfibrillaires (B) [PET75]

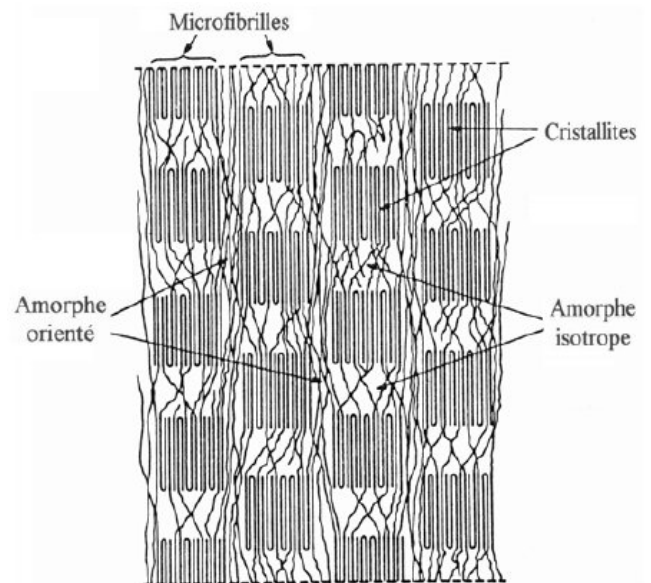


Figure 1-17 Modèle fibrillaire de Prevorsek introduisant deux phases amorphes : la phase amorphe isotrope et la phase amorphe orientée [PRE73].

Prevorsek se concentre sur la microstructure des domaines amorphes du PET (cf. Figure 1-17). Par des mesures de diffraction des rayons X, il fait apparaître deux populations d'amorphe différentes :

- phase amorphe isotrope qui correspond aux bouts de chaînes, aux boucles et aux molécules liens intrafibrillaires non orientés.
- Phase amorphe orientée associée aux molécules liens interfibrillaires de Peterlin.

Prevorsek se distingue de Peterlin en considérant que la phase interfibrillaire orientée est à l'origine des spécificités mécaniques des structures fibrillaires.

Pour caractériser encore mieux ce matériau complexe, Oudet [OUD97] introduit une structure à une échelle plus grande que la microfibrille : la macrofibrille, ce modèle est présenté sur la Figure 1-18. Une macrofibrille est composée de plusieurs dizaines de microfibrilles avec un diamètre de l'ordre de 0.03 à 0.2 μm . Cette structure est observable au microscope électronique à transmission (MET), en diffraction des rayons X aux petits angles, par pelage des fibres. Elle est aussi observable directement au microscope électronique à balayage (MEB) sur des faciès de rupture après essai mécanique. Les macrofibrilles sont séparées les unes des autres par une zone de densité plus faible composée de molécules amorphes orientées.

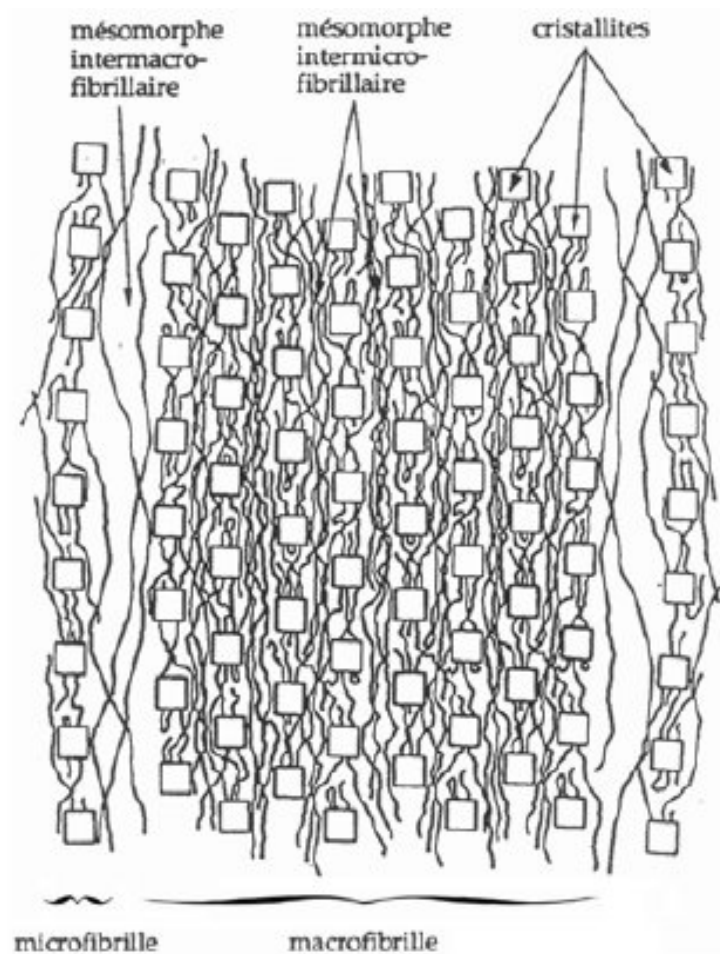


Figure 1-18 Structure fibrillaire proposée par Oudet : les carrés représentent les zones cristallines, les arrangements de microfibrilles et de zones amorphes orientées existent toujours. Une « super structure » appelée macrofibrille est introduite [OUD97].

f) Structure cœur / peau

Les fibres polymères présentent le plus souvent une structure cœur / peau de par le procédé de fabrication utilisé. Cette structure se caractérise par la présence d'une interface entre deux régions aux propriétés physiques différentes. Plusieurs techniques ont été utilisées pour visualiser et caractériser les deux régions.

Le pelage des fibres introduit entre autres par Hagège, a directement fait apparaître la structure cœur / peau. Des méthodes de dopage par du sulfure d'argent ont été utilisées par Sotton et Hagège [SOT70] pour obtenir un bon contraste électronique. De même, Vu Thin Khan a utilisé les différences de propriétés tinctoriales (c'est à dire les propriétés d'absorption) entre le cœur et la peau [VUT97].

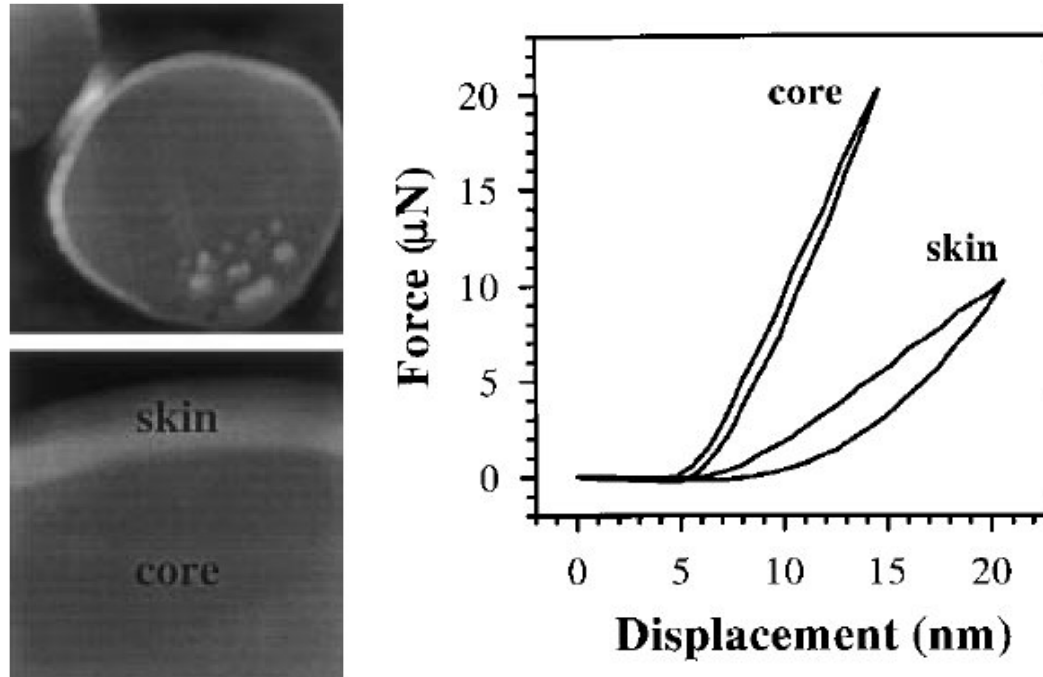


Figure 1-19 Cliché de coupe de fibre de kevlar obtenu par microscopie à forces interfaciales (à gauche). Le premier cliché est un carré de $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$, le deuxième de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$. Réponse obtenue lors du passage de la sonde IFM permettant de remonter aux modules locaux. [GRA00]

Graham et al. [GRA00] se sont appuyés sur une nouvelle technique pour caractériser des coupes de fibre aramide (kevlar) : la microscopie à forces interfaciales (IFM) dérivée de la microscopie à force atomique AFM (Figure 1-19). Ils ont fait apparaître une variation de propriétés mécaniques entre le cœur et la peau : le module longitudinal passe de 60GPa pour la partie interne à 13.4 GPa pour la zone de peau. Ils ont associé cette différence à une perfection structurale plus grande dans la zone de cœur. Cette étude met en lumière une méthode très pertinente pour caractériser mécaniquement des objets présentant une variation de structure à une échelle très fine. Cependant, comme le kevlar est obtenu par voie solvant et non à partir du fondu, les résultats micromécaniques obtenus ne peuvent pas être généralisés. Une étude surfacique par AFM réalisé par Rébouillat a aussi mis en évidence sur les fibres de kevlar, une différence d'organisation moléculaire entre la zone de cœur et la zone de peau [REB99].

g) Gradient de contraintes résiduelles entre le cœur et la peau

En plus de cette structure cœur peau avec une interface nette entre deux zones à l'organisation microstructurale et aux propriétés mécaniques différentes, il existe un gradient de contraintes résiduelles dans la zone de cœur entre la périphérie et le centre de la fibre.

Grâce à une technique originale de microspectroscopie Raman, Marcellan [MAR03a] a mis en évidence un gradient de propriétés dans la section d'une fibre de NYLON. Des mesures Raman in situ lors d'essais de microextensométrie ont permis une calibration de la variation du nombre d'onde en fonction de la contrainte. Une variation progressive de contraintes résiduelles entre la zone de peau et la zone de cœur a été mise en évidence. Le niveau de contraintes résiduelles longitudinales obtenu en peau est d'environ 200 MPa plus faible qu'à cœur, la variation est représentée sur la Figure 1-20.

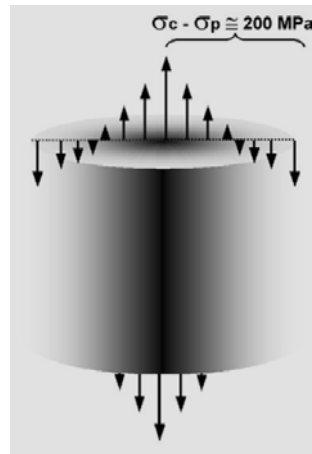


Figure 1-20 Gradient de contraintes résiduelles longitudinales obtenu par Marcellan [MAR03a] en utilisant la micro extensométrie raman.

Le gradient de contraintes résiduelles peut être associé à un différentiel d'orientation issu du procédé de filage. Le refroidissement se faisant de l'extérieur de la fibre vers l'intérieur, il existe un gradient de température et donc un gradient de viscosité. Sous contrainte forte, la zone plus à cœur, plus fluide peut se déformer plus facilement tandis que la partie externe presque solidifiée est déformée plastiquement. Après une solidification, l'extérieur plus étiré tend à se rétracter. Herrera a mis en évidence qu'un traitement thermique simple, le passage des fibres pendant trente minutes à la température de transition vitreuse, induit une relaxation de ces contraintes résiduelles [HER04a].

5) *Vision multiéchelle globale de la fibre*

a) *Une image multiéchelle*

Cette première partie du chapitre a permis de dresser une image globale de la fibre en détaillant la structure multiéchelle présentée sur la Figure 1-21. Les échelles principales sont : la maille cristalline, la microfibrille, la macrofibrille, la fibre et la mèche de fibres. Les moyens qui ont été mis en œuvre pour comprendre le lien entre cette structure et le comportement mécanique sont aussi détaillés.

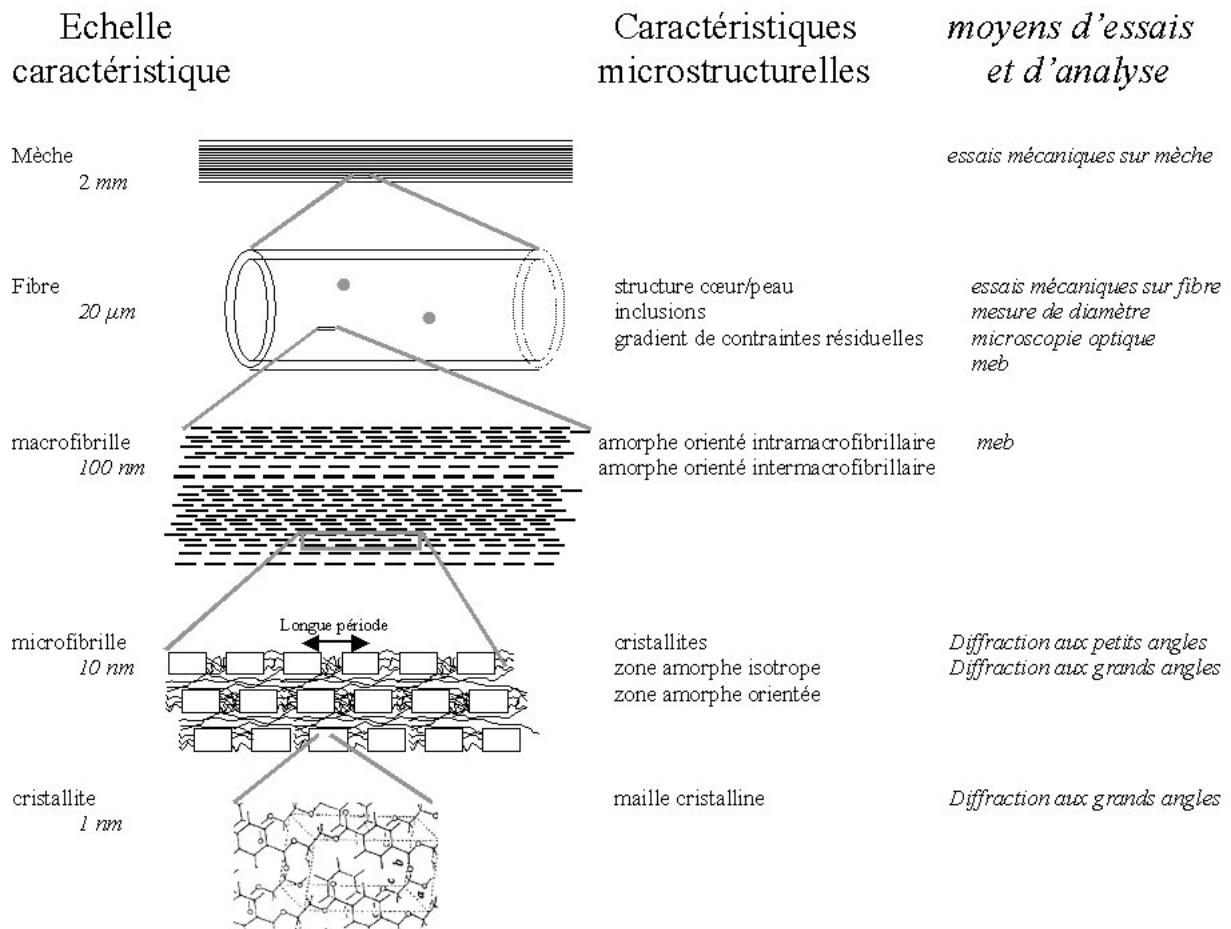


Figure 1-21 Structure multiéchelle d'une mèche de fibres thermoplastiques, présentation des techniques d'essais et d'analyse utilisées pour caractériser cette structure.

b) Des méthodes expérimentales dédiées

Le schéma présenté sur la Figure 1-21 réalise une synthèse des différentes échelles pertinentes pour l'étude des fibres thermoplastiques ; les différentes méthodes utilisées pour caractériser cette structure complexe sont présentées. Les essais mécaniques sur fibre et sur mèche ont été largement utilisés au cours de cette étude. Le microscope électronique à balayage est l'outil de prédilection pour l'observation des faciès de rupture de part la précision et la profondeur de champ. Le Raman n'a pas été utilisé au cours de cette étude mais présente de nombreux avantages pour la détermination des orientations moléculaires moyennes et les gradients de contraintes résiduelles. L'intérêt de la microscopie optique réside dans sa simplicité et la capacité à voir dans la fibre. Pour l'obtention de la structure à plus petite échelle, la diffraction des rayons X aux petits angles est utilisée pour caractériser l'arrangement fibrillaire et en particulier la longue période. La diffraction des rayons X aux grands angles est, elle, dédiée à l'organisation structurale à une échelle très locale : la maille cristalline et l'organisation à courte distance de la phase amorphe.

On voit ici qu'aucune méthode ne permet d'embrasser l'ensemble de la structure multiéchelle que constitue la fibre. Il faut donc croiser les essais, les observations et les analyses pour faire ressortir les paramètres pertinents impliqués dans tel ou tel phénomène d'endommagement.

6) Caractérisation mécanique

a) Micromécanisme de déformation lors d'un essai de traction sur fibre unitaire

La courbe contrainte / déformation associée à un essai de traction présente deux changements de pente ; cela permet de définir trois phases de déformation correspondant chacune à la sollicitation d'une partie différente de la microstructure. Une courbe classique issue d'un essai de traction sur fibre unitaire de PET est présentée sur la Figure 1-22.

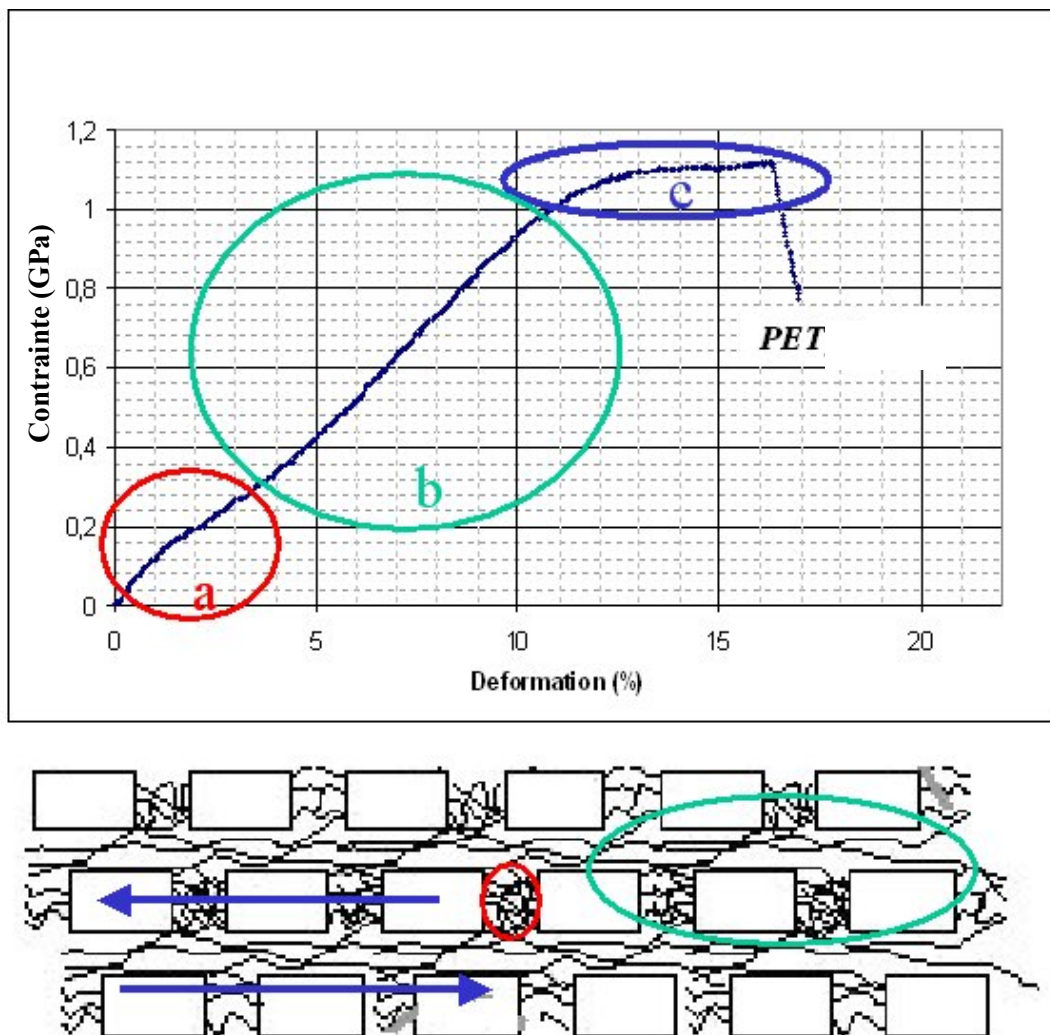


Figure 1-22 Description de la déformation de la microstructure lors d'un essai de traction en trois phases, a) accommodation par la déformation de la phase amorphe intrafibrillaire, b) déformation de toute la structure orientée, c) glissements interfibrillaires.

Au cours de la première phase, correspondant à de faibles niveaux d'allongement, ce sont des mécanismes de nature entropique qui accommodent la déformation. Cela se traduit par une orientation des molécules de la phase amorphe en particulier intrafibrillaire tandis que les zones cristallines ne sont pas affectées. La seconde phase est caractérisée par un raidissement

puis le maintien d'un module constant. Au cours de cette phase, toutes les zones orientées sont affectées. Des mesures croisées de diffraction des rayons X et de Raman menées par Marcellan sur des fibres de NYLON [MAR03a], ont permis de mettre en évidence une variation des distances interatomiques au sein des phases cristallines et amorphes orientées ainsi qu'une densification des cristallites associée à une chute de la perfection cristalline. En parallèle le phénomène d'orientation des chaînes moléculaires se poursuit mais avec une intensité moindre. La description de la dernière phase correspondant au passage vers un plateau de contrainte est sujette à discussions. Cet affaiblissement du module est associé par tous les auteurs à des phénomènes irréversibles ; certains comme Peterlin l'associent à des ruptures de molécules [PET75], d'autres comme ce qui est présenté sur la Figure 1-22, l'associent à des glissements interfibrillaires rendus possibles à de tels niveaux de contrainte [MAR03b].

L'endommagement par fissuration lors d'un essai de traction se déroule en deux étapes de propagation et il conduit à deux faciès symétriques (cf. Figure 1-23). L'amorçage se fait en surface ou à proximité de la surface de la fibre. Il y a ensuite ouverture de la fissure avec déformation plastique jusqu'à une valeur de contrainte critique pour laquelle se déclenche une rupture de type fragile. La cinétique de la phase de propagation subcritique a pu être évaluée par Marcellan [MAR03b] via des essais in situ au MEB sur des fibres d'un diamètre plus élevé. L'étude a révélé une accélération progressive de la vitesse de fissuration.

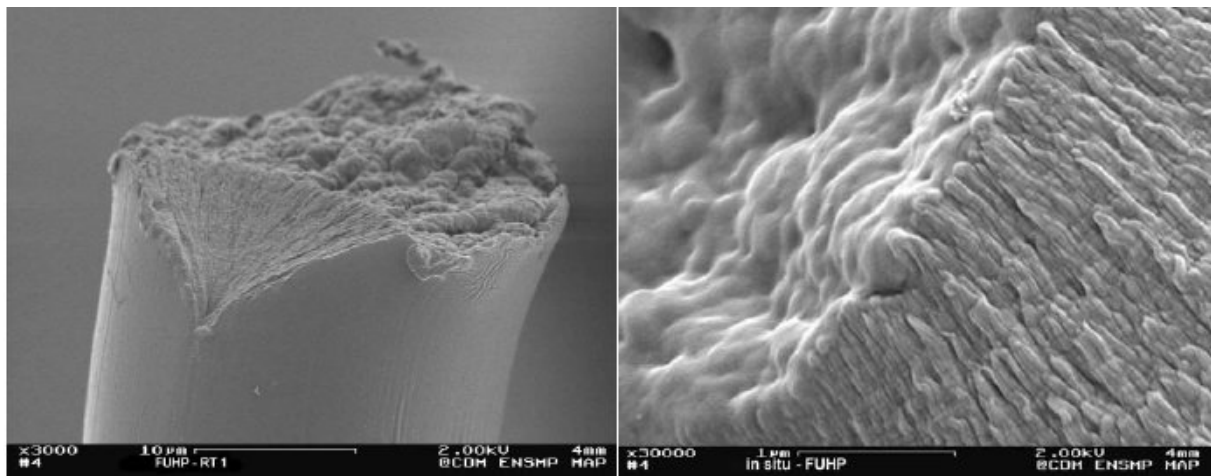


Figure 1-23 Faciès de rupture obtenu par Marcellan sur des fibres de NYLON haute performance, détail de la transition entre ruptures ductile et fragile [MAR03b].

Le faciès de rupture présente deux parties bien distinctes de par les morphologies et la géométrie :

- une zone en biseau sur laquelle des macrofibrilles rompues peuvent être distinguées.
- une zone de rupture perpendiculaire à l'axe présentant des domaines globulaires rappelant une structure sphérolitique.

Cette dernière observation conduit à penser qu'il se produit une fusion locale de la structure au moment de la fissuration terminale. Ce phénomène de fusion est possible compte tenu de la très faible conductivité thermique des matériaux polyamide et polyester ($\sim 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [LAU 93]. Le système est considéré comme adiabatique : il ne peut évacuer la chaleur vers l'extérieur.

b) Phénomène de fluage dans les polymères

Plusieurs modèles sont utilisés pour décrire la rupture des matériaux sous sollicitation mécanique : des modèles issus de calculs de dynamique moléculaire, des modèles de nucléation, des modèles d'endommagement continu. Ravi Chandar a résumé les différentes approches possibles et les hypothèses réalisées dans chaque cas [RAV98]. Il est important de définir quel est le temps limitant : est ce la phase d'amorçage ou de propagation ? Nous nous sommes concentrés sur une approche simple car le fluage n'est pas le cœur du sujet, en considérant le modèle de rupture thermoactivée des liaisons atomiques introduit par Zhurkov.

Zhurkov a adapté la théorie cinétique à la description de la fissuration des solides sous chargement, en particulier au cas du fluage des matériaux polymères [ZUR72]. La formule de Zhurkov, qui suit la forme d'une loi d'Arrhénius donne le temps de vie τ moyen en fonction des conditions thermiques (température T) et mécaniques (contrainte appliquée σ) :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right) \quad \text{Équation 1-7}$$

Les trois paramètres sont la période d'oscillation thermique ou inverse de la fréquence d'essai : τ_0 , l'énergie d'activation minimale pour la scission de la chaîne moléculaire U_0 et un coefficient de structure qui définit la contrainte réelle appliquée γ .

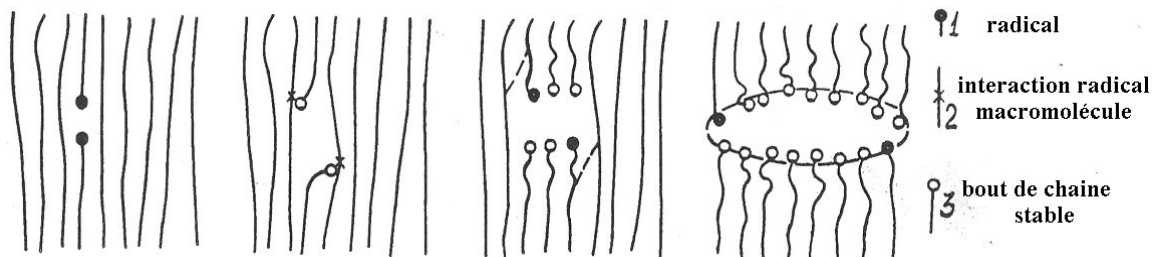


Figure 1-24 Mécanisme de micro-fissuration proposé par Zhurkov avec participation des radicaux libres [ZUR72].

Par un couplage de diverses techniques, Zhurkov a proposé un mécanisme de micro-fissuration en plusieurs étapes détaillées sur la Figure 1-24. Il y a tout d'abord la déformation des liaisons interatomiques sous chargement qui affaiblit la barrière d'énergie à passer. Les fluctuations thermiques provoquent la rupture d'une liaison chimique avec la création de deux radicaux libres primaires (a). Ces radicaux très réactifs interagissent avec les macromolécules voisines (b) puis conduisent à la formation de radicaux secondaires et de bouts de chaînes stables (c). Enfin, de proche en proche, il y a nucléation d'une microfissure.

La résonance paramagnétique électronique permet le suivi des radicaux libres, l'infrarouge, le suivi du nombre de bouts de chaîne et la diffraction des rayons X aux petits angles, les microcavités formées. L'hypothèse formulée la plus sévère est que l'élément critique est l'apparition des radicaux et donc l'amorçage tandis que la propagation est considérée comme très rapide. Cette approche a trouvé écho auprès de nombreux auteurs dont Peterlin, Tobolsky [PET 75] et a été raffinée par Roux, Arndt ou Scoretti [SAN03].

Pour mieux prendre en compte les concentrations locales de contrainte en pointe de fissures et le temps de propagation, certains auteurs comme Santucci [SAN03] ont proposé

d'introduire le critère de Griffith dans le terme de barrière énergétique de la loi d'Arrhénius. L'absence de prise en compte pertinente de l'irréversibilité du phénomène semble encore limiter l'application de cette approche. Nous nous cantonnerons à l'approche initiale de Zhurkov suffisante pour décrire les phénomènes observés dans notre cas. Cette approche avait été proposée dans le cadre de l'étude du fluage des fibres aramides par Alwis [ALW03].

c) *Les essais de fatigue sur fibre unitaire*

Les essais de fatigue mécanique sur fibre unitaire menés dans des conditions de charge maximale contrôlée et sans flambement des fibres conduisent à des faciès remarquables très différents de ceux obtenus en traction ou fluage. Ce type d'essai est apparu au début des années soixante dix avec les travaux de Bunsell et Hearle sur les fibres polyamide, polyester et polyacrylonitrile [BUN71][BUN74]. Les faciès de rupture présentent sur un fragment une longue languette (longueur > 10 diamètres de fibre) et un creux complémentaire sur l'autre fragment.

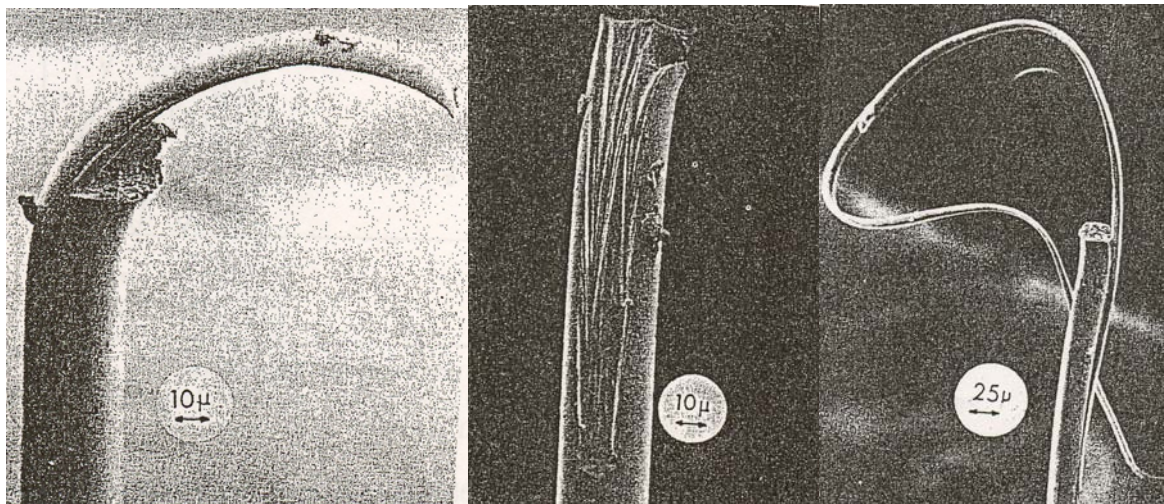


Figure 1-25 Micrographies au MEB de faciès de rupture obtenus par Bunsell après rupture en fatigue de fibre de polyamide (deux premières images) et de polyester (dernière image)[BUN76].

Le mécanisme proposé par Bunsell et repris par Oudet, Vève et Herrera consiste en une fissuration sur un défaut de surface qui pénètre perpendiculairement à l'axe de la fibre et qui est rapidement déviée dans une direction quasi-longitudinale [BUN 72]. Le faible angle de pénétration conduit à une réduction lente de la section supportant la charge au fur et à mesure de la propagation de la fissure. Le polyamide présente un angle de pénétration plus grand et donc une languette plus courte (cf. Figure 1-25) ; dans ce cas la rupture résulte d'une fissuration équivalente à une traction simple. Pour le polyester, l'angle de pénétration est plus faible ; la fissure se propage plus loin que la zone de rupture terminale : la rupture finale s'effectue en fluage.

Les scientifiques du domaine n'ont eu de cesse par la suite de tenter de mieux caractériser le phénomène de fatigue pour comprendre les mécanismes et les paramètres pertinents. Les études menées par Oudet, Vève, Hagège et Bunsell [OUD84] [BUN86] ont permis de faire apparaître l'amorphisation locale de la fibre en amont de la propagation de la fissure de fatigue grâce à des mesures infrarouges, Raman et des mesures de diffractions aux rayons X

au MET. L'importance de la contrainte minimale au cours du cycle de fatigue a aussi été mise en évidence par ces études et celle d'Herrera [HER04b]. Au dessus d'un seuil de contrainte minimale, le phénomène de fatigue n'est plus observable dans un temps raisonnable.

L'influence du gradient de contraintes longitudinales résiduelles de compression entre la zone de peau et la zone de cœur a été proposée pour expliquer l'existence du seuil en contrainte minimale [HER04a]. En effet lors d'un retour à zéro en charge, la peau passe légèrement en compression, ce qui est un cycle plus endommageant pour la structure macromoléculaire. Au dessus d'un seuil de charge minimale donné, la peau ne passe plus en compression pendant le cycle et donc le phénomène de fatigue est fortement diminué.

Herrera a récemment fait apparaître un nouveau type de faciès sur des ruptures atypiques en fatigue (<3% des ruptures) [HER05][HER04a]. Il s'agit d'une fissuration de forme conique comme présenté sur la Figure 1-25. Dans ce cas, la fissuration s'amorce à partir de la zone de cœur de la fibre et non en peau. Il a pu observer des inclusions au niveau du sommet du cône ou du fond de la cavité conique sur quelques clichés MEB des faciès concernés ; certains exemples sont présentés sur la Figure 1-26.

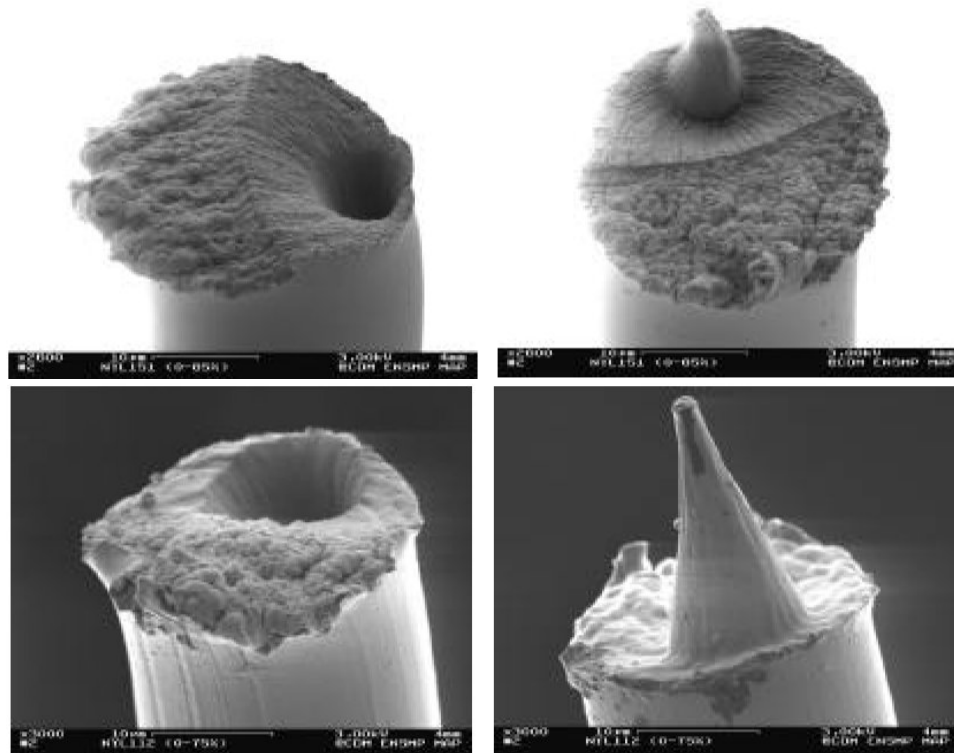


Figure 1-26 Fissuration atypique de forme conique sur une fibre de NYLON (en haut) et de polyester (en bas) [HER04a].

d) Essais de fatigue de structures complexes

Pour tenter de comprendre le comportement en fatigue de structure complexe comme le caoutchouc renforcé par des mèches de fibres thermoplastiques, les essais de disque de fatigue de Goodrich ou de tube de fatigue Goodyear sont fréquemment utilisés, même s'il n'existe pas une procédure bien standardisée. [WIN91][NAS04][YAB86][YAB87].

L'échantillon, présenté sur la Figure 1-27, est constitué de mèches de fibres enserrées dans une matrice caoutchouc. Les échantillons sont fixés de manière excentrée sur deux disques qui tournent en synchronie ; les deux disques présentent entre eux une distance et un angle variable (cf. Figure 1-27). Les échantillons subissent des efforts cycliques d'extension et de compression plus ou moins importants. Ces essais de fatigue sont réalisés avec un déplacement imposé.

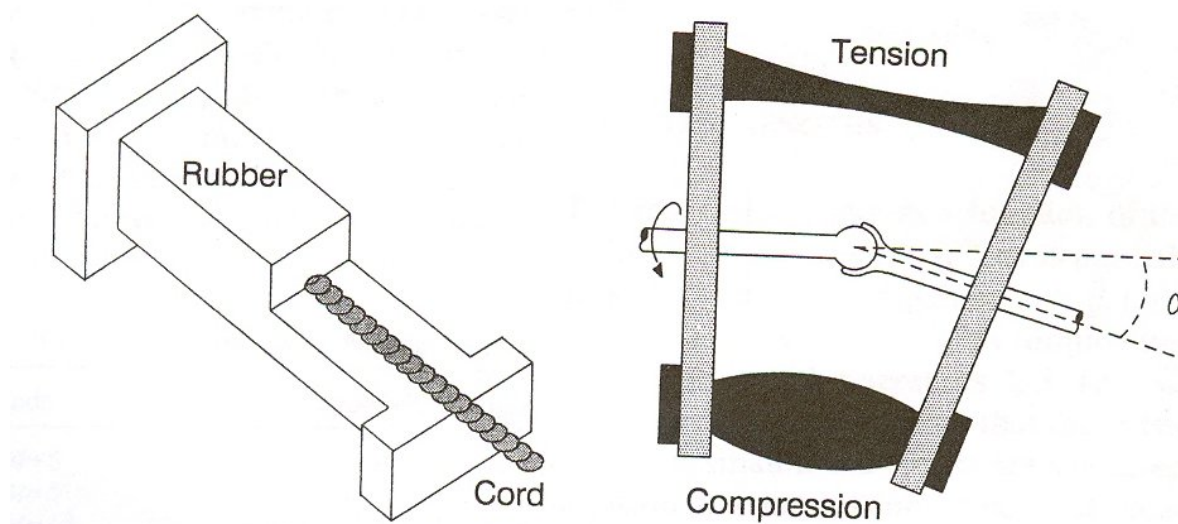


Figure 1-27 Echantillon et principe de l'essai de disque de fatigue de Goodrich.

La déformation de l'échantillon est exagérée.[WIN91]

Ce test s'avère complexe à dépouiller car il y a différents matériaux, différentes géométries et différents paramètres mécaniques. Certains auteurs ont traduit la dégradation due à la fatigue en termes de chute de contrainte à rupture de la mèche extraite de l'échantillon après fatigue. Winkler a étudié quatre conditions de déformation cyclique imposée avec la même amplitude : +20%/+5%, +10%/-5%, +5%/-10% et -5%/-20%. La condition la plus endommageante est +10%/-5% correspondant à une elongation importante et une part non négligeable de compression [WIN91].

Naskar a lui mis en parallèle la diminution de la force à rupture des mèches avec la diminution de viscosité intrinsèque, c'est à dire la diminution de la longueur macromoléculaire moyenne au cours de la fatigue. Il a aussi mis en évidence la différence entre le polyester et le NYLON. Le polyester présente de meilleures propriétés mécaniques à température ambiante en particulier un haut module mais une moins bonne résistance à la fatigue. Il a fait apparaître une dissipation d'énergie à haute température plus grande pour le polyester que pour le NYLON par mesure de la tangente de l'angle de perte en DMTA. Il a aussi suggéré que les mauvaises propriétés en fatigue pouvaient être associées à des ruptures de chaînes dues à la combinaison d'effets thermiques et mécaniques. Enfin, les micrographies MEB des fibres rompues extraites de mèches ayant subi un essai de fatigue présentent des faciès combinant rupture ductile et fragile avec une languette relativement épaisse et une fibrillation ou multi-fissuration longitudinale à proximité. Ces faciès dont un exemple est présenté sur la Figure 1-28 ne sont pas encore bien compris [NAS04].



Figure 1-28 Faciès de fibre extraite de mèche rompue après un essai de disque de fatigue de Goodrich [NAS04].

Les travaux de Yabuki ont permis d'associer le temps de vie en fatigue à l'échauffement des échantillons lors de l'essai de fatigue : plus la surface du tube de fatigue s'échauffe, plus la durée de vie est courte. Il a par ailleurs associé cette propriété de génération de chaleur dans les fibres de PET à la mobilité des chaînes moléculaires de la phase amorphe des fibres de PET [YAB86]. L'observation des fibres extraites de structures complexes soumises à des essais de fatigue conduisent là aussi, à des faciès qui n'ont jamais été correctement expliqués [BUN86]. Sur la Figure 1-29, six exemples de morphologies de rupture obtenues sont proposés. Ils présentent des fissurations longitudinales, certaines sous forme de languettes amorcées en surface, d'autres de languettes épaisses et plus courtes. Dans tous les cas, la matière semble très fibrillaire à proximité de la zone de fissuration.

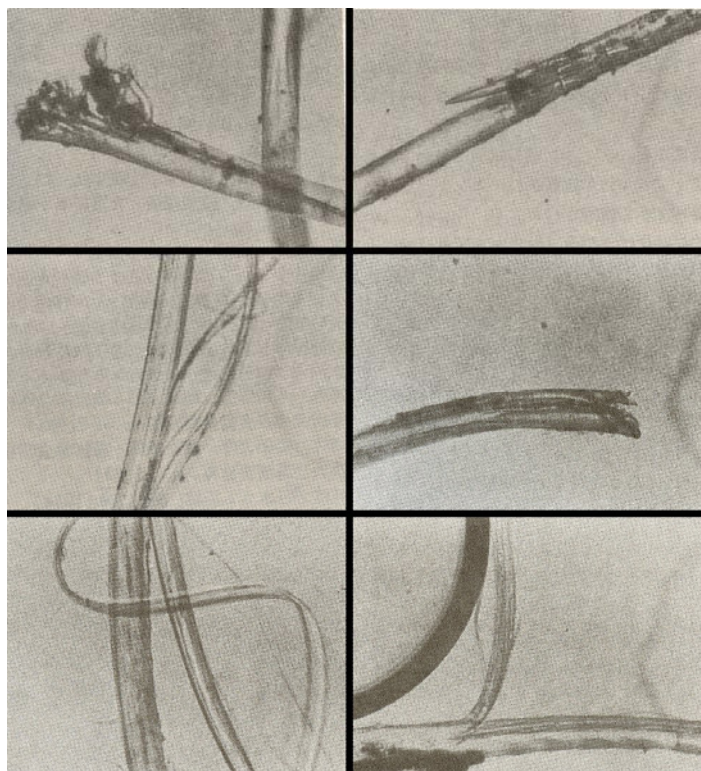


Figure 1-29 Micrographies de faciès de rupture obtenues par Yabuki sur des fibres extraites de mèches après essai de disque de fatigue [YAB86].

7) Les questions posées et les objectifs de la thèse

La thèse porte sur les phénomènes de ruine des fibres thermoplastiques soumises à une sollicitation cyclique dans les conditions de fatigue mécanique. Une description précise des essais de traction et de fluage, et des résultats obtenus, s'avèrent primordiales pour acquérir des clés de compréhension de l'endommagement par fatigue des fibres thermoplastiques.

Peu d'études ont été réalisées sur le comportement des fibres à une température constante proche ou supérieure à la température de transition vitreuse. Pourtant, les conditions thermiques d'utilisation des fibres thermoplastiques sont souvent supérieures à la température ambiante en particulier dans le cadre des applications de renfort pour lesquelles les fibres sont enserrées dans une matrice polymère faiblement conductrice de la chaleur. Des modélisations ont mis en évidence que la température en service d'un pneumatique de camion peut atteindre 120°C [LIN 04], et dans ces composites complexes ce sont les renforts textiles qui assurent la tenue mécanique. Un des objectifs principaux de ce travail est l'observation de l'influence de l'augmentation de la température sur le comportement mécanique en traction, fluage et tout particulièrement en fatigue.

Comme cela a été évoqué dans la présentation du phénomène de fatigue, les conditions mécaniques d'apparition de la fatigue sont surprenantes, avec en particulier la présence d'un seuil de contrainte minimale au dessus duquel la fatigue disparaît. A l'aide d'une approche en termes de dissipation d'énergie, nous essaierons de comprendre le lien entre les paramètres mécaniques de sollicitation et la rapidité de la fatigue. Nous essaierons aussi d'établir l'influence d'une sollicitation mécanique cyclique sur l'ensemble de la microstructure de la fibre.

A la lumière de la structure multiéchelle introduite pour la description des fibres thermoplastiques, il est important de définir quels sont les paramètres microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres. Quels sont les rôles respectifs de la structure fibrillaire, des contraintes résiduelles, des inclusions et de la structure cœur/peau sur le mécanisme de fatigue ?

Par ailleurs, les morphologies associées aux ruptures en fatigue ne sont pas complètement expliquées, en particulier, la localisation de l'amorçage de la fissure longitudinale juste sous la surface des fibres. Nous tâcherons d'établir les mécanismes de fissuration (amorçage, propagation et rupture) induits à l'échelle locale par la microstructure des fibres dans les différentes situations thermomécaniques.

L'absence de corrélation entre les phénomènes de rupture en fatigue observés à l'échelle de la fibre unitaire et ceux observés à des échelles supérieures (mèche de fibres ou structure plus complexe) constitue un point capital qui fait obstacle au transfert des résultats entre les différentes échelles. Un des objectifs de cette étude est la compréhension des faciès de rupture des fibres issues des essais Goodrich. A cet effet, des essais à l'échelle intermédiaire de la mèche seront réalisés.

Chapitre 2.

Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les différentes méthodes expérimentales utilisées lors de la réalisation de ce travail. Les moyens de caractérisations classiques des matériaux polymères sont présentés : analyse enthalpique différentielle et analyse thermomécanique. Une attention particulière est portée à la description de la machine d'essais mécaniques sur fibre unitaire. Les différentes méthodes d'observation des fibres sont ensuite proposées. Enfin, la démarche utilisée pour la caractérisation de la microstructure des fibres par diffraction des rayons X aux grands angles et aux petits angles est développée.

1) MESURE DU DIAMETRE DES FIBRES	36
2) CARACTERISATION THERMIQUE ET THERMOMECHANIQUE.....	37
a) <i>Analyse enthalpique différentielle (DSC)</i>	37
• Introduction	37
• Méthode utilisée pour la DSC conventionnelle.....	38
• Méthode utilisée pour la DSC modulée	38
b) <i>Analyse thermomécanique (DMTA)</i>	39
3) LES ESSAIS MECANQUES SUR FIBRE UNITAIRE	41
a) <i>Présentation de la machine d'essai mécanique</i>	41
• Historique	41
• Principe de fonctionnement de la machine pour les essais de fatigue	42
b) <i>Modes opératoires</i>	44
• Essai de traction	44
• Essai de fluage.....	45
• Essai de fatigue.....	45
4) ESSAIS MECANQUES SUR MECHE DE FIBRES	46
5) METHODES D'OBSERVATION	47
a) <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	47
b) <i>Microscopie optique et biréfringence</i>	48
c) <i>Méthodes spéciales de préparation d'échantillons</i>	49
6) ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	50
a) <i>Principe de la diffraction des rayons X</i>	50

- Phénomène physique..... 50
- Spécificités liées aux matériaux texturés tels que les fibres thermoplastiques 52
- b) *Essais aux grands angles* 55
 - Méthodes expérimentales utilisées..... 55
 - Principe de déconvolution..... 57
 - Obtention des paramètres microstructuraux..... 59
- c) *Essais aux petits angles*..... 62
 - Méthodes expérimentales..... 62
 - Traitement des données..... 63

1) Mesure du diamètre des fibres

La mesure du diamètre des fibres est une étape importante dans la démarche de caractérisation mécanique des fibres car elle est nécessaire pour le calcul de la contrainte nominale à partir de la charge. Elle est utilisée pour déterminer le niveau de charge nécessaire pour la réalisation d'essais de fatigue comparables en niveau de contrainte.

Le système laser LSM6000 de la société Mitutoyo permet la mesure du diamètre des fibres, il est présenté sur la Figure 2-1. Un faisceau laser est envoyé sur un miroir oscillant créant une nappe laser. Le principe de fonctionnement est basé sur l'interception par la fibre de cette nappe. Un capteur CCD placé en regard capte le balayage laser sauf au moment où la fibre fait obstacle. Le temps d'ombre est directement lié au diamètre de la fibre.

L'appareil est étalonné pour chaque type de fibre par des échantillons mesurés au Microscope Electronique à Balayage. Les réglages sont optimisés pour chaque type de fibre selon la gamme de mesure et l'opacité relative de la fibre. L'alignement de l'échantillon se fait précisément à l'aide de deux vis micrométriques de positionnement vertical et horizontal. Trois points de mesure sont pris pour chaque échantillon et la valeur moyenne est retenue pour le diamètre. La précision du système théoriquement de $\pm 0.05\mu\text{m}$ est en réalité moins bonne à cause de l'état de surface des fibres, de la présence de poussières, d'impuretés ou de défauts à l'intérieur des fibres. La précision réelle est de $\pm 0.2\mu\text{m}$.

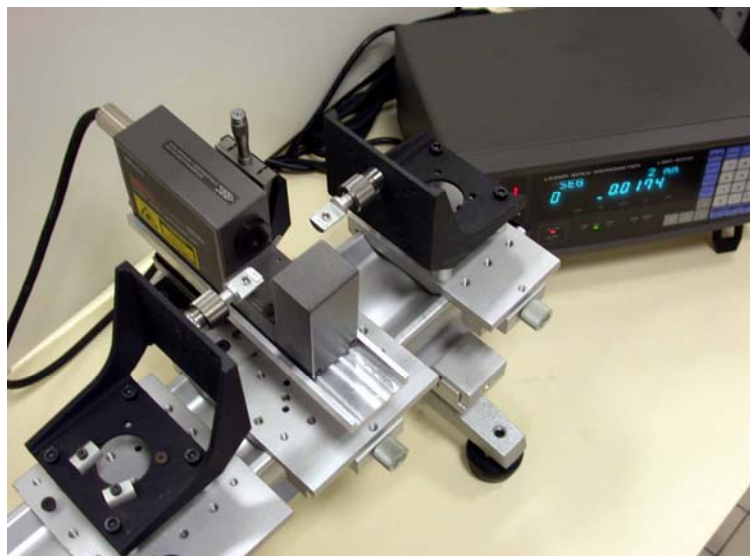


Figure 2-1 Montage laser Mitutoyo utilisé pour la mesure des diamètres de fibres.

2) Caractérisation thermique et thermomécanique

a) Analyse enthalpique différentielle (DSC)

- **Introduction**

L'analyse enthalpique différentielle ou DSC, acronyme de Differential Scanning Calorimetry, permet la mesure du flux de chaleur d'un échantillon par rapport à une référence lors d'une variation continue de température de l'ensemble (échantillon + référence). Le flux de chaleur $\frac{dH}{dt}$ est lié à la capacité calorifique du matériau C_p par :

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T,t) \quad \text{Équation 2-1}$$

Le terme de capacité calorifique dépend directement de la variation temporelle de température. Tout phénomène non réversible se traduit par des variations sur le terme $f(T,t)$, aussi appelé composante cinétique. Le flux de chaleur est modifié lors du passage des transitions ou transformations affectant les polymères : transition vitreuse, cristallisation, fusion ou d'autres phénomènes physico-chimiques tels que la réticulation ou l'oxydation.

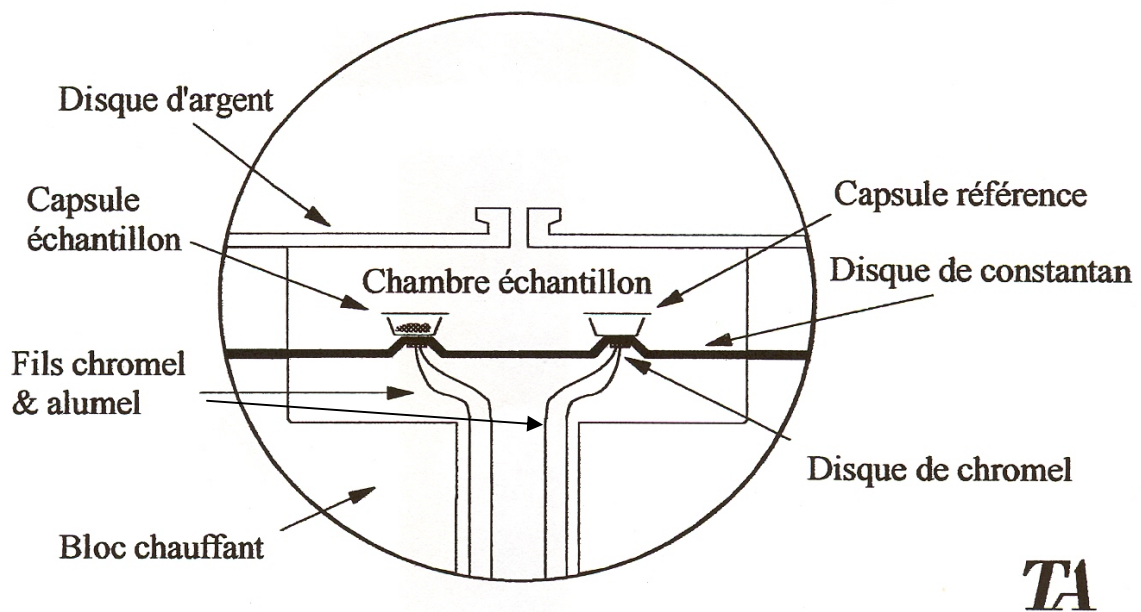


Figure 2-2 Schéma de la cellule de DSC fourni par TA Instrument

Les analyses thermiques sont réalisées sur un appareil DSC2920 Modulated DSC de la société TA instrument. La cellule de DSC est constituée d'une chambre présentant un disque de constantan sur lequel sont disposées précisément la capsule échantillon et la capsule référence comme indiqué sur la Figure 2-2. Des thermocouples (fils de chromel et alumel) en contact avec deux disques de chromel sont placés à la verticale des échantillons et permettent de déterminer le flux de chaleur. En effet, la différence de températures est proportionnelle à la différence de potentiels entre les deux jonctions constantan/chromel échantillon et référence. Après calibrage du système, la réponse des thermocouples est directement convertie en flux de chaleur. Un bloc chauffant et une circulation d'argon assurent une température homogène dans l'enceinte.

La DSC classique consiste à imposer une variation linéaire de température et suivre la variation du flux de chaleur : cette méthode a été en particulier utilisée pour suivre la fusion des semi-cristallins. Dans le cas de la DSC modulée (MDSC), un signal sinusoïdal de faible amplitude est ajouté à la variation linéaire de température. Cette technique permet de dissocier les deux composantes dans le flux de chaleur mesuré : la partie réversible correspond en particulier aux variations associées à la transition vitreuse et la partie non réversible, aussi appelée cinétique, correspond aux variations associées à la cristallisation, réticulation, évaporation d'eau ou décomposition. Le signal de fusion se répartit entre les deux termes selon les matériaux et les conditions de modulation utilisées.

La préparation des échantillons est la même pour les deux types d'essais : les mèches de fibres sont sectionnées en fragments de 5 à 7 mm de long puis insérées dans une capsule en aluminium hermétique qui est ensuite sertie. Le contact entre l'échantillon et le fond de la capsule étant primordial pour la conduction thermique, un grand soin est apporté à la mise en place des fragments de mèche au fond de la capsule. L'influence de l'environnement en particulier de l'hygrométrie est importante sur les propriétés des matériaux polymères, aussi les échantillons sont conservés dans une salle à ambiance contrôlée (21°C et 50% d'humidité relative) jusqu'au moment de l'essai.

- ***Méthode utilisée pour la DSC conventionnelle***

La DSC conventionnelle permet la mesure globale du flux de chaleur relatif en fonction du temps et de la température. Les principaux attraits de cette technique résident dans sa rapidité (temps d'expérience inférieurs à 1h) et dans la possibilité d'une large gamme de température et d'une vitesse de chauffage élevée. Mais l'équilibre entre sensibilité et précision est difficile à trouver. En effet, une forte vitesse de chauffage nuit à la résolution et une faible vitesse nuit à la sensibilité. Les transitions complexes nécessitant résolution et sensibilité sont donc difficilement décelables. La transition vitreuse produit une variation de propriétés d'autant plus faible que la fraction cristalline est élevée et le matériau orienté, elle n'est donc pas observable par cette méthode pour les thermoplastiques sous forme de fibres.

Les conditions expérimentales explorées ont été une vitesse de chauffage de 2°C/min à 20°C/min, pour une température allant de 30°C à 320°C avec des échantillons de 10 à 15mg de matière. La mesure de l'aire du pic de fusion permet de calculer l'enthalpie de fusion du matériau ΔH_{mes} . A l'aide de l'enthalpie de fusion du matériau 100% cristallin trouvée dans la littérature ΔH_{lit} , il est possible d'obtenir le taux de cristallinité X_c par :

$$X_c = 100 * \frac{\Delta H_{mes}}{\Delta H_{lit}} \quad \text{Équation 2-2}$$

La valeur de l'enthalpie de fusion du PET 100% cristallin n'est pas très précise ; comme l'a indiqué Bashir [BAS00], les valeurs obtenues varient selon les auteurs de 118 J/g à 155 J/g. Cette incertitude dans la valeur de référence entache la valeur de taux de cristallinité obtenu, dans notre étude nous avons choisi une valeur médiane pour le PET : 135J/g.

- ***Méthode utilisée pour la DSC modulée***

La DSC modulée est plus complexe à mettre en œuvre car il y a plus de paramètres expérimentaux à optimiser. Par ailleurs, pour que l'insertion de la modulation superposée soit pertinente, il faut que cette variation linéaire ne soit pas trop importante. A partir du flux de

chaleur modulé, le logiciel calcule par une méthode de transformée de Fourier la valeur moyenne qui correspond au flux de chaleur total. De plus, la capacité calorifique est calculée comme le rapport entre le flux de chaleur modulé et la vitesse de variation de température modulé. Ainsi, par combinaison des deux résultats, les deux composantes réversible et non réversible sont séparées.

Les conditions expérimentales optimales sont une vitesse de chauffage linéaire de 5°C/min avec une modulation de +/-2°C toutes les 80s pour une température allant de 20°C à 180°C. Ces conditions permettent l'obtention de la transition vitreuse sur les fibres thermoplastiques grâce au signal du flux de chaleur réversible (« reverse heat flow »). Par ailleurs, un programme combinant un essai de DSC modulé jusqu'à 160°C (caractérisation de la température de transition vitreuse) et un essai de DSC simple à 10°C/min jusqu'à 320°C (obtention des caractéristiques de la fusion) a pu être établi.

b) Analyse thermomécanique (DMTA)

Le principe de l'analyse thermomécanique dynamique ou DMTA pour Dynamical Mechanical Thermal Analysis consiste à solliciter mécaniquement un échantillon à une extrémité par un déplacement cyclique d à une fréquence ω et de mesurer la force transmise F . Comme il a été présenté dans la partie introduisant la transition vitreuse des thermoplastiques semi-cristallins du chapitre 1, le module imaginaire E^* est donné par :

$$E^* = E' + iE'' = A \frac{F(\omega)}{d(\omega)} \cdot (1 + i \cdot \operatorname{tg}(\delta))$$

Équation 2-3 (rappel des équations 1-5 et 1-6)

Le déplacement est imposé par un pot vibrant à la fréquence souhaitée. $F(\omega)$ est mesurée par un capteur de force dynamique piézoélectrique placé dans l'excitateur électrodynamique pour la gamme de fréquences [5Hz ; 1000Hz], ou par un capteur piézorésistif dit « statique » car il permet la mesure des forces statiques et dynamiques pour des fréquences faibles [0.01Hz ; 100Hz]. $d(\omega)$ est mesuré par un capteur de déplacement capacitif inséré dans l'excitateur. L'angle de phase δ , déphasage entre la force dynamique et le déplacement dynamique est calculé par traitement des signaux $F(\omega)$ et $d(\omega)$ par transformée de Fourier rapide. Il est ainsi possible de calculer $\operatorname{tg}(\delta)$ puis le module complexe.

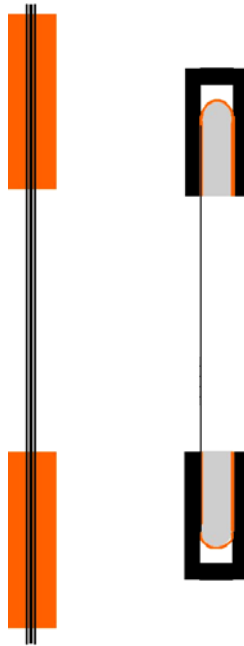


Figure 2-3 Echantillon constitué d'une mèche de fibres parallèles (390 fibres) et amarrage utilisé pour la fixation dans les mors de la machine de DMTA.

La machine de DMTA Métravib VA 4000 est utilisée avec le logiciel Dynatest, qui permet de gérer les paramètres mécaniques et thermiques. Chaque essai est réalisé sur une mèche entière (390 fibres quasi-parallèles), fixée à ses deux extrémités dans du ruban adhésif. La longueur de jauge possible est comprise entre 20 et 40 mm. L'amarrage de la mèche dans les mors est réalisé en entourant celle-ci autour d'une lamelle métallique de 2 mm de large et de 10 mm de long comme présenté sur la Figure 2-3. Cette méthode permet une répartition des forces de serrage et empêche le glissement dans les mors. Les mors lisses sont utilisés pour ne pas endommager les fibres.

Le système réalise un asservissement en charge cyclique ou en déplacement cyclique à la valeur souhaitée et fournit un nombre de données conséquent : module réel, imaginaire, tangente de l'angle de perte, énergie fournie, énergie dissipée... Outre les soucis d'amarrage et de serrage, le travail sur les mèches est rendu difficile par le flambement des fibres : qui présentent mécaniquement une raideur quasi-nulle en compression. Pour que l'asservissement soit correct, il convient de maintenir une contrainte suffisante sur la mèche au cours de tout l'essai pour que celle-ci ne passe jamais en compression.

La caractérisation mécanique des matériaux, utilisant le suivi du module imaginaire pour une large gamme de température et de fréquence, permet de définir les domaines d'application des différents matériaux. Par un suivi du module réel et de la tangente de l'angle de perte au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement à vitesse constante, il est possible de repérer la transition vitreuse et de la caractériser. Les essais ont été réalisés en conditions standards avec une mèche de 390 fibres sous une charge imposée de 5N à une fréquence de 50 Hz et lors d'un chauffage à une vitesse de 5°C/min Puis l'effet de la fréquence a été étudié en la faisant varier dans la gamme [2, 5, 20, 100Hz].

3) Les essais mécaniques sur fibre unitaire

a) Présentation de la machine d'essai mécanique

Lors du développement de la machine d'essais au Centre des Matériaux, l'objectif était de permettre la réalisation à la fois d'essais de traction, de fluage, de relaxation et de fatigue.

Cependant, les essais de fatigue impliquent une mise en œuvre plus difficile car ils nécessitent un suivi constant de l'évolution de la longueur de la fibre au cours de la sollicitation cyclique et le maintien d'une charge maximale constante ; en effet, au cours de l'essai, deux phénomènes peuvent apparaître de manière concomitante :

- la relaxation de la fibre (déformation plastique, fluage)
- l'augmentation de la rigidité de la fibre (l'équivalent de l'écroutissage des matériaux métalliques).

Nous allons présenter le contexte qui a conduit à la conception de cette machine d'essai sur fibre unitaire en insistant sur les choix techniques nécessaires à la réalisation d'essais de fatigue à température contrôlée.

• Historique

Pour étudier la fatigue dans les fibres thermoplastiques, les premières machines (dans les années 60), fonctionnaient avec le même principe que les machines de fatigue utilisées pour les matériaux métalliques. Un déplacement cyclique constant était imposé et l'évolution de la charge était enregistrée.

Dans le cas d'un polymère, chaque cycle provoque une déformation résiduelle par la déformation plastique du matériau. La charge maximale diminue tandis que la fibre flambe de plus en plus lors du retour au zéro de déplacement (Figure 2-4a).

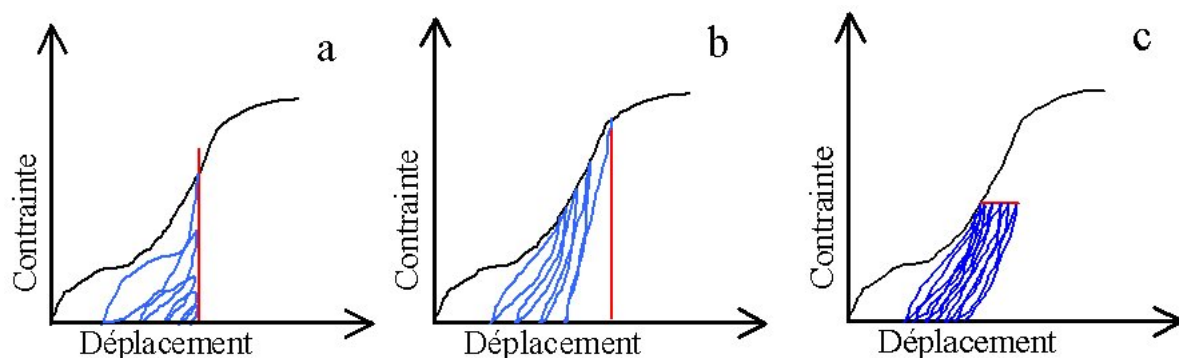


Figure 2-4 Courbes contrainte / déplacement pour des essais de fatigue à amplitude de déplacement constant (a), avec suivi de la déformation grâce à la méthode de Lyons et Prevorsek (b), enfin en maintenant la charge maximale constante avec la méthode de Bunsell (c)

Pour éviter le flambement de la fibre, Lyons et Prevorsek [PRE71] ont développé un système à déformation imposée. La fibre est fixée entre un mors fixe et un mors mobile, ce dernier s'adapte à la déformation de la fibre à chaque cycle en supprimant une longueur de fibre correspondant à la déformation plastique au cours du cycle. La machine forcément verticale travaille à faible fréquence mais permet plusieurs essais en parallèle. Au cours de l'essai en sollicitation cyclique, la partie testée de la fibre diminue et donc le volume de fibre testé change. La charge maximale appliquée augmente au cours du cyclage (Figure 2-4b).

C'est le mécanisme de traction qui est plus vraisemblablement la cause de la rupture de la fibre.

Pour réaliser un essai de fatigue sur fibre dans des conditions constantes, la machine utilisée doit être capable de maintenir la charge maximale constante tout au long de l'essai (Figure 2-4c). Bunsell et Hearle ont proposé une première machine dans les années soixante-dix : « the universal fiber tester » qui n'a cessé d'être développée pour permettre des essais mécaniques plus complexes et précis sous très faible charge [BUN71].

- ***Principe de fonctionnement de la machine pour les essais de fatigue***

La Figure 2-5 présente la machine d'essais mécaniques dans la configuration de fatigue. Les extrémités de la fibre sont fixées sur deux supports en bristol encollés de néoprène. Elles sont serrées entre deux mors, l'un lié à une cellule de charge montée sur un chariot mobile dirigé par une vis mère dont la position est fixée par un moteur. L'autre mors est fixé sur un pot vibrant assurant la sollicitation cyclique. Un système électronique d'asservissement compare en permanence la valeur de la charge maximale demandée à la valeur de la charge maximale mesurée par le capteur de charge. Pour un essai de fatigue, la charge maximale est obtenue par la somme de la charge moyenne et de la demi-amplitude crête à crête. Un capteur LVDT (Linear Voltage Displacement Transducer) permet le suivi de l'allongement de l'échantillon au cours de l'essai.

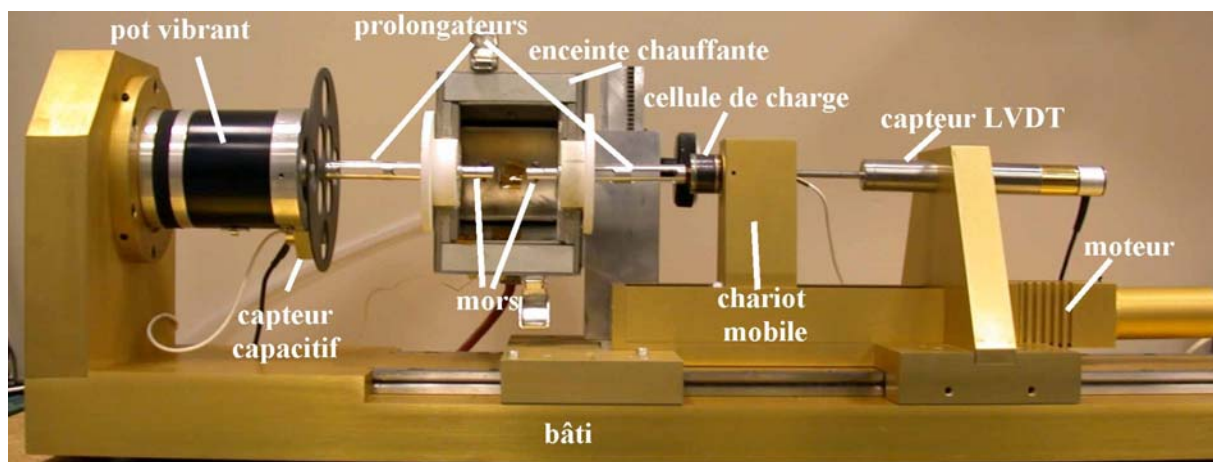


Figure 2-5 Machine d'essais de fatigue mécanique sur fibre unitaire à température contrôlée.

La sollicitation cyclique est obtenue à partir d'un pot vibrant fonctionnant comme un excitateur électrodynamique à aimant permanent fixe. Le pot peut travailler de 20 Hz à 18 kHz mais la fréquence de travail habituelle est de 50 Hz. L'amplitude de déplacement pilotée par la tension aux bornes de la bobine à 50 Hz est de ± 2.5 mm au maximum.

Dans la gamme des faibles charges (charge à rupture typique des fibres de [20g, 50g]), seuls les capteurs à jauges semi-conductrices permettent de répondre rapidement à une sollicitation cyclique avec une bonne précision. Une cellule de charge Sensotec de 250g, étalonnée de 0 à 100g avec une précision de 0.01g a été utilisée. Cet équipement permet le suivi des parties statique et dynamique de la charge.

Le capteur capacitif a été inséré lors de cette étude afin de permettre la mesure du déplacement sans contact à 50Hz et donc le suivi de la déformation de la fibre au cours de

chaque cycle, alors que le capteur LVDT ne mesure que la partie statique ou lentement variable. L'étalonnage se fait dans la plage de travail +/- 3 mm. La limite en fréquence imposée par la carte d'acquisition est supérieure à quelques dizaines de kHz. Pour un essai à 50Hz avec 200 points par cycle de fatigue, il n'y a aucune difficulté pour l'acquisition des données.

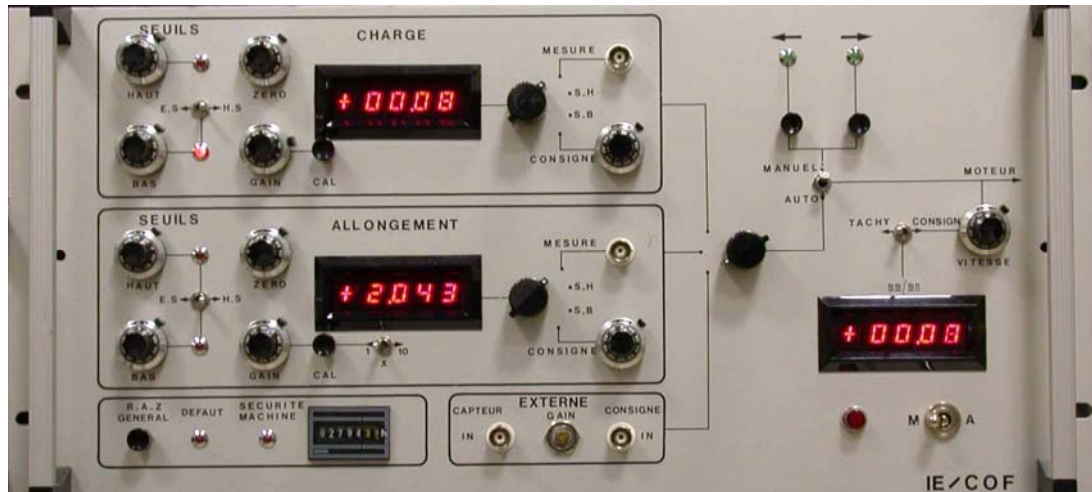


Figure 2-6 Système électronique de pilotage : réglages des différents seuils de sécurité, de la consigne, de la vitesse du moteur, visualisation des mesures de charge, d'allongement et du temps de vie.

Un système électronique permet de piloter la machine ; il est constitué d'un rack de pilotage de l'asservissement et de la gestion des seuils présenté sur la Figure 2-6. L'acquisition et le stockage des données sont réalisés à l'aide d'une carte National Instrument pilotée par le logiciel ATS de la société SYSMA.

Une enceinte avec une résistance chauffante externe couplée à un système d'air pulsé assure le chauffage de l'échantillon dans une gamme de température comprise entre 20°C et 180°C. Des thermocouples permettent un suivi permanent de la température et une régulation par un système électronique conçu autour d'un régulateur de type Eurotherm. Pour éviter un gradient de température le long de la fibre, celle-ci est maintenue par des mors chauds i.e. dans le four. L'installation de l'enceinte chauffante entre le pot vibrant et le capteur de charge nécessite l'ajout de prolongateurs en aluminium percés. Ceux-ci provoquent une augmentation de la masse du système qui dégrade légèrement le signal ajoutant de l'inertie et augmentant la compliance du système. Ils permettent aussi d'éloigner le capteur de charge de la partie chauffante.

La conduction thermique au travers du mors et du prolongateur provoque néanmoins l'échauffement du capteur à jauges semi conductrices et donc la dérive du signal. Un refroidissement à air est inséré au niveau du prolongateur concerné sous forme d'une boîte à air fonctionnant avec de l'air comprimé. A une température de 100°C, le système est stable au bout de 30 minutes : la dérive du capteur de charge est alors de 1,3 g. Il subsiste une instabilité du signal d'amplitude 0,5g à charge nulle, elle disparaît dès que l'on se place à charge non nulle.

Les différentes caractéristiques techniques de la machine d'essais mécaniques sont réunies dans le Tableau 2-1.

<i>Caractéristiques techniques de la machine</i>		
Température		[20°C, 180°C]
Taille de l'échantillon	Longueur de jauge à l'ambiante	[0 mm, 300 mm]
	Longueur de jauge à chaud	[0 mm, 25 mm]
	Diamètre	à partir de 8 µm
Précision des capteurs	Déplacement lent (LVDT)	50µm (de 0 à 50 mm)
	Déplacement rapide (capacitif)	12 µm (de 0 à 6 mm)
	Charge	0.1 g (de 0 à 100g)
→ Obtention de la charge en fonction du déplacement, en temps réel		
Type d'essais possibles	Traction	vitesse : [0, 80 mm/min]
	Fluage	
	Relaxation	{ Fréquence utilisée : 50 Hz Battement du pot : +/- 2.5 mm
	Sollicitation cyclique	

Tableau 2-1 Caractéristiques techniques de la machine d'essai mécanique
Sur fibre unitaire

b) Modes opératoires

- *Essai de traction*

L'essai de traction consiste en une augmentation contrôlée de la charge à une vitesse de déplacement constante choisie jusqu'à la rupture de la fibre. Compte tenu des faibles déformations impliquées et de l'absence de striction, la déformation est considérée comme homogène : les essais sont réalisés à vitesse de déformation constante. Les essais de traction ont été menés à différentes températures de 20°C à 180°C et pour différentes vitesses de déformation de 0.002%/s à 24%/s. Les essais de traction normalisés durent de 15 à 30 s. La configuration expérimentale simplifiée utilisée pour cet essai est présentée sur la Figure 2-7.

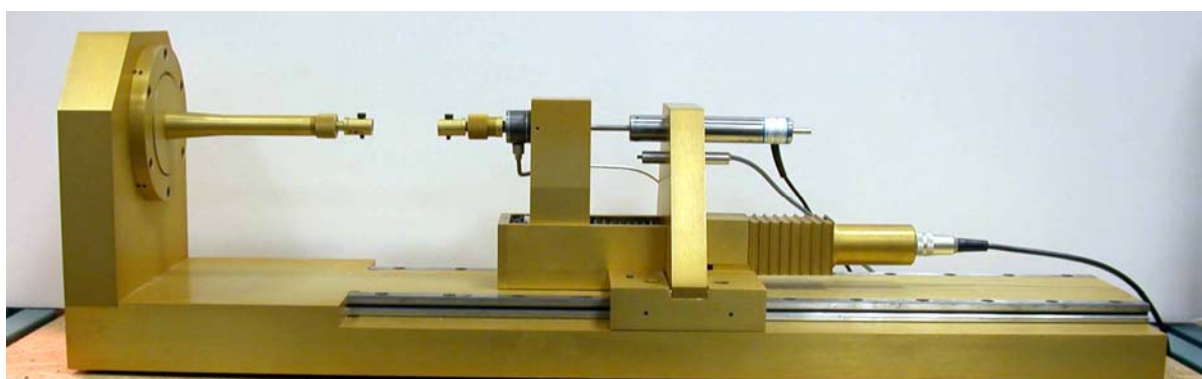


Figure 2-7 Machine d'essai de traction uniaxiale sur fibre unitaire à température ambiante.

Cet essai permet d'obtenir les caractéristiques fondamentales des fibres par l'étude de la courbe contrainte en fonction de la déformation :

- la **contrainte à rupture** nominale est le rapport entre la force à rupture et la section de la fibre calculée à partir du diamètre initial : c'est la valeur de référence pour tous les essais de fatigue et de fluage.

$$\sigma = \frac{F}{\pi d^2/4}, \text{ en particulier, } \sigma^{rupt} = \frac{F^{rupt}}{\pi d^2/4} \quad \text{Équation 2-4}$$

- la **déformation à rupture** nominale est le rapport entre l'allongement terminal et la longueur initiale de l'échantillon.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}, \text{ en particulier, } \varepsilon^{rupt} = \frac{\Delta l^{rupt}}{l_0} \quad \text{Équation 2-5}$$

- le **module d'élasticité** aussi appelé module initial ou module d'Young correspond à la pente à l'origine de la courbe contrainte/déformation.

$$E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_0 \quad \text{Équation 2-6}$$

Nous avons choisi d'exprimer les contraintes en fonction de la valeur du diamètre initial sans tenir compte de l'évolution de la section. En effet, nous ne disposons pas de la mesure de diamètre in situ. Pour s'en abstenir, il faudrait prendre une hypothèse isovolumique. Cette hypothèse forte n'est pas valide pour les matériaux fortement orientés dans lesquels l'endommagement conduit à de la fibrillation et des variations locales de densité.

- ***Essai de fluage***

L'essai de fluage consiste en une augmentation de la charge imposée à la fibre jusqu'à un seuil voulu, puis un maintien de cette charge avec le suivi de la déformation au cours du temps jusqu'à la rupture. La mise en charge se fait d'abord à vitesse rapide (~50%/s) jusqu'à ce que la charge atteigne 90% de la charge visée puis, une variation de plus en plus lente jusqu'à la valeur voulue afin d'éviter tout overshoot. Cette valeur de charge est ensuite maintenue constante jusqu'à rupture.

Les essais ont été menés sur la même machine que pour les essais de traction et fatigue. Les essais sont définis par le niveau de contrainte relatif à la contrainte à rupture. Ainsi, pour une fibre de 18µm avec une valeur médiane de contrainte à rupture en traction de 1GPa, un essai à 80% de la contrainte à rupture est obtenu par le maintien d'une contrainte de 0.8GPa soit 20.74g. Les essais de fluage sont réalisés pour différentes valeurs de contrainte relative de 75% à 90% et différentes températures d'essai : de 20°C à 180°C. Pour chaque essai, la valeur de la charge dépend du diamètre de la fibre et de la contrainte à rupture en traction dans les conditions de température choisies.

- ***Essai de fatigue***

Les essais de fatigue mécanique sur fibre unitaire sont réalisés en charge contrôlée ; la sollicitation cyclique est imposée entre une valeur minimale : F_{min} et une valeur maximale F_{max} (cf. Figure 2-8). Ces valeurs sont relatives à la valeur à rupture en traction simple dans les conditions d'essai (même matériau, même température). La mise en charge se fait de la même manière que pour les essais de fluage mais c'est la charge maximale qui est le paramètre d'asservissement.

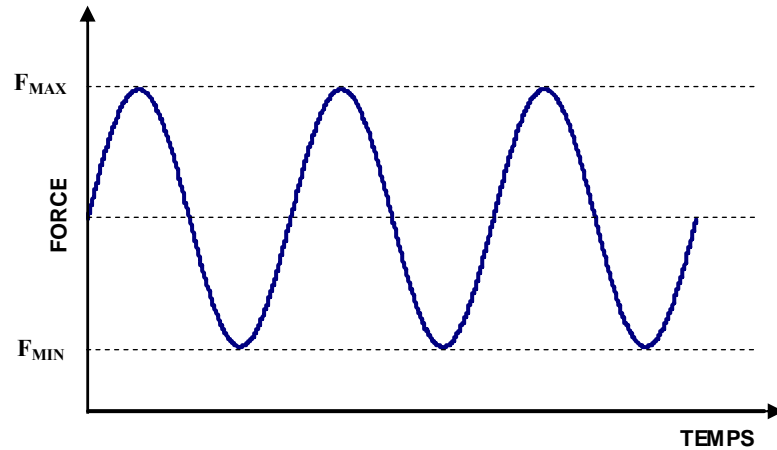


Figure 2-8 Schéma montrant les paramètres variables dans un essai de fatigue.

Si pour un type de fibre, la contrainte à rupture médiane obtenue pour un nombre suffisant de fibres est de 1GPa à température ambiante, et que la fibre testée a un diamètre de 18 μ m, un essai de fatigue 5%-80% à température ambiante signifie une sollicitation cyclique à 50Hz entre 5% de la contrainte à rupture à température ambiante soit 0.05 GPa et 80% soit 0.8GPa, ou exprimé en terme de charge : une sollicitation cyclique entre 1.30 et 20.74g.

Pour maintenir la charge maximale constante, il est nécessaire soit d'augmenter l'espacement entre les mors, soit de le diminuer. Ces changements sont dus à l'orientation et l'alignement de la structure moléculaire. Expérimentalement, on constate, au cours des premiers milliers de cycles, une augmentation de la rigidité de la fibre tandis que le fluage devient prépondérant par la suite ; celui-ci se traduit par un déplacement de la boucle d'hystérésis (Figure 2-4c).

4) Essais mécaniques sur mèche de fibres

Les essais de fatigue sur mèche de fibres à 50Hz ont été rendus possible d'une part, grâce au développement d'un logiciel dédié à l'étude de la fatigue par Metravib adapté sur la machine d'analyse thermomécanique DMTA (logiciel multidyne) et d'autre part, par la mise au point d'une méthode d'amarrage et de serrage adaptée, point très critique pour les essais de fatigue à grande amplitude. Les échantillons et l'amarrage utilisés sont les mêmes que pour les essais de DMTA, avec une longueur de jauge de 42mm.

L'asservissement en charge ou en déplacement cyclique est conçu pour des matériaux parfaitement élastiques, mais le signal de charge est nettement inélastique. Le signal de déplacement est lui quasi-sinusoïdale. Devant l'incapacité du système à réaliser un asservissement correct en charge, nous avons opté pour une contrainte moyenne imposée et un asservissement sur le déplacement sinusoïdal superposé.

La réalisation d'un essai se déroule en plusieurs étapes : l'équilibrage du pot vibrant, la mise en place de l'échantillon et l'application de la charge qui correspond à la charge moyenne visée. Enfin, un déplacement dynamique à 50 Hz est imposé ainsi qu'un nombre de cycles à effectuer. La forme du signal de charge n'est pas symétrique lors de l'application d'un déplacement sinusoïdal ; le temps passé aux faibles charges est plus important qu'aux

fortes charges. Il est nécessaire d'imposer une valeur de charge statique inférieure à la valeur moyenne souhaitée en cours d'essai cyclique.

Les essais sont menés pour différentes valeurs de charges moyennes de 25 à 33N et une amplitude de déplacement de 1.8 à 2.2mm. En choisissant bien la valeur moyenne de charge et l'amplitude crête à crête du déplacement, il est possible d'effectuer des essais de fatigue avec une contrainte équivalente imposée entre 1% et 70% de la contrainte à rupture de la mèche. Ces conditions permettent de réaliser des essais pendant plus de 400 000 cycles.

Il a été jugé important de mesurer la température de la mèche lors de l'essai. Devant la difficulté à obtenir une telle mesure avec des conditions mécaniques difficiles, plusieurs méthodes ont été croisées pour être sur de mesurer une température pertinente. La jauge de température associée au système de DMTA placée à une distance de quelques millimètres de la mèche a été utilisée avec l'enceinte fermée. Un thermocouple a été inséré au sein même de la mèche permettant de suivre la variation de température précise au cœur de la mèche. Le thermocouple est placé à la base de la mèche c'est à dire du côté du mors fixe subissant ainsi moins de déplacement et donc de frottement. Enfin, un pyromètre sans contact a permis de vérifier la gamme de température observée, même si son utilisation a été rendue difficile par la taille minimale de la zone d'observation : 0.6mm alors que la mèche ne fait que 0.4mm.

5) Méthodes d'observation

a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un outil particulièrement pertinent pour l'observation des faciès de rupture de part sa profondeur de champ et sa forte résolution. Bunsell et Hearle [BUN72] ont utilisé cet appareil pour l'observation des morphologies de rupture de fibres thermoplastiques quasiment dès son avènement au début des années soixante-dix. Un atlas a été régulièrement publié dans le magazine « Textile manufacturer » dès 1972. Hearle et son équipe réunirent et sélectionnèrent les différents types de faciès pour toutes sortes de fibres dans un magnifique recueil publié pour la première fois en 1988 : « Atlas of fibre fracture and damage to textiles » [HEA00]. Les principales difficultés rencontrées pour l'observation des échantillons polymères au MEB proviennent de :

- l'accumulation de charges induites par l'impact du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon et la faible conductivité électronique du milieu,
- l'échauffement local dû à la faible conductivité thermique des polymères.

Pour minimiser ces problèmes, les fibres enserrées dans un ruban adhésif en aluminium sont métallisées avec une couche de 3 nm d'Or/Palladium à l'aide d'un pulvérisateur Cressington 208HR travaillant sous vide secondaire. Il convient alors de trouver un compromis entre la diminution de la tension d'accélération du faisceau électronique et le maintien d'une résolution suffisante au grandissement souhaité.

Le microscope électronique à balayage utilisé pour l'observation des morphologies de rupture est un Gemini 762 commercialisé par Zeiss. Ce microscope équipé d'un canon à émission de champ permet de travailler avec une tension d'accélération de 0,2 à 30 kV sous vide secondaire (10^{-4} hPa). Deux types d'utilisation ont été exploités : l'observation en électrons secondaires et la microanalyse X par sélection d'énergie ou EDS (acronyme de Energy Dispersive Spectrometry). Les conditions de travail choisies pour les observations

sont une distance de travail de 3 à 4mm, pour conserver une résolution optimale jusqu'à un grandissement de 25000 et une tension d'accélération de 2 kV.

Pour l'analyse EDS, la distance de travail choisie est de 11mm et la tension d'accélération de 10 kV. Cette valeur constitue un compromis entre l'excitation d'un maximum de niveaux d'énergie électronique des atomes de la cible et un moindre endommagement de la fibre par échauffement ou déplacement de la fibre sous le faisceau par effet de charge. Trois sortes d'analyses différentes ont été pratiquées : spectre ponctuel, spectre surfacique sur une zone d'intérêt ou cartographie d'éléments sélectionnés. Pour chacune des analyses, pilotées par le logiciel du Voyager IV Thermo Noran, il a fallu optimiser les temps de mesure et la résolution souhaitée pour ne pas endommager la fibre mais obtenir le plus grand nombre de coups. Dans le cas de la cartographie X, la fonction « point dwell map » qui permet de balayer point par point la zone d'intérêt a été exploitée. Le meilleur compromis a été trouvé avec une faible résolution (image de 32*32 pixels) et un temps d'acquisition relativement long (0,7 s).

Pour toutes ces observations, un paramètre important est le positionnement de la fibre sur le ruban adhésif métallique : une fibre pendante de plus de 4-5 mm vibre sous le faisceau, est moins bien métallisée et donc charge plus rapidement conduisant à des clichés de moins bonne qualité. Par ailleurs, le positionnement de la fibre sous le faisceau obtenu à l'aide d'un déplacement en X/Y, d'une rotation et de l'inclinaison permettant d'orienter l'échantillon est critique pour l'obtention du maximum d'intensité et du minimum d'absorption.

b) Microscopie optique et biréfringence

Le principal intérêt de la microscopie optique en transmission est de pouvoir observer l'intérieur de la fibre ; le polyester et le polyamide sont transparents à cette échelle (20 μ m). Le suivi de la fissuration interne et la présence d'inclusions sont très difficilement observables par d'autres techniques comme le MEB, ou le Raman... Deux microscopes ont été utilisés lors de cette étude : un Reichert et un Leica équipé d'une caméra CCD de Leica pilotée par le logiciel Im1000 fourni par Leica. Plusieurs objectifs ont été employés, présentant des grossissements de 20 à 100 fois.

Les échantillons polymères sont placés entre une lame et une lamelle objet et immergés dans une huile minérale d'indice de réfraction $n = 1.515$. Cette valeur proche de l'indice de réfraction du polyester et du polyamide permet de minimiser les phénomènes de réflexion et de réfraction optique sur la surface courbe des fibres. Dans les conditions optimales d'observation, les plus petits objets observables peuvent être inférieurs à 0.4 μ m.

Les observations sont souvent réalisées en lumière polarisée, i.e. entre polariseurs croisés afin d'améliorer le contraste de l'image. Les polymères semi-cristallins très orientés tels que les fibres thermoplastiques constituent un milieu fortement anisotrope. Ils présentent des vitesses de propagation des ondes électromagnétiques différentes suivant la direction du champ électromagnétique de l'onde lumineuse et donc des indices de réfraction différents. La biréfringence est la mesure de cette différence d'indices selon les directions principales d'anisotropie.

Dans le cas d'un semi-cristallin avec une fraction cristalline de X_c , la biréfringence peut se décomposer en trois termes :

$$B = X_c f_c B_c + X_a f_a B_a + \text{facteur de forme} \quad \text{Équation 2-7}$$

Avec f_c et f_a , les fonctions d'orientation des phases cristalline et amorphe et B_c et B_a , les biréfringences intrinsèques des phases cristalline et amorphe. Le facteur de forme essentiellement lié à des phénomènes de biréfringence aux interfaces peut être négligé dans ce cas.

Par ailleurs, sous un faisceau incident d'intensité I_0 , l'intensité transmise I par un milieu anisotrope d'épaisseur e et de biréfringence Δn placé entre un polariseur et un analyseur croisé est donné par :

$$I = I_0 \sin^2(2\beta) \sin^2\left(\frac{\pi e \Delta n}{\lambda}\right) \quad \text{Équation 2-8}$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau et β l'angle entre la direction du premier polariseur et l'une des directions principales de biréfringence, β est donc défini à $\pi/2$ près.

Les conditions d'extinction, c'est à dire pour lesquelles l'intensité transmise est nulle, apparaissent pour :

- $\beta = 0, \left[\frac{\pi}{2}\right]$ permet d'obtenir les directions principales de biréfringence, ces conditions

sont qualifiées de géométriques

- $\Delta n = 0$ quelle que soit la longueur d'onde, cette condition est utilisée pour la mesure de la biréfringence par l'insertion d'un compensateur variable qui permet d'effectuer la mesure par une méthode de zéro.

Pour un positionnement angulaire de l'échantillon proche des conditions d'extinction, une faible variation locale de biréfringence, c'est à dire de faible variation d'orientation ou de fraction cristalline induit une forte variation de couleurs et donc un contraste important. Une lame de gypse ou lame d'onde est parfois insérée dans le système, elle décale le spectre de la lumière d'un ordre, ce qui peut conduire à un contraste encore meilleur. Des mesures ponctuelles de la biréfringence ont été effectuées à l'aide d'un compensateur variable de deux ordres ajouté à un compensateur fixe de trois ordres nécessaire pour atteindre l'extinction pour ce milieu très biréfringent.

c) Méthodes spéciales de préparation d'échantillons

Des coupes quasi-longitudinales ont été réalisées afin d'obtenir une surface de coupe la plus grande possible. Les coupes nettes réalisées à l'aide d'une lame de rasoir présentent une forme elliptique avec un grand axe de plus de dix diamètres de fibres. Ces coupes sont ensuite métallisées et observées au MEB avec une microanalyse pour faire apparaître d'éventuelles inclusions à l'intérieur des fibres.

Des coupes microtomes diamétrales ont été pratiquées sur les extrémités de fibres fissurées. La zone d'intérêt de la fibre est tout d'abord encollée dans une colle cyanoacrylate afin d'obtenir la tenue mécanique suffisante pour permettre la coupe. Un ultramicrotome, ultracut microtome de Leica, est ensuite utilisé pour réaliser les coupes de 1 ou 1,5 μm à température ambiante. Un couteau diamant présentant un angle de 35° permet une coupe nette. Les paramètres tels que la vitesse de coupe et le positionnement de la fibre par un jeu de

rotations sont primordiales afin d'éviter des coupes oblongues, ou enroulées sur elles-mêmes. Les lamelles sont ensuite récupérées à la surface de l'eau pure par capillarité à l'aide d'une micro-épauvette. Elles sont ensuite positionnées sur une lamelle pour l'observation par microscopie optique à transmission.

Une pyrolyse des fibres a été réalisée pour caractériser les éléments contenus dans la fibre hors polymère. Des échantillons de 5g de fibres coupées et placées dans des creusets céramiques sont pyrolysés à 500°C pendant une heure. Cette température de 500°C a été choisie pour permettre une oxydation complète et rapide des macromolécules organiques afin de les transformer en éléments carbonés gazeux. Les résidus obtenus sont les traces des éléments plus lourds (métaux, halogènes...) introduits au cours du procédé de fabrication. Ils sont placés sur un ruban adhésif carbone, métallisés puis observés et analysés au MEB afin de définir leur nature et leur forme caractéristique.

6) Analyse de la microstructure par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée dès l'apparition des matériaux macromoléculaires pour mieux comprendre leur microstructure. Deux techniques de diffraction ont été exploitées au cours de cette étude afin d'obtenir différents paramètres de l'organisation moléculaire locale du polyester. La diffraction des rayons X aux grands angles ou WAXS (acronyme de Wide Angle X-ray Scattering) permet de caractériser l'organisation sur des distances de quelques liaisons moléculaires typiquement de 1 à 20Å. Cette technique permet en particulier de caractériser la maille triclinique de la phase cristalline, son orientation moyenne mais aussi celle de la phase amorphe. La diffraction des petits angles ou SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) donne des informations à une échelle plus grande (> 50Å) ; elle a principalement été utilisée pour caractériser la longue période.

a) Principe de la diffraction des rayons X

- **Phénomène physique**

Le processus physique fondamental à l'origine du phénomène de diffraction des rayons X est la diffusion élastique du rayonnement par les atomes de la cible. Chaque atome se comporte comme un émetteur local de rayons X ; s'il existe une périodicité dans le positionnement des atomes, les rayonnements X transmis peuvent générer des interférences constructives (les ondes s'ajoutent) ou destructives (les ondes s'annulent) conduisant à la diffraction.

Un cristal considéré comme entité mathématique peut se décomposer en un **réseau** qui traduit la périodicité tridimensionnelle de la structure et un **motif** qui correspond au contenu matériel, à l'unité élémentaire répétée sur tout le réseau. Chaque nœud du réseau possède le même environnement : les vecteurs joignant deux nœuds quelconques du réseau représentent les translations qui permettent de passer d'un point du cristal à un point homologue (i.e. avec le même environnement matériel). Ainsi en choisissant un point origine O et trois vecteurs non coplanaires ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) appelés vecteurs de base, on peut caractériser tous les points M du réseau par :

$$\overrightarrow{OM} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad \text{Avec } (m, n, p \text{ des entiers}) \quad \text{Équation 2-9}$$

La maille élémentaire peut être choisie comme étant le parallélépipède construit sur les trois vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Par abus de langage, la **maille cristalline** est associée au motif décrit dans la base de vecteurs $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, six paramètres sont utilisés pour la décrire : 3 distances correspondant au module des vecteurs a, b et c et trois angles :

$$\begin{cases} \alpha = (\vec{b}, \vec{c}) \\ \beta = (\vec{c}, \vec{a}) \\ \gamma = (\vec{a}, \vec{b}) \end{cases} \quad \text{Équation 2-10}$$

Un plan réticulaire est défini par trois nœuds du réseau non alignés. L'ensemble des plans parallèles à un plan donné constitue une famille de plans réticulaires. La distance séparant deux plans successifs d'une même famille est appelée **distance interréticulaire**. Le phénomène de diffraction a lieu sur ces familles de plans qui dans une direction donnée peuvent donner lieu à des interférences constructives. Il existe un jeu de trois nombres entiers premiers entre eux appelés **indices de Miller** permettant de décrire chaque famille de plans. Pour cela, on prend les inverses des abscisses des intersections d'un des plans premiers voisins du plan passant par l'origine avec les trois axes vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Avec cette convention, la famille de plan est notée : (hkl) et la distance interréticulaire d_{hkl} .

On définit un **réseau réciproque** du réseau direct avec les vecteurs de base : $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ égaux à :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})} \quad \text{et} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})} \quad \text{avec } V = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \quad \text{Équation 2-11}$$

V correspond au volume de la maille élémentaire dans l'espace direct, tandis que $1/V$ correspond au volume élémentaire dans l'espace réciproque. Pour un faisceau d'incidence \vec{s}_0 donné, l'intensité diffusée par une famille de plans (hkl) ne sera non nulle que dans la direction remplissant les conditions appelées **conditions de Laue** définies par :

$$\vec{s}^1 = \vec{s}_0 + \vec{g}_{hkl} \quad \text{avec} \quad \vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{Équation 2-12}$$

Le vecteur \vec{g}_{hkl} est un vecteur du réseau réciproque perpendiculaire à la famille de plans (hkl) et de module inverse à la distance interréticulaire pour cette famille :

$$\|\vec{g}_{hkl}\| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad \text{Équation 2-13}$$

Ainsi pour une famille de plan (hkl), le carré de la distance interréticulaire peut être exprimée par :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \|\vec{g}_{hkl}\|^2 = \frac{1}{V^2} \left(h^2 (\vec{a}^*)^2 + k^2 (\vec{b}^*)^2 + l^2 (\vec{c}^*)^2 + hk \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* + kl \vec{b}^* \cdot \vec{c}^* + hl \vec{c}^* \cdot \vec{a}^* \right) \quad \text{Équation 2-14}$$

soit en utilisant les paramètres de la maille cristalline :

$$g_{hkl}^2 = h^2 \frac{b^2 c^2 \sin^2 \alpha}{V^2} + k^2 \frac{a^2 c^2 \sin^2 \beta}{V^2} + l^2 \frac{a^2 b^2 \sin^2 \gamma}{V^2} + hk \frac{2abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{V^2} + \dots$$

$$hl \frac{2ab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)}{V^2} + kl \frac{2a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{V^2} \quad \text{Équation 2-15}$$

avec le volume de la maille $V = a \cdot b \cdot c \sqrt{\xi}$

et $\xi = 1 - \cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta \cdot \cos \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma$

Ainsi, en considérant six positions angulaires θ_{hkl} de pics différents, et donc la valeur de d_{hkl} pour six conditions h, k, l indépendantes, on peut résoudre le système et obtenir les six inconnues (a, b, c, α , β , γ) et donc accéder aux paramètres de la maille cristalline triclinique dans le cas du PET.

Dans les conditions expérimentales avec une longueur d'onde λ , la **relation de Bragg** permet de lier les distances interréticulaires d_{hkl} aux positions angulaires des pics de diffraction. Cette relation est directement issue de considérations géométriques simples détaillées sur la Figure 2-9, égalisant la différence de marche optique par réflexion sur deux plans consécutifs et la longueur d'onde pour obtenir une interférence constructive par la relation de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Équation 2-16}$$

Pour la diffraction au premier ordre ($n=1$), on obtient :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad \text{Équation 2-17}$$

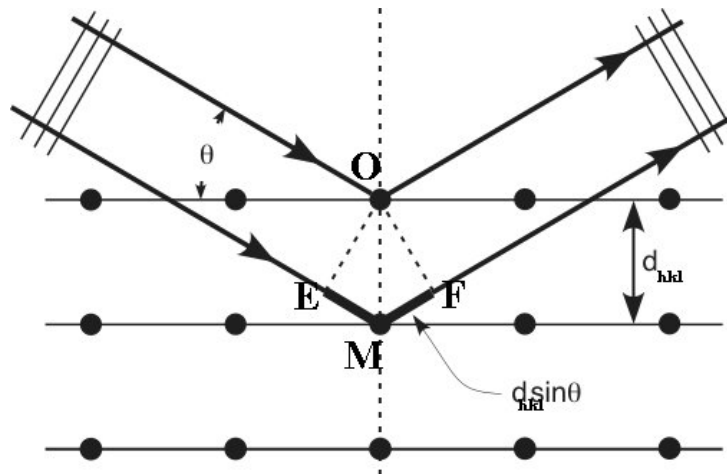


Figure 2-9 Schéma représentant la loi de Bragg, la différence de marche optique entre les faisceaux diffusés est : $\delta = EM + MF = 2OM \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta$. Pour qu'il y ait des interférences constructives, il faut que la différence de marche soit un multiple entier de la longueur d'onde : $n\lambda$.

- **Spécificités liées aux matériaux texturés tels que les fibres thermoplastiques**

Comme il a été présenté plus haut, les différentes familles de plans cristallographiques peuvent créer un faisceau de diffraction dans une direction particulière. La méthode de plan film développée par Debye et Scherrer présentée sur la Figure 2-10 permet d'observer le spectre en deux dimensions.

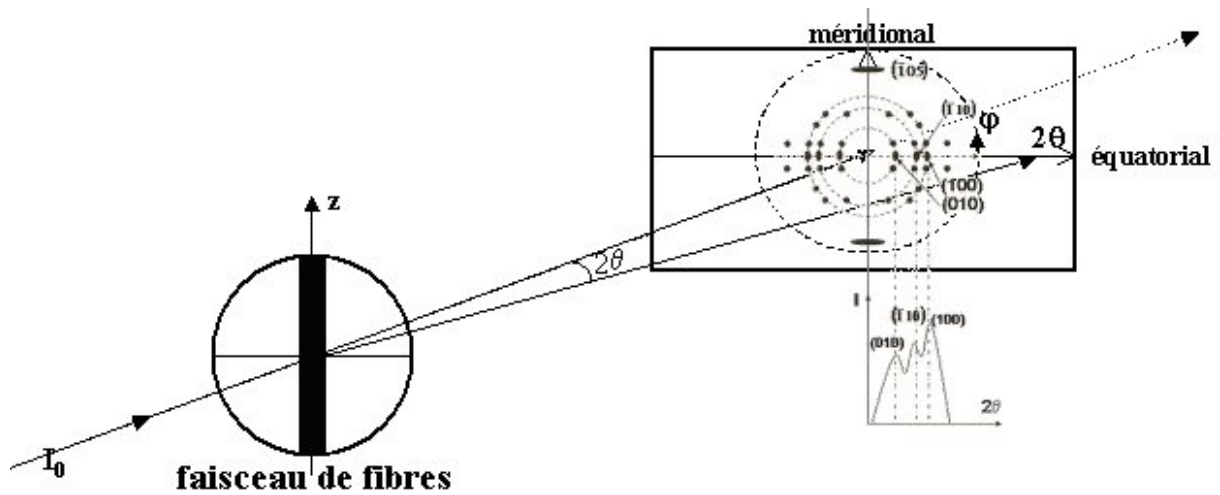


Figure 2-10 Principe de l'essai de diffraction aux grands angles. Visualisation de la méthode de diffraction de Debye Scherrer, exemple donné avec un échantillon de fibres Polyester

La diffraction permet de caractériser les zones cristallines constituant des réseaux locaux mais aussi plus généralement les zones moins organisées présentant une simple variation périodique de la densité électronique. Ainsi, la partie amorphe d'une fibre peut donner un signal de diffraction lié à la distance caractéristique entre deux chaînes polymères : il y aura une couronne sous forme d'un halo amorphe (Figure 2-11a). Dans le cas de chaînes amorphes orientées, comme c'est le cas pour la matière filée, en plus d'une distance caractéristique, il y a une direction caractéristique : les molécules sont orientées dans l'axe de la fibre donc les différentes familles de plans de diffraction sont parallèles à cet axe, leur normale est perpendiculaire à l'axe des fibres z et dans ce cas, le halo se réduit à deux arcs (Figure 2-11b).

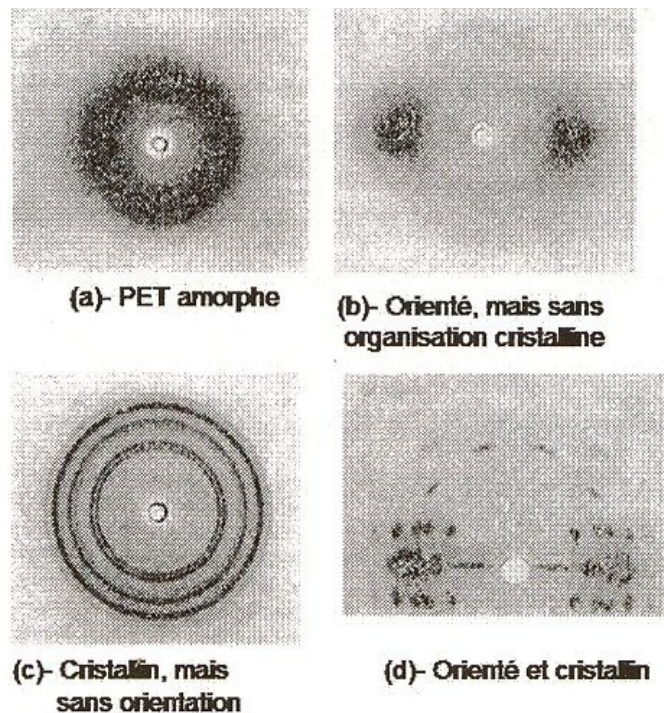


Figure 2-11 Cliché Debye Scherrer de fibres de PET avec différentes organisations d'après Champetier [CHA70]

Si l'on considère la diffraction des réseaux cristallins issus de cristallites non orientés, les distances interréticulaires sont très précises donc les angles de diffraction 2θ sont très bien définis. Par contre, l'orientation aléatoire des cristallites conduit à des arcs de cercle (cf. Figure 2-11c). Enfin, dans le cas d'un semi-cristallin orienté qui correspond à la texture des fibres étudiées, il y a superposition du signal d'un amorphe orienté et d'un signal de cristallites orientés avec la direction principale, l'axe \bar{c} selon z . Dans ce cas, on obtient le plan film représenté sur la Figure 2-11d. Ce dernier possède deux symétries axiales selon z et la perpendiculaire à z passant par l'origine.

Les travaux de Kawakami et al. [KAW04] sont très intéressants pour illustrer les différents types d'organisation que l'on peut rencontrer pour un polymère semi-cristallin orienté. Ils ont réalisé des mesures in-situ de la formation de la microstructure lors de la déformation d'une éprouvette haltère de PET amorphe au dessus de sa transition vitreuse grâce à un rayonnement synchrotron. Les spectres 2D acquis pour différents niveaux de contrainte et de déformation sont présentés sur la Figure 2-12. Trois zones sont dissociées par Kawakami, une première partie comprenant une orientation moléculaire de l'amorphe, une seconde avec une cristallisation sous contrainte progressive avec des cristallites de plus en plus parfaits. Au cours de la troisième partie, la morphologie cristalline n'évolue plus, seule la fraction cristalline augmente.

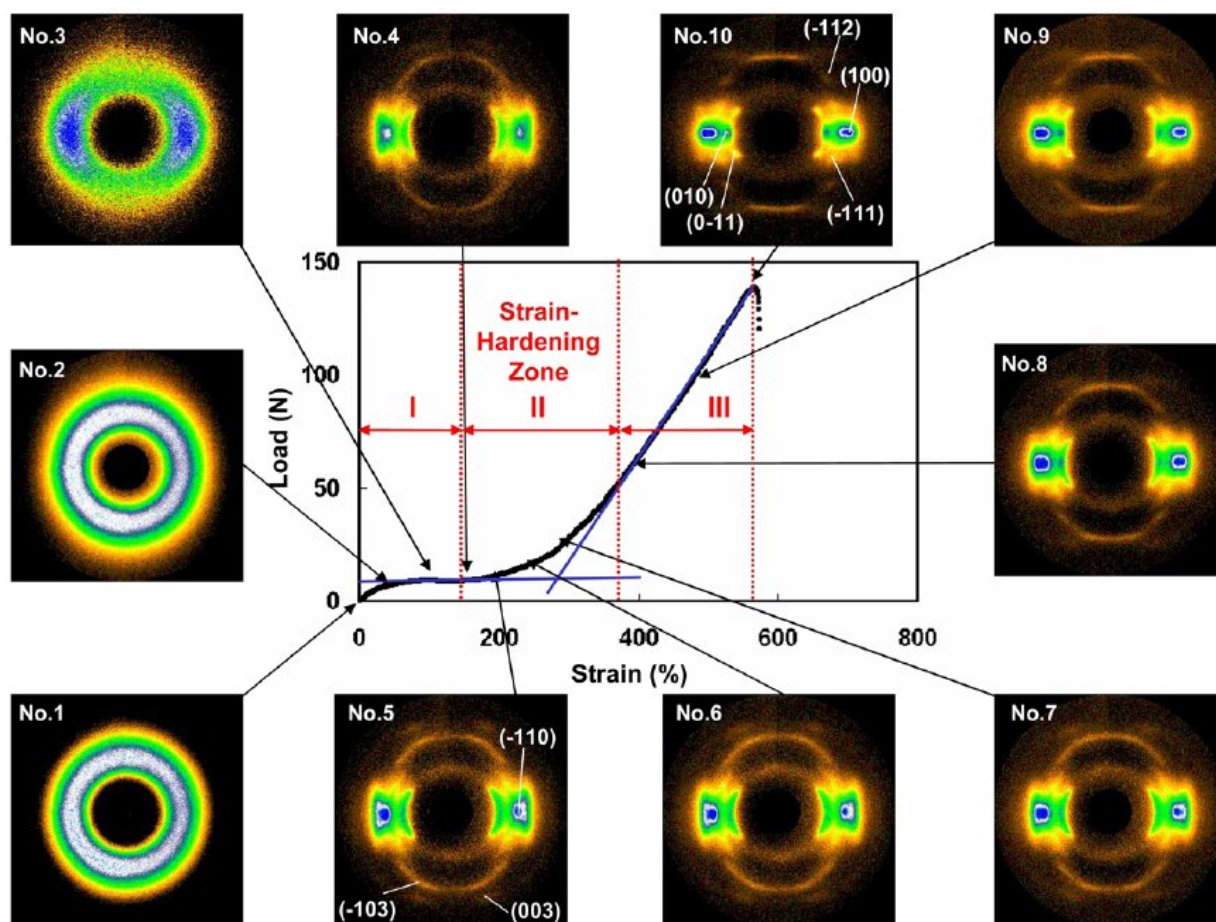


Figure 2-12 Suivi du développement de la microstructure lors d'un essai de traction uniaxiale d'un échantillon de PET initialement amorphe. [KAW04]

Indexation des pics

Un cliché plan film en chambre de Debye Scherrer permet d'obtenir le spectre de diffraction du PET en deux dimensions ; il est présenté sur la Figure 2-13. Ce cliché permet d'indexer les pics en particulier les trois pics équatoriaux principaux correspondant aux familles de plans (010), (-110), (100) et le double pic quasi parallèle aux fibres : (-105).

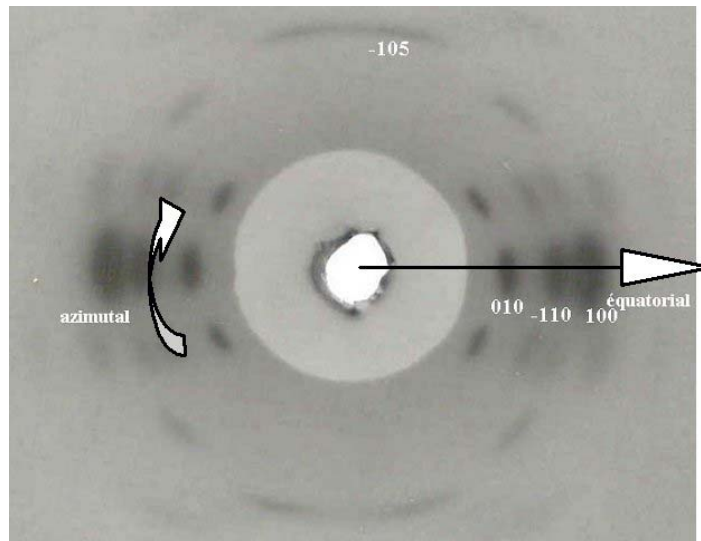


Figure 2-13 Cliché Debye Scherrer en chambre plane de fibres PET, indexation des pics (010), (-110), (100) et (-105). Positionnement des directions équatoriale (en θ) et azimutale (en φ).

b) Essais aux grands angles

- *Méthodes expérimentales utilisées*

Matériel

La diffraction des rayons X aux grands angles est réalisée en transmission sur une plateforme composée d'une source de Rayons X, d'un porte-échantillon et d'un détecteur montés sur un goniomètre.

La source de rayons X est constituée d'un tube céramique à anticathode de Cobalt de à 1500 W alimenté par un générateur haute tension K760 de Bruker pouvant fonctionner jusqu'à 3 kW. L'onde est rendue monochromatique à $\lambda = 1.786 \text{ \AA}$ par un monochromateur de Fer. La sortie foyer ponctuel est choisie et un collimateur cylindrique à deux fentes est inséré pour obtenir un faisceau fin et intense de 2mm de diamètre initial.

Un porte échantillon a été développé au Centre des Matériaux pour permettre une orientation angulaire du faisceau de fibres selon φ , il est présenté sur la Figure 2-14. Il dispose à cet effet d'un vernier précis à 0.01° pour le positionnement angulaire. Il est placé au centre de symétrie d'un goniomètre D500 de Siemens précis au millième de degré.



Figure 2-14 Montage utilisé pour régler la position en φ des fibres avec la précision du vernier de 0.01°

Le système de détection monté sur le goniomètre pour cette analyse aux grands angles est un détecteur à localisation linéaire Elphyse PSD. Il s'agit d'un détecteur à gaz scellé Argon/méthane alimenté par une haute tension de 1800V et possédant une ouverture angulaire de 14° . Le logiciel de pilotage utilisé est diffracplus fourni par Bruker.

Méthode

Des spectres linéaires en θ sont enregistrés pour différentes positions de φ permettant de reconstituer le diagramme complet. Chaque spectre linéaire est réalisé pour 2θ compris entre 15° et 60° avec 0.5 s de mesure à chaque pas de 0.032° . Lors de l'étude, les quatre pics principaux étudiés pour obtenir les différents paramètres microstructuraux sont les trois pics équatoriaux et le pic quasi-méridional visible pour $\varphi = 0$ et $\varphi = 90^\circ$ sur la Figure 2-15, l'échantillonnage est plus grand à proximité des zones de variation de ces pics. De plus, les symétries axiales suivant les axes équatorial et méridional permettent de reconstituer le diagramme complet à partir de l'observation d'un quart du spectre.

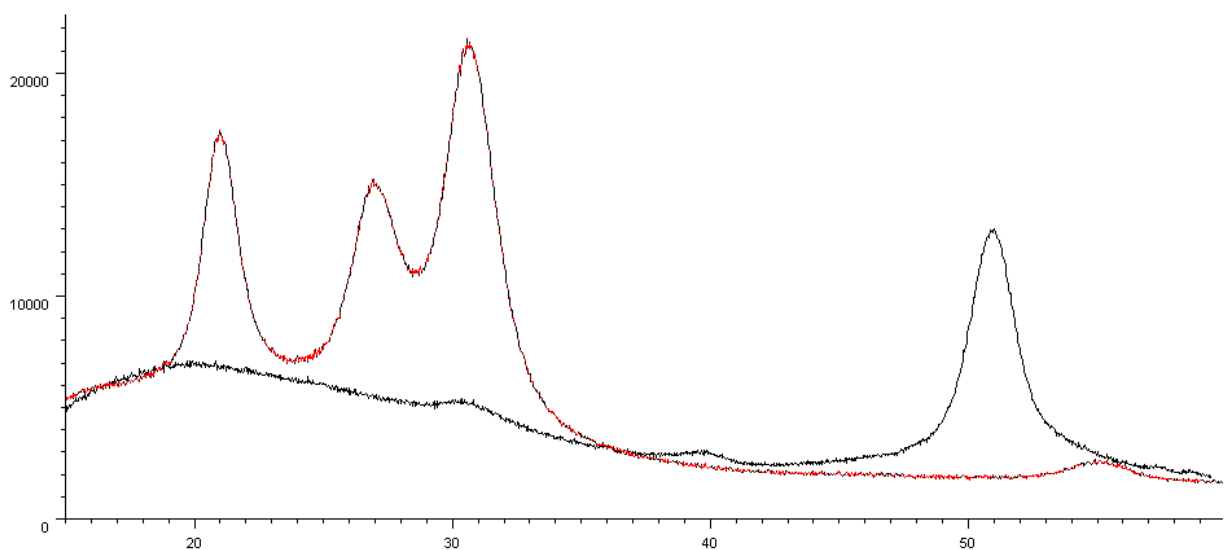


Figure 2-15 Spectres linéaires en θ pour $\varphi = 0^\circ$ (en rouge) et $\varphi = 90^\circ$ (en noir)

Les angles φ choisis pour réaliser les spectres linéaires ont donc été :

-5°, -2.5°, 0°, 2.5°, 5°, 7.5°, 10°, 15°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 75°, 80°, 85°, 90°, 95°.

Ainsi les spectres pour φ variant de 0° à 10° représentés sur la Figure 2-16 permettent de suivre la diminution de l'intensité des trois plans de diffraction (010), (100) et (-110). L'analyse de cette variation peut permettre de définir le degré d'orientation des zones cristallines.

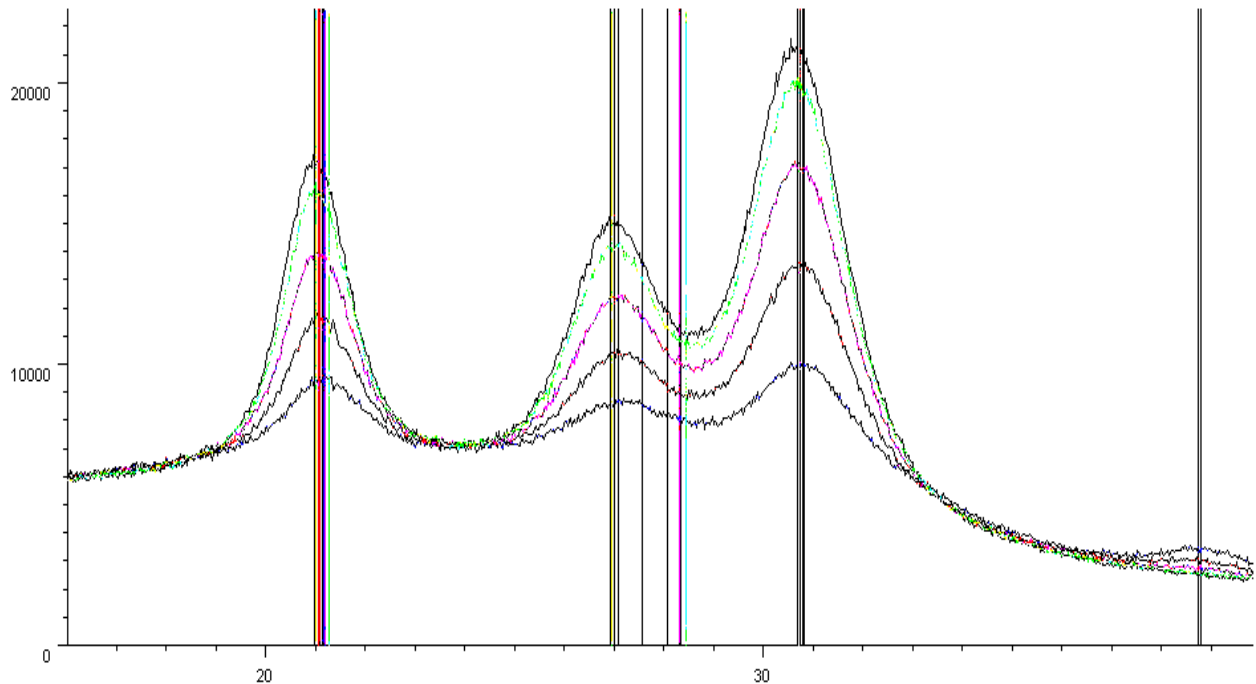


Figure 2-16 Visualisation de la décroissance des 3 pics cristallins équatoriaux sur les spectres linéaires pour $\varphi = 0, 2.5, 5, 7.5, 10^\circ$

- **Principe de déconvolution**

Pour chaque position angulaire φ , les spectres de diffraction sont déconvolués à l'aide du logiciel Topas dans le domaine θ entre 18° et 40°. Le bruit de fond soustrait est considéré linéaire de 18° à 40°. La fonction de Split Pearson VII symétrique, utilisée par Marcellan dans le cas de l'étude du Polyamide 6.6 [MAR03a] est préférée à la gaussienne et aux lorentziennes modifiées utilisées par Murthy [MUR97] pour décrire correctement les spectres. L'équation générale de la fonction Split Pearson VII symétrique est présentée ici.

$$I(x) = \frac{I_0}{\left(1 + 4 \left(\frac{x - x_0}{\Delta 2\theta}\right)^2 \cdot (2^{1/m} - 1)\right)} \quad \text{Équation 2-18}$$

Les quatre paramètres indépendants sont l'intensité I_0 , la position x_0 , la largeur à mi-hauteur $\Delta 2\theta$, le paramètre de forme m . Le paramètre de forme distingue la fonction de Pearson VII d'une gaussienne ($m \rightarrow \infty$) et d'une lorentzienne ($m = 1$). Dans le domaine ϕ compris entre (-20°) et 20°, les spectres sont décrits par trois pics cristallins et deux pics amorphes. Comme l'a présenté Murthy [MUR97], le halo amorphe asymétrique ne peut être décrit par un seul pic. Il propose de donner un sens physique à ces deux phases correspondant à deux zones amorphes différentes : la phase amorphe orientée et la phase amorphe isotrope

mais cette interprétation n'est pas communément admise. Dans le domaine $\phi \in [-20^\circ, 20^\circ]$, autant de pics cristallins que nécessaires sont utilisés (de 1 à 5), par contre les deux pics amorphes sont conservés pour toutes les déconvolutions. La contribution cristalline s'avère la plus élevée dans la direction équatoriale.

La stratégie utilisée a été la même pour toutes les optimisations :

- tous les paramètres sont laissés libres, sauf le bruit de fond linéaire fixé pour chaque azimut ϕ ,
- les pics cristallins sont positionnés au niveau des maxima des pics observables pour chaque azimut ϕ ,
- les deux pics amorphes sont toujours positionnés aux mêmes points de départ 21.2° et 28.5° ,
- la demi-largeur à mi-hauteur initiale est de 0.8 pour les cristallins, 2 pour les amorphes,
- le facteur de forme initial est de 2 pour tous les pics.

Le système d'optimisation utilise une méthode mathématique itérative des moindres carrés. Un exemple de déconvolution obtenu pour un spectre équatorial est présenté sur la Figure 2-17.

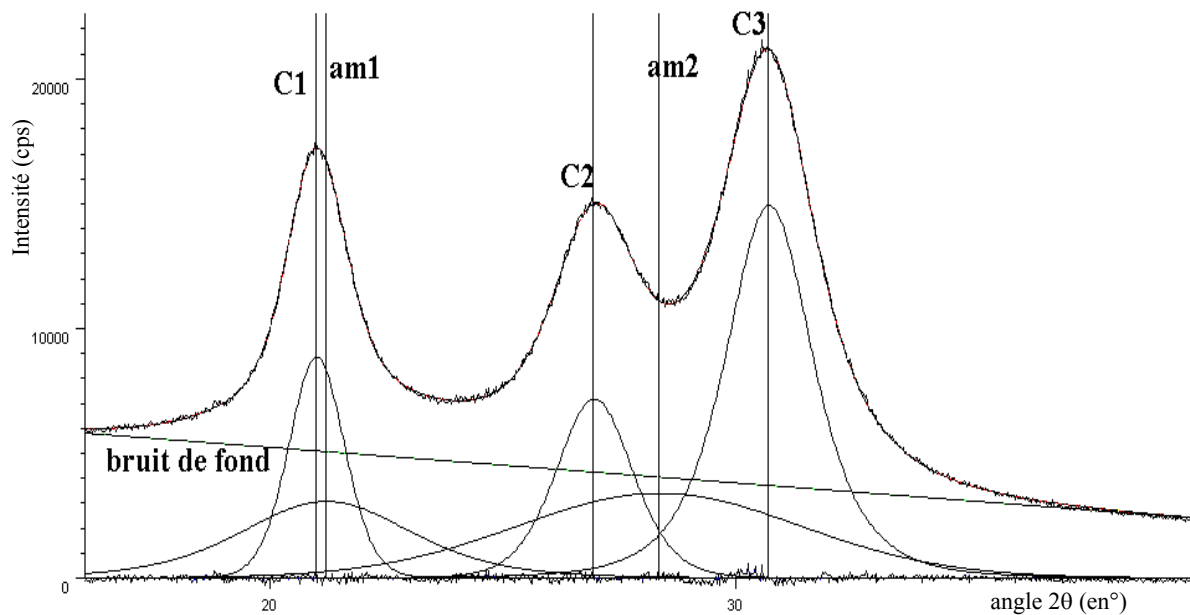


Figure 2-17 Exemple de déconvolution du diffractogramme équatorial avec le bruit de fond linéaire, les trois contributions cristallines et les deux contributions amorphes

Le pic correspondant à la famille de plans (-105) situé autour de $\theta = 51^\circ$, observable pour des azimuts ϕ compris entre 70° et 110° , est déconvolué séparément car il est localisé hors de la gamme θ comprise entre 18° et 40° . L'utilisation de la fonction de Gauss est suffisante pour décrire le spectre décomposé en une base amorphe et un pic cristallin comme représenté sur la Figure 2-18.

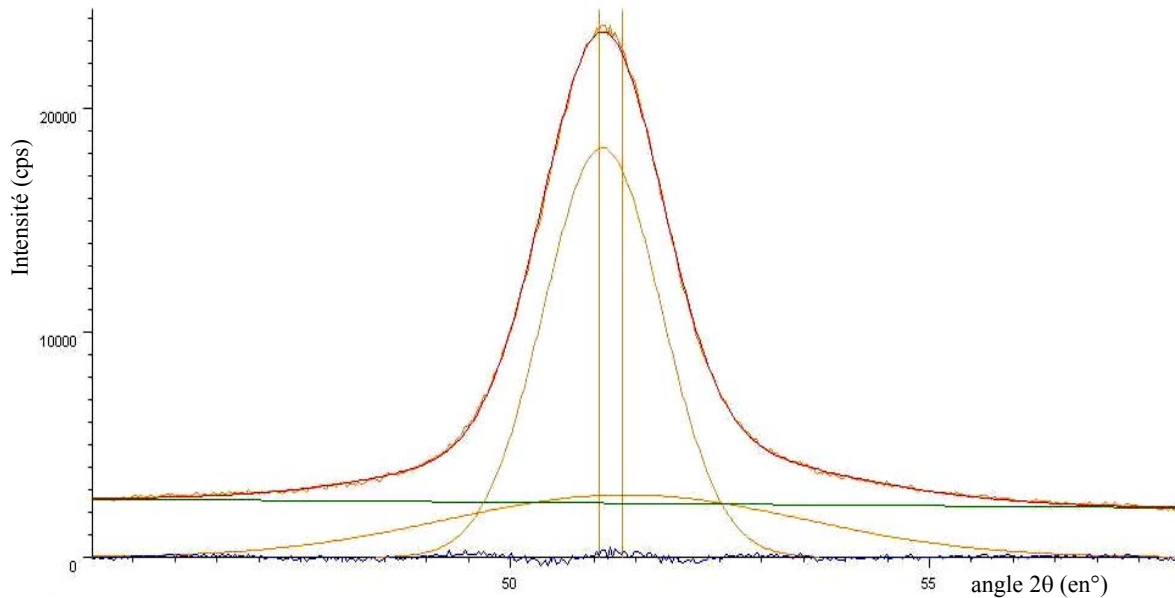


Figure 2-18 Exemple de déconvolution d'un diffractogramme méridien pour $\theta \in [45^\circ, 58^\circ]$ autour du pic (-105)

- **Obtention des paramètres microstructuraux**

Phase cristalline

La largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction, autre paramètre obtenu suite à la déconvolution, est inversement proportionnelle à la taille du cristal dans cette direction. La formule de Scherrer très utilisée dans la littérature ([MAR03a] [HER04b] [MUR97] [GUE04] [YAB86] [KUN96]) permet d'évaluer la Taille Apparente des Cristallites (TAC) dans la direction normale aux plans (hkl).

$$TAC = \frac{0.9\lambda}{2\Delta\theta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \quad \text{Équation 2-19}$$

λ est la longueur d'onde utilisée, $\Delta\theta_{hkl}$ la largeur à mi hauteur du pic et θ_{hkl} la position angulaire du maximum du pic. Le coefficient 0.9 résulte d'un calcul exact de la largeur à mi-hauteur. La TAC donne une idée de distance caractéristique selon une direction donnée même si, dans le cas des polymères, l'effet de taille des cristaux n'est qu'un effet parmi d'autres pour l'élargissement des pics, ainsi le désordre existant à l'intérieur des cristaux et l'agitation thermique sont aussi des facteurs d'élargissement.

La notion d'orientation moléculaire a été formalisée pour la première fois par Hermans [HER48]; dans le cas des fibres de cellulose, il a introduit la fonction d'orientation permettant de quantifier le degré d'orientation par rapport à l'axe de la fibre. La fonction d'orientation utilisée par de nombreux auteurs ([MAR03a] [HER04b] [KAW04] [SFI03] [MUR97] [GUE04] [KUN96]) prend la forme :

$$\langle f_a \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1) \quad \text{Équation 2-20}$$

Cette fonction utilise $\langle \cos^2 \phi \rangle$ la valeur moyenne intégrée sur tout l'espace du carré du cosinus de ϕ l'angle formé par la direction principale des cristallites et l'axe de la fibre pris comme axe de référence. Le détail de cette intégration correspond à :

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^\pi I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad \text{avec } I(\phi) = \int_0^\pi i(\theta) d\theta \quad \text{Équation 2-21}$$

La fonction d'orientation peut ainsi prendre toutes les valeurs entre $(-1/2)$ pour une orientation perpendiculaire à la fibre, 0 pour une orientation aléatoire et 1 pour une orientation parfaite selon l'axe de la fibre.

Dans le cas du PET, les segments macromoléculaires dans les cristallites sont positionnés dans la direction principale, l'axe cristallographique c . La mesure de l'orientation cristalline se fait donc par la mesure de l'orientation moyenne de ces chaînes par rapport à l'axe de référence Z . Le calcul de $\langle \cos^2 \phi_{c/z} \rangle$ n'est pas possible directement à cause de l'absence de diffraction selon la direction cristallographique méridionale $[001]$. Wilchinsky [WIL59] a développé une méthode mathématique générale pour caractériser l'orientation dans des systèmes cristallins de symétrie quelconque en utilisant la projection sur un repère orthonormé choisi du système d'axes cristallographiques. Plusieurs auteurs [SOT78] [GOS96] [DUM66] ont utilisé cette méthode pour évaluer $\langle \cos^2 \phi_{c/z} \rangle$ en s'appuyant sur des plans cristallographiques différents. Ainsi, Sotton utilise deux plans d'interférences équatoriaux :

$$\langle \cos^2 \phi_{c/z} \rangle = 1 - (A' \langle \cos^2 \phi_{100} \rangle + B' \langle \cos^2 \phi_{110} \rangle) \quad \text{avec } \begin{cases} A' = 0.651 \\ B' = 1.349 \end{cases} \quad \text{[SOT82]}$$

Équation 2-22

Goschel utilise les trois plans équatoriaux :

$$\langle \cos^2 \phi_{c/z} \rangle = 1 - A \langle \cos^2 \phi_{100} \rangle - B \langle \cos^2 \phi_{110} \rangle - C \langle \cos^2 \phi_{111} \rangle \quad \text{avec } \begin{cases} A = 0.3481 \\ B = 0.8786 \\ C = 0.7733 \end{cases} \quad \text{[GOS96]}$$

Équation 2-23

Tandis que Dumbleton et Bowles utilisent le pic le plus proche de la direction méridionale en s'appuyant sur la diffraction selon le plan cristallographique (-105) dont la normale fait un angle χ d'à peu près 10° avec l'axe c . Cette méthode a été reprise plus tard par Sfiligoj Smole [SFI03] :

$$\langle \cos^2 \phi_{c/z} \rangle = \frac{\langle \cos^2 \phi_{105} \rangle}{\cos \chi} \quad \text{[DUM66]} \quad \text{Équation 2-24}$$

Au cours de cette étude, les trois approches différentes seront utilisées et comparées ; pour chacune, les différents $\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle$ seront évalués par l'intégration présentée plus haut.

A l'aide de la déconvolution de chaque spectre pour différents ϕ , le spectre azimutal est reconstitué pour chaque plan de diffraction (hkl) étudié, puis approché par une gaussienne classique :

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2\right) \quad \text{Équation 2-25}$$

C'est ensuite cette fonction qui est intégrée pour obtenir les $\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle$ nécessaires aux calculs des fonctions d'orientation cristalline. Il est à noter que dans notre système de coordonnées, ϕ est nul pour la direction équatoriale alors que $\phi_{c/z}$ est obtenu par rapport à l'axe de référence z, i.e. la direction méridienne, il a donc fallu un changement de repère pour appliquer les différentes formules.

Paramètres de la phase amorphe

La forte orientation des molécules au sein de la fibre peut être quantifiée par la même approche que pour la phase cristalline. La méthode de description de l'orientation de cette phase amorphe présentée ici est dérivée de celle utilisée par Murthy [MUR97], elle a été appliquée aux fibres de NYLON par Marcellan [MAR03a] et par Cayer Barrioz [CAY04]. Pour chaque angle ϕ , les deux contributions des phases amorphes sont ajoutées afin de reconstituer le spectre amorphe selon ϕ qui présente un pic au niveau équatorial ($\phi = 0^\circ$). Le spectre est séparé en deux parties, la phase amorphe isotrope correspondant à la base d'aire A_{ai} et la partie amorphe orientée correspondant au pic A_{ao} (cf. Figure 2-19). Avec cette approche, la fraction de phase amorphe orientée F_{ao} est donnée par :

$$F_{ao} = \frac{A_{ao}}{A_{ao} + A_{ai}} \quad \text{Équation 2-26}$$

Notre approche avec un bruit de fond linéaire doit légèrement sous-estimer le bruit de fond continu, cela conduit à une intensité d'amorphe isotrope surévaluée et donc à de faibles valeurs de fraction de phase amorphe. L'évolution relative observée selon les différentes conditions reste malgré tout pertinente.

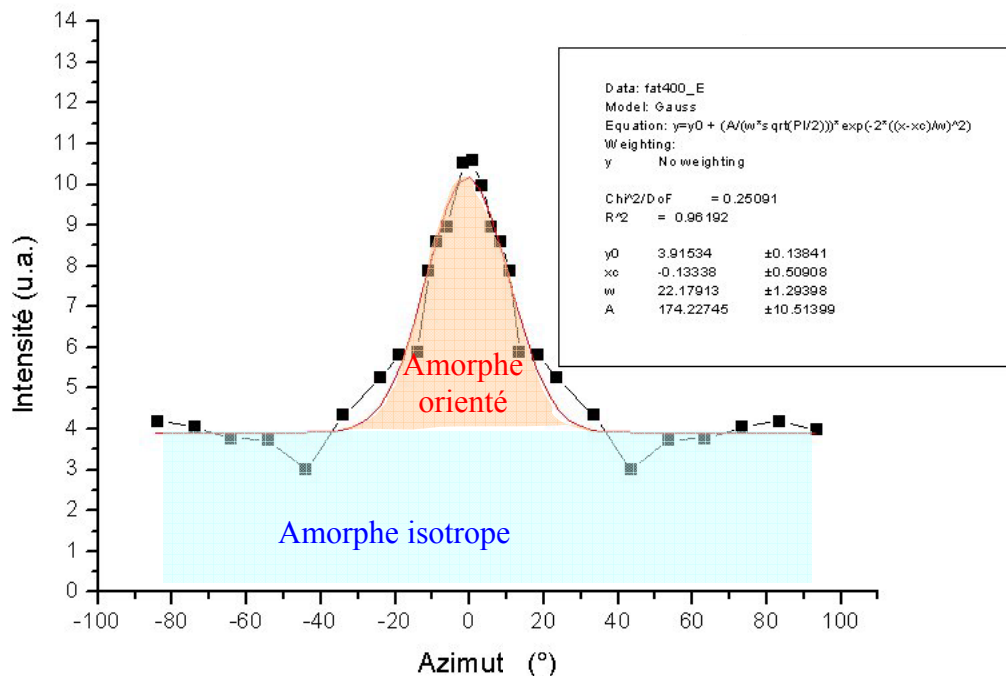


Figure 2-19 Séparation du spectre amorphe azimutal en deux contributions : une isotrope et une orientée.

Les spectres reconstitués sont approchés par des gaussiennes classiques, puis deux fonctions d'orientation sont établies à partir des fonctions d'Hermans déjà introduites plus haut et s'appuyant sur le calcul de $\langle \cos^2 \phi \rangle$:

- f_a la fonction d'orientation de la phase amorphe calculée en conservant tous les termes de la gaussienne, permet de caractériser globalement l'orientation,
- f_{ao} la fonction d'orientation de la phase amorphe orientée calculée en enlevant le terme y_0 de la fonction gaussienne, correspondant à la phase amorphe isotrope.

c) *Essais aux petits angles*

Un polymère semi-cristallin sous forme fibrillaire est constitué d'une alternance de zones amorphes et de zones cristallines. La périodicité de cet édifice est décrite par la longue période l_p . L'existence de cette périodicité de taille caractéristique 10 à 15 nm entraîne la présence de pics de diffraction à de petits angles, très proches du faisceau transmis. Pour observer cette diffraction une chambre aux petits angles a été remise en fonctionnement au Centre des matériaux, le système est présenté sur la Figure 2-20.

• *Méthodes expérimentales*

La source est constituée d'un tube céramique à anticathode en cuivre à foyer fin de longueur d'onde $\lambda = 1.545 \text{ \AA}$. Ce tube est alimenté par un générateur de haute tension Siemens K710 de 1500W (50kV et 30mA). Deux phénomènes physiques majeurs handicapent les essais aux petits angles, i.e. à longue distance entre l'échantillon et le détecteur : la divergence du faisceau d'onde et la diffusion du faisceau par l'air. Pour réduire le premier, un système de quatre collimateurs cylindriques de (0.3mm, 0.4mm, 1mm et 1mm) répartis précisément sur un guide de 10cm de long a été inséré entre la source et le détecteur. Pour diminuer la diffusion, le système complet est placé sous vide primaire ($p < 15 \text{ mbar}$).

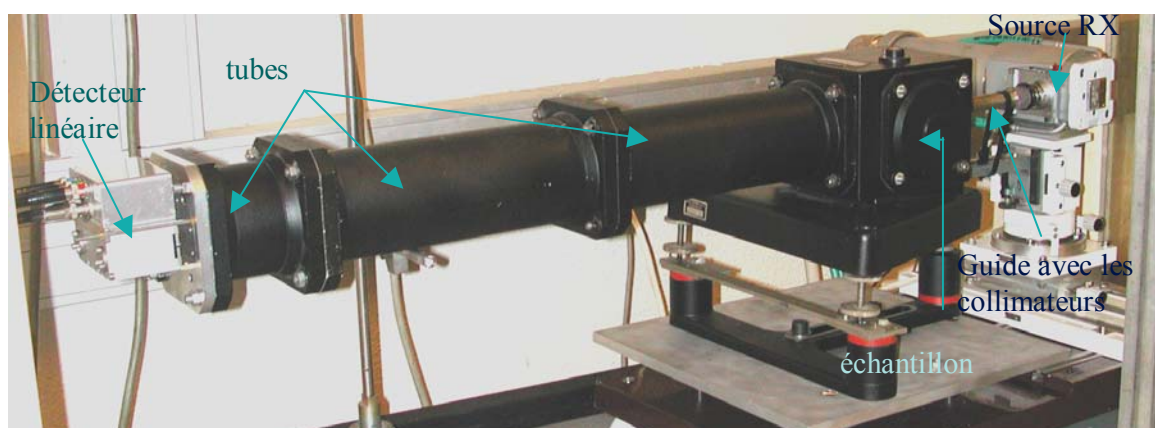


Figure 2-20 **Chambre de mesure de diffraction aux petits angles**

Le système de détection à localisation linéaire, fourni par Inel, est un détecteur à gaz scellé (Xénon/méthane). Il possède une zone sensible de 50mm pour 512 canaux. Une carte d'acquisition RTI 817 et une interface programmée en langage C permettent la visualisation et l'enregistrement des données.

La distance entre l'échantillon et le détecteur peut être modifiée par l'ajout de tube de 100mm ou 300mm en plus de la distance minimale de 130mm. La distance utilisée pour la plupart des essais a été $L = 830\text{mm}$. Un puits de plomb est ajouté au centre du détecteur pour éviter son endommagement par le faisceau transmis. Pour une distance de travail de 830 mm, le puits mesure 11mm ; il sert de référence pour le calcul des longueurs. Avec ce système, la longue période accessible est comprise entre 5 et 22 nm.

Les essais sont réalisés sur une épaisseur d'environ 6 mèches de fibres (deux mèches repliées trois fois sur elles-mêmes) présentant une largeur de 5mm environ fixées sur un cadre en carton. Les fibres sont placées en position horizontale pour donner lieu à une diffraction dans la même direction. Les essais ont tous la même durée de 90 minutes.

- **Traitement des données**

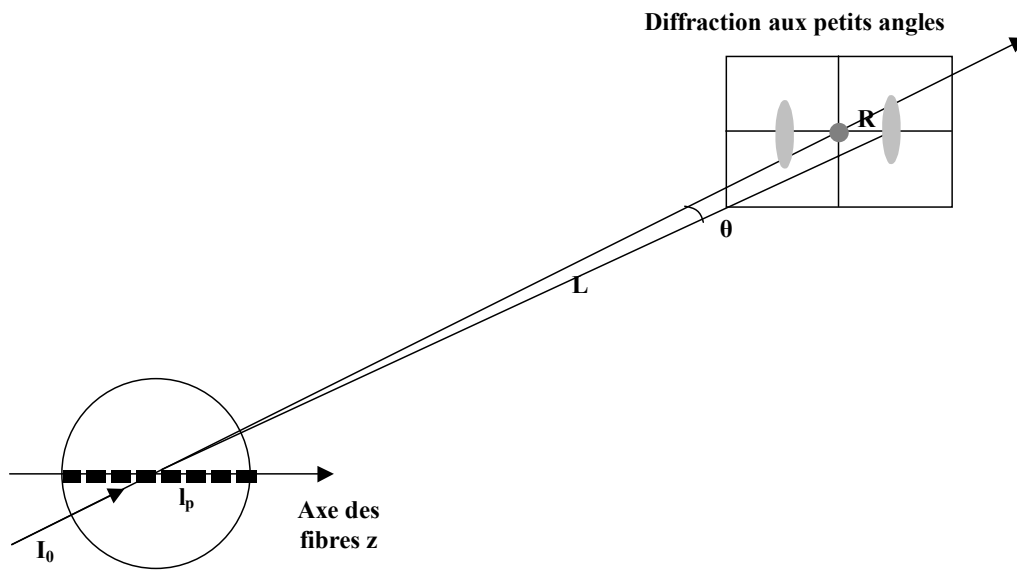


Figure 2-21 Principe de la diffraction des rayons X aux petits angles

La diffraction aux petits angles dont le principe est présenté sur la Figure 2-21 permet de caractériser la structure à l'échelle de l'alternance cristallite / phase amorphe. En utilisant la loi de Bragg, dans le cas de la diffraction aux petits angles, le calcul de la longue période est obtenu par l'observation de la diffraction selon la direction longitudinale :

$$2l_p \sin \theta = n\lambda \quad \text{Équation 2-27}$$

Soit avec l'approximation aux très petits angles et au premier ordre de diffraction :

$$l_p = \frac{\lambda L}{R} \quad \text{Équation 2-28}$$

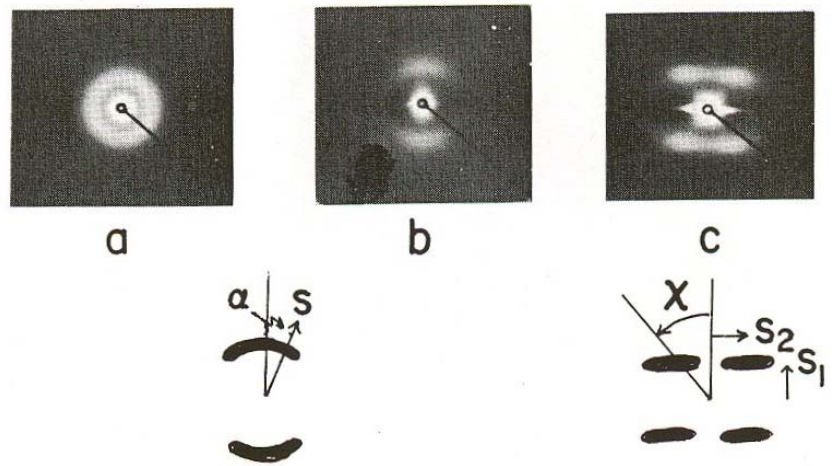


Figure 2-22 Cliché de diffraction obtenu par Matyi et Crist [MAT78] présentant le passage d'un isotrope (a) à une structure orientée incomplète (b) puis une structure parfaitement orientée à 4 points (c).

Les diagrammes à deux dimensions obtenus par des méthodes de type Debye Scherrer aux petits angles ou avec un capteur deux dimensions peuvent présenter deux ou quatre taches de diffraction selon la microstructure des thermoplastiques analysés. Comme l'ont présenté Matyi et Crist (cf. Figure 2-22), le cliché de diffraction d'un polymère amorphe est centrosymétrique avec un halo amorphe ; il y a deux arcs de diffraction symétriques dans le cas d'une fibre faiblement étirée [MAT78]. Une fibre fortement étirée et donc avec une structure très orientée, présente un diagramme à quatre taches. Les directions longitudinales et équatoriales sont respectivement appelée S_1 et S_2 .

La structure conduisant à l'apparition de diagrammes à deux ou quatre points est aujourd'hui encore débattue [MUR03].

Dans un premier modèle évoqué par Statton et Wilke [WIL91], les lamelles cristallines sont distribuées sous forme d'un réseau paracrystallin baignant dans une matrice amorphe. Quand les lamelles sont disposées sous forme d'un damier, le diagramme présente quatre taches tandis qu'il n'en présente que deux dans le cas de rangements en colonnes non corrélées.

Un second modèle défendu par Goschel [GOS95] et Murthy [MUR03] et utilisé par Yabuki [YAB86] tient compte de la nature fibrillaire de la structure du matériau et il considère que les lamelles peuvent changer d'orientation à cause du cisaillement intralamellaire : dans le cas de cristallites avec une surface perpendiculaire à l'axe, le diagramme présente deux points et quatre si les surfaces sont obliques. Un exemple est fourni par la Figure 2-23b.

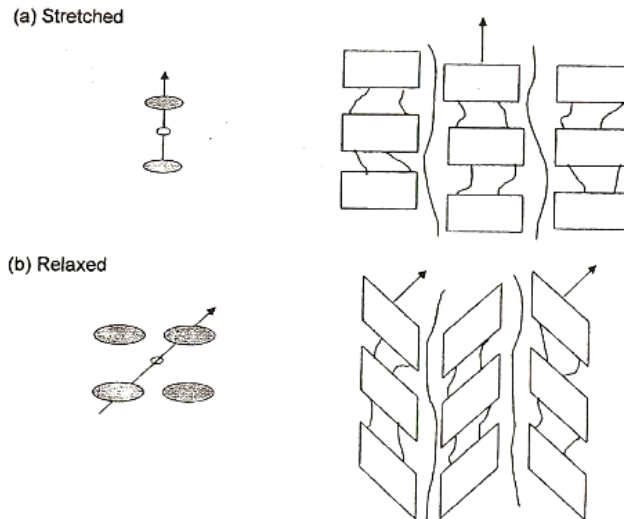


Figure 2-23 Explication proposée par Murthy et Grubb du diagramme à deux points observé pour les structures orientées étirées et à quatre points quand elles sont relaxées [MUR 03].

Un troisième modèle représenté sur la Figure 2-24 est évoqué par Vève [VEV87] construit à partir du modèle fibrillaire de Peterlin, il fait apparaître une inclinaison au niveau de l'ensemble de la microfibrille. A l'état relaxé, les fibrilles ne sont pas parfaitement orientées et présentent un angle moyen par rapport à l'axe de la fibre. Vève a ensuite établi une corrélation entre la valeur du carré du cosinus de ψ et l'orientation moléculaire de différentes fibres de PET.

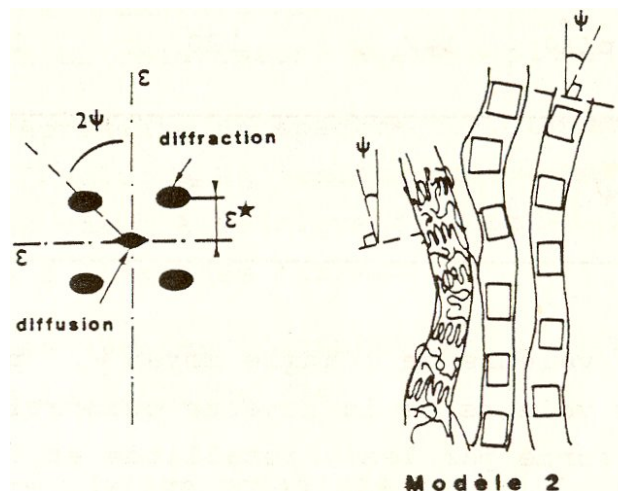


Figure 2-24 Modèle proposé par Vève pour expliquer le diagramme quaternaire pour les fibres de PET fortement orientées, à l'état relaxé [VEV87].

Une sollicitation mécanique peut modifier la microstructure et donc le diagramme de diffraction. Une structure étirée peut présenter un diagramme à deux points tandis que la relaxation de la structure conduit à des lamelles inclinées ou des fibrilles inclinées selon le modèle choisi et donc un diagramme quaternaire. Cette approche est présentée sur la Figure 2-23 dans le cas de l'hypothèse de Murthy. L'ensemble des microfibrilles et macrofibrilles n'est pas dans le même état de traction à chaque instant, il y a coexistence de structures plus ou moins étirées et donc superposition des diagrammes. Des modèles numériques d'agrégats de

structures présentant une longue période ont été récemment développés par l'équipe de Kikutani [SHI06]. L'objectif est de reproduire les diagrammes obtenus pour différents polymères et différentes organisations structurales. Une chute du désordre lié à une déformation des fibres de PET permet de passer de quatre points de diffraction à deux.

Au cours de notre étude, disposant d'un capteur uniquement linéaire, nous avons observé la diffraction selon la direction longitudinale S_1 , en considérant un diagramme simplifié à deux taches. La longue période a été calculée à partir de la distance entre les maxima des deux pics. Afin de valider cette approche, nous avons réalisé un plan film sur les fibres de PET1. La mise en œuvre de cette expérimentation a été très difficile compte tenu du matériel dont nous disposons en particulier une source de faible puissance 1.5 kW et de la relative faible sensibilité des films par rapport au détecteur linéaire à gaz. L'optimisation des conditions expérimentales nous a conduit à un essai sur six mèches de fibres repliées une fois sur elles-mêmes et à un temps de pause de 48 H à la puissance maximale de 1.5 kW. La distance de travail choisie de 53cm permet d'obtenir le signal de diffraction aux petits angles en conservant une intensité de diffraction suffisante.

Chapitre 3.

Etude du matériau brut.

Ce chapitre est consacré à la description du matériau dans son état brut. La première étape consiste à définir la microstructure précise de la fibre en particulier la taille et la nature des inclusions solides d'une part et les paramètres structuraux des phases cristalline et amorphe d'autre part. Cette étape est une étape clé de l'étude car elle permettra de déterminer l'effet de la fatigue sur la microstructure de la fibre. Ensuite, une caractérisation thermique est réalisée par analyse thermique différentielle et analyse thermomécanique. Celle-ci est importante afin de définir les températures caractéristiques de variation de comportement des fibres thermoplastiques étudiées : température de transition vitreuse, température de relaxation principale et température de fusion.

1) DONNEES TECHNIQUES DES MECHEES ETUDIEES.....	68
2) DISPERSION DIAMETRALE DES FIBRES	68
3) CARACTERISATION DES INCLUSIONS PRESENTES DANS LES FIBRES BRUTES	69
a) Visualisation des particules en microscopie optique	69
b) Caractérisation des inclusions	71
4) ANALYSE MICROSTRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	74
a) De la position des pics à la maille cristalline	74
b) Taille apparente des cristallites	75
c) Orientation des phases cristallines	76
d) Paramètres de la phase amorphe.....	77
e) Obtention de la longue période par diffraction des rayons X aux petits angles.....	79
5) MESURE DE LA BIREFRINGENCE.....	81
6) CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE	82
a) Fusion des cristallites.....	82
b) Suivi de la transition vitreuse.....	84
7) ETUDE THERMOMECHANIQUE	85
a) Evolution du module et de la phase	85
b) Influence de la fréquence de l'oscillation sur la température de relaxation	87

1) Données techniques des mèches étudiées

Les échantillons étudiés au cours de cette étude se présentent sous la forme de fibres extraites de mèches ou directement de mèches et sont de trois types: deux polyéthylènes téréphtalates et un polyamide 6-6, respectivement appelés PET1, PET2 et NYLON. Les deux polyesters provenant de fabricants différents sont de la famille HMLS : « High Modulus Low Shrinkage ». Le développement de telles mèches de fibres techniques vise une utilisation comme renfort de structure, dans des conditions où le module, la ténacité et la stabilité en température sont importants.

	PET 1 HMLS	PET 2 HMLS	NYLON
Titre (tex)	144	110	140
Nombre de Filaments	391	241	210
Diamètre filamenteaire calculé (μm)	18.4	20.5	27.5
Densité (g/cm^3)	1.38	1.38	1.19
Force rupture (daN)	9.7	7.5	12

Tableau 3-1 Données techniques des différentes mèches testées

Les données techniques des différentes mèches sont réunies sur le Tableau 3-1. Les deux polyesters présentent un diamètre très proche ($18.4\mu\text{m}$ et $20.5\mu\text{m}$) tandis que le NYLON a un diamètre sensiblement plus élevé ($27.5\mu\text{m}$). Les titres du PET1 et du NYLON sont quasiment identiques. La densité du polyamide est beaucoup plus faible que celle des polyesters, la force à rupture du NYLON est plus grande que celle du PET1.

2) Dispersion diamétrale des fibres

Les mesures de diamètres réalisées avec le système Mitutuyo permettent de caractériser la dispersion des diamètres autour de la valeur moyenne. Les trois populations de fibres réparties en fonction du diamètre sont présentées sur la Figure 3-1a. Cette représentation semble indiquer que le diamètre des fibres de PET1 est moins dispersé, que pour les deux autres populations.

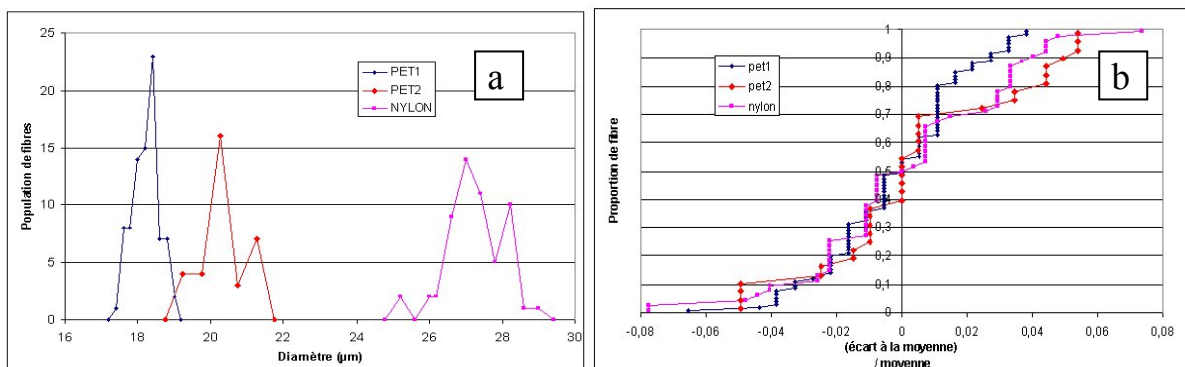


Figure 3-1 (a et b) Visualisation des trois populations de diamètres de fibre, mise en évidence de la dispersion du diamètre en tenant compte de la valeur moyenne du diamètre

Pour mieux comparer les différentes populations, nous avons normé l'écart à la moyenne par la moyenne et représenté la fraction de fibres correspondante sur la Figure 3-1b. Il apparaît alors plus nettement une plus faible dispersion pour la population de fibres de PET1. Les paramètres statistiques (valeurs médiane et moyenne, écart type et écart type/moyenne) sont réunis sur le Tableau 3-2. La valeur de l'écart type normé par la moyenne fait indiscutablement apparaître une plus grande stabilité diamétrale des fibres de PET1.

Diamètre mesuré	PET1	PET2	NYLON
Nombre de valeurs	88	34	57
Valeur moyenne (μm)	18.262	20.382	27.135
Valeur médiane (μm)	18.3	20.3	27.1
Ecart type	0.389	0.627	0.830
Ecart type/ valeur moyenne	0.0213	0.0308	0.0306

Tableau 3-2 Caractéristiques statistiques des diamètres fibrillaires pour chacune des trois sortes de fibres

3) Caractérisation des inclusions présentes dans les fibres brutes

a) Visualisation des particules en microscopie optique

Les différentes fibres ont été observées en microscopie optique avec polarisation de la lumière. Le PET1 et le NYLON présentent un faible nombre de particules observables : typiquement deux ou trois pour une longueur d'environ 5 diamètres. Le PET2 présente par contre un nombre de particules environ 50 fois plus grand que dans les deux autres fibres. Sur la Figure 3-3, les trois observations en microscopie optique à transmission avec lumière polarisée sont présentées. Pour le PET2, toutes les zones sombres avec un contour plus ou moins bien défini correspondent à des particules qui sont dans le plan optique d'observation (point net) ou hors du plan (tâche floue).

Les inclusions observées peuvent être isolées ou par groupe de 2, 3 voire 4 ou 5 particules, le plus souvent alignées dans l'axe de la fibre. Différentes configurations sont présentées sur la Figure 3-3 dans le cas du PET1. Il n'y a pas de position radiale préférentielle pour les particules : elles peuvent être situées à tout niveau dans la fibre. Ces inclusions apparaissent sous forme quasi ponctuelle ou de petit disque de près de $1\mu\text{m}$ de diamètre. Les plus petits objets observables avec le microscope Reichert présentent une taille de $0.4\mu\text{m}$. Les inclusions mises en évidence par cette méthode mesurent de 0.4 à $1\mu\text{m}$ de diamètre.

Les observations en lumière polarisée font apparaître deux types de structure liés aux inclusions :

- L'inclusion peut être entourée par une tache sombre de forme biconique, c'est-à-dire sous forme d'œil dans le plan ; dans ce cas, la structure polymère est modifiée autour de la particule, vraisemblablement lors du filage avec une orientation ou une densité localement différente.

- L'inclusion peut être parfaitement ponctuelle sans variation de couleur particulière à l'interface avec le polymère ; dans ce cas, il n'y a aucune influence apparente sur le polymère. Ces différences locales de propriétés sont liées à la nature des particules et plus

particulièrement à l'interface entre le polymère et l'inclusion qui peut être plus ou moins cohésive.

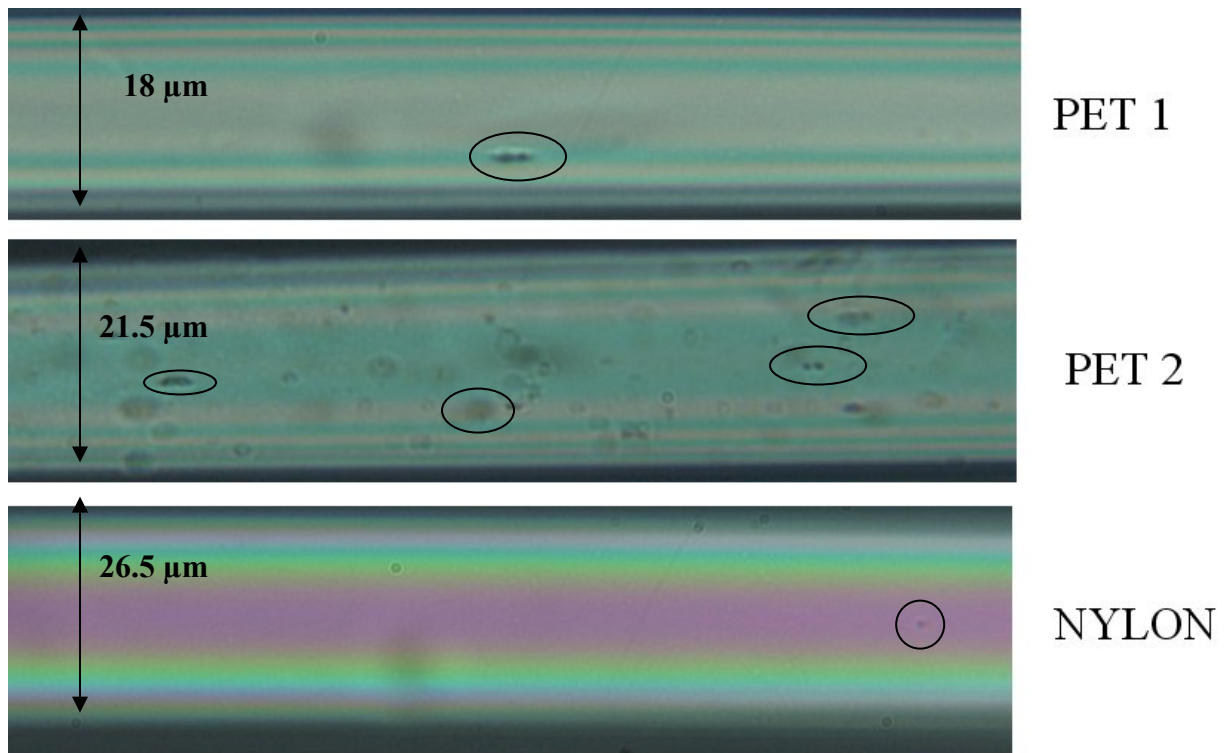


Figure 3-2 Observation des trois fibres en microscopie optique en transmission avec lumière polarisée. Quelques exemples de particules dans le plan d'observation ou hors du plan sont signalés par des ellipses.

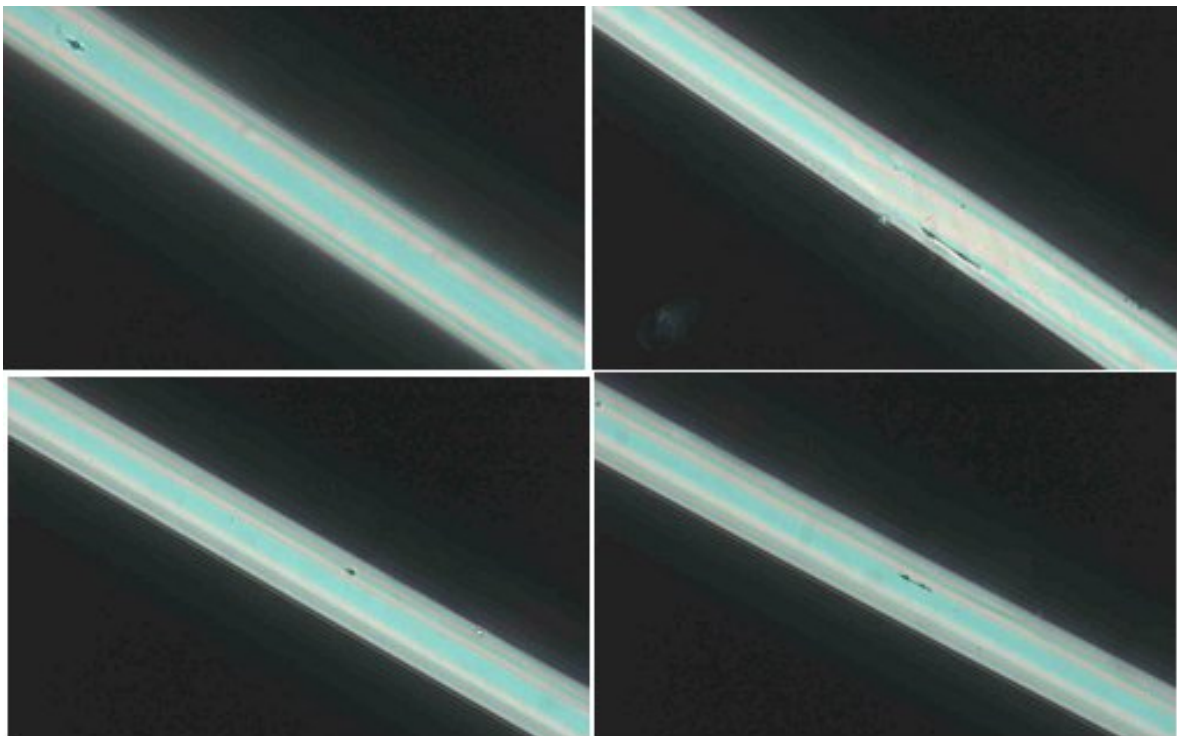


Figure 3-3 Observations en lumière polarisée d'une fibre brute de PET1 : visualisation d'inclusion simple ou multiple

b) Caractérisation des inclusions

La nature des particules a été révélée par une pyrolyse des fibres suivie par une observation au MEB associée à une analyse par dispersion d'énergie. Le spectre de l'analyse EDS surfacique des résidus de pyrolyse de fibre de PET2 recueillis sur un scotch carbone est représenté sur la Figure 3-4. Il fait apparaître les éléments : titane, antimoine, potassium, oxygène et aluminium ou brome (difficile à distinguer). Il n'est pas tenu compte de l'élément carbone, provenant du scotch et des éléments or et palladium issus de la métallisation.

L'observation par microscopie électronique à balayage permet ensuite de faire apparaître une structure granulaire avec des grains présentant une taille typique comprise entre 0.4µm et 0.8µm. Les cartographies X réalisées sur des carrés de 4µm* 4µm pour les éléments observés lors de l'analyse surfacique sont présentées sur la Figure 3-5. Les éléments antimoine, brome et potassium présentent un signal bruité. Ces éléments sont présents mais difficiles à associer à une structure particulière : les deux explications possibles sont que, soit ils ont été ajoutés en solution ou sous forme solide mais avec une granulométrie plus fine, soit ils ont perdu leur forme initiale lors de la pyrolyse. Par contre, le titane et l'oxygène peuvent être associés et sont présents sous forme granulaire. La structure principale observée est donc une structure de grains de TiO₂ de 0.4 à 0.8µm de diamètre.

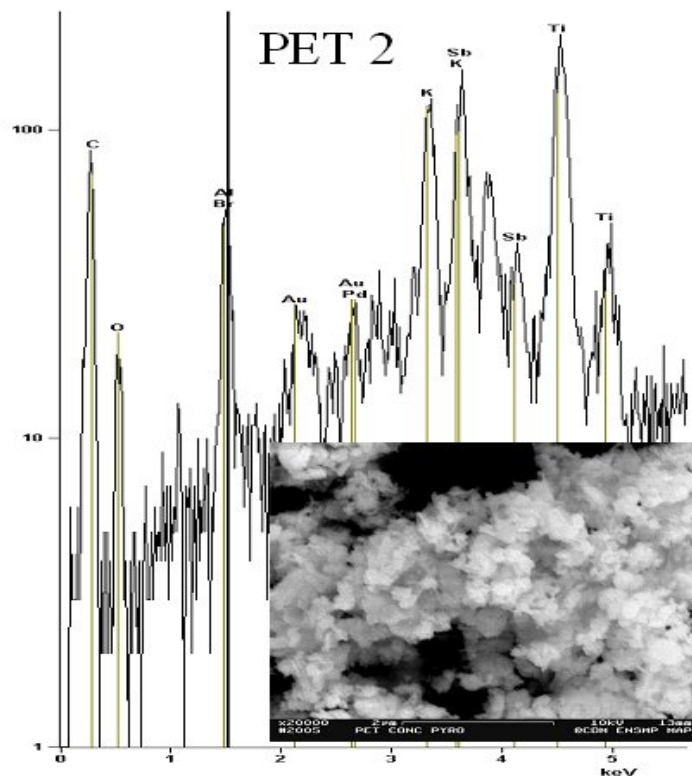


Figure 3-4 Analyse EDS surfacique de résidus de pyrolyse de mèche de PET2 placés sur scotch carbone (échelle log en ordonnées)

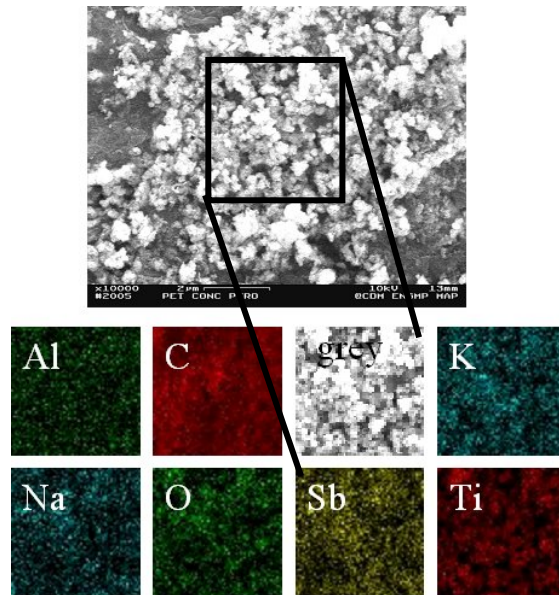


Figure 3-5 Cartographie X d'une zone du cliché MEB présenté ci-dessus contenant les résidus de pyrolyse de PET2 sur scotch carbone, avec suivi des éléments aluminium, carbone, potassium, sodium, oxygène, antimoine et titane, le niveau de gris est représenté.

Les coupes longitudinales sur la fibre de PET2 ont permis de confirmer la nature des particules. Un exemple de micrographie MEB et la cartographie associée sont présentés sur la Figure 3-6. La poire d'interaction formée par le faisceau électronique à la surface de la fibre peut atteindre $3\mu\text{m}$ de hauteur, mais compte tenu de l'absorption et du relativement faible voltage, il est plus raisonnable de considérer que l'analyse concerne une épaisseur de 1 à $1.5\mu\text{m}$. Quatre coupes longitudinales ont été réalisées et observées, en réalisant de 5 à 8 cartographies à chaque fois. Parmi l'ensemble des cartographies, deux dont celle qui est présentée sur la Figure 3-6 font apparaître des inclusions à base titane d'environ $0.8\mu\text{m}$.

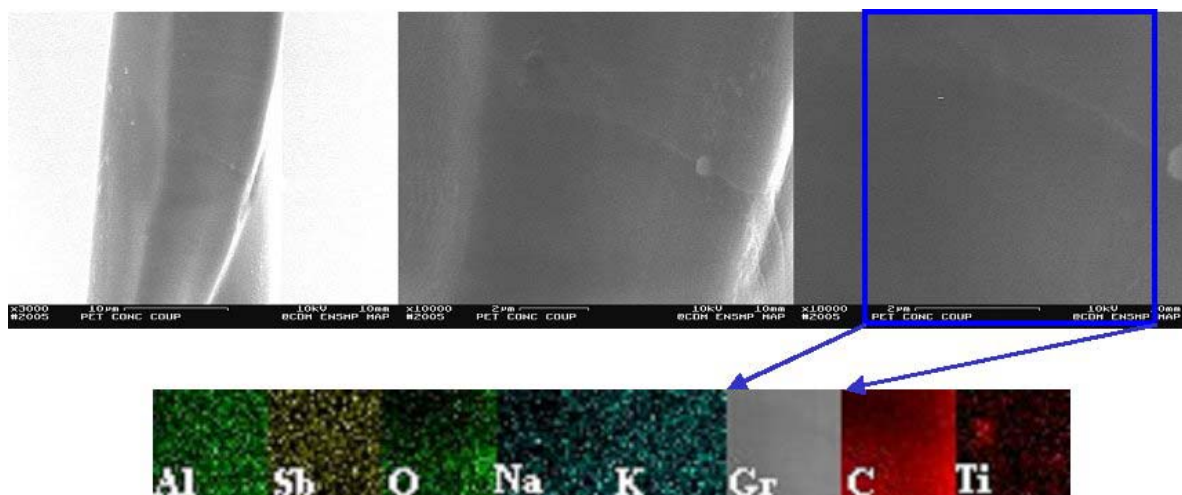


Figure 3-6 Observations MEB d'une coupe elliptique de fibre avec des grossissements de 3000*, 10000* et 20000*, Cartographie X de cette dernière zone avec observation d'une particule contenant du Titane.

L'analyse des résidus de pyrolyse des fibres de NYLON conduit à un spectre EDS surfacique plus complexe avec un plus grand nombre d'éléments (des alcalins aux halogènes). Le spectre présenté sur la Figure 3-7 fait apparaître : du calcium, du potassium, du phosphore, du silicium, du brome, du cuivre, du zinc et de l'oxygène. Dans ce cas, l'aluminium et le brome peuvent être distingués car le pic secondaire à 1.3 keV prouve que l'élément observé est bien le brome.

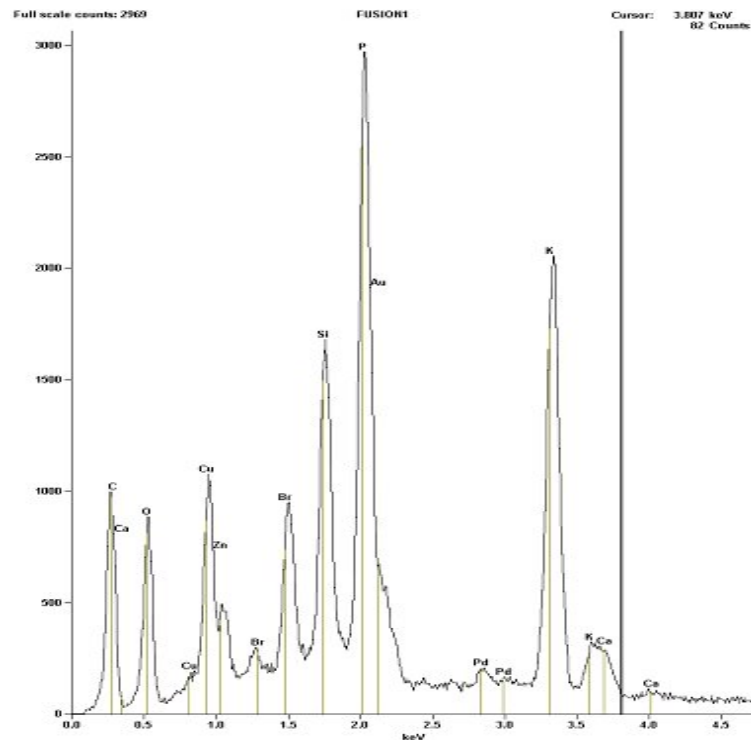


Figure 3-7 Analyse EDS surfacique d'un résidu de pyrolyse de mèche de NYLON

L'observation MEB de la structure des résidus de pyrolyse du NYLON fait apparaître une taille typique légèrement supérieure à la précédente : dans la gamme allant de 0.7 à 1 μ m. La structure est moins granulaire, elle semble branchée (cf. Figure 3-7). La cartographie X d'une zone de 8 μ m*8 μ m a permis d'associer les éléments potassium, cuivre, zinc, phosphore et oxygène d'une part, tandis que le silicium est présent de manière complémentaire parfois associé au brome.

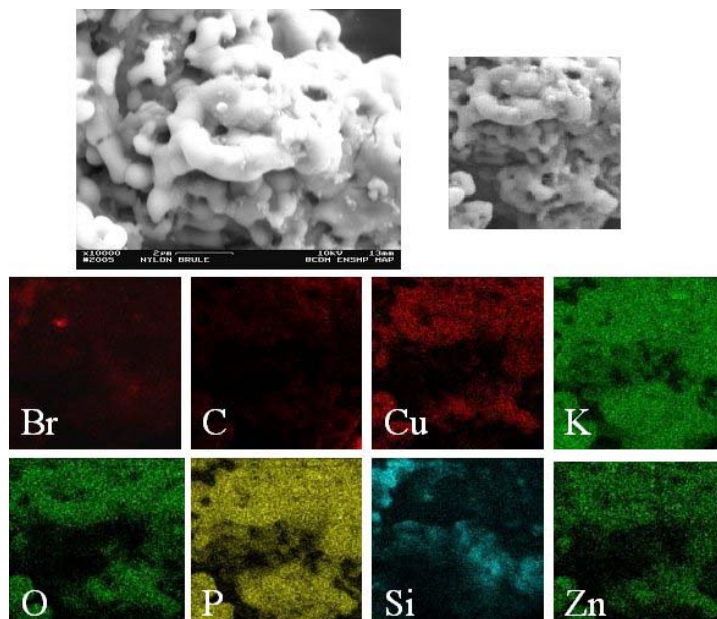


Figure 3-8 Cartographie X des résidus de pyrolyse de fibres de NYLON, analyse des éléments : brome, carbone, cuivre, potassium, oxygène, phosphore, silicium, zinc.

4) Analyse microstructurale par diffraction des Rayons X

a) De la position des pics à la maille cristalline

Les positions angulaires θ des maxima des pics équatoriaux pour les spectres réalisés à des azimuts φ variant entre -20° et $+20^\circ$ sont représentées sur la Figure 3-9. A partir de la position des angles θ_{hkl} , il est possible de calculer les distances interréticulaires d_{hkl} correspondantes à l'aide de la loi de Bragg. Les angles et distances obtenus pour les plans (010), (-110), (100) et (-105) sont réunis sur le Tableau 3-3.

Plans de diffraction	(010)	(-110)	(100)	(-105)
Position angulaire du maximum ($^\circ$)	20.98	26.91	30.68	51.05
Distance interréticulaire (Å)	4.913	3.38	3.84	2.076

Tableau 3-3 Positions angulaires mesurées et distances interréticulaires calculées pour les quatre plans de diffractions : (010), (-110), (100) et (-105).

Six positions angulaires issues de six plans de diffraction différents permettent d'obtenir six équations indépendantes et par une résolution numérique du système à l'aide du logiciel matlab, les paramètres de la maille sont finalement obtenus. Le jeu de paramètres décrivant la maille cristalline du PET1 est présenté dans le Tableau 3-4. Ces paramètres sont relativement proches de ceux obtenus par Daubeny et présentés dans le premier chapitre.

Paramètres de la maille	
a = 4.429 Å	$\alpha = 98.4^\circ$
b = 5.770 Å	$\beta = 117.6^\circ$
c = 10.519 Å	$\gamma = 112.2^\circ$

Tableau 3-4 Paramètres de la maille cristalline calculés

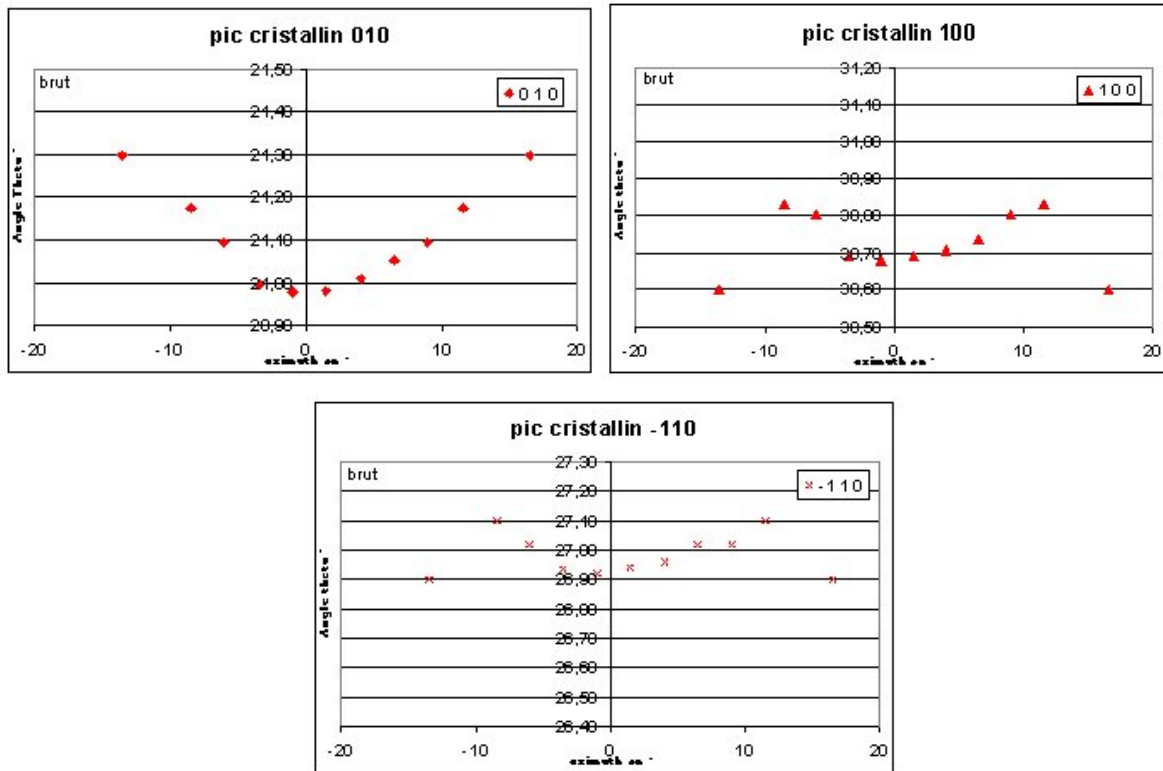


Figure 3-9 Positions angulaires en θ des maxima pour les trois plans de diffractions : (010), (-110) et (100)

b) Taille apparente des cristallites

La formule de Scherrer permet d'évaluer la taille apparente des cristallites (TAC) dans la direction normale au plan étudié grâce à la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM). Les largeurs à mi-hauteur des trois pics équatoriaux sont représentées en fonction de l'azimut sur la Figure 3-10. La largeur est relativement constante pour un pic donné dans la plage ϕ variant entre -10° et $+10^\circ$. Hors de cette plage, les pics sont beaucoup moins bien définis, à cause de la forte texture du matériau et la mesure des largeurs à mi hauteur est alors moins précise. Le Tableau 3-5 réunit les valeurs des largeurs à mi hauteurs et des TAC correspondantes pour les quatre plans de diffraction plus particulièrement étudiés.

Plans de diffraction	(010)	(-110)	(100)	(-105)
Largeurs à mi hauteur, FWHM ($^\circ$)	1.42	1.94	2.20	?
Taille apparente des cristallites TAC (A)	67	54	48	62

Tableau 3-5 Largeurs à mi hauteur mesurées et taille apparente des cristallites calculées pour les quatre plans de diffraction : (010), (-110), (100) et (-105).

Les directions (100) et (010) sont les plus intéressantes car elles permettent d'avoir une idée de la taille des cristallites dans la direction des axes cristallographiques \vec{a} et \vec{b} . Ces directions correspondent respectivement aux directions des interactions entre dipôles et aux directions des interactions entre électrons π . A l'aide des valeurs de a et b obtenues plus haut

($a = 4.643 \text{ \AA}$ et $b = 5.770 \text{ \AA}$), il est possible de remonter au nombre moyen de chaînes présentes dans une cristallite selon ces deux directions. On obtient un nombre moyen de 10.3 chaînes selon la direction \vec{a} et de 11.6 chaînes selon \vec{b} .

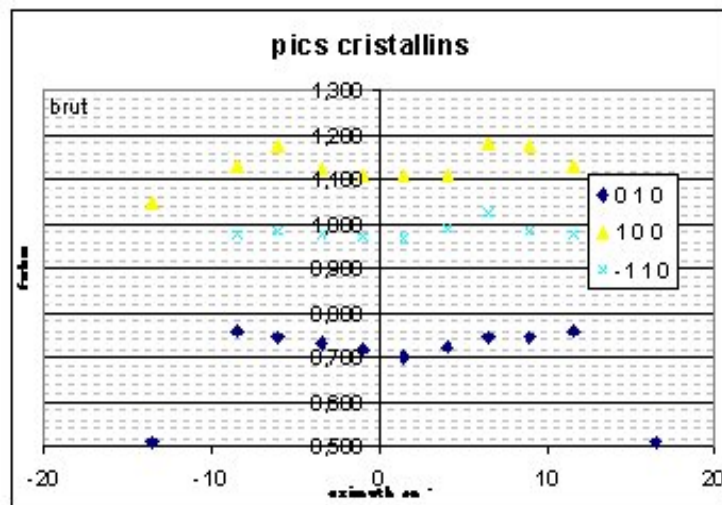


Figure 3-10 Largeurs à mi hauteur (fwhm) obtenues pour les différents plans cristallins (hk0) en fonction de l'azimut φ

c) Orientation des phases cristallines

L'orientation des phases cristallines est obtenue à partir des courbes de variation de l'intensité des quatre pics cristallins (010), (-110), (100) et (-105) en fonction de l'azimut ; elles sont représentées sur la Figure 3-11. Ces données ponctuelles sont approchées par des gaussiennes décrivant de manière continue la variation d'intensité avec l'azimut. Les paramètres de la gaussienne sont ensuite utilisés pour calculer les différents $\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle$. A l'aide des trois approches trouvées dans la littérature (Sotton [SOT82], Goschel [GOS96] et Dumbleton [DUM66]), trois valeurs comparables sont obtenues pour la fonction d'orientation cristalline. Elles sont réunies dans le Tableau 3-6. Une fonction d'orientation cristalline de 0.97 confirme la très forte orientation de la structure.

Approche utilisée	Sotton	Goschel	Dumbleton
Fonction d'orientation f_c	0.970	0.967	0.971

Tableau 3-6 Fonction d'orientation cristalline obtenue par trois approches différentes.

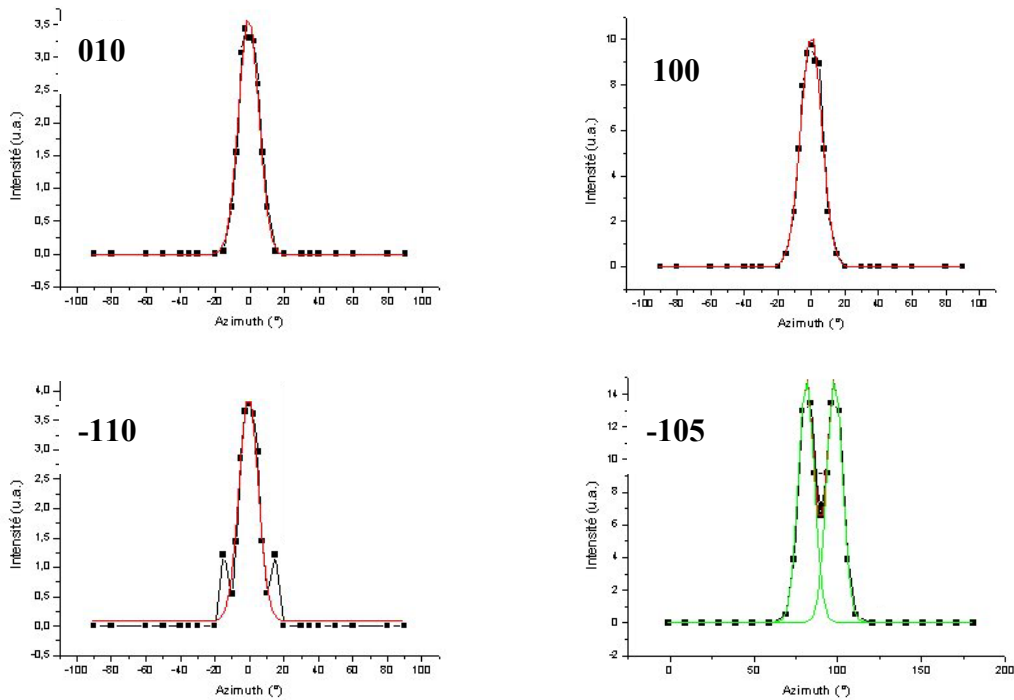


Figure 3-11 Variation d'intensité des pics cristallins (010), (-110), (100) et (-105) en fonction de l'azimut, approche par une fonction de Gauss utilisée pour obtenir la fonction d'orientation.

d) Paramètres de la phase amorphe

La méthode de caractérisation de la phase amorphe des fibres de PET, inspirée par les travaux de Murthy [MUR97], est explicitée dans le chapitre 2. La déconvolution des pics de diffraction permet d'extraire deux composantes amorphes, l'une dite amorphe isotrope et la seconde dite amorphe orientée. La variation de la somme des intensités des deux composantes amorphes est représentée en fonction de l'azimut sur la Figure 3-12. La variation d'intensité de la phase amorphe avec la position azimutale traduit l'orientation présente au sein de cette phase et donc la texturation globale du matériau.

La séparation entre phase amorphe orientée et phase amorphe isotrope se fait simplement en considérant la partie constante de la fonction de Gauss, le terme y_0 représentatif de la partie amorphe isotrope, le reste faisant partie de la phase amorphe orientée. La fraction de phase amorphe orientée F_{a0} est obtenue par le rapport entre les deux aires correspondant à chacune des deux parties. La valeur obtenue 0.11 est faible par rapport aux valeurs observées dans la littérature plus proche de 0.4, ceci peut être dû à l'hypothèse d'un bruit de fond linéaire et donc sous-estimé. La variation relative après sollicitation restera malgré tout pertinente.

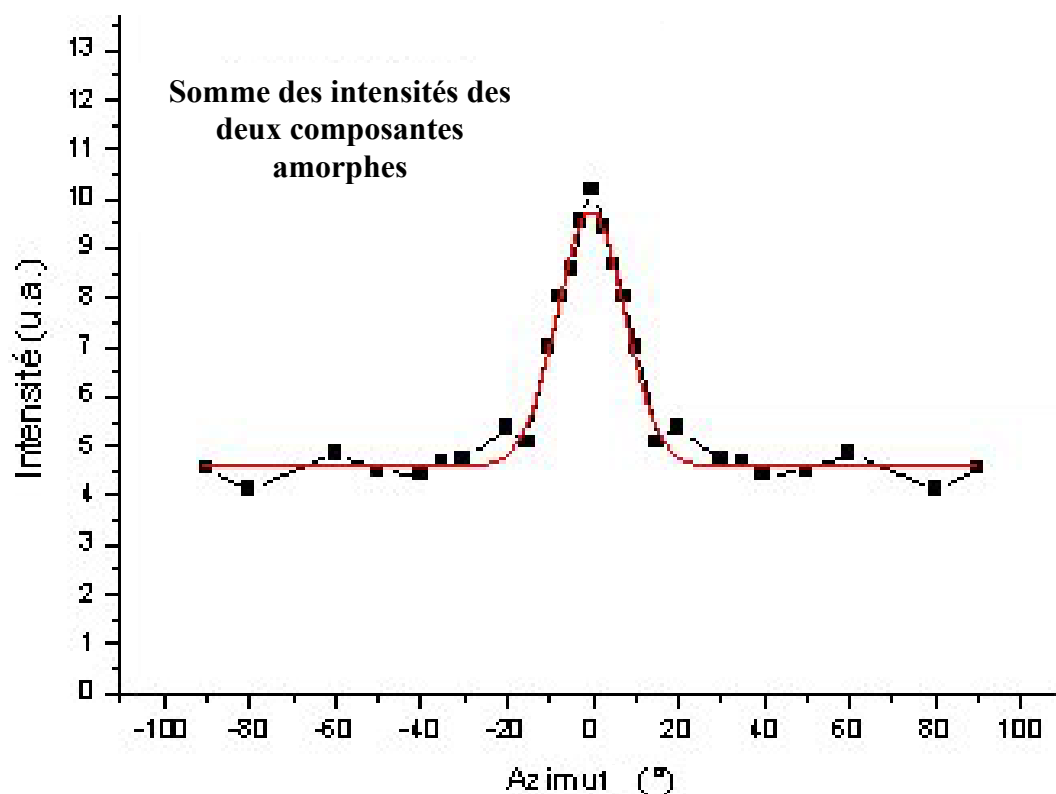


Figure 3-12 Variation de l'intensité de la diffraction par la phase amorphe selon l'azimut φ la fonction de Gauss utilisée pour approcher cette variation est représentée.

La fonction d'orientation de la phase amorphe est calculée à partir des fonctions d'Hermans dans deux cas distincts : pour la phase amorphe prise dans son ensemble (la fonction de Gauss entière) et pour la phase amorphe orientée (la fonction de Gauss amputée de la partie constante y_0). Dans le premier cas, la fonction d'orientation amorphe f_{am} est obtenue avec une valeur de 0.576. Dans le second cas, la fonction d'orientation de la phase amorphe orientée f_{ao} est obtenue égale à 0.973 égale aux fonctions d'orientation des phases cristallines. Ce dernier paramètre traduit bien la très forte orientation des fibres thermoplastiques à haute performance. Les paramètres de la phase amorphe calculés sont réunis dans le Tableau 3-7.

Paramètres de la phase amorphe	
Fraction de phase amorphe orientée F_{ao}	0.11
Fonction d'orientation amorphe f_{am}	0.576
Fonction d'orientation de la phase amorphe orientée f_{ao}	0.973

Tableau 3-7 Paramètres caractéristiques de l'orientation de la phase amorphe.

Même si les fonctions d'orientation sont très proches, les très faibles défauts d'orientations observés pour la phase cristalline et la phase amorphe orientée sont de nature différente. Les défauts de la phase cristalline sont essentiellement liés à l'orientation globale des cristallites. Les défauts de la phase amorphe résident dans la mauvaise orientation à l'échelle des monomères.

e) Obtention de la longue période par diffraction des rayons X aux petits angles

Le cliché obtenu lors de l'essai de diffraction aux petits angles réalisé sur film est présenté sur la Figure 3-13. Les deux taches centrales circulaires concentriques noire et blanche sont liées à la présence d'un puits empêchant le faisceau principal de voiler le film. Deux systèmes de taches sont observés : deux taches principales horizontales et une décroissance du signal dans la direction S_2 .

La forme des taches de diffraction principales observées ne correspond pas à un diagramme à deux taches sous forme d'arcs présenté par Matyi (cf. Figure 2-22), elle correspond à un diagramme à quatre taches avec des chevauchements au sein des paires de taches. Afin de confirmer cet effet, des profils d'intensité ont été réalisés puis déconvolués par deux gaussiennes. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-14, la déconvolution du profil par un double pic est incontestable.

Selon l'interprétation de Murthy [MUR96], les taches de part et d'autre du faisceau central masqué peuvent donner une indication sur les dimensions des fibrilles selon la direction perpendiculaire à l'axe des fibrilles. La périodicité exprimée correspond à l'alternance des fibrilles et des zones interfibrillaires. Ce signal est difficile à observer car il est noyé dans la décroissance du faisceau central mais pourrait fournir des résultats intéressants sur l'évolution des dimensions des fibrilles et de leur état de compaction. Une autre approche proposée par Porod [POR51] et reprise par Statton [STA64] et Sfiligoj Smole [SFI02] consiste à considérer ce signal comme la diffusion centrale de microvides de forme allongée selon l'axe de la fibre. Nous ne pourrions malheureusement pas utiliser ce signal au cours de cette étude, mais cette démarche pourrait fournir des renseignements précieux sur l'évolution de la structure intrafibrillaire pendant la fatigue mécanique.

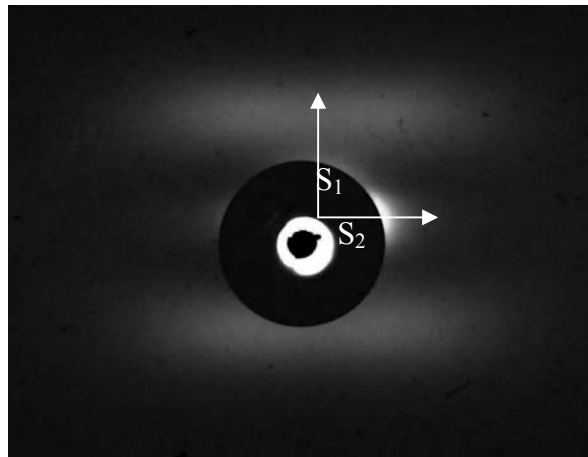


Figure 3-13 Plan film obtenu en diffraction des rayons X aux petits angles. Les taches circulaires noires et blanches sont directement liées à la présence d'un puits.

Le diagramme en quatre taches confirme bien le caractère fortement orienté de la structure fibrillaire. Ce plan film valide aussi le choix de caractérisation de la longue période par la réalisation de diffractomètre linéaire selon la direction S_1 . En effet, une diffraction selon la direction S_1 avec $S_2 = 0$ présente un maximum d'intensité au barycentre des deux taches se chevauchant.

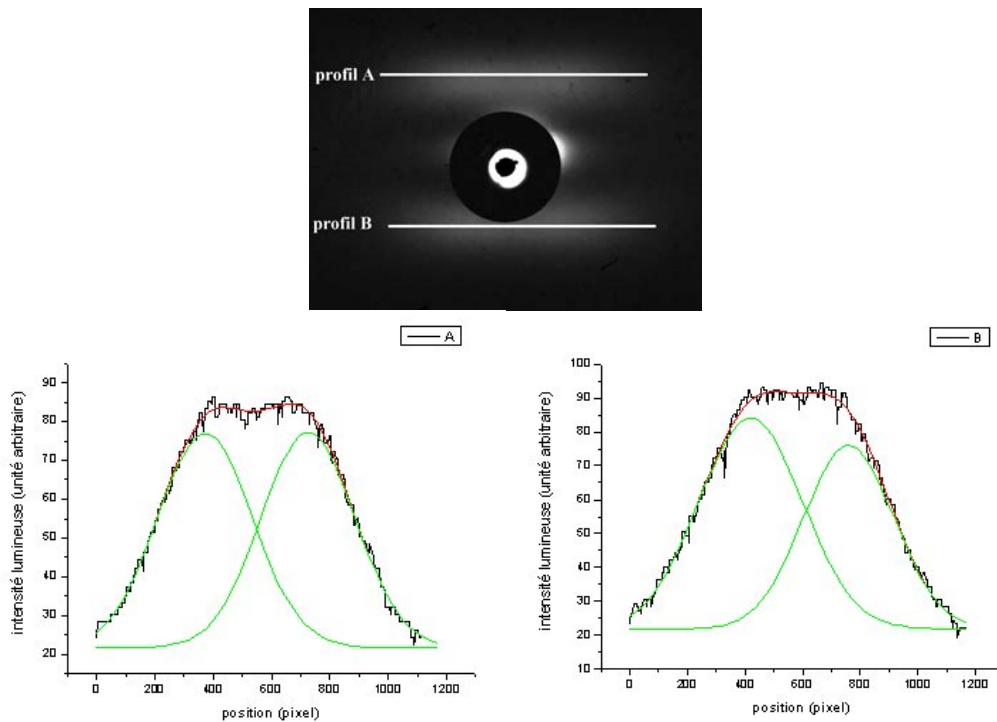


Figure 3-14 Réalisation de profils d'intensité lumineuse sur le diagramme de diffraction, déconvolution des profils par deux gaussiennes avec le logiciel origin.

Les diffractogrammes linéaires obtenus selon la direction axiale sont représentés sur la Figure 3-15 pour les deux PET d'une part et pour le NYLON d'autre part. Le système d'acquisition multicanaux comporte 525 canaux pour une surface sensible de 60mm de long. Un puits central est placé pour éviter tout endommagement du capteur. Ce puits atténue brusquement le signal, il est utilisé comme référence pour les distances. Dans le cas du NYLON, l'intensité de la diffraction est plus faible et le début du pic associé au faisceau transmis est observable à proximité du puits.

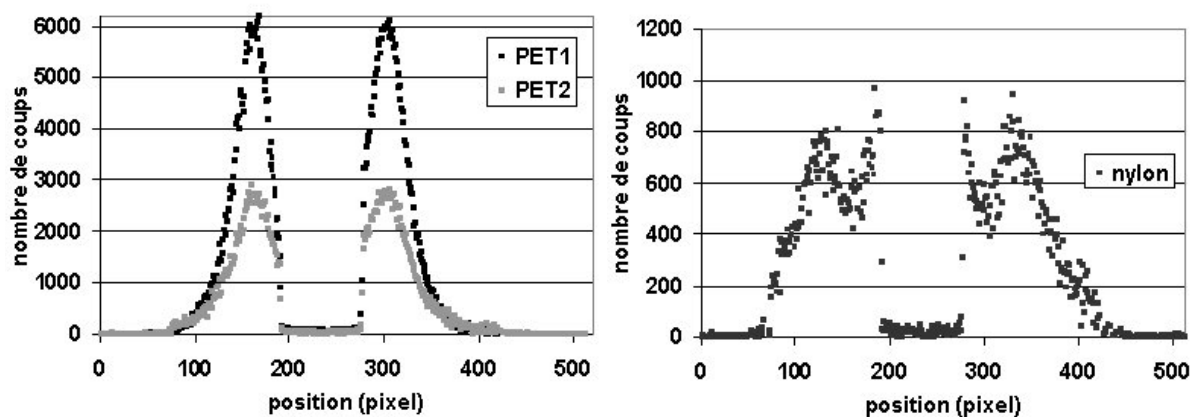


Figure 3-15 Diffractogrammes obtenus lors des essais de diffraction des rayons X aux petits angles pour les PET1, PET2 et NYLON.

Les longues périodes obtenues par la loi de Bragg et l'approximation des petits angles sont données dans le Tableau 3-8. Les deux polyesters présentent des longues périodes très proches, le NYLON a une longue période nettement plus faible. Cette différence de longue

période entre PET et NYLON est due à la différence de morphologie à l'échelle moléculaire avec une mobilité de la phase amorphe plus importante pour le NYLON et un arrangement cristallin différent. L'édifice périodique constitué d'enchaînements de lamelles cristallines et de phase amorphe est donc différent.

Matériau	PET1	PET2	NYLON
Longue période L_p (Å)	139	138	90

Tableau 3-8 Longues périodes obtenues par diffraction des rayons X aux petits angles pour les trois matériaux.

5) Mesure de la biréfringence

La mesure de la biréfringence est une méthode de zéro : on vient compenser la variation d'indice liée au caractère anisotrope de la matière en ajoutant un second biréfringent avec la même différence de marche mais placé en quadrature : cela permet d'obtenir une biréfringence nulle au total. La fibre est orientée pour respecter les conditions géométriques d'extinction, après rotation de 45° , le compensateur variable est mis en place. Le compensateur variable est constitué d'une lame biréfringente dont l'orientation angulaire fait varier la biréfringence, l'élément étant symétrique, deux angles particuliers répondent aux conditions d'extinction (cf. Figure 3-16). Il faut repérer les changements de couleur au niveau de la fibre :

....-Jaune-bleu-rose-jaune-blanc-**noir**-blanc-jaune-rose-bleu-jaune-rose....

Avec les deux angles d'extinction, et connaissant l'épaisseur de l'échantillon, la biréfringence du matériau est obtenue directement à l'aide d'abaques.

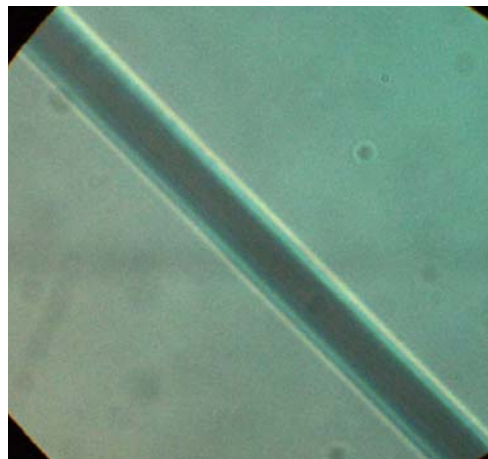


Figure 3-16 Observation de l'extinction à l'aide du compensateur variable.

Dans le cas des fibres de PET, la grande biréfringence du matériau a nécessité l'insertion d'un biréfringent fixe de trois ordres en plus du compensateur variable de trois ordres. La valeur obtenue est de 0.221. Les valeurs de biréfringence intrinsèque observées dans la littérature présentent une grande variabilité : deux auteurs sont cités à titre d'exemple dans le Tableau 3-9. En calculant la biréfringence théorique à partir des fonctions d'orientation obtenues en diffraction des rayons X ($f_{am} = 0.576$, $f_c = 0.97$) et du taux de cristallinité obtenu en DSC ($X_c = 0.4$), une valeur de biréfringence de 0.216 est obtenue en utilisant les paramètres les plus récents : ceux de Gupta [GUP89]. Le jeu de paramètres de biréfringence

introduit par Gupta a aussi été retenu par Kunugi comme le seul convenant pour la description de l'orientation de fibre fortement orientée [KUN96].

Huijts et Peters [HUI93] ont confirmé la corrélation linéaire entre l'orientation moléculaire et la biréfringence mesurée pour des fibres de PET. La valeur de biréfringence intrinsèque proposée est de 0.244. Ainsi en considérant la fonction d'orientation cristalline de 0.97, une valeur de biréfringence de 0.236 est obtenue. La valeur mesurée sur nos fibres de PET1 située entre les deux estimations issues des formules trouvées dans la bibliographie est cohérente et confirme la très forte orientation moléculaire obtenue avec l'analyse des essais de diffraction des rayons X.

Biréfringence	B _a	B _c
Gupta [GUP89]	0.275	0.31
Garg [GAR82]	0.19	0.22

Tableau 3-9 Paramètres de biréfringence intrinsèque proposés par Gupta et Garg [GUP89][GAR82].

6) Caractérisation par analyse thermique différentielle

a) Fusion des cristallites

Les essais de DSC en mode simple permettent le suivi de la fusion des cristallites. Les graphiques représentant le flux de chaleur en fonction de la température sont présentés sur la Figure 3-17 pour les PET1 et PET2 et sur la Figure 3-18 pour le NYLON. L'aire des pics endothermiques associés à la fusion des cristallites est utilisée pour mesurer le taux de cristallinité des différents échantillons.

Les valeurs de référence utilisées pour les enthalpies de fusion sont 135 J/g pour le PET [HER04a] et 196J/g pour le NYLON [MAR03b]. Les taux de cristallinité obtenus et les températures des maxima des pics de fusion sont présentés dans le Tableau 3-10.

Matériau	PET1	PET2	NYLON
Taux de cristallinité (%)	40	39	43
Température de fusion (°C)	263.6	261.5	262.1

Tableau 3-10 Taux de cristallinité et température de fusion des cristallites mesurés par DSC simple pour les trois matériaux étudiés.

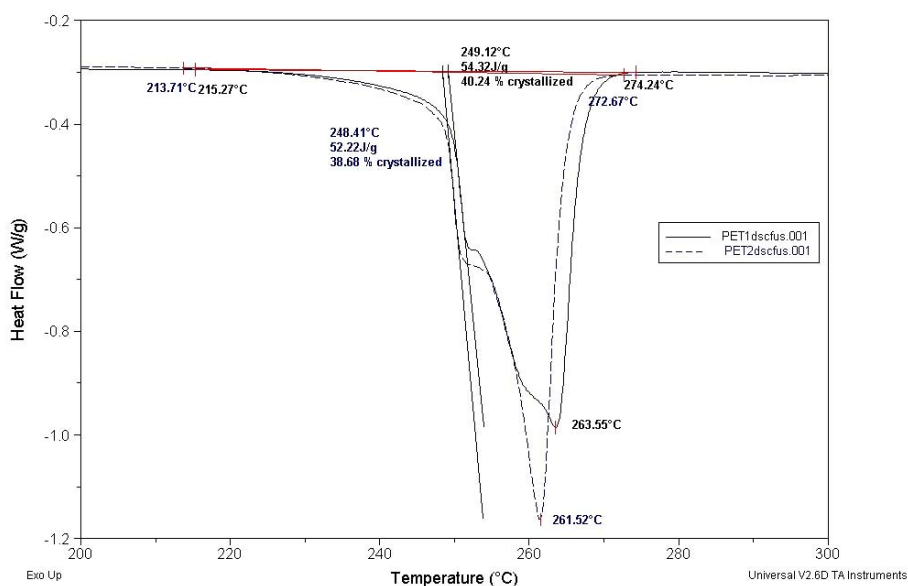


Figure 3-17 Fusion des cristallites, représentation du flux de chaleur (heat flow) en fonction de la température dans le cas du PET1 et du PET2.

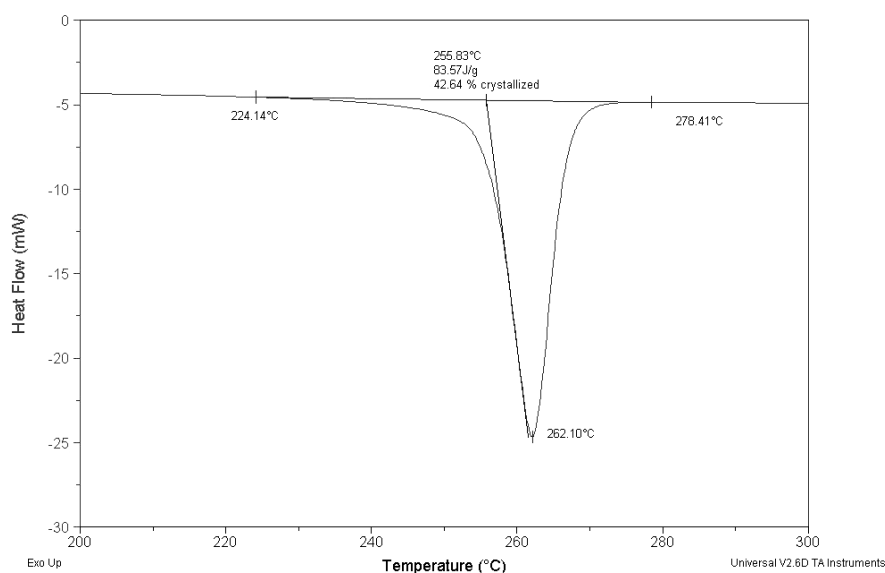


Figure 3-18 Fusion des cristallites, représentation du flux de chaleur (heat flow) en fonction de la température dans le cas du NYLON.

L'analyse thermique des polymères semi-cristallins conduit souvent à l'observation de pics de fusion multiples [BLU87] ou d'un seul pic de fusion fortement asymétrique avec un épaulement [MAR03b] [OUD86]. Sur les thermogrammes réalisés sur les deux PET, un épaulement important est observé pour une température inférieure de 10°C à la température de fusion. Deux mécanismes sont proposés pour interpréter les multiples pics de fusion : soit ils sont issus d'une structure comportant plusieurs morphologies cristallines, soit un phénomène de fusion recristallisation refusion s'opère pendant l'essai de DSC.

Suivant la première approche, les cristaux de plus faible épaisseur ou avec une perfection moins grande sont moins stables et fondent à une température faible puis les cristaux de taille plus importante ou avec un degré de perfection plus grand fondent à leur tour. Ainsi, la

distribution de pics endothermiques est associée à une distribution de morphologie cristalline en termes de taille et de perfection. L'équation de Gibbs Thompson est utilisée pour quantifier l'épaisseur lamellaire L_c en corrélation avec la température de fusion observée T_f . Elle a été énoncée comme suit par Ershad Langroudi [ERS99]:

$$T_f = T_c \left(1 - \frac{2\sigma_c}{\rho_c \Delta H_c L_c} \right) \quad \text{Équation 3-1}$$

T_c est la température de fusion d'un cristal de taille infinie (K), σ_c est l'énergie de surface des lamelles cristallines exprimée en J/m², ρ_c est la masse volumique du cristal en kg/m³ et ΔH_c est l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait en J/kg.

Woo [WOO96] l'a par exemple utilisée pour expliquer les phénomènes de fusion multiple du PEEK et du PET. Une hypothèse forte de ce modèle développé initialement pour les structures sphérolitiques est le facteur de forme des lamelles : l'épaisseur lamellaire doit être très inférieure aux longueurs du cristal selon les autres directions. Avec ce type de morphologie, l'hypothèse de rapport de forme n'est plus respectée, l'analyse quantitative n'est pas pertinente.

Par contre, l'interprétation qualitative peut être intéressante dans le cas des polyesters. Les deux PET ont sensiblement le même profil de pic de fusion. Le PET2 présente un épaulement plus marqué et les températures caractéristiques sont décalées de deux degrés Celsius vers les basses températures. Cette constatation peut être associée à la présence d'une plus grande quantité de particules observées dans le cas du PET2. Les particules constituent des sites de germination préférentiels des cristallites modifiant la morphologie d'une partie des lamelles cristallines : cristallites plus petits ou moins parfaits.

L'autre mécanisme proposé par Fontaine et Lin [ERS99] introduit l'effet de l'essai de DSC. Lors de la montée en température, les cristallites ayant un faible degré de perfection peuvent fondre à une faible température puis recristalliser sous forme de cristaux avec une meilleure perfection ou une plus grande épaisseur et finalement refondre à une température élevée. Dans le cas des fibres haute performance, le degré de cristallinité et l'orientation élevée conduisent plutôt à écarter cette hypothèse d'autant que la vitesse de montée en température choisie pour les essais de DSC est importante (10°C/min).

b) Suivi de la transition vitreuse

La modulation par un signal sinusoïdal de la montée linéaire en température permet une meilleure précision pour l'observation des phénomènes thermiques réversibles difficiles à déceler telles que la transition vitreuse des fibres thermoplastiques. En optimisant les différents paramètres tels que la masse de l'échantillon, la vitesse de montée en température, l'amplitude et la périodicité de la modulation, l'observation de la transition vitreuse a été rendue possible pour les fibres de PET1.

La Figure 3-19 présente le signal brut du flux de chaleur en fonction de la température ; la variation de pente est difficilement observable. Une simple rotation de la courbe est réalisée sur la Figure 3-20 pour rendre la partie entre 50 et 75°C horizontale et amplifier géométriquement la variation de pente. Dans ces conditions, le point d'inflexion est obtenu pour une température de 107°C. Plusieurs essais ont été réalisés sur le PET1 mettant en évidence la reproductibilité (précision de +/- 1°C) et la réversibilité de cette transition.

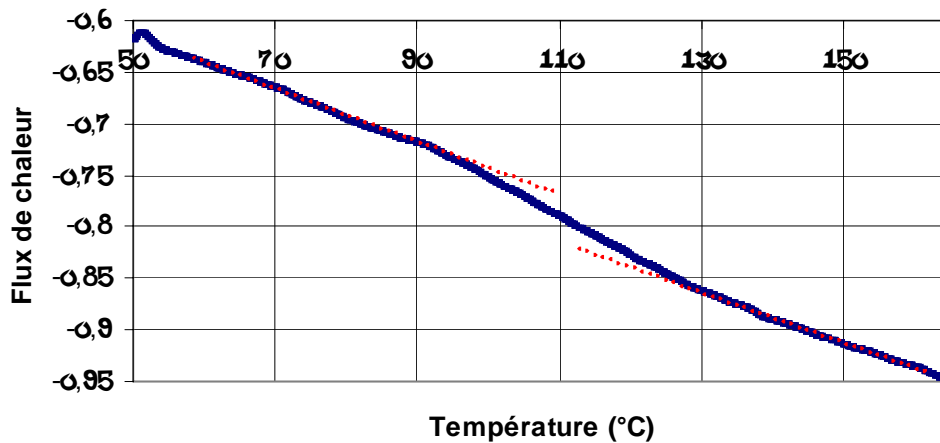


Figure 3-19 Flux de chaleur réversible mesuré en fonction de la température lors d'un essai en DSC modulé pour un échantillon de mèche de PET1.

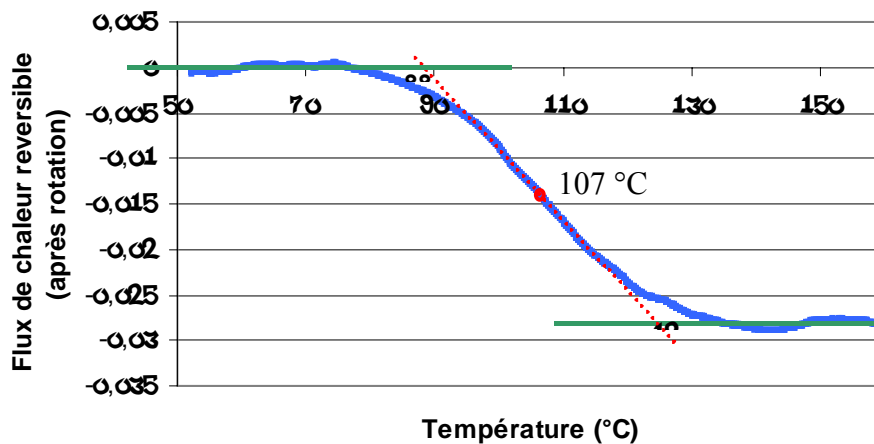


Figure 3-20 Flux de chaleur réversible mesuré en fonction de la température lors d'un essai en DSC modulé pour un échantillon de PET1 après une rotation de la courbe pour rendre la partie 50-70°C horizontale et ainsi mettre en évidence la transition vitreuse.

La température de transition vitreuse T_g obtenue est très élevée par rapport à la T_g du PET sous forme massive : 60-65°C. Cette observation est cohérente : la température de transition vitreuse est d'autant plus élevée que la structure est cristallisée et orientée, ce qui est très particulièrement le cas des fibres thermoplastiques. D'autre part, la variation de pente s'étale sur une plage de plus de 20°C autour de la température de transition vitreuse, le décalage entre les pentes initiale et finale s'avère faible. Là encore, cette observation traduisant le faible impact au niveau thermique de la transition vitreuse, est liée à la structure fibrillaire, en effet, cette transition affecte essentiellement la phase amorphe isotrope qui n'est qu'une part de la structure globale. De plus, les cristallites constituent un réseau dense de nœuds rigides empêchant en partie la phase amorphe d'exprimer leurs caractéristiques.

7) Etude thermomécanique

a) Evolution du module et de la phase

La spectrométrie mécanique fournit deux paramètres distincts:

- la température de transition vitreuse T_g , donnée par le point d'inflexion lors de la chute du module réel,

- la température de relaxation principale T_α associée au maximum du pic d'absorption d'énergie mécanique : $\text{tg}(\delta)$.

Sur la Figure 3-21, les évolutions du module réel et de $\text{tg}(\delta)$ avec la température sont représentées lors d'un essai avec une montée jusqu'à 180°C et un retour à 40°C. Le décalage des courbes observé entre la montée et la descente en température peut être associé à deux phénomènes :

- un phénomène de retard à la transition : les changements configurationnels présentent un retard par rapport au stimulus qui les provoque, ici la variation de température. Cela illustre le caractère cinétique et relaxationnel de la transition.
- Une modification de l'échantillon lors de l'essai, qui est aussi observé par la variation du module réel initial et final. Au cours de l'essai, il doit y avoir un léger fluage rigidifiant la structure et réduisant la section, ce qui conduit à une valeur de contrainte mesurée supérieure à la valeur réelle.

Au cours de la transition, le module chute de près de 85% de sa valeur en passant de 14GPa à 2GPa. Le point d'inflexion permet de déterminer la température de transition vitreuse. Les températures mesurées à la montée et à la descente sont réunies dans le Tableau 3-11. L'écart entre les températures de transition vitreuse et de relaxation est de 16.5°C à la montée et 19°C à la descente ; cela dénote bien de la différence de nature des transitions. Le système n'a pas besoin d'avoir atteint le maximum d'absorption d'énergie mécanique associé à la relaxation α pour que les mouvements moléculaires libérés soient suffisants pour conduire à une chute du module au niveau macroscopique, associée au passage de la transition vitreuse.

T_g mesurée à la montée en température (°C)	125
T_α mesurée à la montée en température (°C)	141,5
T_g mesurée à la descente en température (°C)	118
T_α mesurée à la descente en température (°C)	137

Tableau 3-11 Températures mesurées lors d'un essai de spectrométrie mécanique avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et à une fréquence de 50Hz.

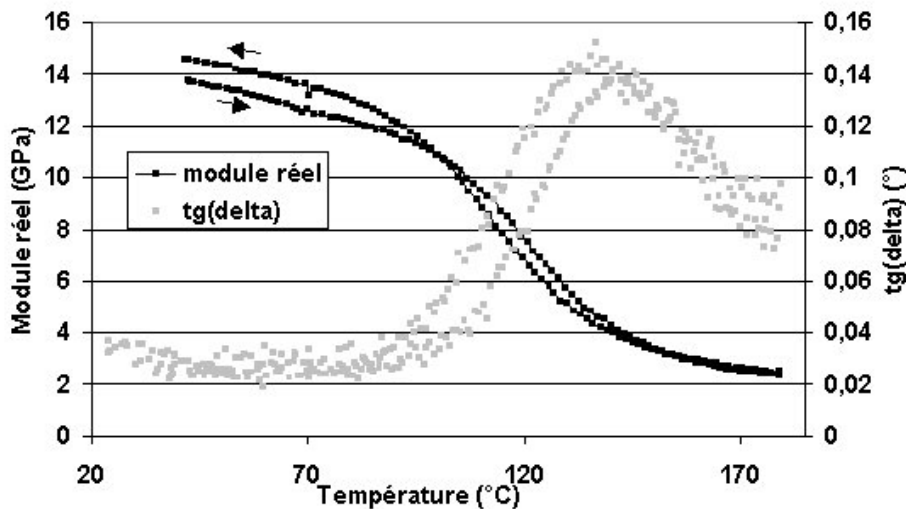


Figure 3-21 Variation du module réel et de $\text{tg}(\delta)$ avec la température lors d'un essai de spectrométrie mécanique à une fréquence de 50Hz avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

b) Influence de la fréquence de l'oscillation sur la température de relaxation

Le passage de la température de relaxation viscoélastique principale correspond à l'activation de mouvements moléculaires dans l'ensemble de la partie amorphe de la structure. Cette transition α concerne des fragments de chaîne longs autorisant des mouvements coopératifs. Comme ce phénomène est thermoactivé, il a paru intéressant de le décrire par une loi d'activation de type Arrhénius :

$$\frac{1}{f} = \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad \text{Équation 3-2}$$

Avec f la fréquence d'essai, τ la période correspondante, τ_0 un temps caractéristique, ΔE l'énergie d'activation et RT le paramètre correspondant à l'énergie thermique.

Dans ce cadre, l'effet de la fréquence sur la température de relaxation principale a été observé dans une gamme de fréquence allant de 2 à 100Hz. Les températures T_α de montée et de descente sont représentées sur la Figure 3-22 pour les différentes fréquences de sollicitation. Par régression logarithmique, nous avons obtenu une énergie d'activation du processus de relaxation égale à 340 kJ/mol.

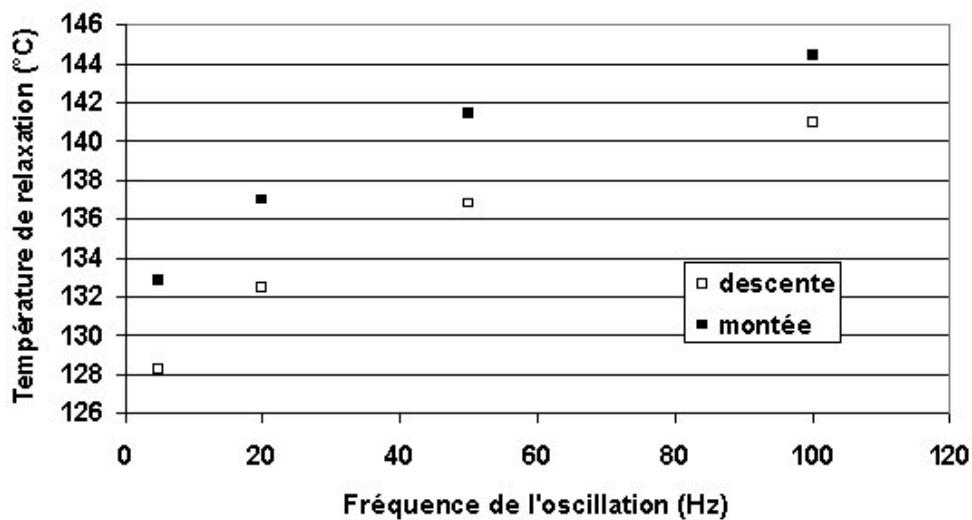


Figure 3-22 Variation des températures de relaxation principale avec la fréquence de la sollicitation au cours d'un essai de DMTA (rampe de température de 5°C/min).

2^{ème} PARTIE

Les essais mécaniques de traction, fluage et fatigue sur les fibres.

Effet d'une sollicitation mécanique sur la microstructure à l'échelle de l'ensemble de la fibre.

Chapitre 4.

Les essais mécaniques.

Ce chapitre est consacré aux essais mécaniques réalisés sur fibre unitaire et sur mèche de fibres. Une caractérisation précise des courbes contrainte / déformation obtenues lors des essais de traction sur fibre unitaire est réalisée en mettant en évidence en particulier l'effet de la température et de la vitesse de déformation. Les essais de fluage sur fibre unitaire sont par la suite exposés dans le cadre de l'approche statistique de Zhurkov. Ensuite, la partie principale de ce chapitre est constituée de la description de l'influence des paramètres mécaniques et thermiques sur la durée de vie en fatigue et de la dissipation d'énergie lors des cycles de fatigue. Enfin, des essais de fatigue menés sur mèche de fibres sont confrontés aux résultats obtenus sur fibre unitaire. Un accent est particulièrement mis sur la compréhension du lien entre l'hystérésis mécanique observée en fatigue et l'échauffement mesuré.

1) CARACTERISATION EN TRACTION DES FIBRES.....	92
a) Comparaison des trois fibres	92
b) Dispersion des propriétés en traction des fibres de PET1, PET2 et NYLON	93
c) Influence de la température.....	96
d) Influence de la vitesse	102
2) COMPORTEMENT EN FLUAGE DES FIBRES.....	104
a) Déformation lors du fluage	104
b) Durée de vie médiane selon les conditions de contrainte et de température.....	106
c) Application du modèle de Zhurkov.....	108
3) ESSAI DE FATIGUE MECANIQUE SUR FIBRE UNITAIRE	110
a) Durées de vie selon les conditions mécaniques	110
Comparaison des durées de vie en fatigue et en fluage.....	110
Influence de la contrainte maximale	111
Influence de la contrainte minimale	112
Comparaison des durées de vie selon les matériaux	113
b) Influence de la température sur la fatigue mécanique	114
Accélération de la fatigue avec la température	114
Influence similaire des contraintes minimale et maximale	115
c) Dissipation d'énergie par hystérésis mécanique	115
Evolution de la dissipation d'énergie au cours d'un essai de fatigue.....	115

Dissipation d'énergie selon les conditions mécaniques	117
d) <i>Bilan sur les essais de fatigue sur fibre unitaire</i>	121
4) ESSAI DE FATIGUE SUR MECHE	121
a) <i>Hystérésis mécanique</i>	122
b) <i>Evolution de la température</i>	122
c) <i>Modèle énergétique décrivant le système</i>	124

1) **Caractérisation en traction des fibres**

a) *Comparaison des trois fibres*

L'essai de traction est l'essai mécanique le plus simple à réaliser et nécessite un temps plus court par rapport aux essais de fluage et de fatigue, il permet une première caractérisation mécanique des fibres. C'est le test le plus utilisé et parfois le seul utilisé par les fabricants et les utilisateurs de fibres pour caractériser mécaniquement les monofilaments. Les courbes moyennes contrainte/déformation correspondant aux trois fibres étudiées sont présentées sur la Figure 4-1. Les trois fibres thermoplastiques présentent des paramètres de traction comparables avec des contraintes à rupture de 1 à 1.09GPa et des déformations à rupture variant de 12 à 19%. La forme des courbes est classique avec trois phases de déformation :

- Accommodation de la déformation par le changement de conformation des molécules de la phase amorphe isotrope s'orientant dans l'axe de la fibre caractérisée par le module initial (ou premier module),
- déformation de l'ensemble de la structure orientée (amorphe orientée + cristallin) caractérisé par le second module,
- Arrivée sur un plateau de contrainte

Les deux fibres de polyester sont très semblables, elles semblent homothétiques avec un coefficient d'homothétie de 1.1 en contrainte et 1.4 en déformation pour passer du PET1 au PET2 plus résistant en traction. La microstructure globale doit être la même avec une des distances caractéristiques de la structure légèrement différente soit la taille des cristallites, la longue période ou la masse moléculaire.

Il y a par contre des différences marquées entre le comportement des fibres de NYLON et celui des fibres de PET. Le NYLON a un module initial plus faible et une première phase de déformation beaucoup plus longue. Le passage de la première à la deuxième phase se produit pour une déformation de 4% pour le polyamide et de 2% pour les polyesters. La capacité de déformation de la phase amorphe est bien plus grande pour le NYLON, ce phénomène peut être associé la différence de morphologie : les molécules de NYLON plus mobiles sont plus enchevêtrées dans la phase amorphe, il y a un « réservoir » de déformation plus important. Le second module est lui aussi plus faible pour le NYLON. Cette variation au niveau des premier et second modules peut être reliée à la forme de la macromolécule moins rigide pour le NYLON que pour le PET, comportant un cycle benzénique. Cette variation conduit à une différence de déformation à rupture importante, générant ainsi une énergie mécanique à fournir moins grande pour le NYLON pour un même niveau de déformation. Enfin, la dernière partie de la courbe contrainte/déformation est différente : l'arrivée au plateau est très marquée pour les deux fibres polyester, elle l'est beaucoup moins pour le NYLON.

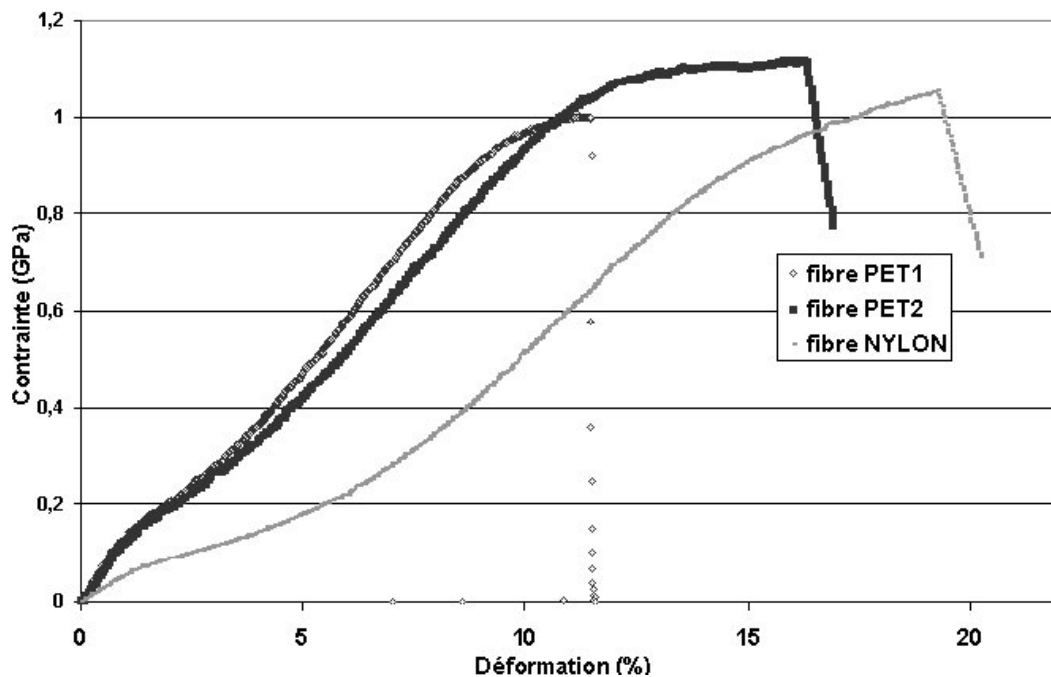


Figure 4-1 Comparaison des courbes moyennes contrainte/déformation pour les trois types de fibres étudiées.

b) Dispersion des propriétés en traction des fibres de PET1, PET2 et NYLON

Les fibres thermoplastiques haute performance présentent une faible dispersion autour de la valeur médiane que ce soit en considérant le module ou la contrainte à rupture. Cette qualité est nécessaire pour les applications techniques visées et provient de la très bonne reproductibilité et stabilité du procédé de fabrication des fibres haute performance.

Néanmoins, les faisceaux des différentes courbes contrainte / déformation obtenues pour chacune des trois familles de fibres (cf. Figure 4-2. a, b, c) présentent certaines variations. La pente initiale caractérisée par le module d'Young est identique pour toutes les fibres du même type. Par contre, la seconde phase est plus ou moins raide selon les fibres, le passage au plateau de contrainte se fait pour des valeurs de contraintes assez proches. La principale source de dispersion des propriétés résulte du plateau de contrainte : il y a une forte dispersion en termes de déformation à rupture et une faible dispersion en termes de contrainte à rupture. Le système arrivé au plateau de contrainte présente une probabilité de rupture terminale liée à la probabilité d'amorçage de fissure.

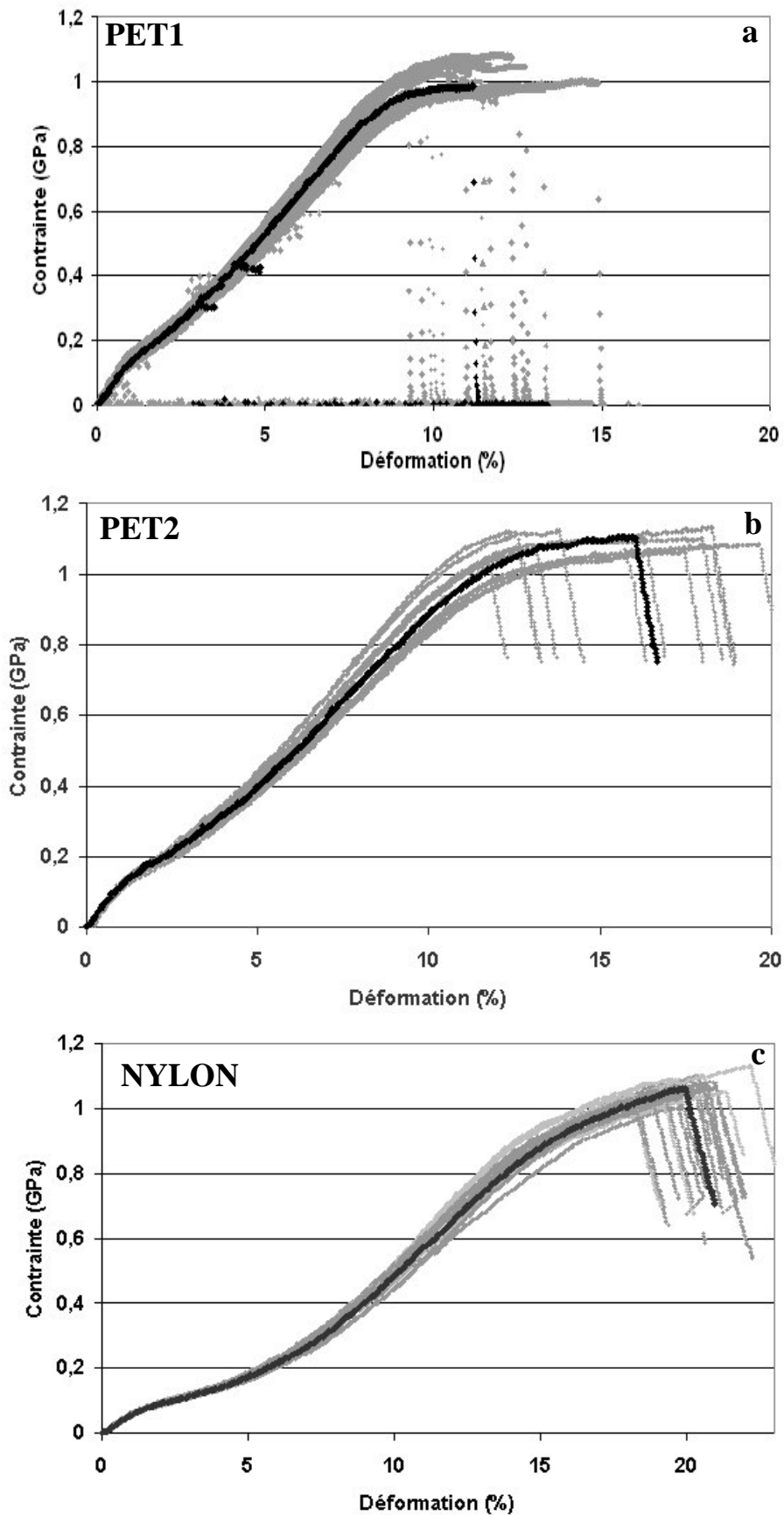


Figure 4-2 Dispersion des courbes contrainte / déformation autour de la courbe moyenne (en noir) pour les fibres de PET1 (a), PET2 (b) et NYLON (c).

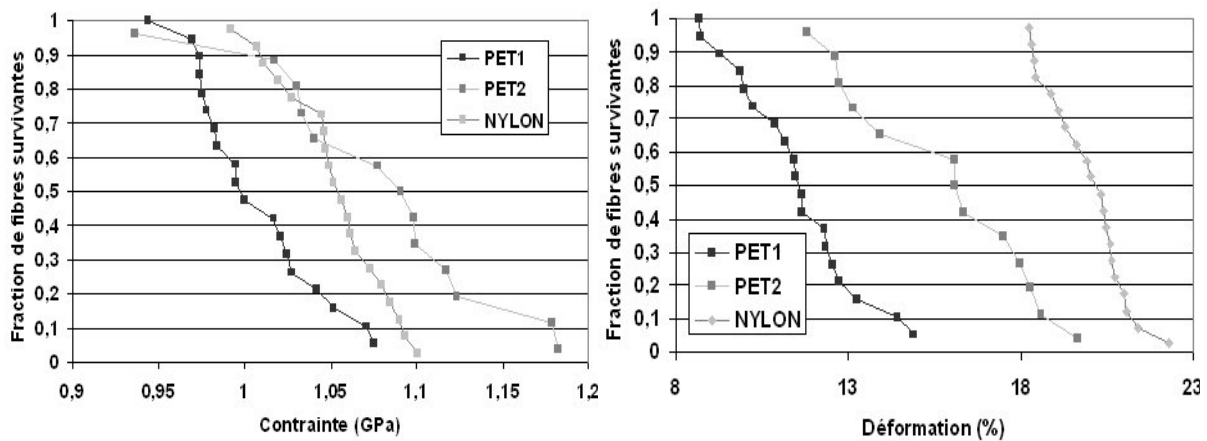


Figure 4-3 Dispersion des contraintes et déformations à rupture autour de la valeur médiane (pour une fraction de fibre survivante égale à 0.5) pour les trois groupes de fibres étudiées (PET1, PET2, NYLON).

La dispersion des paramètres à rupture (contrainte et déformation) est étudiée grâce aux courbes représentant la fraction de fibres survivantes pour un niveau de contrainte ou de déformation donné (Figure 4-3) et au Tableau 4-1 regroupant les paramètres statistiques de dispersion. En comparant les valeurs des écarts type normés par la moyenne pour les contraintes et déformations à rupture, la dispersion est trois fois plus grande pour la déformation que pour la contrainte ; cela confirme l'influence de l'arrivée sur le plateau de contrainte.

La dispersion de la contrainte à rupture est nettement plus importante pour le PET2 (écart type normé : 0.677) par rapport aux deux autres fibres (écart type normé ~ 0.3). Cela peut être lié à la concentration en inclusions bien plus importante pour PET2 que pour les deux autres matériaux : il peut y avoir des configurations où la section supportant la charge est fortement réduite, abaissant d'autant la contrainte à rupture. Enfin, au niveau de la déformation à rupture, la dispersion est moins importante pour le polyamide que pour les polyesters, ceci peut être associé à la forme de la courbe de traction décrite ci-dessus avec un passage au plateau de contrainte moins marqué.

		PET1	PET2	NYLON
Contrainte à rupture	Valeur médiane (GPa)	0.998	1.09	1.05
	Ecart type (GPa)	0.036	0.068	0.03
	Ecart type/valeur médiane	0.036	0.062	0.029
Déformation à rupture	Valeur médiane (%)	11.5	16.1	20.2
	Ecart type (%)	1.7	2.6	1.1
	Ecart type/valeur médiane	0.151	0.163	0.057

Tableau 4-1 Paramètres statistiques exprimant la valeur moyenne, l'écart type et l'écart type normé pour la contrainte à rupture et la déformation à rupture pour chacune des trois fibres étudiées.

c) Influence de la température

Courbe contrainte / déformation

L'augmentation de la température affecte différemment chacune des phases de déformation d'un essai de traction. Les variations engendrées par la température au niveau de l'allure générale des courbes de traction du PET1 vont être présentées (cf. Figure 4.4) :

- La pente à l'origine caractéristique de la première phase décroît fortement avec la température en particulier à partir de 100°C. Il y a une déformation de plus en plus importante pour un même niveau de contrainte : beaucoup moins d'énergie mécanique est fournie au système pour obtenir une même déformation. Le passage de la transition vitreuse augmente fortement la mobilité moléculaire de la phase amorphe et donc la déformabilité de la structure aux faibles contraintes.
- La seconde phase caractérisée principalement par le second module ne varie pas beaucoup sauf à 180°C. Les courbes sont décalées, la translation est principalement due à la plus grande déformation lors de la première phase. La réponse dans cette zone est associée à la déformation des phases orientées peu affectées par la transition vitreuse.
- Le passage au plateau de déformation plastique se fait pour un niveau de contrainte de plus en plus faible et il est de plus en plus étendu. Cela conduit à une diminution de la contrainte à rupture et une augmentation de la déformation à rupture. L'énergie thermique fournie se substitue en partie à l'énergie mécanique pour atteindre le seuil nécessaire à la réalisation de glissements interfibrillaires caractéristiques de la troisième phase.

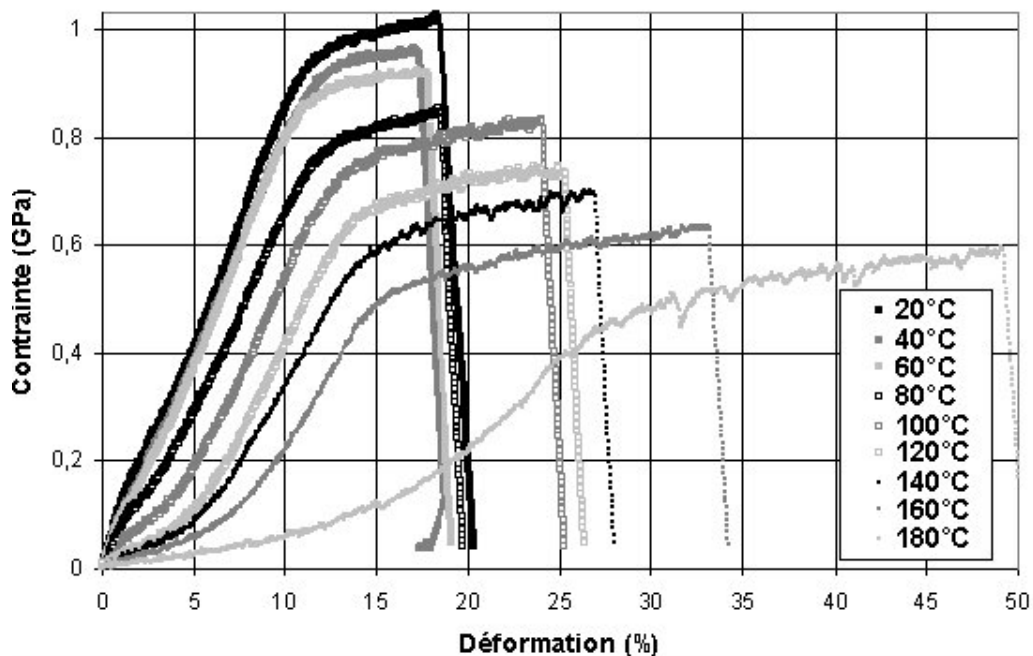


Figure 4-4 Variations des courbes de traction de fibres de PET1 associées à l'augmentation de la température de 20°C à 180°C.

A 180°C, la courbe change de forme, les propriétés mécaniques sont fortement réduites. Le matériau polymère est essentiellement visqueux et déformable.

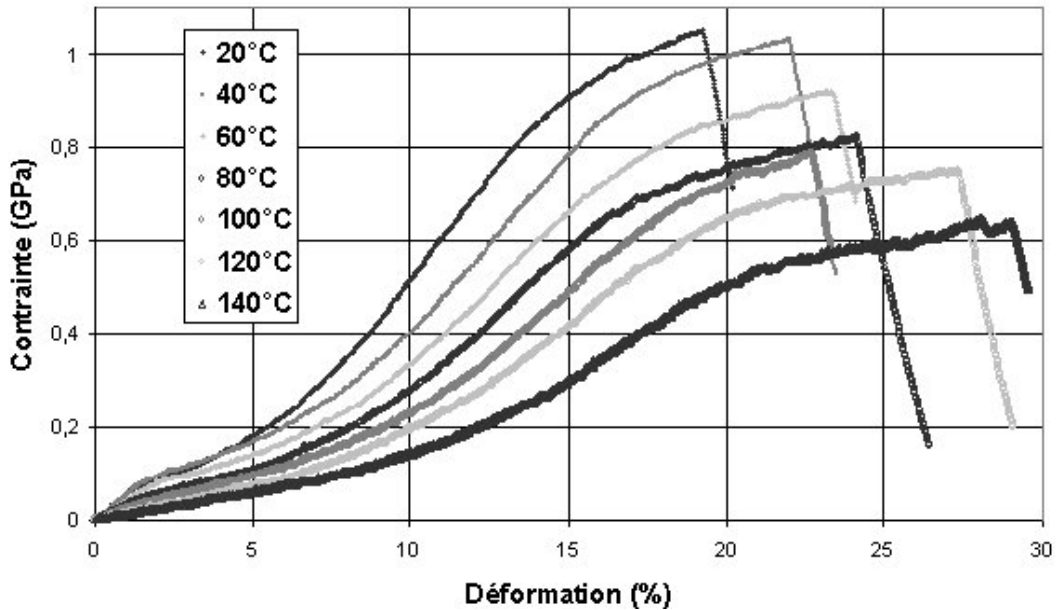


Figure 4-5 Variations des courbes de traction de fibres de NYLON associées à l'augmentation de la température de 20°C à 140°C.

La Figure 4-5 présente l'affaiblissement mécanique en traction associé à l'augmentation de la température dans le cas des fibres de NYLON. Le comportement est globalement similaire excepté pour la seconde phase. En effet, le second module décroît de manière plus importante que pour le PET.

La dérivée de la contrainte par rapport à la déformation est représentée en fonction de la déformation pour différentes températures dans le cas du PET sur la Figure 4-6 et dans le cas du NYLON sur la Figure 4-7. Avec cette représentation, les trois phases définies plus haut correspondent à :

- une diminution du module avec la déformation. Le module d'Young correspondant à la valeur à 0% de déformation.
- une augmentation du module jusqu'à un plateau : le second module.
- Une chute du module jusqu'à une valeur quasi nulle.

Les tendances observées sur les courbes contrainte/déformation sont confirmées par cette représentation en termes de module. Le module initial du PET chute de 14 GPa à 20°C à 1.5 GPa à 160°C. A partir de 140°C, le module reste très faible jusqu'à 5% de déformation. Le passage de la première phase de déformation à la seconde se fait pour des déformations de plus en plus importantes (de 2% de déformation à 20°C pour le PET à 5% de déformation à 160°C). L'augmentation du module se fait jusqu'à une valeur moindre ainsi pour le PET, le second module passe de 10GPa à 20°C à 6 GPa à 160°C. La représentation sur la Figure 4-7 de la variation de module avec la déformation dans le cas du NYLON fait apparaître le même type d'évolution.

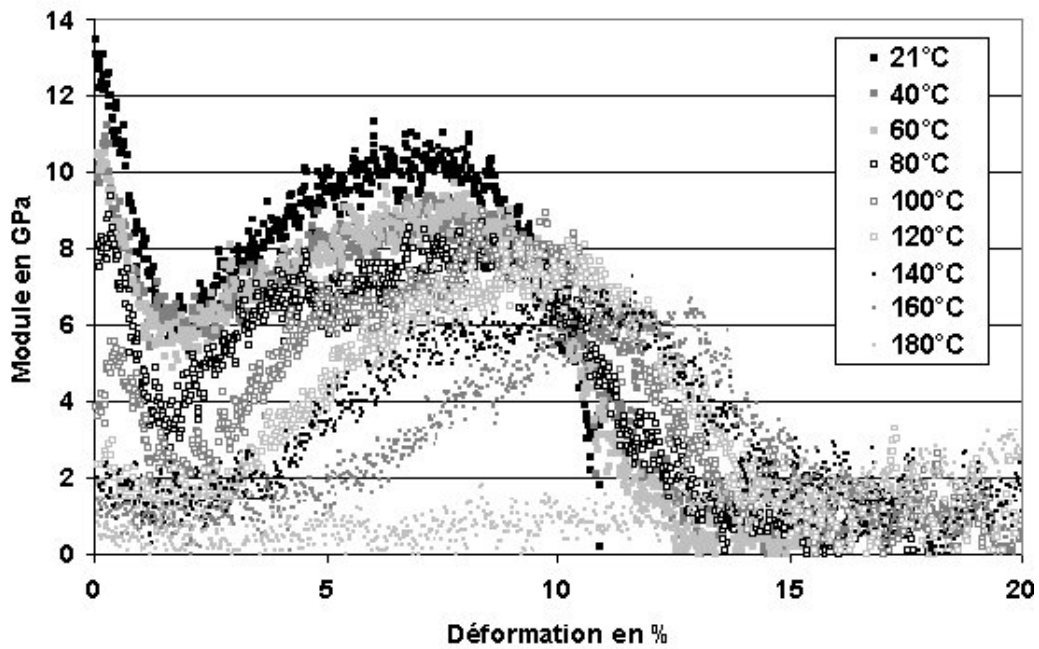


Figure 4-6 Evolution de la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation, en fonction de la déformation pour différentes températures, dans le cas du PET1.

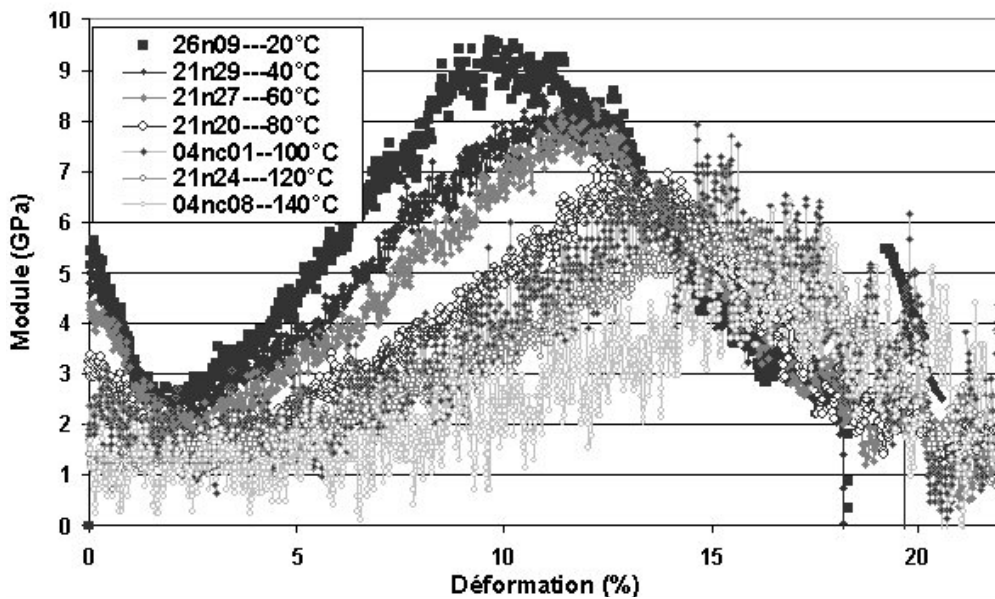


Figure 4-7 Evolution de la dérivée de la contrainte par rapport à la déformation, en fonction de la déformation pour différentes températures, dans le cas du NYLON.

Evolution des paramètres de rupture

La thermodépendance de la contrainte à rupture dans le cas du PET1 et du NYLON (Figure 4-8 et 4-9) peut être considérée comme linéaire. La droite résultant de la régression linéaire sur l'ensemble des différentes températures sera utilisée comme référence pour les essais de fluage ou de fatigue à des températures différentes de la température ambiante. Cette variation de contrainte à rupture de 1GPa à 0.6GPa à 160°C est faible compte tenu de la température de transition vitreuse obtenue autour de 100°C pour les deux matériaux. La forte

crystallinité induit des nœuds rigides dans le réseau moléculaire, ce qui permet à ce système semi-cristallin de conserver une tenue mécanique importante au dessus de sa température de transition vitreuse.

La déformation à rupture n'évolue pas de façon linéaire, il y a une accélération de la déformation à rupture au fur et à mesure de l'augmentation de la température. Cela conduit à des déformations de près de 30% à 140°C. La mobilité moléculaire augmente avec la température et par conséquent la déformabilité des matériaux aussi.

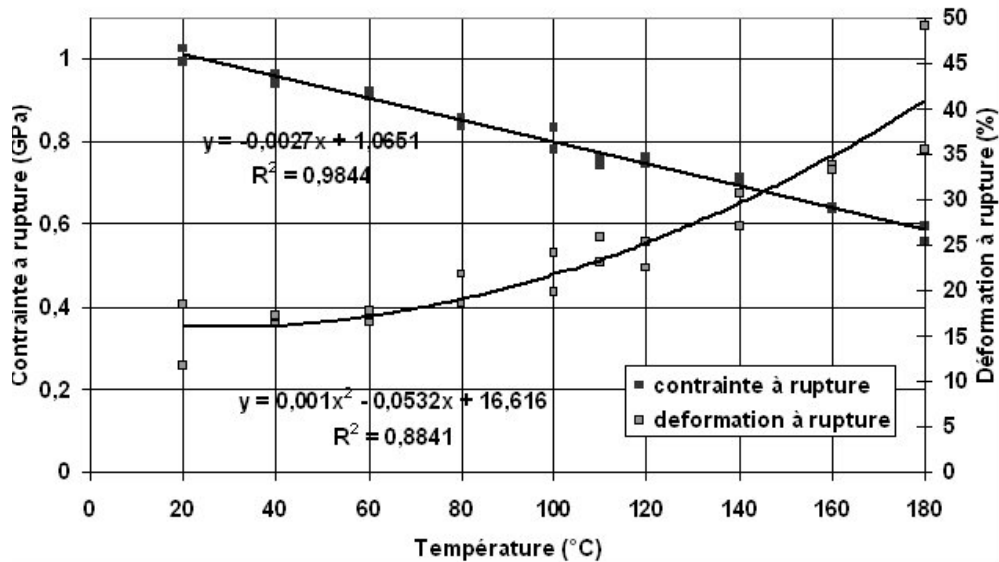


Figure 4-8 Evolution de la contrainte et de la déformation à rupture avec la température pour les fibres de PET1.

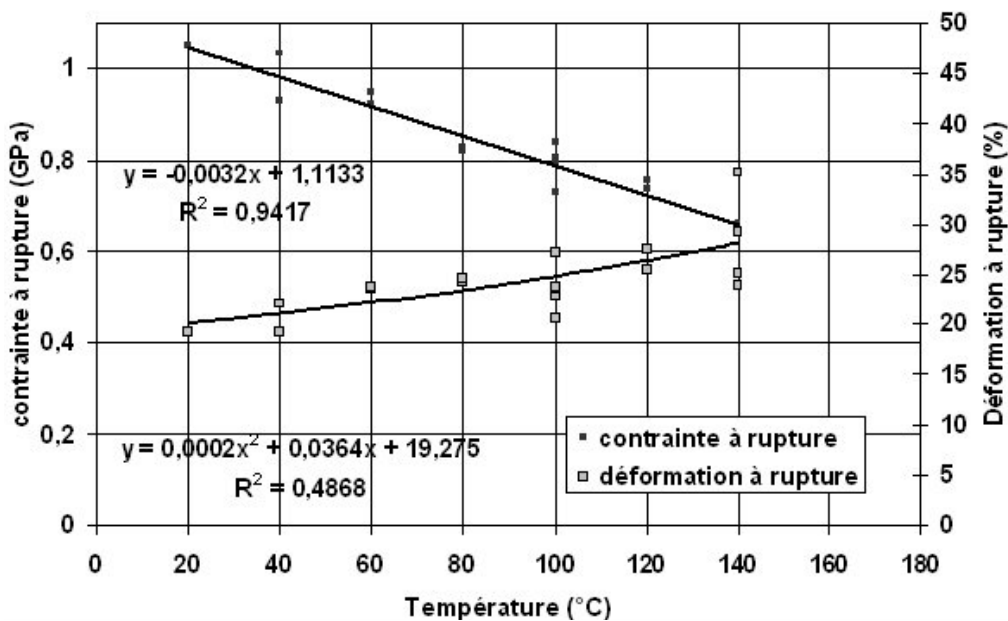


Figure 4-9 Evolution de la contrainte et de la déformation à rupture avec la température pour les fibres de NYLON.

Observation de la température de transition vitreuse

La variation de module avec la déformation lors de la première phase de déformation est détaillée sur la Figure 4-10a dans le cas du PET. La forte chute du module initial peut être précisément quantifiée. Cette variation est l'expression mécanique du passage de la transition vitreuse. L'évolution du module d'Young avec la température est présentée sur la Figure 4-10b. La diminution est régulière, un point d'inflexion peut être défini pour une température proche de 95°C.

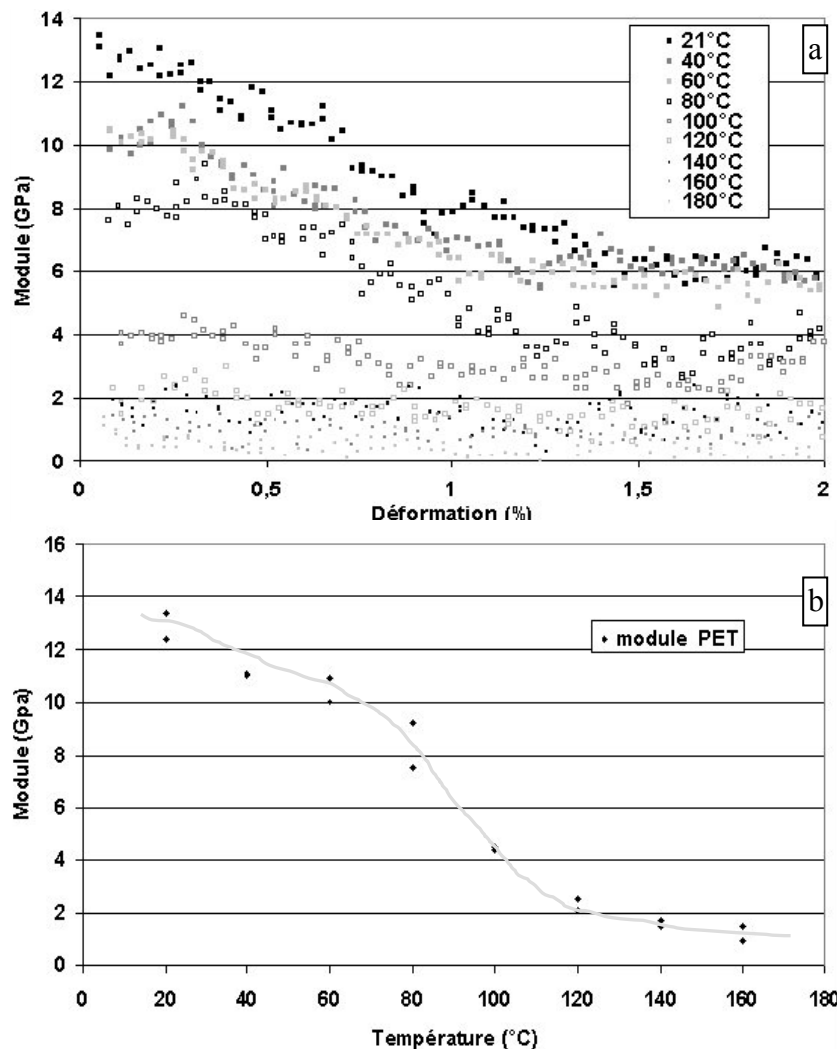


Figure 4-10 Evolution du module en fonction de la déformation pour différentes températures (a) et évolution du module initial (module d'Young) avec la température (b) dans le cas du PET1.

Avec les essais de traction sur fibre unitaire, la température de transition vitreuse est prise comme la température correspondant au point d'inflexion lors de la chute de module. Cette valeur doit être comparée à celles obtenues en DSC et DMTA. En calorimétrie différentielle, la température de transition vitreuse est légèrement supérieure (107°C), mais dans ce cas, c'est une variation de capacité calorifique qui est suivie. En DMTA, la valeur pertinente est celle obtenue pour une fréquence tendant vers 1 Hz, car l'essai de traction est quasi-statique. Dans ce cas, la valeur médiane obtenue pour la température de transition α est de 123°C

environ. En considérant que la différence de température entre T_g et T_α est égale à 18°C dans les différentes conditions étudiées (ce qui constitue une hypothèse forte), la température de transition vitreuse obtenue est de 105°C . Cette dernière valeur est relativement proche de celle obtenue avec les essais de traction, compte tenu de la différence d'échelle (fibre ou mèche) et de type d'essai (quasi-statique ou dynamique). Pour comparer de manière pertinente les températures de transition vitreuse obtenues sur mèche lors d'essais cycliques et sur fibre lors d'essais quasi-statiques il faut comparer les températures correspondant aux points d'inflexion du module réel et du module d'Young dans des conditions mécaniques et thermiques équivalentes.

Le même type de résultat obtenu dans le cas du NYLON est présenté sur la Figure 4.11. Le module initial à 20°C est beaucoup plus faible (5.5GPa) mais la variation du module avec la température présente là aussi un point d'inflexion. La température de transition vitreuse est mesurée pour une température de 85°C .

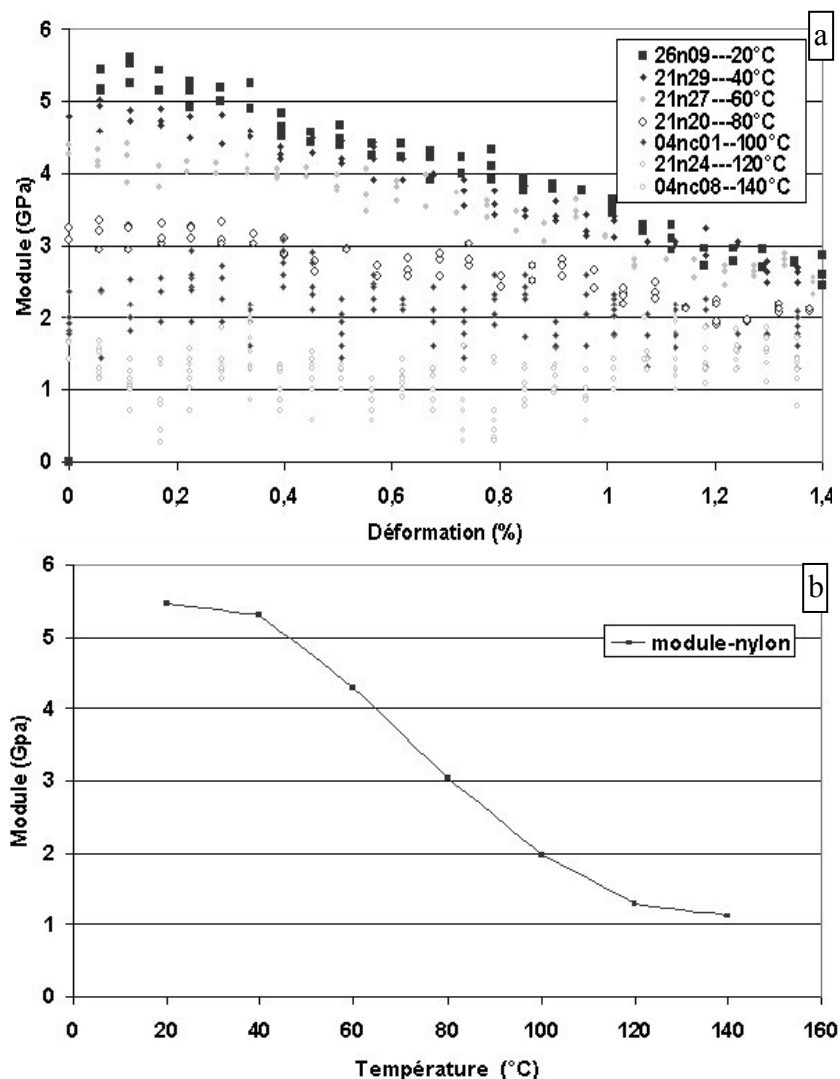


Figure 4-11 Evolution du module en fonction de la déformation pour différentes températures (a) et évolution du module initial (module d'Young) avec la température (b) dans le cas du NYLON.

d) Influence de la vitesse

Les essais de traction sur fibre unitaire de PET1 ont été réalisés à différentes vitesses de déformation de 0.002%/s à 24%/s. Les courbes contrainte/déformation correspondantes sont présentées sur la Figure 4-12. L'allure générale de la courbe est la même pour tous les essais alors que la variation de vitesse couvre quatre décades. Le passage de la première à la seconde phase semble se faire pour une déformation sensiblement plus faible à mesure que la vitesse de traction augmente. Les variations les plus importantes concernent la troisième phase de déformation. Avec l'augmentation de la vitesse, le plateau de contrainte est progressivement décalé à un niveau de contrainte plus grand et la déformation à rupture augmente aussi. Ces observations sont en accord avec les travaux réalisés par Marcellan sur les fibres de polyamide 6.6 qui présentent aussi des contraintes à rupture plus élevées à mesure que la vitesse augmente [MAR03a].

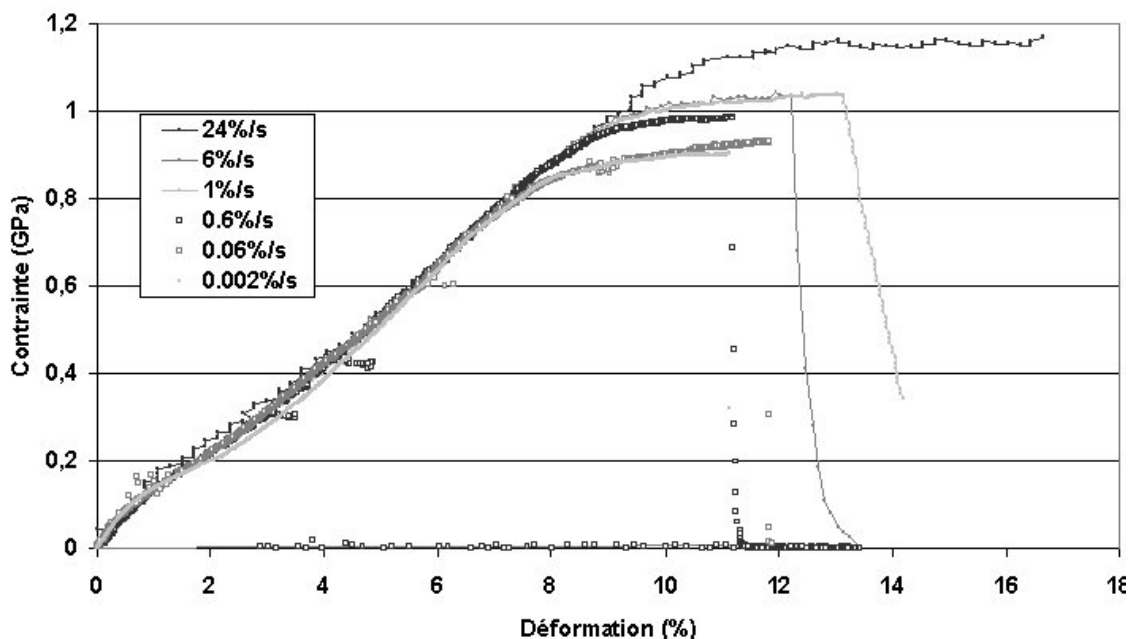


Figure 4-12 Influence de la vitesse sur les essais de tractions sur fibre unitaire de PET1.

Deux phénomènes physiques concomitants peuvent expliquer les variations des propriétés liées à la vitesse lors du passage au plateau de contrainte :

- un effet physico-chimique : si la vitesse augmente, la mobilité moléculaire des phases amorphes diminue et donc les processus tels que les glissements interfibrillaires nécessaires à la chute du module et à l'arrivée sur le plateau sont plus gourmands en énergie mécanique. Ils se produisent donc à un niveau de contrainte plus élevé.
- Un effet probabiliste : quand la vitesse augmente, le temps caractéristique associé à la probabilité de rupture de molécule est réalisé pour une déformation plus importante.

L'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique est caractérisée par le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation introduit par G'sell [GSE 95] :

$$m = \left. \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\dot{\varepsilon})} \right|_{\varepsilon} \quad \text{Équation 4-1}$$

G'sell et Jonas ont introduit en 1979 une loi phénoménologique exponentielle pour décrire le comportement en traction de la plupart des polymères [GSE 95]. La contrainte σ est exprimée en fonction de la déformation ε et de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$:

$$\sigma = KY(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) \exp(h\varepsilon^2) \dot{\varepsilon}^m \quad \text{Équation 4-2}$$

K , h et m sont des paramètres intrinsèque au matériau dépendant de la température. Y est une fonction permettant de décrire la transition entre la déformation élastique et plastique. En se concentrant sur la valeur de la contrainte à rupture, la fonction Y est écartée. Par ailleurs, le terme exponentiel concerne particulièrement les matériaux polymères aux grandes déformations, supérieures à 100%. Dans notre cas, avec une faible déformation à rupture de 15%, ce terme peut aussi être négligé. Finalement l'équation se simplifie en :

$$\sigma^{rupt} = K' \dot{\varepsilon}^m \quad \text{Équation 4-3}$$

La figure 4-13 permet de déterminer le coefficient de sensibilité à la vitesse grâce à une régression linéaire. Le paramètre obtenu à la suite d'essais à température ambiante sur les fibres de polyester est $m = 0.026$. Pour les polymère semi cristallins massiques isotropes, le paramètre de sensibilité à la vitesse est souvent beaucoup plus grand avec une valeur de m situé entre 0.06 et 0.1. Ce sont les caractéristiques morphologiques spécifiques à la structure fibrillaire qui induisent un faible paramètre m .

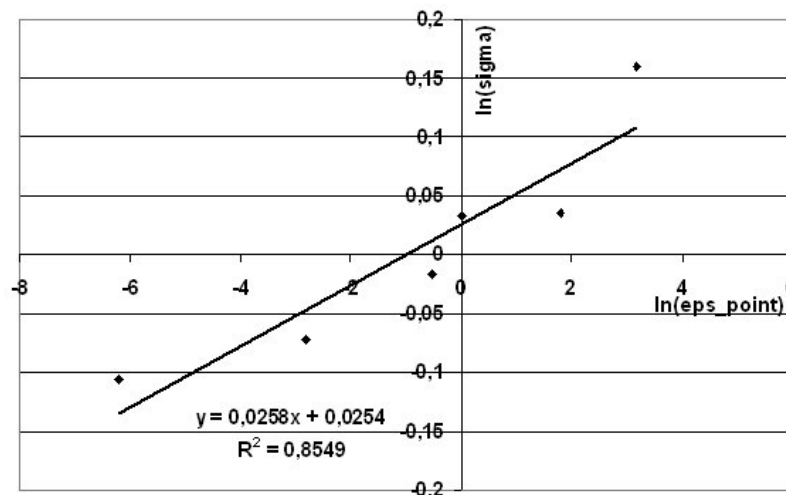


Figure 4-13 Représentation du logarithme de la contrainte à rupture σ^{rupt} (exprimé en GPa) en fonction du logarithme de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ (exprimé en %/s). Régression linéaire pour obtenir le paramètre m .

Le calcul de ce coefficient permet d'évaluer la contrainte à rupture de la fibre de PET1 lors des essais de fatigue sur fibres unitaires ou mèches de fibres réalisés à une fréquence de 50Hz. A cette fréquence, une déformation de la fibre de 10% conduit à une vitesse de déformation voisine de 10^3 %/s. Finalement, la contrainte à rupture peut être déterminée à

partir de la contrainte à rupture en traction avec une vitesse de déformation classique de 1%/s :

$$\sigma_{fat}^{rupt} = \sigma_{trac}^{rupt} \left(\frac{\dot{\epsilon}_{fat}}{\dot{\epsilon}_{trac}} \right)^m = 1,2 \cdot \sigma_{trac}^{rupt} \quad \text{Équation 4-4}$$

Le rapport 1,2 entre les contraintes à rupture à 1 %/s et 10³ %/s est faible compte tenu des trois ordres de grandeur entre les vitesses de déformation. Nous avons décidé de définir les contraintes imposées au cours des essais de fluage et de fatigue relativement à la contrainte à rupture lors d'un essai de traction à la vitesse de déformation classique de 1%/s réalisé sur le même type de fibre à la même température. Nous ne tenons pas compte de la variation de contrainte à rupture liée à la vitesse mis en évidence ici. Le coefficient *m* varie avec la température, et nous n'avons pas pu obtenir sa valeur pour l'ensemble des fibres et l'ensemble des températures étudiées.

2) Comportement en fluage des fibres

a) Déformation lors du fluage

Le fluage d'un échantillon correspond à la déformation de cet échantillon soumis à une contrainte mécanique constante au cours du temps. Un exemple d'essai de fluage à 20°C sur fibre unitaire de PET1 avec une condition mécanique de 90% de la contrainte à rupture est représenté sur la Figure 4-14.

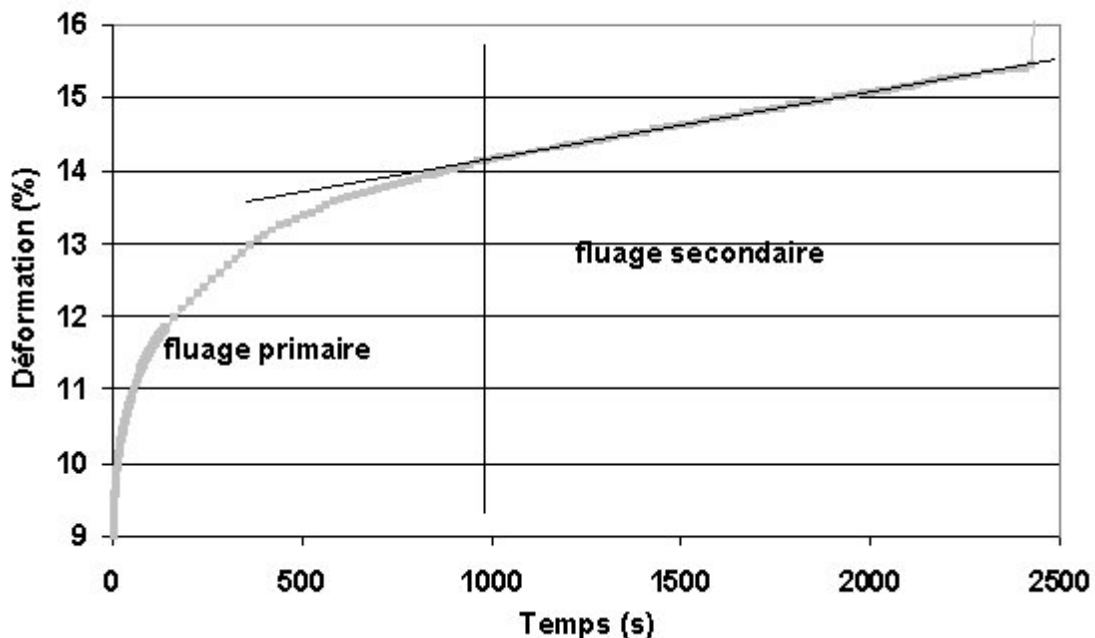


Figure 4-14 Déformation d'une fibre de PET pendant un essai de fluage avec une contrainte statique relative de 90% de la contrainte à rupture à 20°C.

Après un temps de mise en place de quelques secondes (<15s) nécessaire pour obtenir la contrainte relative imposée sur l'échantillon, l'évolution de la déformation en fonction du temps de fluage présente normalement trois phases bien distinctes [BUC00] :

- (I) Le fluage primaire présente une déformation dépendante du temps avec une vitesse de déformation décroissante avec le temps de fluage. Ce comportement de type viscoélastique a été associé par Shen et Rutherford à une orientation de la structure macromoléculaire.
- (II) Le fluage secondaire ou stationnaire présente une vitesse de déformation qui varie peu avec le temps ; elle est même souvent considérée comme constante pendant cette phase. Les mécanismes de déformation proposés par Shen et Rutherford pour cette phase sont des mécanismes locaux impliquant des mouvements moléculaires de faible amplitude. Une grande part de la déformation créée lors de cette phase est irréversible impliquant des effets de nature viscoplastique.
- (III) Le fluage tertiaire est caractérisé par une accélération de la déformation jusqu'à la rupture. Cette dernière phase n'est pas observée sur les fibres de cette étude dans ce domaine de fluage. Le rapport de forme particulier des échantillons fibrillaires doit conduire à une dernière phase d'endommagement rapide mais une déformation d'amplitude limitée et donc une accélération de la déformation imperceptible.

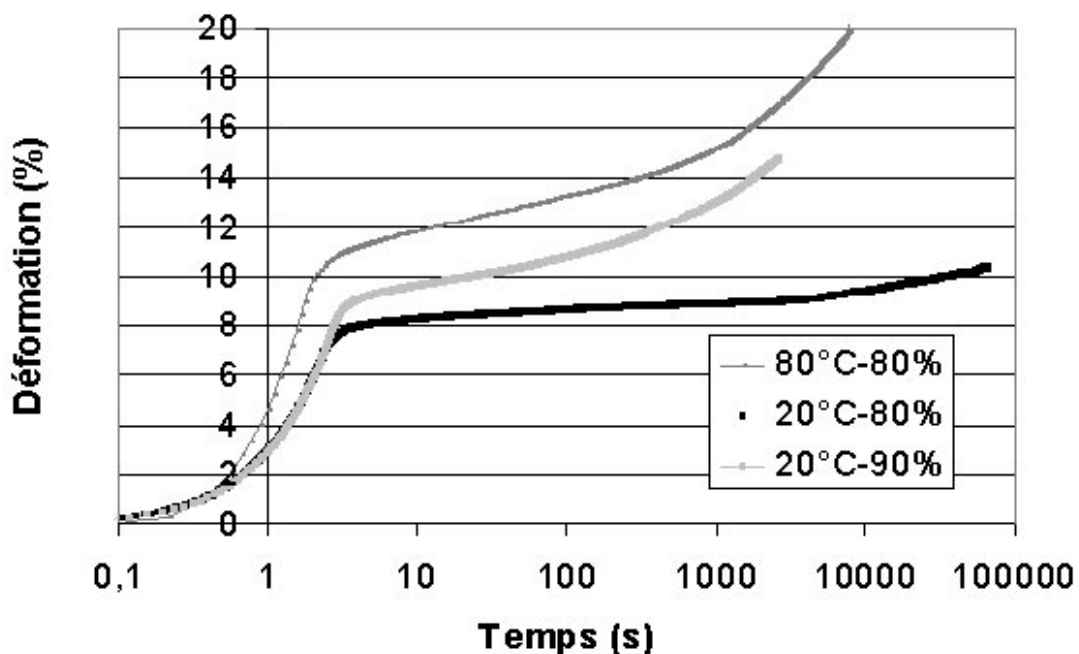


Figure 4-15 Trois courbes de fluage pour des contraintes relatives de 80% et 90% à 20°C et une contrainte relative de 80% à 80°C, avec une échelle logarithmique.

Deux facteurs influencent particulièrement le fluage : la contrainte appliquée et la température. La Figure 4-15 met en évidence l'effet de ces deux paramètres sur la déformation en fluage des échantillons. Dans la gamme des fortes contraintes appliquées observées ici, lorsque la contrainte relative passe de 80% à 90% pour une température de 20°C, la déformation à rupture passe de 10% à 14%, la vitesse de déformation augmente aussi. L'augmentation de la déformation avec la température est mise en évidence par la comparaison entre des essais à 20°C et 80°C pour une même contrainte relative de 80%, la déformation à rupture double et la vitesse de déformation augmente aussi fortement. Ce phénomène peut être associé à l'évolution de la mobilité moléculaire avec la température.

Comme cela est apparu avec les essais de traction à différentes températures, à l'approche puis au passage de la transition vitreuse, les mouvements moléculaires sont facilités et la déformation augmente fortement pour un même niveau de contrainte.

b) Durée de vie médiane selon les conditions de contrainte et de température

Notre étude s'est plus particulièrement focalisée sur la durée de vie en fluage des fibres dans différentes conditions thermiques et mécaniques afin de disposer d'éléments de comparaison avec les temps de vie en fatigue. Les graphiques réunis sur la Figure 4-16 présentent les fractions de fibres survivantes en fonction du temps de fluage pour différentes conditions :

- conditions mécaniques : contraintes relatives de 80%, 85% et 90%
- conditions thermiques : 20°C (a), 80°C (b) et 120°C (c)

Les essais réalisés à 120°C et 90% de contrainte à rupture présentent des ruptures précoces. Dans la plupart des cas, il est impossible de séparer la phase de mise sous contrainte et la phase de fluage avant rupture, ces essais ne sont donc pas représentés.

Les différentes valeurs médianes obtenues pour chacune des conditions mécaniques et thermiques étudiées sont réunies dans le Tableau 4-2. Ces données sont représentées sous deux formes sur les graphiques de la figure 4-17 : la durée de vie médiane en fonction de la contrainte relative et en fonction de la contrainte réelle imposée. La décroissance de la durée de vie médiane avec la contrainte imposée est exponentielle. Pour une même contrainte relative, la durée de vie médiane est divisée par 10 en passant de 20°C à 120°C. Sur le graphique présentant la durée de vie médiane en échelle logarithmique, on peut associer à chaque température une droite décroissante présentant des pentes proches. Cette description avec une décroissance temporelle exponentielle avec la contrainte et l'influence de la température correspond à l'approche de Zhurkov qui va maintenant être détaillée.

Durée de vie médiane	$\sigma = 80\% \sigma_r$	$\sigma = 85\% \sigma_r$	$\sigma = 90\% \sigma_r$
T = 20°C	20 h	2.4 h	0.5 h
T = 80°C	4.3 h	0.6 h	0.03 h
T = 120°C	1.7 h	0.4 h	XXXX

Tableau 4-2 Durées de vie médiane des essais de fluage sur fibre unitaire pour des conditions mécaniques et thermiques différentes.

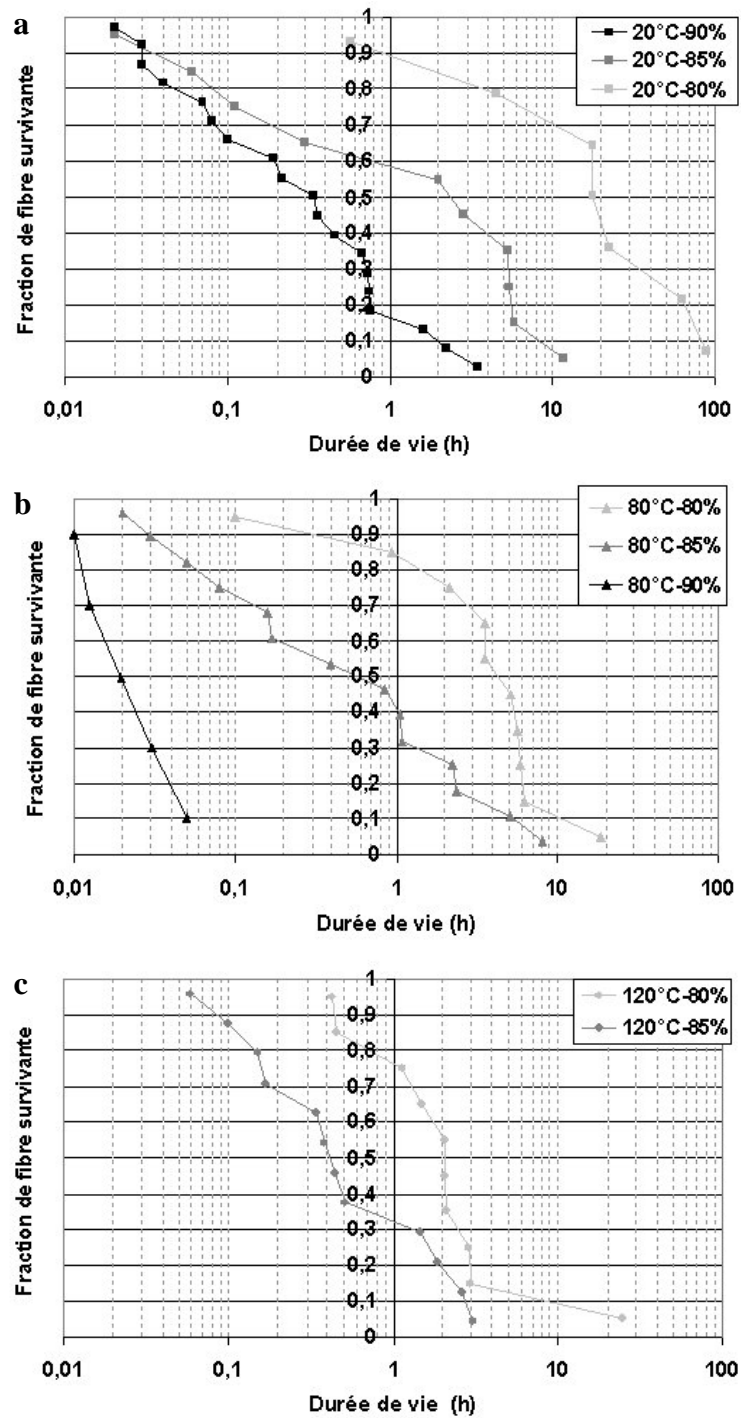


Figure 4-16 Courbes représentant les fractions de fibres survivantes en fonction du temps de fluage pour des essais à 20°C (a), à 80°C (b), à 120°C (c) avec des contraintes relatives de 80%, 85% et 90% de la contrainte à rupture à la température d'essai.

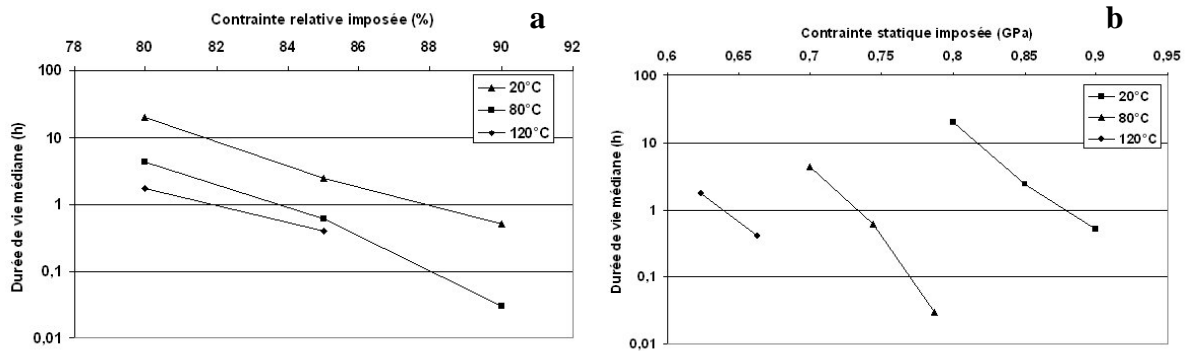


Figure 4-17 Durées de vie médiane en fluage des fibres unitaires de PET1 en fonction de la contrainte relative imposée en % (a) et de la contrainte effective imposée en GPa (b) pour différentes températures d'essai : 20°C, 80°C et 120°C

c) Application du modèle de Zhurkov

La théorie développée par Zhurkov [ZHU72] permet de lier le temps de vie moyen τ aux conditions thermomécaniques. La contrainte appliquée σ réduit la barrière d'énergie à franchir pour casser les liaisons atomiques à la température T :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right) \quad \text{Equation 1-7}$$

Nous allons chercher à établir les paramètres suivants pour notre matériau :

- τ_0 , période d'oscillation thermique, inverse de la fréquence d'essai de passage de la barrière de potentiel.
- U_0 , barrière d'énergie à franchir pour casser la liaison la plus faible de la molécule de PET.
- γ , facteur de structure exprimant la relation entre la contrainte appliquée et l'énergie fournie au niveau moléculaire, ce terme peut masquer un effet local de concentration de contrainte.

Nous avons tracé $T(\ln(\tau) + A)$ en fonction de la contrainte appliquée σ en optimisant le paramètre A pour obtenir le coefficient de corrélation de la régression linéaire le plus proche de 1. La Figure 4-18 représente le résultat de cette optimisation, obtenu avec $A = 39.2$. En intégrant la constante des gaz parfaits R et en exprimant les paramètres dans les unités classiques, nous obtenons :

$$\tau_0 = 3.40 \cdot 10^{-14} \text{ s, i.e. } f = 979 \text{ cm}^{-1}$$

$$U_0 = 216 \text{ kJ/mol}$$

$$\gamma = 139 \text{ kJ/mol/GPa, i.e. } \frac{U_0}{\gamma} = 1.55 \text{ GPa}$$

Le terme f correspond bien au domaine de fréquences des vibrations atomiques, ainsi pour le PET, il y a une vibration à 975 cm^{-1} qui correspond à l'étirement de liaison C-O dans la configuration trans [MAR96]. L'énergie U_0 correspond bien à la gamme des énergies de liaison ; pour le PET, la liaison la plus faible doit être la liaison C-O, avec une énergie de liaison entre 210 et 260 kJ/mol [LID96].

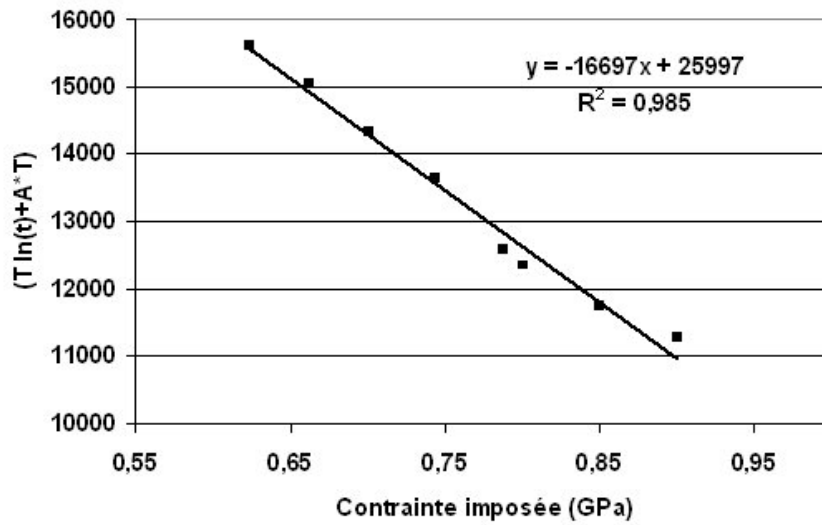


Figure 4-18 Evolution de l'expression $T(\ln(\tau) + A)$ en fonction de la contrainte imposée avec l'optimisation du paramètre $A = 39.2$ (régression linéaire permettant de calculer les paramètres de la loi de Zhurkov).

L'hypothèse selon laquelle la rupture de la liaison se fait aléatoirement sur l'ensemble de la structure est peu vraisemblable mais le terme γ peut exprimer des concentrations locales de contraintes au niveau de zones affaiblies avec une contrainte réelle locale appliquée plus forte et donc une énergie mécanique apportée plus importante. L'approche de Zhurkov semble tout de même pertinente pour l'étude du fluage des fibres unitaires de PET dans la gamme de contrainte et de température étudiée. Elle permet une prévision du temps de vie moyen pour une condition thermomécanique définie à partir des paramètres obtenus ci-dessus. La Figure 4-19 représente l'écart entre le temps de vie moyen calculé et le temps de vie médian mesuré.

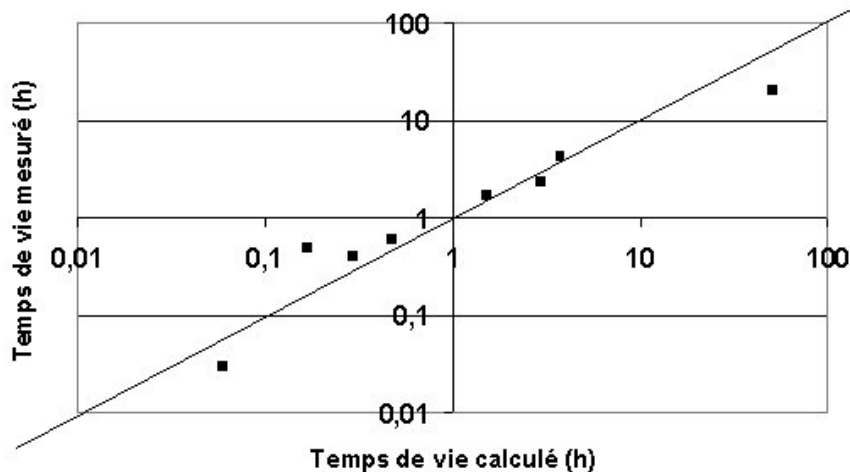


Figure 4-19 Temps de vie mesuré en fonction du temps de vie calculé par l'approche de Zhurkov

3) Essai de fatigue mécanique sur fibre unitaire

La notation simplifiée introduite au chapitre 2 est utilisée tout au long de cette caractérisation en fatigue des fibres. Par exemple, un essai de fatigue 5-80% signifie un essai cyclique entre 5% et 80% de la contrainte à rupture en traction à la température de l'essai.

De nombreuses conditions thermiques et mécaniques sont explorées pour le PET1. Les essais de fatigue réalisés avec le PET2 et le NYLON ont été effectués à titre de comparaison. Si aucune information supplémentaire n'est fournie sur la nature de l'échantillon, la fibre utilisée est la fibre de PET1. De même, si la température n'est pas indiquée, l'essai est mené à température ambiante.

a) Durées de vie selon les conditions mécaniques

Comparaison des durées de vie en fatigue et en fluage

Pour différencier les phénomènes de fatigue et de fluage, une comparaison en termes de temps de vie a été établie. La Figure 4-20 présente les fractions de fibres survivantes en fonction du temps d'essai pour trois conditions de fluage : 80%, 85% et 90% et une condition de fatigue : 0-80%. Les temps de vie médians réunis dans le Tableau 4-3 indiquent bien que le phénomène de fatigue réduit fortement la durée de vie. Le caractère endommageant de la fatigue provient du caractère cyclique de la sollicitation plus que de la contrainte imposée. De plus, on peut noter que la dispersion autour de la valeur médiane est nettement plus importante pour les essais de fluage que pour les essais de fatigue révélant des mécanismes d'endommagement de nature différente.

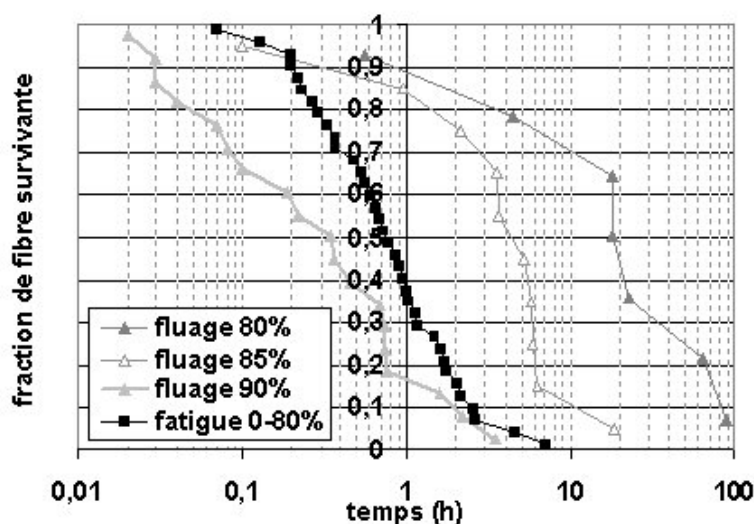


Figure 4-20 Fraction de fibres survivantes en fonction du temps d'essai pour trois conditions d'essai de fluage : 80%, 85% et 90% de la contrainte à rupture et un essai de fatigue entre 0% et 80% de la contrainte à rupture.

Conditions mécaniques	FLUAGE			FATIGUE
	80%	85%	90%	0-80%
Durée de vie médiane (h)	18	4.4	0.34	0.73

Tableau 4-3 Durées de vie médiane obtenues pour trois conditions de fluage et une condition de fatigue

Une approche proposée par Mandell [MAN87] consistait à considérer que la sollicitation cyclique est équivalente à une contrainte statique comme un phénomène de fluage et donc à associer des conditions de fatigue à une condition de fluage équivalente i.e. donnant la même durée de vie médiane. Dans le cas observé ici, la condition de fluage équivalente à l'essai de fatigue entre 0 et 80% serait un fluage à 88% pour avoir le même temps de vie, ce qui est nettement supérieur à la valeur moyenne et même hors de la gamme de fatigue 0-80%. Cette approche n'est pas pertinente pour la description mécanique de la fatigue dans cette gamme de contrainte.

Influence de la contrainte maximale

Trois conditions de fatigue ont été observées : une contrainte maximale de 70%, 75% et 80% pour une contrainte minimale nulle. Les trois courbes représentant les durées de vie pour chacune des conditions sont réunies sur la Figure 4-21. Les durées de vie médianes correspondantes sont présentées dans le Tableau 4-4. Comme tous les auteurs [BUN71] [OUD86] [VEV87a] [HER04b] [LEC06] qui ont étudié l'effet de la contrainte maximale sur la durée de vie en fatigue des fibres unitaires, nous avons observé une chute de la durée de vie en fatigue avec l'augmentation de la contrainte maximale.

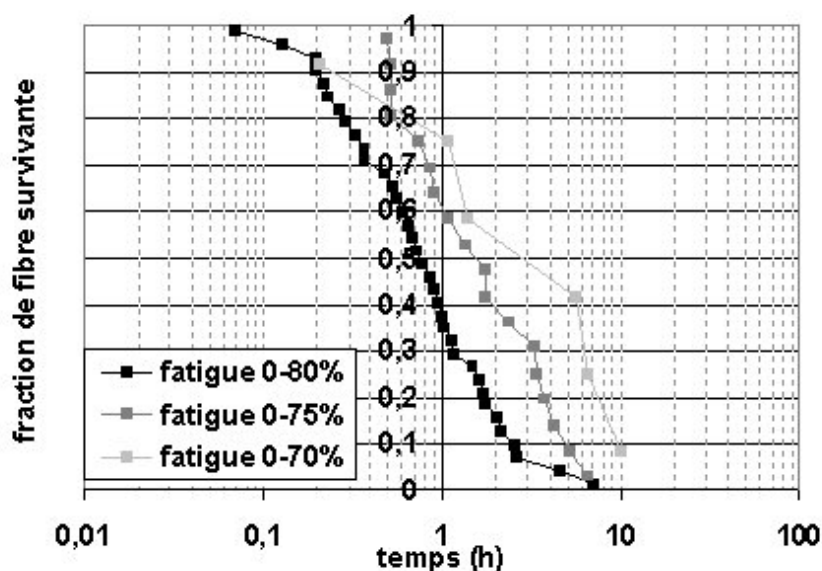


Figure 4-21 Influence de la contrainte maximale sur la durée de vie en fatigue des fibres de PET1.

Conditions de fatigue	0-70%	0-75%	0-80%
Durée de vie médiane (h)	3	1.5	0.73
Nombre de cycles médian (*10 ³)	540	270	131

Tableau 4-4 Durée de vie médiane obtenue pour trois conditions de charge maximale différentes lors d'un essai de fatigue

La contrainte maximale relative critique a été utilisée par différents auteurs (Bunsell, Oudet, Vève, Herrera) pour séparer les domaines où l'endommagement prépondérant se fait par fatigue ou par fluage. Ce paramètre est défini comme la valeur de la contrainte maximale relative à partir de laquelle la rupture se fait par un procédé de traction ou de fluage souvent

rapide. Pour le PET1, il doit être égal environ à 85%. Il est intéressant de remarquer que les valeurs obtenues par les différents auteurs indiquent une augmentation de ce paramètre et des temps de vie moyen en fatigue traduisant une amélioration progressive des propriétés des fibres liées aux avancées réalisées au niveau des procédés. Le Tableau 4-5 présente les valeurs obtenues et les dates des campagnes d'essai.

Auteurs	BUNSELL		OUDET	VEVE	HERRERA	
Date	1971		1986	1987	2003	
Matériau	PET	NYLON	PET	PET	PET	NYLON
Contrainte maximale relative critique(%)	70%	60%	70%	70%	85%	80%
Nombre de cycle (*10 ³)	200	75	100	300	400	150

Tableau 4-5 Contrainte maximale relative critique obtenue par différents auteurs, durée de vie médiane obtenue pour la meilleure fibre dans les conditions de fatigue les plus endommageantes, exprimée en nombre de cycles.

La durée de vie augmente fortement avec la décroissance de la contrainte maximale. Cet effet pourrait conduire à penser à un seuil de contrainte maximale en dessous duquel la fatigue est annihilée. En réalité, il s'agit plus vraisemblablement d'un ralentissement progressif de l'endommagement par fatigue comme en témoigne les ruptures en fatigue obtenues par Oudet en 1986 [OUD86] et plus récemment par Lechat (non encore publié) pour des essais avec une sollicitation 0-50%.

Influence de la contrainte minimale

La Figure 4-22 présente l'influence de la contrainte minimale sur le temps de vie en fatigue ; les durées de vie médianes correspondantes sont réunies dans le Tableau 4-6. Comme de nombreux auteurs [BUN71] [BUN86] [OUD86] [VEV87a] [HER04b] [LEC06], nous obtenons une croissance du temps de vie avec l'augmentation de la contrainte minimale. C'est l'une des caractéristiques les plus étonnantes de la fatigue des fibres thermoplastiques : l'augmentation de la contrainte minimale conduisant à l'augmentation de la contrainte moyenne et donc à une sollicitation mécanique moyenne plus grande provoque un ralentissement des mécanismes d'endommagement par fatigue.

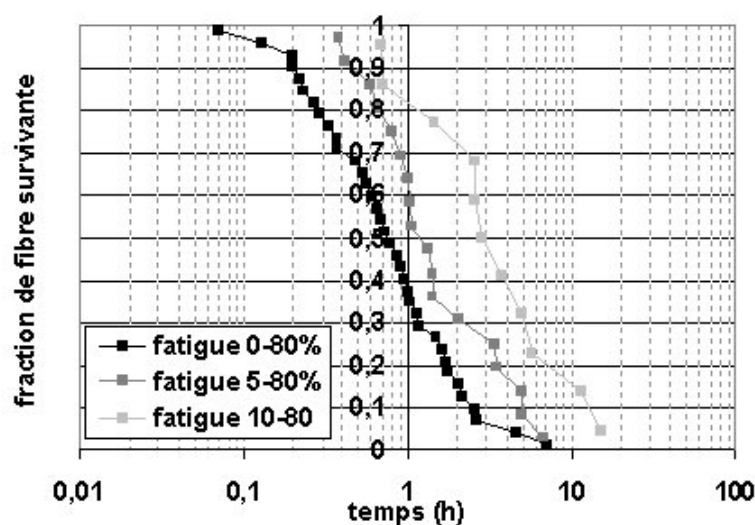


Figure 4-22 Influence de la contrainte minimale sur la durée de vie en fatigue des fibres.

Conditions de fatigue	0-80%	5-80%	10-80%
Durée de vie médiane (h)	0.73	1.18	2.81
Nombre de cycle médian ($\cdot 10^3$)	131	212	506

Tableau 4-6 Durée de vie médiane obtenue pour trois conditions de contrainte minimale différentes lors d'un essai de fatigue

L'hypothèse de l'existence d'un seuil de contrainte minimale au dessus duquel la fatigue mécanique serait annihilée est aussi proposée par certains auteurs. Ainsi Oudet, Vève et Herrera ont montré que les durées de vie augmentent très fortement à partir d'une contrainte minimale variant selon chaque type de fibre mais typiquement égal à 10 ou 12% de la contrainte à rupture. Herrera a de plus révélé que la plupart des ruptures obtenues pour une contrainte minimale supérieure au seuil présente un faciès caractéristique d'un endommagement par fluage.

Cette caractéristique très particulière de la fatigue nous donne une indication sur les mécanismes microstructuraux impliqués dans l'endommagement par fatigue. En effet, un cycle mécanique qui revient à une contrainte proche de zéro, conduit à une relaxation partielle de la phase amorphe responsable de l'accommodation aux faibles contraintes puis elle est rétirée. La phase amorphe doit jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme d'endommagement par fatigue.

Comparaison des durées de vie selon les matériaux

Pour obtenir des durées de vie proches de celles obtenues avec le PET1, les fibres de PET2 et de NYLON ont été testées au cours d'essais de fatigue dans les conditions respectivement de 0-80% et 0-75% de la contrainte à rupture. Les fractions de fibres survivantes correspondantes sont reportées en fonction du temps sur la Figure 4-23 ainsi que les courbes obtenues pour le PET1. Les durées de vie médianes pour les différents matériaux sont regroupées dans le Tableau 4-7.

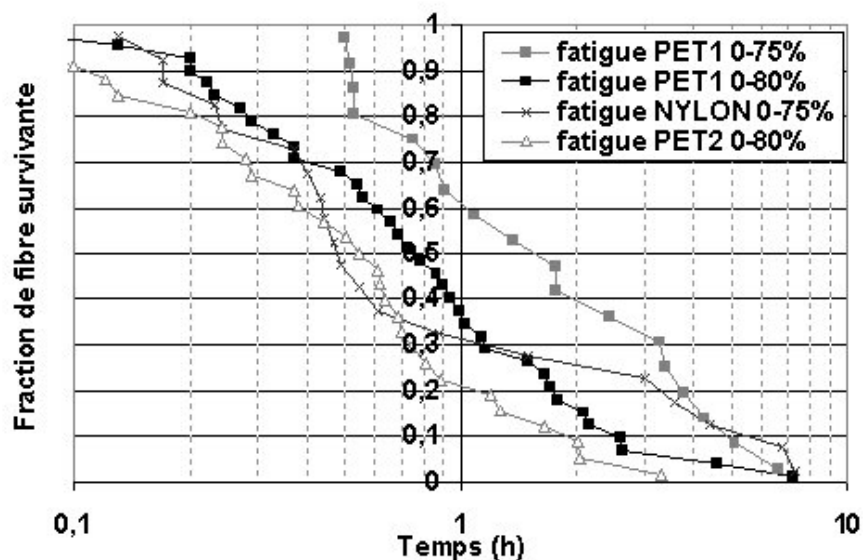


Figure 4-23 Répartition des durées de vie selon les différents matériaux étudiés : PET1 (0-75% et 0-80%), PET2 (0-80%) et NYLON (0-75%)

Conditions de fatigue	PET1	PET2	NYLON
Fatigue 0-70%	2.81		
Fatigue 0-75%	1.18		0.48
Fatigue 0-80%	0.73	0.55	

Tableau 4-7 Durée de vie médiane en heure obtenue pour trois matériaux étudiés : PET1 (0-70%, 0-75% et 0-80%), PET2 (0-80%) et NYLON (0-75%)

Le classement des fibres obtenu : PET1 meilleur que PET2 bien meilleur que NYLON, doit être considéré avec la plus grande prudence. Ce classement est fait en réalisant des essais avec les valeurs relatives de contrainte, il serait différent avec les valeurs absolues (dans ce cas PET2 > PET1). Les essais sont réalisés à charge maximale contrôlée conduisant à une déformation nettement plus grande pour le NYLON et donc une énergie mécanique fournie plus importante. Si les essais étaient réalisés à déformation contrôlée, le polyamide 6.6 présenterait sûrement de meilleures propriétés en fatigue que les polyesters.

b) Influence de la température sur la fatigue mécanique

Accélération de la fatigue avec la température

L'influence de la température a été testée en réalisant des essais de fatigue 0-75% sur les fibres de PET1 à 20°C, 80°C et 120°C, en prenant en compte la chute de contrainte à rupture en traction avec la température. Les résultats en termes de durées de vie sont présentés sur la Figure 4-24. Les durées de vie médiane en fatigue diminuent avec l'augmentation de la température de l'essai. Comme cela avait été le cas pour les essais de traction et de fluage, une chute des propriétés mécaniques est associée à la hausse de la température en particulier au passage de la transition vitreuse. Il faut noter que la décroissance est moins forte en fatigue qu'en fluage : le temps de vie en fatigue est divisé par deux quand la température passe de 20°C à 80°C alors qu'il est divisé par près de quatre en fluage.

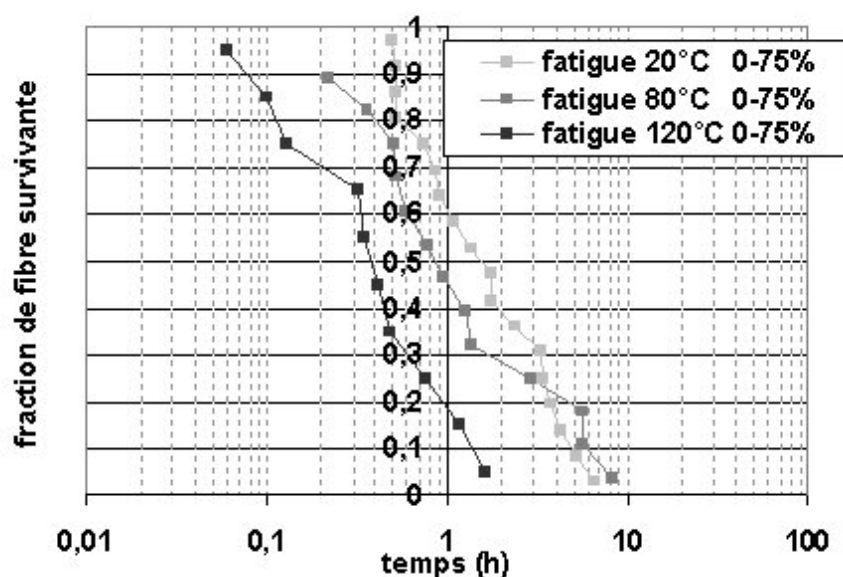


Figure 4-24 Influence de la température sur la durée de vie en fatigue du PET1.

Influence similaire des contraintes minimale et maximale

Plusieurs conditions d'essais de fatigue ont été testées à 80°C en faisant varier la contrainte minimale (0% ou 5%) et la contrainte maximale (75% et 80%). Les résultats en termes de durées de vie réunis sur la Figure 4-25, mettent en évidence une influence des paramètres mécaniques sur le temps de vie identique à celle obtenue à température ambiante. Si la contrainte maximale diminue, ou la contrainte minimale augmente, la durée de vie en fatigue augmente.

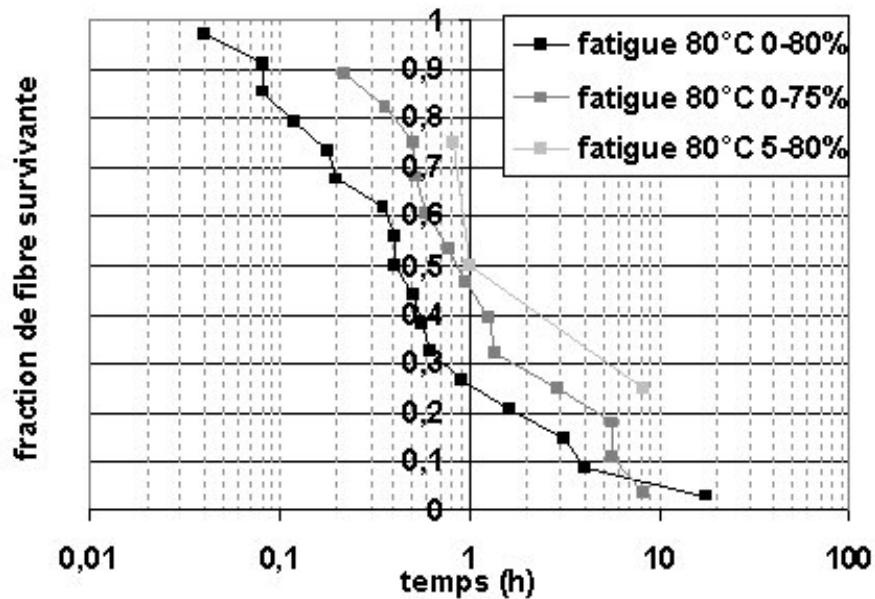


Figure 4-25 Paramètres mécaniques influençant la durée de vie en fatigue à chaud, variation des contraintes minimale et maximale.

Les caractéristiques particulières du phénomène de fatigue mécanique sont donc toujours observées avec l'augmentation de la température même si l'endommagement semble plus rapide. Nous chercherons dans le chapitre suivant à comprendre les variations des mécanismes de fissuration associées à l'augmentation de la température des essais de fatigue.

c) Dissipation d'énergie par hystérésis mécanique

Evolution de la dissipation d'énergie au cours d'un essai de fatigue

Grâce au système de mesure de charge à 50Hz et au capteur capacitif de déplacement, il a été possible de suivre les cycles d'hystérésis mécanique in situ lors des essais de fatigue. Un exemple de cycle obtenu lors d'un essai de fatigue entre 0 et 80% est représenté sur la Figure 4-26. Un essai de traction simple est aussi reporté sur le même graphique à titre de comparaison.

La raideur est plus grande pour les cycles réalisés à 50Hz par rapport aux essais de traction réalisés à 1%/s, soit un rapport de vitesse voisin de 1000. La variation de module avec la vitesse de traction observée au début de ce chapitre avait été faible mais la gamme de vitesse testée s'arrêtait à 30%/s. La tendance au raidissement avec la vitesse est attendue car le temps laissé aux molécules pour se déformer est réduit, donc la mobilité diminue et le

module augmente. La forme de la partie croissante du cycle présente tout de même des similitudes avec la courbe de traction. La première phase de déformation peut être distinguée puis après un léger changement de courbure, il y a augmentation du module.

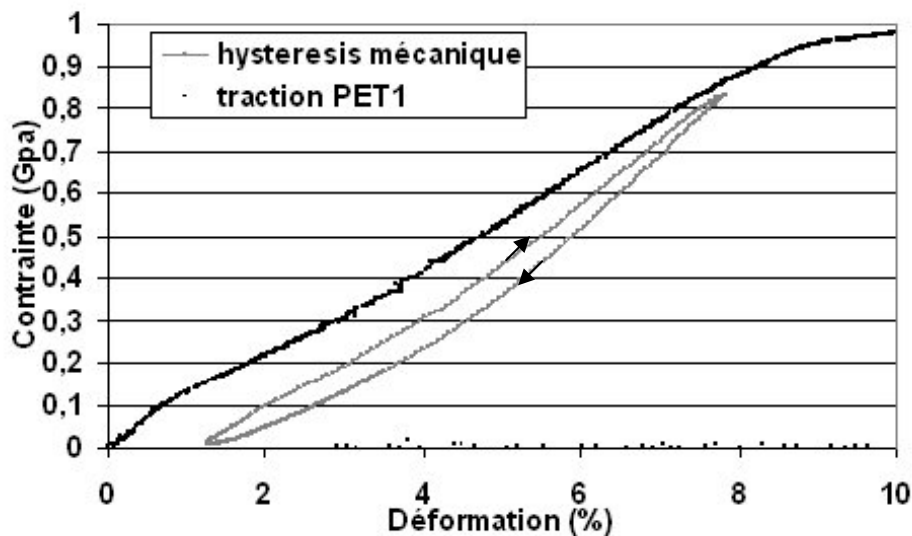


Figure 4-26 Hystérésis mécanique mesuré lors d'un essai de fatigue à 50Hz entre 0 et 80%, comparaison avec un essai de traction avec une vitesse de 1%/s.

Lors d'un essai de fatigue, le cycle d'hystérésis a tendance à s'affiner, se raidir et tendre vers un cycle moyen. L'aire du cycle diminue donc avec le temps de fatigue. Cette aire correspond directement à l'énergie mécanique dissipée dans la fibre à chaque cycle. L'évolution de cette énergie dissipée est présentée dans le cas d'un essai de fatigue 0-80% avec une échelle temporelle linéaire sur la Figure 4-27a. Après une décroissance de l'énergie dissipée lors des 10000 premiers cycles, il y a ensuite stabilisation lente. La décroissance linéaire obtenue sur le graphique de la Figure 4-27b comportant l'échelle logarithmique nous permet d'établir de manière phénoménologique une loi de la forme suivante.

$$E_{meca_diss} = (E_0 - A \ln(N)) \quad \text{Équation 4-5}$$

Le terme E_0 correspond à l'énergie dissipée lors du premier cycle, A correspond à la pente de la chute d'énergie dissipée avec l'échelle temporelle logarithmique et N au nombre de cycles réalisés.

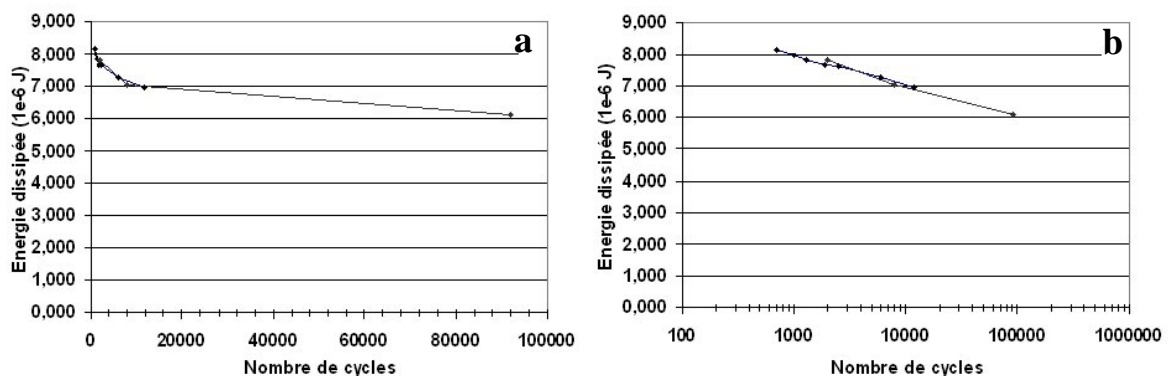


Figure 4-27 Décroissance de l'énergie mécanique dissipée avec le temps de fatigue. L'échelle temporelle est linéaire en a et logarithmique en b

Cette observation confirme les résultats obtenus par Herrera [HER04b] avec des essais de fatigue à une très faible vitesse ($<0.1\text{Hz}$) indiquant une décroissance de l'énergie dissipée avec le temps de fatigue. Elle rappelle aussi l'évolution de l'amplitude de la déformation cyclique imposée nécessaire pour maintenir les valeurs de contraintes minimale et maximale souhaitées lors des essais de fatigue qui a été mesurée par Vève [VEV87b]. Il avait rapporté une décroissance puis une stabilisation ; une amplitude de déformation qui diminue avec une amplitude de contrainte identique, correspond bien à un module qui augmente, c'est-à-dire un raidissement de la structure. Ce comportement avec une dissipation d'énergie qui diminue avec le logarithme du nombre de cycle doit correspondre à une accommodation de la structure fibrillaire, concernant en particulier une meilleure organisation de la phase amorphe isotrope et / ou de la phase amorphe orientée.

Dissipation d'énergie selon les conditions mécaniques

Afin de déterminer si une corrélation existe entre la dissipation d'énergie et le phénomène de fatigue, l'influence des conditions mécaniques sur l'hystérésis mécanique a été précisément étudiée. L'effet de la variation de contrainte maximale sur la dissipation d'énergie est présenté sur la Figure 4-28 avec une contrainte minimale nulle ou égale à 1% de la contrainte à rupture. L'énergie dissipée pour un nombre identique de cycles, diminue avec la décroissance de la contrainte maximale imposée : elle est divisée par huit en passant d'une contrainte maximale de 80% à 40%. La décroissance au cours des différents essais de fatigue suit la même loi logarithmique avec un paramètre A très proche pour tous les essais.

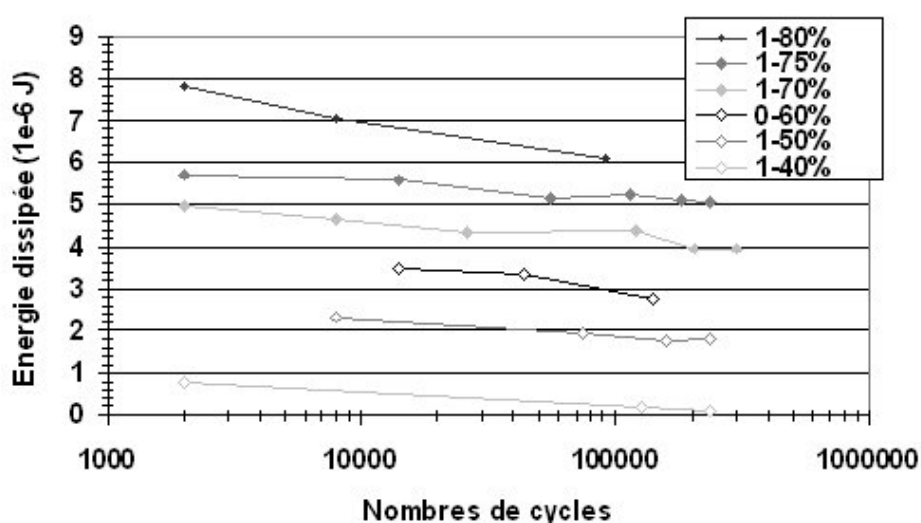


Figure 4-28 Influence de la contrainte maximale sur l'énergie dissipée et sa décroissance

L'influence de la contrainte minimale sur l'hystérésis mécanique est présentée sur la Figure 4-29 avec une contrainte maximale égale à 80% pour tous les essais. Le comportement observé est une décroissance de l'énergie dissipée avec l'augmentation de la charge minimale. Là encore les courbes semblent suivre la même loi logarithmique avec un paramètre A identique. En passant d'une valeur minimale de 0% à 20% l'énergie dissipée est quasiment divisée par 8.

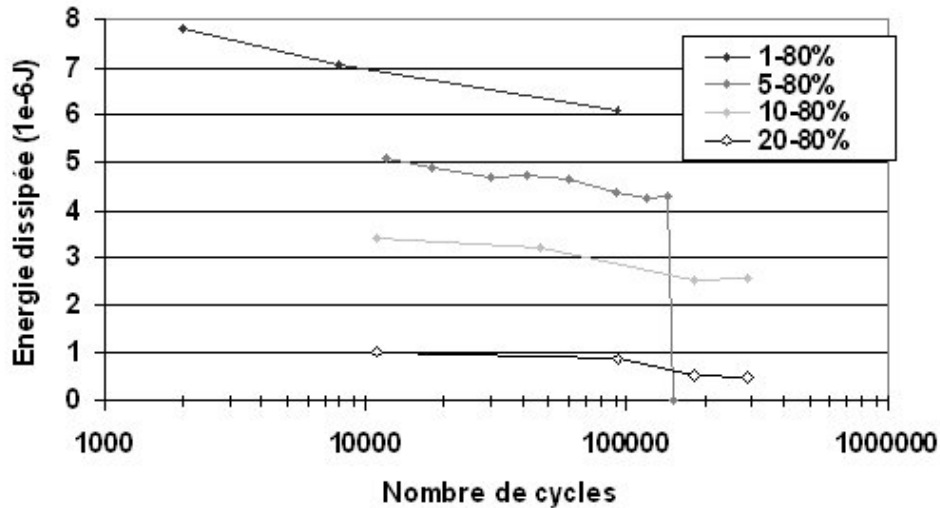


Figure 4-29 Influence de la contrainte minimale sur l'énergie dissipée et sa décroissance

L'influence des contraintes minimale et maximale sur la dissipation énergétique est similaire à leur influence sur la fatigue mécanique. Les conditions permettant l'endommagement par fatigue correspondent à une forte énergie dissipée, une corrélation peut donc être établie entre les deux phénomènes. La Figure 4-30 associe la variation de durée de vie en fatigue et la dissipation d'énergie selon les conditions mécaniques imposées.

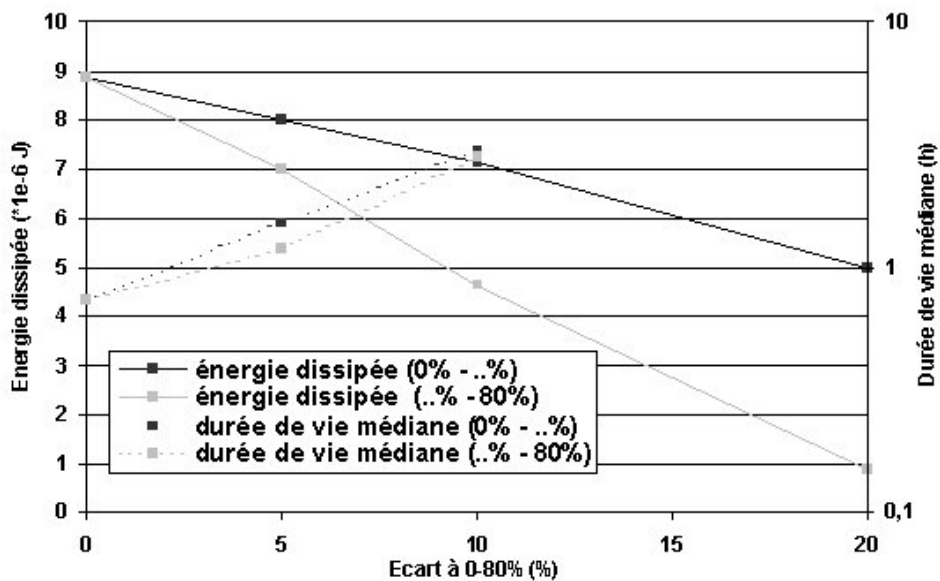


Figure 4-30 Influence de l'écart à la sollicitation la plus endommageante (0-80%) sur la dissipation d'énergie et la durée de vie médiane en fatigue. Les traits respectivement noirs et gris sont associés aux variations de la valeur maximale (0-70%, 0-75% et 0-80%), respectivement minimale (0-80%, 5-80% et 10-80%)

Les travaux de Vève et Baillie [VEV87] tendaient à prouver qu'une forte dissipation énergétique était associée aux conditions endommageantes en fatigue, ce résultat est confirmé par notre étude. Ils mettaient par ailleurs en évidence une forte évolution de l'hystérésis mécanique avec le nombre de cycles : une énergie initiale dissipée faible puis une forte

augmentation pour des conditions favorables à la fatigue jusqu'à la rupture. Nous avons au contraire établi une décroissance logarithmique de l'énergie dissipée au cours de l'essai quelles que soient les conditions mécaniques imposées.

Une différence apparaît entre les influences des contraintes minimale et maximale. Le paramètre de contrainte minimale semble le plus sévère. Cette asymétrie sur l'effet des contraintes sur la dissipation énergétique est observable sur la Figure 4-31, qui présente, sur un diagramme tridimensionnel, l'influence croisée des contraintes minimale et maximale. L'affaiblissement de la dissipation d'énergie est plus rapide avec la variation de la valeur minimale du cycle mécanique qu'avec la variation de la valeur maximale. Or, à faible contrainte, c'est la phase amorphe qui accomode la déformation par changement de conformations. Ainsi, lors des essais cycliques, c'est la phase amorphe supportant des changements de conformations forcés qui est la principale source de dissipation d'énergie.

Cette tendance n'a pu être associée à une variation de la durée de vie en fatigue : les durées de vie médiane 0-70% et 10-80% sont très proches. Par contre, cette asymétrie peut être transposée aux résultats connus au niveau de la notion de seuil de fatigue introduite précédemment. Des ruptures en fatigue ont été obtenues pour des essais de fatigue 0-80% et en réduisant progressivement la contrainte maximale jusqu'à 60%, voire 50%. Par contre au dessus de 10% de contrainte minimale, l'endommagement par fatigue semble disparaître au profit d'un mécanisme de type fluage comme l'indiquent les ruptures obtenues par Herrera [HER03]. Cette asymétrie au niveau des probabilités de rupture en fatigue confirme la corrélation de l'endommagement par fatigue et la dissipation d'énergie.

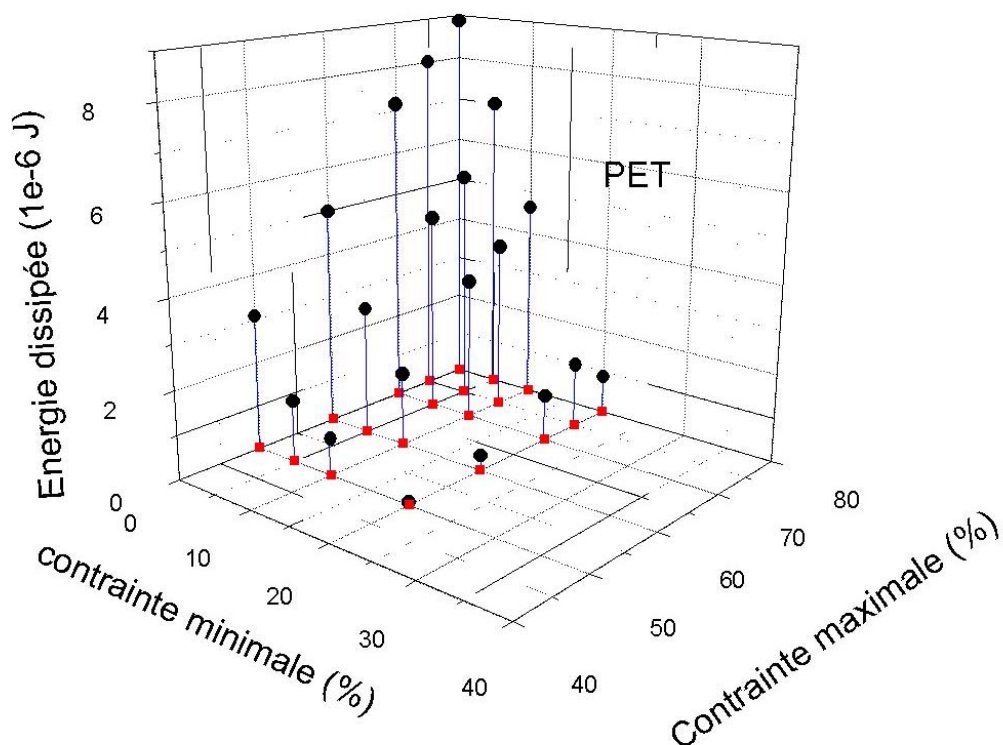


Figure 4-31 Energie dissipée après 1000 cycles en fonction de la contrainte minimale et maximale dans le cas du PET1.

Une généralisation aux autres fibres thermoplastiques de la dissipation d'énergie est apportée par l'étude de l'hystérésis mécanique des fibres de polyamide 6.6 présentée sur la Figure 4-32. La décroissance de l'énergie dissipée avec l'augmentation de la contrainte minimale et la diminution de la contrainte maximale est de nouveau observée. Par ailleurs, l'asymétrie entre les influences des contraintes minimale et maximale est aussi mise en évidence dans ce cas.

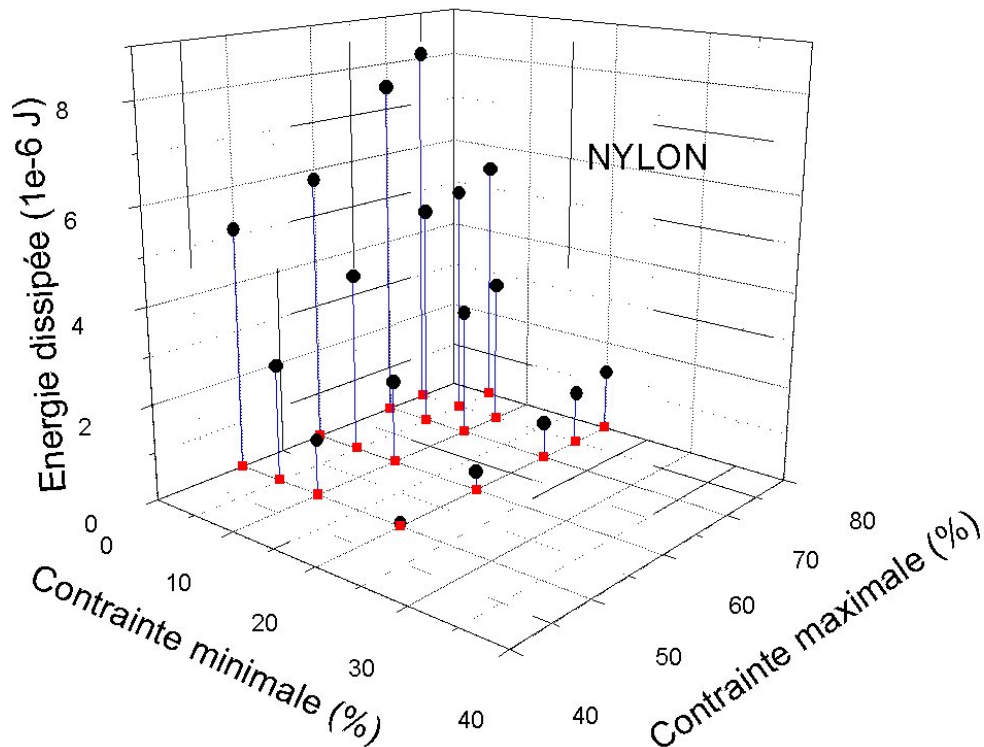


Figure 4-32 Énergie dissipée après 1000 cycles en fonction de la contrainte minimale et maximale dans le cas du polyamide 6.6.

Pour confirmer le rôle prépondérant joué par la contrainte minimale et dissocier son effet de l'influence de l'amplitude du cycle mécanique sur la dissipation d'énergie, des essais à amplitude constante ont été réalisés. Trois cycles d'hystérésis sont présentés sur la Figure 4-33a avec les conditions : 1-60%, 10-70% et 20-70%. Graphiquement, il apparaît clairement que c'est la partie basse du cycle qui engendre le plus de dissipation d'énergie mécanique. La décroissance de l'aire du cycle et donc de l'énergie dissipée avec l'augmentation de la contrainte minimale est reportée sur la Figure 4-33b.

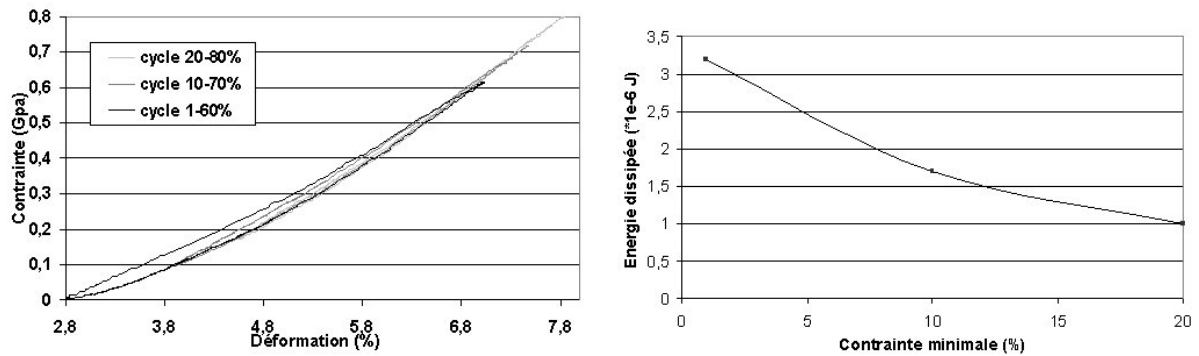


Figure 4-33 Hystérésis mécanique observé pour une même amplitude de contrainte imposée de 60% et différentes valeurs de contrainte minimale (a), énergie dissipée mesurée en fonction de la contrainte minimale du cycle (b).

d) Bilan sur les essais de fatigue sur fibre unitaire

Certains auteurs tel que Mandell [MAN87] ont nié l'existence même d'un phénomène de fatigue mécanique des fibres considérant qu'il s'agissait d'un mécanisme de fluage légèrement différent. Outre les différences de faciès qui seront développées dans le chapitre suivant, les conditions mécaniques particulières d'apparition du phénomène de fatigue sont sans relation avec un mécanisme de fluage. La contrainte équivalente de fluage à un essai de fatigue 0-80% est hors de la gamme de contrainte imposée. De plus, alors que la contrainte minimale augmente, i.e. que la contrainte moyenne augmente, un phénomène de type fluage devrait s'accélérer, mais en réalité l'endommagement par fatigue observé est atténué.

A partir de la mesure des cycles d'hystérésis, il a été possible d'établir que les conditions mécaniques permettant l'endommagement par fatigue correspondent aux conditions de forte dissipation d'énergie mécanique. L'asymétrie entre l'influence des contraintes minimale et maximale sur l'énergie dissipée peut être corrélée au temps de vie en fatigue. La diminution très rapide de l'énergie dissipée avec l'augmentation de la contrainte minimale est associée à un seuil de contrainte minimale conduisant à la disparition de la fatigue. La décroissance lente de l'énergie dissipée avec la diminution de la contrainte maximale est associée à un affaiblissement continu du phénomène de fatigue.

4) Essai de fatigue sur mèche

L'utilisation du système d'analyse thermomécanique (DMTA) a permis de reproduire une partie des essais mécaniques réalisés sur fibre unitaire de PET1 à l'échelle de la mèche de fibres de PET1. La structure simple d'une mèche de fibres quasi-parallèles nous a permis d'obtenir une analyse énergétique comparable à celle réalisée sur fibre unitaire. En changeant d'échelle, de nouveaux phénomènes apparaissent tel que l'augmentation de la température à l'échelle macroscopique. Une analyse en termes de faciès de rupture développée au chapitre suivant confirme la similitude des phénomènes se produisant dans la fibre et au sein de la mèche. Les inégalités au niveau des longueurs et de l'alignement de chaque fibre au sein de la mèche ainsi que le mode d'amarrage, toujours délicat avec ce type d'essai ont conduit à une mauvaise reproductibilité sur la durée de vie en fatigue des mèches.

a) *Hystérésis mécanique*

Sur la Figure 4-34, un cycle de dissipation énergétique obtenu avec la machine de DMTA équipée du logiciel multidyn est comparé avec le cycle obtenu sur fibre unitaire et un essai de traction simple. Les deux essais de fatigue sont réalisés tous les deux à 50Hz, à des échelles différentes (charge de 20g et de 7 kg) mais avec des conditions mécaniques équivalentes : 0-74% et 0-80%. Ils présentent des similitudes : les raideurs sont très proches ; la forme caractéristique comportant deux phases de déformation avec un raidissement est reproduite dans les deux cas.

L'épaisseur et donc l'aire du cycle sont néanmoins nettement plus importantes pour la mèche que pour la fibre. Une hypothèse pouvant expliquer cette différence entre les deux cycles est un artefact de mesure sous forme d'un déphasage entre force et allongement mal pris en compte. L'usage d'un ressort conduisant à un comportement parfaitement élastique a écarté cette hypothèse. Il peut s'agir d'un effet de construction : toutes les fibres ne sont pas contraintes de la même façon pour une même déformation, et la dissipation d'énergie se fait plutôt au niveau des contraintes faibles. Le décalage entre les tensions sur chaque fil peut conduire à un élargissement du cycle. Un phénomène de dissipation d'énergie par friction interfilamentaire proposé par Murayama [MUR79] et repris par Qiu et al. [QIU02] peut aussi expliquer l'élargissement du cycle lors du passage du filament à la mèche.

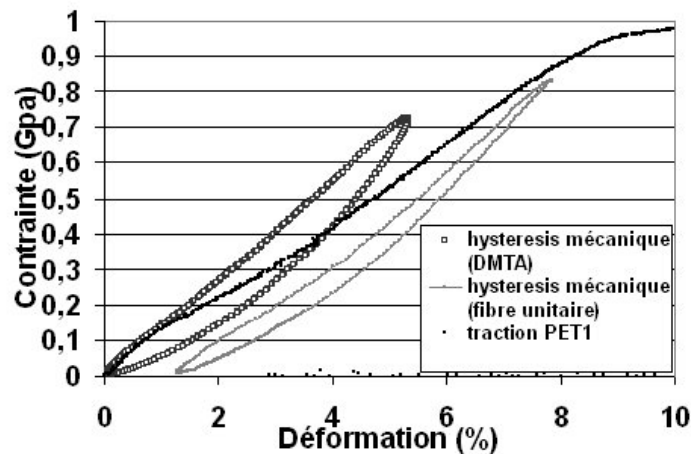


Figure 4-34 Cycles d'hystérésis mécanique obtenus sur mèche de fibres (DMTA), sur fibre unitaire et courbe contrainte / déformation réalisée lors d'un essai de traction.

Le logiciel multidyn calcule directement l'énergie dissipée par cycle. La valeur moyenne typique obtenue est de $25 \cdot 10^{-6}$ J par cycle par fibre pour un essai de fatigue 1-70%, cette valeur est trois fois plus importante que pour le même type d'essai sur fibre unitaire. L'évolution de l'énergie dissipée avec les conditions mécaniques présente les mêmes tendances que sur fibre unitaire. Une diminution de la contrainte minimale ou une augmentation de la contrainte maximale conduit à une décroissance de la dissipation d'énergie mécanique.

b) *Evolution de la température*

Suite à l'observation de la dissipation d'énergie et à l'obtention des faciès de rupture correspondant à des essais à chaud (détaillés au chapitre suivant), le suivi de la température de

la mèche de fibres lors des essais de fatigue a été jugé important. Afin de croiser les résultats, trois techniques différentes ont été utilisées pour déterminer la température lors d'un essai de fatigue 1-66% réalisé à température ambiante (23°C) :

- Un **capteur thermorésistif** faisant partie intégrante du système de DMTA indique une très légère élévation de température de 4 ou 5°C mais ce capteur est situé à deux ou trois millimètres de la mèche. Compte tenu de la faible conductivité thermique de l'air, cette valeur est uniquement une indication de l'augmentation de température et en aucun cas une valeur pertinente de la température au sein de la mèche.
- Un **pyromètre sans contact** a fourni une température de 70°C sur la mèche mais la zone de visée sensible minimale est de 0.8mm alors que la mèche en fait à peine la moitié. La valeur obtenue est pertinente mais il est difficile de réaliser des mesures précises en continu avec ce système.
- Un **thermocouple** a été inséré directement dans la mèche : l'augmentation de température observée a été de 55°C. Ce thermocouple a été placé au plus près du mors fixe afin de minimiser les phénomènes de frottement et d'éviter son glissement et son éviction. Certaines fibres situées à son contact ont été endommagées mais leur nombre reste limité : 3 ou 4 fibres après 20 000 cycles de fatigue.

Deux exemples d'évolution de la température sont représentés sur la Figure 4-35 pour deux conditions de fatigue différentes (1-66% et 0-69%). Le comportement obtenu présente deux étapes : une forte augmentation de la température jusqu'à un maximum atteint après 1000 ou 2000 cycles puis une décroissance lente. Cette chute lente présente une forme similaire à la décroissance observée pour les cycles d'hystérésis lors des essais de fatigue.

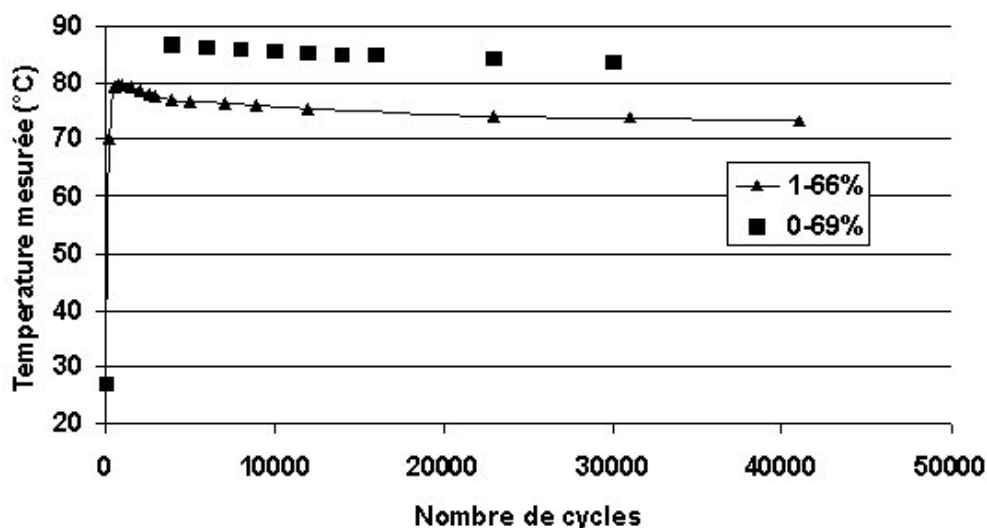


Figure 4-35 Evolution de la température mesurée à l'aide d'un thermocouple inséré dans la mèche de fibre lors de deux essais de fatigue avec des conditions différentes 1-66% et 0-69%.

L'essai de fatigue réalisé avec la DMTA est légèrement différent de celui effectué sur fibre unitaire. Il s'agit d'un essai avec une amplitude de déformation imposée superposée à une contrainte statique imposée. L'exploration des différentes conditions mécaniques a donc

consisté à faire varier la contrainte imposée et l'amplitude de déformation imposée. Sur la Figure 4-36, sont réunies les valeurs du maximum de température obtenues pour différentes contraintes statiques imposées et différentes amplitudes de contraintes mesurées. Dans certaines conditions, l'amplitude de contrainte mesurée est supérieure au double de la contrainte imposée, ce qui pourrait suggérer un passage par une contrainte négative impossible avec des fibres. L'asservissement sinusoïdal se fait sur le déplacement et comme le système est non linéaire, il conduit à une dissymétrie en terme de contrainte autour de la contrainte imposée. En réalité, la contrainte imposée n'est pas la contrainte moyenne, elle est légèrement inférieure à la valeur moyenne.

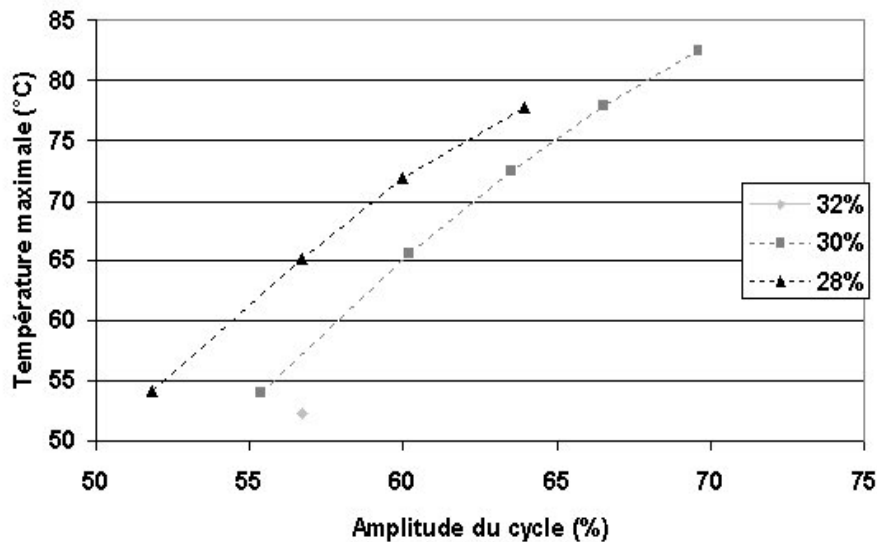


Figure 4-36 Température maximale mesurée pour différentes amplitudes de contrainte du cycle de fatigue et des contraintes imposées de 28%, 30% et 32%.

L'observation des températures maximales fait apparaître un effet de l'amplitude qui masque en réalité un effet des contraintes minimale et maximale. Plus l'amplitude de la sollicitation est importante plus la température augmente. Les températures obtenues (plus de 70°C dans certaines conditions) sont importantes et c'est un élément dont il faut tenir compte pour la compréhension de la fatigue sur des structures polymères de cette taille. Cet échauffement serait bien sûr amplifié si les mèches étaient insérées dans du caoutchouc pour une application de renfort, l'échauffement serait au contraire réduit avec des fréquences de travail plus faible.

Par ailleurs, l'influence particulière de la contrainte minimale a une nouvelle fois été mise en évidence. Par exemple pour une même amplitude de 60%, la température maximale atteinte est de 72°C avec une contrainte imposée de 28%, c'est à dire avec un passage proche de 0% ; alors que la température maximale atteinte est de 66°C avec une contrainte imposée de 30% qui présente une valeur minimale du cycle de 2% supérieure. Ainsi, la température atteinte est d'autant plus importante que la contrainte minimale du cycle est plus faible.

c) Modèle énergétique décrivant le système

L'énergie mécanique dissipée lors d'un cycle correspond à l'hystérésis de la courbe force-allongement. Cette énergie occasionne un échauffement du matériau et par échange avec le

milieu extérieur un équilibre se crée. La lente décroissance de l'énergie dissipée conduit à une lente décroissance de la température de la mèche de fibres au cours de l'essai. Les trois termes énergétiques mis en évidence vont maintenant être exprimés pour un même temps t d'essai.

- L'énergie mécanique dissipée :

Etant donnée les similitudes de comportement observées au niveau de la dissipation d'énergie sur fibre et sur mèche, une formule dérivée de la loi phénoménologique établie pour les essais de fatigue sur fibre est utilisée :

$$E_{meca_diss} = nK(E_0 - A \ln(N)) \quad \text{Équation 4-6}$$

Les paramètres utilisés sont : n , le nombre de cycle par unité de temps t , et K , un coefficient correctif qui permet de tenir compte de la différence entre la dissipation d'énergie obtenue sur fibre et sur mèche. Les autres paramètres ont déjà été définis plus haut : E_0 , la valeur initiale de l'énergie dissipée, A , le coefficient de la loi logarithmique suivi par l'énergie au cours de l'essai de fatigue sur fibre unitaire et N , le nombre de cycles effectués depuis le début de l'essai.

- Echauffement de la mèche

L'échauffement de la mèche a été décrit par les lois simples de calorimétrie en introduisant la capacité calorifique C_p et la masse m du matériau. Une variation de température de dT par unité de temps t est associée à une variation d'énergie $E_{ech_mèche}$ telle que :

$$E_{ech_mèche} = mC_p \partial T \quad \text{Équation 4-7}$$

La capacité calorifique du PET sous forme de mèche étirée (drawn yarn) trouvée dans la bibliographie [BRA99] est donnée par :

$$C_p = 4.1841 \cdot (0.2431 + 9.23 \cdot 10^{-4} \cdot T) \quad \text{Équation 4-8}$$

- Echange avec le milieu extérieur

Le terme d'échange avec le milieu extérieur est l'expression du flux de chaleur allant de la mèche à une température T vers l'air environnant en considérant ce milieu comme de taille infinie et présentant une température à une distance infinie constante égale à T_∞ inférieure à T . Pendant un temps t , l'énergie fournie au milieu extérieur est proportionnelle à S , la surface de contact solide/air, et à la différence de température des deux milieux $(T - T_\infty)$, avec h , le coefficient d'échange entre le solide et l'air environnant :

$$E_{ext} = hS(T - T_\infty)t \quad \text{Équation 4-9}$$

Le coefficient d'échange est composé de deux parties : un terme de convection naturelle donnée par $h_{conv} = 1.18((T - T_\infty) / H)^{0.25}$ avec H , la hauteur du solide [KOT77] et un terme de rayonnement donné par la loi de Stephen qui peut être exprimé par :

$$h_{ray} = 5.75 \frac{(T/100)^4 - (T_{\infty}/100)^4}{T - T_{\infty}} \quad \text{Équation 4-10}$$

Un calcul itératif de l'augmentation théorique de la température a été réalisé pour des conditions mécaniques choisies associées à une énergie mécanique dissipée initiale. A chaque itération correspondant à un temps écoulé de 0.2 seconde, i.e. à 10 cycles, un calcul de l'augmentation de température est effectué induisant un changement de chacun des termes énergétiques pour l'itération suivante. Le seul paramètre qui n'est pas précisément connu est la surface d'échange de la mèche avec l'air environnant, dans un souci de simplicité, la mèche a été considérée comme un parallélépipède rectangle.

Le résultat du calcul de la température lors d'un essai de fatigue entre 1% et 69% est présenté sur la Figure 4-37, ainsi que la température mesurée dans les mêmes conditions mécaniques. L'adéquation est bonne, les différentes étapes sont bien décrites : l'augmentation rapide, le passage par un maximum au bout de près de 1000 cycles puis la décroissance lente de la température. Cette approche énergétique simple permet donc de bien décrire le phénomène de dissipation d'énergie et l'échauffement associé. A cette échelle, la dissipation d'énergie mécanique est convertie en chaleur.

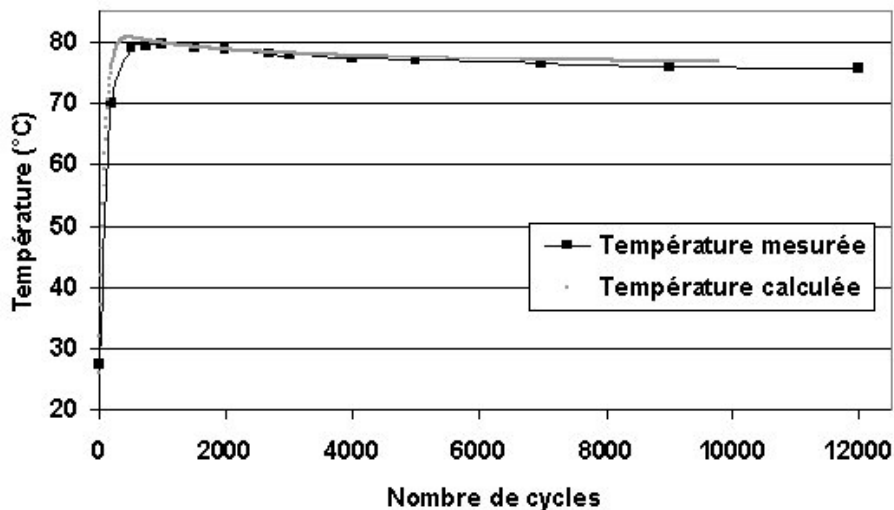


Figure 4-37 Résultat du calcul de la température à l'aide du modèle énergétique dans les conditions de fatigue : 1-69%, comparaison avec la température mesurée dans ces conditions.

Chapitre 5.

Effet d'une sollicitation mécanique sur la microstructure globale de la fibre.

Le but de ce chapitre est de présenter l'effet d'une sollicitation mécanique, en particulier de la fatigue mécanique sur la microstructure de l'ensemble de la fibre. A cet effet, l'essai de traction est utilisé comme un moyen de caractérisation, les variations des différentes phases de la courbe de traction sont interprétées en termes d'évolution de la microstructure. Ensuite une comparaison des résultats obtenus sur des mèches de fibres fatiguées et brutes pour chacune des caractérisations : analyse thermique différentielle, diffraction des rayons X aux petits et grands angles permet de dégager les variations structurales. La fin de ce chapitre est consacrée à la proposition d'un processus d'évolution de la microstructure de la fibre soumise des conditions de fatigue mécanique.

1) ESSAI DE TRACTION POST SOLLICITATION.....	128
a) Essai de double traction.....	128
b) Essai de traction post fluage et post fatigue	131
2) EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE	135
3) EVOLUTION MICROSTRUCTURALE A L'ECHELLE INTRAFIBRILLAIRE : DES CRISTALLITES ET L'ORGANISATION DE LA PHASE	136
a) Variation au sein des cristallites.....	136
b) Variations microstructurales au sein de la phase amorphe.....	138
4) EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE A L'ECHELLE DE L'ORGANISATION INTRAFIBRILLAIRE LORS DE LA FATIGUE.....	139
a) Détermination de l'allongement résiduel macroscopique	139
b) Modification de la longue période avec le temps de fatigue.....	140
c) Comparaison des allongements macroscopique et microscopique.....	142
5) PROPOSITION DE MECANISMES MICROSTRUCTURAUX INDUITS PAR LA FATIGUE SUR L'ENSEMBLE DE LA FIBRE	142
a) Mécanisme intrafibrillaire	143
b) Mécanisme interfibrillaire.....	144

1) Essai de traction post sollicitation

a) Essai de double traction

Des essais de « double traction » ont été réalisés dans le but de mieux comprendre les caractéristiques de chacune des phases de déformation en traction, en particulier le caractère réversible ou irréversible, élastique ou visqueux des différentes phases. L'expérimentation réalisée à température ambiante est constituée de deux parties : tout d'abord une première sollicitation jusqu'à une contrainte maximale suivie d'une relaxation jusqu'à contrainte nulle et ensuite un essai de traction jusqu'à rupture. Les paramètres explorés sont la valeur de la contrainte maximale et le temps de relaxation laissé entre les deux phases de l'essai.

Les premières conditions testées ont été deux essais jusqu'à 55% et 95% de la contrainte à rupture avec un temps de relaxation d'une seconde. Ces essais sont représentés sur les Figures 5-1a et 5-1b. Dans les deux cas, la courbe de traction finale coupe le premier cycle en son sommet. Ce comportement est classique, le matériau a été modifié jusqu'au point de contrainte maximale et « reprend » son comportement de matériau vierge à partir de ce point. Dans les deux cas, une déformation résiduelle est observée, mais elle est trois fois plus faible après le cycle à 55% de la contrainte à rupture. Mis à part ce décalage initial dû à la déformation résiduelle, la courbe contrainte / déformation est peu modifiée dans le cas du cycle à 55%. Le cycle jusqu'à 95% de la contrainte à rupture affecte plus le matériau : chacune des phases de la courbe de traction est modifiée.

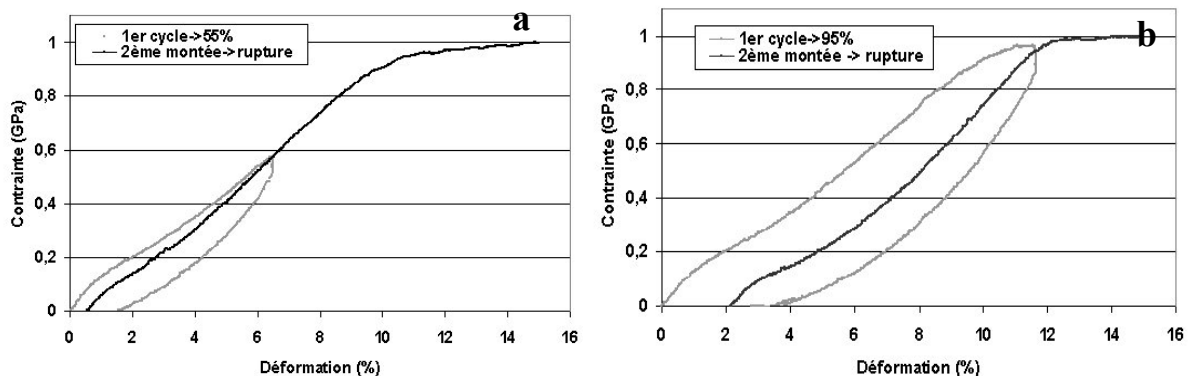


Figure 5-1 Essai de double traction avec un premier cycle jusqu'à 55% (a) et 95%(b) de la contrainte à rupture puis un essai de traction jusqu'à rupture

Ces remarques sont affinées par la comparaison directe de trois essais de traction : une fibre brute, après un cycle à 55% et après un cycle à 95%. La Figure 5-2a présente les courbes contrainte /déformation classiques tandis que la Figure 5-2b représente la dérivée du module en fonction de la déformation. Dans le cas de la Figure 5-2a, la déformation résiduelle après le premier cycle est soustraite pour chacune des fibres afin de faciliter la comparaison des courbes. Dans le cas des modules, les profils sont bruités mais bien différenciés, cette soustraction n'est pas nécessaire. Après le cycle à 55% la fibre est très peu modifiée par rapport au matériau brut. Après le cycle à 95%, il est clair que la première phase de déformation est beaucoup plus faible en contrainte et en déformation ; de plus, lors de la seconde phase, le module atteint un maximum plus grand et pour une déformation plus importante. Enfin, le passage de la deuxième phase de déformation à la troisième est beaucoup plus brusque.

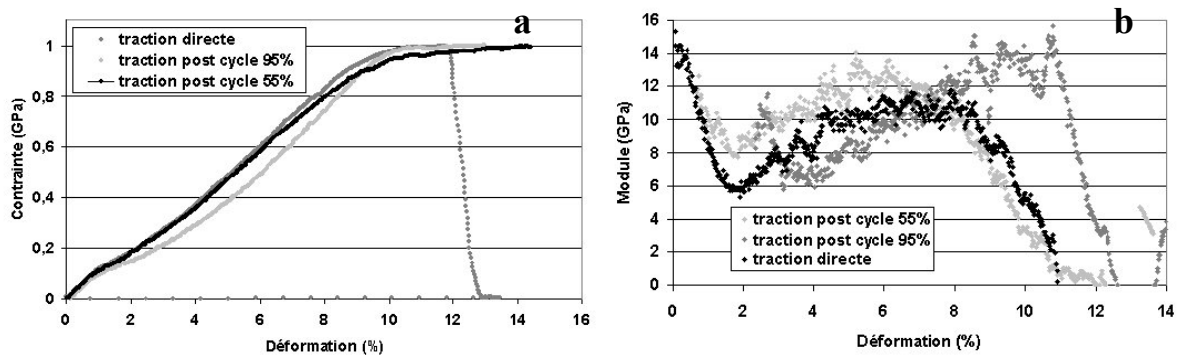


Figure 5-2 Comparaison des courbes contrainte/déformation et module/déformation dans le cas d'essai de traction sur fibre brute, ayant subi un cycle à 55% et ayant subi un cycle à 95%

L'analyse des courbes module/déformation met en évidence plus clairement les variations induites par un premier cycle de déformation. En plus de la déformation résiduelle, une chute du module initial est observable dans les deux cas : les phases amorphes qualifiées d'isotrope ont conservé la trace de la sollicitation et présentent une certaine orientation résiduelle. La phase amorphe accommode un peu moins la déformation après un cycle à 55% et encore moins après un cycle à 95%. Pour le reste de la déformation, le module de la fibre ayant subi le cycle à 55% reste identique à celui d'une fibre brute à une translation près. Par contre, le module de la fibre après un cycle à 95%, au lieu de croître de moins en moins jusqu'à un plateau correspondant au second module suivi d'une décroissance douce, présente une forme radicalement différente. Il continue de croître jusqu'à une déformation de 10%, correspondant à la déformation maximale atteinte lors du premier cycle puis chute beaucoup plus rapidement.

Pour déterminer la réversibilité des modifications structurales réalisées lors des cycles de plus ou moins grande amplitude, l'influence du temps de relaxation sur la variation des caractéristiques en traction a été explorée. La Figure 5-3 présente les modules en fonction de la déformation pour un essai de traction simple et deux essais sur fibres ayant subi un cycle à 55% avec un temps de relaxation de 1s et 60s. Avec un temps de relaxation de 60s, les courbes des fibres brutes et sollicitées sont quasiment superposées. Les modifications engendrées sont parfaitement réversibles si on laisse suffisamment de temps au système. Les changements engendrés par le cycle affectent dans ce cas principalement les domaines amorphes isotropes intercrystallites. Ceux-ci conservent dans un premier temps des conformations et arrangements correspondant à une structure légèrement orientée jusqu'à ce que le bruit thermique désorganise les molécules, maximisant l'entropie du système. Cette analyse confirme les conclusions de Marcellan [MAR03a] ; les résultats des essais de traction à chaud indiquent que la première phase de déformation est associée à une accommodation de la phase amorphe, faisant jouer des mécanismes entropiques à très petite échelle. Les degrés de liberté des molécules des domaines amorphes sont limités par les cristallites et les molécules amorphes orientées.

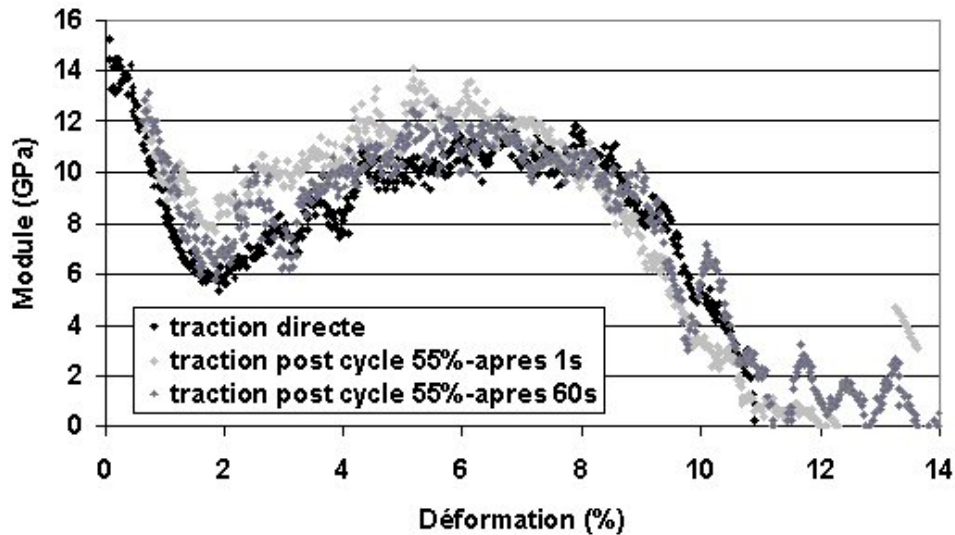


Figure 5-3 Traction post cycle 55% avec des temps de relaxation différents : 1s et 60s.

Des essais avec différents temps de relaxation ont été réalisés dans le cas des cycles à 95% de la contrainte à rupture et sont représentés sur la Figure 5-4. Les changements microstructuraux engendrés par un cycle de forte amplitude 95% comportent une part réversible et une part irréversible. Après un long temps de relaxation (30min), le module initial de la fibre sollicitée augmente et surtout, la variation de module lors de la première phase de déformation retrouve la forme et l'amplitude de celle obtenue sur fibre brute à une translation près. La capacité d'accommodation de la première phase de déformation et du début de la seconde est quasiment intacte. Par contre, la fin de la deuxième phase de déformation et le passage à la troisième sont irrémédiablement modifiées traduisant l'effet de changements irréversibles dans la structure lors du cycle.

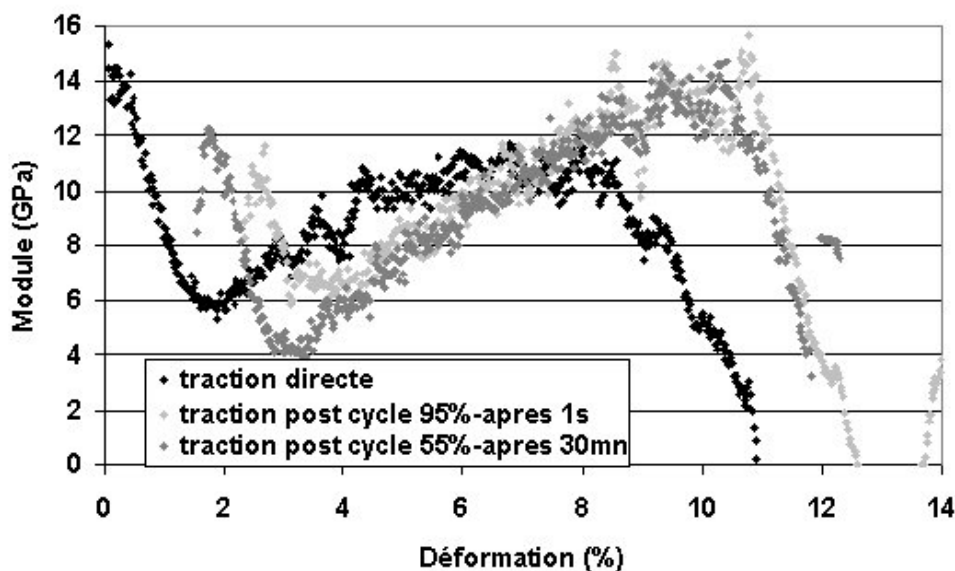


Figure 5-4 Traction post cycle 95% avec des temps de relaxation différents : 1s et 30mn.

Afin de mieux comprendre les caractéristiques du passage de la deuxième phase de déformation à la troisième, un essai a été réalisé comportant deux cycles jusqu'à 95% de la contrainte à rupture puis un essai de traction. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 5-5 sous forme de courbes contraintes / déformation et module / déformation. Après chaque cycle, il y a une déformation résiduelle, le seuil de passage au plateau est le même à chaque cycle. Le graphique présentant les modules est explicite : la chute de module, c'est à dire le passage de la seconde phase de déformation à la troisième, ne commence que pour une déformation égale à la déformation maximale atteinte lors du cycle précédent.

Il y a donc un seuil de contrainte dépendant de l'histoire du matériau à partir duquel, des mouvements irréversibles sont autorisés libérant une déformation. Ces mouvements n'ont lieu qu'une fois, il ne peut s'agir de rupture de molécules car la première partie de la courbe n'est pas affectée de manière irréversible. Pour expliquer la nature de ces mouvements, l'hypothèse la plus vraisemblable et déjà évoquée par certains auteurs [MAR03b], est un effet de glissement de molécules libérant de la déformation, n'affectant pas l'accommodation aux faibles contraintes. Ces glissements peuvent intervenir à l'échelle interfibrillaire ou intermacrofibrillaire.

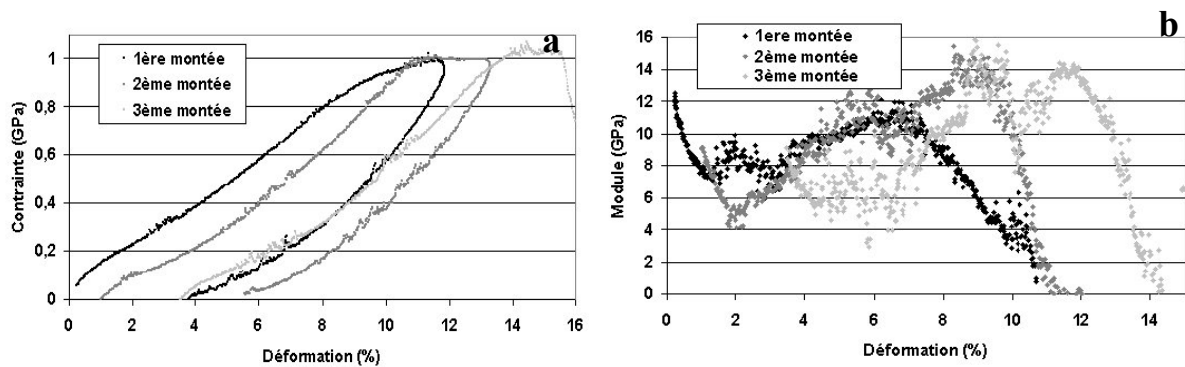


Figure 5-5 Essai de « triple traction » : une fibre ayant subi deux cycles jusqu'à 95% de la contrainte à rupture puis un essai de traction, en (a) les courbes contrainte/déformation, en (b) les courbes module/déformation

b) Essai de traction post fluage et post fatigue

Grâce aux données accumulées sur les essais de traction sur fibres de PET, cet essai constitue un moyen de caractérisation des variations microstructurales induites par des essais de fluage et de fatigue. La Figure 5-6a présente les courbes contrainte / déformation obtenues au cours d'essais de traction sur une fibre brute et sur des fibres ayant subi un essai de fatigue 0-80% et de fluage 87%. Les valeurs de déformation résiduelle obtenues présentent une grande dispersion et aucune conclusion pertinente sur l'évolution de ce paramètre n'a pu être obtenue. Afin de comparer la forme des courbes de traction, cette déformation a été soustraite sur la Figure 5-6b. Dans ces conditions, on peut observer que la variation de la forme de la courbe de traction est différente selon la sollicitation : suite à l'essai de fatigue, la courbe est située au dessus de la courbe normale, contrairement à l'essai de traction post fluage. Afin de mieux comprendre les variations induites par la sollicitation dans chaque cas, différents temps de sollicitation ont été explorés.

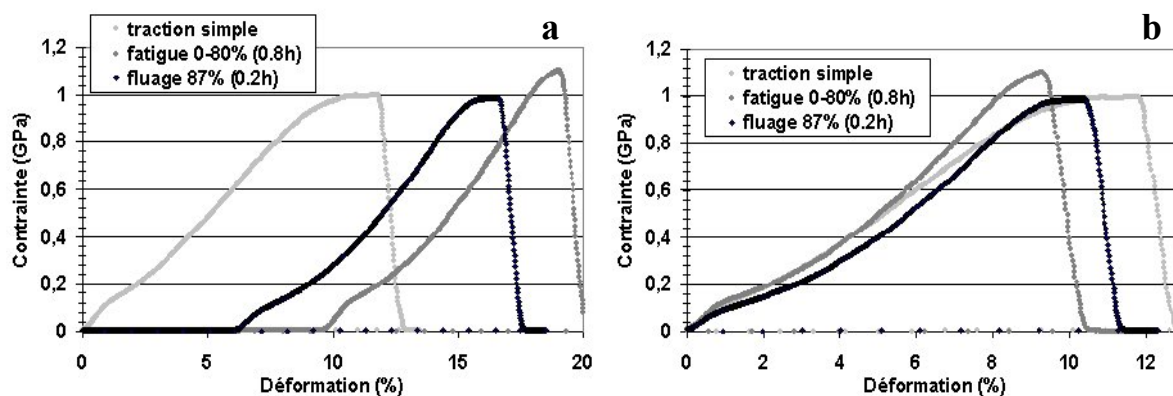


Figure 5-6 Comparaison entre trois essais de traction : sur fibre brute, après un essai de fatigue 0-80% arrêté après 0.8h et après un essai de fluage à 87% arrêté après 0.2h. La déformation résiduelle visible en (a) est soustraite pour faciliter la comparaison des courbes en (b)

L'influence du fluage sur la courbe de traction d'une fibre représentée sur la Figure 5-7 semble identique à l'influence d'un cycle jusqu'à 95% de la contrainte à rupture sur la courbe de traction. Lors de la première phase, la déformation est plus importante pour une contrainte moindre, trace d'une orientation résiduelle de la phase amorphe. Ensuite, la courbe présente un second module plus élevé et un brusque passage à la troisième phase. Ces variations par rapport à la courbe de traction d'une fibre brute sont amplifiées si l'on augmente le temps de fluage. Par ailleurs, les propriétés à rupture sont identiques aux propriétés d'une fibre brute, mis à part une déformation à rupture qui décroît avec le temps de fluage.

La structure fibrillaire de l'ensemble de la fibre est donc modifiée de la même façon que lors d'une sollicitation simple avec, en particulier, une part de la déformation résiduelle issue de glissements irréversibles. Pendant le fluage, la fibre subit une contrainte légèrement inférieure au seuil autorisant normalement ces glissements, mais compte tenu du temps important passé à ce niveau de contrainte, la probabilité que de tels mouvements de glissement apparaissent est non nulle. Ces remarques ne sont pas en contradiction avec un endommagement spécifique au fluage par des micro-fissurations localisées suggéré par Zhurkov qui ne sont pas observables au niveau du comportement mécanique macroscopique de la fibre.

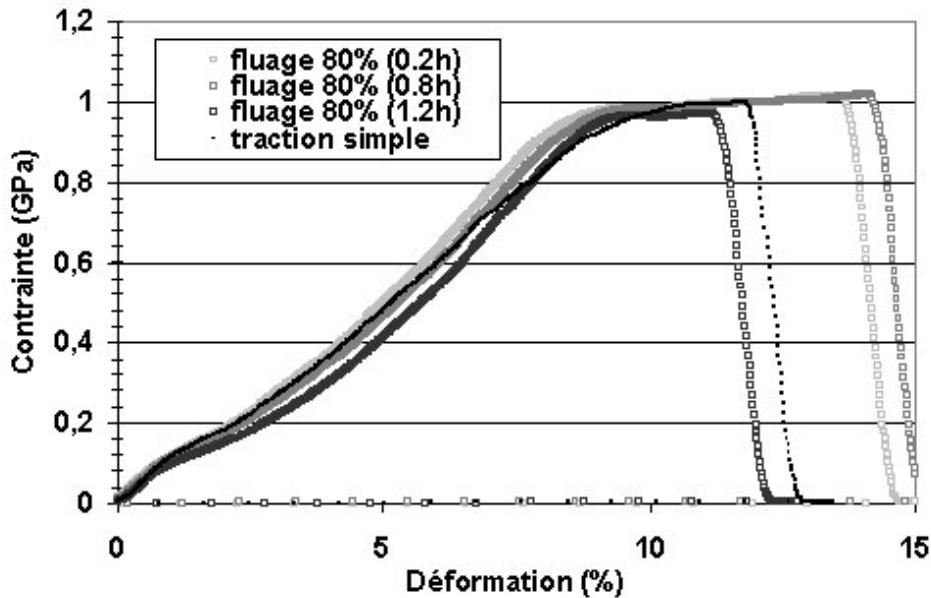


Figure 5-7 Variation de la courbe contrainte / déformation pour des essais de traction d'échantillons ayant subi des temps de fluage à 80% de 0.2h, 0.8h et 1.2h.

Le comportement en traction pour une fibre ayant subi un essai de fatigue est par contre radicalement différent, reflétant des modifications structurales différentes. La Figure 5-8 présente des essais de traction réalisés immédiatement après des tests de fatigue (a) ou après 24h de relaxation à contrainte nulle (b).

Les variations à faible déformation (<3%) disparaissent en grande partie après relaxation, il s'agit d'un effet d'orientation résiduelle. Une fois relaxée, la fibre fatiguée ne présente pas de modification irréversible par rapport à la fibre brute jusqu'à 3% de déformation.

La seconde phase de déformation présente, dès le début, un module plus élevé indiquant une meilleure orientation des phases amorphes orientées et cristallines accommodant la déformation à ce niveau de contrainte. Le second module est d'autant plus grand que le temps de fatigue subi est important, et il est atteint pour un niveau de contrainte plus important.

Le passage à la troisième phase de déformation se fait de manière brusque pour une déformation de plus en plus faible et une contrainte de plus en plus grande. La troisième phase est fortement réduite, la réserve de déformation disponible normalement à ce niveau de contrainte a déjà été consommée. Dans le cas de la fibre ayant subi 0.7h de fatigue présentant une contrainte à rupture faible, une fissure longitudinale de fatigue visualisée post mortem avait réduit localement la section et conduisant à une rupture prématurée.

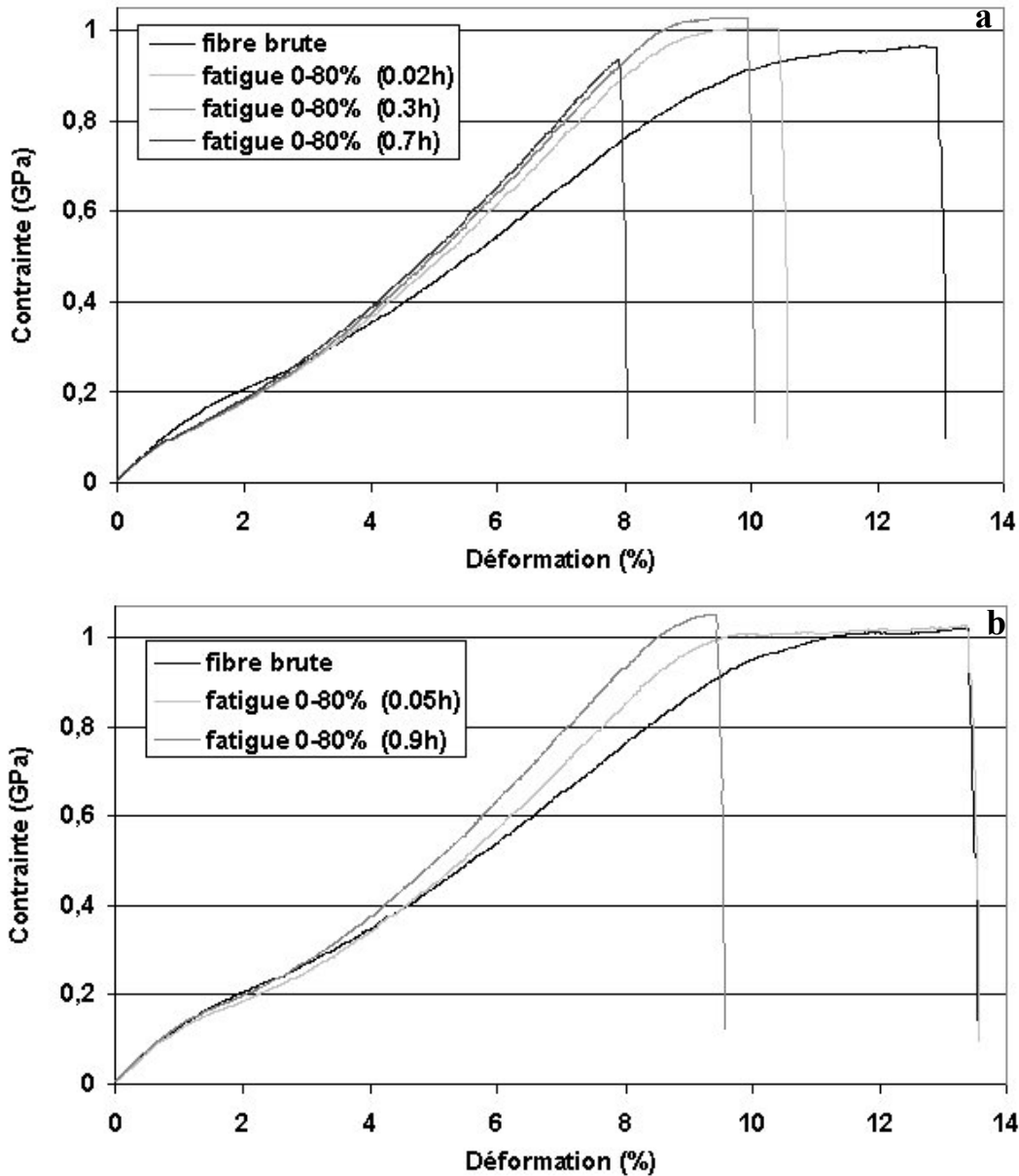


Figure 5-8 Variation de la courbe contrainte / déformation pour des fibres ayant subi différents temps de fatigue 0-80% : 0.02h, 0.3h et 0.7h de fatigue puis traction sans temps de relaxation(a) et 0.05h et 0.9h puis traction après un temps de relaxation de 24h (b).

Ainsi, paradoxalement, les conditions mécaniques conduisant à un endommagement par fatigue provoquent une amélioration des propriétés de la fibre : le second module et la contrainte à rupture augmentent. La Figure 5-9 présente l'augmentation de la contrainte à rupture selon le temps de fatigue 0-80%, celle-ci peut atteindre plus de 10%. Par contre dès que la fissure longitudinale caractéristique de l'endommagement par fatigue apparaît, la contrainte à rupture chute fortement.

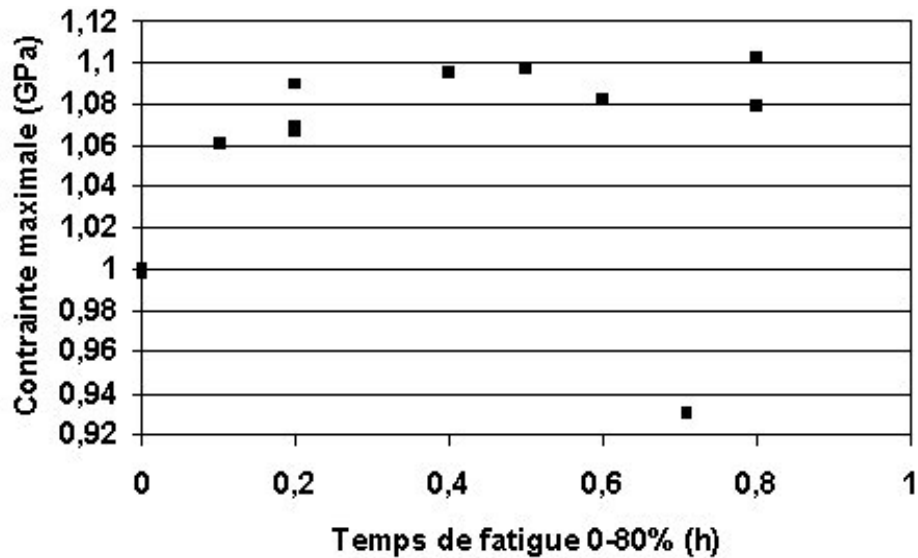


Figure 5-9 Variation de la contrainte à rupture en traction avec le temps de fatigue.

2) Evolution de la température de transition vitreuse

Les essais de DSC modulée réalisés sur des mèches de fibres brutes et des mèches de fibres sollicitées en fatigue grâce à la machine de DMTA ont permis de dresser une comparaison des températures de transition vitreuse des différents échantillons. La Figure 5-10 présente la partie réversible de la variation de flux de chaleur en fonction de la température.

Un point d'inflexion est observable après un changement de pente conformément à la description donnée dans le chapitre 2, sa position exacte est obtenue à l'aide du logiciel « TA Universal Analysis » avec les mêmes bornes de mesure pour les différents essais. Les températures de transition vitreuse mesurées sont d'une part 107°C pour les deux mèches de fibres brutes testées et d'autre part, 112°C et 114°C pour les fibres fatiguées entre 1-70% et 2-69%.

La fatigue induit donc une augmentation de la température de transition vitreuse. Cette observation indique que les molécules de la phase amorphe sont mieux orientées selon l'axe de la fibre. Il faut atteindre un niveau d'énergie thermique plus élevée pour déclencher des mouvements coopératifs responsables du passage de la transition. Les molécules de la phase amorphe ont perdu des degrés de liberté avec la fatigue. Une partie de la phase amorphe isotrope a basculé dans la phase amorphe orientée lors de la sollicitation dans les conditions de fatigue mécanique.

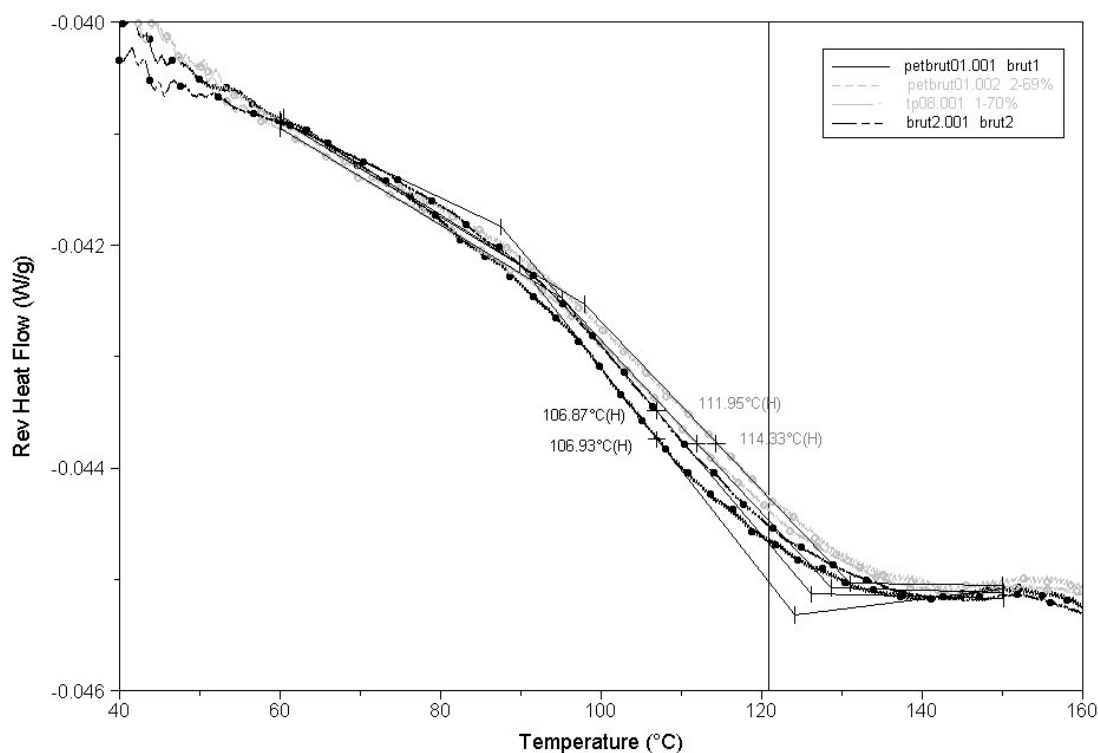


Figure 5-10 Evolution du flux de chaleur réversible (Rev Heat Flow) lors d'une expérience de DSC modulée pour deux échantillons bruts (traits noirs) et deux échantillons fatigués par 200000 cycles entre 2-69% pour l'un et 1-70% pour l'autre (traits gris). Evaluation de la T_g par la détermination du point d'inflexion.

3) Evolution microstructurale à l'échelle intrafibrillaire : des cristallites et l'organisation de la phase

a) Variation au sein des cristallites

Le calcul des paramètres cristallins de mèches de fibres sollicitées 100 000 cycles et 400 000 cycles de fatigue entre 1% et 69% a été réalisé à partir des positions de six pics de diffraction indépendants selon la méthode détaillée dans les chapitres 2 et 3. Les paramètres de la maille cristalline sont réunis dans le Tableau 5-1. Les imprécisions liées à l'alignement des fibres de la mèche sur le support, au positionnement de la platine et à la déconvolution des pics conduisent à une incertitude sur le dernier chiffre obtenu pour ces paramètres.

Le paramètre a semble peu affecté par la fatigue. Le paramètre b correspondant à la distance de répétition de la structure dans la direction des interactions dipôle/dipôle diminue légèrement indiquant une densification du réseau dans cette direction. La variation la plus importante concerne la périodicité selon la direction du squelette moléculaire qui diminue de 10.52 à 10.49Å. Cet effet mesuré sur des mèches de fibres détendues peut traduire une relaxation relative des contraintes imposées par la phase amorphe orientée sur les cristallites avec la fatigue.

Paramètre de la maille	Fibre brute	Fibre après fatigue 100 000 cycles	Fibre après fatigue 400 000 cycles
a (Å)	4.429	4.422	4.427
b (Å)	5.770	5.769	5.763
c (Å)	10.519	10.490	10.494
α (°)	98.4	97.9	97.6
β (°)	117.6	117.7	117.8
γ (°)	112.2	112.6	112.8

Tableau 5-1 Variation des paramètres de la maille cristalline après des essais de fatigue interrompue (100 000 et 400 000 cycles).

Les trois fonctions d'orientation cristalline définies lors des chapitres 2 et 3 sont calculées à partir des résultats de diffraction des rayons X obtenus pour les mèches de fibres de PET fatiguées 100 000 et 200 000 cycles. Les résultats sont réunis sur la Figure 5-11, une valeur moyenne est calculée à partir de ces trois approches. Il apparaît très nettement une diminution de l'orientation de la phase cristalline lors de la fatigue.

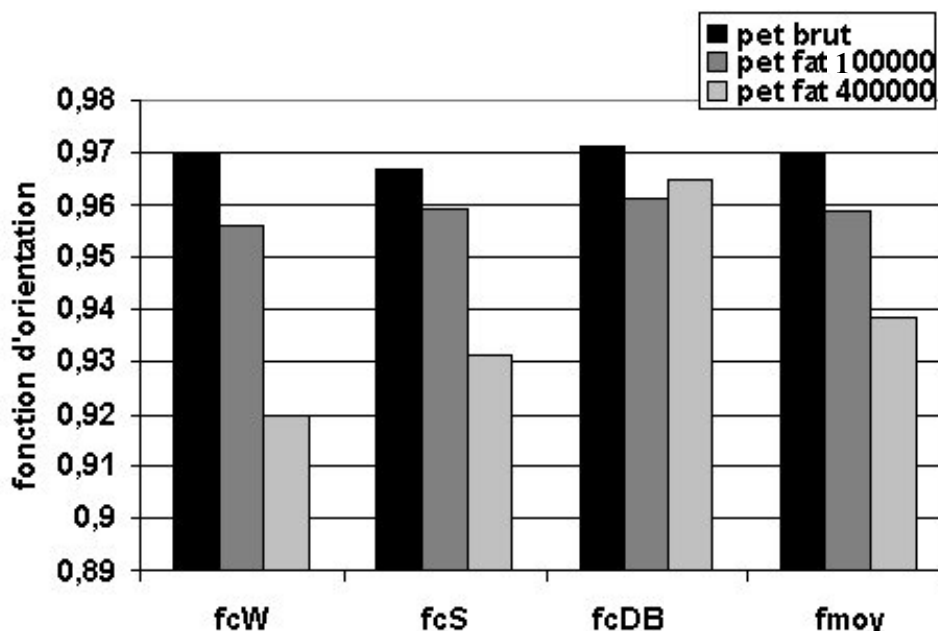


Figure 5-11 Fonctions d'orientation calculées pour des mèches de fibres brutes, fatiguées 100 000 cycles et 400 000 cycles entre 1-69% selon les approches de Wilchinsky (fcW), de Sotton (fcS) et de Dumbleton et Bowles (fcDB).

Les tailles apparentes de cristallites (TAC) sont calculées à partir de la formule de Scherrer. La diminution des TAC selon toutes les directions d'observation avec le temps de fatigue est observable sur la Figure 5-12. Cet effet pourrait être dû à une désorganisation des cristallites qui se traduirait par un élargissement des pics de diffraction. Compte tenu du mode de sollicitation, le niveau d'organisation doit plutôt s'améliorer : dans ce cas l'hypothèse la plus plausible est que la fatigue provoque le déchaussement de molécules de la phase cristalline vers la phase amorphe intercristallite, par des glissements à l'intérieur des cristallites réduisant ainsi légèrement la taille des cristallites. Avec cette approche, le taux de

crystallinité doit diminuer, une décroissance de 20% du taux de cristallinité a été observée par Oudet [OUD84] avec des essais de diffraction des rayons X sur fibre unitaire fatiguée.

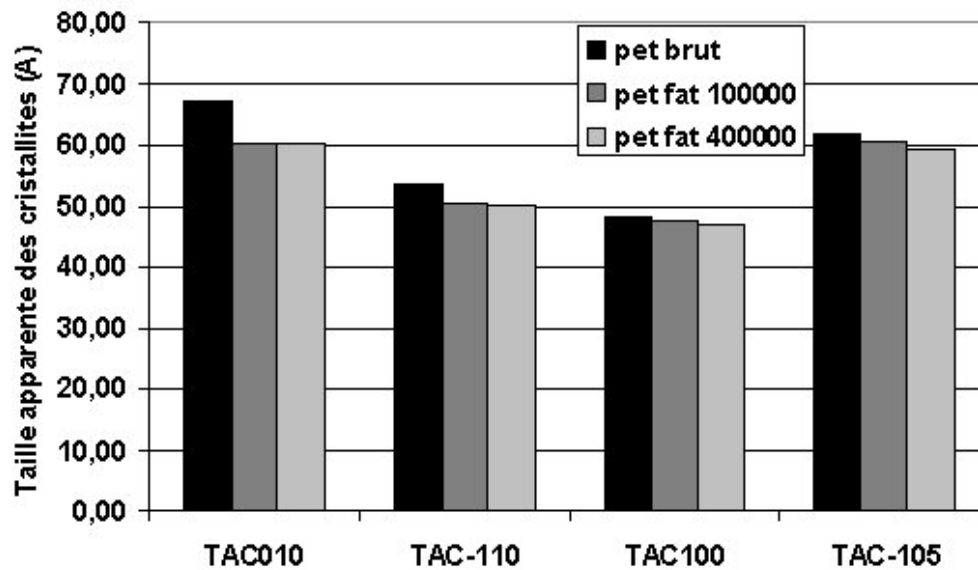


Figure 5-12 Taille apparente des cristallites obtenue par la loi de Scherrer selon les quatre plans interréticulaires principalement observées : (010), (-110), (100) et (-105) pour des mèches de fibres brutes et fatiguées (100 000 et 400 000 cycles 1-69%).

b) Variations microstructurales au sein de la phase amorphe

L' évolution de la microstructure fibrillaire la plus significative après les essais de fatigue concernent la phase amorphe. Les différents paramètres obtenus à partir des essais de diffraction des rayons X sont présentés sur la Figure 5-13. Après sollicitation en fatigue, la fraction de phase amorphe orientée des fibres observées double. Ce changement est issu d'un double effet : une partie des molécules de la phase amorphe isotrope intrafibrillaire s'oriente dans l'axe de la fibre basculant dans la phase amorphe orientée, et par ailleurs des fragments de molécules de la phase cristalline « sortent » des cristallites et possèdent donc une orientation moyenne dans l'axe de la fibre.

La fonction d'orientation de la phase amorphe augmente automatiquement à cause de l'augmentation de la fraction de phase amorphe orientée. La fonction d'orientation de la phase amorphe orientée décroît faiblement. Elle suit la même évolution que la phase amorphe cristalline. L'analogie entre les deux comportements des phases orientées nous invite à penser que la source des variations est la même. Dans l'état de contrainte nulle sur les fibres lors des essais de diffraction des rayons X, les fibrilles sont relaxées et non tendues d'où la décroissance des fonctions d'orientation.

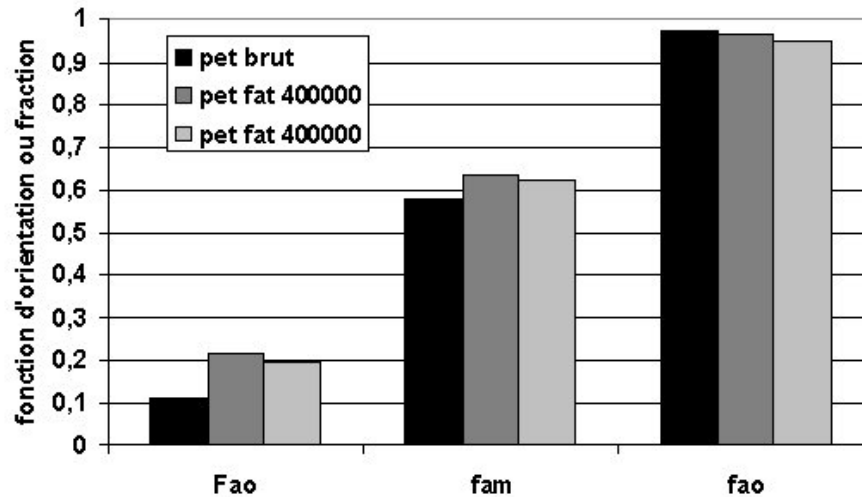


Figure 5-13 Evolution des paramètres de la phase amorphe obtenus à partir de la diffraction des rayons X aux grands angles sur des mèches de fibres brutes et fatiguées (100 000 et 400 000 cycles). Fraction de phase amorphe orienté F_{ao} , fonction d'orientation de la phase amorphe f_{am} et fonction d'orientation de la phase amorphe orientée f_{ao} .

4) Evolution de la microstructure à l'échelle de l'organisation intrafibrillaire lors de la fatigue

Une analyse de l'évolution de la longue période avec la fatigue a été menée afin de définir la nature des micromécanismes induits par le phénomène de fatigue sur la structure. A l'aide de la machine d'essai thermomécanique, une sollicitation cyclique dans les conditions induisant la fatigue a été appliquée à une mèche de fibres parallèles pendant un nombre de cycles définis. A la suite de ces essais de fatigue interrompus, la déformation résiduelle macroscopique a été mesurée. Une analyse microstructurale par diffraction des rayons X aux petits angles a ensuite permis de déterminer la structure fibrillaire et donc d'atteindre la déformation résiduelle à l'échelle microscopique.

a) Détermination de l'allongement résiduel macroscopique

Les mèches de fibres de PET1 ont été soumises à une sollicitation cyclique à 50Hz, entre 1.5N et 68N, c'est à dire entre 1.5% et 69.5% de la force à rupture de la mèche pendant 250 à 400000 cycles. Nous n'avons jamais atteint 500 000 cycles de fatigue avec ces conditions mécaniques. La précision des conditions de chargement appliqué est de 0.5N au cours de l'essai. Une mesure de la longueur de jauge initiale est réalisée avant le premier chargement, une seconde mesure de la taille de l'échantillon est effectuée quelques minutes après la fin de l'essai. La déformation résiduelle mesurée est présentée sur la Figure 5-14 avec une échelle logarithmique pour représenter le nombre de cycles de fatigue. La déformation résiduelle est bien décrite par une loi logarithmique. Après 10 000 cycles, une déformation de 7% est déjà mesurée alors qu'après 400 000 cycles, la déformation macroscopique atteinte est de 9.7%.

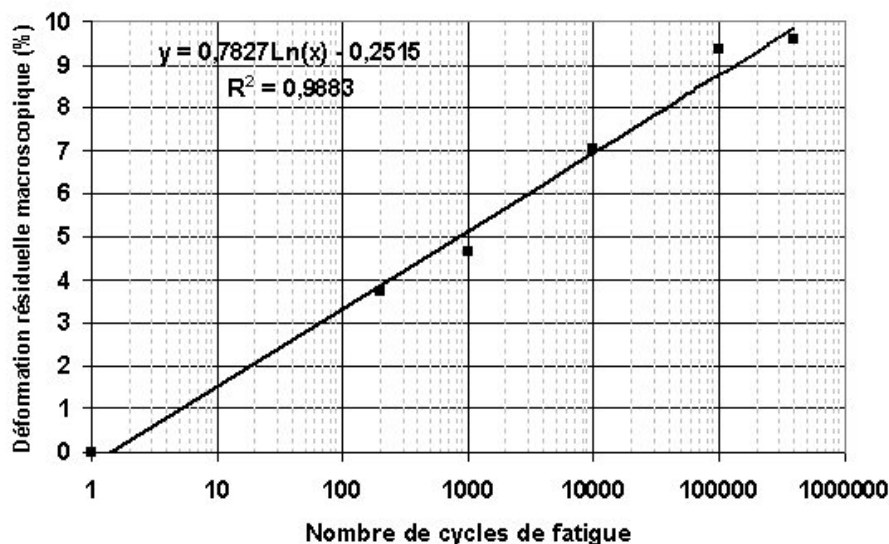


Figure 5-14 Déformation macroscopique obtenue sur des mèches de fibres de PET1 soumises à des essais de fatigue interrompus avec des conditions mécaniques cycliques de 1.5% à 69.5% de la charge à rupture.

b) Modification de la longue période avec le temps de fatigue

Les essais de diffraction des rayons X sont réalisés avec la chambre aux petits angles selon la méthode présentée au chapitre 2 et utilisée au chapitre 3 pour déterminer la structure du matériau brut. Après soustraction du bruit de fond, la déconvolution des spectres est réalisée en utilisant des fonctions de Gauss à l'aide du logiciel Origin. La loi de Bragg permet ensuite de déterminer la longue période de la structure fibrillaire à partir de la position des maxima des pics.

Une simple comparaison des courbes permet de mettre en évidence un décalage des pics vers le centre du diagramme pour les échantillons fatigués. Cette variation visible sur la Figure 5-15a correspond à l'augmentation de la longue période avec le temps de fatigue. L'évolution de la longue période est présentée sur la Figure 5-15b. La longue période passe de 139Å à plus de 151Å et suit une loi logarithmique.

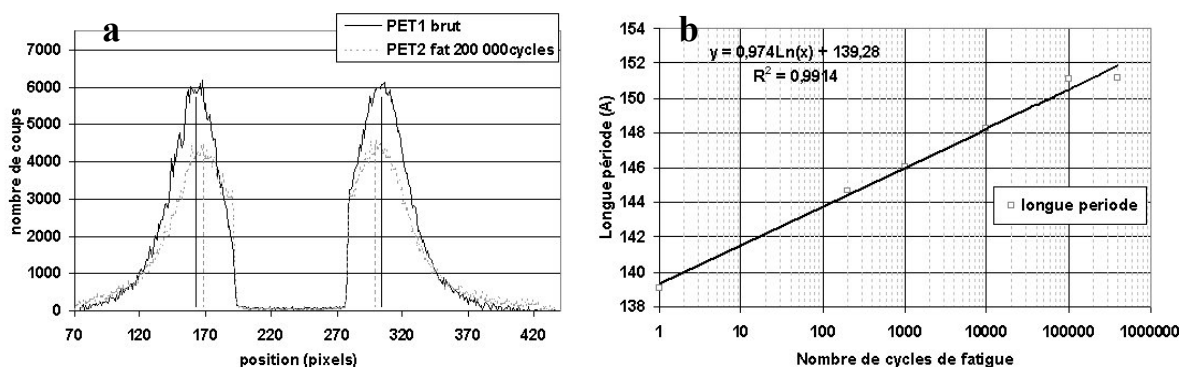


Figure 5-15 Comparaison des signaux de diffraction des rayons X aux petits angles pour des mèches de fibres brutes et fatiguées (200 000 cycles entre 0.5% et 69.5% de la contrainte à rupture). Evolution de la longue période avec le nombre de cycles de fatigue.

L'intensité des signaux de diffraction décroît avec le temps de fatigue, et les profils des pics obtenus sont plus larges ; cette tendance est observable sur la Figure 5-16. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. D'une part, il peut y avoir une désorganisation du système cristallite / phase amorphe lors de la fatigue avec en particulier des épaisseurs de lamelle cristalline irrégulière. Cet effet se traduirait par une perte de périodicité. D'autre part, il peut au contraire y avoir une structure mieux orientée présentant un diagramme à quatre taches (présenté lors de l'analyse de la méthode et du matériau brut). En effet, si les deux taches superposées s'écartent de la position médiane, la somme des deux intensités, visualisées à l'aide du détecteur linéaire, diminue comme cela est présenté sur la Figure 5-17. Cette dernière hypothèse est en accord avec l'observation d'un comportement mécanique amélioré en traction post fatigue. Afin de valider l'une de ces deux hypothèses, une caractérisation à deux dimensions serait nécessaire ; celle-ci n'a pu être mise en œuvre de par manque de temps..

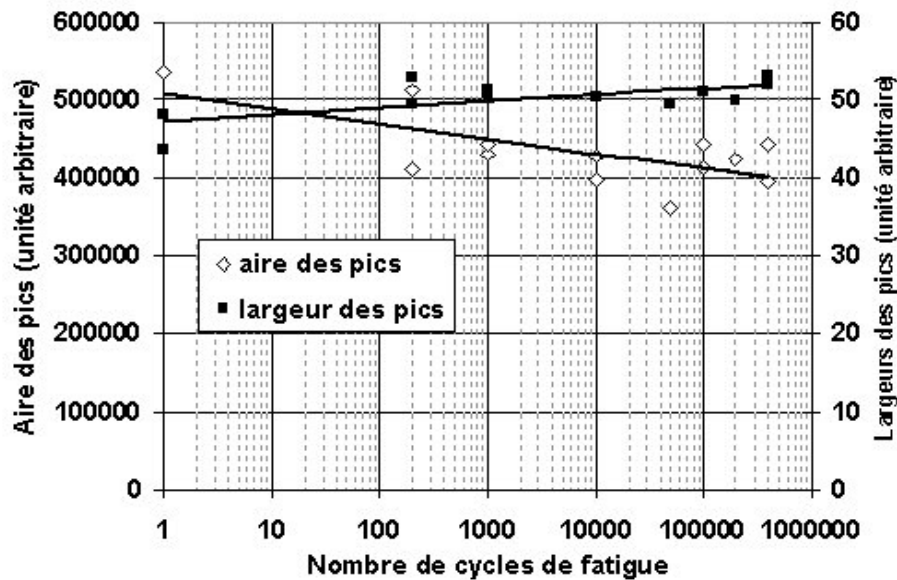


Figure 5-16 Evolution de l'aire et de la largeur des pics données en unité arbitraire en fonction du nombre de cycles de fatigue.

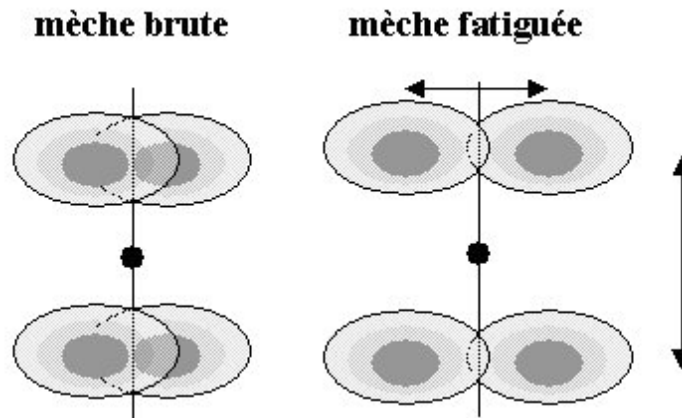


Figure 5-17 Visualisation de l'effet de l'écartement des taches sur le profil linéaire observé par notre système.

c) Comparaison des allongements macroscopique et microscopique

La Figure 5-18a permet de comparer la déformation microscopique observée par le biais de la variation relative de la longue période avec la déformation macroscopique résiduelle observée directement par mesure de la variation de longueur post fatigue. Un comportement logarithmique de même forme peut être mis en évidence. Il apparaît donc que la déformation résiduelle macroscopique est accommodée pour plus de 90% par la restructuration à l'échelle microscopique avec une augmentation de la longue période.

Après 400 000 cycles, une différence de près de 1% en allongement est observée entre la déformation macroscopique et la déformation microscopique (cf. Figure 5-18b). Cet allongement supplémentaire provient d'une variation structurale à une échelle plus grande que la microfibrille. Un glissement intermicrofibrillaire ou intermacrofibrillaire pourrait expliquer cette déformation.

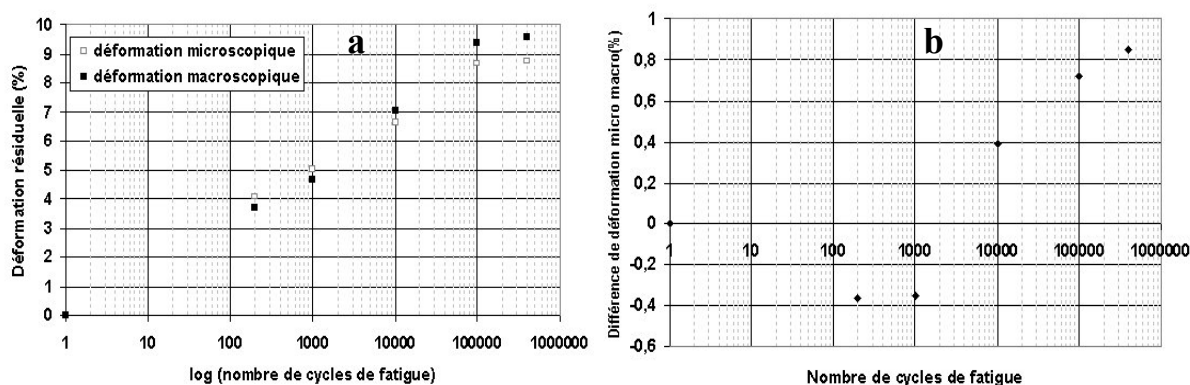


Figure 5-18 Comparaison des déformations résiduelles microscopique et macroscopique obtenues après différents temps de fatigue (a), visualisation de la différence entre les déformations macroscopique et microscopique (b).

5) Proposition de mécanismes microstructuraux induits par la fatigue sur l'ensemble de la fibre

La sollicitation mécanique cyclique dans les conditions de fatigue induit des changements au niveau de la microstructure à l'échelle de l'ensemble de la fibre. Au cours des cycles, il y a une accommodation de la fibre par une déformation résiduelle et une meilleure organisation microstructurale pour répondre à une sollicitation mécanique (module et contrainte à rupture plus élevés).

Ce comportement n'a pas échappé aux fabricants de fibres. Parmi les techniques utilisées pour augmenter les propriétés des fibres, une nouvelle technique a été proposée par Kunugi et Suzuki utilisant un procédé vibratoire à chaud [KUN 96]. Cette technique développée pour les fibres de polyester, a été proposée pour améliorer les fibres de polyamide 6.6 et de polypropylène. Elle consiste en un étirage en plusieurs étapes à des températures choisies sous sollicitation cyclique d'amplitude et de fréquence optimisées. Un exemple donné par Kunugi pour améliorer les propriétés d'une fibre de PET initialement amorphe, comporte trois

étapes détaillées dans le tableau 8-1. Ce procédé conduit à un taux d'étirage de 7.7, une biréfringence de 0.260, un taux de cristallinité de 55% et une fonction d'orientation de 0.981. Un très haut module est obtenu : 36GPa, la contrainte à rupture n'est malheureusement pas indiquée. Par rapport aux autres méthodes qui consistent en une optimisation des conditions thermomécaniques d'un post-étirage à chaud et à une course aux hautes masses moléculaires, ce procédé se distingue par les caractéristiques du polyester utilisé : la viscosité intrinsèque est très classique, voire faible : 0.7.

étape	Température (°C)	Contrainte (MPa)	Fréquence (Hz)	Amplitude (µm)
1	90	10	100	100
2	90	210	10	120
3	220	240	10	120

Tableau 5-2 Conditions de l'étirage vibratoire à chaud proposé par Kunugi [KUN 96].

La réserve de déformation dont la fibre dispose se situe au sein de la phase amorphe et ceci à deux niveaux : la phase amorphe intrafibrillaire peu orientée et la phase interfibrillaire. Deux mécanismes de modification de la microstructure lors de la fatigue vont maintenant être proposés pour chacune des deux zones.

a) Mécanisme intrafibrillaire

A l'échelle intrafibrillaire, un schéma du modèle utilisé pour expliquer la déformation résiduelle et l'amélioration des propriétés est représenté sur la Figure 5-19. Les longueurs des molécules faisant partie de la phase amorphe sont initialement dispersées ; lors de la mise sous tension, quelques molécules sont tendues entre deux cristallites alors que d'autres ont encore une capacité de déformation importante. La sollicitation cyclique peut conduire à une égalisation des longueurs de chaînes amorphes intercristallites par extraction de la longueur de chaîne nécessaire hors des cristallites.

Les conditions mécaniques de la fatigue (amplitude de sollicitation importante et contrainte minimale faible) sont nécessaires pour provoquer les changements structuraux locaux irréversibles au niveau de la phase amorphe. En effet, la faible contrainte minimale impose un retour à une situation relaxée et induit donc des changements de conformation rapides de la phase amorphe avec une forte dissipation énergétique. La forte amplitude est nécessaire pour permettre aux fragments de molécules de sortir du domaine cristallin.

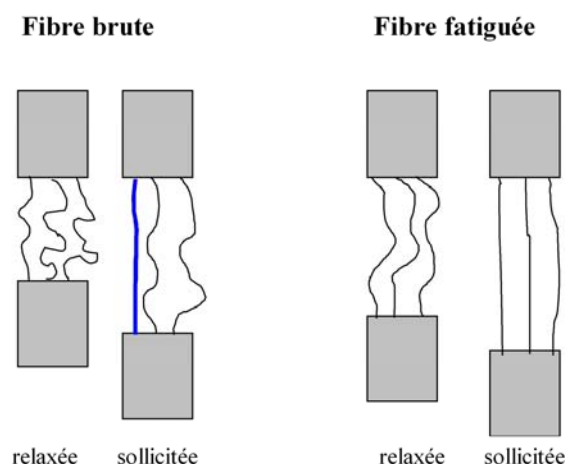


Figure 5-19 Schéma du modèle d'égalisation des longueurs des chaînes amorphes intercrystallites conduisant à une déformation résiduelle et une amélioration des propriétés en traction des fibres.

Ce glissement de molécules dans les cristallites conduit à une déformation résiduelle qui est observée à l'échelle de la fibre et de la mèche de fibres. En traction, les fibres fatiguées présentent un passage à la seconde phase plus marqué car un plus grand nombre de molécules de la phase amorphe réagissent ensemble. Une meilleure coopération des différentes participations de chacune des molécules de la phase amorphe permet d'atteindre un second module plus élevé et la meilleure répartition des contraintes sur l'ensemble des chaînes conduit à une contrainte à rupture plus élevée.

Une fraction des molécules de la phase cristalline est expulsée du domaine cristallin, ce mécanisme induit donc une légère diminution de la taille moyenne des cristallites visualisée en diffraction des rayons X aux grands angles. Il y a aussi une augmentation de la phase amorphe orientée intracristallite et une augmentation de l'orientation globale de la phase amorphe. Ceci est aussi mis en évidence par la diffraction des rayons X mais aussi indirectement par l'augmentation de la température de transition vitreuse visualisée lors de l'analyse thermique différentielle. Ce processus induit une déformation résiduelle à l'échelle intrafibrillaire observée par l'augmentation de la longue période au cours de la fatigue. Les mesures de diffraction des rayons X aux petits angles permettent d'ailleurs de définir la participation relative de ce mécanisme à la déformation résiduelle macroscopique : il induit 90% de la déformation macroscopique totale.

b) Mécanisme interfibrillaire

Les modifications structurales induites par la fatigue mécanique peuvent aussi avoir lieu à l'échelle interfibrillaire. Les molécules de la phase amorphe orientée qui créent des liens entre cristallites non consécutifs en particulier interfibrillaires sont souvent considérées comme des éléments jouant un rôle de blocage des mouvements de grande amplitude, cette hypothèse a été évoquée par certains auteurs comme Vève [VEV87] ou Prevorsek [PRE71]. En considérant cette approche, ces molécules liens peuvent glisser et se détacher de certaines fibrilles lors de la fatigue libérant une déformation et s'orientant de plus en plus dans l'axe de la fibre ; ce mécanisme est résumé sur la Figure 5-20.

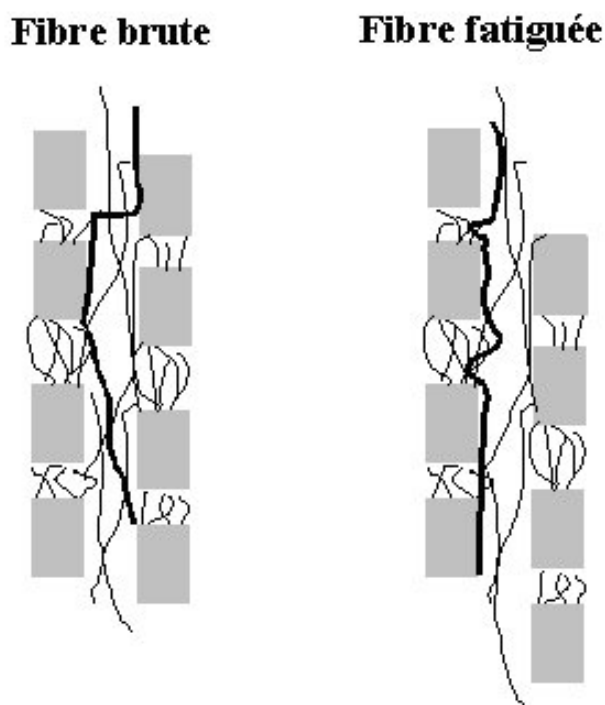


Figure 5-20 Schéma du modèle de glissement des molécules de la phase amorphe orientée interfibrillaire conduisant à une déformation résiduelle et une orientation des molécules interfibrillaires dans l'axe de la fibre.

Ces glissements interfibrillaires sont d'une nature proche de ceux supposés lors de la dernière phase de déformation en traction ou lors de la déformation plastique en fluage. Ils conduisent à un accroissement des différences entre les zones fibrillaires et les zones interfibrillaires : il y a une densification des fibrilles tandis que des zones de moins en moins denses apparaissent par ailleurs. La croissance de zones moins denses considérées comme des microvides a été mise en évidence par Vève lors d'essais de diffraction aux petits angles avec l'étude de la diffusion [VEV87]. La création de microporosités dans la fibre est aussi évoquée par Cayer Barrioz à la suite d'essais de frottement sur des fibres de polyamide 6.6 [CAY04]. Cayer suppose que les microvides se créent dans la zone amorphe interfibrillaire puis se propagent longitudinalement et coalescent induisant une fibrillation au niveau de la zone de frottement.

Ce phénomène affaiblit par contre, la cohésion latérale interfibrillaire par une diminution des liens entre les fibrilles. La répartition des contraintes se fait moins bien entre les fibrilles. Dans l'état relaxé, la structure fibrillaire est moins tenue dans l'axe par les molécules de la phase amorphe orientée interfibrillaire. Ainsi, les fibrilles s'organisent dans une configuration non axiale comme représentée sur la Figure 5-20. Cet effet paradoxal, car l'organisation est meilleure au sein de chaque fibrille, induit des fonctions d'orientation cristalline et de la phase amorphe orientée qui diminuent et conduisent à un diagramme quaternaire en diffraction de rayons X aux petits angles.

Si l'on considère que ce mécanisme est responsable de l'ensemble de la déformation non intrafibrillaire : il représente 10% de la déformation macroscopique résiduelle totale.

3^{ème} PARTIE

**Etude de l'endommagement des fibres
thermoplastiques à l'échelle locale.**

**Effet de la température sur le processus de
fissuration par fatigue.**

Chapitre 6.

Observations des différents modes de fissuration.

Avec ce chapitre, nous passons à l'étude locale de l'endommagement lors de la sollicitation mécanique des fibres thermoplastiques. Ce travail est principalement constitué de l'analyse des observations réalisées en microscopie électronique à balayage des morphologies post mortem. Avec l'ensemble des faciès de rupture, il est possible de discerner différents modes de fissuration selon la nature de la sollicitation mécanique : traction, fluage et fatigue et selon la température de l'essai : ambiante, proche ou supérieure à la température de transition vitreuse. Nous insistons en particulier sur le processus de fissuration quasi longitudinale propre à l'endommagement par fatigue en détaillant les variations de morphologies observées avec la température et avec la taille de l'échantillon : fibre ou mèche de fibres.

1) RUPTURE EN TRACTION.....	150
a) faciès de rupture obtenus pour les PETs et le NYLON	150
b) Description détaillée des différentes phases	151
Amorçage de la fissure.....	151
Propagation subcritique.....	152
Transition entre les deux phases de propagation.....	153
c) Influence de la température sur les morphologies de rupture en traction.....	154
d) Influence de la vitesse sur les morphologies de rupture en traction.....	157
2) RUPTURE DES FIBRES EN FLUAGE	158
a) Observation des morphologies de rupture à température ambiante.....	158
b) Influence de la température sur les morphologies de rupture	159
3) MORPHOLOGIES DE RUPTURE OBTENUES EN FATIGUE SUR FIBRE UNITAIRE.....	161
a) Présentation du faciès de rupture de fatigue	161
b) Description détaillée de chaque phase.....	163
Amorçage de la fissure.....	163
Propagation longitudinale	165
Rupture terminale	168
c) Description des faciès de rupture en fatigue obtenus à chaud (80°C et 120°C) ...	170
4) MORPHOLOGIES DE RUPTURE OBTENUES PAR FATIGUE SUR MECHE DE FIBRES	175

1) Rupture en traction

a) Faciès de rupture obtenus pour les PET et le NYLON

Les essais de traction monotone à vitesse lente (1%/s) conduisent à la création de deux fragments de fibres présentant des faciès symétriques comportant deux parties : une zone de rupture en forme de biseau plus ou moins incurvé selon les fibres et une zone de rupture relativement plane perpendiculaire à l'axe de la fibre. Des exemples de morphologies de rupture en traction observés au MEB sont présentés sur la Figure 6-1 dans le cas du PET1 et sur la Figure 6-2 dans les cas des fibres de PET2 (a) et de NYLON (b). Mise à part, les diamètres différents des fibres, il n'est pas possible de distinguer de différence entre les trois types de fibres au niveau des morphologies de rupture en traction.

Les morphologies de rupture en traction des fibres thermoplastiques sont bien connues, de nombreux auteurs ont décrit les différentes étapes conduisant à la ruine du matériau : Bunsell [BUN71], Oudet [OUD86], Vève [VEV87], Marcellan [MAR03], Herrera [HER04] et bien sûr l'atlas des ruptures de fibres de Hearle [HEA00].

Trois phases distinctes de fissuration peuvent être dissociées sur les faciès de rupture en traction monotone:

- l'amorçage de la fissure à la surface de la fibre ou à la proximité immédiate de la surface,
- la propagation subcritique de la fissure de type ductile, associée à une forte déformation plastique, conduisant à la formation d'un biseau,
- la propagation de la fissure en régime critique, rupture de type fragile présentant une topologie globulaire suggérant une fusion locale de la matière.

Chacune de ces phases va maintenant être détaillée.

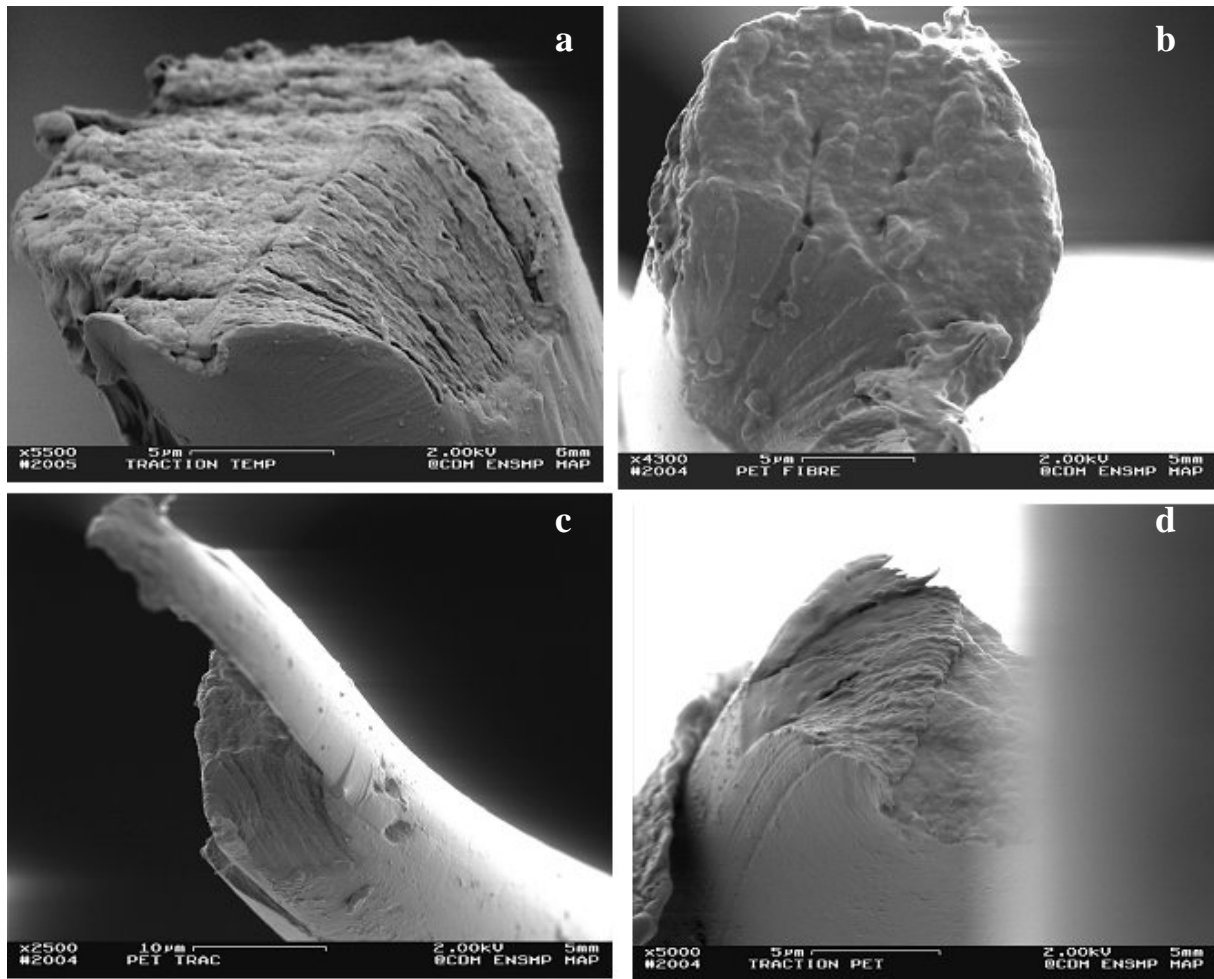


Figure 6-1 Exemples de faciès de rupture obtenus suite à des essais de traction monotone à 1%/s réalisés à température ambiante sur des fibres de PET1.

b) Description détaillée des différentes phases

Amorçage de la fissure

La plupart des faciès de rupture obtenus à température ambiante présente un point d'amorçage unique à moins de 1 μm de la surface de la fibre. Il existe cependant quelques cas où les faciès présentent deux ou trois points de fissuration. Un exemple de multi-fissuration en traction monotone est visible sur la Figure 6-2b. Dans ce cas, les deux fissures ont dû se développer simultanément, il y a ensuite coalescence des zones de fissuration par une rupture plane selon une surface parallèle à l'axe de la fibre, direction selon laquelle la cohésion mécanique est moindre.

L'amorçage en surface fait apparaître une zone présentant une morphologie lisse de 0.5 μm d'épaisseur environ comportant parfois des arcs de cercle, puis une zone avec une surface texturée est visible : les macrofibrilles. Deux exemples de la transition entre ces deux structures dans le cas du PET et du NYLON sont donnés sur la Figure 6-3a, b. Cette zone lisse avant la déformation plastique proprement dite est le signe de la présence d'une structure cœur / peau avec une microstructure différente pour chaque zone. L'épaisseur mesurée de cette peau est approximativement de 0.4 à 0.7 μm . Cette structure de peau est souvent observée par d'autres moyens en particulier la différence des propriétés tinctoriales entre les

zones de cœur et de peau [VUT97]. Dans la plupart des cas, la fissure semble être amorcée au niveau de la surface ou à l'interface entre cette zone de peau et le cœur.

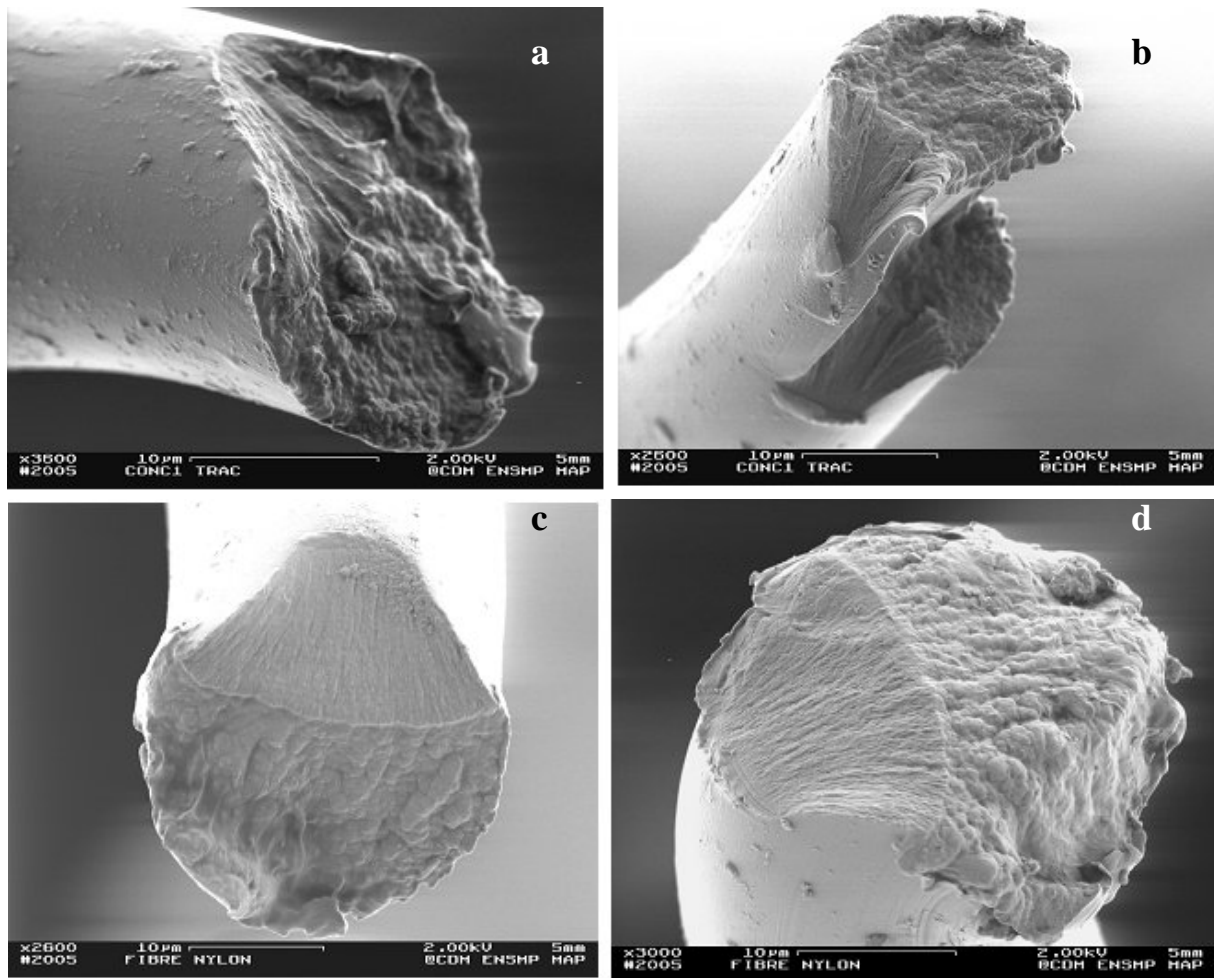


Figure 6-2 Faciès de rupture obtenus suite à des essais de traction monotone à 1%/s réalisés à température ambiante sur des fibres de PET2 (a,b) et de NYLON (c,d).

La fissuration a parfois lieu à partir de la zone de cœur, un exemple est donné sur la Figure 6-3c, d. Dans ce cas, la fissure semble amorcée au niveau d'un point précis. La localisation de la fissuration pourrait être liée à la présence d'une hétérogénéité sub-surfacique créant une concentration locale de contraintes.

Propagation subcritique

La propagation subcritique de la fissure qui conduit à la formation du biseau, correspond à la déformation plastique de la matière. L'aspect texturé de cette zone est issu de la déformation à un niveau élevé des macrofibrilles puis leur rupture. Cette structure macrofibrillaire, présente un diamètre moyen de 50 à 100 nm. L'existence de cette structure est indiscutable sur les faciès de rupture mais on peut supposer que la déformation plastique modifie le matériau. Il est possible que le matériau brut comporte de petites variations de densité de matière avec cette périodicité et que la déformation plastique accroisse les différences en densifiant les zones déjà denses et appauvrissant les zones peu denses.

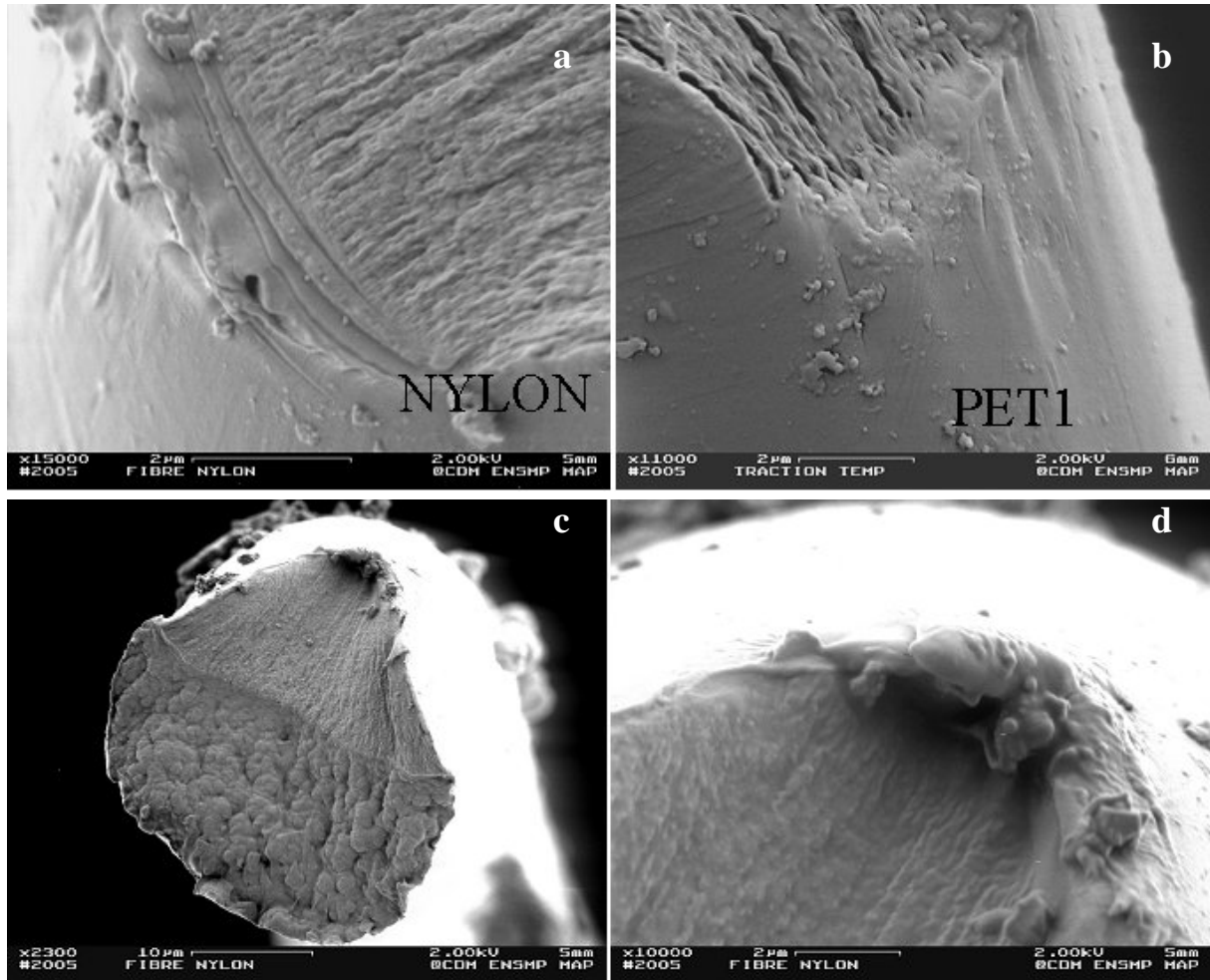


Figure 6-3 Détails de la première phase de fissuration : au niveau de la surface (a,b) et au niveau sub-surfacique (c,d).

Transition entre les deux phases de propagation

La première phase de propagation associée à la déformation plastique se produit à une vitesse sub-critique, il y a donc une réduction progressive de la section supportant la charge ce qui augmente fortement la contrainte imposée sur la section restante. Il existe un seuil à partir duquel le régime de fissuration change et le matériau passe d'un comportement ductile à un comportement fragile : la dernière phase de propagation se fait de manière quasi instantanée. Cette transition est très marquée, deux exemples sont présentés sur la Figure 6-4. Ce changement de fissuration se fait en général pour une section restante qui représente environ 70% de la section initiale.

La déformation plastique conduit à une grande dissipation d'énergie mécanique. Cette énergie est convertie en chaleur et les polymères thermoplastiques tels que le polyamide 6.6 et le polyester, ayant une conductivité thermique très faible, la chaleur n'a pas le temps d'être évacuée. Localement, le système est adiabatique et la déformation plastique conduit à l'élévation progressive de la température jusqu'à une valeur proche de la température de fusion. Le matériau subit alors une fusion recristallisation instantanée caractérisée par l'apparition de sphérolites à la topologie globulaire. On peut noter sur la Figure 6-4, un accroissement progressif de la taille caractéristique des sphérolites en s'éloignant de la ligne

de transition entre les régimes de fissuration : ce phénomène est lié à la hausse de la température locale permettant à une épaisseur de matière de plus en plus importante de fondre puis de recristalliser.

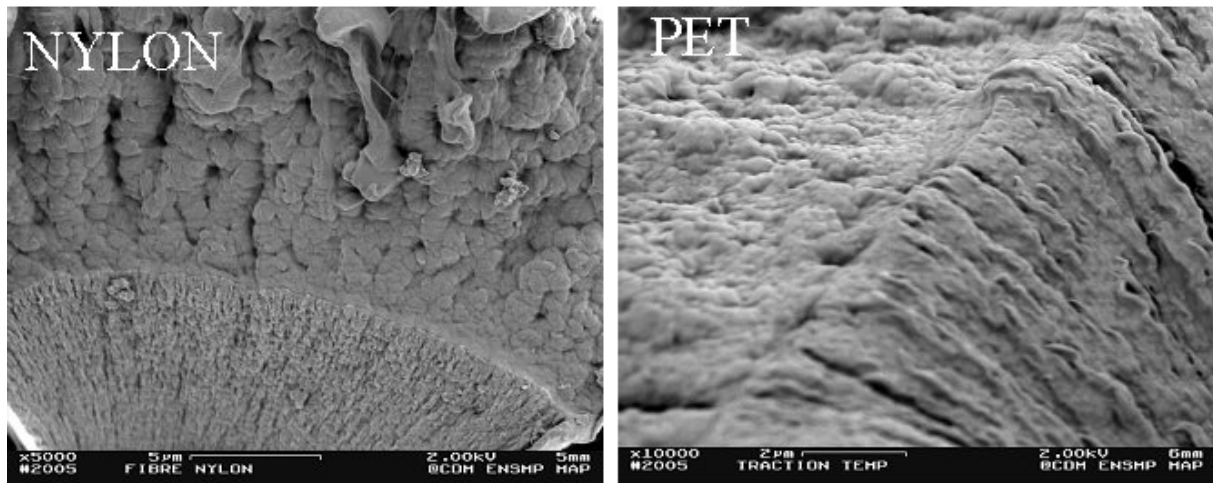


Figure 6-4 Détails de la transition de régime de propagation de la fissure : passage de la zone de déformation plastique à la zone de rupture rapide présentant une morphologie sphérolitique (cas du nylon et du PET1).

c) Influence de la température sur les morphologies de rupture en traction

Les faciès obtenus lors d'essais de traction à différentes températures sont présentés sur les Figures 6-5 pour les températures inférieures et proches de la température de transition vitreuse T_g et sur la Figure 6-6 pour les températures supérieures à T_g . L'augmentation de la température a des effets sur chacune des phases de la fissuration en traction monotone : l'amorçage, la propagation subcritique et la rupture terminale sont modifiés.

Dans la plupart des cas il n'y a plus un point de fissuration unique mais une multi-fissuration. Les différents points d'amorçage sont répartis sur la périphérie de la fibre avec des positions longitudinales proches. Ce phénomène déjà observable pour une température de 60°C , apparaît plus clairement à partir de 100°C ; ainsi, sur la Figure 6-5d, plus de quatre points de fissurations sont observables. L'amorçage est donc beaucoup plus probable pour une température proche ou supérieure à T_g . Ce changement conduit à l'observation de faciès plus complexe avec de multiples plans de fissuration.

La phase de propagation subcritique présente des caractéristiques évoluant avec l'augmentation de la température. Dans les cas où le nombre de points d'amorçage est inférieur à 3 et la température supérieure à 80°C (Figure 6-5c, 6-6a, d), la zone de déformation plastique concerne une fraction de section moindre mais, par contre, l'extension longitudinale de cette zone est beaucoup plus grande. La déformation plastique peut se faire jusqu'à un taux de déformation plus important. Ce comportement est directement lié au passage de la transition vitreuse qui confère au matériau une plus grande mobilité moléculaire et facilite donc la déformation plastique. Cet effet se traduit donc à l'échelle de toute la fibre comme il a été mis en évidence lors de la caractérisation mécanique : la déformation à rupture en traction augmente fortement et à l'échelle locale par le taux de déformation

plastique atteint dans la zone de fissuration. Dans le cas de multifissuration plus importante, il est complexe de conclure.

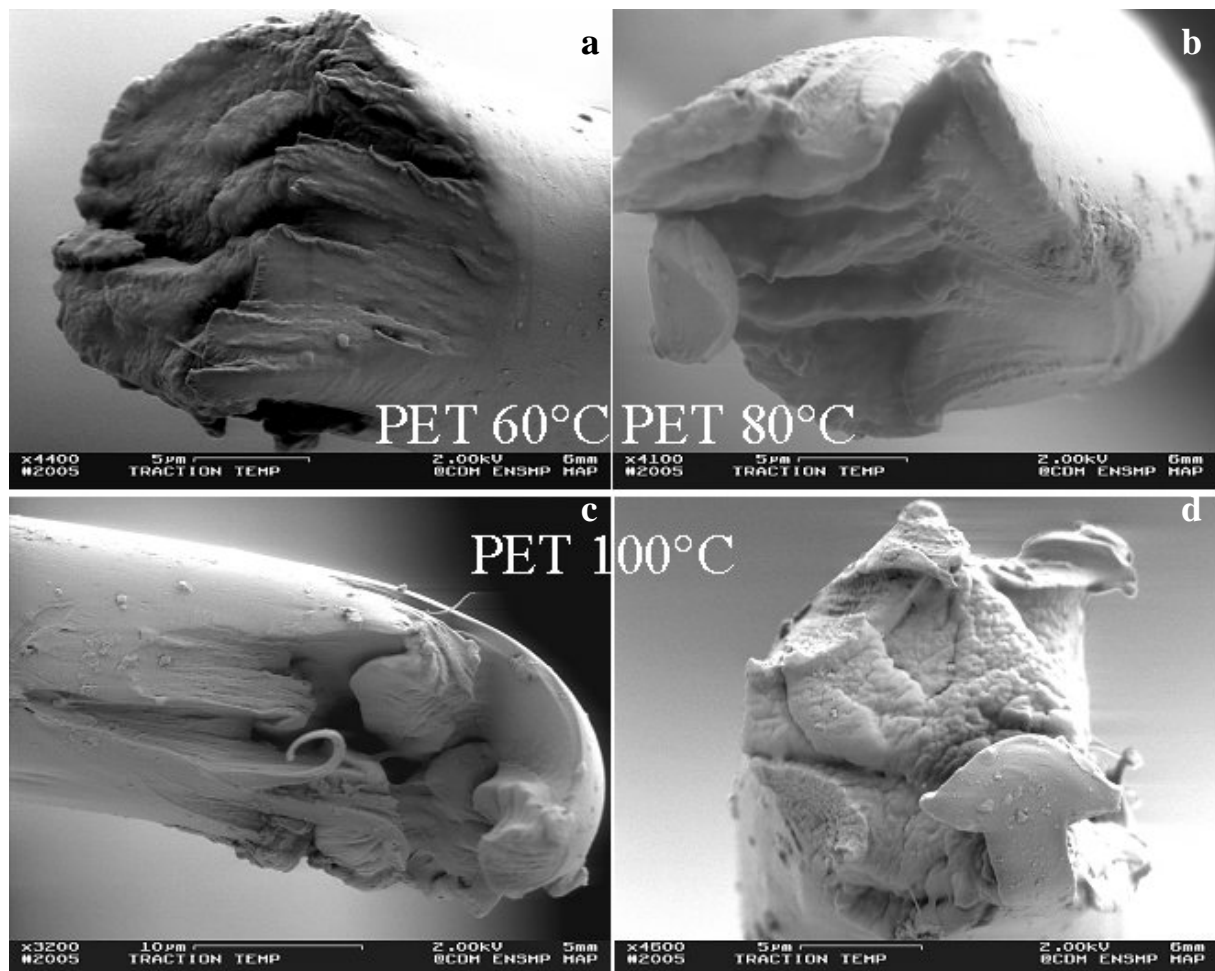


Figure 6-5 Variation des faciès de rupture en traction pour une température proche de la température de transition vitreuse.

Le seuil de transition entre les deux régimes de fissuration se fait pour une section restante de plus en plus importante à mesure que la température augmente. Cela est cohérent avec l'hypothèse du seuil de transition correspondant à un seuil de température. En effet, si la température initiale est plus importante, une dissipation d'énergie moindre est nécessaire pour atteindre la température critique et donc une part moins importante de la section est rompue avant le passage à la dernière phase de propagation

La dernière phase de fissuration est modifiée à partir de la température de transition vitreuse. Il se forme un bourrelet important qui déborde à la périphérie de la fibre (cf. Figure 6-6 a, c, d). En effet dans ce cas, le processus de fusion / recristallisation concerne une épaisseur importante de matière (supérieure à $1\mu\text{m}$). Ce phénomène conduit à la transformation d'un matériau très orienté dans l'axe de la fibre à un matériau isotrope. Ce mécanisme est détaillé sur la Figure 6-7. Ce changement de microstructure conduit à l'échelle macroscopique à l'apparition de ces bourrelets. Cet effet est particulièrement visible sur le faciès de rupture obtenu après l'essai de traction réalisé à 160°C (Figure 6-6d).

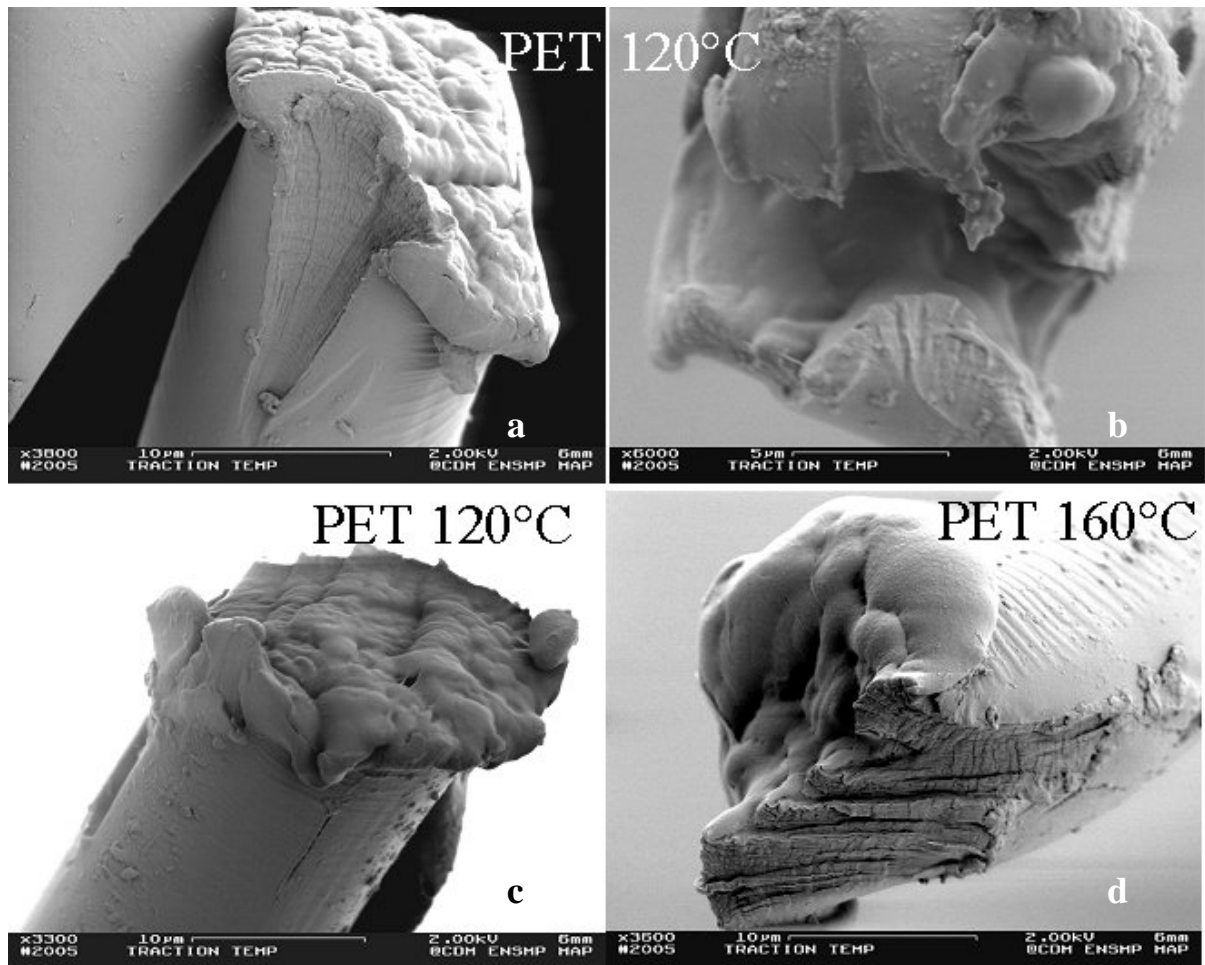


Figure 6-6 Variation des faciès de rupture en traction pour une température supérieure à la température de transition vitreuse.

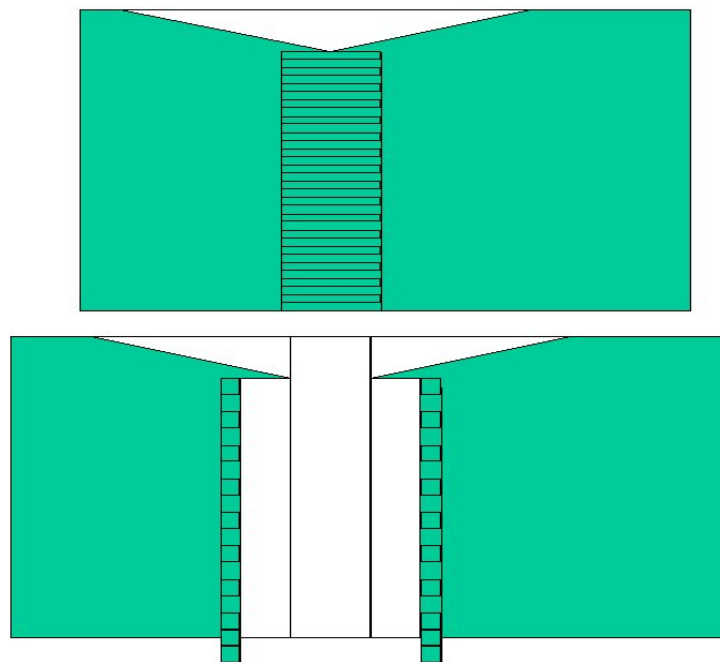


Figure 6-7 Modèle simple permettant d'expliquer la formation du bourrelet : la structure orientée (petits barreaux) devient isotrope après fusion recristallisation (petits carrés).

d) Influence de la vitesse sur les morphologies de rupture en traction

La variation de la vitesse des essais de tractions réalisés avec la machine d'essai sur fibre unitaire n'ont pas fait apparaître de changements du faciès de rupture. La gamme de vitesse explorée s'étendait de 0.002%/s à 24%/s. Des essais réalisés sur mèches de fibre avec la machine d'analyse thermomécanique ont conduit à des ruptures rapides alors que le système était sollicité de manière cyclique à 50Hz. Il est difficile de définir la vitesse de déformation sur la fibre au moment de sa rupture, elle devait être proche de 1000%/s. Les faciès correspondant à ces ruptures sont représentés sur la Figure 6-8, ils comportent toutes les caractéristiques des faciès de rupture en traction. L'amorçage à proximité de la surface, la fissuration avec déformation plastique et la rupture avec la présence de structures sphérolitiques sont bien observés. Mais la zone de déformation plastique présente des dimensions beaucoup plus petites que celles obtenues avec les essais réalisés à des vitesses plus faibles.

A grande vitesse, la mobilité moléculaire chute, car les molécules de polymère ont moins de temps pour se déformer. Les faciès de rupture obtenus dans ces conditions rappellent les morphologies obtenues par Marcellan [MAR03] avec des essais de cryo-fractographie dans l'azote liquide à 77K. Cette comparaison est une illustration du principe d'équivalence entre le temps et la température : les conditions d'essais à basse température sont équivalentes à des essais à haute vitesse. Cet affaiblissement de la mobilité moléculaire avec l'augmentation de la vitesse a déjà été observé à une échelle macroscopique lors de la comparaison des courbes de traction à faible vitesse et des cycles de fatigue à 50Hz qui sont apparus plus raides.

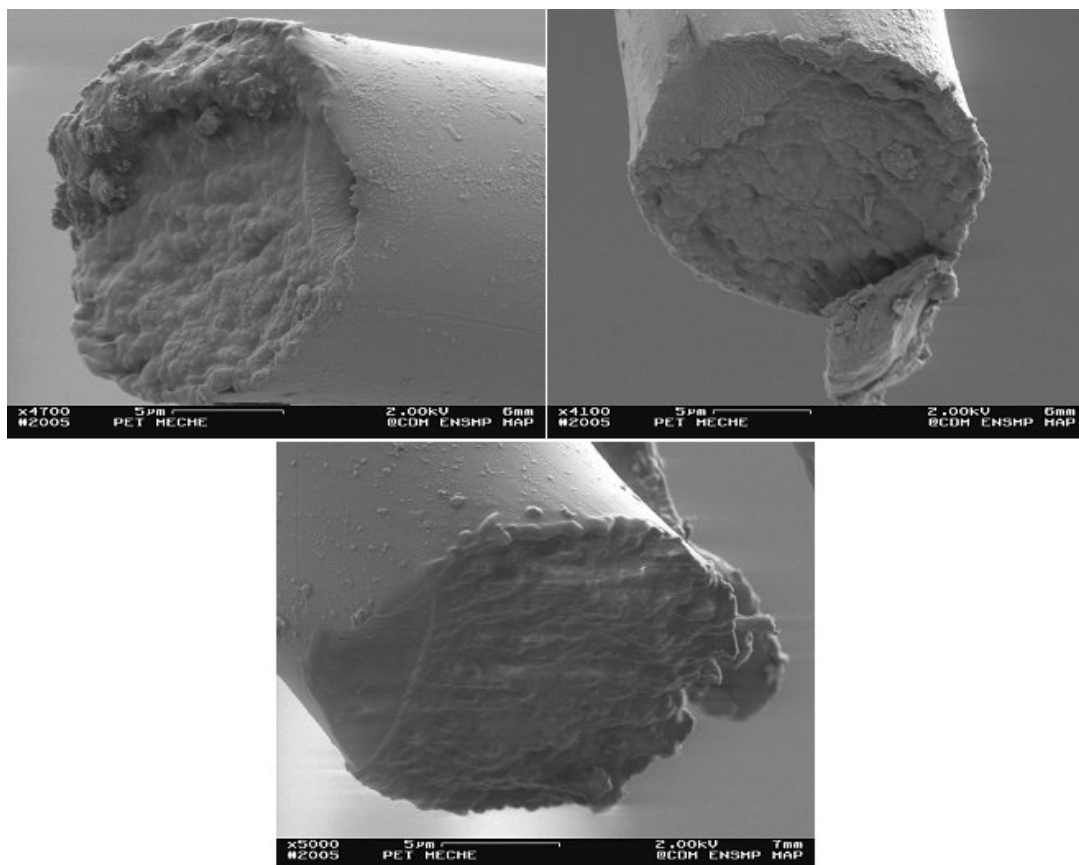


Figure 6-8 Faciès obtenus lors de rupture rapide de mèches en DMTA au cours d'un essai avec une sollicitation cyclique à 50Hz soit 1000%/s.

2) Rupture des fibres en fluage

a) Observation des morphologies de rupture à température ambiante

Très peu d'études systématiques des processus de rupture de fibres en fluage sont présentées dans la littérature, nous citerons tout de même Bunsell [BUN71] et Oudet [OUD86]. Des exemples de morphologie de rupture sont présentés sur la Figure 6-9 pour des essais avec des ruptures rapides ($t < 0.1h$) et sur la Figure 6-10 pour des essais de fluage plus longs ($t > 0.3h$). Les faciès obtenus présentent de fortes similitudes avec les faciès obtenus en traction monotone. Après une étape d'amorçage à proximité de la surface de la fibre, il y a une fissuration ductile associée à une déformation plastique importante puis une transition vers une rupture fragile avec fusion locale de la matière. Le phénomène de multi-amorçage apparaît dans plusieurs cas.

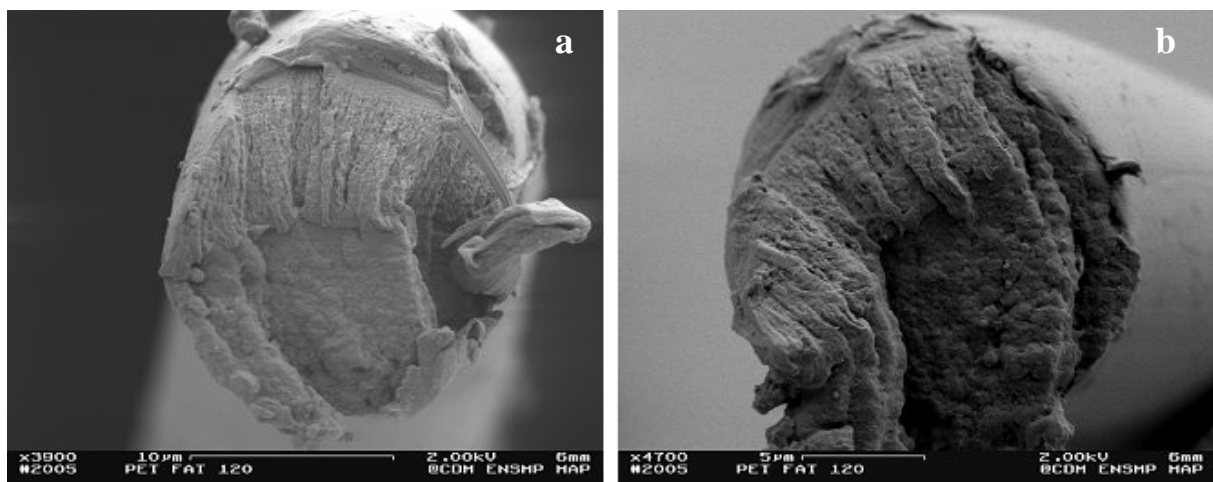


Figure 6-9 Faciès de rupture obtenus lors d'essai de fluage à 90% avec une rupture rapide ($t < 0.1h$).

La phase de déformation plastique des ruptures en fluage est souvent plus complexe que celle observée en traction. La forme régulière en biseau concave observée en traction se complique en une morphologie souvent non symétrique avec une déformation plastique par plans jointifs observables par exemple sur les micrographies de la Figure 6-10a, c. De plus dans le cas des essais de traction, la phase terminale de la rupture associée à la fusion locale se produit selon un seul plan perpendiculaire à l'axe de la fibre, parfois selon deux plans parallèles dans le cas du double amorçage. Ici, la fissuration terminale est toujours perpendiculaire à l'axe de la fibre mais elle se développe selon plusieurs plans alors qu'un point d'amorçage unique est visible. Cet effet traduit le développement d'une instabilité dans la propagation de la fissure par déformation plastique et rupture de fibrilles. Enfin, la transition entre les deux régimes de fissuration se fait pour une section restante plus faible qu'avec les essais de traction. Le niveau de contrainte imposée est plus faible dans le cas du fluage, et une phase déformation plus importante est nécessaire pour atteindre le seuil critique de transition.

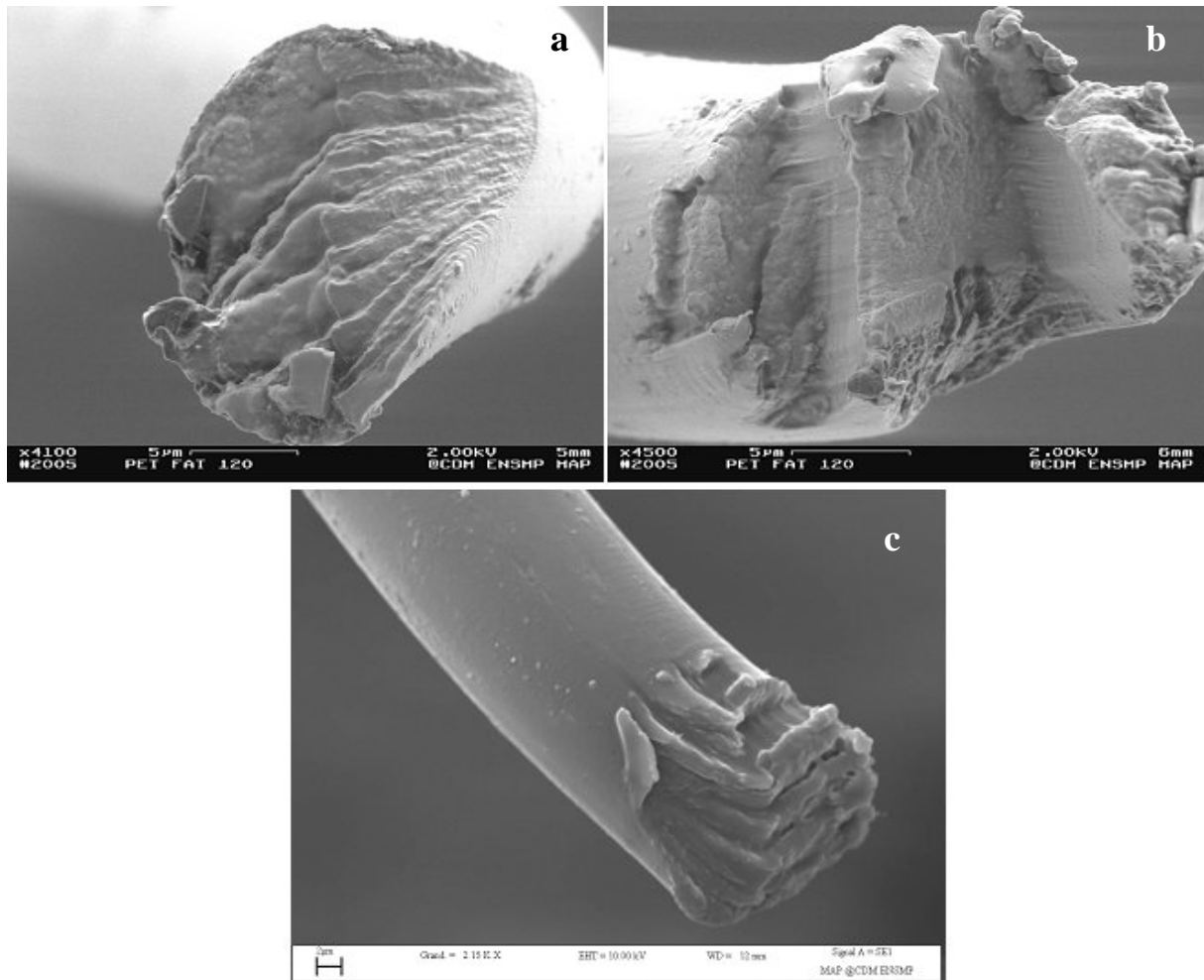


Figure 6-10 Faciès de rupture obtenus suite à des essais de fluage à 90% avec un temps de vie supérieur à 0.3h.

Les travaux de Kaush[KAU78], repris par Oudet [OUD86], tendent à justifier les similitudes entre les faciès obtenus en traction et en fluage par la notion de retard entre charge appliquée et rupture finale. Les approches statistiques de la rupture associent à une contrainte appliquée, une certaine probabilité que des événements dommageables interviennent et un temps de rupture inversement proportionnel à cette probabilité. Selon cette démarche, à tout niveau de contrainte d'un essai de traction, on peut associer une probabilité de rupture, qui grandit à mesure que la contrainte augmente. Les mécanismes impliqués dans les deux phénomènes sont les mêmes, il y a juste un délai dans le cas des essais de fluage.

b) Influence de la température sur les morphologies de rupture

Les essais de fluage exécutés à 80°C et 120°C ont conduit à l'observation de faibles variations des morphologies de rupture. Plusieurs exemples sont réunis sur la Figure 6-11. Avec l'augmentation de la température, la fissuration ductile semble de plus en plus complexe, les plans de fissuration sont de plus en plus nombreux. Cet effet est en particulier visible sur les micrographies b, d, e et f de la Figure 6-11. Ainsi, si l'on arrête la fissuration à un instant t lors de la phase déformation plastique, le front de la fissure formerait une ligne brisée.

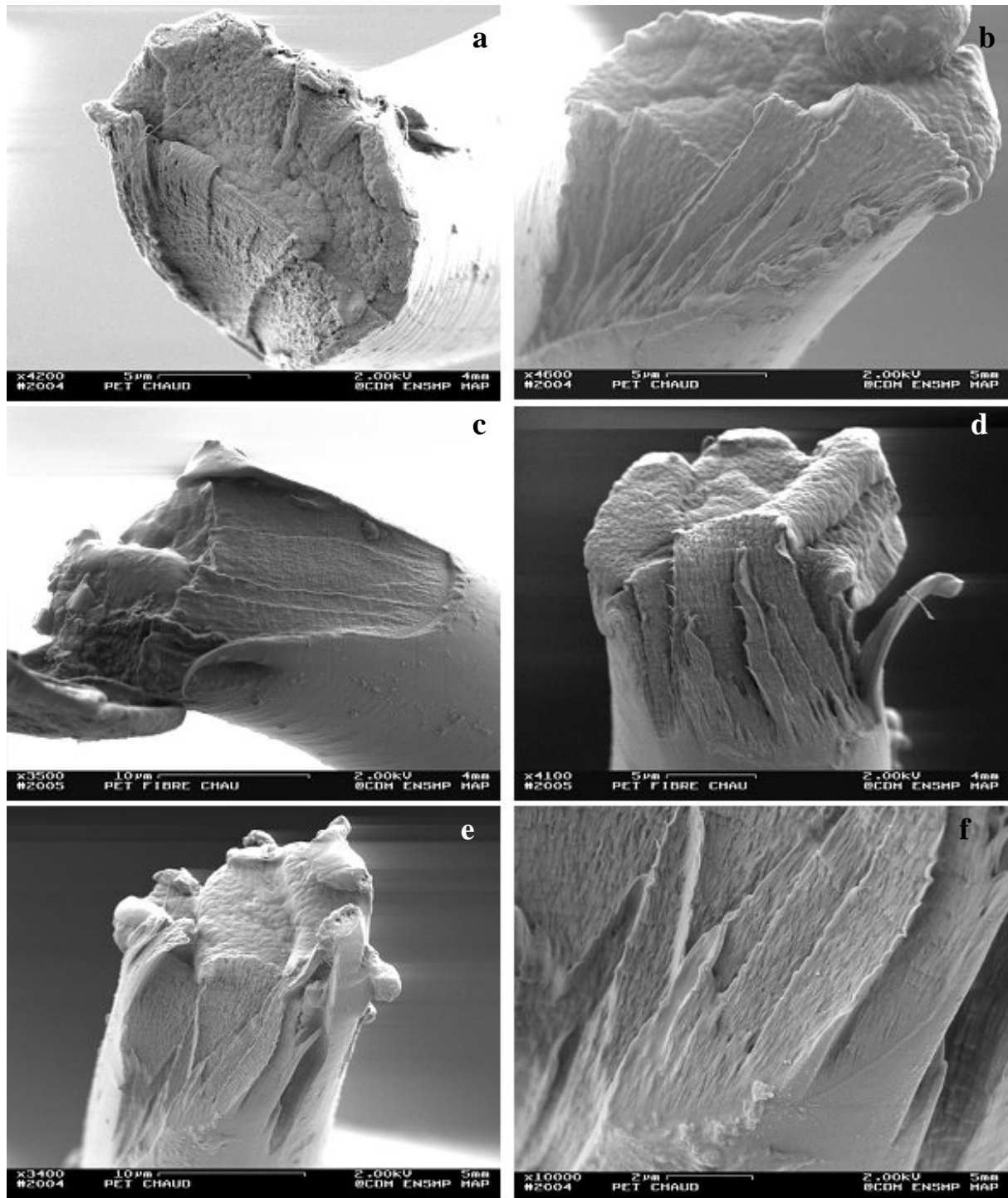


Figure 6-11 Faciès de rupture obtenus en fluage à 80°C : a (85%, t=2.3h), e et f (80%, 2h) et à 120°C : b (85%, t=1.85h), c (80%, t=0.43h) et d (80%, t=2.09h).

En observant en détail sur la Figure 6-12 les variations de faciès typiques entre deux essais obtenus à 80°C et à 120°C, on peut voir dans le cas des essais à 120°C plusieurs cavités entre les plans de fissuration ou derrière certains plans tandis que l'on ne distingue qu'une seule cavité à 80°C. On peut supposer que ces cavités sont issues de l'endommagement par fluage conduisant à la formation de microfissures internes présentes dans la fibre avant l'amorçage réelle de la fissuration à partir de la surface. Cette approche est en accord avec les considérations de Zhurkov sur la création de microporosités par un processus de rupture en

chaîne de molécules. Cet effet est amplifié à haute température comme il a été vu précédemment avec les temps de vie en fluage qui diminuent avec la hausse de la température.

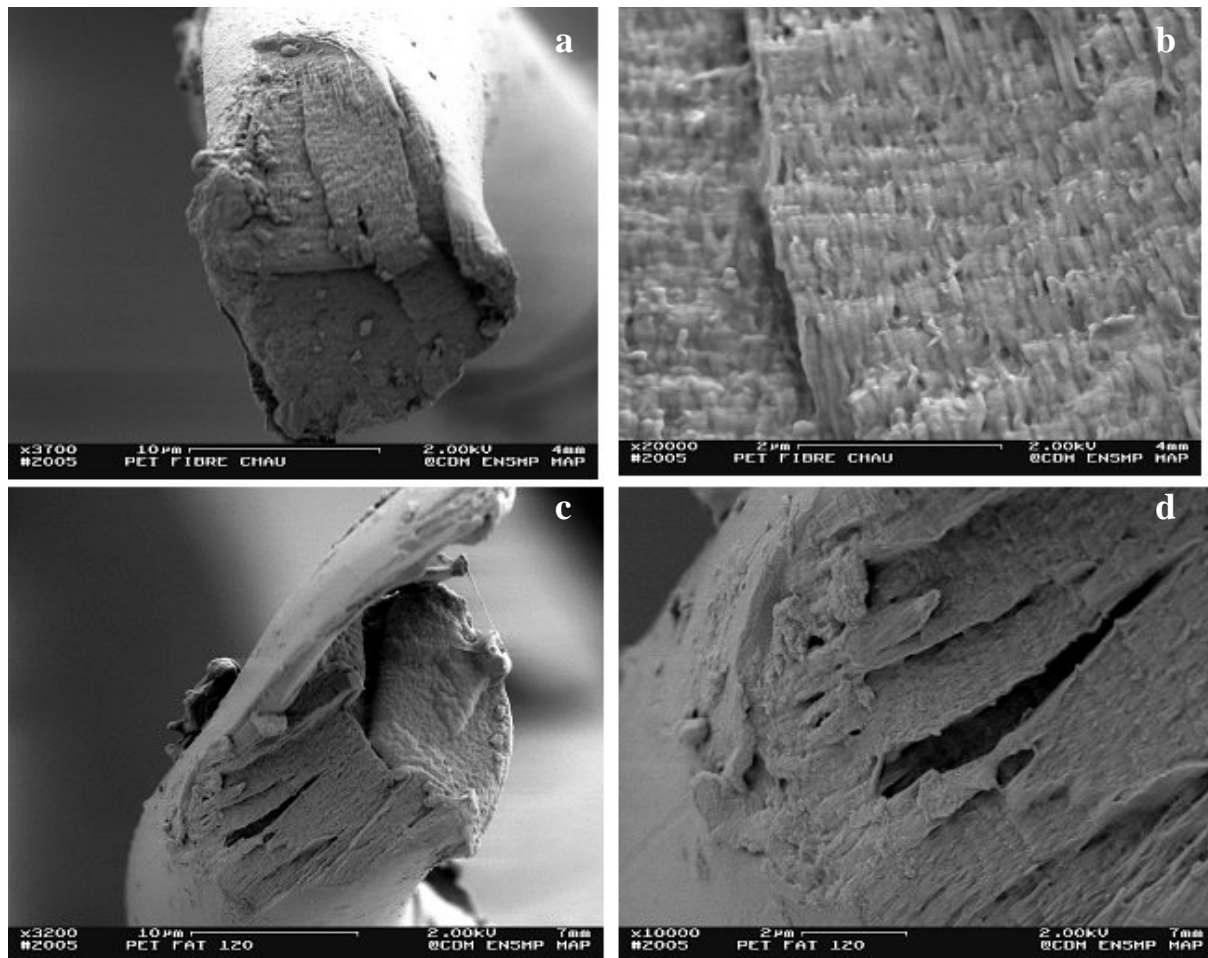


Figure 6-12 Faciès de rupture obtenus en fluage à 80% à 80°C (a) et 120°C (c), les clichés (b) et (d) sont des détails de la zone de fissuration ductile des clichés (a) et (c).

3) Morphologies de rupture obtenues en fatigue sur fibre unitaire

La compréhension des mécanismes de fissuration en traction et en fluage est importante pour la description de la fatigue. La spécificité de la fatigue consiste en la réduction progressive de la section supportant la charge par une longue fissuration longitudinale mais la phase terminale est gouvernée par un mécanisme de traction ou de fluage. Le faciès de rupture obtenu à température ambiante va tout d'abord être détaillé puis le faciès obtenu à température élevée sera présenté.

a) Présentation du faciès de rupture de fatigue

Les faciès obtenus en fatigue à température ambiante présentent des caractéristiques facilement identifiables et identiques pour de nombreuses fibres thermoplastiques différentes (PET, polyamide 6.6, polyamide 6, aramide). De nombreux auteurs [BUN71] [OUD86]

[HEA00] [VEV87b] [HER04b] [LEC06] ont décrit les morphologies de rupture observées à la suite d'essais de fatigue mécanique en extension sur fibre unitaire. Les deux faciès sont complémentaires et non symétriques : l'un comporte une languette de matière, l'autre un creux complémentaire. La longueur caractéristique de cette languette dépend de la nature du matériau. Deux faciès différents correspondant à des fibres de PET et de NYLON sont présentés sur la Figure 6-13.

Quelles que soient les conditions mécaniques de fatigue (0-70% ou 0-80%), les languettes des fibres de PET que nous avons observées, présentent une longueur de 300µm à 800µm tandis que les fibres NYLON ont des languettes de 80µm à 200µm. L'angle de pénétration de la fissure provient des caractéristiques intrinsèques de la matière et non de sa mise en forme. En effet, il a été observé depuis de nombreuses années que toutes les fibres polyester présentent des languettes de taille très similaire quelque soit leur taux d'étirage, tandis que tous les polyamides 6.6 présentent une languette courte. Aucune différence récurrente de morphologies de rupture n'a pu être observée entre les PET1 et les PET2, les clichés présentés dorénavant correspondent aux campagnes d'essais réalisés sur le PET1

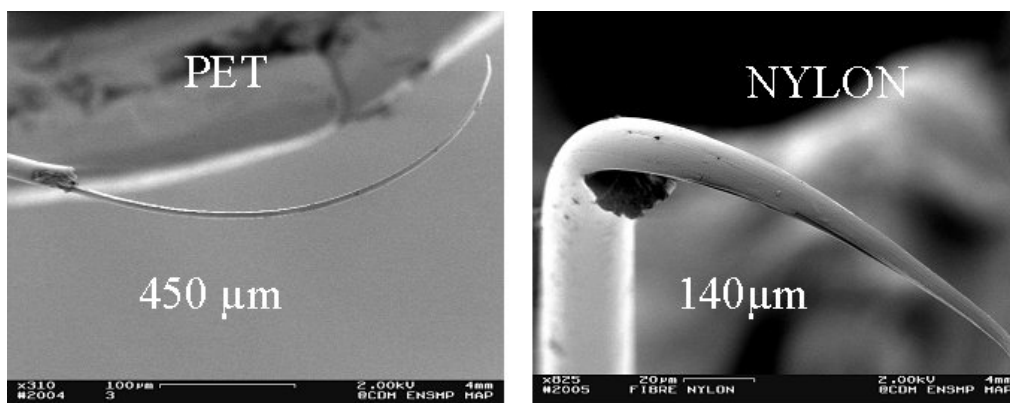


Figure 6-13 Faciès de rupture obtenus avec le PET1 et le NYLON, différence de longueur de languette.

La Figure 6-14 fournit quelques exemples de morphologies de rupture recueillies sur les fibres de PET1. La languette de matière présente une épaisseur de plus en plus importante de son extrémité vers le corps de la fibre, la variation d'épaisseur est régulière. La languette se poursuit plus loin que la section où se développe la phase finale de la fissuration, ce phénomène est particulièrement visible sur les images c et f de la Figure 6-14.

Les étapes de la fissuration par fatigue dans le cas du polyester sont :

- **Amorçage de la fissure** à proximité de la surface de la fibre,
- **Propagation longitudinale** régulière de la fissure avec pénétration lente à l'intérieur de la fibre conduisant à une réduction progressive de la section supportant la charge, augmentant la contrainte imposée sur cette zone,
- **Rupture finale** par un procédé de **fluage** se développant à un niveau où la section est affaiblie mais pas au fond de la fissure longitudinale.

Quelques-unes des ruptures recueillies avec les fibres de polyamide 6.6 sont présentées sur la Figure 6-15. Mis à part la longueur des languettes, les faciès sont très proches des faciès de polyester. L'angle de pénétration de la fissuration longitudinale est plus faible dans le cas des fibres de NYLON. Cette caractéristique conduit à une différence au niveau du mécanisme de propagation de la fissure : l'**étape terminale** ne se produit pas en fluage mais en **traction**.

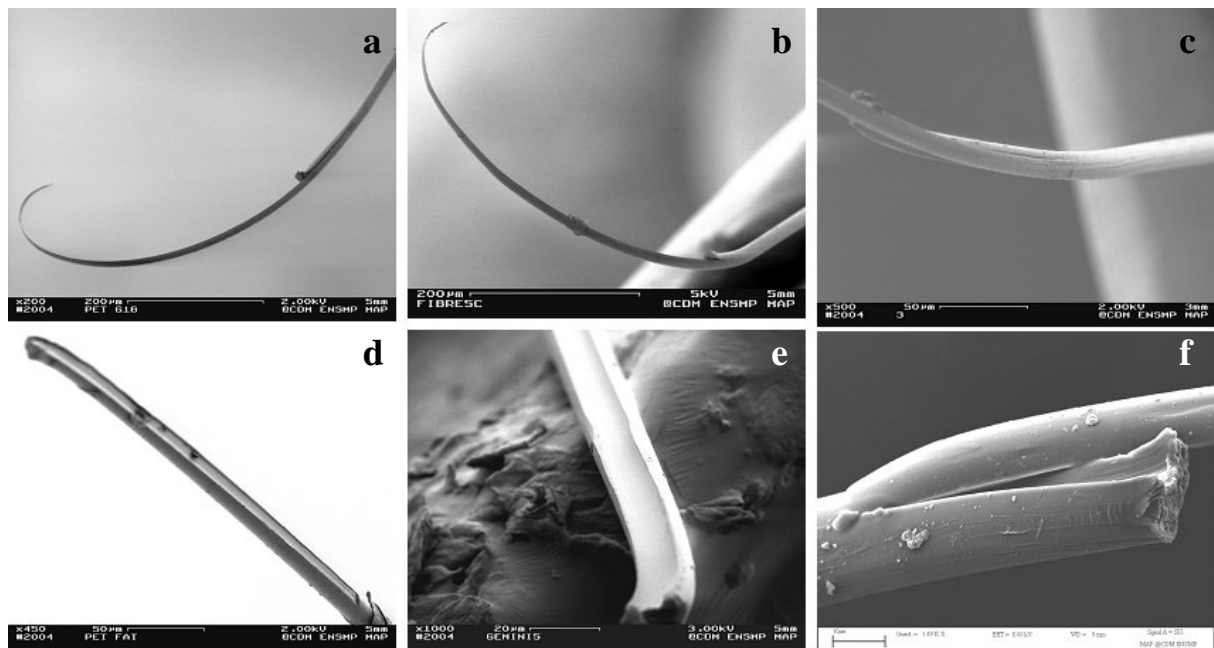


Figure 6-14 Exemples de faciès de rupture obtenus avec le PET1, visualisation des fragments comportant des languettes et des parties complémentaires.

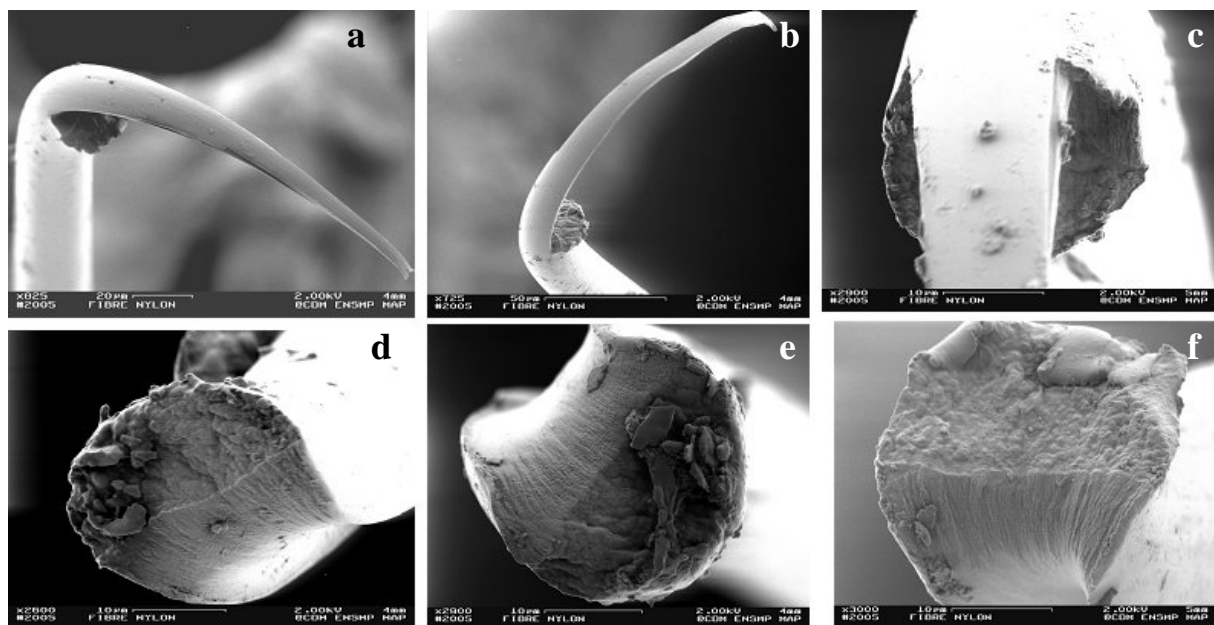


Figure 6-15 Exemples de faciès de rupture obtenus avec le NYLON, visualisation des fragments comportant des languettes et des parties complémentaires.

b) Description détaillée de chaque phase

Amorçage de la fissure

Plusieurs exemples de la première étape de la fissuration, l'amorçage, sont présentés sur la Figure 6-16 dans le cas de fibres de polyester et de polyamide 6-6. En observant la zone où la languette s'est détachée du corps de la fibre, on remarque que l'épaisseur de matière

concernée n'excède pas $1.5\mu\text{m}$. Le phénomène est extrêmement localisé au niveau de la surface et la variation de propriétés entre la peau et le cœur de la fibre introduite dans le premier chapitre et observée lors des essais de traction, doit jouer un rôle pour cette étape d'amorçage.

Les détails de la Figure 6-16 permettent aussi de noter que « l'arrachement » initial de la languette peut parfois être associé à une texture macrofibrillaire similaire à celle observée lors de la propagation subcritique de la fissure en traction. Des exemples sont particulièrement visibles sur les micrographies a, d, h et i. Cette morphologie suggère un phénomène de déformation plastique locale, d'étirage et de rupture des macrofibrilles.

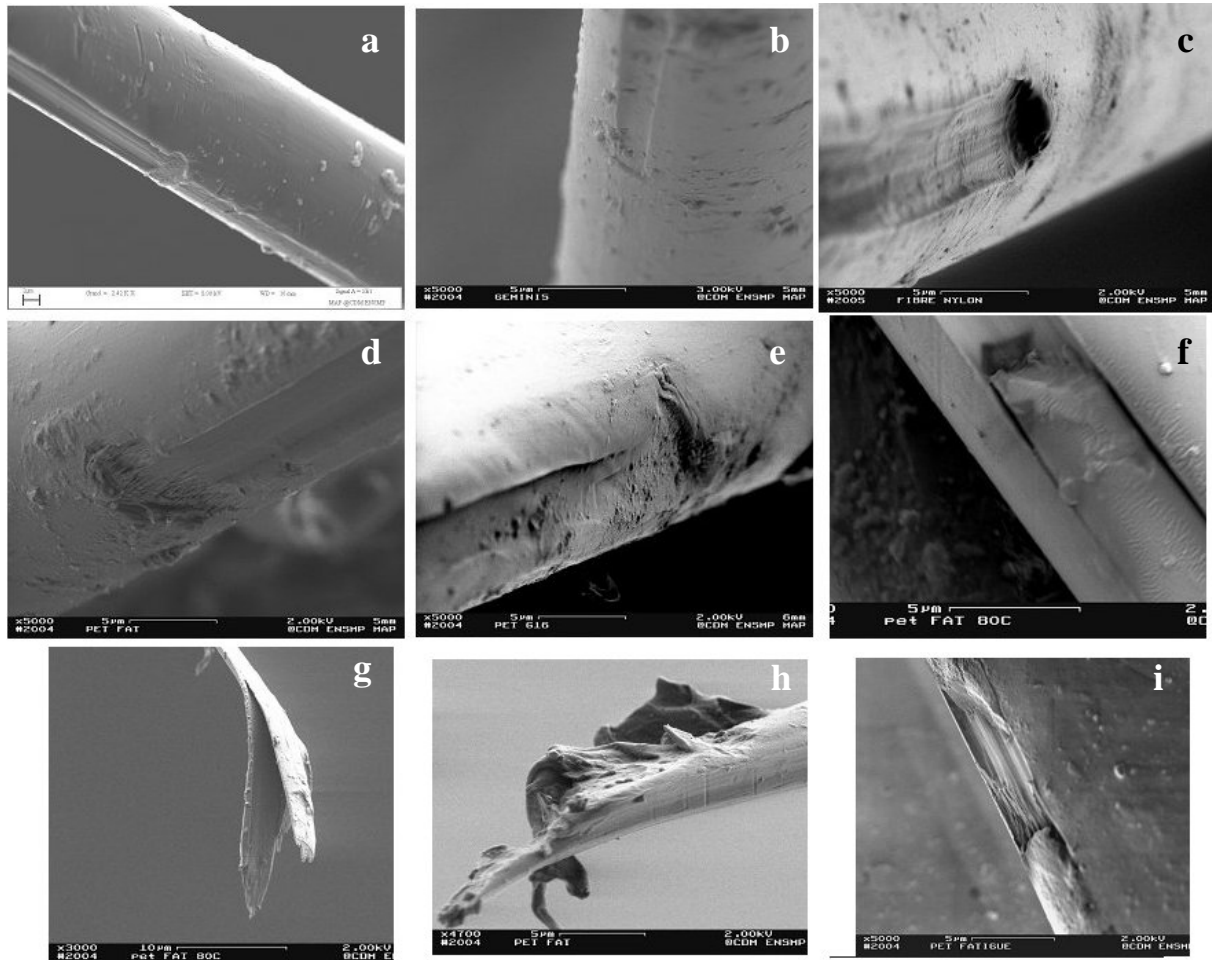


Figure 6-16 Détails de la zone d'amorçage de la fissuration longitudinale, toutes les images sont issues de la fibre de PET1 excepté le cliché c correspondant à l'amorçage sur une fibre de NYLON.

L'amorçage se localise le plus souvent en un seul endroit de la fibre, mais il arrive parfois que plusieurs fissurations longitudinales se produisent lors de la fatigue. Deux exemples ont été donnés sur la Figure 6-17. Sur le cliché a, la fibre de polyester a subi deux fissurations selon la même direction sur des cotés opposés de la fibre. Le cliché b concernant une fibre de NYLON fait apparaître deux fissurations selon des directions opposées, on observe sur le même faciès une languette et un creux. Ce phénomène de multifissuration occasionnelle a déjà été observé par Herrera [HER03]. Un autre type de multifissuration a été rapporté [BUN71]: deux fissures qui partent dans des directions opposées avec un point

d'amorçage identique. Ce comportement traduit la symétrie initiale du système pour lequel aucune direction axiale n'est préférée.

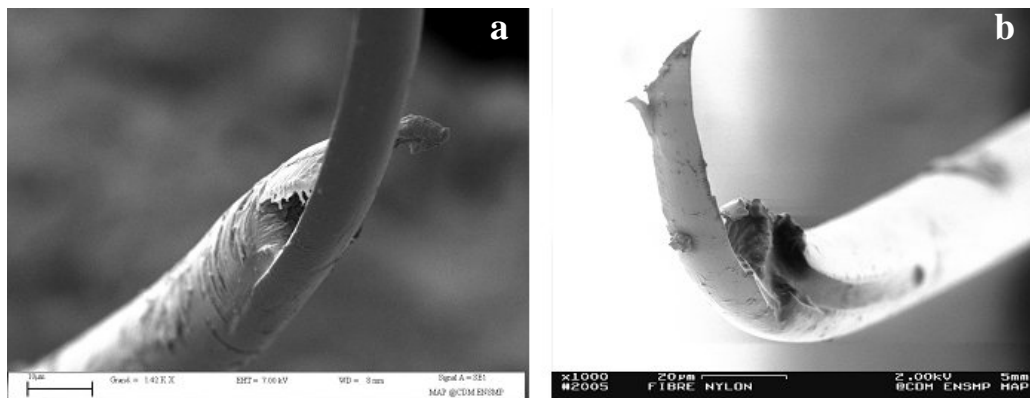


Figure 6-17 Exemples de multifissuration dans le cas du PET1 (a) et du NYLON (b).

Propagation longitudinale

La seconde étape de la fissuration est la propagation quasi axiale de la fissure. La Figure 6-18 présente l'extrémité d'une partie complémentaire. Il apparaît nettement que languette issue de la fissuration est convexe (et donc la partie complémentaire de la fibre est concave). Les deux termes énergétiques que l'on peut associer à la fissuration sont : l'énergie surfacique nécessaire pour créer les deux surfaces libres en propageant la fissure et l'énergie volumique libérée lorsqu'un certain volume de fibre n'est plus soumis à une charge. Cette forme concave doit correspondre à la configuration qui permet de libérer le plus d'énergie volumique en dépensant le moins d'énergie surfacique.

L'aspect surfacique de cette fissure est très différent des deux types de fissuration déjà observés lors des ruptures en traction ou fluage. Contrairement à l'observation de structures fibrillaires étirées et rompues lors de la phase de déformation plastique et l'aspect globulaire de la fusion surfacique terminale, cette fissure présente le plus souvent un aspect parfaitement lisse. Cette observation indique que dans le cas de la fissuration longitudinale, les structures fibrillaires ne sont pas fortement étirées ou fondues lors de la pénétration de la fissure. Un autre mécanisme est responsable de la propagation de la fissure et de sa pénétration lente vers le cœur de la fibre.

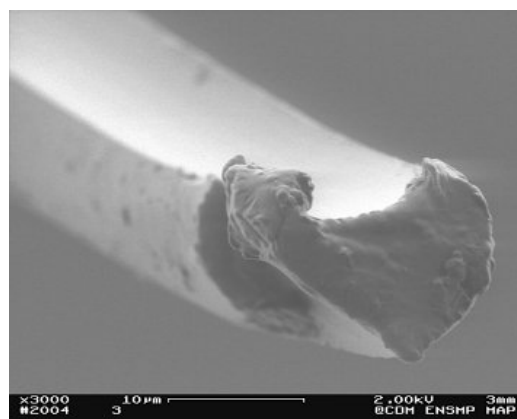


Figure 6-18 Observation du profil de la fissure de fatigue.

Parfois des macrofibrilles peuvent être observées joignant la languette à la fibre ou décollées à la surface de la fibre. Les quelques cas observés sont réunis sur la Figure 6-19, ils concernent les terminaisons des propagations, proches du point de rupture en fluage. La propagation de la fissure est quasi parallèle à l'axe des fibrilles. L'exemple du cliché b permet de voir qu'une macrofibrille est arrachée mais cela met aussi en avant le fait que toutes les autres macrofibrilles n'ont pas été arrachées donnant cet aspect très lisse des surfaces de rupture. Sur le cliché a, quatre macrofibrilles décollées sont observables au niveau de la fissuration longitudinale et leur extrémité a fondu lors de la dernière étape de fissuration, elles se sont détachées lors de la rupture terminale.

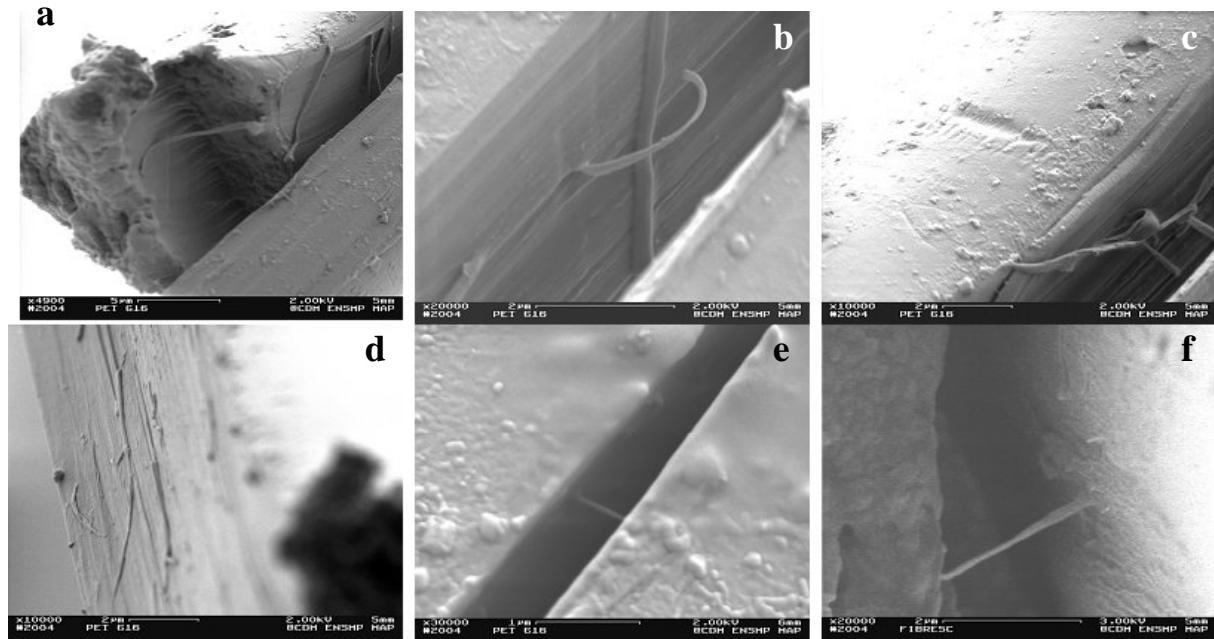
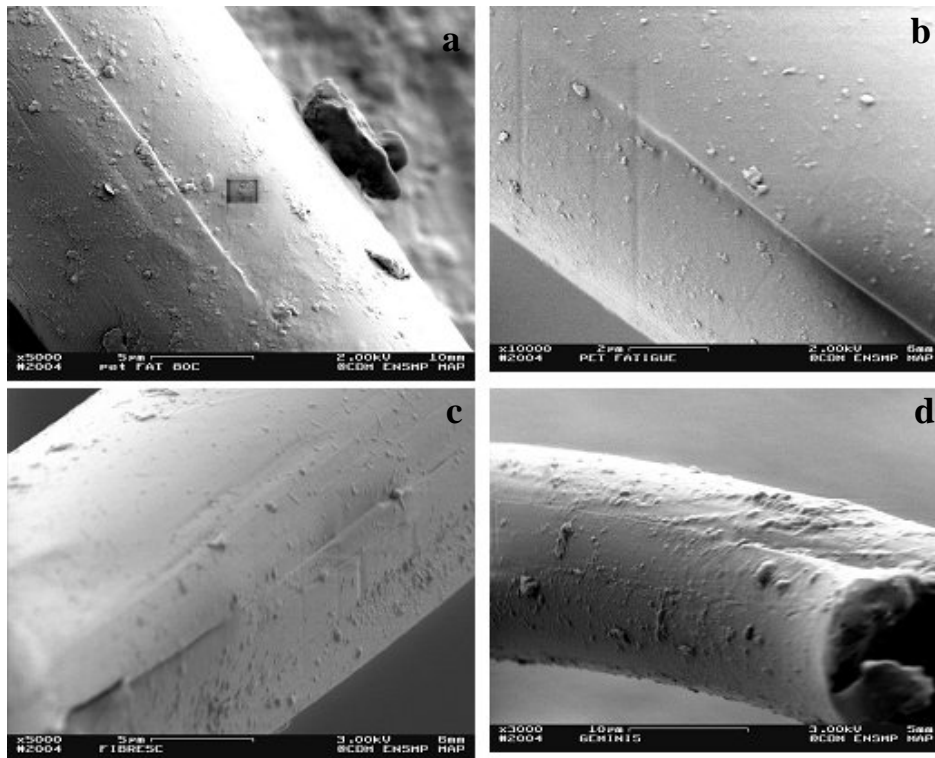


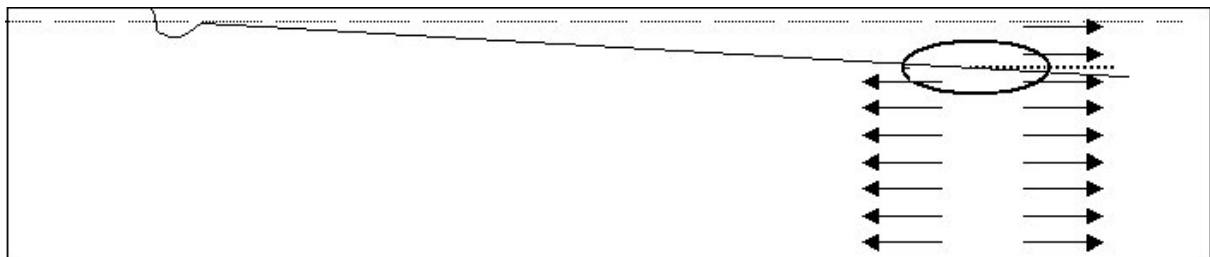
Figure 6-19 Présence de macrofibrilles au niveau de la fissuration longitudinale : elles sont décollées ou lient la languette au cœur de la fibre.

Sur la Figure 6-20, sont réunies des zones de préfissuration observables en amont de la fissure séparant totalement les deux surfaces. On voit ici qu'un trait fin et moins rectiligne en son extrémité (clichés a et b) se poursuit après la zone de séparation physique totale. Le mécanisme de propagation, et plus particulièrement ce qui se passe en fond de fissure n'est pas très bien déterminé ; Ce qui est parfaitement observable est que le passage de la fissure est préparé très en amont : plus de $20\mu\text{m}$ (clichés c et d). Cette caractéristique est naturellement due à la très forte orientation du matériau.

L'étude d'Hagège [OUD84] qui avait réussi une caractérisation locale du matériau par diffraction des électrons au MET au niveau de la zone en amont de la fissure, a mis en évidence une amorphisation locale de la matière à l'avant de la fissure qui prépare son passage. Il y a une dissymétrie des contraintes de part et d'autre de la section correspondant au fond de la fissure, comme cela est représentée sur la Figure 6-21 : un effet de cisaillement est initié au fond de la fissure et en amont. Cette dissymétrie mécanique alliée aux spécificités intrinsèques des matériaux est sûrement à l'origine de la propagation avec un certain angle de pénétration vers le cœur de la fibre.



**Figure 6-20 Observation de la zone en amont de la fissure de fatigue :
préparation de la fissuration.**



**Figure 6-21 Schéma présentant la dissymétrie des forces au fond de la fissure
longitudinale, lors de la fatigue.**

Des essais de fatigue arrêtés avant la rupture ont permis d'observer le développement de la fissuration longitudinale. Deux exemples sont présentés sur la Figure 6-22. Un phénomène de retrait de la languette par rapport au reste de la fibre est observable ; une mesure du rapport entre la longueur de la languette et le retrait fait apparaître un retrait d'environ 10% de la longueur de la languette. Il peut s'agir d'une part, de la relaxation de contraintes résiduelles en extension qui provoque une réduction de la longueur de la languette et d'autre part, d'un phénomène de déformation plastique par fluage du cœur de la fibre soumis à une contrainte plus forte, tandis que la languette ne subit plus de contrainte.

Ce phénomène peut aussi donner une clé de compréhension pour la forme de la languette une fois la fibre rompue : elle présente toujours une courbure vers l'intérieur de la fibre. Là encore, la relaxation de contrainte résiduelle est une hypothèse plausible pour expliquer le retrait. On peut considérer qu'au fur et à mesure que la languette devient plus épaisse, la face

interne présente des contraintes résiduelles en traction plus importantes que le reste de la languette. Ce gradient de contraintes résiduelles tend à courber la languette vers l'intérieur.

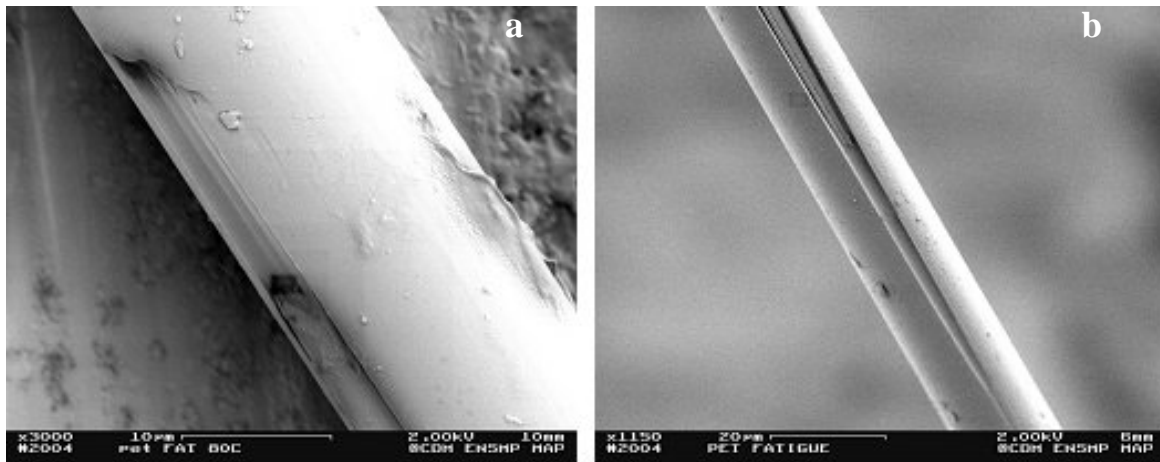


Figure 6-22 Observation de fibres après un essai de fatigue interrompu, visualisation du retrait de la languette.

La majorité des morphologies de rupture présente un angle de pénétration de la fissure relativement constant. Une indication de la valeur de cet angle a été donnée par le suivi de la largeur de la partie manquante de la fibre, de laquelle s'est décrochée la languette sur la Figure 6-22b. La valeur de la largeur en fonction de la distance parcourue par la fissuration est présentée sur la Figure 6-23. Cette pénétration apparaît très régulière et la valeur de l'angle de pénétration calculée dans le cas de cette fibre de PET est de 1.7° .

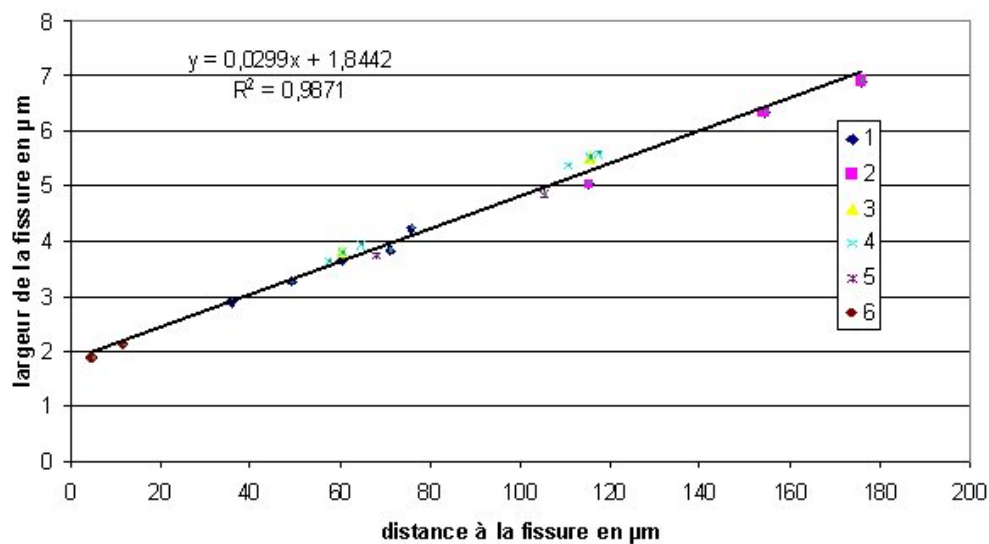


Figure 6-23 Illustration de la pénétration de la fissure dans la fibre, représentation de la largeur de la fissure en fonction de la distance parcourue par la fissure.

Rupture terminale

Le passage à la dernière phase de la fissuration : la rupture en fluage pour le PET et en traction pour le NYLON se produit une fois que la section est suffisamment réduite. Les

mesures de l'aire de la section supportant la charge restante ont conduit à des valeurs situées dans le cas du PET1 entre 80% et 85% de la section totale pour des essais de fatigue 0-80% et entre 75% et 80% pour des essais de fatigue 0-75%. Ces valeurs sont parfaitement cohérentes avec le mécanisme de fluage proposé pour la dernière phase de fissuration. Cette mesure n'a pas été possible dans le cas du NYLON.

Des micrographies représentant les extrémités des fibres de PET après rupture en fatigue sont réunies sur la Figure 6-24. On peut très nettement voir que la partie terminale de fissuration comporte les étapes détaillées dans le paragraphe concernant les faciès de rupture en fluage : amorçage en surface de la fibre avec rupture des macrofibrilles puis fusion locale. Il est étonnant que l'amorçage se fasse en surface de la fibre et non au niveau de la fissuration longitudinale, car la fibre a subi un endommagement au niveau de cette zone. Ceci indique que l'endommagement au niveau de la fissuration longitudinale est très localisé, ne concerne qu'une très faible épaisseur de matière, comme l'avait observé Hagège.

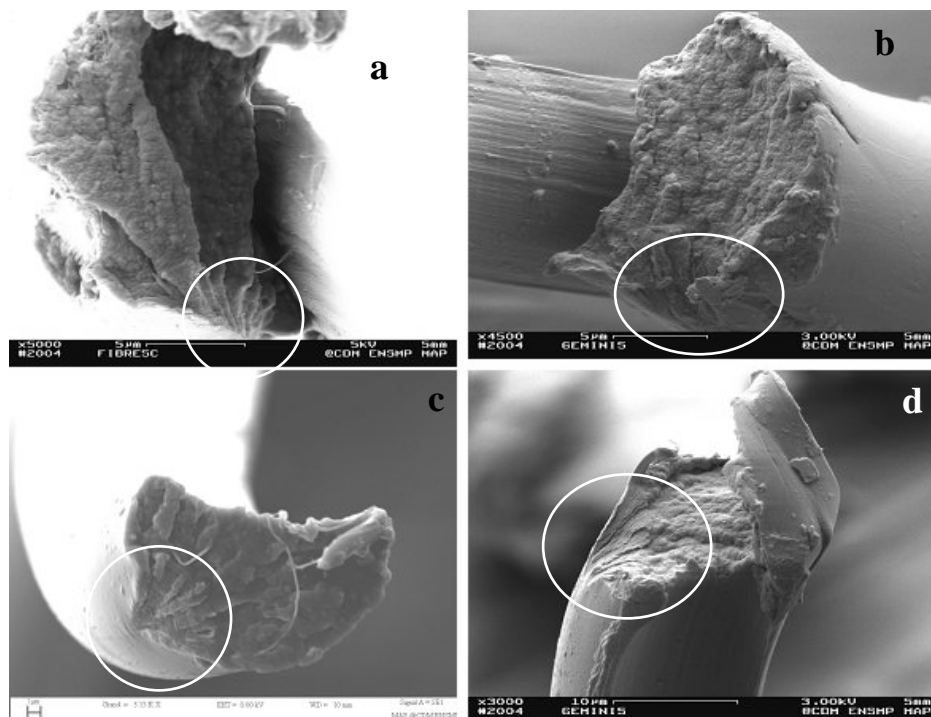


Figure 6-24 Zone de fissuration terminale dans le cas du PET1, observation de l'amorçage de la fissuration en fluage (cercles blancs).

Dans le cas du nylon, plusieurs exemples de la phase finale de la rupture sont présentés sur la Figure 6-25. Dans le cas du polyamide 6.6, il y a trois stades de propagation de la fissure qui se succède de manière continue : la propagation lente longitudinale de la fissure de fatigue (1), la phase de déformation plastique subcritique (2) et enfin la fissure terminale avec fusion locale (3). Sur le cliché d, la transition entre la fissure de fatigue et la fissure subcritique est visible : on peut voir une surface quasi lisse (1) puis l'apparition d'une structure texturée : des macrofibrilles étirées et rompues caractéristiques (2). Le cliché b permet de voir la transition entre les deux dernières phases.

Le fait que la dernière étape ait lieu en traction pour le nylon avec une fissuration amorcée à partir du fond de la fissure de fatigue n'est pas étonnant, compte tenu de l'angle de pénétration beaucoup plus élevé. Dans le cas du polyamide 6.6, les sections supportant la

charge diminuent rapidement et une section située 5µm en dessous d'une autre subit une contrainte environ un pour cent plus forte. Dans le cas du PET, la pénétration dans la fibre est beaucoup plus lente : deux sections à quelques microns d'intervalles présentent quasiment la même surface et sont équivalentes, le phénomène de fluage a le temps de se développer en aval du fond de la fissure.

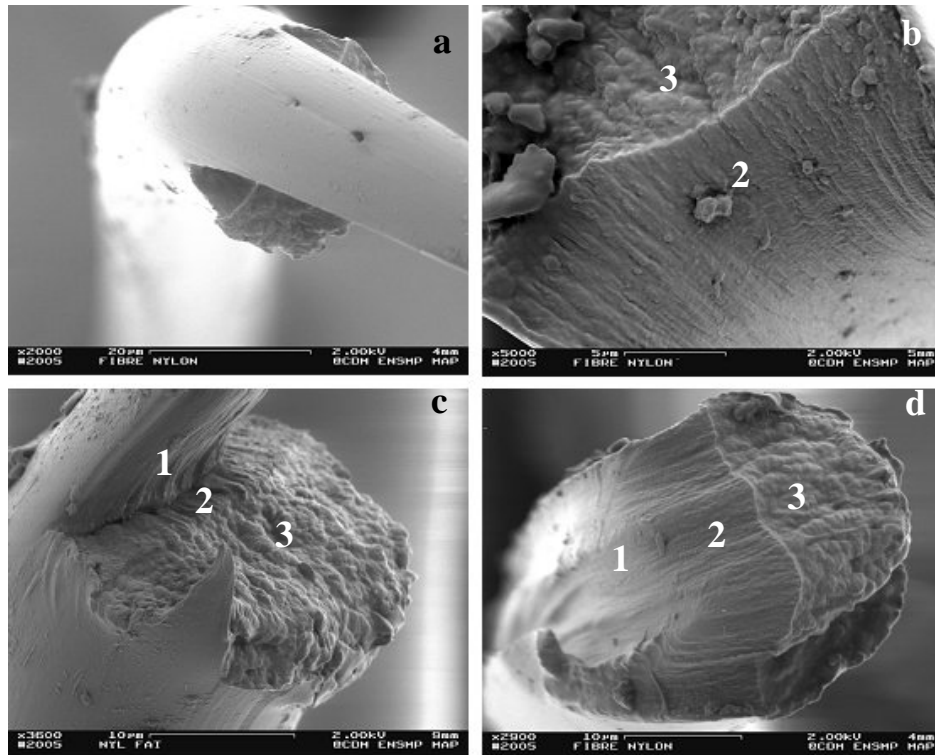


Figure 6-25 Zone de fissuration terminale dans le cas du NYLON, observation de la transition entre les trois stades de fissuration : fissuration longitudinale de fatigue (1), déformation plastique en traction (2) et fusion locale (3).

c) Description des faciès de rupture en fatigue obtenus à chaud (80°C et 120°C)

Les essais de fatigue avec des contraintes relatives de 0-75% ou 0-80% de la contrainte à rupture réalisés à des températures proches de la température de transition vitreuse T_g , ont conduit à l'observation d'un nouveau faciès de rupture pour les fibres de polyester et pour les fibres de polyamide 6.6. Les essais à 80°C ont fait apparaître les morphologies classiques avec une languette pour un quart des fibres rompues observées tandis que les trois autres quarts correspondaient à des faciès différents de ceux observés en traction, fluage et fatigue à température ambiante. Les essais à 120°C ont conduit à 100% de nouveaux faciès de rupture. Il y a donc au passage de la transition vitreuse, un nouveau mode de fissuration en fatigue qui apparaît.

Les observations de morphologie présentant des languettes ou des parties complémentaires obtenus à la suite d'essais à 80°C sont réunis sur la Figure 6-26 pour les fibres de PET1 et la Figure 6-27 pour le NYLON. Les faciès sont très similaires à ceux observés à température ambiante. Néanmoins, la dernière phase de rupture semble plus complexe (6-26c, 6-27b) et certaines languettes semblent larges et épaisses dès leur extrémité

et relativement plus courtes comme si l'amorçage ne s'était pas fait juste sous la surface mais un peu plus à cœur de la fibre (6-27b, 6-27d). Ces légères variations de morphologies sont les prémices des nouveaux faciès observés.

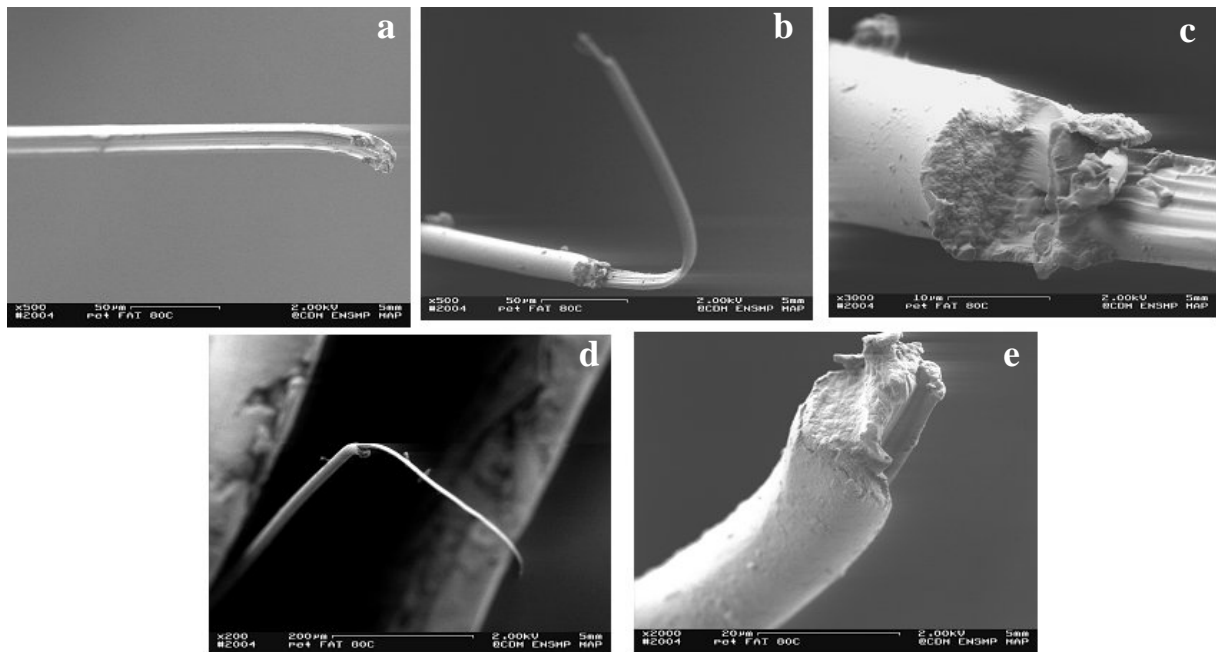


Figure 6-26 Faciès de rupture de fibres de PET1 obtenus en fatigue à 80°C, les morphologies observées sont proches de celles obtenues à température ambiante, le cliché c est un détail du cliché b.

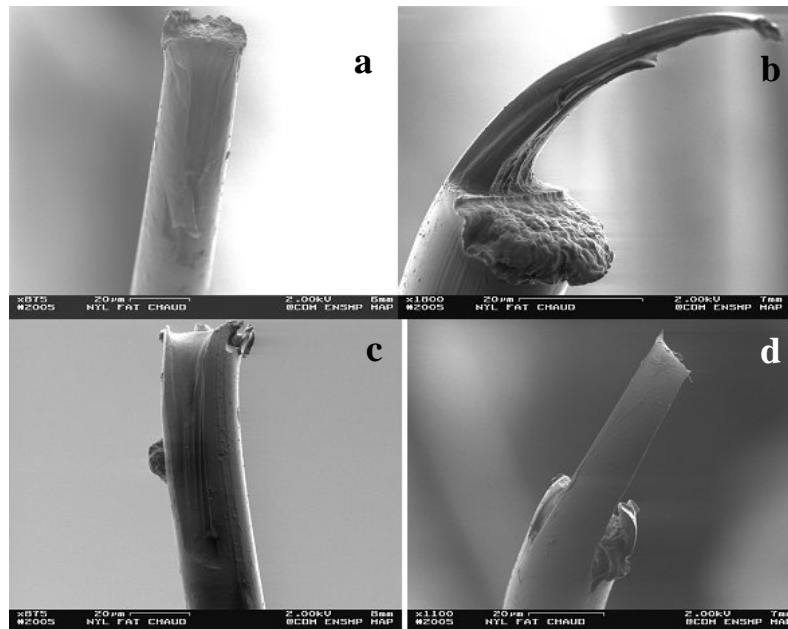


Figure 6-27 Faciès de rupture de fibres de NYLON obtenus en fatigue à 80°C, morphologies proches de celles obtenues à température ambiante, ils présentent une languette courte.

Les morphologies majoritairement obtenues à 80°C sont présentées sur la Figure 6-28 dans le cas du PET. Elles sont symétriques et présentent sur chaque extrémité une languette épaisse tronquée. La languette mesure typiquement de 15µm à 50µm, elle est parfois séparée

en plusieurs segments parallèles (clichés b, c, d). On peut noter à proximité de la pseudo languette, dans la zone de rupture terminale une zone fortement endommagée présentant des structures allongées d'aspect fibrillaire (clichés d, f, g, h, i et k). Dans ces conditions mécaniques et thermiques, le mécanisme de fissuration par fatigue à chaud proposé est le suivant :

- fissuration longitudinale dans une région interne de la fibre,
- propagation longitudinale courte de manière symétrique, avec endommagement latéral important à proximité de la fissure,
- mécanisme de fluage amplifié à chaud qui provoque la rupture terminale à proximité du point d'amorçage de la fissure

Le caractère longitudinal de la fissure, même sur la petite distance de la pseudo languette, confirme la nature de l'endommagement issu d'un phénomène par fatigue.

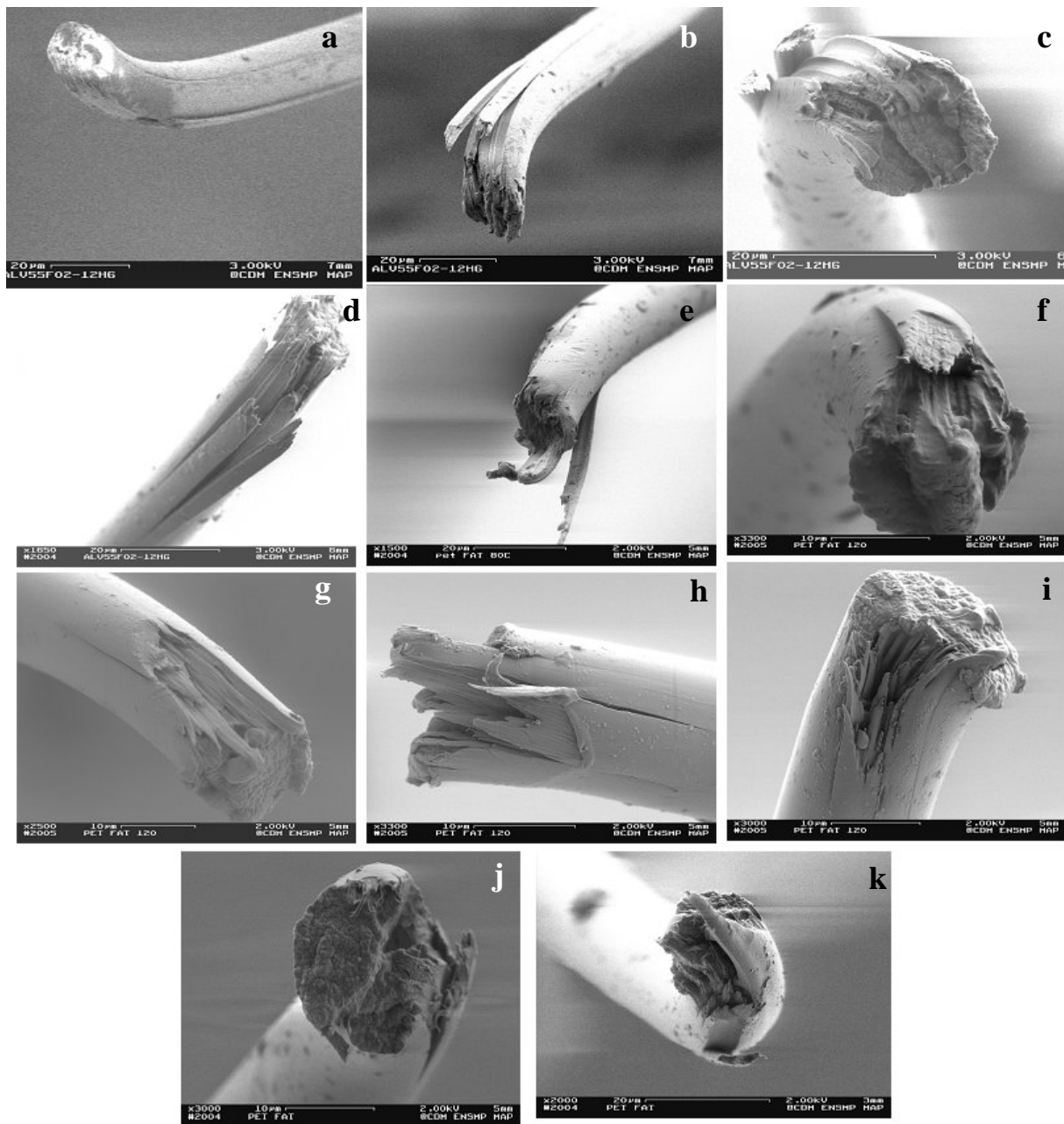


Figure 6-28 Faciès de rupture de fibres de PET1 obtenus en fatigue à 80°C, nouvelles morphologies présentant une languette tronquée ou pseudo-languette.

Les fibres de NYLON rompues en fatigue à chaud conduisent aux mêmes observations, même si une nouvelle fois la dimension longitudinale de fibre concernée par l'endommagement est plus petite que dans le cas du polyester. La Figure 6-29 réunit ces nouveaux faciès ; les clichés c et d présentent des faciès similaires au PET comportant une pseudo languette, une zone complexe fibrillaire à proximité, par contre c'est un mécanisme de traction qui contrôle la dernière étape de la rupture. Les clichés complémentaires a et b, sont moins nets mais permettent d'observer une « langue » de matière de chaque côté indiquant une fissuration dans la zone interne de la fibre à deux ou trois micromètres de la surface de la fibre puis un mécanisme de traction classique.

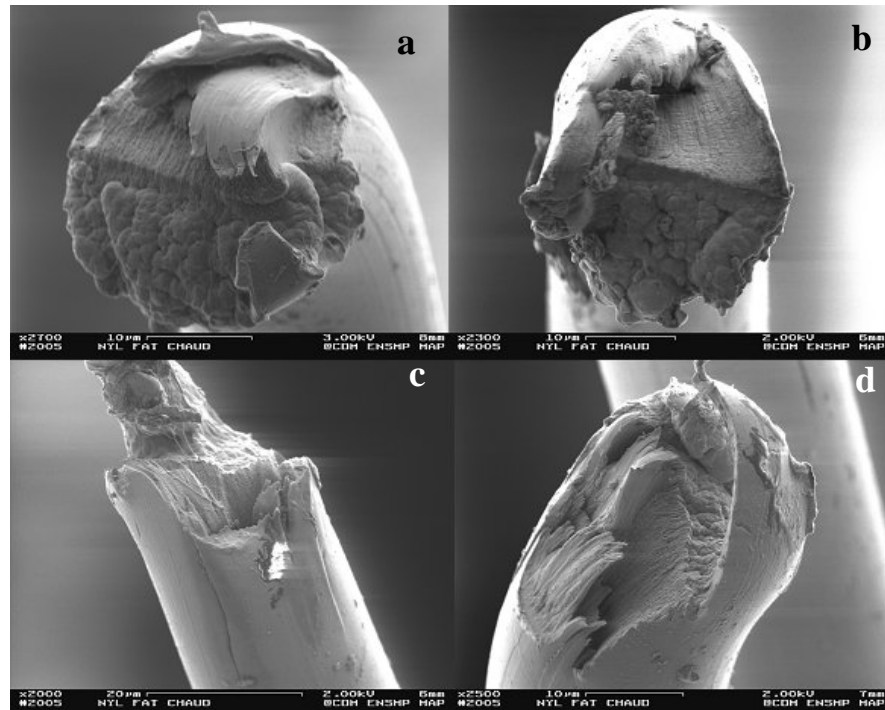


Figure 6-29 Nouveaux faciès de rupture de fibres de NYLON obtenus en fatigue à 80°C présentant une languette tronquée ou pseudo-languette.

Les détails des zones d'endommagement complexe fortement fibrillaires observées à proximité des pseudo-languettes sont présentés sur la Figure 6-30. Des structures planes fortement texturées se présentant sous forme de juxtaposition de macrofibrilles sont visibles sur les clichés d, e, f, h et i. Les ruptures de ces structures semblent se faire « en dents de scie » comme si la cohésion latérale de la matière était moins forte et une rupture sur une fibrille provoquant des réactions de rupture en chaîne sur les macrofibrilles situées au contact. Une large part de la section de la fibre est donc affectée par l'endommagement avant la rupture finale.

La Figure 6-31 réunit quelques observations réalisées sur des fibres de PET1 après fatigue entre 0 et 75% de la contrainte à rupture à 120°C. Le cliché a présente une langue de matière semblable mais les caractéristiques sont à mi-chemin entre un phénomène de fluage et un phénomène de fatigue à chaud. Les deux autres faciès observés présentent chacun une pseudo-languette et la zone complexe d'aspect fibrillaire caractéristiques de la fissuration à chaud. Sur les différentes observations effectuées avec cette condition, aucune languette n'a été observée.

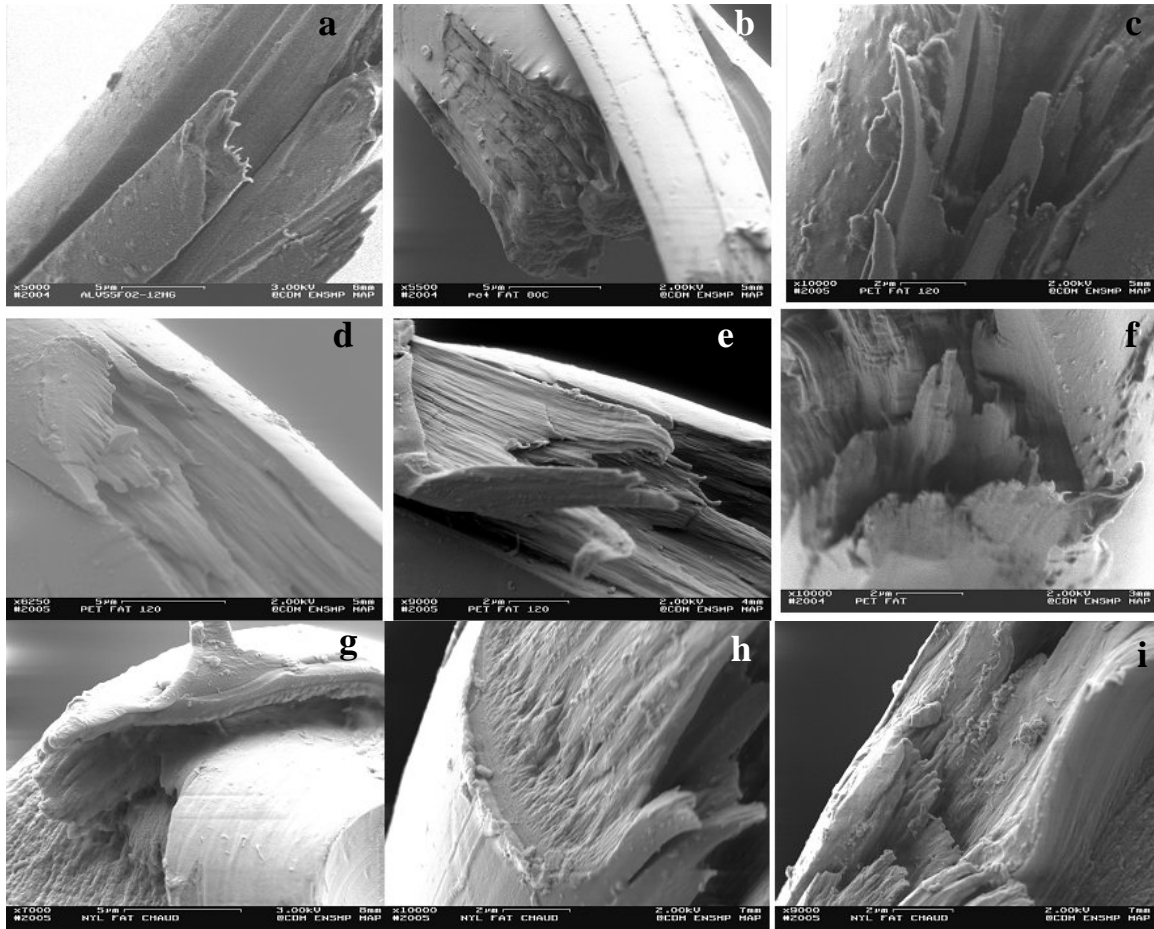


Figure 6-30 Détails observés au niveau de la pseudo-languettes et de la zone de fissuration terminale, a, b, c, d, e et f concernant les fibres de PET, g, h et i sont des détails sur des fibres de NYLON

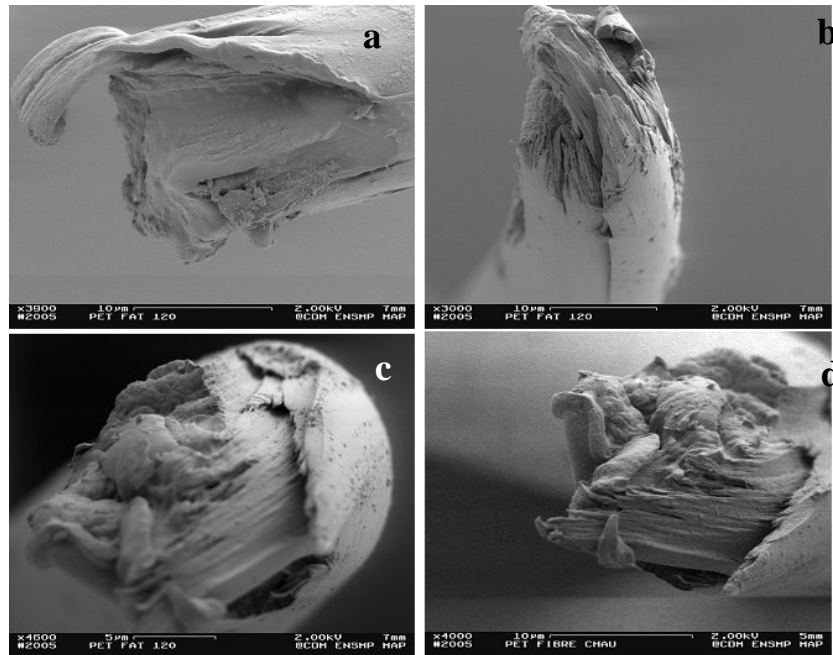


Figure 6-31 Faciès de rupture obtenus sur des fibres de PET1 après un essai de fatigue à 120°C, les clichés c et d correspondent au même faciès.

Cette caractérisation des faciès de rupture à chaud est très importante car elle permet d'identifier un nouveau faciès de rupture avec un essai pur, réalisé sur fibre unitaire avec une sollicitation simple et maîtrisée. Ces observations permettent de comprendre des essais plus complexes. Ainsi, les faciès observés sur fibre unitaire présentent des caractéristiques similaires aux morphologies de certaines fibres extraites de mèche après des essais de fatigue de type Goodrich présentés dans le premier chapitre. Cela confirme que ces mèches de fibres enserrées dans le caoutchouc et soumises à des sollicitations cycliques diverses développent un endommagement par des mécanismes de fatigue à une température proche ou supérieure à la température de transition vitreuse. L'étude des conditions mécaniques et des paramètres matériaux impliqués dans la fatigue mécanique réalisées sur fibre unitaire trouve donc un écho à une échelle plus grande, proche des applications industrielles. L'échauffement interne observé dans le cas des mèches de fibres et le changement de faciès lié à la hausse de la température explique que le faciès classique avec une longue languette n'est quasiment jamais été observé à la suite d'essais Goodrich.

Ce nouveau faciès apparaît lors du passage de la transition vitreuse. En effet, un faciès de rupture en fatigue avec languette courte avait déjà été reporté sur des fibres de polyamide 6.6 juste après un traitement dans l'eau à 130°C [NAS01]. Or un tel traitement induit une réduction de la température de transition vitreuse à la température ambiante. Cet effet bien connu sur le Nylon a été reporté par exemple par Mandell [MAN87] met en évidence l'influence du taux d'humidité sur la courbes contrainte / déformation lors d'un essai de traction. Ces variations sont similaires à celles présentées dans ce manuscrit observées lors de la montée en température. Ainsi la microstructure de la fibre de polyamide 6.6 est dans les mêmes conditions si la température est élevée ou l'humidité est élevée. Cette observation révèle que le passage de la transition vitreuse est responsable du changement de mécanisme de fatigue et non un phénomène indépendant qui aurait lieu à la même température que T_g .

4) Morphologies de rupture obtenues par fatigue sur mèche de fibres

Des essais de fatigue ont été réalisés sur des mèches de fibres parallèles avec la machine d'analyse thermomécanique DMTA conformément à ce qui a été présenté dans le chapitre présentant les méthodes expérimentales. Une amplitude de déplacement est superposée à une charge imposée à la mèche. La mesure des forces cycliques permet de définir les conditions de contraintes imposées sur la mèche. Plusieurs essais longs (>100 000 cycles) dans les conditions supposées provoquer la fatigue ont été réalisés. Une fois la mèche totalement rompue, il n'est pas possible d'observer les faciès pertinents car la majorité des ruptures ne sont que la conséquence des quelques premières ruptures qui dégénèrent en événement catastrophique à l'échelle de la mèche. Deux essais de fatigue interrompus après 180 000 cycles à 0-72% et 200 000 cycles à 0-70% ont présenté six à huit fibres rompues tandis que le reste de la mèche conservait son intégrité. La plupart des faciès de rupture correspondant à ces fibres est présenté sur la Figure 6-32.

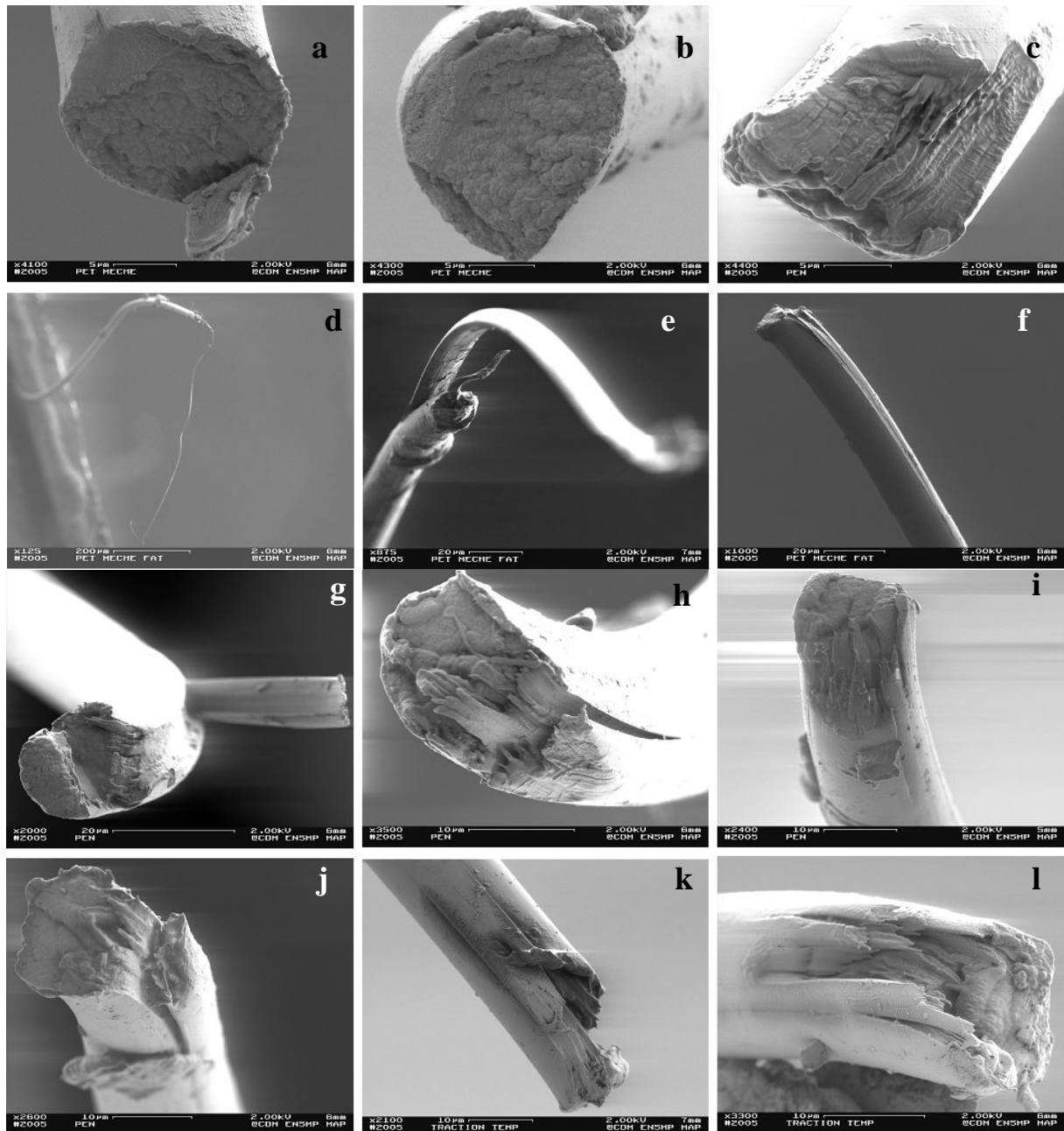


Figure 6-32 Exemples de faciès de rupture obtenus sur des fibres rompues prématurément extraites d'une mèche sollicitée en fatigue 0-70% ou 0-72% (DMTA).

Les différents faciès observables correspondent aux différentes morphologies définies par les essais sur fibre unitaire :

- (a, b, c) pour un quart des fibres, des faciès de type **traction ou fluage** sont observés. Compte tenu de la dispersion en termes de longueur de fibre, quelques fibres doivent subir plus de 90% de leur contrainte à rupture et rompre très rapidement en traction directe ou en fluage rapide.
- (d, e, f) pour un quart des fibres, des faciès de type **fatigue à température ambiante** sont observés. Ces morphologies classiques avec une languette ou une partie complémentaire confirment la reproduction du phénomène de fatigue à l'échelle de la mèche.

- (g, h, i, j, k, l) pour la moitié des fibres, des faciès de type **fatigue à chaud** sont observés. Ces morphologies présentant des pseudo-languettes sont cohérentes avec les mesures de température effectuées sur les mèches de fibres dans ces conditions mécaniques. La température au cœur de la mèche doit être voisine de 80°C.

Le passage de l'échelle de la fibre à l'échelle de la mèche de fibres parallèles confirme la généralité du phénomène de fatigue mécanique en extension. C'est un pas entre l'application industrielle de renfort, les essais complexes de mèches de fibres torsadées enserrées dans le caoutchouc et les essais purs sur fibre unitaire. Cet outil doit être encore développé pour permettre une meilleure reproductibilité des essais au-delà de 300 000 cycles et mesurer ainsi des durées de vie cohérentes.

Chapitre 7.

Identification des paramètres microstructuraux impliqués dans la fatigue.

Nous poursuivons dans ce chapitre l'étude de l'endommagement des fibres par fatigue à l'échelle locale. Au cours de ce chapitre, différents paramètres microstructuraux seront mis en évidence comme acteurs importants de la localisation de l'endommagement. Les étapes d'amorçage et de propagation de fissure ainsi que la rupture finale seront examinées en détails pour les différentes conditions thermiques testées. Ce chapitre aboutira à la proposition des deux mécanismes de fissuration par fatigue distincts observés à température ambiante et à une température proche de la température de transition vitreuse. Une réflexion physique basée sur une approche numérique par éléments finis sera menée afin de comprendre l'influence des inclusions sur un milieu anisotrope soumis à une sollicitation mécanique.

1) PARAMETRES IMPLIQUES DANS LA FATIGUE A TEMPERATURE AMBIANTE.....	180
a) <i>Observation du rôle des particules dans la fissuration par fatigue</i>	180
Observations en microscopie optique	180
Observation en microscopie à balayage avec analyse EDS	184
b) <i>Discrimination des particules</i>	185
Discrimination des particules en position	186
Discrimination des particules possible en nature	187
c) <i>Observation du rôle de l'interface cœur/peau pour l'amorçage des fissures</i>	188
Cas d'une fibre de PET1	188
Cas d'une fibre de NYLON	190
2) PARAMETRES IMPLIQUES POUR LE MECANISME A CHAUD	191
a) <i>Rôle des particules</i>	191
b) <i>Les différentes étapes d'endommagement</i>	195
Dans le cas du NYLON.....	195
Dans le cas du PET1.....	197
c) <i>Peut-on dissocier les effets thermiques et mécaniques ?</i>	199
3) PRESENTATION ET COMPARAISON DES MECANISMES DE FISSURATION A TEMPERATURE AMBIANTE ET A CHAUD	201

a) Mécanisme proposé de fissuration en fatigue à température ambiante.....	201
b) Mécanisme proposé de fissuration en fatigue à une température proche de la température de transition vitreuse	202
c) Proposition d'explications des variations du mécanisme	203
4) MODELISATION SIMPLE DE L'INFLUENCE DES INCLUSIONS ET DE L'ANISOTROPIE SUR L'AMORÇAGE DES FISSURES	204
a) Modélisation de l'influence d'une inclusion cohésive dans un milieu anisotrope. 204	
Maillage de la structure	204
Paramètres matériaux utilisés.....	205
Conditions de chargements et conditions aux limites utilisées	205
b) Les diverses possibilités d'endommagement.....	206
Possibilités de fissuration en mode I : décohésion ou cavitation aux pôles.....	206
Fissuration en mode II : rupture par cisaillement.....	207
5) CONSIDERATIONS SUR LA DIRECTION DE LA FISSURATION DANS UN MILIEU ANISOTROPE INHOMOGENE, MECANISME DE COOK ET GORDON.....	208

1) Paramètres impliqués dans la fatigue à température ambiante

a) Observation du rôle des particules dans la fissuration par fatigue

Observations en microscopie optique

Les observations réalisées en microscopie optique à transmission sur les fibres fatiguées ont conduit à la mise en évidence de la présence d'inclusions dans la plupart des zones d'amorçage des fissures longitudinales de fatigue. Des clichés de parties complémentaires de fibres de PET1 rompues en fatigue sont présentés sur la Figure 7-1. Des inclusions sont visualisées sur 80% des parties complémentaires observées par exemple sur les clichés c, e, f, g et h. Les inclusions sont localisées en général à moins de 5 micromètres du lieu de l'arrachement de la languette (clichés e, f, g et h). Les clichés b et c correspondent à un essai de fatigue interrompu sur lequel on peut voir la première phase de fissuration longitudinale. Dans ce cas précis, l'inclusion est située à près de 25 μm du point d'arrachement de la languette. Dans d'autres cas, il n'a pas été possible d'observer d'inclusion (cliché a) : soit elle était trop petite pour être observable par cette méthode, soit elle a été éjectée lors de la fissuration, ou encore, est restée fixée du côté de la languette ou enfin, aucune inclusion ne peut être associée à cette fissuration.

L'identification des particules en microscopie optique est difficile de par la taille des objets observés proche des limites de l'optique. Ainsi, pour identifier avec certitude les inclusions, un changement de mise au point est nécessaire. Les inclusions apparaissent comme des petits disques gris ou blanchâtres quand ils sont hors mise au point, tandis qu'elles apparaissent sous forme de taches quasi ponctuelles noires quand la mise au point est parfaite. Ainsi les couples (b, c) et (d, e) présentent sur le premier cliché une inclusion hors du plan focal et sur le second une inclusion dans le plan focal. Par ailleurs, le changement de mise au point permet de savoir si l'on regarde un plan situé en dessous ou au dessus de la surface de la fibre : le cliché d est net au niveau des bords du rainurage laissés par le départ de la languette, tandis que le cliché e correspond à une observation située dans un plan 1 ou 2 micromètres en dessous. Cette difficulté liée à l'observation indique la taille des particules incriminées dans l'amorçage des fissures de fatigue, proche de la longueur d'onde de la lumière: 0.4-0.7 μm . Ce sont les particules mises en évidence dans le troisième chapitre concernant le matériau brut.

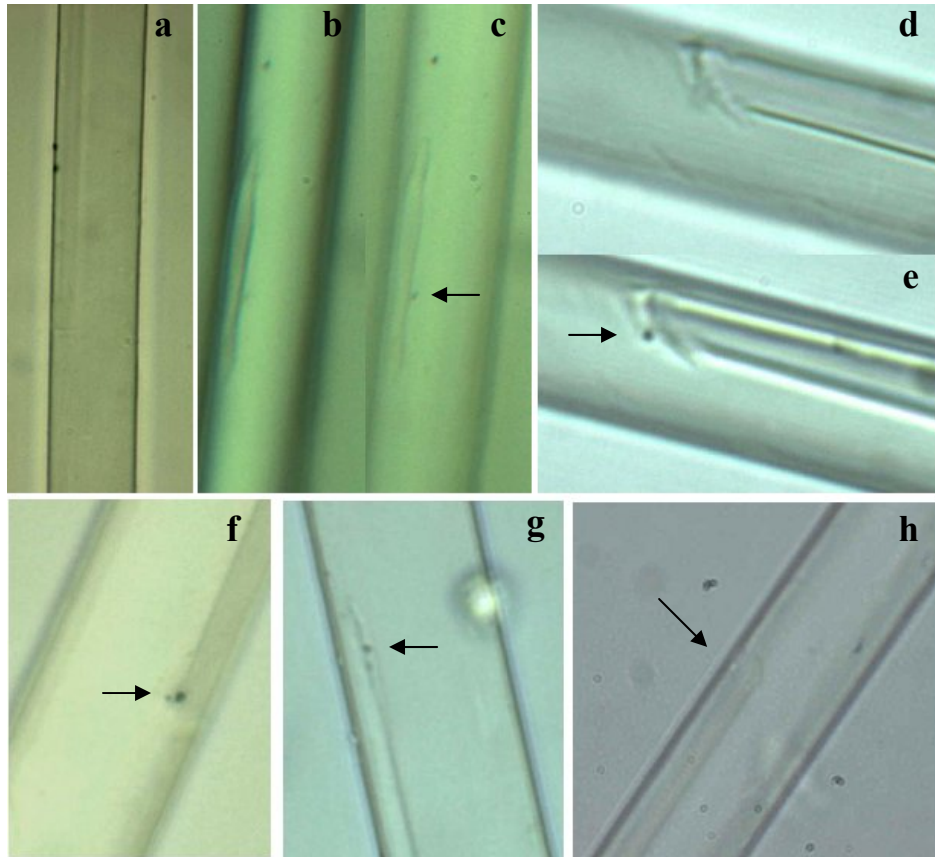


Figure 7-1 Observation en microscopie optique à transmission en lumière naturelle de fibres de PET1 rompues en fatigue au niveau de la zone d'amorçage de la fissure, les paires de clichés (b,c) et (d,e) sont réalisées chacun sur la même zone de fibre avec des mises au point décalées.

Une configuration a particulièrement attiré notre attention et est présentée sur la Figure 7-2. La languette caractéristique de la fissuration par fatigue s'est décrochée au niveau de la base de la flèche pointillée et ce, dans le sens de la flèche. Un fragment de languette subsiste, toujours lié à la fibre. A la base du point d'amorçage de ce fragment de languette, une inclusion est observable, indiquée par une flèche noire. L'intérêt de cette configuration est la visualisation de coté, ne laissant aucun doute sur la position de l'inclusion au niveau de la fissuration et à l'intérieur de la fibre. Il est possible de mesurer l'épaisseur de la languette : environ $1\mu\text{m}$ et la distance entre la particule et la surface de la fibre : $1.5\mu\text{m}$.

Les clichés b, c et d permettent d'observer plus en détail la zone d'amorçage en changeant les contrastes par l'usage de lumière polarisée (b), non polarisée (c) ou l'insertion d'une lame d'onde en lumière polarisée (d). Dans le voisinage de l'inclusion, les couleurs sont modifiées, la biréfringence est localement différente, ce qui peut être associé à une variation d'orientation moléculaire. Sur le dernier cliché, il semble que toute la section de la fibre correspondant à l'inclusion soit affectée (teinte jaune de part et d'autre de la particule). Les inclusions solides présentes dans la fibre jouent un rôle important pour la localisation de l'amorçage de la fissure. Les inclusions peuvent avoir un effet lors de la sollicitation mécanique mais aussi lors de la mise en forme même du matériau très étiré. Par une modification locale du champ de contrainte, les particules affectent l'organisation moléculaire locale (densité, cristallinité, orientation), créant un point de faiblesse permettant l'amorçage des fissures longitudinales.

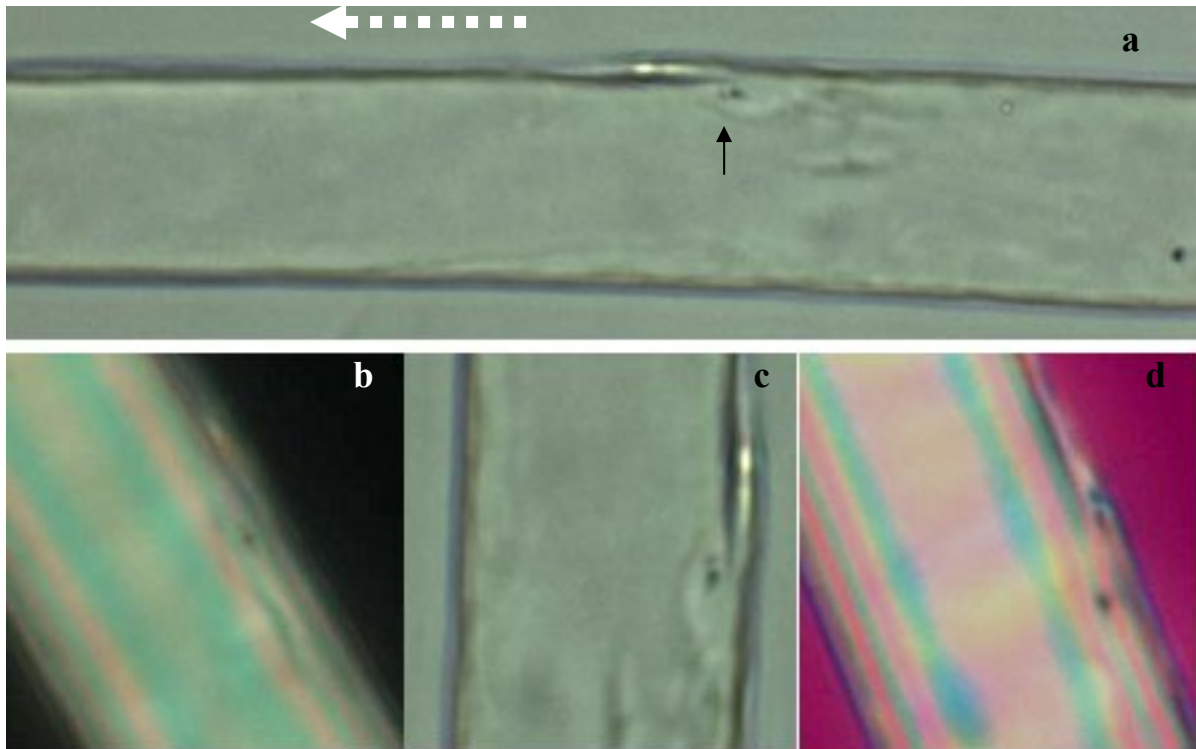


Figure 7-2 Fibres de PET1 rompues en fatigue observées en microscopie optique : la languette s'est séparée de la fibre au niveau de la base de la flèche pointillée et s'est propagée dans le sens de la flèche. Les clichés b, c et d sont des détails de cette zone observée en lumière polarisée (b), en lumière non polarisée (c), avec une lame d'onde (d).

Le rôle des inclusions solides peut être mis en évidence dans le cas des fibres de NYLON (cf. Figure 7-3). Là aussi, un changement de mise au point est utilisé pour confirmer la présence des inclusions et leur position relative par rapport à la surface de la fibre. Les clichés concernant le polyamide 6.6 révèlent le lien fort entre la géométrie de la fissuration et les positions des inclusions dans la fibre. Ainsi, la fibre observée sur les clichés a et b présente un arrachement de la languette en forme de biseau et deux particules sont détectées à chaque coin du biseau ; de même la fibre correspondant aux clichés c et d présente 4 particules suivant le contour de l'arrachement de la languette.

La Figure 7-4 présente les observations en microscopie optique des fibres de PET2 après rupture en fatigue. Dans le cas des fibres de PET2, il est difficile d'observer le rôle des inclusions dans l'amorçage des fissures par fatigue, car le ~~tel~~ nombre de particules est tel que la discrimination entre celles qui jouent un rôle et les autres est ardue. On peut quand même associer deux ou trois inclusions à la zone d'amorçage dans la plupart des cas. Dans le cas du cliché a, la forme de la zone d'arrachement correspond à la position des particules amorçant la fissuration.

Ces observations apportent donc une réponse à la question de la localisation de la fissuration : des inclusions solides sont responsables d'un affaiblissement local des propriétés du matériau permettant l'amorçage des fissures. Elles apportent aussi une explication sur la forme de la partie initiale de la languette, soit quasi ponctuelle, soit droite ou en biseau. Le profil de la partie arrachée est directement lié à la présence de particules, comme cela est présenté sur la Figure 7-5. Ces observations généralisent aussi le travail réalisé par Herrera

[HER04a] qui avait mis en évidence le rôle joué par les inclusions solides sur quelques ruptures exceptionnelles à profil de fissuration conique.

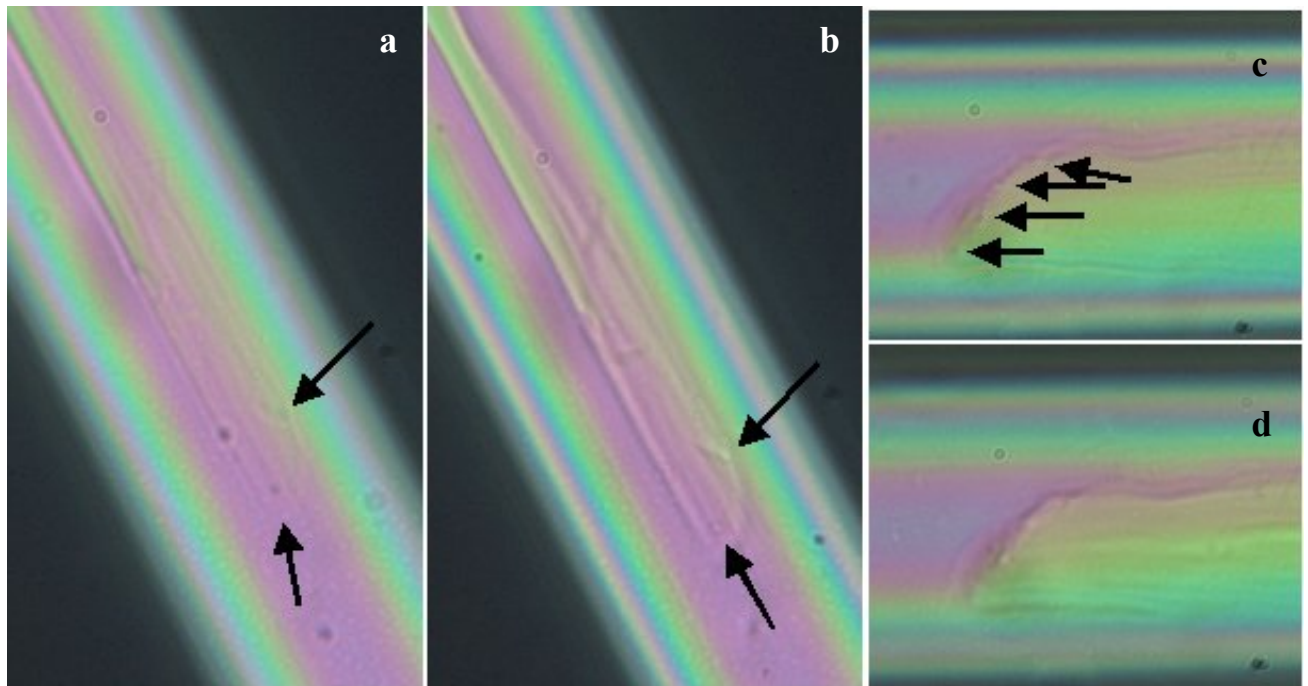


Figure 7-3 Observation en lumière polarisée de parties complémentaires de fibres de NYLON, visualisation d'inclusions solides, (a et b), (c et d) constituent chacune deux observations de la même zone avec des mises au point décalées.

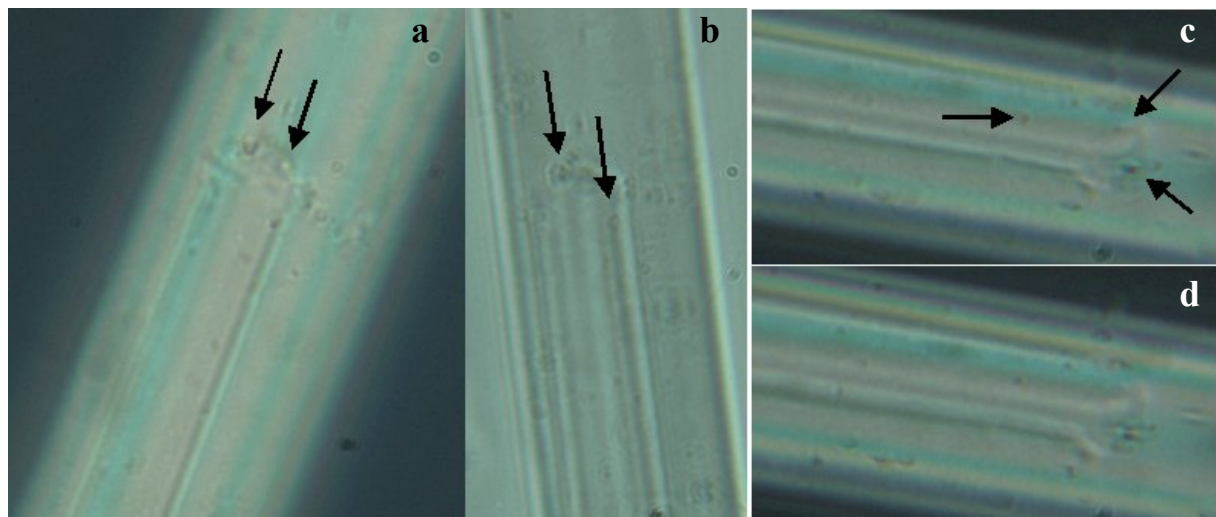


Figure 7-4 Observation en microscopie optique d'inclusions au niveau de la zone d'amorçage de fissure de fatigue sur les fibres de PET2.

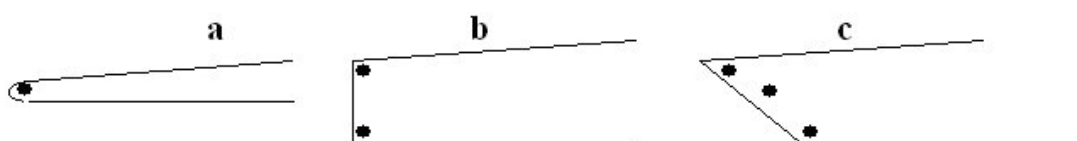


Figure 7-5 Schéma présentant le lien entre la forme de la partie initiale des languettes et la présence de particules : amorçage ponctuel (a), droit (b) et en biseau (c)

Observation en microscopie à balayage avec analyse EDS

Les inclusions sont aussi observées au MEB à l'aide de cartographie X au niveau de zone d'amorçage. La Figure 7-6 présente le premier stade d'amorçage d'une fissure de fatigue sur une fibre de NYLON. La zone d'arrachement observable à ce stade présente un contour triangulaire, le point d'amorçage supposé est situé dans le coin inférieur de ce triangle rectangle. Le cliché a été pollué par des poussières de calcium, phénomène classique lors de la manipulation manuelle des échantillons. Une poussière comportant du calcium est visible sur le bord supérieur droit de la zone d'arrachement, le signal correspondant observé par cartographie X est très net. La bonne définition du contour confirme la position surfacique de l'élément observé. La cartographie de l'élément silicium fournit une image 2D plus floue : deux zones présentent un nombre significatif de coups au niveau du coin supérieur droit et du coin inférieur du triangle. La forme, la nature et la position de cette hétérogénéité indique la présence d'inclusions subsurfaciques de silice au niveau de la zone d'amorçage.

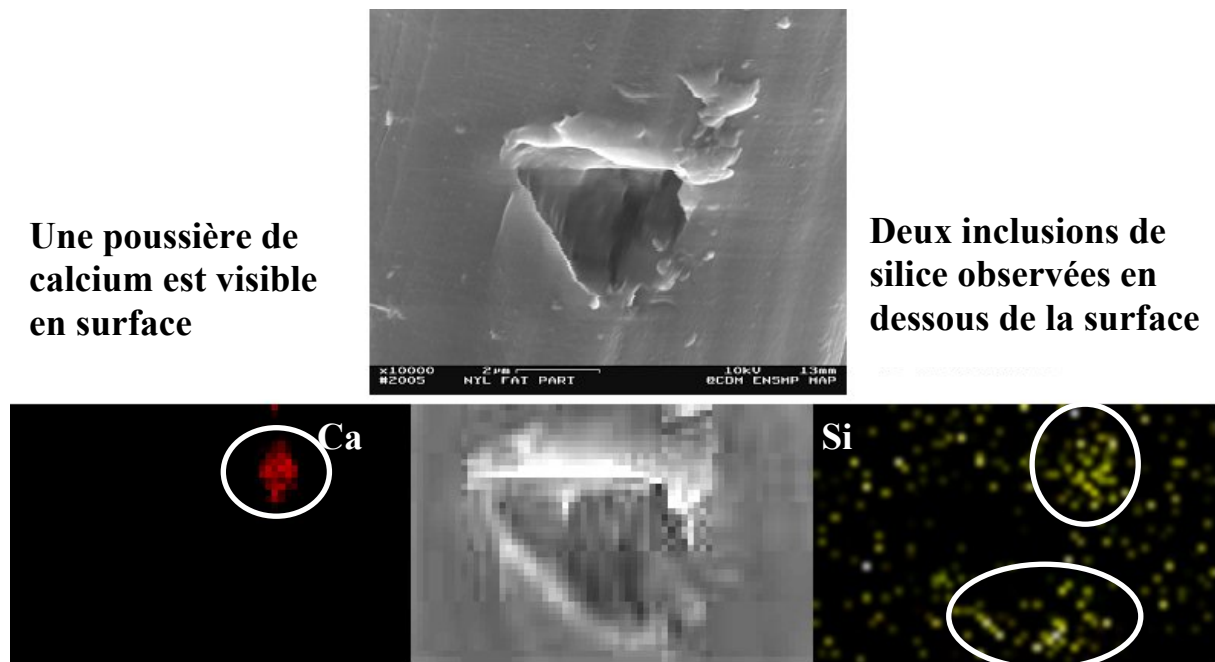


Figure 7-6 Visualisation par cartographie X d'une zone d'amorçage de fissure : observation d'une poussière de calcium en surface et mise en évidence de deux particules de silice situées sous la surface (détection floue).

Des observations MEB associées à des caractérisations élémentaires par EDS ont aussi été réalisées sur des fibres fatiguées après rupture en fatigue, un exemple sur une fibre de NYLON est présenté sur la Figure 7-7. Le cliché MEB fait apparaître une pollution en surface à proximité de la zone d'amorçage. La cartographie X de l'élément silicium conduit à la détection d'une particule d'environ $0.8\mu\text{m}$ de diamètre. Une analyse fine par spectrométrie permet de dissocier la poussière surfacique contenant du calcium de l'inclusion subsurfacique contenant du silicium. Le spectre ponctuel (a) est réalisé à un endroit neutre, à part le carbone, l'or et le palladium, un signal de brome ou d'aluminium est observé ainsi que des traces de silicium. L'aluminium pourrait provenir du ruban adhésif sur lequel sont positionnées les fibres. Dans le cas du spectre ponctuel (b), positionné sur l'hétérogénéité visible en surface, des signaux correspondant au calcium et au silicium sont observés en plus. Avec la

configuration (c), le pointage est réalisé juste au dessus de l'hétérogénéité, le signal de calcium disparaît tandis que le signal correspondant au silicium est toujours présent. Ainsi, sur cet exemple de zone d'amorçage de fissure par fatigue sur fibre de NYLON, la présence d'une inclusion contenant du silicium est mise en évidence.

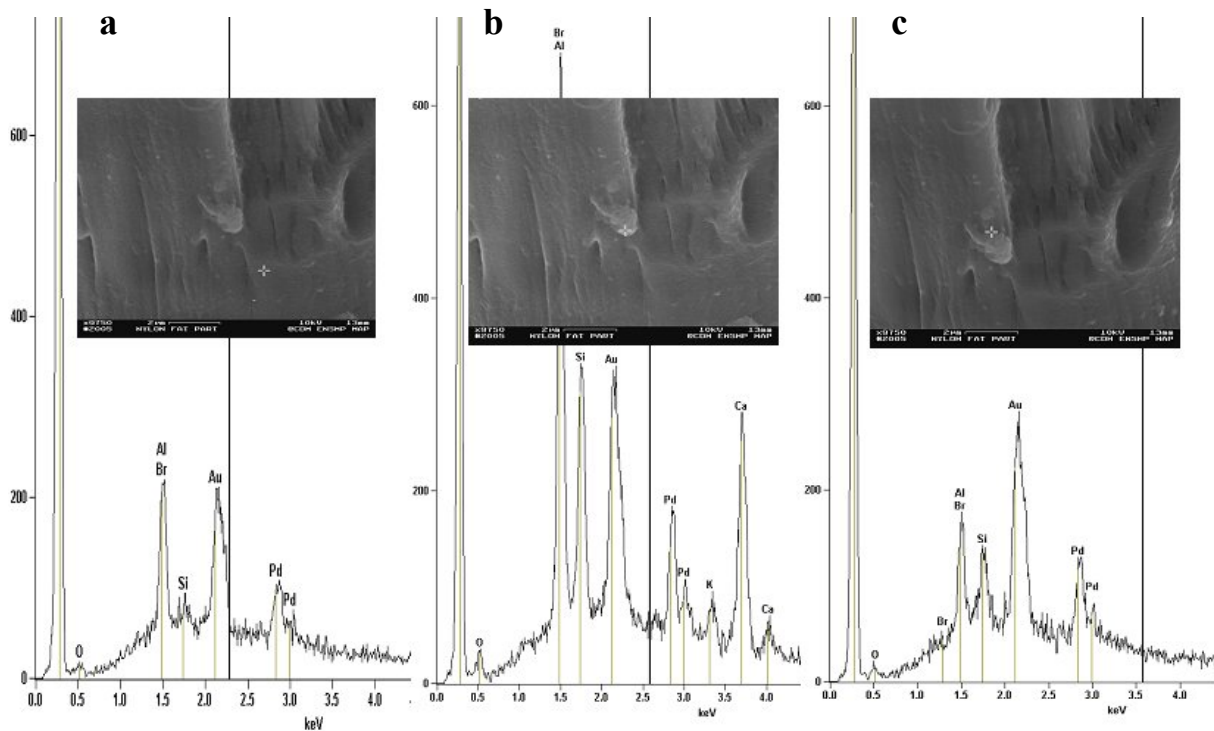
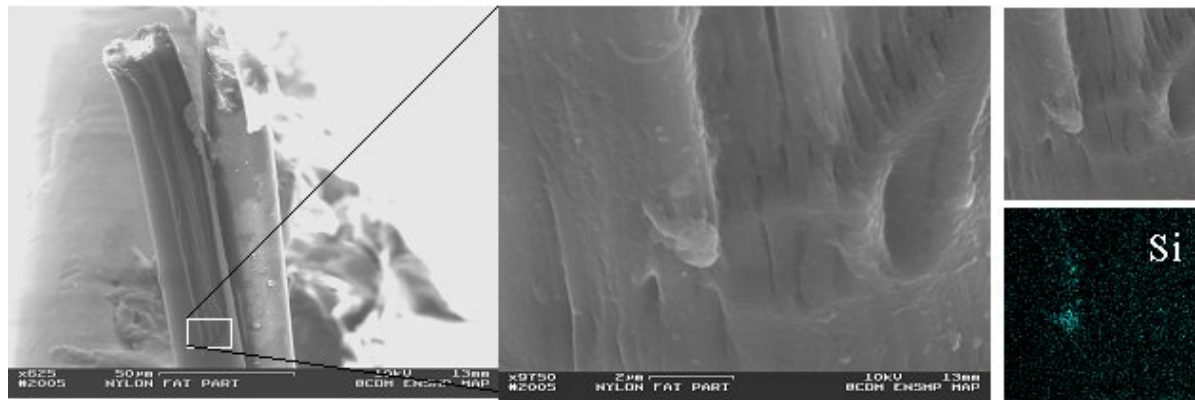


Figure 7-7 Partie complémentaire d'une fibre de NYLON rompue en fatigue comprenant une microanalyse X de la zone d'amorçage avec visualisation d'une particule de silice. La différenciation entre la poussière de calcium située en surface et l'inclusion de silice subsurfacique est réalisée à l'aide de trois spectres ponctuels : lieu neutre (a), sur la poussière en surface (b) et légèrement au dessus de la poussière (c).

b) Discrimination des particules

A l'aide de la microscopie optique et de l'analyse EDS au MEB, il a été possible d'associer à la majorité des zones d'amorçage de fissure de fatigue une inclusion de 0.5 à 1µm de diamètre. Mais comment expliquer à la vue du nombre d'inclusions observées dans les fibres brutes, qu'il n'y ait pas plus de multifissuration ? Pourquoi certaines particules

provoquent la fissuration tandis que d'autres ne semblent pas affecter le matériau ? Ainsi, sur la Figure 7-8, des fibres sont observées après rupture en fatigue : dans le cas du PET1, comme dans le cas du NYLON, apparaissent des zones avec deux ou trois particules proches qui n'ont pas conduit à des fissurations longitudinales et semblent inertes. De plus, pourquoi n'y a-t-il pas de différence, notable en terme de faciès et de durée de vie entre les PET1 et PET2, si les particules jouent un si grand rôle ? Nous allons tenter dans ce paragraphe de définir des éléments de discrimination des particules dans le cadre de leur rôle dans la fissuration par fatigue à température ambiante.

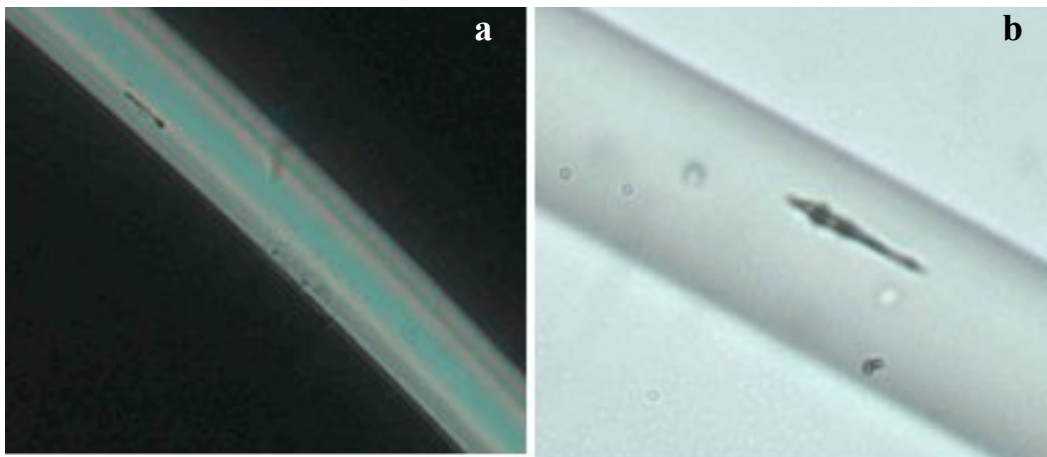


Figure 7-8 Observation de fibres fatiguées présentant des inclusions qui n'ont pas développé de fissuration dans leur environnement (a : fibre de PET1, b : fibre de NYLON).

Discrimination des particules en position

Les coupes microtomes conduisant à une observation optimale de la section des fibres ont permis de mettre en évidence un élément de discrimination des particules : leur position radiale. Le cliché a de la Figure 7-9 présente une fibre de PET1 rompue après un essai de fatigue : il y a eu une double fissuration parallèle qui a conduit à la création d'une double languette. La partie complémentaire de cette fibre a été coupée avec le microtome ; un exemple de section d'épaisseur $1\mu\text{m}$ est présenté sur le cliché b de la Figure 7-9.

Les trois autres clichés de la Figure 7-9 correspondent à l'observation d'une même section mais avec des conditions différentes : lumière polarisée en (c), différentes mises au point entre (d) et (e). Cette section présente une fissuration courbe parallèle à la surface (1). De plus, deux particules sont observables : une située nettement dans la zone de cœur (2), l'autre très proche de la surface et au milieu de la fissure (3).

On voit ainsi que deux particules situées sur la même section ont eu des conséquences différentes sur la fibre : celle située relativement à cœur est restée inactive. Quant à la particule située à proximité de l'interface cœur / peau, elle a conduit à la fissuration du matériau au niveau de cette interface. Cette remarque est en accord avec l'observation classique d'un amorçage de fissure de fatigue juste sous la surface à température ambiante : seules les particules localisées à proximité de la surface ($<1.5\mu\text{m}$) provoquent la fissuration longitudinale de fatigue.

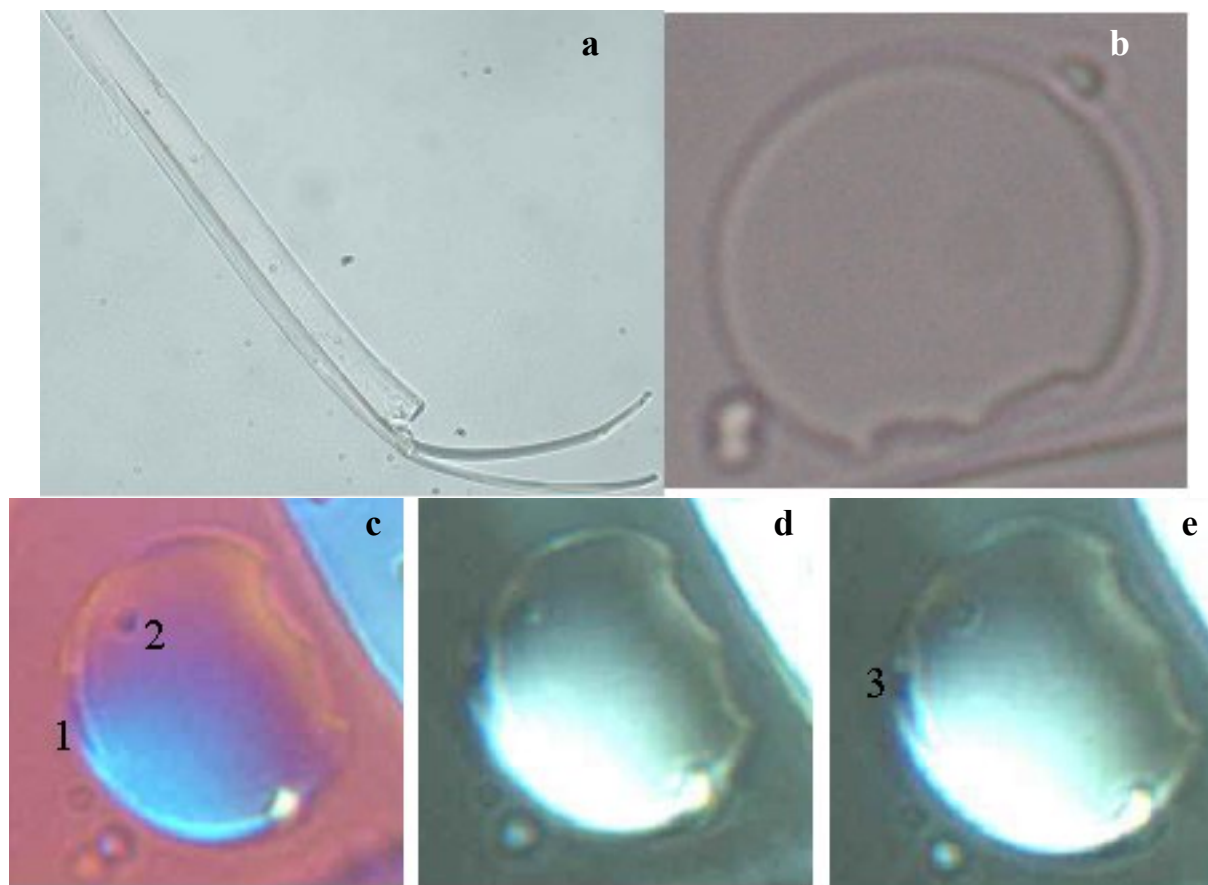


Figure 7-9 Fibre de PET1 fatiguée présentant une double languette (a), exemple de coupe microtome de 1 μ m de la partie complémentaire de cette fibre (b). Les clichés (c), (d) et (e) sont des détails d'une coupe particulière présentant une fissure (1) et deux particules (2) et (3).

Discrimination des particules possible en nature

La discrimination des particules, entre celles qui jouent un rôle prépondérant dans la fissuration et les autres, peut aussi être liée à leur nature, et plus particulièrement, à la nature des interactions qu'elles développent avec le polymère voisin. La différence importante de modules entre le polymère et les inclusions solides, quelles soient composées d'oxyde de titane ou de silice, conduit à considérer un élément dur et indéformable dans une matrice molle. La nature de l'interface entre l'hétérogénéité et la matrice polymère peut conduire dans le cas d'une adhésion nulle à un comportement de type grelot. Dans le cas d'une adhésion forte, la matière est très déformée localement.

La Figure 7-10 présente des observations de fibres de PET2 fatiguées en lumière polarisée dans une configuration proche de l'extinction géométrique. Dans ce cas, il est possible de faire apparaître deux familles de particules : certaines ont modifié la matière à grande échelle, avec un changement de l'orientation et donc, de la biréfringence locale sur plusieurs micromètres. Ces inclusions indiquées par des flèches présentent une forme « d'œil ». D'autres particules ne semblent pas avoir modifié le polymère voisin. De plus, sur le cliché (b) qui présente une partie complémentaire de languette au niveau d'une rainure

laissée par la languette, deux de ces inclusions en forme d'œil sont situées l'une au niveau du fond du rainurage et l'autre au niveau du bord.

Ainsi, selon leur nature, les inclusions modifient plus ou moins le polymère voisin et peuvent provoquer un point de faiblesse facilitant l'amorçage de la fissure ou son passage. Une étude centrée sur cette question permettrait de définir les meilleures conditions d'adhésion inclusion / matrice polymère pour limiter l'endommagement local.

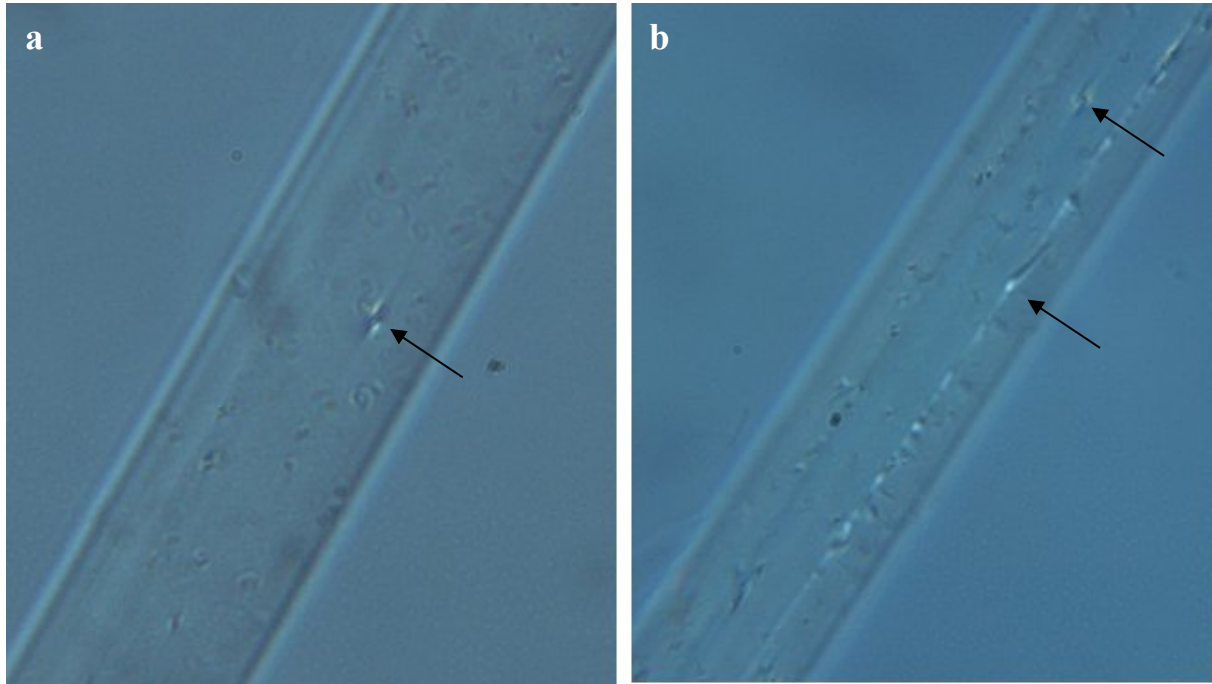


Figure 7-10 Observation de fibres de PET2 fatiguées en lumière polarisée dans une configuration proche de l'extinction géométrique. Zone sans endommagement apparent (a), zone avec un rainurage complémentaire à une languette (b).

c) Observation du rôle de l'interface cœur/peau pour l'amorçage des fissures

Les coupes microtomes de parties complémentaires de fibre après rupture en fatigue ont permis de mieux comprendre la succession d'événements lors de la fissuration par fatigue à température ambiante. Au cours de la description des coupes microtomes, pour plus de clarté, une localisation par positionnement angulaire avec 0° positionné en haut de la coupe et le sens de rotation horaire ont été utilisés comme conditions d'observation.

Cas d'une fibre de PET1

La Figure 7-11 présente une série de coupes microtomes réalisées sur une partie complémentaire de fibres de PET1 fatiguée. Plus de 250 coupes de $1.5\mu\text{m}$ d'épaisseur sont réalisés à partir du point de rupture terminal. Elles sont représentées dans l'ordre inverse de la coupe : le cliché (o) est à proximité immédiate du point de rupture en fluage, le cliché (a) correspond au premier signe visible d'endommagement. La représentation correspond à peu près à l'historique de l'endommagement de la fibre avec fissuration à proximité de la peau et pénétration vers le cœur de la fibre associée à la réduction de la section. Les différentes étapes de cet endommagement vont maintenant être décrites.

Sur les clichés (a), (b) et (c), il y a une forte modification de la biréfringence au niveau de la zone de peau à 0° exprimant une forte variation d'orientation, signe d'un endommagement local. Les clichés (d) et (e) présentent une fine ligne courbe sombre de séparation entre deux zones dans la même région proche de 0° . Ces clichés mettent en évidence la rupture de l'interface entre la peau d'une épaisseur de $0.8\mu\text{m}$ environ et le cœur de la fibre. Sur les clichés suivants, une fine pellicule de matière est manquante : la languette est partie. Au niveau des deux bords de la rainure laissée par la languette, deux points blancs visibles sur les clichés f à j indiquent une déformation locale importante sûrement due à une contrainte locale élevée. La fissure pénètre ensuite lentement vers le cœur de la fibre : la section de forme concave est réduite très régulièrement. A partir du cliché (i), une autre zone d'endommagement apparaît dans la région voisine de 200° . Il y a de même, une biréfringence différente entre la zone de cœur et la zone de peau et une séparation des deux zones (k) et sur le dernier cliché (o), un second point de fissuration est observé.

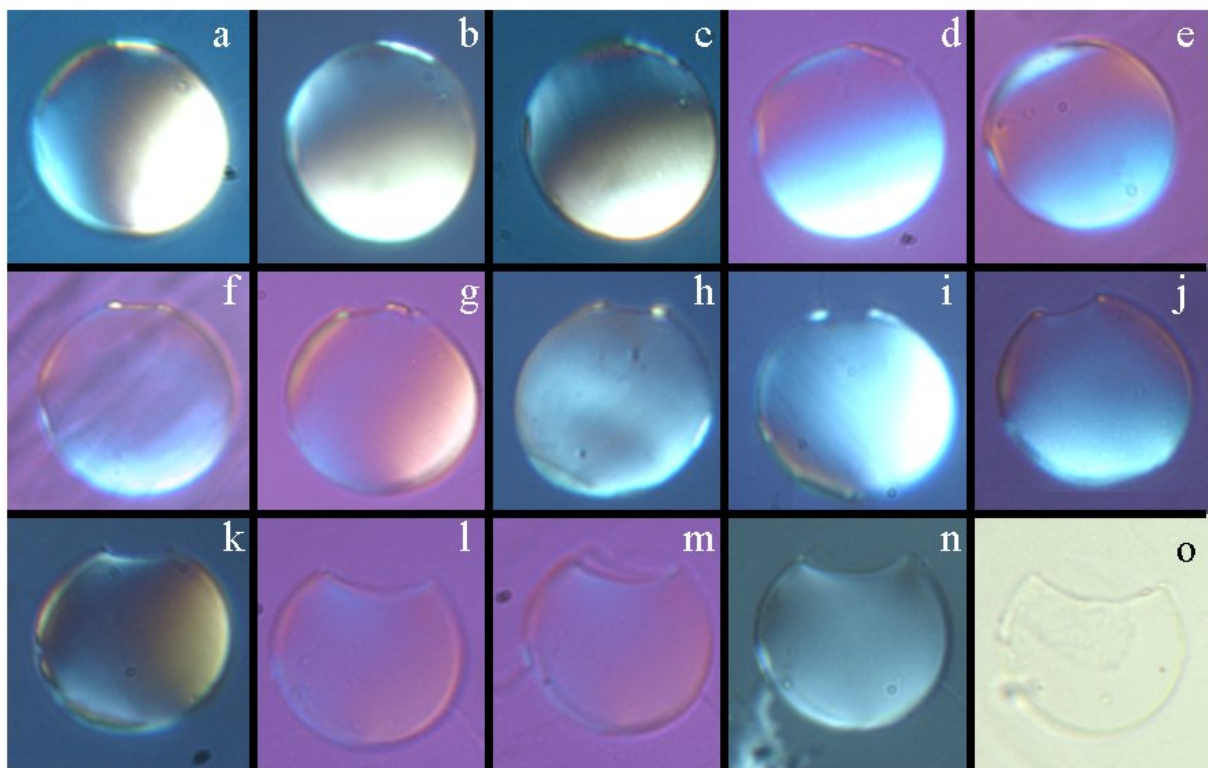


Figure 7-11 Série de coupes de $1.5\mu\text{m}$ choisies parmi les 250 coupes réalisées sur une partie complémentaire de fibre de PET1 présentant une rupture en fatigue, observations en lumière normale, polarisée ou parfois avec une lame d'onde.

Ces observations permettent d'identifier un paramètre important pour la fissuration en fatigue à température ambiante : l'interface cœur / peau. Ainsi, cette interface apparaît comme un point faible de la structure et constitue un lieu préférentiel de fissuration avant la pénétration de la fissure vers la zone de cœur. Cette caractéristique matériau explique la discrimination des particules en position : c'est la combinaison de la présence d'une particule et de l'interface cœur / peau faible qui donne les conditions favorables d'amorçage de fissure. Dans le cas des coupes microtomes, la particule n'est pas forcément visible, car elle peut être éjectée lors de la coupe.

Cas d'une fibre de NYLON

Afin de généraliser le rôle de l'interface cœur / peau pour la fatigue des fibres thermoplastiques, des observations identiques ont été réalisées sur des fibres de NYLON. Une série de coupes microtomes réalisées sur une partie complémentaire de fibre de NYLON après rupture en fatigue est présentée sur la Figure 7-12 :

- Le premier signe d'endommagement est constitué par un bourrelet à 0°, formé par une excroissance de la zone de peau (a), la section perd sa forme circulaire.

- Sur le cliché (b), la zone de peau est localement détachée du cœur de la fibre. Puis en (c) et (d), une fissuration dans le cœur de la fibre apparaît dans la même zone. Le cliché (e) permet de mettre en évidence une fois de plus le rôle joué par les inclusions solides : une particule est visible entre les lèvres de la fissure. La fissure pénètre au cœur de la fibre faisant apparaître une languette en f et g puis, celle-ci est détachée à partir du cliché (h). Cette configuration d'amorçage rappelle celle observée sur la Figure 7-2 avec une languette dont un fragment subsiste sur la partie complémentaire.

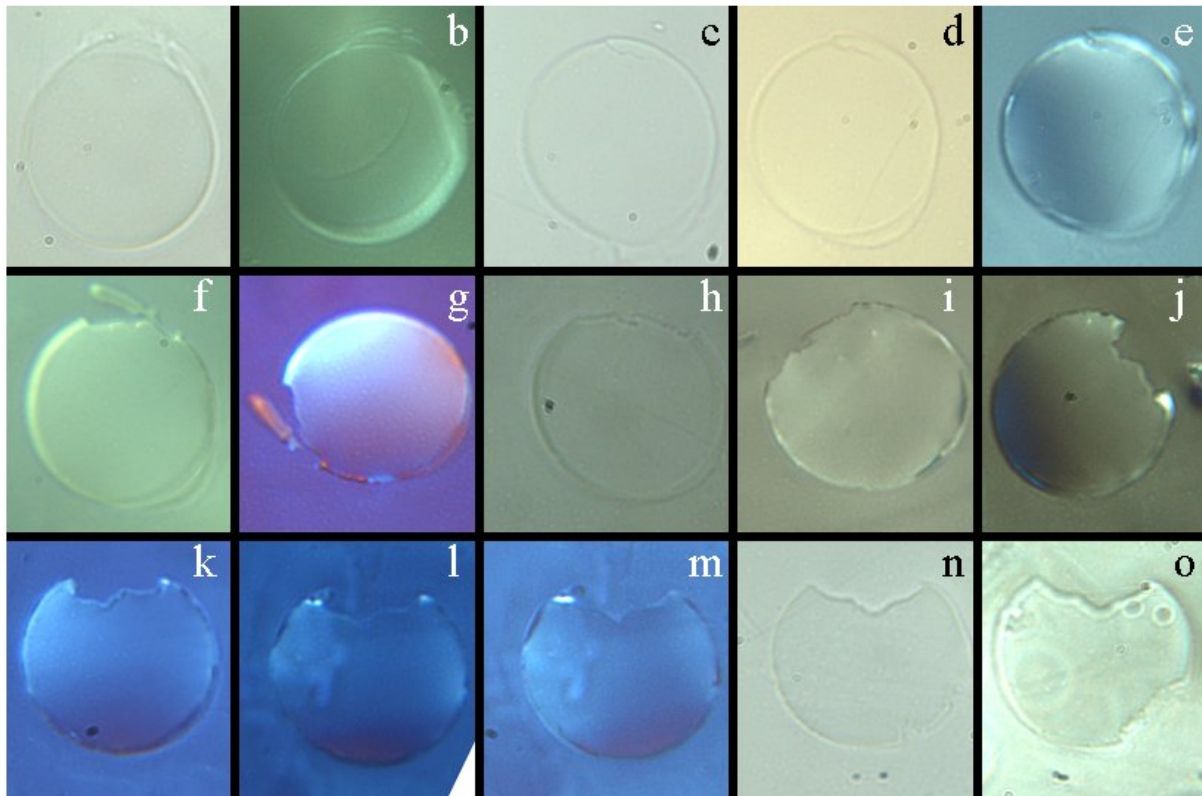


Figure 7-12 Série de coupes de 1.5 μ m choisies parmi les 150 coupes réalisées d'une partie complémentaire de fibre de NYLON présentant une rupture en fatigue, observations en lumière normale, polarisée ou parfois avec une lame d'onde.

La fissure de fatigue observée sur le cliché j présente un profil très irrégulier. La complexité du profil est sans doute due à l'interaction des influences de plusieurs inclusions, facteurs d'amorçage et de propagation. Au fur et à mesure de la pénétration, le profil tend vers une forme régulière courbée vers l'extérieur de la fibre visible sur le dernier cliché. Toute irrégularité au niveau du profil conduit à des concentrations locales de contraintes importantes dont une trace visible est la forte biréfringence de certaines zones, signe d'une orientation locale anormale. Le système s'autorégule pour tendre vers un profil lisse.

A partir du cliché (c), une seconde zone d'endommagement est observable : un bourrelet à 120°. Il est plus ou moins visible sur les clichés suivants jusqu'en (i) où deux zones de séparation entre le cœur et la peau sont observables à 90° et 120°. Cette seconde zone d'endommagement confirme la généralité du mécanisme de fissuration à température ambiante : la première étape est l'endommagement de l'interface cœur/peau avec dans le cas du polyamide 6.6, la formation d'un bourrelet puis la séparation de la peau et du cœur.

Le fait que la zone de peau tende à s'écarter du cœur de la fibre une fois l'interface rompue indique que la peau était figée dans un état de compression circonférentielle. Cet état de compression est en accord avec le mécanisme supposé de refroidissement de la fibre lors de sa mise en forme : tandis que la partie externe est déjà figée, la densification par cristallisation de la partie interne place la partie externe en compression.

2) Paramètres impliqués pour le mécanisme à chaud

A partir d'observations similaires réalisées sur des fibres fatiguées à chaud (80°C et 120°C), les paramètres microstructuraux impliqués dans la fatigue vont être mis en évidence et permettront de proposer un mécanisme de rupture à chaud.

a) Rôle des particules

La visualisation des inclusions par microscopie optique s'avère plus difficile dans le cas de la fatigue à chaud car les faciès sont plus complexes et présentent de nombreuses irrégularités masquant parfois des inclusions. La Figure 7-13 permet d'observer dans le cas des fibres de PET1, des inclusions au niveau de la pseudo languette caractéristique de la fatigue à chaud, ces inclusions sont localisées par des cercles. Les trois inclusions observées sur le cliché (a) sont situées à l'extrémité de la pseudo languette et au niveau du changement de profil de la pseudo languette. Les inclusions solides jouent là encore, un rôle primordial dans la localisation de la fissuration ; par contre, les particules actives ne sont pas forcément situées à proximité de la surface de la fibre. Il y a toujours des inclusions inactives, un exemple indiqué par une flèche est visible sur le cliché (b).

Les clichés de la Figure 7-14 correspondent à des fibres de NYLON rompues en fatigue à chaud. Une pseudo languette est observable sur le cliché a dont les deux bords sont indiqués par des flèches. Deux inclusions entourées sont visualisées au niveau de cette fissure. Les clichés b et c avec deux mises au point différentes mettent en évidence la présence d'une particule sur le bord de la pseudo languette.

Les observations en microscopie optique de fibres fatiguées à chaud permettent de généraliser le rôle des particules pour la fissuration par fatigue à chaud. Alors que le mécanisme évolue, avec une fissuration beaucoup plus courte et un amorçage plus à cœur de la fibre, les particules continuent de jouer un rôle important dans la localisation de la fissuration.

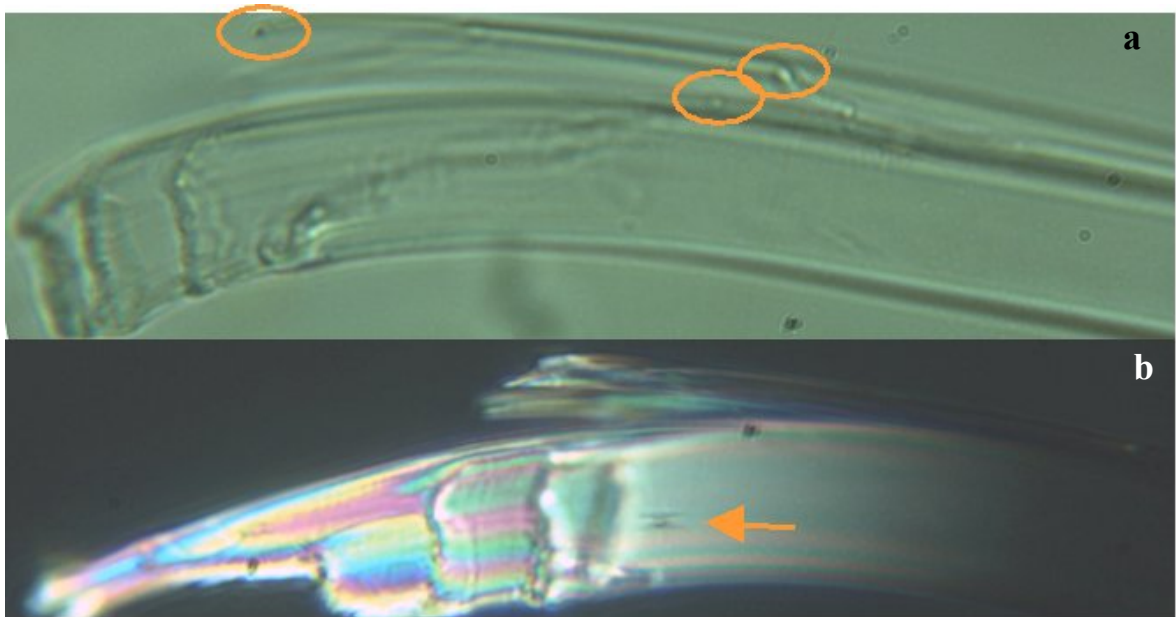


Figure 7-13 Observation en microscopie optique de fibre de PET1 après rupture en fatigue à 80°C.

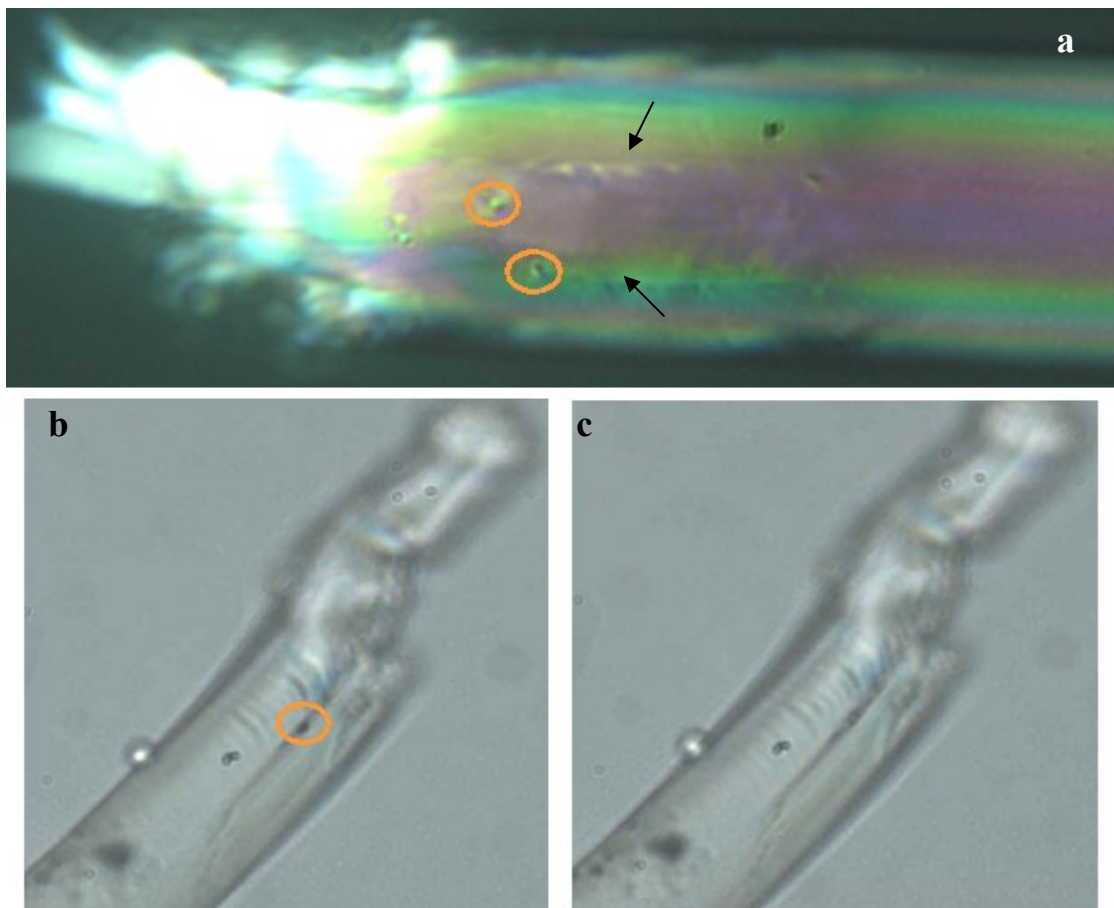


Figure 7-14 Observation en microscopie optique de fibre de NYLON après rupture en fatigue à 80°C.

L'utilisation de l'analyse EDS au MEB a aussi permis de détecter des particules à proximité immédiate de la zone de rupture. Deux analyses concernant des fibres de NYLON après rupture en fatigue à chaud sont présentées sur la Figure 7-15.

La première analyse fait apparaître un faciès à mi-chemin entre les faciès classiques à température ambiante et les faciès caractéristiques de l'endommagement à chaud : une languette courte est visible sur la partie droite du faciès. Une cartographie X de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ est effectuée au niveau d'une zone de rupture terminale de type traction. Elle indique la présence d'une inclusion de forme relativement circulaire dans le plan d'analyse et de taille caractéristique proche de $0.8\mu\text{m}$. Il s'agit a priori d'une inclusion pseudo-sphérique de silice. Son emplacement au cœur de la zone de déformation plastique et de rupture de macrofibrilles suggère qu'elle a joué un rôle important pour la localisation de l'amorçage de la fissure finale en traction.

La seconde analyse concerne une fibre de NYLON présentant un faciès de rupture classique à chaud avec une pseudo languette courte visible en haut du faciès. La cartographie X de $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ est réalisée dans une zone de rupture située à la jonction entre une fissuration longitudinale et une zone de rupture perpendiculaire à l'axe de la fibre présentant des ruptures de fibrilles. L'analyse fait apparaître les éléments silicium, brome et oxygène. Il s'agit donc vraisemblablement d'une inclusion de silice supportant du brome utilisé comme antioxydant. Cette association, silicium et brome, avait été précédemment observée lors des analyses post pyrolyse (Chapitre 3). Le rapport de forme de l'objet analysé est étonnant : il est trois fois plus long que large. Cette observation n'illustre pas forcément la forme réelle de l'objet car, l'inclusion est sous la surface inégale de polymère et l'absorption du faisceau d'électrons et du rayonnement réémis par la cible peuvent masquer une partie du signal. Il est difficile de définir le rôle joué par cette particule pour l'endommagement. Il est probable que cette inclusion ait joué un rôle en provoquant une bifurcation de la fissure longitudinale rendant possible une transition vers une fissuration de type traction.

Dans les deux cas observés, les particules semblent impliquées dans la dernière étape du mécanisme de fatigue, l'amorçage de la fissuration en traction. Avec les observations réalisées en microscopie optique, il apparaît donc que les particules peuvent jouer un rôle à chacune des étapes de l'endommagement par fatigue : amorçage de la fissure de fatigue, développement de la fissure et amorçage de la rupture terminale.

Ces observations conduisent aussi à se demander si les particules ne jouent pas un rôle pour la localisation de la rupture en traction monotone classique à température ambiante et à chaud. En effet, en considérant la fissuration longitudinale comme une simple étape permettant la réduction de la section, la dernière étape de fissuration correspond à la rupture en traction (pour le polyamide 6.6) d'une fibre avec une section réduite. Si les inclusions solides jouent un rôle lors de cette étape à la fin d'un essai de fatigue, pourquoi ne le joueraient-elle pas directement lors d'un essai de traction simple ? Dans cette perspective, quelques observations réalisées en microscopie optique et au MEB avec analyse EDS réunis dans l'annexe A tendent à soutenir cette hypothèse. Le cœur du sujet étant la fatigue, nous n'avons pas développé ce point. Une étude plus complète serait nécessaire pour quantifier l'impact réel des inclusions pour les essais de type traction et fluage.

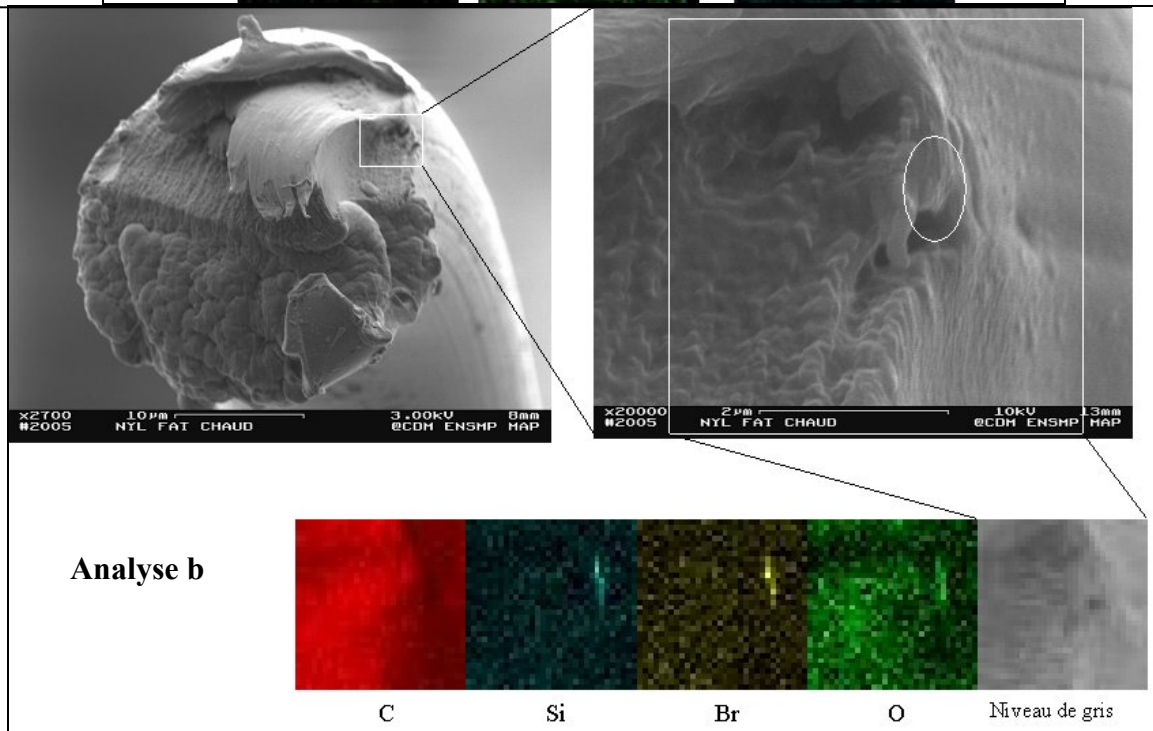
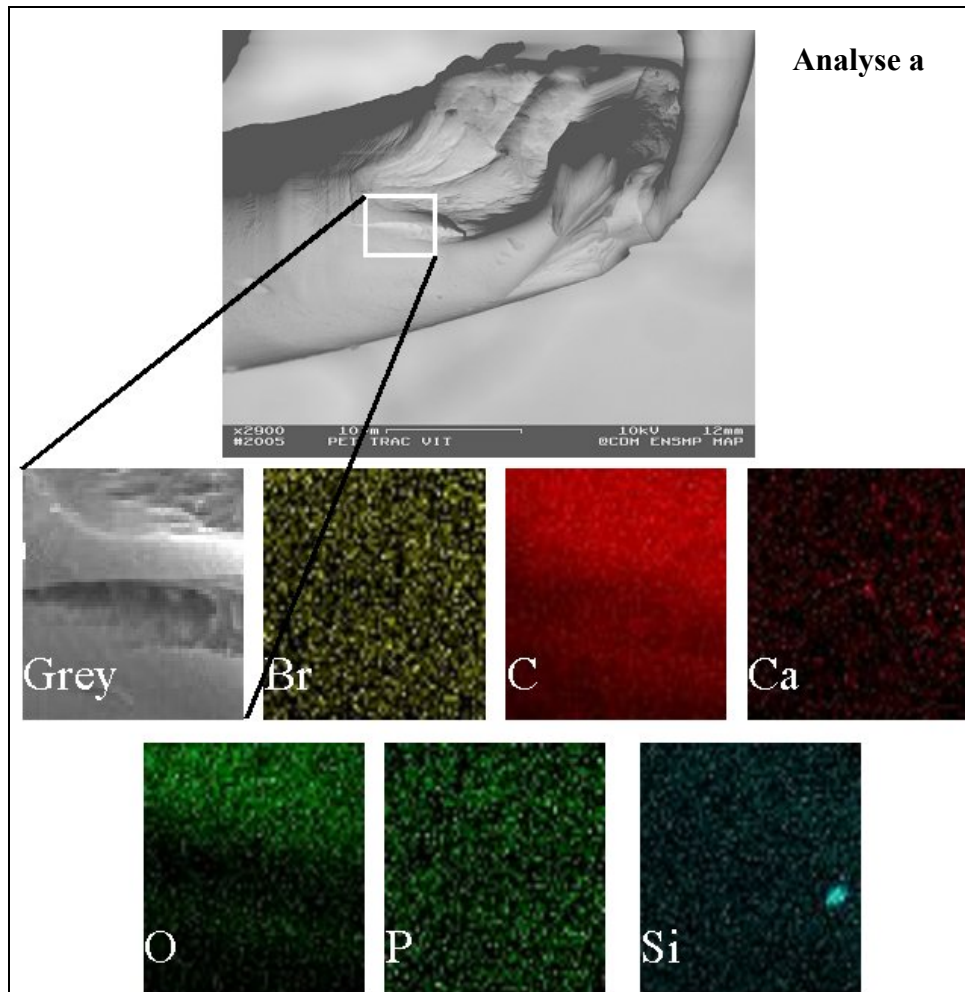


Figure 7-15 Deux observations MEB associées à des analyses EDS de fibres de NYLON ayant rompu en fatigue à chaud, visualisation d'inclusions contenant du silicium pour la première analyse et contenant du silicium, de l'oxygène et du brome pour la seconde.

b) Les différentes étapes d'endommagement

Dans le cas du NYLON

Une série de coupes microtome réalisées sur une fibre de NYLON après rupture en fatigue à 80°C est présentée sur la Figure 7-16. Le caractère historique de la représentation dans l'ordre inverse de la coupe introduit pour la fatigue à température ambiante n'a plus lieu d'être : il n'y a plus de pénétration lente de la fissure avec réduction progressive de la section. Plusieurs événements endommageants ont lieu simultanément et la dimension longitudinale de fibre concernée par la détérioration est beaucoup plus faible.

Ces clichés réalisés en lumière polarisée font apparaître une structure de type « croix de Malte » qui rappelle les observations de sphérolites dans les matériaux polymère semi cristallins massiques. Cette texture est le signe d'une organisation cristalline à symétrie centrale. Cette structure est visible au même point de la section sur plusieurs coupes successives ; cela indique la forme d'un ellipsoïde avec un grand axe de typiquement 5µm orienté selon l'axe de la fibre et un petit axe de 1µm. L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer l'apparition de cette structure dans les fibres de NYLON fatiguée à chaud est la modification de la structure cristalline sous contrainte à proximité d'une particule. Les fibrilles initialement orientées dans l'axe de la fibre acquièrent en périphérie d'une particule une orientation en fuseau autour de la particule par recristallisation locale sous contrainte, elles se figent avec leur nouvelle orientation après retour à température ambiante.

Les coupes représentées font apparaître un endommagement à partir de la surface aux environs de 0°. Du cliché a au cliché j, la fissure pénètre de plus en plus dans la fibre. Le profil n'est pas identique à une fissuration classique à température ambiante car la pénétration dans la fibre se fait vers le cœur et pas du tout au niveau de la surface, ne suivant pas de forme concave régulière. Deux croix de Malte visibles à proximité de cette zone de fissuration dès le cliché a sont peu à peu absorbées : ces zones semblent faciliter la propagation et la pénétration de la fissure dans la fibre.

La zone située en bas à droite de la coupe est complexe. Deux facteurs se conjuguent pour rendre le cliché complexe : un endommagement de la fibre et un artefact de coupe. Si l'on considère un faciès typique de fatigue à chaud, comme représenté sur la Figure 7-17, on peut imaginer que le couteau en diamant qui vient couper la section réalise une coupe propre jusqu'à ce qu'il rencontre la pseudo languette et les multifissurations longitudinales associées. Comme la cohésion latérale est moins bonne, le matériau se courbe sous l'effet de la coupe. La direction de coupe n'est plus perpendiculaire à l'axe de la fibre donc la biréfringence augmente fortement dans cette partie de la coupe car la visualisation ne se fait plus perpendiculairement à l'axe d'orientation des molécules. Les clichés c, d et e de forme oblongue comportent ainsi des fragments de fibre normalement situés dans les sections suivantes.

Les clichés h bis et k bis en lumière non polarisée mettent en évidence le rôle prépondérant des inclusions situées dans la zone de cœur pour l'endommagement de la fibre par fatigue à une température proche de la température de transition vitreuse. Les clichés g et h présentent un fort endommagement à 90° et trois particules sont observées au milieu de cette zone dégradée. De même, sur la série de clichés de h à l, une nouvelle fissure semble se propager à partir du fond de la fissure préexistante développée à partir de la surface à 0°. Le cliché k bis met en évidence une particule sur le chemin de cette fissure.

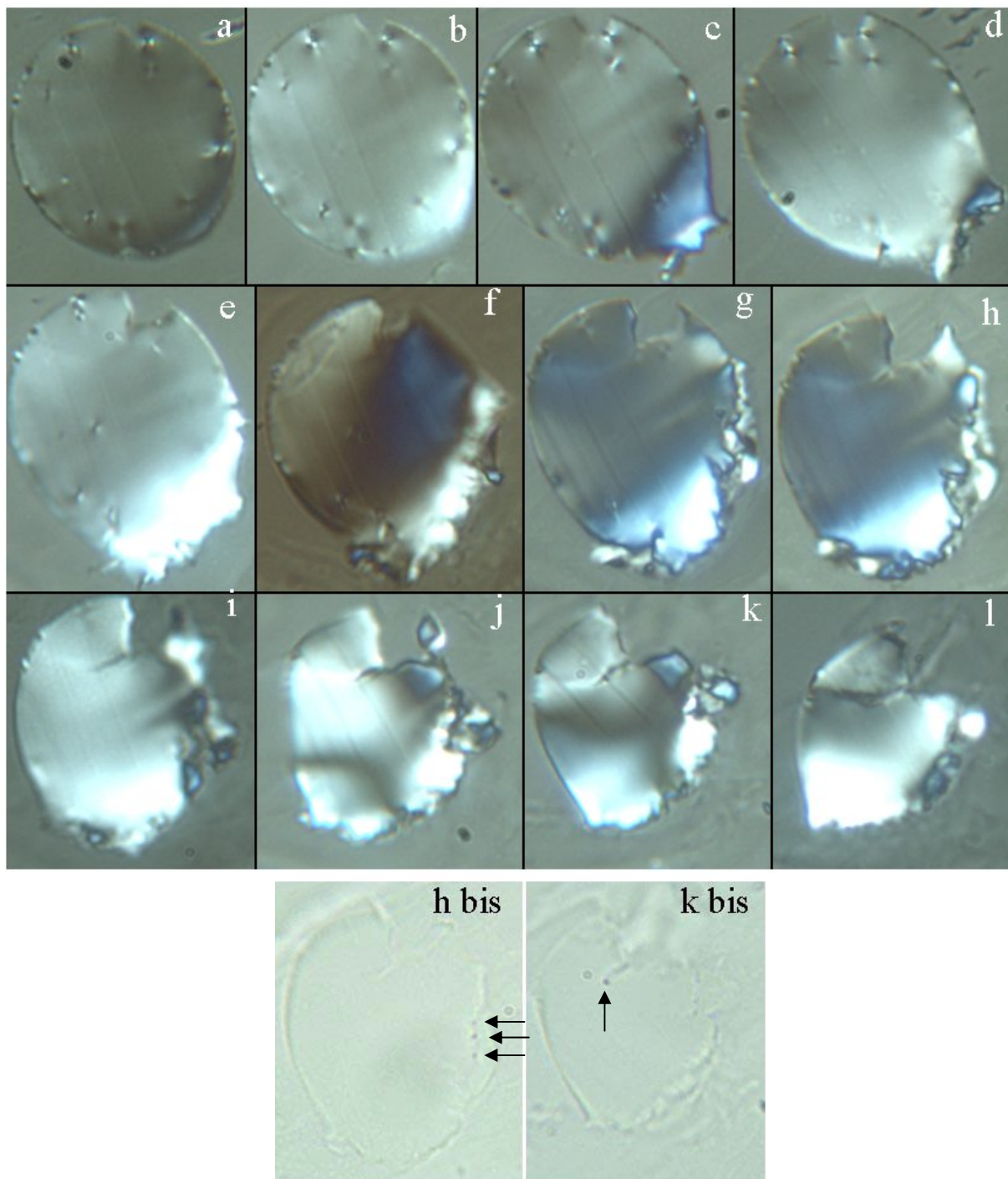


Figure 7-16 Série de coupes microtomes de 1 μm d'une fibre de NYLON après rupture en fatigue à chaud obtenue avec lumière polarisée, les coupes sont représentées dans l'ordre inverse de coupe. h bis et k bis correspondent respectivement aux coupes h et k observées en lumière non polarisée permettant la mise en évidence d'inclusions.



Figure 7-17 Faciès MEB de fissuration à chaud sur fibre de NYLON avec une pseudo languette et une zone complexe de multifissuration longitudinale à proximité.

Dans le cas du PET1

Des séries de coupes microtomes ont été réalisées sur les fibres de PET1 après des essais de fatigue à 80°C (Figure 7-18) et à 120°C (Figure 7-19).

Les coupes réalisées sur la fibre fatiguée à 80°C mettent en évidence une pseudo languette d'épaisseur constante sur les clichés c, d et e. Le cliché b indique que des mécanismes d'endommagement peuvent apparaître en surface mais cet endommagement ne s'est pas développé. Sur cette série, nous n'avons pas été en mesure de récupérer toutes les coupes en particulier la zone à proximité de la rupture terminale.

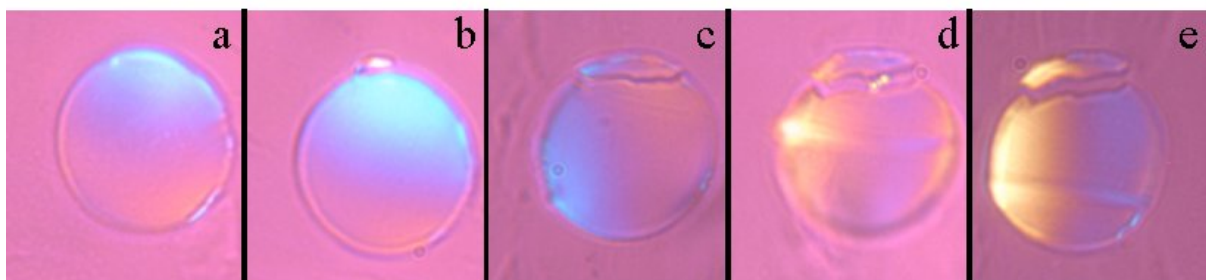


Figure 7-18 Série de coupes microtomes de 1.5 µm d'une fibre de PET après rupture en fatigue à 80°C obtenue avec lumière polarisée et avec une lame d'onde.

La série réalisée sur une fibre de PET1 fatiguée à 120°C fournit des informations intéressantes sur le mécanisme de fissuration à chaud. Les clichés font apparaître quatre événements endommageant se développant en parallèle:

- à 0°, une fissuration à partir de la surface observée classiquement à température ambiante. L'amorçage est visible sur les clichés c, d et e. La propagation vers le centre de la fibre se développe ensuite. (à partir de h),
- à 45° à partir du cliché j, une pseudo languette épaisse est observée avec une épaisseur constante identique aux observations réalisées à 80°C ,
- à 340° dans la zone de cœur de la fibre, une fissuration interne visible sur les clichés c à n se développe avec une particule au cœur de cette fissure visible sur le cliché g bis en lumière non polarisée,
- au cœur de la fibre sur les clichés o, p et q, une fissuration interne importante est mise en évidence, trois inclusions sont observées en p bis et q bis au cœur de cette zone de fissuration.

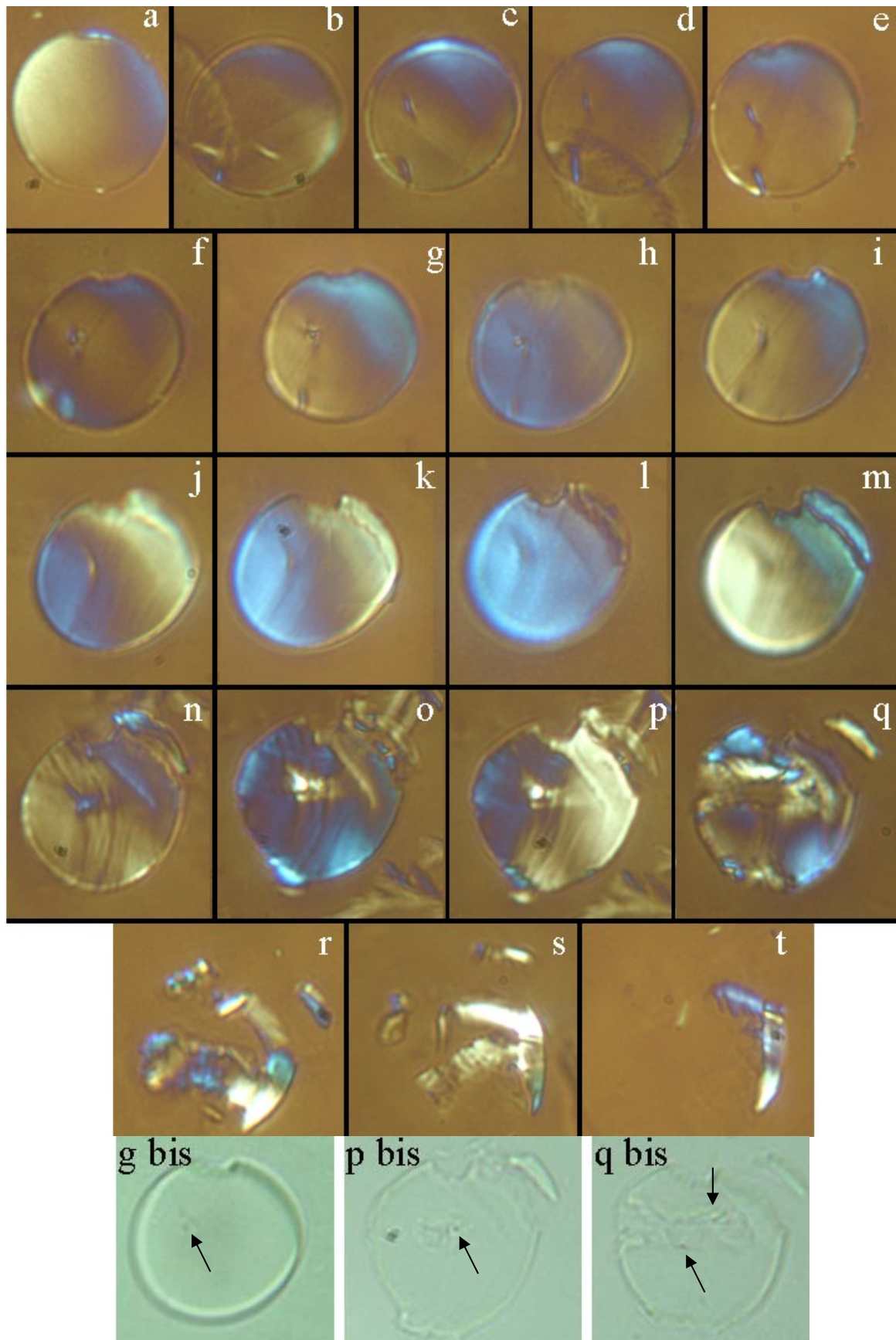


Figure 7-19 Série de coupes microtomes de 1.5 μm d'une fibre de PET1 après rupture en fatigue à 120°C en lumière polarisée. Les coupes g bis, p bis, q bis correspondent aux coupes g, p et q observées en lumière non polarisée avec mise en évidence des inclusions.

A partir du cliché o, l'ensemble de la fibre est fortement endommagée : il y a coalescence des différentes fissurations. Chacune des fissurations n'a pas le même impact sur la fibre. Le principal endommagement est lié à la fissuration au cœur de la fibre due à la présence des trois particules dans une zone restreinte.

Avec l'observation des coupes microtomes réalisées sur les fibres de PET1 et de NYLON à chaud. Un mécanisme différent de celui observé à température ambiante apparaît : la fissuration a lieu à proximité de particules situées sur l'ensemble de la section et non forcément à proximité de l'interface cœur / peau. Ainsi, la discrimination en position des particules disparaît. Les variations cœur / peau ne semblent plus avoir d'effet particulier sur la fissuration. L'endommagement se développe préférentiellement au niveau des sections présentant de nombreuses particules (3 ou plus). Les fissures se propagent parallèlement à l'axe de la fibre sans pénétration dans la fibre et sans forcément déboucher à la surface (fissuration interne). L'ensemble de la fibre est fortement affecté par de multiples fissurations internes.

c) Peut-on dissocier les effets thermiques et mécaniques ?

Comme la fatigue à chaud fait apparaître un mécanisme différent de celui à température ambiante avec, en particulier, une absence d'influence de l'interface cœur / peau, il apparaît important de savoir si il est possible de dissocier les effets thermique et mécanique. L'objectif est de déterminer si le passage des fibres à une température supérieure à la T_g permet de diminuer ou effacer les différences cœur / peau et donc de modifier le mécanisme de fissuration à température ambiante. Pour ce faire, des fibres ont été testées après avoir subi un traitement thermique à une température très supérieure à la température de transition vitreuse, sous une tension de 1.8daN pendant quelques dizaines de secondes. Le fait de maintenir une tension non nulle pendant le passage à haute température permet de conserver des propriétés mécaniques intéressantes (module, contrainte à rupture).

Deux séries de coupes ont été réalisées sur des fibres traitées thermiquement préalablement fatiguées à température ambiante ; elles sont représentées sur les Figures 7-20 et 7-21. Les deux séries font apparaître une fissuration à partir de la zone de peau.

La première fibre présente un endommagement au niveau de la peau sur le cliché a puis un fragment de languette subsistant sur le cliché b. Les autres clichés présentent la pénétration régulière de la fissure dans la section fibre avec une forme concave classique. Dans la partie basse des coupes e à j, il y a une forte biréfringence due à un enroulement partiel de la coupe changeant la direction d'orientation locale de la matière et l'épaisseur de matériau traversée.

La seconde fibre présente un endommagement au niveau de la surface à 20° et 290° sur le premier cliché. Sur le cliché b, un endommagement autour de deux inclusions est observé mais il ne se propage pas tandis que la zone subsurfacique à 20° présente encore des signes d'endommagement. Les clichés de c à h montrent le développement de la fissure à partir de la surface. Un artefact de coupe dégrade les observations : l'enroulement de la section sur la partie droite conduit à une teinte colorée complexe. Des fragments de fibres quasi ponctuels sont visualisés à proximité de la fissure : ce sont des fibrilles coupées. Cette nouvelle caractéristique est confirmée par l'observation directe en microscopie optique de la fibre fatiguée et rompue présentée sur la Figure 7-22. Une forte fibrillation est observée au niveau

de la languette avec des fibrilles maintenant un lien entre la zone de cœur de la fibre et la languette.

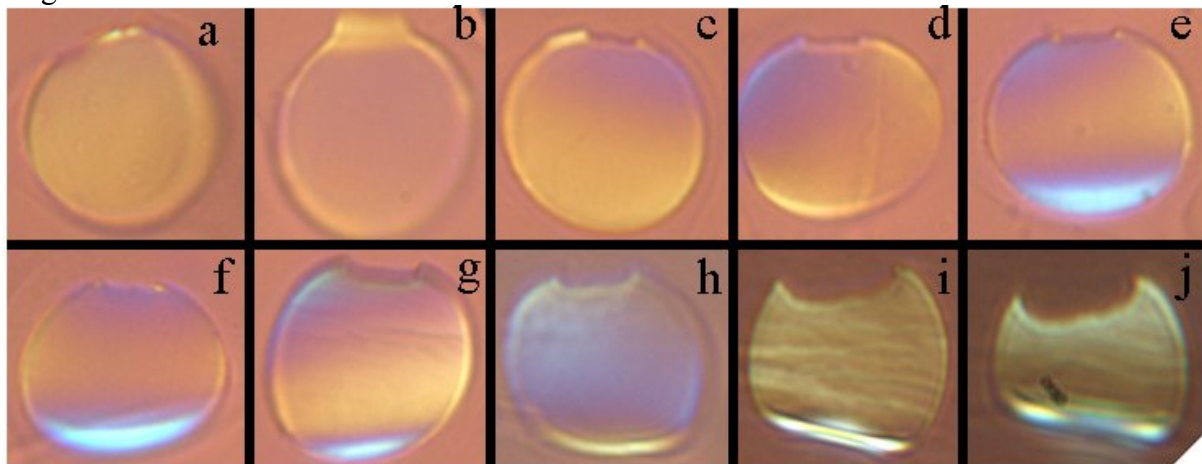


Figure 7-20 Série de coupes microtomes réalisées sur une fibre de PET1 après un traitement thermique suivi d'un essai de fatigue à température ambiante. Observations en microscopie optique avec lumière polarisée et lame d'onde.

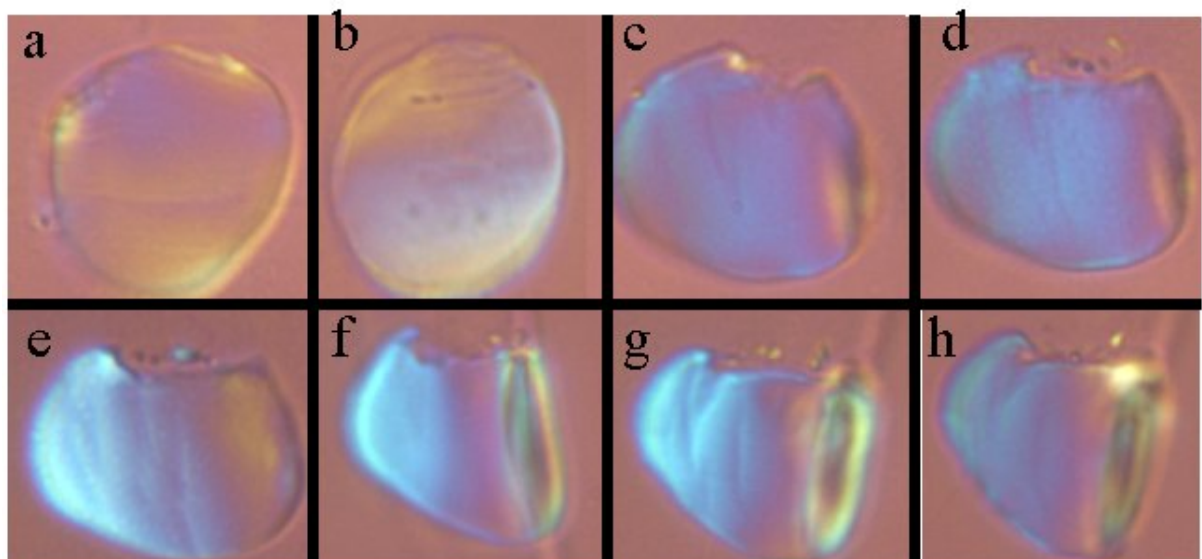


Figure 7-21 Série de coupes microtomes réalisées sur une fibre de PET1 après un traitement thermique suivi d'un essai de fatigue à température ambiante. Observations en microscopie optique avec lumière polarisée et lame d'onde.

Les essais réalisés sur fibres traitées thermiquement démontrent le même mécanisme de fissuration par fatigue à température ambiante avec développement d'une fissure à partir de la surface et pénétration lente dans la fibre avec, donc toujours une influence de la variation de propriétés cœur / peau. La seule différence s'observe par une fibrillation plus importante au niveau de l'interface entre la fibre et la languette traduisant peut-être une orientation moléculaire *encore* améliorée par le traitement thermique.

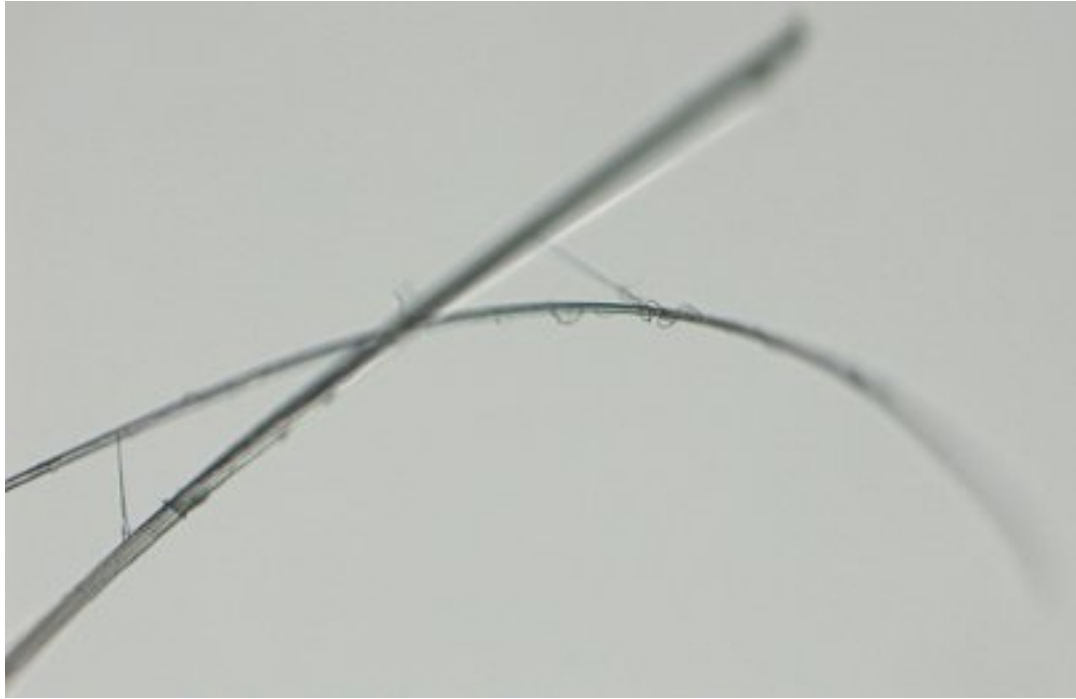


Figure 7-22 Observation directe de fibre traitée thermiquement après rupture en fatigue à température ambiante : fibrillation à proximité de la zone de fissuration longitudinale.

Ces expérimentations sur les fibres traitées thermiquement conduisent à penser que les nouveaux faciès observés à chaud sont issus de la combinaison d'effets thermique et mécanique indissociables. A une température proche de la température de transition vitreuse, les liaisons secondaires perdent leur efficacité : les différences de comportement mécanique entre le cœur et la peau doivent diminuer et une grande partie des inclusions sont activées sans discrimination en position. Cet effet disparaît dès lors que la température décroît : les interactions en particulier secondaires retrouvent leur rôle.

3) Présentation et comparaison des mécanismes de fissuration à température ambiante et à chaud

a) Mécanisme proposé de fissuration en fatigue à température ambiante

A la suite des multiples observations MEB des faciès de rupture et des cartographies X de certaines régions de rupture et à la lumière des observations en microscopie optique à transmission des fibres rompues et des coupes microtomes des fibres rompues, nous sommes en mesure de proposer un mécanisme de fissuration en fatigue commun aux fibres de polyester et de polyamide. Le mécanisme présenté ci-dessous est résumé sur la Figure 7-23.

Le premier phénomène d'endommagement (1) se déroule juste sous la surface de la fibre au niveau de l'interface séparant la zone de peau d'épaisseur comprise entre $0.7\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$ et la zone de cœur de structure différente. Une inclusion solide située à moins de $2\mu\text{m}$ de la surface crée une concentration de contrainte qui provoque la rupture de l'interface. L'amorçage de la fissure est donc lié à la concomitance d'une particule et d'une interface faible. Cette étape conduit à la formation d'un bourrelet dans le cas des fibres de NYLON. La

fissure est donc créée sous la surface dans une direction longitudinale. Une fois que la propagation longitudinale a commencé, il y a rupture perpendiculaire par arrachement des fibrilles : créant ainsi la languette. Cette remarque constitue une nouveauté par rapport au mécanisme précédemment admis qui consistait en une fissuration dans un plan perpendiculaire à la fibre au niveau de la surface qui serait ensuite déviée pour se propager de manière quasi longitudinale [BUN71] [HER04b].

L'étape de propagation de la fissure (2) consiste en une pénétration de la fissure longitudinale dans la fibre réduisant la section. Le faible angle de pénétration est dû à la forte anisotropie de la structure. La pénétration est due à la dissymétrie entre les forces sur la section entière de la fibre d'une part, et sur une fraction de section d'autre part. La différence de comportement entre le polyester et le polyamide peut s'expliquer par la différence à l'échelle moléculaire et la différence de structure cristalline. Le profil de la languette est convexe avec une configuration qui permet à un maximum de volume de matériau d'être libéré de la contrainte tandis qu'une interface de surface minimale est créée.

La rupture terminale (3) survient lorsque la section est suffisamment réduite (75% ou 80% de la section initiale). La rupture a lieu en fluage dans le cas du PET avec amorçage sur un bord vierge de la fibre avec déformation plastique puis rupture rapide avec fusion locale. Dans le cas du NYLON, la rupture a lieu à partir du fond de la fissure en traction.

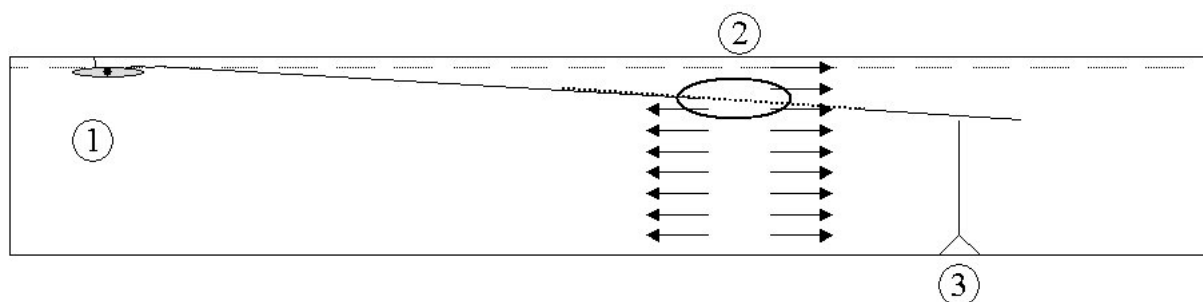


Figure 7-23 Mécanisme proposé pour la fissuration en fatigue à température ambiante des fibres thermoplastiques (exemple du PET avec la rupture terminale en fluage) avec trois étapes : amorçage (1), propagation (2) et rupture terminale (3).

b) Mécanisme proposé de fissuration en fatigue à une température proche de la température de transition vitreuse

Le mécanisme de fissuration en fatigue à une température proche de la température de transition vitreuse mis en évidence pour la première fois par cette étude est différent. Les étapes d'amorçage et de propagation sont fortement modifiées. Les variations de processus de fissuration et donc de faciès de rupture se font de manière progressive. A 80°C, une part des fibres présente des morphologies classiquement observés à température ambiante avec des faciès complémentaires dont l'un présente une languette légèrement écourtée et une autre part des fibres présente de nouvelles morphologies comportant des faciès symétriques à languettes tronquées. Pour une température de 120°C et donc située au dessus de la T_g , tous les faciès sont modifiés.

L'amorçage des fissures se fait à proximité d'inclusions solides situées dans toute la zone de cœur de la fibre. La condition la plus critique est celle d'une section comportant plusieurs particules réduisant ainsi la surface supportant la charge et créant des concentrations de contraintes locales importantes dans leur environnement immédiat. De multiples fissurations se développent en parallèle d'une fissure principale.

La propagation se fait selon la direction longitudinale et la fissure ne semble pas pénétrer dans la fibre. Des fissures internes peuvent se développer au cœur de la fibre sans déboucher à la surface. La propagation longitudinale présente une dimension limitée typiquement 15 à 60 μ m. Le mécanisme principal conduisant à la réduction de la section supportant la charge et donc à la ruine du matériau est la coalescence des différentes fissures parallèles proches. Parmi ces fissures, il y a souvent une fissure principale épaisse et des fissures secondaires. La fissure principale est associée à la formation d'une pseudo languette présente sur les deux cotés du faciès.

c) Proposition d'explications des variations du mécanisme

Les différences entre les modes de fissuration en fatigue avec la température sont liées à l'augmentation de la mobilité moléculaire, à l'affaiblissement des liaisons secondaires et à l'accélération des phénomènes de rupture par fluage.

Avec l'augmentation de la température, l'affaiblissement des liaisons secondaires conduit à une relaxation relative des contraintes issues des différences structurelles entre la zone de cœur et la zone de peau, effaçant en partie la notion d'interface. De plus, par une facilitation des mécanismes d'amorçage des fissures à haute température, la situation préférentielle des particules à proximité de l'interface cœur / peau disparaît.

Avec le passage de la transition vitreuse, la mobilité moléculaire augmente fortement et les liaisons secondaires ne jouent plus le rôle de blocage des mouvements. Ces deux effets associés affectent en particulier la phase amorphe interfibrillaire. Les molécules de cette phase peuvent se disjoindre de certaines fibrilles par glissements successifs autorisés compte tenu de la température et de la contrainte. Le mécanisme affectant la phase amorphe interfibrillaire lors de la fatigue présenté à la fin du chapitre 5 est donc amplifié à chaud. Cet effet conduit à une déformation plus grande et à une augmentation de l'orientation de la structure. Mais ce phénomène dégrade les liaisons transverses et donc la cohésion latérale engendrant une fibrillation importante et une facilité accrue pour la fissuration selon des plans longitudinaux permettant la création en particulier d'une pseudo languette. Les liaisons interfibrillaires perdent en partie leur capacité à répartir les contraintes entre les fibrilles. Cette diminution de répartition des contraintes induit un endommagement de proche en proche à proximité d'un premier défaut provoquant de multiples fissurations secondaires longitudinales aux abords de la pseudo languette.

Par ailleurs, la structure cristalline est affectée par la hausse de la température. Le coefficient de dilatation du matériau augmente avec la température. Compte tenu de l'anisotropie du matériau, il y a peu de variation de volume selon l'axe des liaisons covalentes « rigides », tandis que l'agitation thermique affecte les autres directions (interactions secondaires : π / π , van der Waals et liaison H). L'augmentation des mouvements moléculaires transverses abaissent la contrainte d'écoulement intracristalline. Ce phénomène

de plasticité cristalline conduit à une extraction facilitée des molécules des zones cristallines. Les lamelles cristallines sont donc moins stables.

Par ailleurs, l'augmentation de la température conduit à une accélération des phénomènes de fluage. Par application de la théorie de Zhurkov validée sur les essais de fluage en température, l'énergie mécanique nécessaire pour la rupture des molécules est abaissée par effet thermomécanique. La probabilité de rupture des molécules augmente donc fortement réduisant l'extension longitudinale des fissures.

Ainsi il y a un double effet. D'une part, les molécules assurant la cohésion dans la direction transverse perdent en partie cette capacité. Une conséquence directe est la facilitation de la fissuration dans les directions longitudinales. D'autre part, les ruptures de liaisons covalentes sont aussi accélérées permettant la rupture de structure dans le sens transverse. Les conséquences directes sont un amorçage des fissures facilité conduisant à un phénomène de multifissuration et une rupture d'extension longitudinale réduite.

4) Modélisation simple de l'influence des inclusions et de l'anisotropie sur l'amorçage des fissures

L'objectif de la modélisation par éléments finis est de caractériser l'influence mécanique d'une inclusion dure dans un milieu fortement anisotrope. Les hypothèses fortes choisies sont : un matériau anisotrope homogène, une inclusion sphérique présentant une parfaite cohésion avec la matrice et un comportement mécanique élastique. Nous sommes conscients que ce modèle ne tient aucun compte des variations locales d'orientations moléculaires et de densités associées à l'influence des inclusions sur le polymère environnant lors du filage. Les résultats présentés ici ne constituent qu'une première étape vers une modélisation plus proche de la réalité en intégrant plus d'éléments physico-chimiques. Cette modélisation permet tout de même d'obtenir des indications sur la concentration de contraintes à proximité des inclusions.

Le calcul par éléments finis a été mené avec le code de calculs Zébulon v8.4 développé au Centre des Matériaux.

a) Modélisation de l'influence d'une inclusion cohésive dans un milieu anisotrope

Maillage de la structure

Le maillage consiste en une inclusion sphérique d'un micromètre de diamètre placée dans une fibre de 18 micromètres de diamètre. Plusieurs positions de l'inclusion ont été testées : à 1 μ m, 1.5 μ m et 2 μ m de la surface de la fibre. Ces configurations réduisent la symétrie du système et compliquent le maillage.

Pour bien décrire le système, le maillage a nécessité un raffinement très fin autour de la particule. Une progression géométrique de la taille des éléments à partir de l'interface inclusion / matrice a été utilisée. La première maille présente une taille de 0.01 μ m, la sixième, une taille 0.025 μ m. Des éléments choisis sont de forme quadratiques. Finalement, la structure

présente 7116 éléments et 23624 nœuds. Le maillage est introduit sur la Figure 7-24 et détaillé au niveau de l'inclusion sur la figure 7-25.

Les directions choisies sont 3 dans la direction axiale de la fibre et 1 et 2 dans les directions transverses.

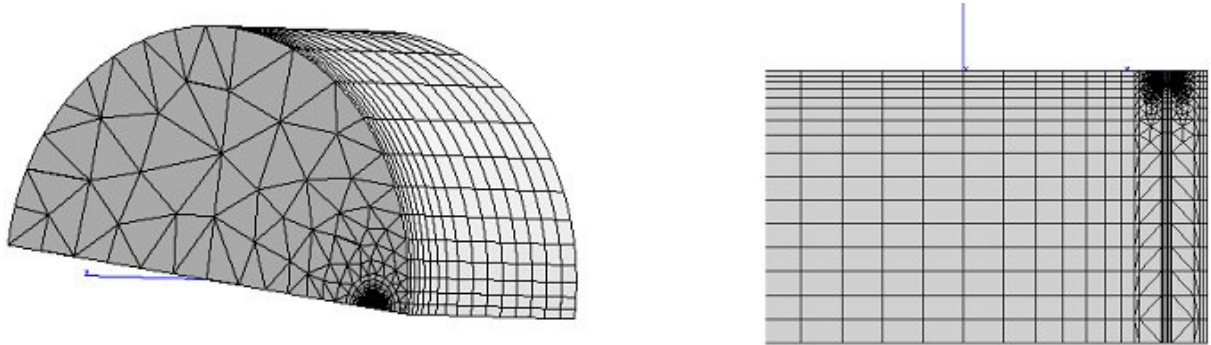


Figure 7-24 Maillage de la fibre de diamètre $18\mu\text{m}$ contenant l'inclusion d'une taille de $1\mu\text{m}$.

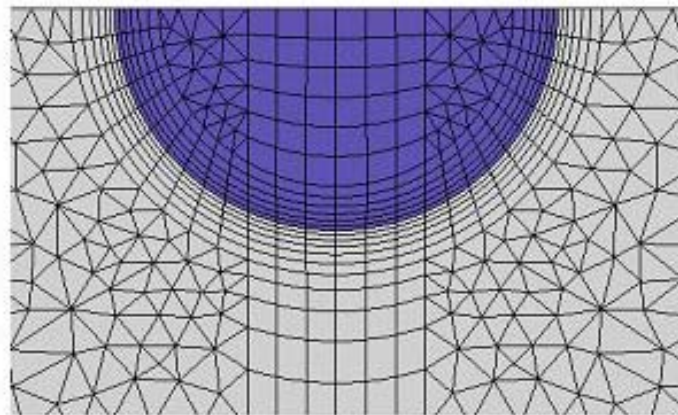


Figure 7-25 Détails du maillage autour de l'inclusion de $1\mu\text{m}$ de diamètre.

Paramètres matériaux utilisés

Les paramètres matériaux utilisés pour décrire la matrice polymère considérée comme homogène sont issus de mesures macroscopiques sur la fibre PET et des données obtenues dans la bibliographie [BRA 99]. La prise en compte de l'anisotropie se traduit par un module dans la direction axiale de $E_3 = 14.1 \text{ GPa}$ et un coefficient de Poisson de $\nu_3 = 0.44$, tandis que les paramètres transverses sont $E_1 = E_2 = 0.63 \text{ GPa}$ et $\nu_1 = \nu_2 = 0.37$. A partir de ces valeurs, les coefficients de la matrice des complaisances du système sont établis par calcul dans le cas de l'anisotropie transverse.

Une inclusion d'antimoine est modélisée par une sphère isotrope de module $E = 55 \text{ GPa}$ et de coefficient de Poisson de 0.3.

Conditions de chargements et conditions aux limites utilisées

Les conditions aux limites du système ont consisté en un encastrement imposé sur une face du cylindre : déplacement nul selon la direction axiale (3). Pour des raisons de symétrie,

le déplacement transverse (i.e. dans les directions 1 et 2) est nulle sur la ligne centrale de la fibre. Ces différentes conditions sont présentées sur la figure 7.26.

Le chargement mécanique élastique réalisé est obtenu en 5 cartes de temps jusqu'à une valeur maximale de 500MPa. Cette valeur correspond à 50% de la contrainte à rupture du matériau à l'échelle macroscopique.

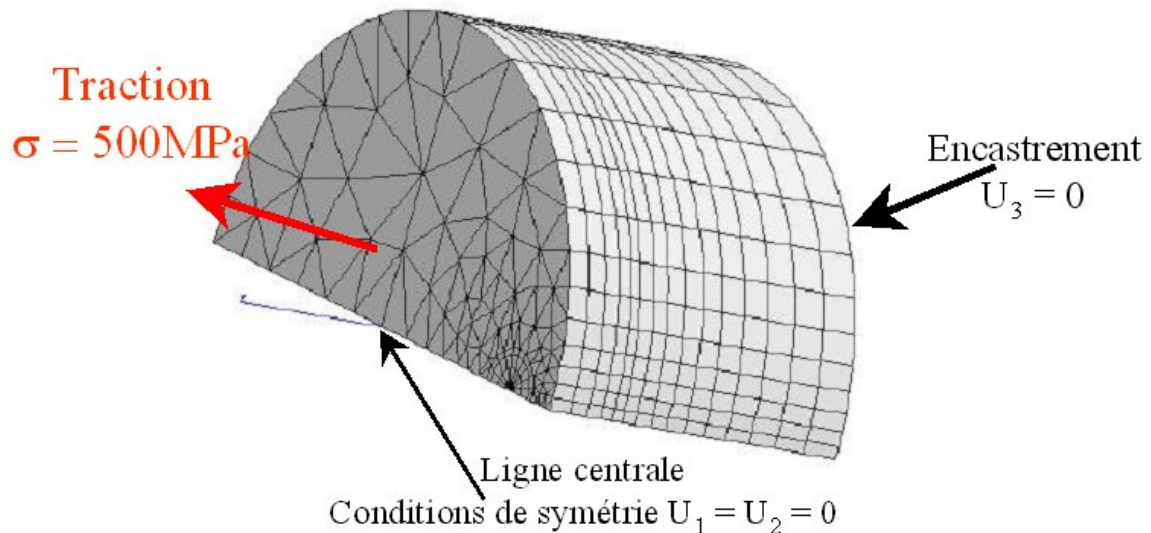


Figure 7-26 Représentation des conditions de chargement et les conditions aux limites utilisées.

b) Les diverses possibilités d'endommagement

Le calcul a mis en évidence aucune influence de la position radiale sur les coefficients de la matrice des contraintes. La discrimination du rôle des particules en position est due à un effet matériau : la présence d'une interface cœur / peau faible et non à un phénomène mécanique. Les concentrations de contraintes autour de l'inclusion vont être détaillées. La figure 7-27 représente les contraintes obtenues autour de l'inclusion à la suite de la modélisation de la traction sur la fibre. Les contraintes principales sont représentées ainsi que la contrainte de cisaillement maximale : σ_{31} .

Possibilités de fissuration en mode I : décohésion ou cavitation aux pôles

Si l'on se concentre sur les maxima des contraintes au sein de la matrice, la valeur obtenue au pôle de l'inclusion de la contrainte σ_{33} est de 788 MPa soit plus de 50% de plus que la valeur moyenne sur la fibre. Cette concentration de contrainte principale axiale peut conduire à une décohésion inclusion / matrice.

Un autre phénomène peut se produire au niveau du pôle à une très faible distance de l'interface inclusion / polymère : la cavitation. Pour prédire le phénomène de cavitation, il faut localiser le maximum de la trace de la matrice des contraintes.

Saintier a étudié la fatigue multiaxiale d'un polymère amorphe cristallisable chargé (caoutchouc + noir de carbone)[SAI01][SAI06]. Il a associé une inclusion solide à chaque point d'amorçage de fissure. Par une modélisation par éléments finis, il a pu prévoir les conditions d'apparition des phénomènes de décohésion ou de cavitation au pôle des inclusions ainsi que l'orientation des fissures selon la nature et l'orientation de la sollicitation mécanique. Dans ces cas de figure, la propagation se fait en mode I, cette approche est particulièrement pertinente pour les matériaux amorphes.

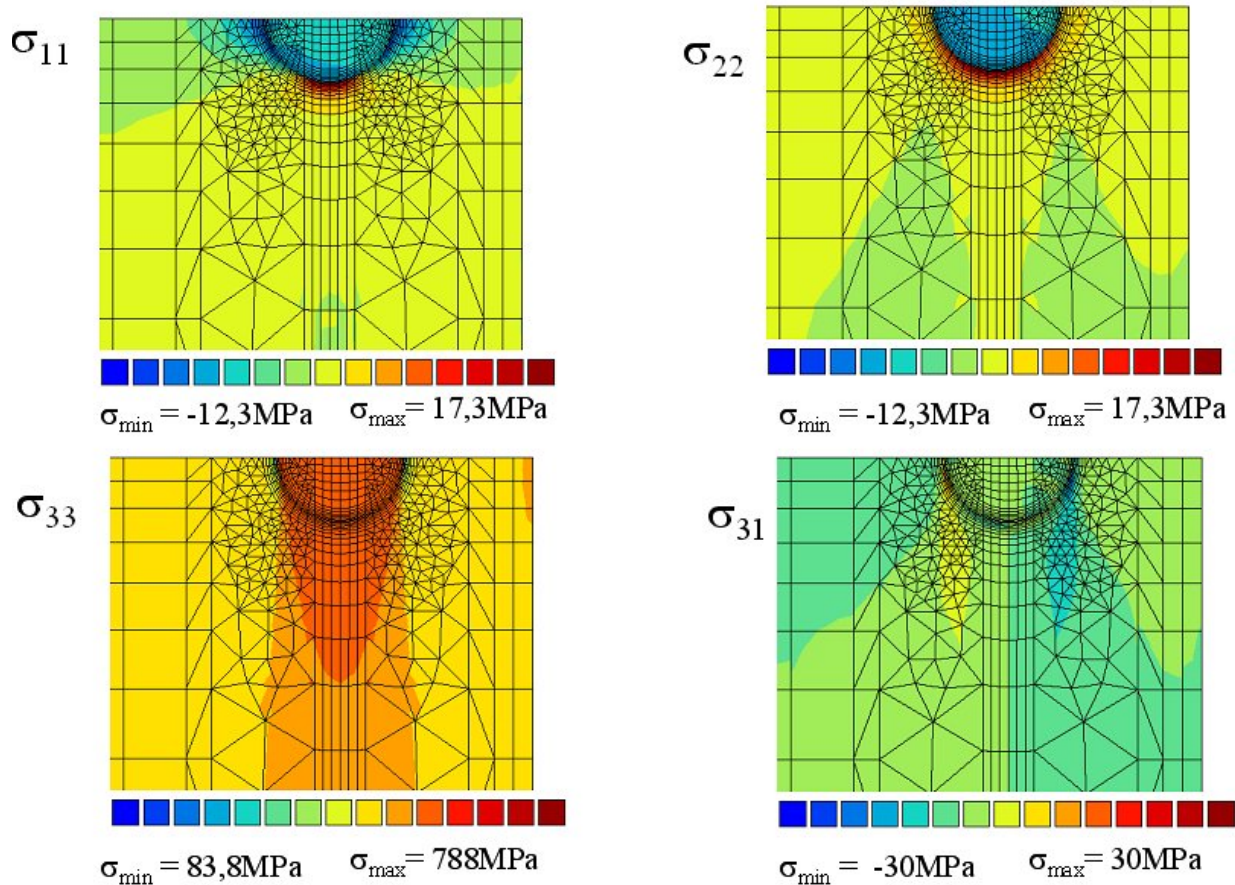


Figure 7-27 Résultat de la modélisation des contraintes principales (1, 2 et 3) et de la contrainte de cisaillement 31 autour de l'inclusion, l'ensemble de la structure est soumise à un contraintes de 500 MPa.

Fissuration en mode II : rupture par cisaillement

Les molécules présentent une très bonne orientation dans l'axe de la fibre. La majorité des liaisons covalentes du squelette sont dans la direction axiale tandis que ce sont des liaisons secondaires (van der Waals, π/π et dipôle/dipôle) qui assurent l'essentiel de la cohésion radiale. Dans cette configuration, l'ordre de grandeur que le rapport des modules longitudinaux et transverses de 23 indique en partie cette anisotropie. Or le rapport entre les maxima des contraintes selon la direction axiale (33) et en cisaillement (31) est de 25. Le cisaillement présent en bord d'inclusion peut induire des dommages.

Les observations microscopiques de la fissuration conduisent à privilégier une fissuration en mode II. Un critère simple qui peut être proposé pour prédire le début de l'endommagement serait un critère de cisaillement maximal (τ_{\max}). Dans le cadre de la fatigue

des fibres, la condition de chargement minimale est importante, le critère d'endommagement par fatigue est plus complexe et doit tenir compte des conditions mécaniques. Les diagrammes de Haigh à deux paramètres (typiquement σ_{\min} et σ_{\max} peuvent être utiles dans ce cas pour construire des lignes d'isodurée de vie). Ce système de représentation a été utilisé pour décrire le phénomène de fatigue dans les systèmes des caoutchouc chargé présentant une compétition entre endommagement et renfort [BEN06]. Ce critère utilisé dans le cadre d'endommagement avec fissuration en mode I devrait être transposé à l'ouverture en mode II.

5) Considérations sur la direction de la fissuration dans un milieu anisotrope inhomogène, mécanisme de Cook et Gordon

Inglis a réalisé en 1913 un calcul en deux dimensions dans des conditions élastiques de la distribution des contraintes en avant d'un trou circulaire dans un matériau soumis à un chargement uniaxial [ING13]. La Figure 7-28 met en évidence la différence de positions des maxima de contraintes : la contrainte locale parallèle à la sollicitation est maximale au niveau de la pointe de fissure et la contrainte perpendiculaire est maximale en avant de la pointe de fissure. Le rapport des maxima de contrainte est de 5.

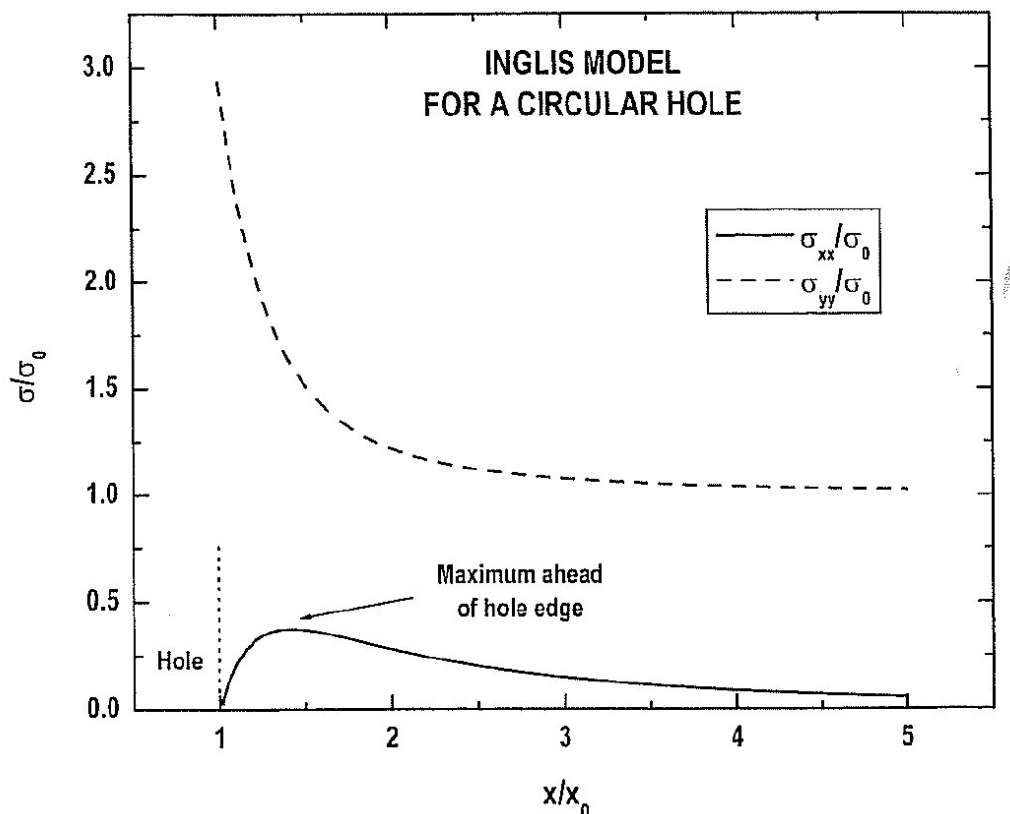


Figure 7-28 Distribution des contraintes normalisées par la contrainte appliquée σ_0 en avant du trou circulaire obtenu par Inglis [BAR02].

La solution analytique obtenue par Inglis a été généralisée par Cook et Gordon [COO 64] à des fissures elliptiques et appliquée à des matériaux massifs anisotropes. Ils ont observé le phénomène sur des matériaux fragiles. La présence en avant du fond de la fissure d'une

interface faible perpendiculaire à la direction de propagation peut induire la déviation de la fissure le long de cette interface.

Cet effet du mécanisme de Cook Gordon a été reporté dans de nombreux matériaux orientés différents : les composites renforcés par des fibres [BAR02] ou les matériaux naturels tels que le bois [RIV91] ou la fissuration dans les os [SPA96].

Raab et al. ont utilisé cette approche pour décrire la fissuration dans de nombreuses situations de matériaux orientés : fibre, film, composite [RAA 93]. A partir de la description fibrillaire des matériaux étirés introduite par Peterlin, les auteurs ont invoqué le mécanisme de Cook et Gordon pour expliquer le changement de morphologies de rupture de films de polypropylène sollicités dans la direction d'orientation (surface fortement structurée et fibrillaire) et dans la direction perpendiculaire (surface lisse).

Pompidou et Lamon [POM 05] ont établi une condition de déviation de fissure dans les matériaux composites fondée sur le mécanisme de Cook et Gordon. La perturbation du champ de contrainte est calculée à partir d'un calcul par éléments finis dans une cellule bimatériau. La condition de déviation de la fissure est établie en fonction des modules d'élasticité et des résistances de chacun des éléments. Le modèle choisi et la courbe universelle obtenue par Pompidou sont représentés sur la Figure 7-29. De même, les différences de propriétés entre le cœur et la peau qui viennent s'ajouter à l'anisotropie du système, peuvent créer les conditions d'une fissuration privilégiée à l'interface.

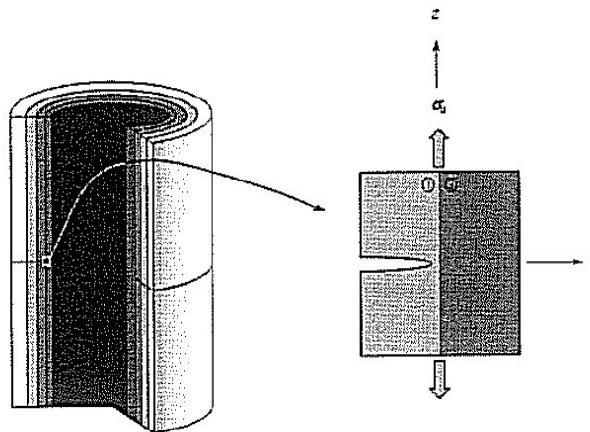


Figure 7-29 Cellule bimatériau extraite d'un composite plus complexe et soumis à un chargement uniaxial.

Ainsi, l'association d'une inclusion dure dans un matériau anisotrope inhomogène avec une interface entre une zone de cœur et une zone de peau présentant des paramètres mécaniques différents peut induire une fissuration longitudinale.

Conclusions et perspectives.

Ce chapitre dresse le bilan des résultats obtenus lors de cette étude mécanique des fibres thermoplastiques. Nous revenons en particulier sur l'influence de la température sur le comportement mécanique des fibres unitaires. En second lieu, l'évolution de l'organisation structurale de l'ensemble de la fibre lors de la fatigue est résumée ainsi que les processus microstructuraux proposés pour expliquer les variations observées. Les phénomènes d'endommagement par fatigue à l'échelle locale sont ensuite présentés en insistant sur les différences de mécanismes de fissuration observés selon la température de l'essai de fatigue. Enfin, les résultats obtenus à l'échelle intermédiaire de la mèche de fibres mettent en avant la transposition possible de la compréhension réalisée à l'échelle de la fibre unitaire à des échelles plus grandes.

Ce chapitre permet aussi de proposer des perspectives de recherche sur la thématique des fibres. Cette partie suggère des méthodes expérimentales pour affiner notre connaissance de l'organisation structurale et de l'effet de la fatigue.

1) CONCLUSIONS	212
a) Variations des propriétés mécaniques d'une fibre unitaire avec la température..	212
En traction	212
En fluage	213
En fatigue	214
b) Modifications structurales globales lors de la fatigue des fibres	214
Amélioration des propriétés macroscopiques	214
Mécanismes microstructuraux invoqués	215
Questions sur la dissipation d'énergie mécanique	215
c) Changements des mécanismes d'endommagement à l'échelle locale avec la température	216
Mécanisme de fatigue à température ambiante	216
Mécanisme de fatigue à chaud	217
d) Etude du mécanisme de fatigue à l'échelle intermédiaire de la mèche	217
2) PERSPECTIVES	218

1) Conclusions

a) Variations des propriétés mécaniques d'une fibre unitaire avec la température

Cette étude a été l'occasion de réaliser pour la première fois une caractérisation mécanique précise du comportement des fibres thermoplastiques en traction, fluage et fatigue dans une gamme de température allant de 20°C à 180°C, incluant donc le passage de la transition vitreuse.

En traction

Les phases de la courbe de traction sont différemment affectées par la température selon la nature des micromécanismes de déformations impliqués (cf. Figure 8-1). C'est l'effet de la variation de mobilité moléculaire avec la température qui entraîne le changement de comportement.

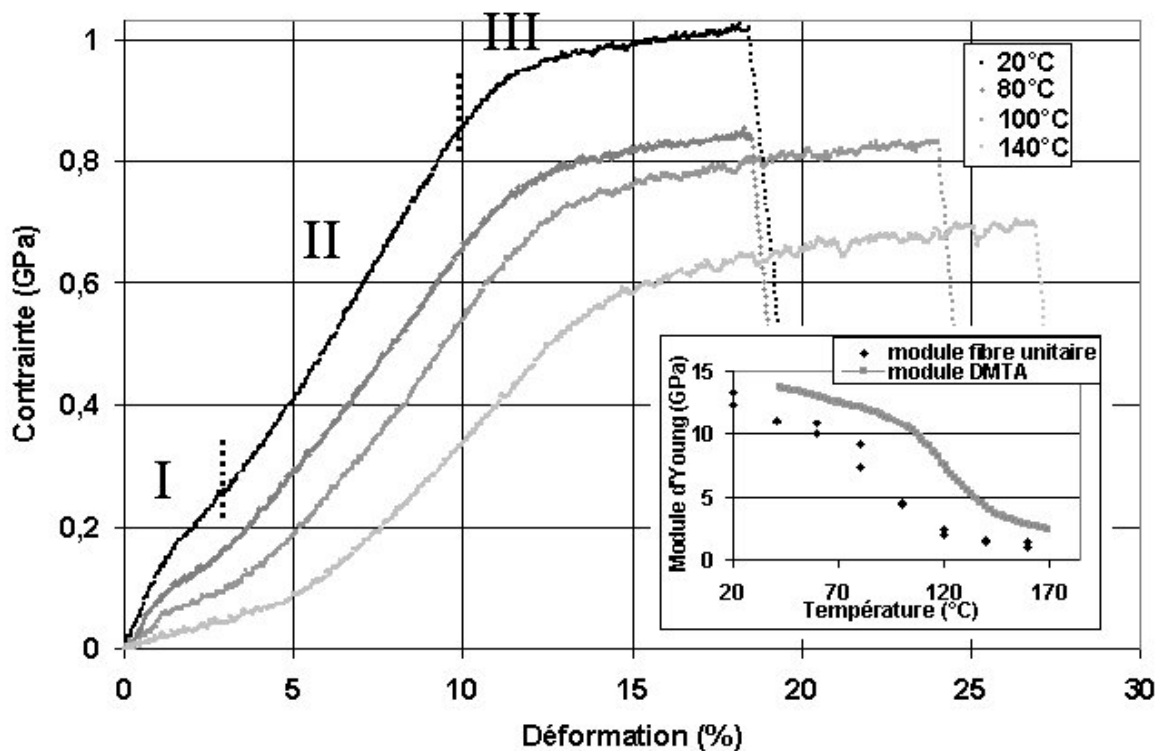


Figure 8-1 Evolution du comportement en traction des fibres thermoplastiques au passage de la transition vitreuse. En insert, comparaison de la chute de module initial avec la température en DMTA et lors des essais de traction.

- La première phase de déformation est associée à l'accommodation de la déformation par les changements de conformations au sein des molécules de la phase amorphe en particulier intrafibrillaire qui tendent à s'aligner dans l'axe de la fibre. Ces mouvements nécessitent de l'énergie mécanique car ils diminuent fortement l'entropie des microdomaines amorphes. La déformation finale des

domaines amorphes est limitée par la présence des cristallites s'apparentant à des nœuds du système. Cette étape est fortement affectée par la transition vitreuse. L'apport d'énergie thermique permet une organisation du système avec un apport d'énergie mécanique plus faible. Le module initial diminue donc fortement avec le passage de la température de transition vitreuse : il est divisé par 10 entre 20°C et 160°C. Cette analyse est en accord avec Marcellan qui avait mis en évidence par une étude de micro-raman une absence de déformation des squelettes moléculaires au sein de la phase orientée [MAR 03b].

La chute du module initial, mesurée sur les essais quasi-statiques sur fibres unitaires, est comparable à la chute observée lors d'essais de caractérisation dynamique thermomécanique réalisés sur mèches de fibres à 50Hz avec une amplitude de déformation inférieure à 1%. La différence peut être associée à la différence de type et de vitesse d'essai (cf. insert dans la Figure 8-1).

La disparition de la tenue mécanique de la phase amorphe lors de la première phase de déformation a été observée sur des fibres de Nylon lors du passage de la transition vitreuse par variation du taux d'humidité à température constante. La publication de Mandell [MAN 87] permet d'observer le même type de changement de comportement en traction.

- La seconde phase affecte les phases orientées (amorphe orientée et cristalline). La déformation est accommodée par l'extension des distances interatomiques et des changements d'angles de valence, visualisable par les modifications de fréquences Raman de vibration du squelette comme cela avait été visualisé par Marcellan [MAR 03b]. Ces modifications structurales au sein de liaisons covalentes ne sont pas affectées par la variation de mobilité moléculaire de la structure. La température affecte peu la seconde phase de déformation et donc le second module.
- Grâce à des essais avec des cycles de déformation jusqu'à 95% de la contrainte à rupture, la troisième phase de déformation a pu être associée à des glissements irréversibles vraisemblablement à l'échelle interfibrillaire ou intermacrofibrillaire. Ces glissements sont principalement bloqués par des liaisons secondaires assurant l'essentiel de la cohésion dans la direction transverse. Cette phase de déformation est donc affectée par la chute de mobilité moléculaire associée à la disparition des liaisons secondaires lors du passage de la transition vitreuse. Le seuil de contrainte permettant l'arrivée au plateau caractéristique de la troisième phase décroît de 40% quand la température passe de 20°C à 160°C.

En fluage

Le temps de vie moyen a pu être exprimé en fonction de la température et de la contrainte relative lors de l'essai de fluage en utilisant la théorie développée par Zhurkov [ZHU72]. La théorie de Zhurkov est basée sur une rupture thermoactivée des molécules qui provoquent l'apparition d'un radical induisant des réactions de proche en proche jusqu'à la formation d'un microvide. La contrainte appliquée σ réduit la barrière d'énergie moléculaire U_0 à franchir pour casser les liaisons atomiques à la température T :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right) \quad \text{Equation 1-7}$$

Les termes de l'équation ont pu être établis pour la fibre de PET1 et associés à des paramètres physiques du matériau. Il est donc possible d'avoir un outil prédictif simple de la durée de vie moyenne selon les conditions thermomécaniques. La durée de vie médiane est divisée par 5 entre 20°C et 80°C puis par 3 entre 80°C et 120°C pour une contrainte à rupture de 80% de la contrainte à rupture.

L'augmentation de la température induit aussi une déformation accrue des échantillons lors des essais de fluage liée à l'accroissement de la mobilité moléculaire dans la structure. Cette composante n'a pu être étudiée par manque de temps mais pourrait fournir des éléments intéressants sur la nature des phénomènes microstructuraux locaux.

En fatigue

L'endommagement par fatigue est aussi accéléré avec une augmentation de la température. Les temps de vie subissent tout de même une décroissance limitée par rapport à celle observée en fluage : le temps de vie médian est divisé par deux entre 20°C et 80°C et entre 80°C et 120°C. Comme le fluage contrôle la rupture finale de la fibre de PET dont la section est réduite par propagation d'une fissuration quasi-longitudinale, il n'est pas étonnant que les effets de la température sur le temps de vie soient identiques mais dans une proportion moindre pour la fatigue. Par ailleurs, pour des essais cycliques entre 0 et 80% de la contrainte à rupture, le temps de vie à 80°C est toujours plus faible que pour un essai sous contrainte constante de 80%.

Les essais réalisés à 80°C mettent en évidence que le phénomène de fatigue des fibres thermoplastiques conserve ses caractéristiques mécaniques spécifiques quelle que soit la température. La diminution de la contrainte maximale du cycle ou l'augmentation de la contrainte minimale conduisent à l'augmentation du temps de vie en fatigue. Le paramètre mécanique le plus critique est la valeur de la contrainte minimale du cycle : au dessus d'un seuil dépendant de chaque type de fibre, le phénomène de fatigue disparaît, et ce sera le phénomène de fluage beaucoup plus long qui deviendra prépondérant dans ce cas. Par contre, la diminution de la contrainte maximale conduit à un ralentissement de la fatigue et non à sa disparition.

La corrélation entre la diminution du temps de vie en fatigue et l'augmentation de la température avait été précédemment observée par Yabuki sur des structures plus complexes de mèches de fibres enserrées dans une matrice caoutchouc [YAB 86]. Il évoque lui aussi des phénomènes de ruptures thermoactivées pour expliquer l'accélération de l'endommagement.

b) Modifications structurales globales lors de la fatigue des fibres

Amélioration des propriétés macroscopiques

La sollicitation cyclique dans les conditions de fatigue induit des changements au sein de la structure fibrillaire : amélioration de l'orientation de la fibre et consommation des réserves de déformation. Le taux de phase amorphe orientée augmente, la longue période augmente tandis que la taille des cristallites diminue légèrement. Les propriétés mécaniques

macroscopiques sont paradoxalement améliorées : le module augmente (surtout le second module) et la contrainte à rupture peut augmenter de plus de 10%.

Mécanismes microstructuraux invoqués

Au cours de cette étude, deux mécanismes distincts ont été proposés pour induire ces changements de propriétés. Le mécanisme interfibrillaire prépondérant consiste en une égalisation des distances des segments de phase amorphe intercrystallite par extraction de la quantité nécessaire de longueur de chaîne hors des cristallites. Ce mécanisme induit une réponse simultanée des molécules de la phase amorphe orientée intrafibrillaire susceptible de résister à un niveau plus élevé de contrainte par une meilleure répartition de celle-ci. Le second mécanisme qui n'induit que 10% de la déformation résiduelle totale consiste en une série de glissements des molécules de la phase amorphe orientées interfibrillaires qui libère de la déformation et diminue la cohésion latérale de la structure.

Il ne faut pas perdre de vue que parallèlement à cette relative amélioration des propriétés mécaniques globales, la sollicitation cyclique dans les conditions de fatigue induit un endommagement à l'échelle locale. La propagation d'une fissure réduit la section supportant la charge et donc conduit à un affaiblissement de la contrainte à rupture. De plus, les mécanismes microstructuraux invoqués ont des conséquences à l'échelle locale : la cohésion latérale intercrystallite altérée conduit à une diminution de la répartition des contraintes autour du défaut. Par ailleurs, la stabilité des cristallites doit être légèrement affaiblie par le mécanisme intrafibrillaire, cet effet facilite l'amorphisation du matériau nécessaire pour la propagation de la fissure de fatigue.

Questions sur la dissipation d'énergie mécanique

Les conditions mécaniques conduisant à une fatigue rapide sont celles qui induisent la plus forte énergie mécanique dissipée dans la fibre. La corrélation est claire mais les relations de cause à effet le sont moins. La dissipation d'énergie mécanique induisant la génération de chaleur, observée sur des polymères massifs a été associée par Kim au frottement interne des molécules lors de leur déformation plastique [KIM 01]. De même dans le cas de la fatigue, l'hystérésis mécanique conduit à une injection d'énergie qui peut permettre les changements microstructuraux évoqués plus haut. Lors des glissements intermoléculaires, les molécules atteignent des niveaux d'énergie élevés, des conformations peu probables, puis l'énergie est restituée sous forme de chaleur lors du retour à un niveau d'énergie normal.

L'énergie mécanique nécessaire à la déformation irréversible génère donc de la chaleur. Ce phénomène a été observé au niveau de la mèche dont la température peut s'élever de plus de 60°C. L'influence au niveau d'une fibre unitaire est moins importante car elle dissipe mieux l'énergie à sa surface : l'échauffement global est limité (inférieur à 4°C) conformément à ce qui avait été prédit par Bunsell [BUN 72]. Localement, au niveau des zones présentant de fortes contraintes et déformations structurales comme en pointe de fissure, il est possible que cet échauffement soit plus important.

Au cours de l'essai de fatigue, l'affaiblissement de la dissipation d'énergie peut être associé à l'accommodation de la structure à la sollicitation mécanique. La fraction de phase amorphe isotrope dans l'état relaxé est un des acteurs principaux de la dissipation d'énergie par l'alternance entre un état étiré et orienté et un état relaxé isotrope et donc les changements

de conformations forcés. La décroissance de la fraction de phase amorphe isotrope au profit de la phase amorphe orientée induit donc un affaiblissement de l'hystérésis mécanique.

c) Changements des mécanismes d'endommagement à l'échelle locale avec la température

Cette étude a permis de mettre en évidence de nouveaux paramètres microstructuraux impliqués dans la fissuration par fatigue des fibres polyester et polyamide 6.6 : la faible interface cœur / peau et les inclusions. Cette étude a aussi fait apparaître de nouveaux faciès de rupture en fatigue obtenus à partir de la température de transition vitreuse. Ces éléments résumés sur la figure 8-2 sont passés en revue dans les paragraphes suivants.

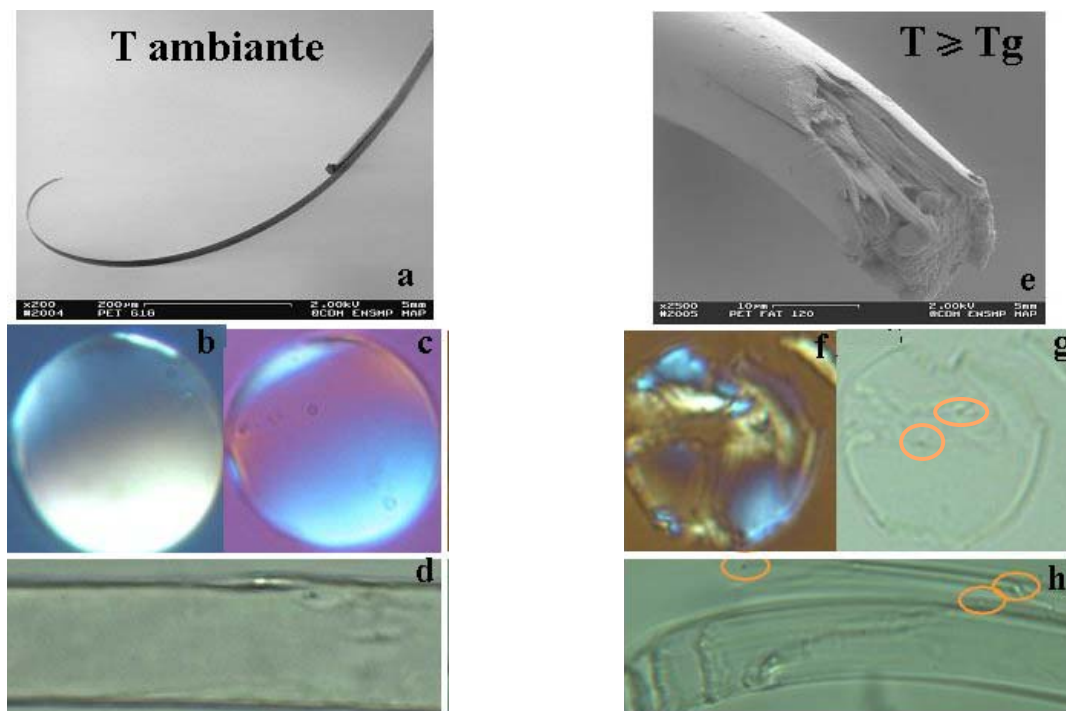


Figure 8-2 Faciès de rupture en fatigue de fibres de PET à température ambiante (a) et à chaud (e), mise en évidence des paramètres impliqués dans la fissuration : interface cœur / peau (b et c) et inclusion subsurface (d), inclusions à cœur (g et h), multifissuration complexe (f)

Mécanisme de fatigue à température ambiante

L'amorçage de la fissure par fatigue se produit à proximité d'inclusions solides voisines de l'interface faible entre la zone de cœur et la zone de peau. Ces inclusions sont ajoutées par les fabricants comme support de catalyseur de la polymérisation ou pour améliorer les propriétés des fibres. Elles peuvent modifier localement les caractéristiques de la matrice polymère et induire des concentrations locales de contrainte. Une fissure longitudinale située typiquement à 1µm de la surface (à peu près l'épaisseur de la peau) se développe et finit par déboucher à la surface par arrachement conduisant à la formation d'une languette de matière. L'observation du rôle des inclusions généralise les résultats d'Herrera [HER 05].

L'étape de propagation conduit à une pénétration lente de la fissure dans la fibre réduisant la section supportant la charge. Cette propagation peut être facilitée par la présence d'inclusions à proximité du chemin de fissure. L'explication de l'angle de pénétration identique pour chaque famille de fibre (PET ou NYLON 6.6) est toujours sujette à discussion, la morphologie moléculaire pourrait avoir un rôle plus important que le rapport d'anisotropie axiale et transverse.

La rupture terminale se produit en fluage pour le polyester, avec un amorçage au niveau de la zone de peau. La rupture se produit en traction pour les fibres de polyamide 6.6. Les morphologies obtenues présentent donc une grande languette sur un faciès et un creux complémentaire sur l'autre partie.

Mécanisme de fatigue à chaud

La transition vers un nouveau mécanisme de fatigue se fait progressivement lors de passage de la température de transition vitreuse : à 80°C, 60% des faciès présentent les nouvelles morphologies, à 120°C tous les faciès sont nouveaux. Plus qu'une simple augmentation de la température, c'est bien le passage de la transition qui est responsable de la modification de mécanisme car, ils ont été ponctuellement observés par Nasri sur des fibres de NYLON 6.6 à température ambiante mais avec une température de transition vitreuse abaissée par l'humidité [NAS 01].

Le nouveau mécanisme de fissuration se distingue par une multifissuration au niveau d'inclusions sans discrimination entre les différentes positions radiales. Les fissures peuvent se développer longitudinalement de manière interne sans déboucher à la surface, et c'est la section qui comporte le plus de particules qui est la plus critique pour la fatigue. Parmi les fissures, une principale présente souvent une extension longitudinale plus grande (supérieure à 2 diamètres de fibre), elle est appelée pseudo-languette. Avec le passage de la transition vitreuse, les glissements interfibrillaires sont facilités conduisant à une cohésion latérale altérée induisant une mauvaise répartition des contraintes, en particulier à proximité d'un défaut. Ce mécanisme facilite la multifissuration longitudinale. De plus, la stabilité cristalline est aussi affectée diminuant la tenue mécanique de chacune des fibrilles.

Ce mécanisme conduit à deux faciès symétriques présentant une pseudo-languette épaisse entourée d'une zone de multifissuration longitudinale complexe affectant une fraction importante de la fibre.

d) Etude du mécanisme de fatigue à l'échelle intermédiaire de la mèche

Cette étude a été l'occasion de réaliser des essais à une échelle intermédiaire entre les essais sur fibre unitaire dont l'interprétation est relativement aisée et la sollicitation parfaitement maîtrisée et les essais de fatigue sur mèche de fibres enserrées dans du caoutchouc (Goodrich) qui est très difficile à analyser. Nous avons identifié sur des mèches de fibres parallèles soumises à une sollicitation cyclique des faciès parfaitement connus : de type traction ou fluage, de type fatigue à température ambiante et de type fatigue à chaud. Ces observations confirment bien la présence du mécanisme de fatigue observé sur fibre unitaire. Les premières fibres rompent suite à un endommagement par fatigue, la contrainte qu'elles supportaient se répartit sur les autres fibres jusqu'à une contrainte limite qui provoque la rupture catastrophique de l'ensemble de la mèche.

Il est donc possible d'extrapoler les conclusions obtenues sur l'endommagement par fatigue des fibres unitaires à l'endommagement des mèches enserrées dans du caoutchouc. Ainsi, les conditions mécaniques les plus sévères pour la fatigue sur fibre unitaire peuvent être transposées aux essais sur mèche en particulier, une contrainte minimale de cycle en dessous du seuil critique. De même, les paramètres matériaux exposés plus haut dans le cas des fibres unitaires jouent le même rôle dans les structures plus complexes.

L'échauffement mesuré au cœur de la mèche de fibres est en parfaite adéquation avec les faciès de rupture observés. Cet échauffement de la mèche a pu être associé à la dissipation mécanique lors de chaque cycle. Un modèle d'équilibre énergétique entre l'énergie mécanique dissipée, l'échauffement de la matière et la dissipation de chaleur vers le milieu extérieur a permis de bien reproduire les températures obtenues.

2) Perspectives

La caractérisation de l'effet de la fatigue sur la microstructure de la fibre à l'échelle globale pourrait être affinée. Les mesures de diffraction des rayons X aux petits angles n'ont pas livré tous les résultats possibles. L'étude précise du diagramme quaternaire pourrait permettre le suivi de l'évolution avec le temps de fatigue, de l'angle ψ indiquant le décalage entre l'axe des fibres et l'orientation des cristallites dans l'état relaxé. Cette approche proposée par Vève [VEV 87a] serait en mesure de confirmer l'orientation fibrillaire en particulier de la phase amorphe intercristallite lors de la fatigue conduisant paradoxalement à l'état relaxé à une augmentation de l'angle ψ .

La diffusion centrale des rayons X fournit des informations sur la structure transverse : la périodicité interfibrillaire ou la présence de microvides longitudinaux. Cette technique évoquée par Zhurkov [ZHU 72] ou Sfiligoj Smole [SFI 03] permettrait d'accéder à un paramètre directement lié à la cohésion latérale de la structure. Il serait possible de suivre la densification des microfibrilles et la raréfaction des liens interfibrillaires lors de la sollicitation cyclique.

Cette étude qui a généralisé le rôle des inclusions dans les processus de fissuration par fatigue et introduit le rôle de la structure cœur/peau lors de l'amorçage des fissures à température ambiante, suscite des questions. De nouvelles expérimentations permettraient de préciser les rôles des différents paramètres matériaux, par exemple, en testant des fibres avec des propriétés identiques mais avec une densité d'inclusions solides variable. Mais plus que le nombre, il semble que la nature de l'interface et la cohésion entre l'inclusion et la matrice polymère soit un point clé. Pour étudier ce point, il faudrait disposer de fibres avec des procédés de fabrication similaires contenant un nombre identique d'inclusions mais de natures différentes. La modélisation numérique d'une inclusion sans cohésion avec la matrice pourrait aussi permettre d'acquérir un peu plus de compréhension de la mécanique locale selon la nature de l'inclusion.

Cette découverte du rôle des inclusions pour la fatigue soulève aussi la question de leur rôle éventuel pour la rupture en traction ou fluage. Une étude exhaustive couplée à des observations MEB et des faciès de rupture associées à des analyses EDS pourrait donner des informations. Là encore, en disposant de fibres avec une nature ou un nombre différent d'inclusions, il serait possible de suivre les paramètres mécaniques et leur dispersion pour évaluer indirectement l'impact des inclusions.

L'effet de l'interface faible entre les zones de cœur et de peau sur la fatigue des fibres à température ambiante pourrait aussi être précisé en testant des fibres avec des processus de refroidissement post filage différents permettant de développer une peau d'épaisseur et de caractéristiques mécaniques différentes. La technique d'IFM utilisée par Graham [GRA 00] pour caractériser la structure cœur / peau du Kevlar pourrait donner des informations pertinentes dans le cas des fibres de polyester ou de polyamide. La caractérisation mécanique des deux zones pourrait permettre une modélisation par éléments finis de la fibre plus proche de la réalité.

Si l'étape d'amorçage des fissures en fatigue à température ambiante et à chaud est dorénavant mieux connue, l'étape de propagation conserve de nombreuses zones d'ombre. Hagège [OUD 84] avait utilisé le MET pour détecter une amorphisation en amont de la fissure, signe d'une préparation à la fissuration anticipant la séparation physique réelle. Il serait intéressant de reproduire et de raffiner ces observations par exemple en réalisant un suivi de la fibre lors de la fatigue à l'aide d'une caméra thermique précise. La mise en œuvre de telles expérimentations est complexe mais elle permettrait de déterminer la présence d'un échauffement local en des points précis de la structure tels que le fond des fissures de fatigue facilitant la destruction des cristallites sous cisaillement.

La modélisation par éléments finis de l'impact de l'anisotropie de la structure dans le développement d'une fissure par cisaillement pourrait permettre de déterminer l'influence réelle du rapport des modules longitudinal et transverse sur l'angle de pénétration des fissures de fatigue. Ainsi, de manière indirecte, il serait possible d'évaluer la part intrinsèque liée à la nature du matériau.

Bibliographie

[ALW 03] ALWIS K.G.N.C., Accelerated testing for long term stress rupture behaviour of aramid fibres, Dissertation, University of Cambridge, 2003

[BAN 99] BANFIELD S.J., FLORY J.F., HEARLE J.W.S., et al., Comparison of fatigue data for polyester and wire ropes relevant to deepwater moorings, 18th international conference on offshore mechanics and arctic engineering proceedings, 1999, 10 p.

[BAR 02] BARBER A.H., WIESEL E., WAGNER H.D., Crack deflection at a transcrystalline junction, Composites science and technology, 2002, 62, p. 1957-1964

[BEN 05] BENNANI A., Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice, Thèse, Mines Paris, 2006

[BLU 87] BLUNDELL D.J., On the interpretation of multiple peaks in PEEK, Polymer, 1987, vol 28, p. 2248-2251

[BRA 99] BRANDRUP J., IMMERGUT EH, GRULKE EA, Polymer handbook, 4ème ed, J. Wiley, 1999

[BRO99] BROSSAS J., retardateurs de flamme, techniques de l'ingénieur, 1999, AM3237

[BUC 00] BUCH X., Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde, Thèse, Mines Paris, 2000

[BUN 72], BUNSELL A.R., The fatigue failures of NYLON 6.6 fibres and other fibres PhD thesis, Manchester, 1972

[BUN 71] BUNSELL A.R., HEARLE J.W.S., A mechanism of fatigue failure in nylon fibres, Journal of materials science, 1971, 6, p. 1303-1311

[BUN 76] BUNSELL A.R., HEARLE J.W.S., The fatigue of synthetic polymeric fibers, Journal of applied polymer science, 1974, 18, p. 267-291

[BUN 86] BUNSELL A.R., OUDET C., VEVE J.C., Fatigue and creep failure of organic fibres subjected to cyclic loading, Journal of materials science letters, 1986, 5, p. 1101-1103

[CAR 06] CARLAC'H D., HEMERY Y., Etude sur les textiles techniques, Rapport de synthèse, Etude réalisée par Developpement & conseil, mars 2006, 112 p.

[CAY 03] CAYER-BARRIOZ J., KAPSA P., MAZUYER D. et al., Endommagement tribologique de fibres en polyamide, in : 16^{ème} congrès français de mécanique, Nice, 1-5 septembre 2003, 6 p.

[CAY 04] CAYER-BARRIOZ J., MAZUYER D., KAPSA P. et al., Abrasive wear micromechanisms of oriented polymers, Polymer, 2004, 45, p. 2729-2736

[CHA 60] CHALLA G, The Formation of Poly(ethylene terephthalate) by Ester Interchange, Makromol. Chem., 1960, No.38, p. 123-128.

[CHA 70] CHAMPETIER G., Chimie macromoléculaire tome II, chap. 2, Paris, Hermann, 1970

[CHE 87] CHEN S.-A., CHEN. F.-L., Kinetics of polyesterification III : Solid-state polymerization of polyethylene terephthalate Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 1987, 25, p. 533

[COO 64] COOK J., GORDON J.E., A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems, Proceedings of the Royal Society, 1964, 28A, p. 508-520

[DAU54] DAUBENY P, BUNN CW, BROWN CJ, The crystal structure of polyethylene terephthalate, Proceeding of the Royal Society of London (A), 1954, 226, p. 531.

[DAV 01] DAVIES B., A unique tool to help chemical companies' long term planning, CMAI Global fibers & Feedstocks report, 2001, 4 sept., n° 11, p. 8-10

[DES 99] DE SCHRYVER D., LANDRY S.D., REED J.S., Latest developments on the flame retardancy of engineering thermoplastics -Saytex® HP-7010 (brominated polystyrene) in glass filled engineering thermoplastics, Polymer degradation and stability, 1999, 64, p. 471-477

[DOU 01] DOUFAS A.K., MC HUGH A.J., Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization, part 3 : quantitative comparison with PET spinline data, Journal of rheology, 2001, 45, p. 403-420

[DUH 02] DUH B., Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate), Polymer, 2002, 43, p. 3147-3154

[DUM 66] DUMBLETON JH, BOWLES BB, X-ray determination of crystallinity and orientation in poly(ethylene terephthalate), Journal of polymer science A, 1966, 4, p. 951

[ERS 99] ERSHAD LANGROUDI A., Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi cristallin autour de la transition vitreuse, Thèse, INSA Lyon, 1999

[FLO 50] FLORY P.J., FOX T.G., Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weigh., Journal of Applied Physics, 1950, 21, p. 581-91.

[GAR 82] GARG S.K., Assessment of the intrinsic birefringence of partially oriented poly(ethylene terephthalate) yarns, Journal of polymer science B, 1982, 27, p. 2857-2867

[GOS 95] GOSCHEL U., URBAN G., Supermolecular structure of oriented and semicrystalline poly(ethylene terephthalate) as revealed by the electron density correlation function from small angle X-ray scattering studies, Polymer, 1995, 39, p. 3633-3639

[GOS 96] GOSCHEL U., DEUTSCHER K., ABETZ V., Wide-angle X-ray scattering studies using an area detector : crystallite orientation in semicrystalline PET structures, Polymer, 1996, 37, p. 1-6

[GRA 00] GRAHAM J.F., McCAGUE C., WARREN O.L., NORTON P.R., Spatially resolved nanomechanical properties of Kevlar(R) fibers, Polymer, 2000, 41, 12, p. 4761-4764

[GSE 95] G'SELL C., HAUDIN J.M., Introduction à la mécanique des polymères, publié par INPL, 1995.

[GUE 04] GUEHAMA Z., Etude des mécanismes d'usure des filaments en polyester pendant le tissage, Thèse, Université de Haute Alsace, 2004

[GUP 89] GUPTA V.B., SETT S.K., DEORUKHKAR D.D., Poly(ethylene terephthalate) fibre with birefringence of 0.26, Journal of polymer science B, 1989, 30, p. 341-343

[HAG98] HAGEGE R., Filage textile, techniques de l'ingénieur, AM3740

[HEA 00] HEARLE J.W.S., LOMAS B., COOKE W.D., Atlas of fibre fracture and damage to textiles, second edition, CRC press, 2000

[HER 48] HERMANS J.J., HERMANS P.H., VERMAAS D., WEIDINGER A., Deformation mechanisms of cellulose gel IV, general relationship between orientation of the crystalline and that of the amorphous portion , Journal of polymer science, 1948, 3, p. 1-9

[HER 04a] HERRERA RAMIREZ J.M., COLOMBAN P., BUNSELL A.R., Micro-raman study of the fatigue fracture and tensile behaviour of polyamide (PA 66) fibres, Journal of raman spectroscopy, 2004, 35, p. 1063-1072

[HER 04b] HERRERA RAMIREZ J.M., Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques, Thèse, Mines Paris, 2004

[HER 05] HERRERA RAMIREZ J.M., BUNSELL A.R., Fracture initiation revealed by variations in the fatigue fracture morphologies of PA66 and PET fibers, Journal of materials science, 2005, 40, p. 1269-1272

[HOF 61] HOFFMAN J.D., LAURITZEN, J.I., Crystallisation of bulk polymers with chain folding : theory of growth of lamellar spherulites, J. Res. Natl. Bur. Stand., 1961, 65A, p. 297-336

[HU 00] HU X-C., YANG H.H., Polyamide and polyester fibers, in : Comprehensive composite materials, vol 1, ed. A. Kelly, C. Zweben, Elsevier, 2000, p. 327-344

[HUI 94] HUIJTS R.A., PETERS S.M., The relation between molecular orientation and birefringence in PET and PEN fibres, Polymer, 1994, 35, p. 3119-3121

[ING 13] INGLIS, CE, Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners, Trans. Inst. Naval Architects, 1913, 55, p.219-241

[KAU 78] KAUSCH, H.H., Polymer fracture, Springer –Verlag, Berlin, 1978

[KAW 04] KAWAKAMI D., HSIAO B.S., RAN S. et al., Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature, Polymer, 2004, 45, p. 905-918

[KEL 57] KELLER A, Single crystals in polymers : evidence for a folded chain configuration, Philosophical magazine, 1957, 8, 2, p.1171-1175

[KIM 01] KIM M.H., GOGOS C.G., The energy dissipation mechanism in the viscoelastic material : the plastic energy dissipation, ANTEC 2001, Annual technical conference, Dallas, 2001, 5 p.

[KON 05] KONG J., FAN X., QIAO W., Study of a skin-core type of crystallinity distribution within polyethylene specimen crystallized under high pressure, Polymer, 2005, 46, p. 7644-7651

[KOT 77] KOTHANDARAMAN C.P., SUBRAMANYAN S., Heat and mass transfer – data book, 3rd ed., J. Wiley, 1977

[KUN 96] KUNUGI T., SUZUKI A., Preparation of high-modulus poly(ethylene terephthalate) fibers by vibrating hot drawing, Journal of applied polymer science, 1996, 62, p. 713-719

[LAU 93] LAURENT M, VUILLERMOZ P.M., conductivité thermique des solides, techniques de l'ingénieur, K420, 1993

[LEC 06] LECHAT C., BUNSELL A.R., DAVIES P., PIANT A., Mechanical behaviour of polyethylene terephthalate & polyethylene naphthalate fibres under cyclic loading, Journal of materials science, 2006, 41, p. 1745-1756

[LID 96] LIDE D.R., Handbook of chemistry and physics, CRC, 76th edition, 1995-1996.

[LIN 04] LIN Y.J., HWANG S.J. temperature prediction of rolling tires by computer simulation, Mathematics and computer in simulation, 2004, 67, p. 235-249.

[MAH 99] MAHENDRASINGAM A., MARTIN C., FULLER W., et al., Effect of draw ratio and temperature on the strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates, Polymer, 1999, 40, p. 5553-5565

[MAN 87] MANDELL J.F., STECKEL M.G., CHUNG S.S. et al., Fatigue and environmental resistance of polyester and nylon fibers, Polymer engineering and science, 1987, 27, p. 1121-1127

[MAR 96] MARK J.E., physical properties of polymers handbook, American institute of physics, 1996

- [MAR 03a] MARCELLAN A., BUNSELL A.R., PIQUES R., Micro-mechanisms, mechanical behaviour and probabilistic fracture analysis of PA 66 fibres, Journal of materials science, 2003, 38, p. 2117-2123
- [MAR 03b] MARCELLAN A., Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres PA 66, Thèse, Mines Paris, 2003
- [MAT 78] MATYI R.J., CRIST B., Small-angle X-ray scattering by nylon 6, Journal of polymer science : polymer phys. ed., 1978, 16, p. 1329-1354
- [McH 01] MC HUGH A.J., DOUFAS A.K., Modeling flow-induced crystallization in fiber spinning, Composites A, 2001, 32, p. 1059-1066
- [MON 75] MONCRIEFF R.W., Man made fibres, newnes – butterworths, london, 1975
- [MUR79] T. MURAYAMA, Dynamic measurement of interfilament friction on staple yarn, Journal of Applied Polymer Science, 1979, v24, p.1413-1417
- [MUR 90] MURTHY N.S., MINOR H., General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers, Polymer, 1990, 31, p. 996-1002
- [MUR 96] MURTHY N.S., BEDNARCZYK C., MOORE R.A.F., et al., Analysis of small-angle X-ray scattering from fibers : structural changes in nylon 6 upon drawing and annealing, Journal of polymer science B, 1996, 34, p. 821-835
- [MUR 97] MURTHY N.S., BEDNARCZYK C., RIM P.B. et al., Measurement of amorphous orientation in poly(ethylene terephthalate) fibers by X-ray diffraction and its significance, Journal of applied polymer science, 1997, 64, p. 1363-1371
- [MUR 03] MURTHY N.S., GRUBB D.T., Deformation in lamellar and crystalline structures : in situ simultaneous small-angle X-ray scattering and wide-angle X-ray diffraction measurements on polyethylene terephthalate fibers, Journal of polymer science B, 2003, 41, p. 1538-1553
- [NAS 01] NASRI L., LALLAM A., BUNSELL A.R., Fatigue failure in technical polyamide 66 fibers, Textile research journal, 2001, 71, p. 459-466
- [NAS 04] NASKAR A.K., MUKHERJEE A.K., MUKHOPADHYAY R., Studies on tyre cords : degradation of polyester due to fatigue, Polymer degradation stability, 2004, 83, p. 173-180
- [OUD 84] OUDET C., BUNSELL A.R., HAGEGE R., SOTTON M., Structural changes in polyester fibers during fatigue, Journal of applied polymer science, 1984, 29, p. 4363-4376
- [OUD 86] OUDET C., Contribution à l'étude de l'endommagement par fatigue des fibres de polyester à usage technique, Thèse, Mines Paris, 1986
- [OUD 97] OUDET C., Polymères, structures et propriétés. Introduction, Paris, Masson, 1997

- [PER 92] PEREZ J., physique et mécanique des polymères amorphes, tech et doc, 1992
- [PET 75] PETERLIN A., Structural model of mechanical properties and failure of crystalline polymer solids with fibrous structure, International journal of fracture, 1975, 11, p. 761-780
- [POM05] POMPIDOU S., LAMON J., une condition de déviation des fissures dans les CMC et les multicouches, Comptes rendus Mécanique 2005, 333, p. 405-411
- [POR 51] POROD G., Kolloid Z, 1951,124, 83
- [PRE 73] PREVORSEK D.C., HARGET P.J., SHARMA R.K., et al, Nylon 6. fibers: changes in structure between moderate and high draw ratios, Reimschuessel, AC Journal of Macromolecule Science Physic 1973, 8
- [PRE 71] PREVORSEK D.C., LYONS W.J., Endurance of polymeric fibers in cyclic tension, rubber chemical technology, 1971, 44,1, p. 271-293
- [QIU02] Y. QIU, Y. WANG, M. LATON, J.Z. MI, “Analysis of energy dissipation in twisted fiber bundles under cyclic tensile loading”, Textile Research Journal, 2002, 72(7), pp585-593
- [RAA 93] RAAB M., SCHULZ E., SOVA M., The Cook-Gordon mechanism in polymeric materials, Polymer engineering and science, 1993, 33, p. 1438-1443
- [RAV 98] RAVI-CHANDAR K., Dynamic fracture of nominally brittle materials, International journal of fracture, 1998, 90, p. 83-102
- [RIV 91] RIVER B. H., VICK C.B., GILLEPSIE R.H., Wood as an adherent, vol. 7, chap. 1, edited by Minford J.D., New York, 1991
- [REB 99] REBOUILLAT S., PENG J.C.M., DONNET J.B., Surface structure of Kevlar® fiber studied by atomic force microscopy and inverse gas chromatography, Polymer, 1999, 40, p. 7341-7350
- [RIG 03] RIGBY D., Mixed outlook for synthetic polymers in technical textile markets, CMAI Global fibers & Feedstocks report, 2003, 6 feb., n° 18, p. 10-13
- [SAI 01] SAINTIER N., Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure, Thèse, Mines Paris, 2001
- [SAI 06] SAINTIER N., CAILLETAUD G., PIQUES R., Crack initiation and propagation under multiaxial fatigue in a natural rubber, International journal of fatigue, 2006, 28, p. 61-72
- [SAN 03] SANTUCCI S., VANEL L., GUARINO A., et al., Thermal activation of rupture and slow crack growth in a model of homogenous brittle materials, Europhysics letters, 2003, 62, p. 320-326
- [SAT 98] SATO H., KONDO K., TSUGE S. et al., Mechanisms of thermal degradation of a polyester flame-retarded with antimony oxide/brominated polycarbonate studied by

temperature-programmed analytical pyrolysis, Polymer degradation and stability, 1998, 62, p. 41-48

[SHO 06] SHOTYK W., KRACHLER M., CHEN B., Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers, Journal of environmental monitoring 2006, 8, 2, p. 288-292

[SOT 70] SOTTON M., HAGEGE R., JACQUEMART J., Résultats relatifs à l'étude des structures poreuses des fibres textiles en microscopie optique et électronique, bulletin scientifique de l'ITE, 1970, v24, 150

[SOT 78] SOTTON M., ARNIAUD A.M., RABOURDIN C., Journal of Applied Polymer Science. 1978, 22, p. 2585.

[SFI 02] SFILIGOJ SMOLE M., GREGOR-SVETEC D., Microvoid system in fibres, Acta chimica slovenica, 2002, 49, p. 773-782

[SFI 03] SFILIGOJ SMOLE M., ZIPPER P., Determination of the orientation of crystallites in PET fibres, International journal of polymeric materials, 2000, 47, p. 681-691

[SHI 06] SHIOYA M., KAWAZOE T., KOJIMA J., et al., Small-angle X-ray scattering of long-period structures forming bundles, Polymer, 2006, 47, p. 3616-3628

[SPA 96] SPATZ H.C., O'LEARY E.J., VINCENT U.K., Young's moduli and shear moduli in cortical bone, Proceedings of biological science, 1996, 263 (1368), p. 287-294.

[STA59] STATTON W.O., Polymer texture : the arrangement of crystallites, Journal of polymer science, 1959, 41, p. 143-155

[STA 64] STATTON W.O., newer methods of polymer characterization, editor : Ke B., interscience, New York, chap. 6, 1964

[SUZ 00] SUZUKI A., TODA K., KUNUGI T., Application of a cycle zone-drawing/zone-annealing method to poly(ethylene terephthalate) fibers, Polymer, 2000, 41, p. 6061-606

[TAN 04] TANIGUCHI A., CAKMAK M., The suppression of strain induced crystallization in PET through sub micro TiO₂ particle incorporation, Polymer, 2004, 45, p. 6647-654

[THI 04] THIELE U.K., Quo vadis polyester catalyst ?, Chemical fibers international, 2004, june, p. 162-163

[VEV 87a] VEVE J.C., Interprétation microstructurale de l'endommagement par fatigue mécanique des fibres de polyester pour le renforcement des élastomères, Thèse, Mines Paris, 1987

[VEV 87b] VEVE J.C., BUNSELL A.R., BAILLIE C., Fatigue failure and associated molecular changes in polyester fibers under cyclic loading, Kautschuk + Gummi Kunststoffe, 1987, 40, p. 941-944

[VUT 97] VU THI HONG K. Etude de l'influence de la structure et de la texture des microfibrilles de PET sur leurs propriétés tinctoriales, Thèse, Université de Haute Alsace , 1997

[WIL63] WILCHINSKY ZW , On Crystal Orientation in Polycrystalline Materials, Journal of applied Polymer Science, 1959, 30, p. 792

[WIL 91] WILKE W., BRATRICH M.J., Investigation of the superstructure of polymers during deformation by synchrotron radiation, Journal of Applied Crystallography, 1991. 24, p. 645-650

[WIN 91] WINKLER E.M., An investigation into the fatigue mechanism of PET tire cord in the Goodrich block fatigue test, Textile research journal, 1991, 61, p. 441-448

[WOO 96] WOO E.M., KO T.Y., A DSC study of polyethylene terephthalate isothermally crystallized at a stepwise temperature, colloid polymer science, 1996, p. 309-315.

[YAB 86] YABUKI K., IWASAKI M., AOKI Y., Microstructure of poly(ethylene terephthalate) tire yarn and its relation to heat generation in rubber, Textile research journal, 1986, 56, p. 41-48

[ZHU 72] ZHURKOV S.N., ZAKREVSKYI V.A., KORSUKOV V.E., et al., Mechanisms of submicrocrack generation in stressed polymers, Journal of polymer science A2, 1972, 10, p. 1509-1520

Annexes

1) RÔLE DES INCLUSIONS DANS LA FISSURATION DE TYPE TRACTION	230
a) <i>Observations en microscopie optique</i>	230
b) <i>Observations par analyse EDS au MEB</i>	231
c) <i>Discussion</i>	232
2) ARTICLES PUBLIES DANS « JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE ».....	233

1) Rôle des inclusions dans la fissuration de type traction

a) Observations en microscopie optique

Les inclusions dont le rôle a été mis en évidence pour la localisation de l'amorçage des fissures de fatigue, pourraient aussi avoir une influence sur la fissuration en traction simple. Dans le cas des faciès de rupture en traction, l'observation en microscopie optique est plus difficile car le faciès se développe sur une distance inférieure à un diamètre. La zone de fissuration rapide avec fusion partielle est délicate à observer compte tenu de la faible profondeur de champ de la microscopie optique par rapport au MEB. La proximité entre cette zone de fissuration rapide et la zone d'amorçage de la fissure rend parfois impossible l'usage de la microscopie optique en transmission.

Sur quelques exemples présentés sur la Figure A obtenus dans le cas de rupture en traction sur fibre de polyamide 6.6, il a été possible de mettre en évidence la présence d'inclusions solides à la base du biseau associé à la phase de rupture ductile. Dans ces situations, il est clair que les inclusions subcritiques ont joué un rôle important pour la localisation de l'amorçage de la fissure. Par ailleurs, la forme de l'arrachement initial semble liée au nombre et à la position des inclusions : dans le cas a et b, l'arrachement oblique suit le profil des quatre inclusions. Dans le cas c et d, une inclusion induit un biseau symétrique.

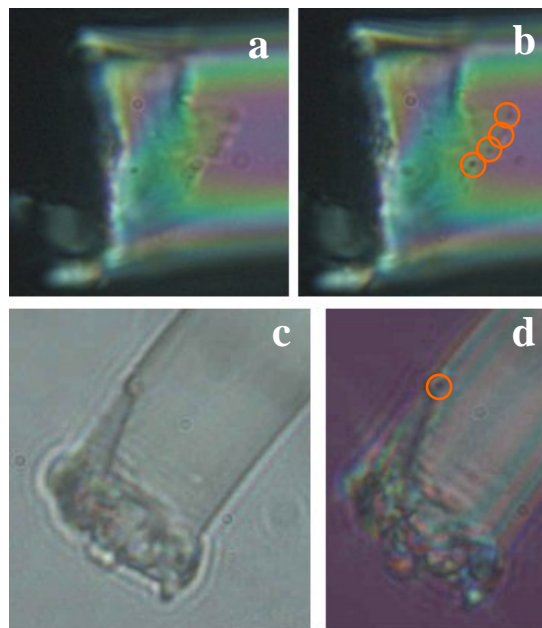


Figure A Observations en microscopie optique de fibres de polyamide 6.6 rompues en traction, les clichés (a et b) et (c et d) présentent des mises au point décalées, a et b sont des observations réalisées en lumière polarisée et le cliché d avec une lame d'onde.

La Figure B démontre le rôle des inclusions lors de la fissuration en traction par une méthode indirecte. Des essais de fatigue à chaud ont été réalisés sur des fibres de polyamide 6.6, la dernière étape consistant en une fissuration par traction. L'observation précise de la zone d'amorçage des fissures terminales conduit à la localisation d'inclusions au niveau des zones d'amorçage.

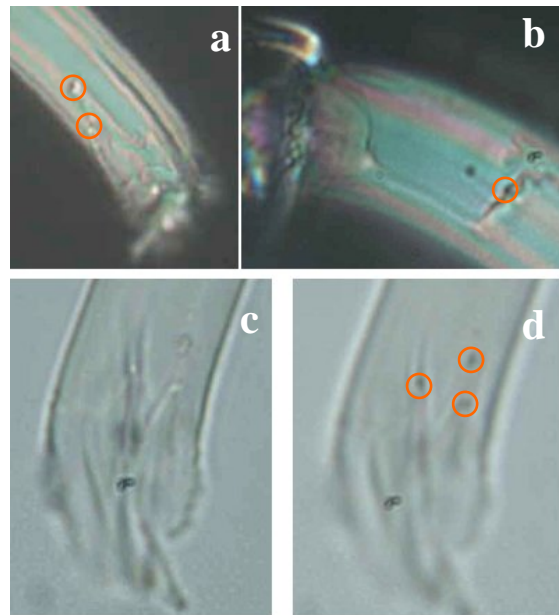


Figure B Observations en microscopie optique de fibres de polyamide après rupture en fatigue à chaud, les clichés c et d sont réalisés avec des mises au point différentes.

b) Observations par analyse EDS au MEB

L'observation au MEB avec l'analyse EDS, de morphologies de rupture en traction de fibre de polyamides 6.6 a permis de mettre en évidence dans un cas, la présence d'inclusion au niveau de la zone de fissuration initiale. La Figure C permet d'observer un faciès de rupture avec deux plans de fissuration. La cartographie X du biseau permet de mettre en évidence la présence d'une inclusion de silicium et de brome d'une part et d'une inclusion de calcium d'autre part.

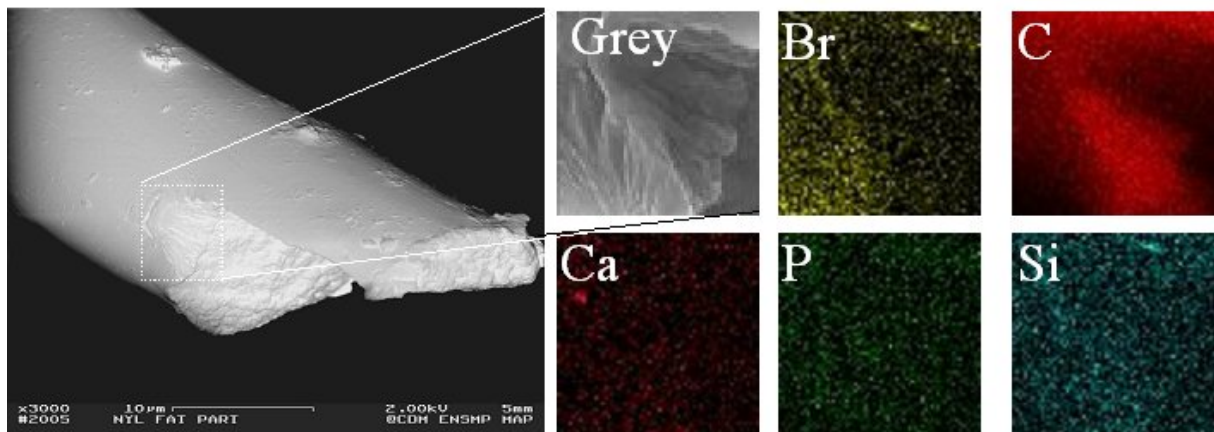


Figure C Observation au MEB d'une fibre de polyamide 6.6 rompue en traction, visualisation d'une inclusion comportant du brome et de la silice grâce à des cartographies X.

La Figure D confirme cette observation par la réalisation de spectres ponctuels :

- Sur une zone neutre : présence de carbone, d'oxygène et des éléments de la couche de métallisation, or et palladium.
- Sur la poussière visible en surface : en plus du calcium, légers signaux de silice et de brome.

- Au niveau de la zone définie grâce à la cartographie X : signal de silice et de brome.

La particule de calcium est vraisemblablement une pollution due à la manipulation, elle est d'ailleurs visible à la surface sur le cliché MEB. Par contre, l'inclusion de silice et brome est située juste sur le bord du biseau et juste sous la surface. Cette inclusion est vraisemblablement de la fumée de silice supportant l'agent actif : le brome utilisé par les fabricants de fibres comme antioxydant. Cette inclusion a sûrement joué un rôle dans la localisation de l'amorçage.

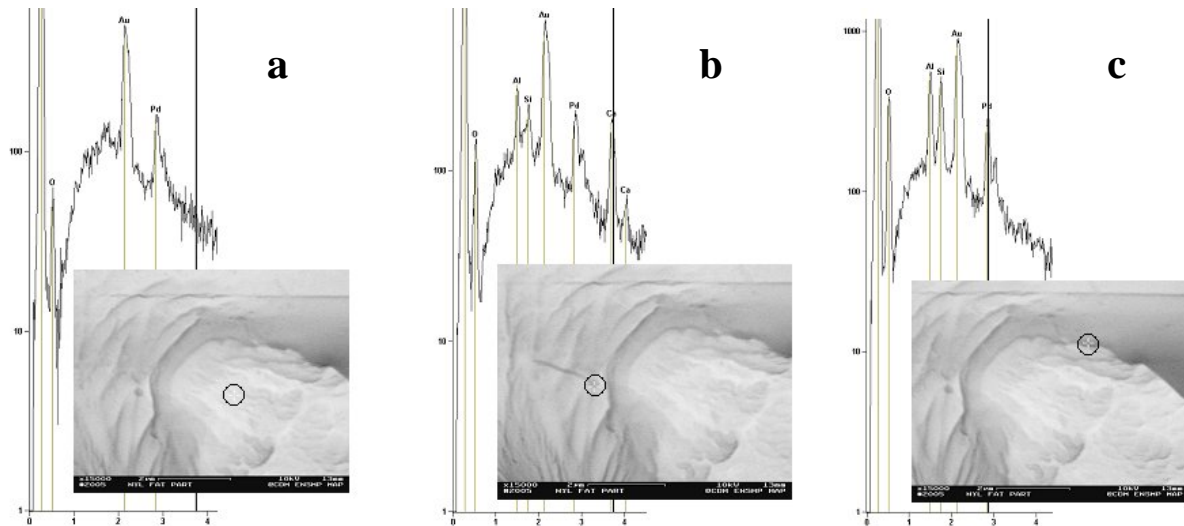


Figure D Spectres EDS ponctuels réalisés en trois points du faciès de la Figure C : un lieu neutre (a), un défaut visible en surface (b), la zone supposée de l'inclusion subsurfacique (c).

c) Discussion

Le rôle des additifs ajoutés par les fabricants sous forme d'inclusions semble important pour la localisation de l'amorçage des fissures subcritiques constituant la première étape de la rupture en traction. Cet effet a été mis en évidence par deux types d'observations indépendantes : microscopie optique et microscopie électronique à balayage. L'effet des inclusions est aussi mis en évidence d'une manière indirecte : le PET1 et le PET2 présentent des dispersions des valeurs des contraintes à ruptures en traction différentes. Le PET2 qui présente beaucoup plus de particules a une dispersion plus grande autour de la contrainte à rupture moyenne. Une étude plus exhaustive du mode d'amorçage des fissures en traction et des comparaisons entre familles de fibres comportant un nombre différent d'inclusions seraient nécessaires pour affirmer la généralité de ce phénomène du rôle des inclusions pour la rupture des fibres.

La modélisation simple par éléments finis présentée à la fin du chapitre 7 met en évidence une concentration des contraintes autour de l'inclusion solide. Si dans le cas de la fatigue la cyclicité de la sollicitation induit des ruptures en mode II (cisaillement), les ruptures observées dans le cas des essais de traction uniaxiaux sont plutôt obtenus en mode I. Dans ce cas, le mode d'endommagement principal est sûrement issu de la concentration de la contrainte principale axiale au pôle provoquant une décohésion ou de la pression locale provoquant de la cavitation. Il est possible de se référer aux travaux de Bennani et Saintier pour une description de ces modes d'endommagement [BEN 05] [SAI01].

2) Articles publiés dans « Journal of Materials Science »

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE MECHANICAL BEHAVIOUR OF POLYESTER FIBRES.

C. Le Clerc, A.R. Bunsell, A. Piant.
Journal of Materials Science, 2006, vol 41, n°22, p. 7509-7523

ROLE OF SKIN/CORE STRUCTURE AND INCLUSIONS IN THE FATIGUE CRACK INITIATION AND PROPAGATION IN ORGANIC FIBRES.

C. Le Clerc, A.R. Bunsell, B. Monasse, A. Piant.
Journal of Materials Science, 2006, vol 41, n°20, p. 6830-6842

Influence of temperature on the mechanical behaviour of polyester fibres

C. Le Clerc · A. R. Bunsell · A. Piant

Received: 20 September 2005 / Accepted: 4 November 2005
© Springer Science+Business Media, LLC 2003

Abstract This study investigates the mechanical behaviour of polyester fibres over a range of temperatures by the use of a number of experimental techniques including tensile, creep and fatigue tests. The influence of temperature on the different mechanical properties is investigated with particular emphasis on the loss of rigidity and reduction of creep and fatigue lifetimes. A precise description of the stress/strain curves of the fibres highlights the effects with respect to the glass transition temperature. The fatigue failure process is precisely detailed and changes, at high temperature, to the classical fracture morphology observed are presented. A comparison between observations made of single fibres and yarns provides valuable information about the interpretation of results obtained with single fibre test to fibre assemblies.

Introduction

Polyester drawn into fibres possesses very useful mechanical properties. The polyester used for fibres is polyethylene terephthalate (PET) and they are the most widely produced synthetic fibres. In addition to textile uses, they are widely used for technical products such as reinforcements in tyres or belting, geotextiles and mooring ropes. For all these different uses, the

mechanical loadings differ as well as the environmental and thermal conditions to which they are subjected.

PET fibres possess characteristics which are useful in technical applications: high tensile strength, low shrinkage, a good response to sustained loading, both in creep and fatigue. Temperatures encountered can vary from 4 °C on the ocean bed to more than 120 °C in tyre applications; some computer simulations predict an increase of temperature, from room temperature, to 100 °C for a biased truck tyre at 120 km/hr [1]. For the overall lifetime use of geotextiles, the alkalinity is of primary importance but temperature also accelerates degradation [2]. Furthermore, one of the experiments detailed below shows that the temperature of a simple yarn subjected, at ambient temperature, to oscillating mechanical stresses can reach 90 °C. Fibres can be in direct contact with air (cables) or water (ropes) or be enveloped in rubber or another polymer matrix. In each case, the thermal exchange rate differs so that the actual temperature of the fibres may be very different from the surrounding environment.

To describe the variation of mechanical behaviour of a thermoplastic with temperature, two different temperatures are important. First, the glass transition temperature (T_g) separates a 'glassy' state from a highly deformable rubberlike state. The macroscopic mechanical properties are particularly dampened for amorphous materials: Initial modulus above T_g can be reduced to one tenth, or less, of its value below this temperature. In the glassy state, most of the molecular movements are frozen but the thermal energy provided by exceeding the glass transition temperature means that, greater molecular movement and new conformations become possible. Additional deformation is possible under load. The second important

C. Le Clerc (✉) · A. R. Bunsell · A. Piant
Ecole des Mines de Paris, Centre des Matériaux, 91003 Evry
Cedex, France
e-mail: Christophe.leclerc@ensmp.fr

temperature is the melting point T_f , above which, no mechanical strength remains.

In order to describe the particularities of the semi crystalline structure of organic fibres, Prevorsek introduced the concept of microfibrils [3] and Oudet, macrofibrils [4], this model is presented on Fig. 1. A microfibril is a longitudinal succession of crystalline zones and intrafibrillar amorphous zones, with a width of the order of 5 nm. Oriented amorphous molecules occupy the spaces between fibrils and several fibrils make up a macrofibril and these are separated from others by an amorphous zone.

At room temperature, the fatigue failure of fibres shows a distinctive fracture morphology, very different from those obtained in creep or tensile tests. A crack is initiated at or just below the fibre surface, it grows longitudinally along the fibre axis, slightly penetrating into the fibre. The progressive reduction of the load bearing section leads to an increase of stress over the remaining section, and finally failure as in tensile or creep test. The final phase of failure shows an identical morphology to the tensile and creep cases with an initiation point, plastic deformation ahead of the crack and rapid failure normal to the fibre axis. This final tensile phase of fatigue failure is not initiated at the fatigue crack fracture surface but on or near the unbroken fibre surface.

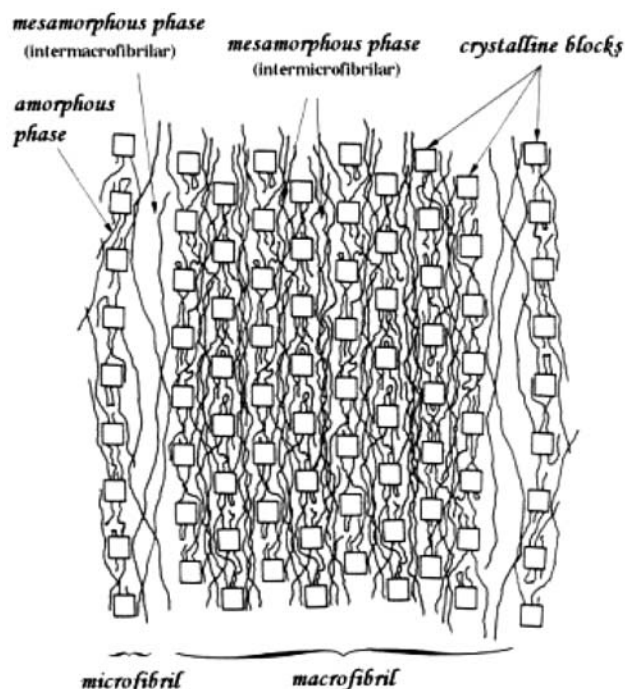


Fig. 1 Oudet's model used to describe PET semicrystalline structure

Two complementary fracture surfaces are obtained, one showing a long tongue of material which can be seen to have been removed from the opposite complementary end as observed in many studies [4–9]. The length of the fatigue crack is often more than ten fibre diameters, and can be fifty times greater. Finally, the fatigue crack continues further than the final failure, as if the fatigue crack carries on progressing as creep damages the remaining load bearing section.

Given the wide uses to which PET are put and the wide range of conditions that they experience, it is necessary to determine precisely their mechanical properties over a wide range of temperatures. This study deals with this topic: it presents results concerning the mechanical behaviour of the PET fibres from room temperature to 180 °C, so encompassing the glass transition temperature. Tensile, creep and fatigue tests have been conducted; in order to avoid any ambiguities in interpreting the results, most tests were performed on single fibres which has required the use of testing equipment with great sensitivity for load and displacement measurements. The study has been completed with tests on yarns which will be shown to confirm and complement the results on single fibres and represent a step towards the understanding of the failure of tows used in structures.

Experimental details

Material

The polyester used for this study was a technical yarn with high modulus and low shrinkage (HMLS). Each fibre had a diameter of 18.5 μm ($\pm 0.8 \mu\text{m}$) and an initial modulus of 14 GPa ($\pm 0.5 \text{ GPa}$), a tensile strength of 1 GPa ($\pm 0.05 \text{ GPa}$) and elongation at tensile break of 12% ($\pm 3\%$) at 20 °C. Fibres with these mechanical properties are obtained by high speed spinning so that the molecular orientation and the crystallinity are very high; the degree of crystallinity is about 50% and the birefringence is 0.221.

Measurements on yarn

Differential scanning calorimetry (DSC)

The DSC studies were carried out in a nitrogen atmosphere, so as to avoid problems associated with oxidation, with a DSC 2920 modulated DSC from TA Instruments; the temperature range was 20–320 °C. The samples weighed 5–10 mg and were packed in

aluminium pans to ensure good heat diffusion. Two different DSC modes have been exploited. A classical DSC, with a heating rate of 10 °C/min, was used to study the melting characteristics. For the glass transition temperature, the modulated DSC was employed so that an oscillation of ± 2 °C each 80 s was superimposed on a heating rate of 5 °C/min. In this way, reversible and non reversible heat flows could be separated. The reversible heat flow permitted the glass transition temperature to be identified with accuracy.

Dynamic thermomechanical analysis (DMTA)

The thermomechanical studies have been carried out on a 01 dB Metravib machine (Viscoanalyser VA 4000); two different types of experiments have been conducted. First, classical DMTA studies were carried out on a yarn lightly loaded to around 1% of the tensile strength; a small oscillation extension at a fixed frequency while heating from 20 to 180 °C permitted the evolution of the modulus and the loss tangent with the temperature to be obtained. Several fixed oscillating frequencies were used in these tests, in the range from 5 to 100 Hz, so as to reveal the effect of time on the measured value of T_g .

The Multidyn software from Metravib allowed fatigue tests on entire yarns to be performed: for example 200,000 cycles of oscillation, from 0 to 70% of the tensile strength, at 50 Hz. A thermocouple was adapted to measure any increase in temperature. A difficulty was to find suitable clamps to hold the yarn; finally, smooth jaws and wrapping the yarn around a metal form positioned behind the grips avoided sliding and failure in the jaws.

Fibre testing machine

To test single fibres, Bunsell and Hearle developed an apparatus in the 1970s [10]. The fibre is held between two clamps, one connected to a piezoelectric sensor mounted on a screw thread connected to a motor controlling the crosshead, the other is fixed, for creep or tensile tests, or connected to a vibrator for fatigue tests. The key to this machine is the control of the load imposed on the fibre. A servomechanism compares the measured load to that required and if necessary, moves the cross-head so as to achieve the chosen load level. A tensile test consists of a controlled increase of load, at a constant chosen speed, until failure; a creep test consists however of an initial rapid load increase which then slows when within ten percent of the desired load so as to avoid overshooting. In a creep test, the load is

maintained constant until failure, with automatic compensation for the elongation which occurs during the test. Fatigue tests are similar to creep tests in that the loading conditions are maintained constant despite any elongation due to creep or plastic deformation, however a cyclic load is superimposed on a steady load. In a load controlled experiment, the maximum load is determined as the sum of the steady load and the amplitude (half crest to trough) of the cyclic load. This value is compared by the servo system to the required maximum load. A LVDT transducer monitors the displacement of the crosshead during a test. Fatigue tests can be chosen to be controlled either as a function of maximum load or displacement.

The main characteristics of this system are very precise load control, with an accuracy of 0.1 g between 0 and 100 g, a displacement with a precision of 1 μ m up to 20 mm. The vibrator is generally used at 50 Hz with a maximum displacement of ± 3 mm. In this study, the gauge length used was 30 or 50 mm, depending on the experimental conditions; in the case for which a large elongation was required a gauge length of 30 mm was used.

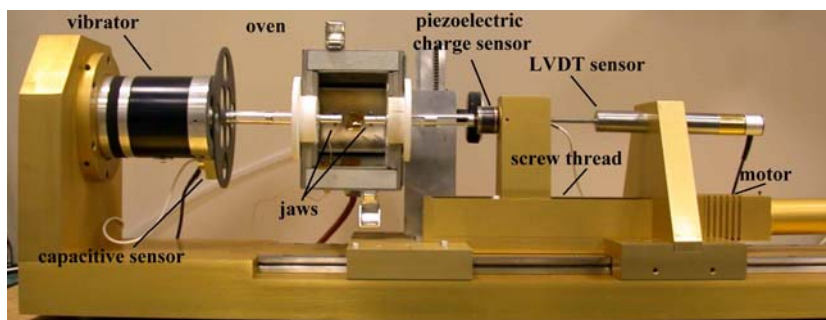
In order to investigate the behaviour of the fibres at temperature, a cylindrical heater was added to the machine; it enabled experiments from 20 °C to 300 °C to be carried out. The specimen was heated evenly over its whole length and the grips were introduced into the heating chamber. Hot jaws were chosen to avoid thermal gradients along fibre. An air cooling system was added to the grip linked to the piezoelectric transducer to avoid signal drift. Furthermore, to refine displacement data during fatigue test, a capacitive captor was added between the vibrator and grip. The testing apparatus is shown in Fig. 2.

The tensile tests were carried out with an elongation rate of 50%/min; so that, the whole test lasted about 20 s. More than 30 tests were performed at room temperature so as to determine the median properties of the fibres. At each other temperature at least four tests were carried out. The creep tests and fatigue tests were defined relative to a reference load which was the median breaking load of the fibre at the tested temperature and normalised to the fibre diameter. The stress/strain or strain/time curves were obtained using ATS software.

Scanning electron microscopy (SEM) observations

Fracture morphologies of broken fibres were observed with a Zeiss scanning electron microscope (Gemini 982). This microscope was equipped with a field effect gun which allowed working at low electron beam

Fig. 2 Testing machine for single fibre, initially developed by Bunsell [5], with new adjunctions: oven and capacitive sensor



voltages which, in this study, were usually 2 kV. This ensured that the specimens were not damaged by the electron beam and gave improved images of the fibre surfaces. The fibres were coated with a 3 nm layer of gold/palladium to avoid charging problems.

Results

Tensile tests

The stress/strain curve of a polyester fibre presents a point of inflexion and a bending point which define three different regions; the effects of temperature on these regions are shown in Fig. 3. The first, from 0 to 2% strain, at room temperature, is elastic; the initial increasing gradient gives the initial modulus of the fibre. As the temperature was increased, this modulus was observed to fall: from 14 GPa at room temperature to 1.5 GPa at 180 °C (cf. Fig. 4). The decrease was not linear and an inflexion point can be seen to have occurred around 100 °C. The second region, between 2 and 9% strain, at room temperature, consisted of an almost straight line, the slope of which gave the second

modulus. The temperature was seen to have less influence on the second modulus, as it decreased only from 10.3 GPa to 6 GPa. The third region showed a fall in the slope of the curve, tending towards a stress plateau. The consequence of this behaviour was that there was a wider percentage dispersion in failure strains, which was around $12 \pm 0.9\%$ at room temperature than for the breaking load which was around 1 ± 0.018 GPa. The value of the stress plateau decreased regularly with increasing temperature, from 1 GPa at 20 °C to 0.7 GPa at 180 °C, as presented in Fig. 5. Over this temperature range, failure strain increased from 14% to more than 40%. The tensile test at 180 °C, shown in Fig. 3, presents a clear increase in strain to failure, and the stress strain curve has a markedly different shape from that at room temperature. During creep and fatigue tests, these variations have been taken into account.

The fracture morphologies of fibres broken in tension have been observed by scanning electron microscopy. The fracture morphologies presented in Fig. 6 show a two phase propagation process: first, at low speed, associated with plastic deformation around an initiation point just under the surface, and then rapid

Fig. 3 Tensile tests of single fibre at different temperatures from 20 °C till 180 °C

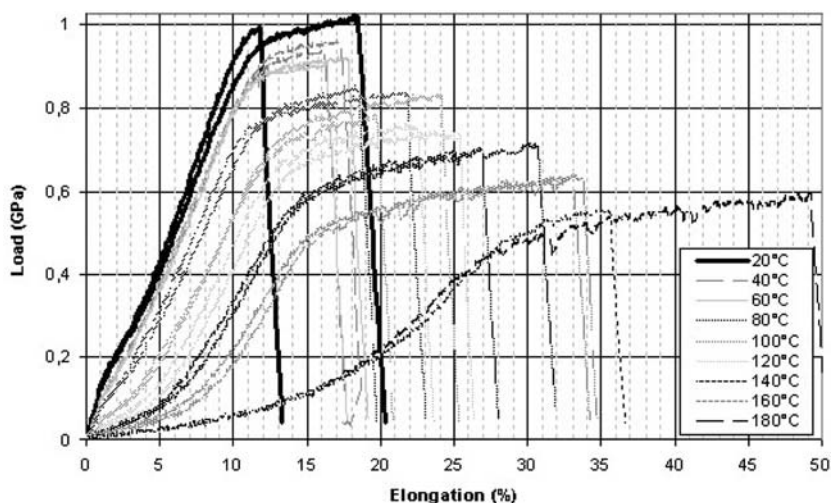


Fig. 4 Initial modulus at different temperatures

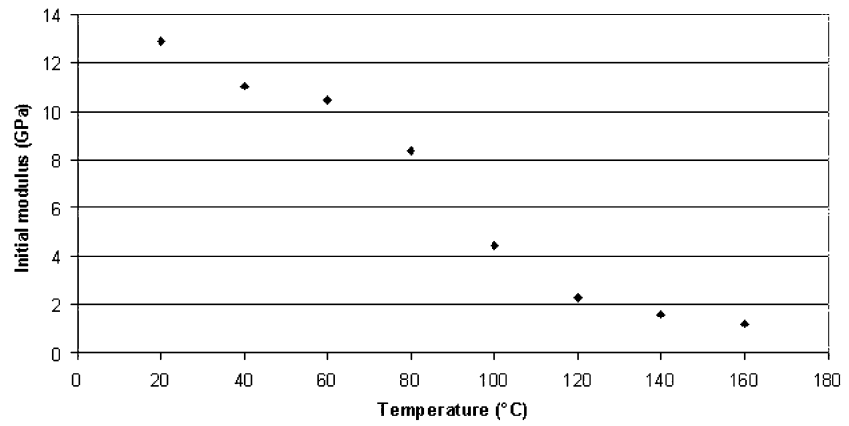


Fig. 5 Elongation and load at break for PET fibres, at different temperatures

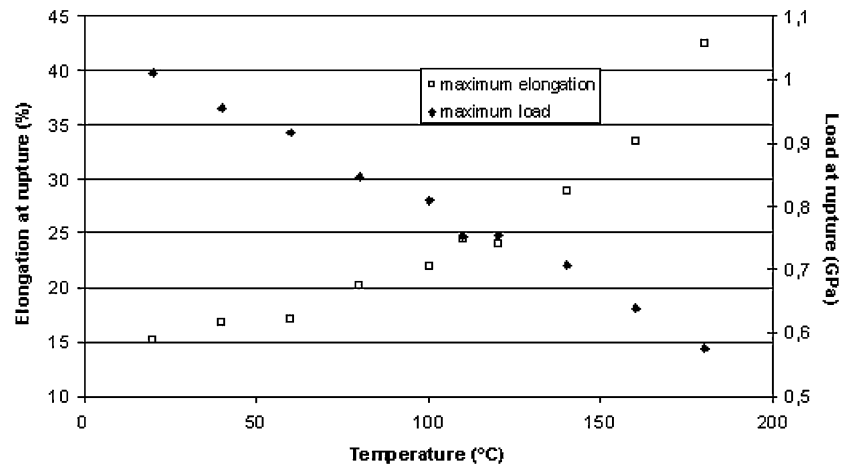
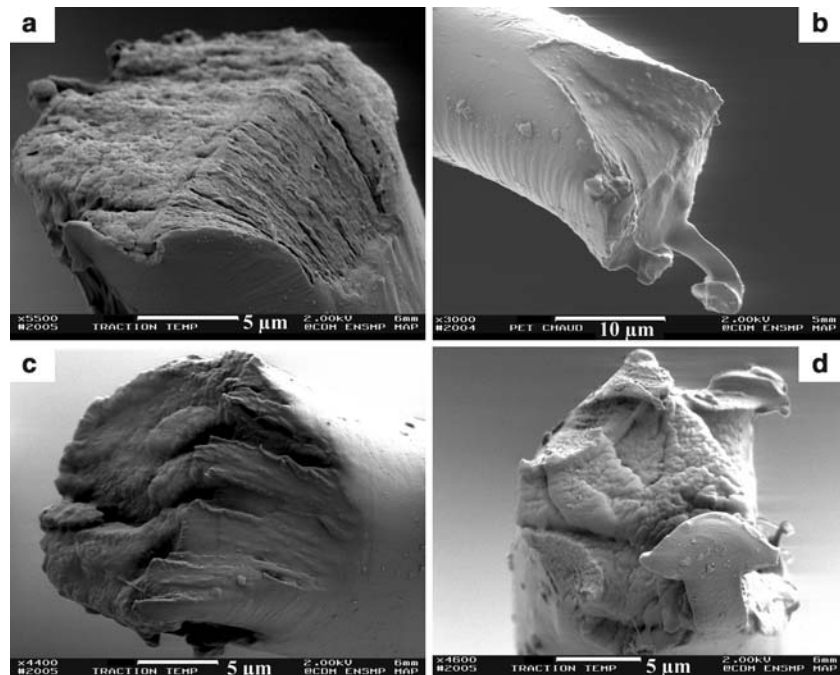


Fig. 6 Fracture morphologies of tensile tests fibres, at 20 °C (a, b), 120°C (c), and 140 °C(d)



failure perpendicular to the fibre axis. The tensile failure is localised in the length of the fibre to less than the equivalent of the fibre diameter. Any effect of the temperature on the fracture morphology is not obvious, although, in a few cases, obtained at 80 °C or higher, crack initiation started at several separate points. At these higher temperatures the plastic deformation which occurred around the developing cracks was more complex than that seen at room temperature particularly around the initiation point leading to a less smooth bevelled region. The softening of the fibre which occurs above the T_g seems therefore to have some influence on the fracture morphology.

DMTA experiments

A typical result obtained with the DMTA at 50Hz, using a yarn specimen, is shown in Fig. 7; the modulus decreased during heating with an inflexion point around 120 °C. The loss tangent was calculated from the phase difference between the applied load and the induced strain over the whole temperature range studied. The glass transition temperature was taken as the maximum of the loss tangent which can be seen to have been around 136 °C for that yarn tested at 50 Hz. The shift between the curves obtained with an increasing temperature and the curves obtained with a decreasing temperature can be explained by a latent period corresponding to the time for all of the material to reach the oven temperature; however, for a lower rate of temperature increase, the difference between the values obtained for T_g , obtained with the two types of curve, decreased.

The T_g has been measured for different loading frequencies and the results are presented in Fig. 8. The glass transition temperature increased as the frequency increased as should be expected from the time temperature dependence relationship seen with

thermoplastics. Extrapolating the results with a zero heating rate, gave a value for the T_g of 127 °C from the loss tangent maximum; but for the point of inflexion in the Young modulus curve gives a value around 111 °C.

DSC experiments

In normal mode DSC, the heat flow revealed an endothermic peak centred at 257 °C, corresponding to polyester melting, the area under the peak allowed the percentage of crystallinity to be calculated, (Fig. 9). Thanks to the fusion enthalpy as $DH_0 = 119\text{J/g}$, the crystallinity percentage was found to be 48%, which is high for a semi crystalline polymer such as PET. The peak covered a range of temperatures but initiated around 200 °C. Modulated DSC experiments are presented in Fig. 10 and a slight inflexion point around 109 °C is noticeable during the reverse heat flow between 60 °C and 160 °C.

Creep tests on single fibres

Creep tests were carried out for different levels (80, 85 and 90%) of failure load at the different temperatures considered (20, 80, 120 °C). This means that, a test at 90% at 20 °C corresponded to 0.9 GPa, and at 120 °C, 0.7 GPa. For each thermal and mechanical condition, six or more tests have been conducted; their lifetimes at 20 °C are presented in Fig. 11. The median lifetime decreased with an increase in temperature or load, as shown in Fig. 12. There were more than three decades between the shortest time: 0.03 h at 90%, 80 °C and the longest 20 h at 70%, 20 °C. For identical imposed testing conditions, the median lifetime was divided by 3.5 from 20 °C to 80 °C and by further 2 from 80 °C to 120 °C. The fracture morphologies obtained were very similar to those obtained with

Fig. 7 Typical DMTA results on a yarn at 50 Hz, 10 °C/min

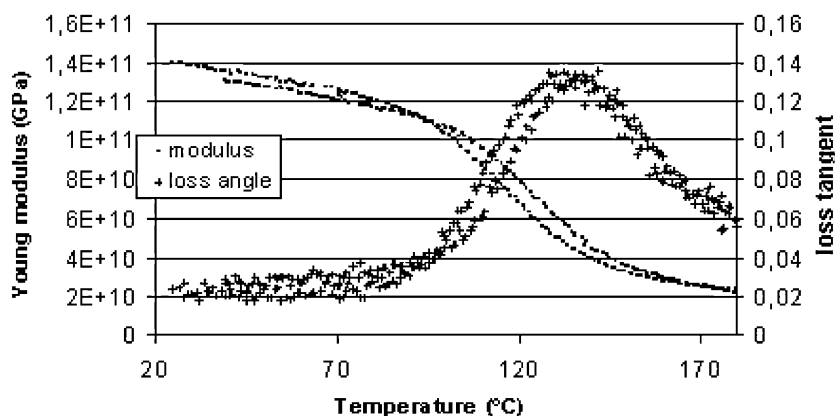


Fig. 8 Glass temperature against frequency of oscillation with an heating rate of 10 °C/min

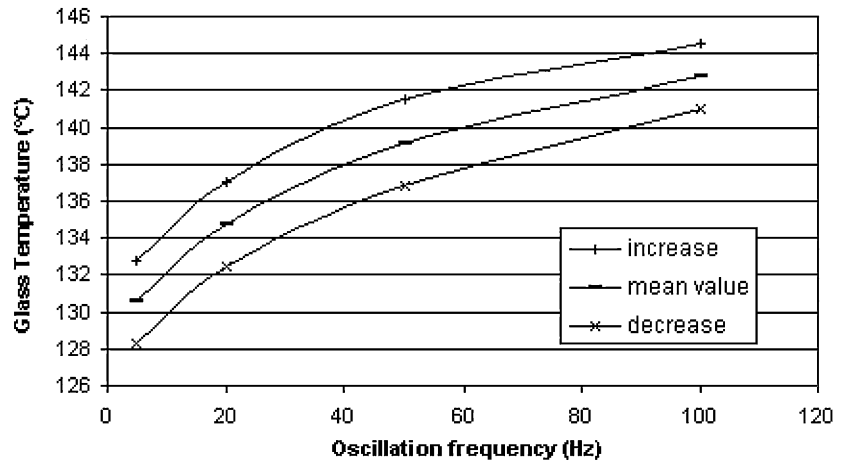


Fig. 9 Classical DSC results on 5 mg of cutted fibres, peak of fusion centered at 257 °C

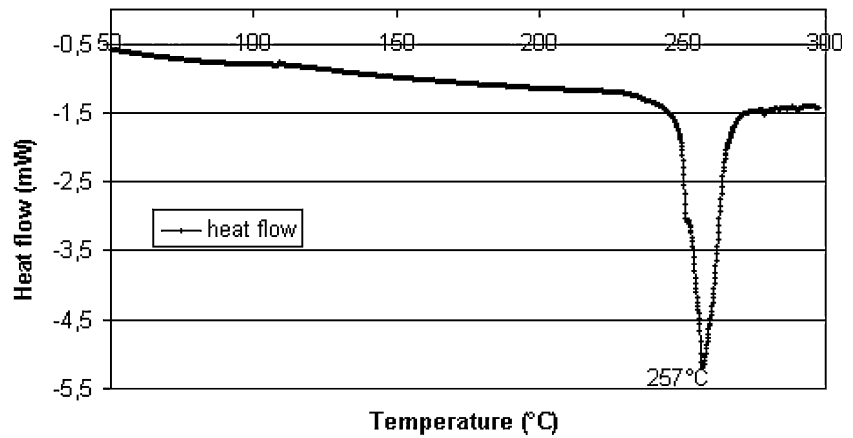
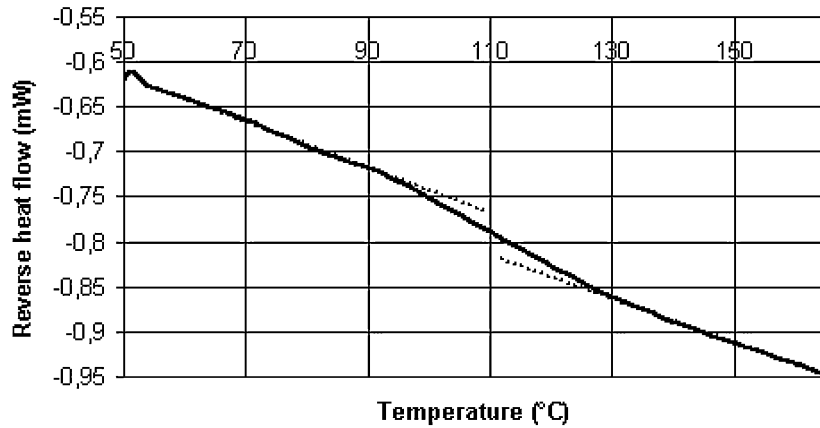


Fig. 10 Modulated DSC on PET fibres, bending point centered around 110 °C



tensile tests showing initiation, subcritical propagation with plastic deformation and rapid failure. Examples are presented in Fig. 13. There are also similar variations, as seen in the tensile results, when tests results obtained at room temperature are compared to tests at higher temperatures with more initiation points appearing at 80 °C and 120 °C.

Fatigue tests on single fibres

In a similar way to that used for the creep tests, fatigue tests have been carried out for different mechanical and thermal conditions related to the simple tensile breaking loads for these conditions. Two mechanical parameters were controlled: the maximum load (70, 75

Fig. 11 Lifetime of fibres submitted to creep test at 0.8, 0.85 and 0.9 Gpa at 20 °C i.e. 80%, 85% and 90% of the breaking load

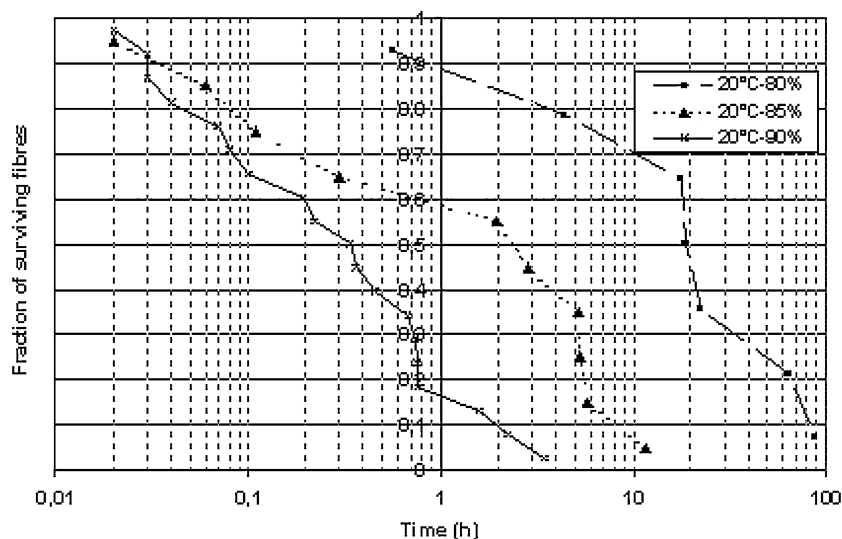


Fig. 12 Median creep lifetimes for different conditions of temperature and load

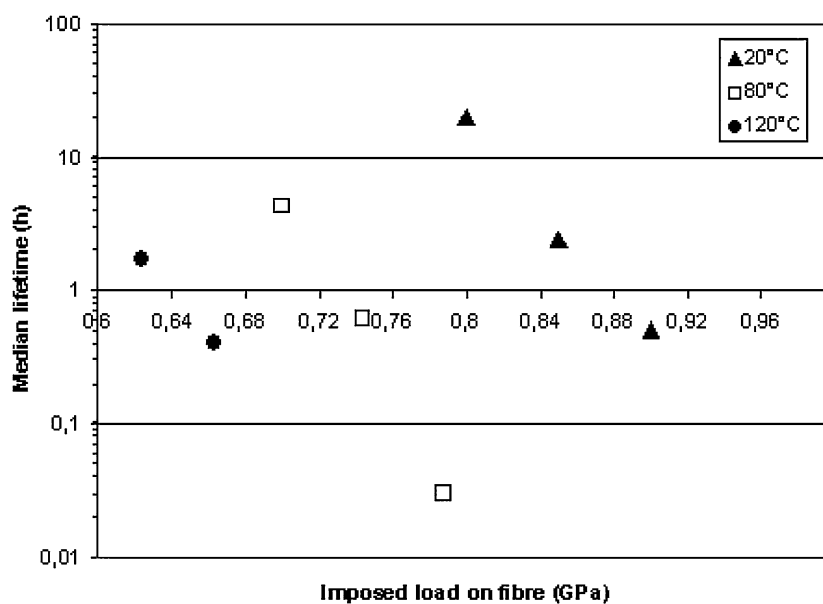
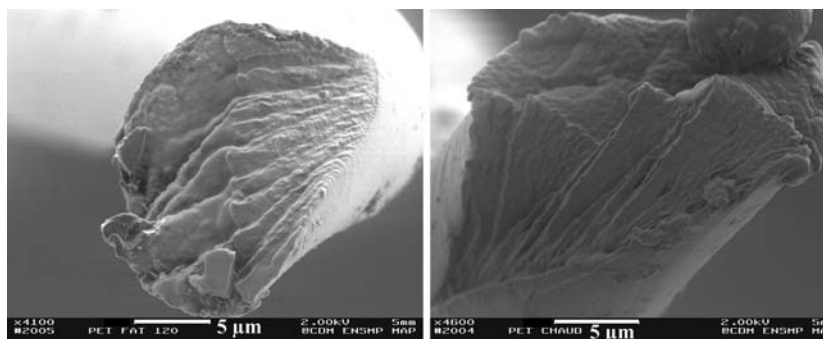


Fig. 13 Fracture morphologies of fibres after creep tests at 20 °C and 120 °C



or 80%) and the minimum load (0, 5 or 10%), the influence of which is presented in Fig. 14. The influence of temperature was found to be similar to that for

creep tests: shorter lifetimes for hotter conditions, but the fall in lifetimes was less important: only being divided by 2 from 20 °C to 80 °C as presented in Fig. 15.

Fig. 14 Influence of the maximum and minimum load on the fatigue test lifetime

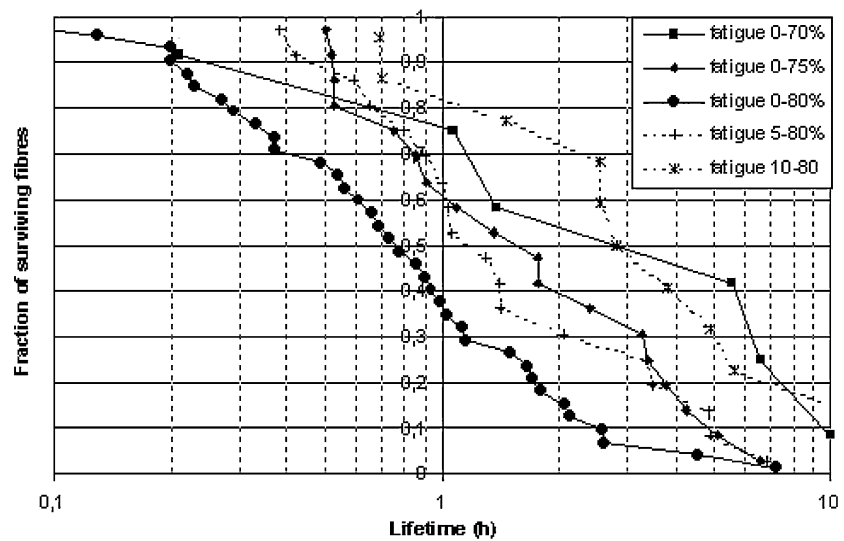
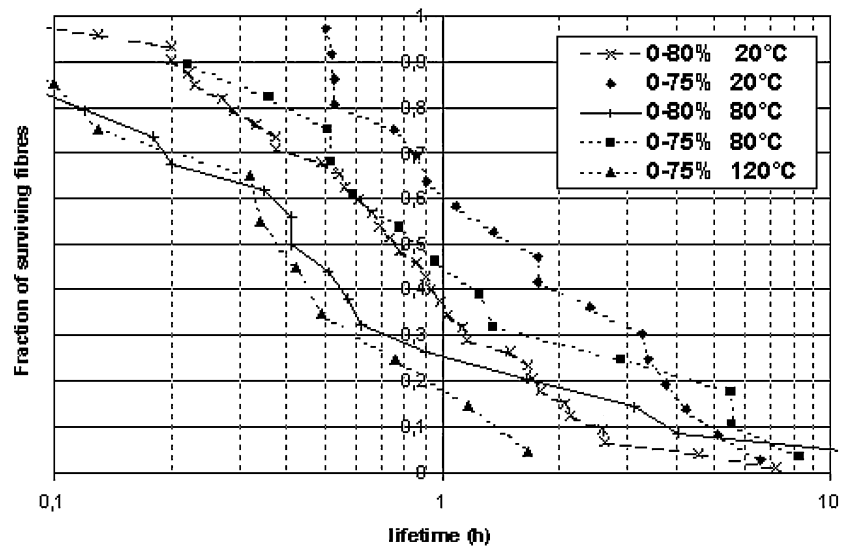


Fig. 15 Influence of temperature on fatigue lifetimes, the tests are done relatively to tensile breaking load at the temperature of the test



The fracture morphologies of fibres subjected to fatigue conditions at room temperature presented classical specific complementary surfaces with a tongue on one part as can be seen in Fig. 16, it confirms what is found in the literature [4, 6–10].

Of the ten results observed at 80 °C, 3 fracture morphologies were identical to those observed at room temperature and seven showed very different morphologies with symmetrical breaks being observed, however not as in tensile or creep breaks. Both broken ends reveal, at least one longitudinal crack of 2 to 10 fibre diameters length, which have been termed truncated tongues. Around each truncated tongue and near the final failure, there is a deformed zone of similar size as the plastic deformation zone observed in creep or tensile breaks. However the zone presents a number of

sharp angles and bevelled terminations. The fatigue failure of fibres at 120°C all showed a truncated tongue as shown in Fig. 17.

Fatigue tests on yarns

A yarn of around 400 parallel fibres was found to have a tensile failure load of 9.8N; fatigue tests were carried out using the DMTA machine at room temperature. As with the single fibre tests, the minimum and maximum loads used have been expressed relative to breaking loads at the test temperature. Several yarn specimens were subjected to 100,000 or 200,000 cycles from 0% or 5% to 65% or 70% of breaking load without complete yarn failure. In these specimens, only some of the fibres were observed to

Fig. 16 Fracture morphologies of fibres after fatigue test (0–80% during 0.78 h), the two parts are complementary, third picture: details of final failure (0–80% during 0.86 h)

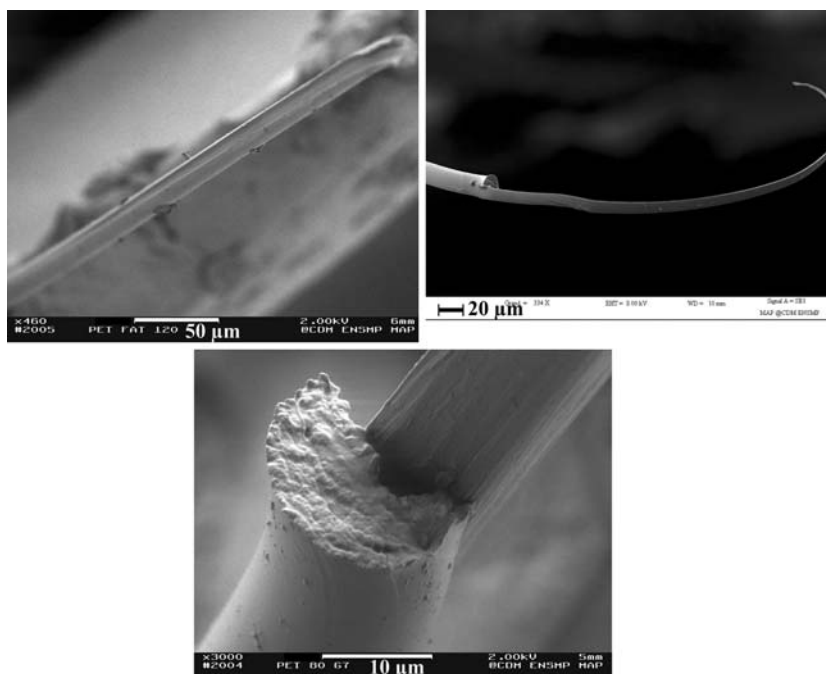
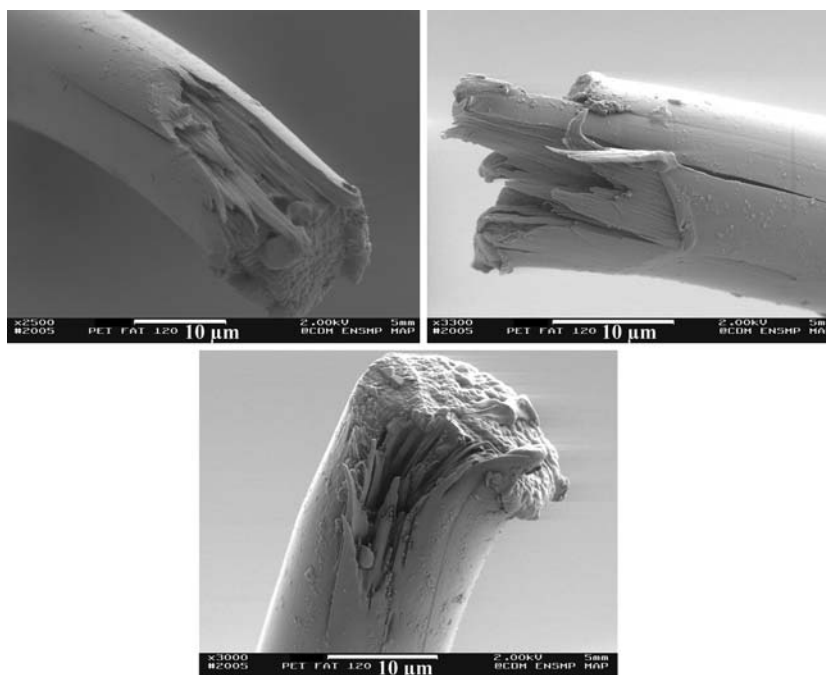


Fig. 17 Fracture morphologies of fatigue tested fibres at 120 °C, presenting a truncated tongue and a complicated plastically deformed part



fail. These were extracted and observed with the SEM. As shown in Fig. 18, three types of fracture morphologies were clearly observed, corresponding to tensile or creep failure for 15% of the fibres, fatigue failure at room temperature for 20% and 65% to hot fatigue tests. As the tests were carried out at 20 °C it is clear that dissipative energy caused

by internal damping produced heating of the yarn. As a consequence of these observations, a thermocouple was placed in the middle of the yarn and the results are presented on Fig. 19. Studying different mechanical conditions, it appeared that the temperature rise was directly linked to the imposed load amplitude, as presented in Fig. 20. For similar load

Fig. 18 Fractured morphologies of fibres extracted from fatigue tested yarn at ambient temperature, three different facies are observed traction or creep, fatigue at ambient temperature and mainly fatigue in hot conditions

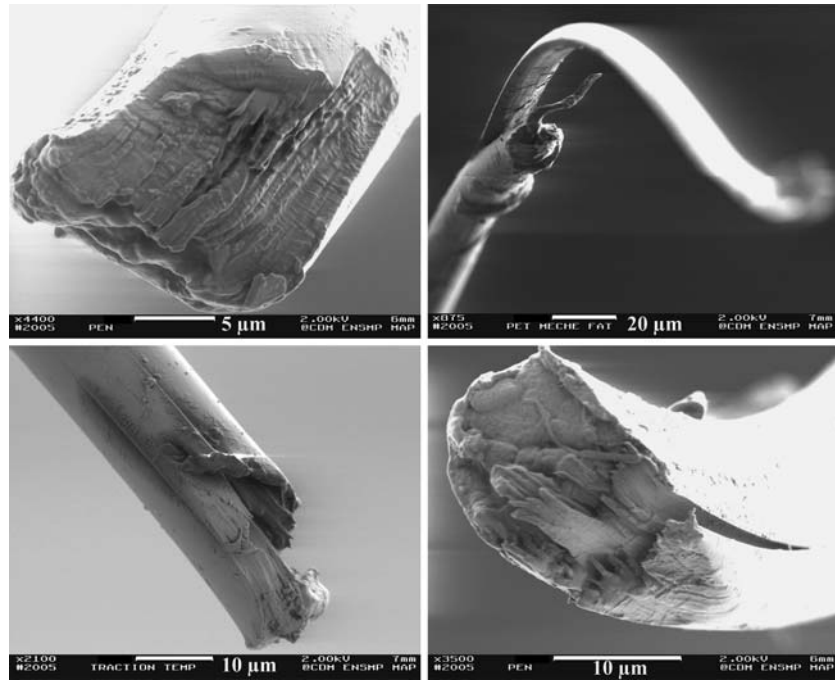
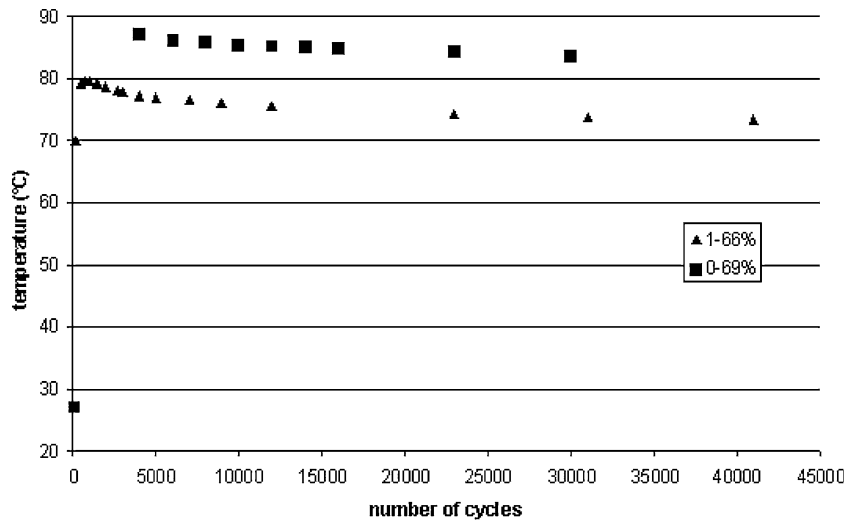


Fig. 19 Example of temperature rise in a yarn during a fatigue test at 50 Hz for two different conditions: 1–66% of breaking load (round) and 0–70% of breaking load (square)



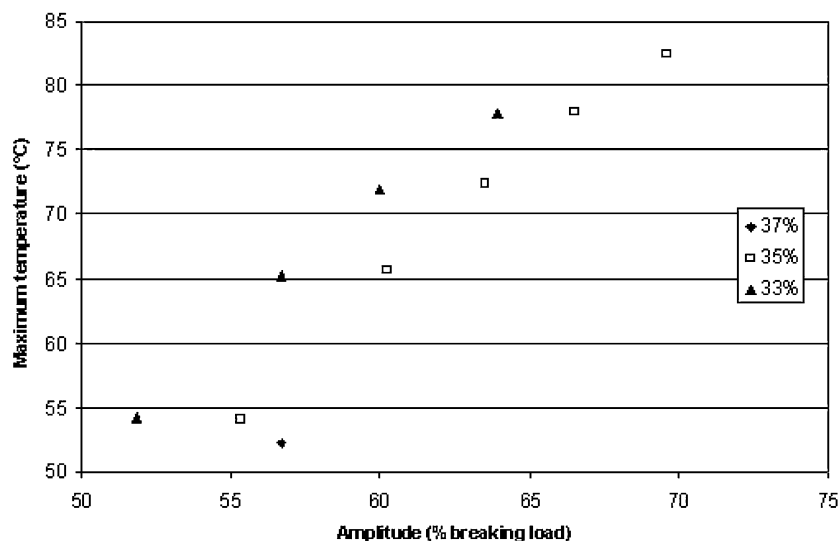
amplitudes, the smaller the mean load, the greater the rise in temperature. Multidyn software allowed the dissipative energy per cycle to be calculated.

Discussion

Oudet’s model of thermoplastic fibre structure [4] can be used to explain the different parts of the stress/strain curves presented in the results. During the first stage of deformation, Raman studies carried out by Marcellan [14, 15] showed that, in the case of nylon fibres, there was no change in the crystalline phase;

indeed, there was no participation of this phase in elongation. Thus, it is the intrafibrillar amorphous zones which accommodate the deformation due to three-dimensional geometrical movements and conformation changes in the molecular structure. The decrease of the slope and the general shape of this first region in the curve are similar to the extension of rubber but on a much smaller deformation scale: the amorphous zone is around 50–100 nm long as the crystallinity rate is around 50% and the long period is around 140 nm, and interfibrillar molecules block some movements. This hypothesis is supported by the results showing the influence of the temperature. Above the

Fig. 20 Evolution of maximum temperature with the cycle amplitude for different mean load (31, 33 and 35% of the breaking load)



glass transition temperature, this region disappears, thermal fluctuations give sufficient energy to make the entire conformations equivalent and it becomes easier to deform the PET fibre. The result is that the initial modulus decreases. Finally, for small deformations, the deformation mechanism corresponds to rubber elasticity behaviour with respect to the small amorphous zone sizes and cross linking chains blocking extension.

The second region of deformation involves more energetic phenomena. Previous Raman studies highlight the main role of oriented and crystalline zones; chemical bonds extend and molecular angles open. The result is however that the temperature has less influence on the mechanical behaviour as the second modulus loses only 30% of its room temperature value when measured at 120 °C.

The plateau of the third region is due to a load threshold. To better understand the processes involved in this phase, another experiment was carried out. The fibre was loaded monotonically, past the second inflexion point, to 95% of the breaking load. Then, after total relaxation, the fibre was stretched until failure and during the second loading, the modulus was seen to be equal to its initial value. This clearly shows that there can be very little molecular breakage occurring as, in this case, the stiffness would fall during the second loading. The deformation in this third region must be due to irreversible sliding in the crystalline zones or between fibrils which does not become possible except if a load threshold level is exceeded and this threshold falls with increasing temperature. The threshold can therefore be seen as an energy threshold level beyond which sliding at the molecular level becomes possible. This part could be compared to

yielding in metal as the compliance changed and the irreversible character of this part.

The glass transition temperature was determined with three different techniques: DSC, DMTA and tensile tests on single fibres. These techniques gave values for T_g as 110, 111, 100 °C. The transition at the molecular level can be seen to occur over a temperature range, from 70 °C to 140 °C. The concordance between these values is noticeable because of the main differences between the experiments, as presented on Table 1. Increasing the temperature beyond the T_g has the effect of modifying a considerable number of parameters including initial modulus, calorific capacity and loss tangent. Intrinsic characteristics of the material evolve with temperature; the glass transition affects mainly the zone controlled by the amorphous phase i.e. at low strain. However, the variations of tensile and creep fracture morphologies suggest that plastic deformation is more likely to occur at and above the glass transition temperature.

Experimental results presented above show that temperature is an important parameter in determining the creep lifetimes of polyester fibres. In the 1970s, Zhurkov introduced an empirical relation [16] derived from the Arrhenius probabilistic approach, to calculate the failure probability of thermoplastics. It has been applied to numerous types of material and in particular to PET fibres [17]. The main premise is that loading raises the energy of the system, reducing energy barriers necessary for the breaking of atomic bonds. The accumulation of associated bond failures leads to the development of a microcrack; and, percolation of microcracks through the fibre finally causes failure. The Zhurkov formula gives the creep

Table 1 Main differences between the different tests used to determine Glass temperature

	DSC	DMTA	Tensile test
Observed physical phenomena	Thermal	Thermomechanical	Thermomechanical
Characteristic Time of sollicitation	–	High (50 Hz)	Small (20 s)
Temperature conditions	10 °C/min	10 °C/min ± 2 °C each 80 s	Static temperature
Material quantities	5 mg	yarn (~400 fibres)	1 fibre
Parameters used for T _g determination	Heat flow	Young modulus Loss tangent	Young modulus

lifetime of a sample under a stress σ and at temperature T in Kelvin:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U - \gamma\sigma}{RT}\right)$$

In this formula, U corresponds to the energy threshold necessary to break the weakest bond of the polyester molecule, RT is the Boltzman factor expressing the thermal energy fluctuation, τ_0 is a period inverse of the testing frequency. γ is a structural factor expressing the equivalence between load and energy and includes the statistics of local overloading occurring.

A correlation between the median lifetimes observed and the formula permits the different values to be obtained:

$$\begin{aligned} \tau_0 &= 6.2 \times 10^{-14} \text{ si.e.f} = 540 \text{ cm}^{-1} \\ U &= 214 \text{ kJ/mol} \\ \gamma &= 140 \text{ kJ/mol/MPa} \end{aligned}$$

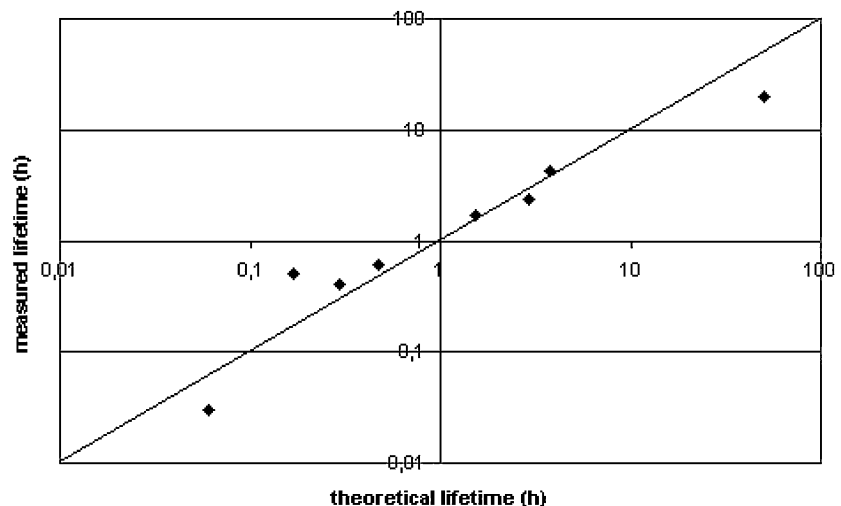
These numbers could be compared to typical physical ones: the vibration frequency of intermolecular bonds could be 630, 860, 1100, 1300 cm^{-1} , as observed in Raman studies. The bond energy is 260 kJ/mol/MPa for the weakest. This approach allows theoretical

lifetimes for different load and thermal conditions to be predicted. Fig. 21 shows a comparison between experimental median lifetimes and those calculated using this formula.

The oscillating tests made on single fibres show that the minimum load is an as important criterion for fatigue failure as is the maximum load and confirms other studies which indicate that the minimum load must be below a threshold, as presented in Fig. 14. The median lifetime of a cyclic test 10–80% is four times the median lifetime of a 0–80% test even though the mean load is higher. This paradoxical behaviour is an important characteristic of the fatigue of fibres; it has been reported in other studies on single fibres [6, 7–9], Winkler [11] in a study on disk fatigue tests on PET yarns presented the retained strength of yarn for various deformation conditions : -5%/-20%, +5%/-10%, +10%/-5% and +20%/+5%. High tension with low compression gives the highest strength loss. Furthermore, fatigue experiments conducted on yarn make also clear the effect of the minimum load: for identical amplitude, the temperature increase is higher for lower minimum loads. It is around zero minimum load that the system dissipates greatest energy.

During fatigue, the main damage comes from the load bearing section being reduced by the penetration of the longitudinal crack into the fibre, which increases the real

Fig. 21 Correlation between calculated and measured lifetime for the different conditions studied



applied stress and locally accelerates creep degradation. At high temperature, the creep phenomena is amplified and plastic deformation occurs more easily. Indeed, as soon as the longitudinal crack is created and removes a small section of the fibre from load bearing, the increased stress in the remaining section in the vicinity of the crack causes plastic deformation and then creep rupture without real longitudinal propagation. The result is that the complementary fracture morphologies are symmetrical, the three phase process of fatigue failure at room temperature with longitudinal crack initiation, propagation while section reduction and creep failure is replaced by a two phase process with longitudinal crack initiation but limited longitudinal crack growth and accelerated creep rupture. It explains the differences in fracture morphologies with a truncated tongue but also the reduction of lifetimes which is less important than for creep tests. Fatigue crack initiation is, in this case, the major part of fatigue life. This type of failure, with a truncated tongue, has been observed by Winkler [11] and Naskar [13] in failed yarns extracted from rubber after disk fatigue tests. With heat generation in rubber and in yarns, the temperature must be around the glass transition so that it is understandable that fracture morphologies typical of high temperature failure can be seen even if the yarn is nominally tested at room temperature. The studies on single fibres confirm that the origin of this type of failure morphology is due to extension fatigue.

During cyclic loading, the stress/strain curve shows a hysteresis loop the area within which corresponds to the mechanical energy dissipated. This mechanical energy follows a decreasing logarithmic law during the test and can be expressed as:

$$E_m = E_0 - A \ln(N) \text{ with } \begin{cases} E_0 \text{ initial mechanical energy} \\ A \text{ log law coefficient} \\ N \text{ number of cycles} \end{cases}$$

The result is an increase in yarn temperature and follows a classical calorific law:

$$E_{\text{ext}} = -mC_p dT \text{ with } \begin{cases} m \text{ material mass} \\ C_p \text{ calorific coefficient} \\ dT \text{ temperature variation} \\ \text{during a cycle.} \end{cases}$$

The whole system of heat exchange with the exterior with a thermal exchange coefficient h and via a surface S , is given by:

$$E_{\text{exc}} = -hS(T - T_\infty) \text{ with } \begin{cases} T \text{ yarn temperature} \\ T_\infty \text{ air temperature} \end{cases}$$

The thermal parameters C_p and h are to be found in any polymer handbook together with heat and mass transfer data, h has a natural convection part and a radiation part following Stefan's law.

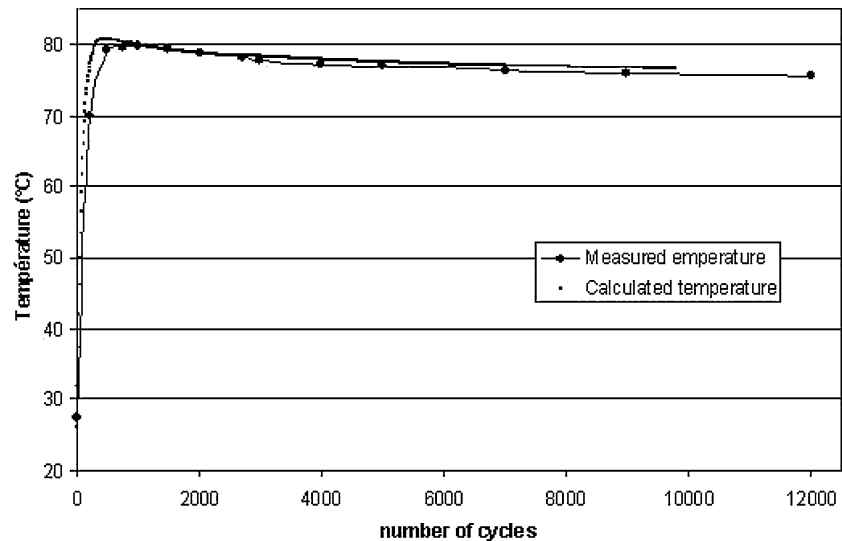
An iterative calculation allows the theoretical temperature versus the number of cycles to be obtained, as shown in Fig. 22. The result fits very well with the measured temperature. The temperature increase is directly linked to the mechanical dissipative energy i.e. the mechanical oscillation amplitude. A study on disk fatigue tests, done by Yabuki [12], links fatigue lifetime to the inverse of the temperature of the rubber tube containing yarns subjected to cyclic sollicitation. It considers that the temperature increase is due to rubber hysteresis, but the heat generation can also come from yarn.

In addition to heat generation, the mechanical cyclic loading induces the failure of the fibres in the yarn. At first, a few fibres which are more stretched than others support a greater part of the applied load and break through tensile elongation or rapid creep. Secondly, fibres at the periphery of the yarn and consequently less heated, develop fatigue cracks showing a tongue of material, as in the fatigue failure of single fibres at room temperature. In a third stage, most of the fibres fail and show truncated tongues, characteristic of fatigue damage at raised temperatures. It is clear that load cycling of a yarn provokes the fatigue process and the initial damage is due to the classical fatigue process as observed at room temperature on single fibres but also due to the fatigue process at raised temperatures. Finally, when a few percent of the fibres are broken, the overload on the whole yarn causes creep and tensile failure of fibres and the failure of the complete yarn.

Conclusion

The transition from a glassy to a rubbery state as temperature increases, has a great influence on the first part of the stress/strain curve of PET fibres as it concerns low energetic conformation changes. The increase in temperature lowers the breaking load. Creep damage is accelerated as temperature increases. The creep phenomena can be described well with the Zhurkov model; it allows lifetimes for different temperatures and load conditions to be predicted. Cyclic mechanical loading of a single fibre can provoke

Fig. 22 Theoretical approach of the heat generation and dissipation during a fatigue test on yarn with $E_0 = 7$ mJ/cycle, $S = 2.5 \cdot 10^{-4}$ m², $m = 4$ mg, $T = 0.02$ s and $A = 0.15$ J



fatigue failure before failure occurs by the creep mechanism. In order to fail in fatigue, certain conditions have to be present such as minimum load levels, load amplitudes and failure leads to distinctive fracture morphologies. Above 80 °C, these phenomena remain more damaging than creep but the fracture morphologies of the broken fibres are slightly modified and show a very specific truncated tongue. Finally, it has been seen that the results on single fibres give good clues to yarn mechanical behaviour. Thus, the modulus variation with respect to the glass transition temperature and the fatigue phenomena observed with single fibres are indicative of behaviour of the complete yarn.

Acknowledgements The authors wish to thank B. Monasse for help with the discussion and Y. Favry for his technical assistance.

References

1. Lin YJ, Hwang SJ (2004) *Math Comput Simul* 67:235
2. Jeon HY, Cho SH, Mok MS, Park YM, Jang JW (2005) *Polym test* 24:339
3. Prevorsek DC, Harget PJ, Sharma RK (1973) *J Macromol Sci B* 8:127
4. Oudet C, Contribution à l'Etude de l'endommagement par fatigue des fibres de polyester à usage technique, Ph.D. thesis, ENSMP, 1986
5. Bunsell AR, Hearle JWS (1974) *J Appl Polym Sci* 18:267
6. Oudet C, Bunsell AR, Hagege R, Sotton M (1984) *J Appl Polym Sci* 29:363
7. Lechat C, Bunsell AR (2006) *J Mater Sci* 41(6):1745
8. Herrera Ramirez J, « Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques », PhD thesis, ENSMP, 2004
9. Herrera Ramirez J, Bunsell AR (2005) *J Mater Sci Lett* 40:1269
10. Bunsell AR, Hearle JWS, Hunter RD (1971) *J Phys E: Scientific Instrument* 4:868
11. Winkler EM (1991) *Textile Res J* 61(8):441
12. Yabuki K, Iwasaki M, Aoki Y (1986) *Text Research institute* 56(1):43
13. Naskar AK, Mukherjee AK (2004) *Polym Degrad Stabil* 83(1):173
14. Marcellan A, Microstructures, Micromécanismes et comportement à rupture des fibres de PA66. PhD thesis, ENSMP, 2003
15. Marcellan A, Colombari P, Bunsell AR (2004) *J Raman Spectrosc* 35:308
16. Zhurkov SN, Zakrevskiy VA, Korsukov VE, Kuksenko VE (1972) *J Polym Sci* 10(A-2):1509
17. Zeifman MI, Ingman D (2000) *J Appl Phys* 88(1):76

Role of skin/core structure and inclusions in the fatigue crack initiation and propagation in organic fibres

C. Le Clerc · A. R. Bunsell · A. Piant ·
B. Monasse

Received: 3 March 2006 / Accepted: 25 April 2006
© Springer Science+Business Media, LLC 2006

Abstract High performance polyamide and polyester thermoplastic fibres fail by a distinct fatigue process but the microstructural phenomena involved in crack initiation, have, until now, been difficult to interpret. The process of crack initiation has been revealed as being associated with the presence of small solid inclusions, observed in all the studied fibres. The position of the inclusions is seen to be important and this may be explained in terms of fibre macroscopic morphology linked to the manufacturing process. The presence of a skin/core structure is revealed. The mechanical experiments used throughout this study were performed on single fibres with, numerous analyses being carried out using SEM, optical microscopy and birefringence techniques.

Introduction

High performance thermoplastic fibres find wide use in technical applications such as the reinforcement of tyres, belting, in the field of geotextiles or in assemblies of numerous yarns in mooring ropes or climbing ropes.

For each use, the mechanical loading can differ and thus the required performance for each fibre. In the field of offshore moorings or geotextiles, the long time creep behaviour of fibres is the main limiting phenomenon. For all dynamic structures such as tyres and belting, the response to cyclic stress is of primary importance. The understanding of the initiation processes in the fatigue damage of fibres is the main topic of this study.

The typical morphology of broken fibres after a tensile test shows two symmetrical complementary ends with a bevelled region corresponding to subcritical crack growth and plastic deformation ahead of the crack tip followed by a region, perpendicular to the fibre axis, due to rapid crack propagation [1–5]. The typical longitudinal size of the damaged zone is less than a diameter. In the case of fatigue fracture at room temperature, the morphologies of the two broken ends are very different with one broken end revealing a long tongue removed from the other end, which, in this paper will be called the “complementary end”. A longitudinal crack is initiated near the surface, it propagates, at a slight angle to the fibre axis, penetrating into the fibre and reducing the load bearing section [1–5]. Finally, the increase in stress causes failure by creep or tensile processes. That particular fracture leads to a damaged zone with a typical length of 20–50 diameters. This remarkable morphology reflects the high anisotropy of these fibres. The scope of this paper is to study the origin of this difference of initiation and propagation between tensile and fatigue fracture.

The standard industrial process for the fabrication of high performance organic fibres includes polymerization, high-speed spinning to enhance mechanical

C. Le Clerc (✉) · A. R. Bunsell · A. Piant
Centre des Matériaux Pierre et Marie Fourt, Ecole des
Mines de Paris, U.M.R. CNRS 7633, BP 87, Evry Cedex
91003, France
e-mail: christophe.leclerc@ensmp.fr

B. Monasse
Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole des Mines
de Paris, Rue Claude Daunesse, Sophia Antipolis Cedex
F-06904, France

properties and stretching. The rate of solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) is increased using catalysts such as antimony trioxide for polyester [6], and higher molecular weight confers better failure properties. High speed spinning is complex to analyse and the control of the strain-induced crystallisation is a key to obtain high performance fibres. Significantly, the cooling of the core of the fibre lags that of the surface layers so that residual stresses could be induced and result in a variation of properties within the fibre. Other additives are also used in fibres to improve some of properties such as resistance to oxidation and flame retardancy in polyamide 6.6 fibres by the addition of bromine components [7]. All these active additives can be introduced directly or supported on carriers, such as fumed silica. There are few papers presenting the role played by solid inclusions in an anisotropic material during mechanical loading. This study points out the effect of such particles.

The mechanical experiments including tensile tests and fatigue tests at room temperature, throughout this study, were performed on single fibres extracted from three different drawn yarns: two polyester yarns and a polyamide 6.6 yarn. Numerous analyses were carried out on fibres using optical microscopy, sometimes under polarized light, scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometry, pyrolysis and sectioning with a microtome. This study deals with the fatigue crack initiation and propagation, emphasising particularly, the role of inclusions in the polymer and the role of the macroscopic morphology of the fibre induced during the fabrication process and their influence in determining the nature of the damage produced.

Material and methods

Material

Three different types of fibre were used in this study extracted from technical yarns. There were two poly(ethylene terephthalate) fibres, PET_A and PET_B and a polyamide 6.6 fibre (PA66). Their different mechanical characteristics are given in Table 1. These semi-crystalline, industrial fibres had been produced

Table 1 Characterization of the three different fibres studied

	PET _A	PET _B	PA66
Diameter	18.5 μm	21.5 μm	27.5 μm
Initial modulus	15 GPa	13 GPa	5 GPa
Tensile strength	1 GPa	1.05 GPa	1.1 GPa
Elongation at break	13%	16%	26%
Number of fibres in a yarn	390	250	210

using high speed spinning so that the degree of crystallinity was about 50% and the molecular orientation was very high. The fibre diameters were between 18 and 27 μm and tensile strengths between 1 and 1.1 GPa.

Mechanical tests

The mechanical tests on single fibres were carried out on a universal fibre-testing machine developed by Bunsell et al. [1]. This apparatus is described elsewhere [2] and allowed tensile, creep and cyclic load tests to be performed on single fibres. The test could be load controlled or displacement controlled with very high accuracy. The load was monitored by a piezoelectric transducer with a sensitivity of 0.01 g (9.81×10^{-5} N), the displacement of the cross-head by a LVDT transducer with a sensitivity of 1 μm and a capacitive transducer with a sensitivity of 6 μm monitoring the cyclic deformation produced by a vibrator acting on the same principal as a loud speaker. The fibre was held between two clamps, one mounted on the cross-head and connected by a screw thread to a motor controlled by a servosystem controlled by the chosen load or displacement. The other grip was fixed for tensile tests or connected to the vibrator for fatigue tests.

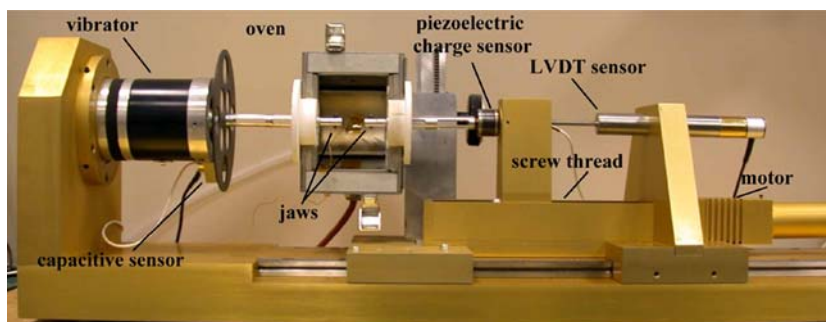
A tensile test consisted of a controlled increase of deformation at constant chosen speed until failure. For fatigue tests, a cyclic load, induced by the imposed cyclic deformation, was superimposed on a steady load and the maximum load maintained constant with automatic compensation for elongation due to creep or plastic deformation. The measured maximum load was continuously compared, by the servomechanism, to the required load level which was maintained constant to within 0.1 g (9.81×10^{-4} N).

The apparatus could be used from 0 up to 100 g (9.81×10^{-1} N), with a precision of 0.01 g (9.81×10^{-5} N), a maximum displacement of 20 mm with a precision of 1 μm and a cyclic displacement, at 50 Hz, of up to ±3 mm. The gauge length used in this study was 30 mm. A cylindrical heater enabled experiments from 20 °C to 300 °C to be carried out. Tests in this study were conducted in the temperature range of 20–80 °C. The testing apparatus is shown in Fig. 1.

Scanning electron microscopy (SEM) observations

The scanning electron microscope used to observe fibre fracture morphologies is a field effect gun Zeiss Gemini DSM 982. The polymer samples were coated with a 3 nm layer of Gold/Palladium to avoid charging.

Fig. 1 Testing machine for single fibres, initially developed by Bunsell [5], with new modifications: oven and capacitive transducer



Observations were performed under two different conditions. For observations, the working distance was 3–4 mm to enhance resolution up to a magnification of 25,000, using a low electron beam accelerating voltage of 2 kV to minimize fibre damage. X-ray analyses however were carried out at a working distance of 10 mm for Energy Dispersive Spectrometry (EDS) using an accelerating voltage of 10 kV. This value gave a balance between excitation of energetic electrons whilst minimising of fibre damage or charge displacement under the beam.

Three kinds of EDS analyses were performed: spot, area spectrum and X-ray mapping of selected elements. In the latter case, point dwell map mode was selected with conditions chosen so as to minimize damage and displacement and to optimize count rate. The compromise meant low resolution but a medium exposure time for measurements, for example: a dwell time of 0.7 s for an X-ray map resolution of 32*32 pixels. The samples were precisely oriented in the beam using X/Y displacement, rotation and tilt to achieve maximum intensity and to avoid absorption.

Transmission optical microscopy

The main interest of transmission optical microscopy comes from the transparency of thick samples of polymers such as polyester or polyamide. Two microscopes were used in this study: a Reichert and a Leica equipped with a Nikon digital camera used with the Leica im1000 software. Several objectives with magnifications, from 20 to 100 \times , were used.

Fibres were held in between a slide and a cover glass and immersed in a mineral oil with a refractive index of 1.515, close to that of the polymer refractive index, in order to avoid optical reflection and refraction at the curved surface of the fibre. In the best optical conditions, the optical resolution was better than 0.4 μm . Polarized light was used to enhance contrast, especially using extinction conditions. As thermoplastic fibres are highly oriented, they present a high birefringence; the polarized light could in that case emphasize any local

variation of birefringence of the material corresponding to a variation in orientation.

Yarn pyrolysis

To obtain data on the different elements added in the polymer fibres, pyrolysis of the yarns was performed for 1 h at 500 $^{\circ}\text{C}$. This temperature assured the complete oxidation of the polymer and left most of the inclusions, such as fumed silica unchanged. The remaining fragments were spread on a carbon tape, metallised with 3 nm of Gold/Palladium and observed with the SEM. The nature and the typical size of the different inclusions could be determined by EDS analysis.

Microtomy

Microtome sectioning was carried out on fibres with an Ultracut Microtome from Leica. Fibres were embedded in a resin between two polyester films. Microtomy was performed at room temperature with a 35 $^{\circ}$ diamond knife perpendicularly to the fibre axis and with a section thickness between 1 and 1.5 μm . These sections were collected from pure water using the capillarity induced with a whisker and then observed under the microscope.

Results

Visualization and characterisation of particles inside as-received fibres

The as-received fibres shown in Fig. 2 were photographed using polarized light. The birefringence of these fibres was found to be extremely high as the number of colour bands was high; previous measurements using a tilting B compensator gave a birefringence value of 0.212 for PET_A. One or two inclusions were observable for both the PET_A and PA66 fibres in the optical field of about 6 diameters, whereas more

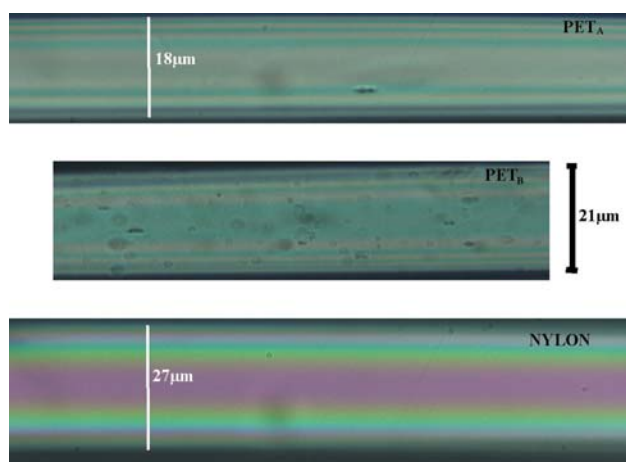
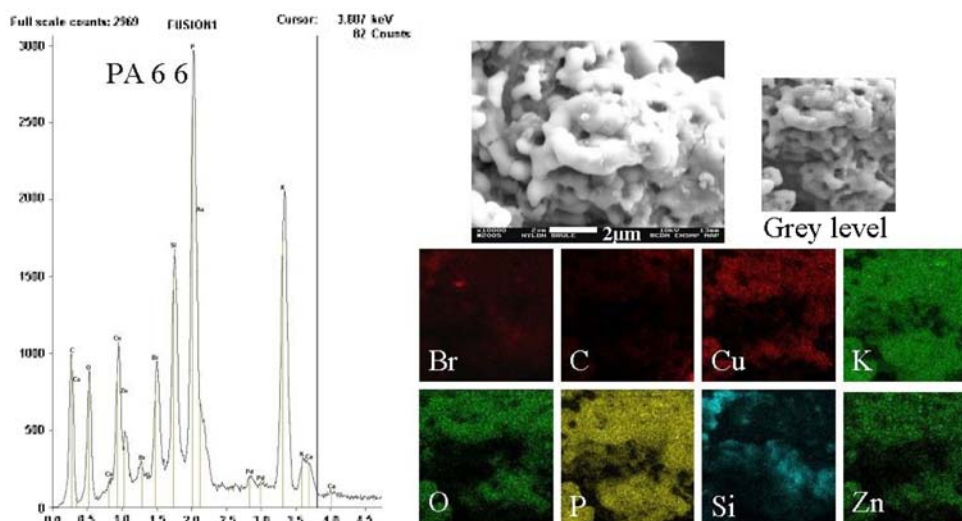


Fig. 2 Optical microscopy of as-received fibres under polarized light

than 50 were visible in the PET_B fibre, although most of them are out of focus in Fig. 2. Indeed, polymer fibres could be seen as a kind of composite with incorporated particles of different concentrations, compositions, sizes, moduli, dispersed within the polymer depending on each industrial process.

In order to identify the various inclusions in the different polymers, specimens of the PA66 and PET_B fibres were pyrolysed under conditions in which most of the polymer molecules were volatilized. This then allowed EDS analyses to be conducted. The results concerning polyamide 6.6 are presented in Fig. 3. The elements found were oxygen, copper, zinc, bromine, silicon, phosphorus, potassium and traces of calcium. X-ray mapping allowed the following elements to be associated [K and P], [Cu, Zn, O], [Si with localised Br]. The characteristic length of the agglomerates was

Fig. 3 EDS analysis of pyrolysed residues of Nylon yarn. Large area spectrum live acquisition time 200 s and X-ray map (point dwell map parameters: 128*128, 0.2 s)



0.7–1 μm. The results concerning PET_B are presented in Fig. 4. The elements found were oxygen, bromine, potassium, antimony, titanium and sodium. X-ray mapping allowed [K, P, Na, Sb], [Ti, O] to be associated. The characteristic length of the agglomerate was 0.4–0.7 μm.

Random blind EDS analyses were performed on PET_B fibres as they showed many inclusions; an oblique section of the fibre was made so as to maximize the section size. In two cases (one is shown on Fig. 5), a particle containing titanium was found in the polymeric matrix, its size was about 0.6 μm.

Mechanical tests on single fibres

Tensile tests

Tensile tests were performed on the three different types of fibres at a strain rate of 1%/s so as to obtain median breaking loads for various isothermal conditions. The results were around 1.00 GPa ± 0.018 GPa for PET_A, 1.10 GPa ± 0.066 GPa for PET_B and 1.05 GPa ± 0.03 GPa at room temperature. These values were used to fix the conditions used for fatigue tests as the tests were carried out at different levels of simple tensile breaking load (75%, 80%).

The fracture morphologies of fibres broken in tension and observed by SEM are shown in Fig. 6a and b. A two-phase propagation process can be seen, as described above, with a region of low speed crack propagation, associated with a plastic deformation ahead of the crack tip and then a rapid crack propagation perpendicular to the axis. There was no morphological difference between the fracture surfaces of the PET and PA66 fibres.

Fig. 4 EDS analysis of pyrolysed residus of PET_B yarn. Large area spectrum live acquisition time 200 s and X-ray map (point dwell map parameters: 64*64, 0.2 s)

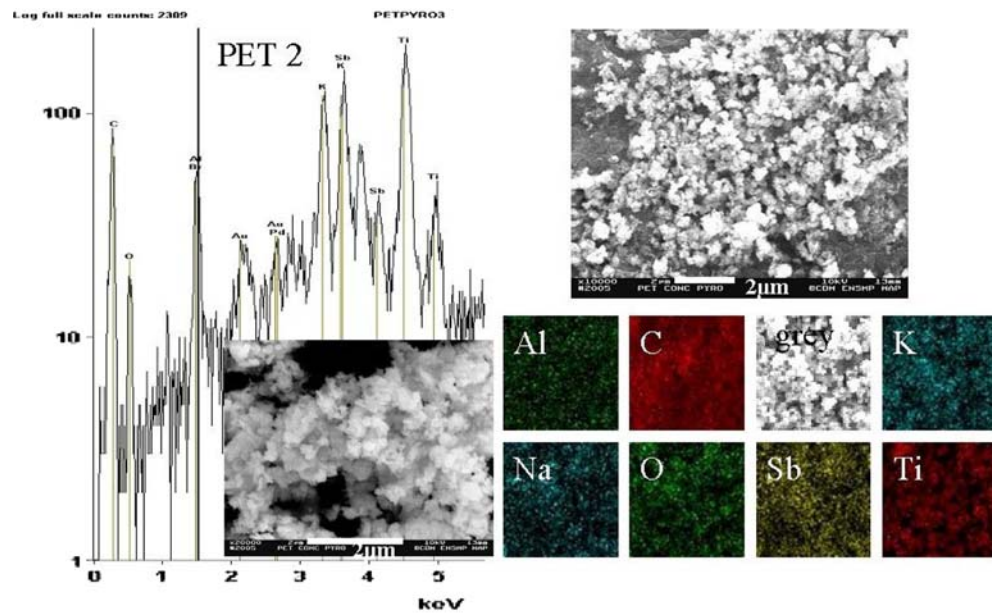
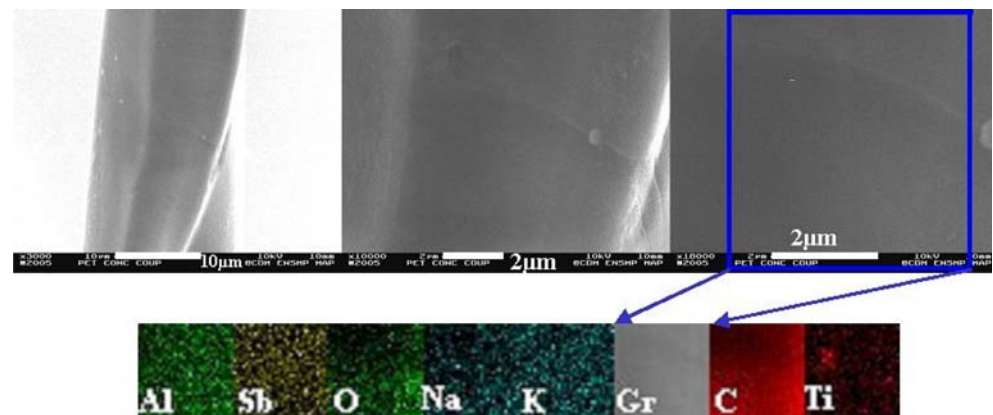


Fig. 5 SEM observations of an obliquely sectioned PET_B fibre, revealing particles containing Ti determined by X-ray mapping (point dwell map parameters: 32*32, 0.7 s)



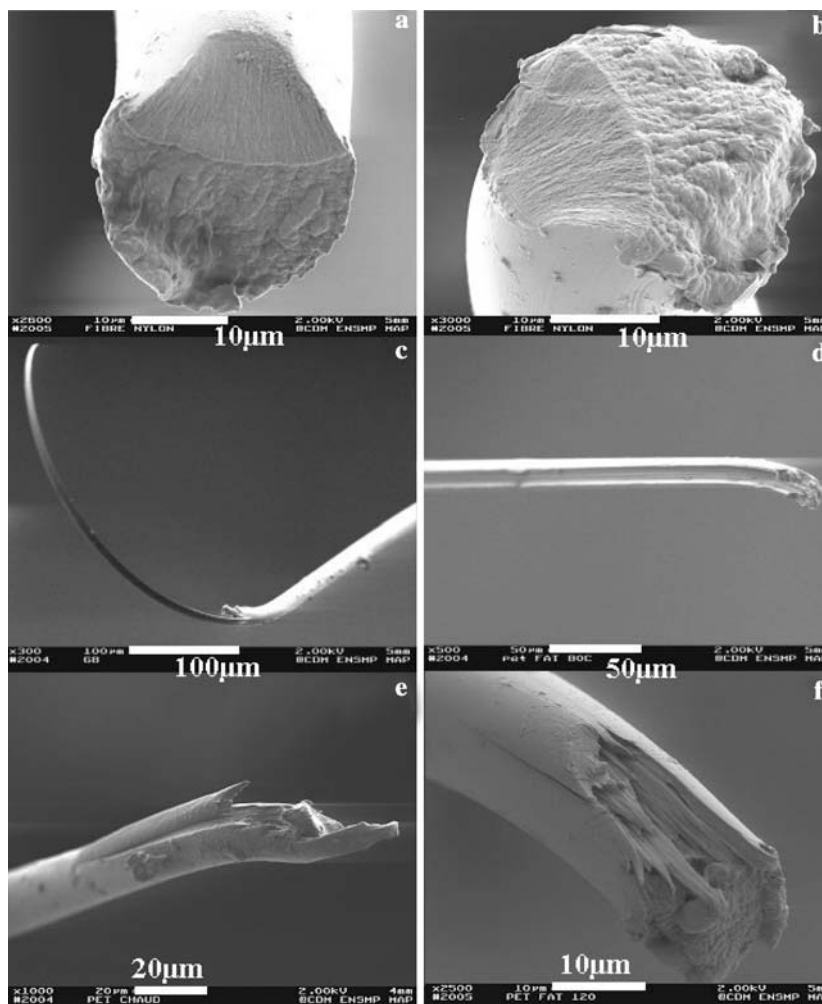
Fatigue tests

Fatigue tests were carried out for various mechanical conditions with a zero minimum load and a maximum load at 75% or at 80% of the tensile breaking load. The experiments were performed at 50 Hz for two different temperatures: 20 °C and 80 °C. The fracture morphologies of failed PET fibres shown in Fig. 6c and d correspond to a room temperature fatigue test, whereas e and f were obtained with fatigue tests at 80 °C. The fracture morphologies obtained with the PET_A fibres at 20 °C are classical examples of the type, one broken end shows a tongue of material and the other is complementary. These fatigue fractures at room temperature are very different from tensile fractures obtained at the same temperature shown on Fig. 6a and b. These fatigue fractures, obtained at room temperature have been observed in many studies

[1–4]. In contrast, at 80 °C, two symmetrical ends, each with a truncated tongue on both faces, were observed and this has been reported elsewhere [5]. At room temperature, morphological differences have been revealed in the fatigue failures of PET and PA66 fibres. The angle of crack penetration in fatigue was greater for PA66 than for PET, so that the final failure for this latter fibre appeared behind the fatigue crack tip and was due to the creep failure of the load supporting section. Final failure occurred at the tip of the fatigue crack in PA66 fibres and the load bearing section finally failed in tension.

In some cases, fatigue tests were stopped after the longitudinal crack began to propagate but before final failure. In order to do this in a reasonably controlled manner the cyclic strain amplitude was increased, during a maximum load controlled fatigue test, so that the fibres could be seen, with the aid of a stroboscope,

Fig. 6 Typical fracture morphologies observed with SEM obtained with PA66 fibres after a tensile test (**a, b**), on PET fibres after fatigue test at room temperature (**c, d**) and on PET_A fibres after a fatigue test at 80 °C (**e, f**)



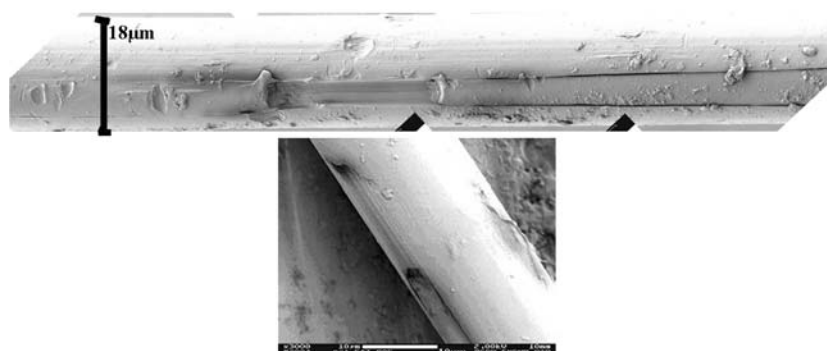
to slightly buckle. Initially the fibre could be seen to buckle with a harmonic waveform however as soon as the fatigue crack began to propagate the fibre buckled as though it were creased at the point of fracture. The test could then be stopped and the cracked fibre examined. An example is given in Fig. 7. It can be seen that the tip of what would become the tongue has retracted away from the point of crack initiation, indicating either the relaxation of residual stresses in the tongue or the creep strain of the remaining load

bearing section. The upper fractograph in Fig. 7 shows that, after initiation, the fracture began to propagate in both directions along the fibre.

Observation of inclusions near fatigue crack initiation points

Examples of PET fibres failed by the fatigue process, at room temperature, and observed by optical microscopy are presented in Fig. 8. Images a and b were taken

Fig. 7 Interrupted fatigue test on PET_A after cycling, observed by SEM



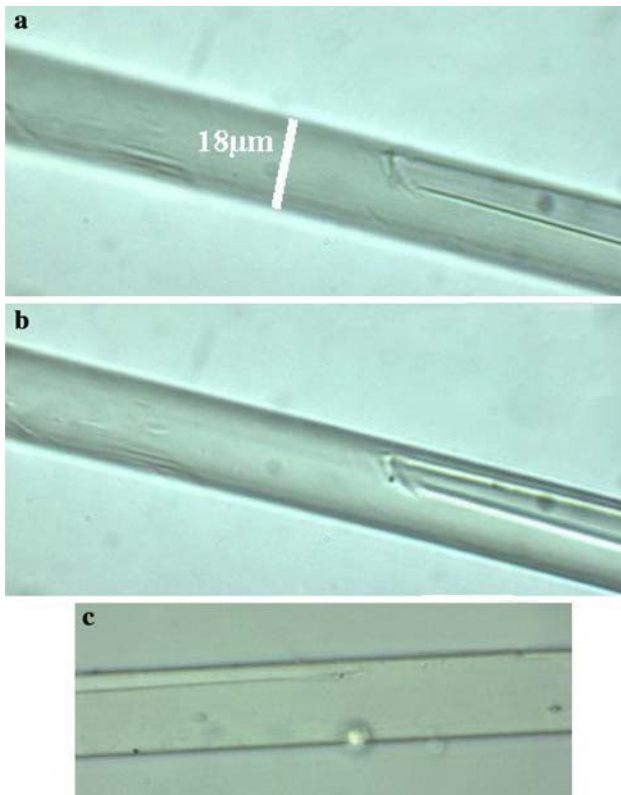
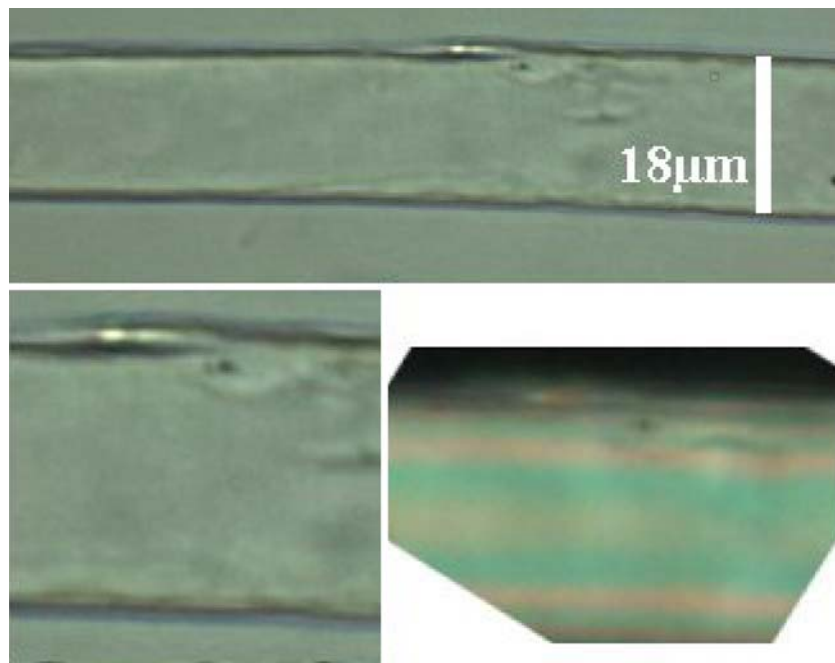


Fig. 8 Optical microscopy observations of the complementary end of PET fibre failed by fatigue, different depths of focus for **a** and **b**

from the same complementary part of failed fibre with the focus changed: the focal point was on the sides of the crack in image **a** and just inside the fibre in image **b**. In the latter picture, a black point can be seen just near

Fig. 9 Optical microscopy observations with natural light of complementary end of PET fibre failed by fatigue. The tongue is removed from the top left side of the fibre. The final image **c** was taken with polarized light

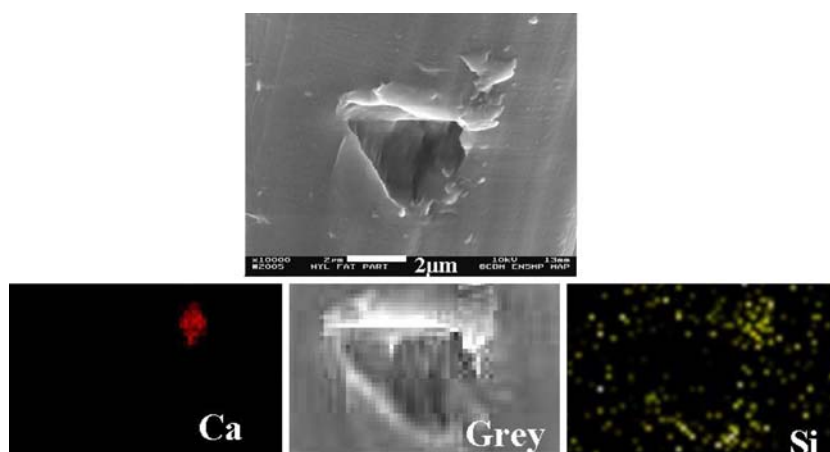


the crack initiation point. In image **c**, an inclusion is visible just at the point of initiation of the crack.

Figure 9 shows an optical micrograph with natural light, looking down on the complementary fatigue fracture surface of a PET fibre. The main fatigue tongue has been removed from the upper left side of the image. A remaining part of that tongue can be seen on the upper side of the image. It is around 15 µm long and 1.5 µm thick. Near to one extremity of that tongue, there is an inclusion visible, around 2 µm from the fibre surface. An observation of the zone near the inclusion, with polarized light, underlines the perturbations induced by the inclusion in the surrounding polymer. In this and other similar cases, the particle sizes were found to be around 1 µm or less, similar to the characteristic size of the inclusions observed after pyrolysis. Many other similar observations have been made in the course of this study so that the association of crack initiation with inclusions seems to be established.

It was not possible to identify, by optical microscopy, the nature of the inclusions observed to be associated with crack initiation in the fibres. However SEM observations in the region of crack initiation, together with EDS X-ray mapping of fibres failed in fatigue, allowed some inclusions to be observed and identified. Figure 10 shows an initiation point, observed after a fatigue test, which led to failure at another point. A particle is visible on the surface of the fibre, the nature of which was revealed by X-ray mapping as being calcium dust with a precise shape. But the silicon X-ray map gave two points at two

Fig. 10 SEM observation of fatigue crack initiation in PA66 fibres, with corresponding EDS X-ray map of Ca and Si



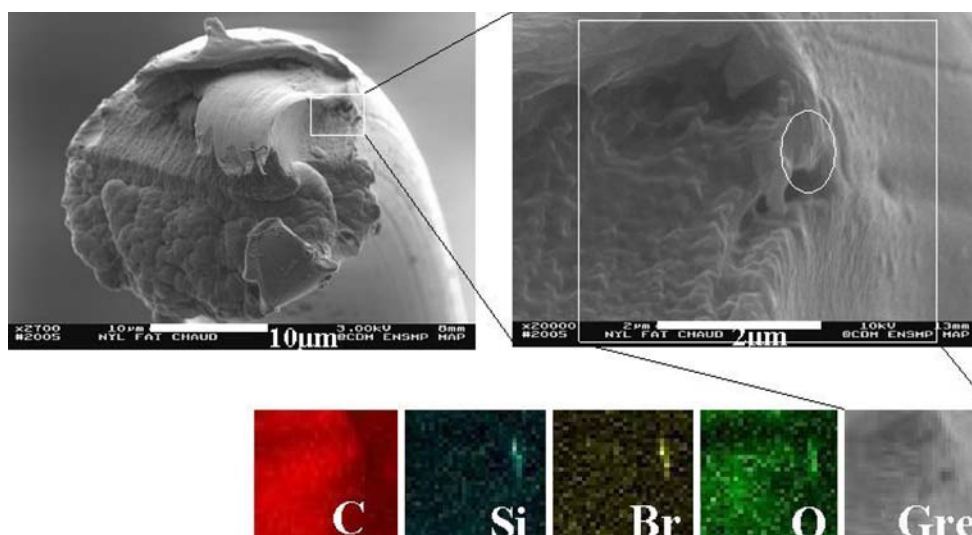
corners of the bevelled crack. This signal corresponds to inclusions, seen as hazy shapes, just under fibre surface.

Figure 11 shows the fracture morphology of a nylon fibre tested under conditions which induced fatigue at 80 °C; the observed morphology included a short longitudinal crack at the top right part and a subcritical tensile crack on the top left part of the failure. An EDS analysis revealed, just under the longitudinal crack, the presence of an inclusion in the otherwise carbon and oxygen background signal coming from the polymer. The signal associated silicon, bromine and oxygen compounds revealing that it must have been bromine, used as an antioxidant and fire retardant and carried on fumed silica.

Microtome sectioning of complementary ends of failed fibres

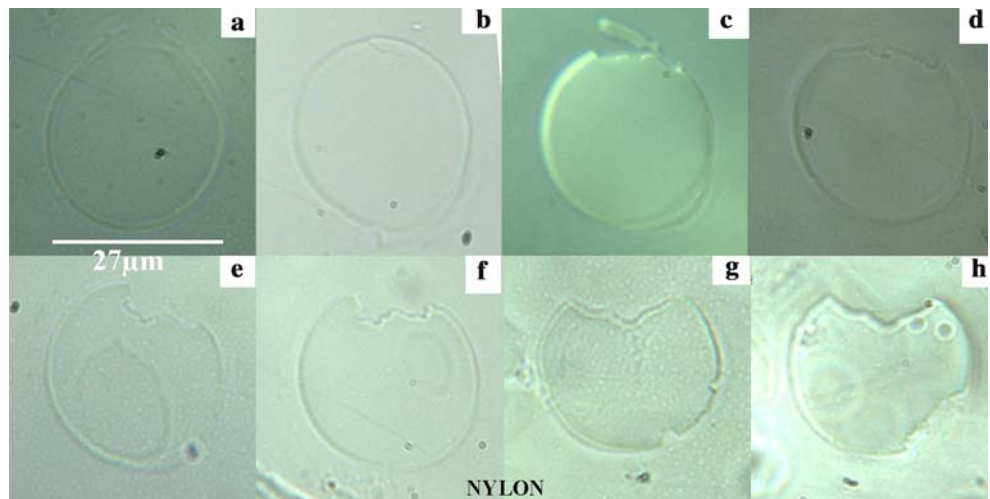
The complementary end of a PA66 fibre failed in fatigue was sectioned with the microtome to give sections of 1.5 µm thickness along 150 µm of the fibre.

Fig. 11 SEM observation of fatigue failure morphology at 80 °C of PET fibres, with corresponding EDS X-ray map of C, Si, Br, O



Of all the sections observed, eight are presented, in Fig. 12, in the direction of propagation. In the image a, the fibre surface is continuous but can be seen to be separated from the body of the fibre at the 12 o'clock position. A clear line is visible around the fibre circumference indicating the presence of a skin. In the image b, a crack is visible at the top whereas a second region of separation of the skin from the fibre body is visible at the bottom right part of the section. Images c–f, reveal that, the crack at the top of the section penetrates inside the fibre, so reducing the section; at the bottom part, the separated regions remain visible in all four images. The crack at the top of the images shows an irregular fatigue crack cross-section in contrast to image g in which the crack is more regular; however two new cracks can be seen to have been initiated at each side of the lower detached region. Image h is of a section close to the point of final failure. It can be seen in this latter image that the two cracks at the bottom have coalesced and the remaining section is less than 80% of the initial section.

Fig. 12 Optical microscopy with natural light of sections of the complementary end of a fatigued nylon fibre. Section's thickness: 1.5 μm , in reverse order of the cut from the unaffected to failed part of the fiber



The complementary end of a PET_A fibre failed by fatigue was also sectioned with the microtome over a length of 250 μm . Four optical microscope images are shown in Fig. 13. The first was taken under polarized light. The fibre seems to show slight birefringence. However, a skin can be observed, as the colour of the side of the fibre section is different from that of the core. The birefringence reveals that the skin is locally damaged, as the colour is much clearer on the top of the section. In the other images, the crack penetrates increasingly inside fibre. A second crack can be seen to have initiated in the last image.

Discussion

All the as-received fibres contained inclusions of different sizes and natures. The number of inclusions in PA66 and PET_A was found to be fifty times fewer than in PET_B. It could be speculated that the large number of particles in this latter fibre indicates that they were there in the role of a filler or alternatively as a reinforcement. The sizes of the particles, as measured with optical or scanning electron microscopy, were between

0.4 μm and 1 μm , which are a significant fraction of the fibre diameters. In polyester fibres, antimony, in particle form, is used as a catalyst, and sub-micron TiO₂ particles may be included to modify the strain-induced crystallisation of the highly stretched polymer, as presented in the study of Taniguchi [8]. In PA66 fibres, silica particles were found sometimes associated with bromine; this element is known for its role as a flame retardant and antioxidant in polymers. Some other elements were detected, such as copper, zinc, sodium, phosphorus, but the exact sizes and shapes of the particles containing them could not be observed by optical microscopy, as they were less than 0.4 μm .

The important role played by these inclusions in fatigue crack initiation has been clearly demonstrated. Optical microscopy has revealed the presence of inclusions on the complementary ends of fatigued fibres near the initiation point, just under the surface (less than 2 μm from the surface). This was confirmed by an independent method using SEM observation and EDS analysis. The presence of inclusions is likely to create high shear stresses in the polymer matrix and locally weaken the structure. It is likely that repeated shear stresses in this highly anisotropic material

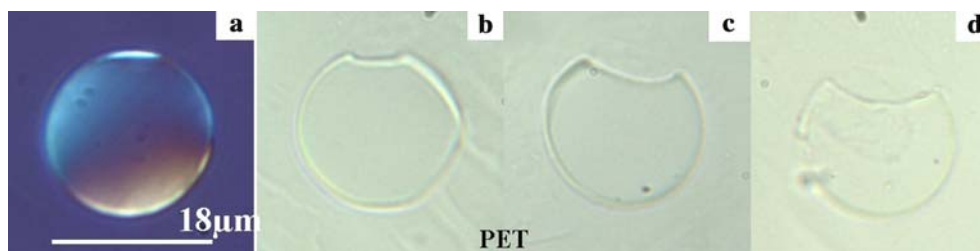


Fig. 13 Optical microscopy of sections of the complementary end of a fatigued PET fibre. Thickness of section: 1.5 μm , in reverse order of the cut the first one (a) is observed under

polarisation to reveal a change of birefringence, the three others (b-d) are observed with natural light

initiates longitudinal cracking. The observations carried out by Herrera and et al. [2] on occasional fatigue fracture morphologies showing conical cracks initiated by a particle inside the fibres were the first revelation of the presence of particles near initiation points. The present work is a confirmation and a generalisation of the presence of solid inclusions necessary for crack initiation.

Fibre sectioning reveals the presence of a skin in PET_A and PA66 fibres. Polarized light allows a clearer view of this part of the fibre as is shown in Fig. 14. Under polarized light there is always a clear line which separates the skin from the core that is not observed under natural light. This separation appears at around 1 μm from the fibre surface. This is a proof of a strong change of birefringence between these two zones. The skin is always clearer than the core, which is a sign of greater birefringence. This skin must have different microstructural properties from those of the core and show a greater orientation. Observations, in polarised light, of complementary ends of failed fibres, after fatigue tests, have revealed a great variation of colours between the undamaged zone and the zone from where the tongue was removed, as shown in Fig. 15. This skin probably appeared during the crystallization of the molten polymer during spinning. This skin seems to result from the plastic deformation of the just crystallized polymer under elongation of the skin layer whilst the core crystallizes subsequently, under or just after flow. The higher orientation induced by plastic defor-

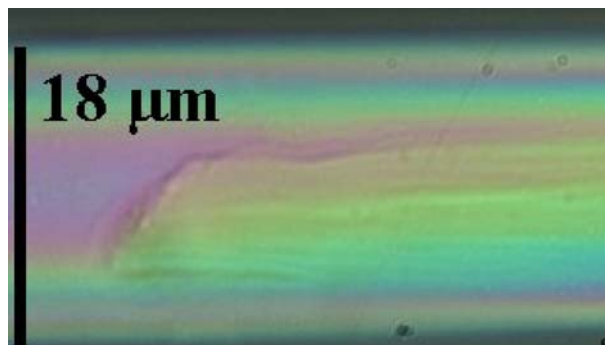


Fig. 15 Optical observation along the fibre axis of complementary end of PET fibre after failure under fatigue conditions, seen in polarized light

mation seems to be the origin of this skin and of the discontinuity of birefringence along the radius.

The fatigue crack initiation points at room temperature are localized at the interface between core and skin. The first stage of fatigue damage is the debonding of the skin; the first step of which is presented in Fig. 16 for PA66 (a, b, c) and PET_A (d, e). In PA66 fibres, the debonded region reveals that the skin is circumferentially compressed and that the interface between skin and core is weak. Shear stresses in this interfacial zone must be particularly damaging and the debonding probably releases internal stress. For PET_A fibres, the damage is also localised at the interface between the core and the skin for the first step however no debonded region has been observed for these fibres.

Fig. 14 Image of the skin/core structures by optical microscopy observations of microtomed sections of PET and PA66 fibres under polarized light

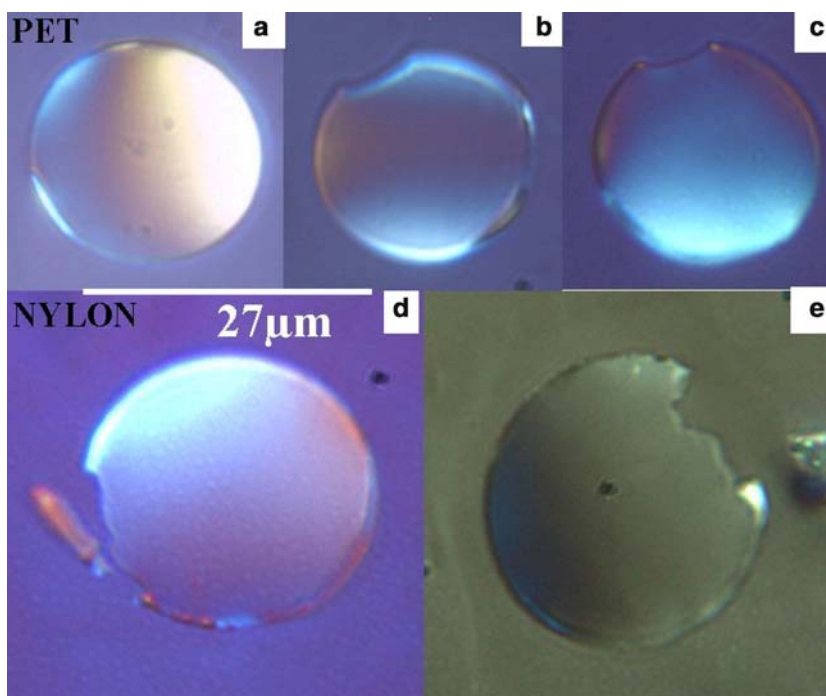


Fig. 16 First stage of damage in nylon or PET fibres subjected to fatigue, optical microscopy of microtomed sections of fibres (last three images under polarized light)

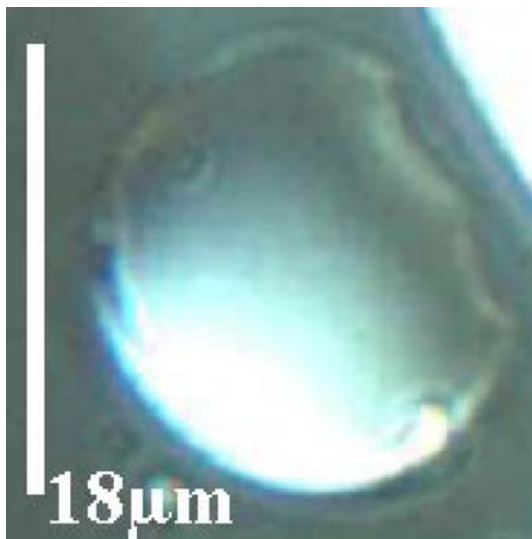
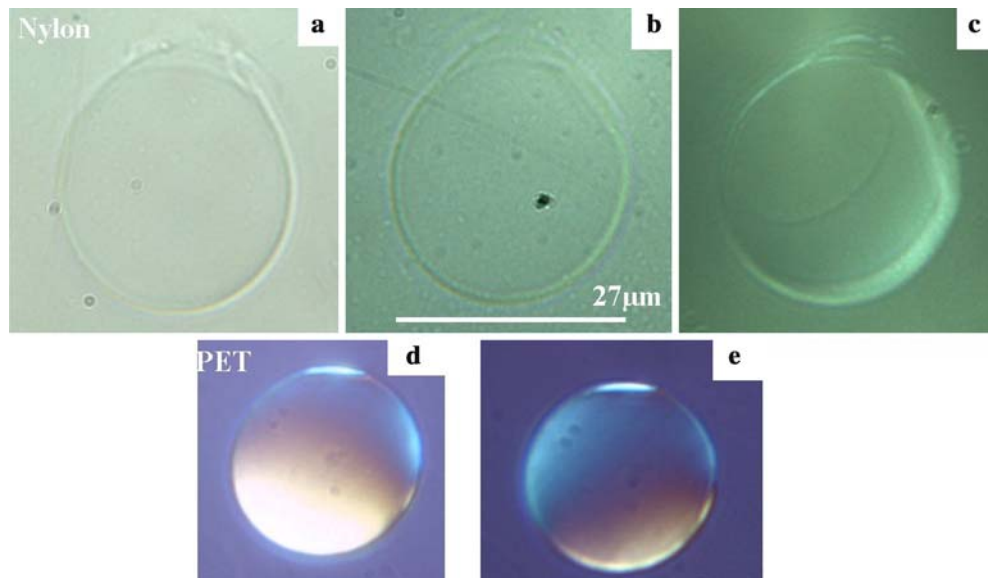


Fig. 17 Microtomed section of a PET fibre after fatigue failure, showing an inclusion associated with the crack

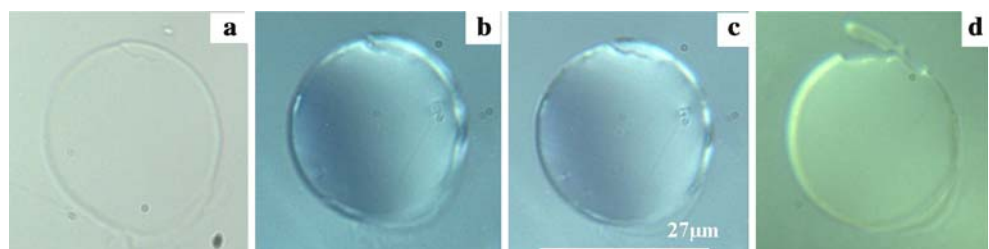
Figure 17 shows another example of a microtomed section of a complementary end of a PET fibre failed in fatigue; the tongue has been removed from the top right side of the image. Another crack, which does not

emerge at the surface, can be observed on left side of the image and a particle can be observed just in the middle of the crack. This is further evidence that it is the combined effects of a weak interface between skin and core and an inclusion increasing shear stress that produces fatigue crack initiation.

The propagation process seems to have two different components at room temperature. The penetration of the crack can be discontinuous with steps inside the fibre due to the presence of particle near to the path of the crack. Such an instance is shown in Fig. 18. The images b and c in Fig. 18 show a section with a particle taken with various depths of focus, whereas images a and d are respectively upstream and downstream sections. In this case, an inclusion was close to the path of the longitudinal crack, and it modified the crack penetration. The penetration of the crack inside the fibre can also be continuous as in PET specimens' observations (cf. Fig. 13). Shear stress in isotropic material produces cracks angled at 45° however; in these highly anisotropic materials, the angle is seen to be much smaller.

The fatigue crack propagates under the effects of local inhomogeneities and stresses and tends to form a

Fig. 18 Optical microscopy using polarised light of PA66 fibre sections from an unaffected zone (a) to a zone of fracture (d) revealing the role played by inclusions in crack propagation



smooth concave fracture surface, in the PET fibre. In case of irregularities in the concave shape of the longitudinal crack, the shear stress concentration created makes these defects disappear. An example is presented in Fig. 19; the irregular morphology observed in image a, due to discontinuous penetration, tends to disappear as shown in image f. Polarized light gives relevant details on this process as the colour is directly linked to the birefringence i.e. the local orientation. This residual orientation must be a sign of the plastic deformation undergone locally by the polymer during the propagation of the fracture. From image b to image e, the brightness and the localization of this plastic

deformation increases. The more regular the crack shape, the less energy is needed for propagation.

Each solid inclusion does not necessarily lead to a crack during fatigue. One to four cracks are generally observed along a fatigued fibre of 30 mm length. Three explanations can be proposed for there not being more cracks. Firstly, it is probable that all the particles do not play the same role; there is discrimination in position but maybe also in nature. In Fig. 20, each microscopic observation is taken under polarized light in extinction conditions. The image on the left is of an as-received PET_B fibre showing tens of particles, but amongst them all only four are surrounded by a

Fig. 19 Image of local variations of birefringence in a PA66 fibre section under polarized light

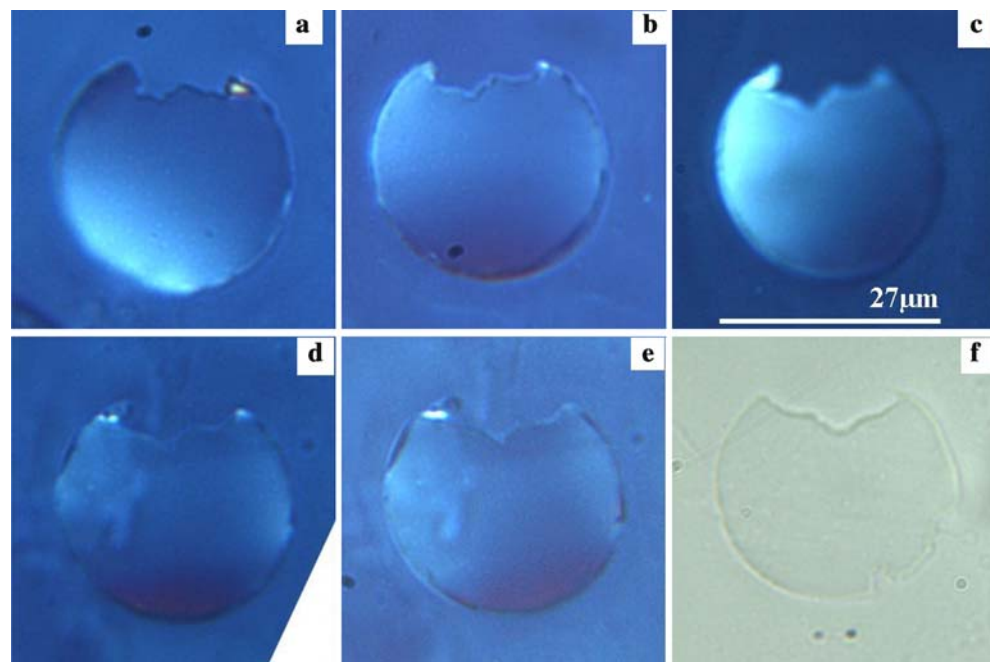
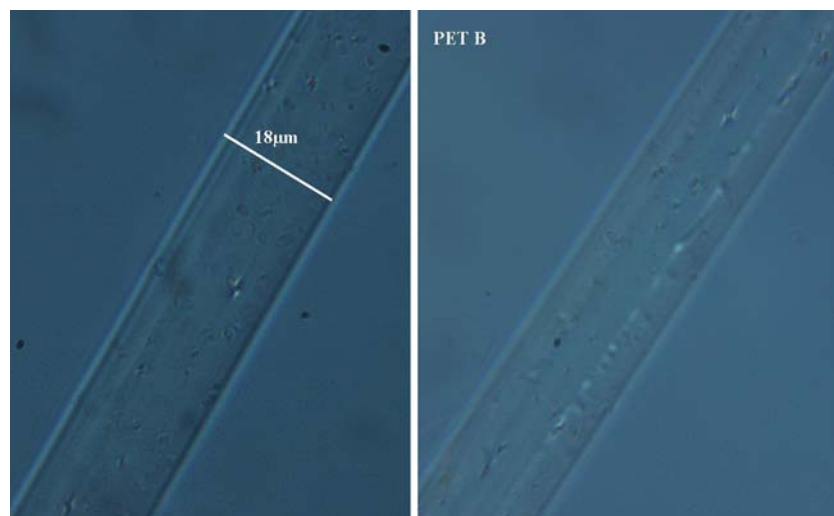


Fig. 20 Optical microscopy of PET_B fibres under polarized light, in extinction conditions. First image showing the as-received fibre and the second, the complementary end of fibre failed by fatigue



coloured zone in the shape of an eye corresponding to a modification of the surrounding polymer, which is probably less oriented or of lower density. The image on the right shows a complementary end of a PET_B fibre after fatigue failure and shows a particle with an eye shape just in the middle of the propagating crack. This inclusion participated in the crack propagation whereas the others did not. To provoke damage the particle must be at 1 µm or less from the skin. The nature of the interface between inclusion and matrix can also be of fundamental importance. Secondly, it is possible that there are numerous cracks all over the fibre subjected to the fatigue conditions inducing decohesion between the skin and the core but only a few emerge at the surface. Thirdly, as the first longitudinal crack emerges at the surface of the fibre, the translation symmetry is broken and the speed of propagation must increase preferentially compared to that of other cracks.

Conclusions

This study, based on mechanical fatigue tests performed on single fibres extracted from two polyester yarns and one polyamide yarn, has revealed more about the microstructural processes involved in crack initiation. Numerous analyses were carried out on SEM images with EDS X-ray mapping and on images obtained by transmission optical microscopy on microtomed sections. This study has revealed the existence of a skin/core structure; the skin being about 1 µm thick or less, and made up of more oriented polymer than the core. It has been seen to be in circumferential compression as after debonding, it increases in length. This work has also revealed the presence of solid inclusions inside the fibres, which are

the residues of catalysts or other active chemical or mechanical additives added during the production process. These particles were found to play a principal role in fatigue crack initiation. The fatigue crack could be associated with one or more particles both at initiation and during propagation. The interface between skin and core is seen to be weak so that repeated shear stresses in this region, if it contains a particle, are able to create damage by debonding between the skin and core which then develops into a longitudinal crack. This crack emerges at the surface and penetrates with a small angle into the fibre, so reducing the load bearing section until failure occurs by creep or tensile processes. This study generalises the role played by solid inclusions, observed by Herrera and al. [2] on a few cases, to the initiation of all fatigue cracks in both PET and PA66 thermoplastic fibres. Initiation and propagation of fatigue crack at hot temperature (80 °C and 120 °C) shortly evoked in this study will be developed in a paper to come.

Acknowledgement The authors wish to thank F. Grillon for his support for SEM observation.

References

1. Bunsell AR, Hearle JWS (1974) *J Appl Polym Sci* 18:267
2. Herrera Ramirez J, Bunsell AR (2005) *J Mater Sci Lett* 40:1269
3. Lechat C, Bunsell AR (2006) *J Mater Sci* 41(6):1745
4. Oudet C, Bunsell AR, Hagege R, Sotton M (1984) *J Appl Polym Sci* 29:4363
5. Le Clerc C, Piant A, Bunsell AR, *J Mater Sci* DOI 10.1007/s10853-006-0835-8
6. Duh B (2002) *Polymer* 43:3147
7. De Schryver D, Landry SD, Reed JS (1999) *Polym Degrad Stab* 64:471
8. Taniguchi A, Cakmak M (2004) *Polymer* 45:6647