

Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques

José-Martin Herrera-Ramirez

▶ **To cite this version:**

José-Martin Herrera-Ramirez. Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004. Français. NNT : . tel-00161491

HAL Id: tel-00161491
https://pastel.hal.science/tel-00161491

Submitted on 10 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
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

José Martín HERRERA RAMIREZ

le 16 septembre 2004

LES MECANISMES DE FATIGUE DANS LES FIBRES THERMOPLASTIQUES

Directeur de thèse : Anthony R. BUNSELL

Jury

M. Jean Y. DREAN, ENSITM - LPMT	Président
M. Peter DAVIES, IFREMER - Brest	Rapporteur
M. Abdelazziz LALLAM, ENSITM	Rapporteur
M. Olivier PARGUEZ, HONEYWELL	Examinateur
M. Anthony R. BUNSELL, ENSMP	Examinateur
M. Philippe COLOMBAN, LADIR - Université Paris VI	Examinateur
Mme. Anne PIANT, ENSMP	Invitée

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

_____

RESUME

La présente étude examine et compare le comportement des deux types de fibres PA66 et deux types de fibres PET à haute performance sous sollicitation en fatigue, menés jusqu'à la rupture, ainsi que la corrélation entre leurs (nano)structure et leur hétérogénéité structurale avec la durée de vie en fatigue. Plusieurs techniques ont été utilisées pour analyser les matériaux, tels que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse EDS, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction de rayons-X aux grands angles (WAXD) et la micro-spectroscopie Raman.

Une analyse minutieuse des faciès de rupture en traction et en fatigue par microscopie électronique á balayage, ainsi qu'une étude de la durée de vie en fatigue ont été menées. Les résultats montrent que le processus de fatigue se produit quand l'amplitude de la charge est suffisamment grande, mais à condition que la charge minimale à chaque cycle reste inférieure à un certain seuil en contrainte. La morphologie des faciès de rupture en fatigue est différente de celles des faciès de rupture en traction ou en fluage, ce qui permet de distinguer facilement un processus de fatigue.

Les fibres ont été analysées à l'état "brut de fabrication" et après rupture en fatigue afin d'observer les changements microstructuraux résultant de la sollicitation en fatigue. Les résultats seront comparés avec ceux obtenus pour des fibres sollicitées cycliquement dans des conditions où la fatigue a été annihilée.

Le rôle de la microstructure des fibres déterminant la fatigue sera discuté dans ce travail et la possibilité d'améliorer leur résistance à la fatigue ou d'éliminer le processus de fatigue sera discutée.

ABSTRACT

The present study examines and compares the behaviour of the two types of PA66 fibres and two types of PET fibres under fatigue loading up to failure, and the correlation between the fibres' (nano)structures and their structural heterogeneities, with fatigue lifetimes. Several techniques have been used to analyze the materials, such as scanning electron microscopy (SEM), microanalysis (EDS), differential scanning calorimetry (DSC), wide angle X-ray diffraction (WAXD) and micro-Raman spectroscopy.

A meticulous analysis by scanning electron microscopy of the fracture morphology of fibres broken in tension and in fatigue, as well as a study of the fatigue life, were undertaken. The fatigue process occurs when the cyclic load amplitude is sufficiently large, however a condition for fatigue failure is that the minimum load each cycle must be lower than a threshold stress level. Failure under fatigue conditions leads to distinctive fracture morphologies which are very different from those seen after tensile or creep failure and this allows easy identification of the fatigue process.

The fibres have been analyzed in the as received state and after fatigue failure in order to observe the microstructural changes resulting from the fatigue loading. The results will be compared with those obtained for fibres loaded under conditions where the fatigue process was hindered.

The role of the microstructure of the fibres in determining fatigue will be discussed in this work and the possibility of improving their resistance to fatigue or eliminating the fatigue process will be discussed.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la coopération scientifique et technologique entre le Conseil National de Sciences et Technologique du Mexique (**CONACYT**) et la Société Française d'Exportation de Ressources Educatives (**SFERE**), avec l'autorisation de la Secretaría de la Defensa Nacional du Mexique (**SDN**).

Cette thèse est le fruit du travail de toute une équipe de recherche qui m'a permis de mener à bien l'étude présentée dans ce mémoire.

Je souhaite remercier l'ensemble des chercheurs qui m'ont honoré de leur participation à mon jury de thèse :

- Tout d'abord je voudrais remercier Messieurs **Peter DAVIES** (IFREMER Brest) et **Abdelazziz LALLAM** (ENSITM-Univ. de Haute-Alsace), en qualité de Rapporteurs. Je les remercie pour leur attention et leurs remarques constructives concernant mon travail.
- Ensuite, je voudrais également remercier Messieurs **Jean Y. DREAN** (ENSITM-LPMT), **Olivier PARGUEZ** (HONEYWELL), **Philippe COLOMBAN** (LADIR-Univ. Paris VI), **Anthony R. BUNSELL** (ENSMP-Centre des Matériaux) et Madame **Anne PIANT** (ENSMP-Centre des Matériaux).

Je remercie le directeur du Centre des Matériaux, Monsieur **Jean-Pierre TROTTIER**, de m'avoir accepté comme thésard dans ce magnifique Centre, ainsi qu'à **Liliane LOCICERO** d'avoir été mon contact dès début de mes démarches et de m'aider tout le long de mon séjour.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur **Anthony BUNSELL**, Chef du Groupe Composites, de m'avoir accueilli au sein de son groupe et d'avoir dirigé cette thèse. J'ai tout particulièrement apprécié la confiance et la liberté qu'il m'a accordées. Je suis reconnaissant de son écoute concernant mes préoccupations, aussi bien au niveau de mon travail scientifique que des difficultés que j'ai pu rencontrées tout au long de mon séjour. J'ai pu grâce à lui appréhender le sujet vaste et intéressant de la fatigue de fibres polymériques.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Philippe COLLOMBAN** qui a participé activement à ma thèse et à la correction du manuscrit. Je le remercie pour nos discussions qui m'ont guidées dans ma recherche, non seulement au sujet de la spectroscopie Raman mais aussi pour l'ensemble de la thèse. Il s'est toujours montré très disponible et m'a apporté son aide lorsque je rencontrais des difficultés scientifiques ou personnelles.

J'exprime également ma gratitude à Madame **Anne PIANT** pour le temps passé à la lecture et la correction de mon manuscrit. Grâce à elle j'appris énormément de vocabulaire "sophistiqué".

J'exprime mes remerciements à Messieurs **Yves FAVRY** et **Jean-Christophe TEISSEDRE**, les génies de l'équipe, qui m'ont formé pendant toutes ces années et qui ont toujours été disponibles lorsque j'avais besoin d'eux. Je leurs dois énormément.

Nombres de personnes ont également contribué à l'accomplissement de cette étude :

- Merci à **Maria SIMOES** et **François GRILLON** (MEB) pour les formations au MEB et à la microanalyse et pour leur assistance technique.
- Merci à **Yann AURIAC** notamment pour son soutien pendant mes derniers jours au CdM.
- Merci à **Odile ADAM** (Bibliothèque), principalement pour son aide au niveau de mon étude bibliographique et pour résoudre mes questions administratives.
- Merci à **Liliane MILLEREAUX** (Photographies) et **Antoine LOCICERO** (Atelier) particulièrement pour leur collaboration pendant l'édition de ce manuscrit.
- Merci à **Joseph VALY** et **Alain NASLOT** (Electronique), **Daniel PACHOUTINSKI** (DRX), **Gérard FROT** (Microsonde), **Brigitte RAVIART** (Microscopes et polissage), **Ane LAURENT** (Microtome), **Silvie LEMERCIER** (Secrétariat COF) et **Gérard SAGON** (Spectroscopie Raman, LADIR-CNRS).

Je suis désolé pour les personnes que j'ai oublié de mentionner.

J'ai eu le plaisir de partager mon séjour avec plusieurs collègues et amis qui m'ont été très proche au Centre des Matériaux : **Yann MEZIERE** et **Damien ORMSTON** avec lesquels j'ai bien plaisanté, **Michel BOUSSUGE** (j'espère un jour comprendre bien son français !), **Bénédicte BONNET**, **Céline LECHAT**, **Julie MAISONNEUVE**, **Julien MERCIER**, **Yann DUPLESSIS, Sébastien BLASSIAU**, **Ludovic MASSARD**, **Christophe LE CLERC** (merci pour les discussions scientifiques fructueuses) et à tous ceux que je n'ai pas pu citer. Merci à tous d'avoir été patients lors des déjeuners.

Merci à toute l'équipe du LADIR (Thiais) de m'avoir accueilli dans leur Laboratoire : **Gérard**, **Gwénaël**, **Céline**, **Sophie**, **Mickaël**, **Denis**, **Anne-Marie**, **François**, **Claude**, **Nadine**, **Ludovic**, **Marie-France**, **Marie-Thérèse, Thierry**…

J'adresse mes meilleurs sentiments à **Cristina** et **Stefano PREDIERI**, **Elodie HEU** et **Bachir**, **Alexandra MARIA-LOUISE** et **David TOURE**, merci pour leur amitié.

Je veux aussi remercier ma mère, mes frères et leurs épouses, mes sœurs et leurs époux et tous mes neveux et nièces qui m'ont soutenu moralement et qui m'ont toujours fait confiance.

Je dédie ce travail à mon épouse **Ana Maria**, avec laquelle j'ai partagé pendant ces trois années des bons et des mauvais moments. Je la remercie pour son soutien quotidien et pour avoir supporté mes absences spirituelles, notamment pendant la rédaction de ce manuscrit. Je le dédie aussi à mon fils **Martin Alejandro**… merci de me donner beaucoup de bonheur et d'être un bébé très sage.

SOMMAIRE

INTRODUCTION…….. 1

Chapitre 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE…… 3

1.1 Généralités…… 3
1.1.1 Etat amorphe et état cristallin…… 3
1.1.2 Les polymères semi-cristallins…… 3
1.1.3 Les polymères thermoplastiques…… 4
1.1.4 Concept de fibre…… 4
1.1.5 Polymères orientés…… 4
1.1.6 Procédés de fabrication des fibres synthétiques…… 5
1.1.6.1 Les fibres PA66…… 5
1.1.6.2 Les fibres PET…… 7
1.1.7 Caractéristiques et propriétés des fibres…… 8
1.1.7.1 Fibres PA66…… 8
1.1.7.2 Fibres PET…… 9
1.1.8 Applications industrielles…… 10
1.1.8.1 Fibres PA66…… 10
1.1.8.2 Fibres PET…… 11

1.2 Microstructure des fibres PA66 et PET…… 11
1.2.1 Structure du PA66…… 11
1.2.2 Structure du PET…… 12
1.2.3 Modèles microstructuraux…… 13

1.3 La fatigue...…… 16

Chapitre 2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES…… 17

2.1 Mesure du diamètre…… 17
2.1.1 Mesures laser…… 17
2.1.2 Analyse d'images...…… 17

2.2 Microscopie Electronique à Balayage…… 17

2.3 Images X et microanalyse EDS…… 18

2.4 Essais Mécaniques…… 18
2.4.1 Description de la machine d'essais mécaniques…… 18
2.4.2 Préparation des échantillons…… 19
2.4.3 Essais de traction…… 20
2.4.4 Essais de fatigue sur monofilaments…… 20
2.4.5 Essais de fatigue sur mèches…… 22
2.4.6 Essais d'hystérésis…… 22

2.5 Calorimétrie différentielle à balayage…… 22
2.5.1 Description de la technique …… 22
2.5.2 Température de fusion, enthalpie de fusion et taux de cristallinité…… 23
2.5.3 Température de transition vitreuse…… 23
2.5.4 Principe du Calorimètre Différentiel…… 24
2.5.5 Dispositif utilisé et préparation des échantillons…… 26

2.6 Diffraction des Rayons-X aux grands angles…… 27
2.6.1 Montage expérimental…… 27
2.6.2 Méthodologie de l'analyse et de décomposition de diffractogrammes…… 28
2.6.3 Indice de perfection cristalline…… 29
2.6.4 Largeur à mi-hauteur et taille apparente de cristallites…… 29
2.6.5 Fraction des phases du matériau…… 29
2.6.6 Orientation des phases…… 30

2.7 Micro-spectroscopie Raman…… 30
2.7.1 Les spectroscopies de vibration…… 30
2.7.2 Généralités sur l'effet Raman…… 31
2.7.3 Informations apportées par un spectre Raman…… 33
2.7.4 Spectre Raman du PA66…… 34
2.7.5 Appareillage…… 35
2.7.6 Procédure de décomposition de spectres…… 36
2.7.7 Micro-extensométrie Raman…… 37
2.7.7.1 Principe de la calibration…… 38
2.7.7.2 Principe expérimental…… 39

Chapitre 3. RESULTATS DE LA CARACTERISATION DE FIBRES BRUTES…… 41

3.1 Aspect physique des échantillons…… 41
3.1.1 Etat de surface…… 41
3.1.1.1 Fibres PA66-A…… 41
3.1.1.2 Fibres PA66-B…… 43
3.1.1.3 Fibres PET-A…… 44
3.1.1.4 Fibres PET-B…… 46
3.1.2 Distribution des diamètres…… 48
3.1.2.1 Mesures laser…… 48
3.1.2.2 Analyse d'images…… 50

3.2 Calorimétrie différentielle à balayage…… 52
3.2.1 Température et enthalpie de fusion. Taux de cristallinité…… 52
3.2.2 Température de transition vitreuse…… 53

3.3 Diffraction des Rayons-X aux grands angles…… 54
3.3.1 Le domaine "cristallin"…… 56
3.3.1.1 Largeur à mi-hauteur et taille apparente de cristallites…… 56
3.3.1.2 Indices de perfection cristalline…… 57
3.3.1.3 Indice de cristallinité…… 57
3.3.1.4 Degré d'orientation de la phase cristalline…… 57
3.3.2 Le domaine "amorphe"…… 57
3.3.2.1 Largeur à mi-hauteur et position de pic amorphe…… 57
3.3.2.2 Les phases amorphe orientée et amorphe isotrope…… 58
3.3.2.3 Indices des phases amorphes et fraction de la phase amorphe orientée…… 58
3.3.2.4 Degré d'orientation des phases amorphes…… 58

3.4 Choix des sondes Raman…… 58
3.4.1 Choix de bandes vibrationnelles…… 58
3.4.2 Phases amorphe et cristalline…… 59
3.4.3 Contrainte résiduelle cœur/peau…… 61
3.4.4 Influence des traitements thermiques…… 63

Chapitre 4. RESULTATS DES ESSAIS MECANIQUES…… 67

4.1 Essais de traction uniaxiale …… 67
4.1.1 Courbes contrainte-déformation…….. 67
4.1.1.1 Fibres PA66…….. 69
4.1.1.2 Fibres PET…….. 69
4.1.2 Analyse de faciès de rupture en traction…….. 69

4.2 Essais de fatigue …….. 73
4.2.1 Critère de la charge maximale. Influence de la charge maximale sur la durée de vie…….. 73
4.2.1.1 Fibre PA66-A…….. 74
4.2.1.2 Fibre PA66-B…….. 75
4.2.1.3 Fibre PET-A…….. 77
4.2.1.4 Fibre PET-B…….. 78
4.2.2 Critère de la charge minimale. Influence de la charge minimale sur la durée de vie……... 79
4.2.2.1 Fibre PA66-A…….. 79
4.2.2.2 Fibre PA66-B…….. 80
4.2.2.3 Fibre PET-A…….. 81
4.2.2.4 Fibre PET-B…….. 82
4.2.3 Mécanisme de rupture en fatigue à l'échelle macroscopique……... 84
4.2.4 Analyse de faciès de rupture en fatigue. Influence des conditions de sollicitation …… 86
4.2.4.1 Fibre PA66-A…….. 86
4.2.4.2 Fibre PA66-B…….. 94
4.2.4.3 Fibre PET-A…….. 94
4.2.4.4 Fibre PET-B…….. 99
4.2.5 Faciès de rupture de mèches fatiguées……... 102
4.2.6 Mécanisme de rupture en fatigue "atypique"…… 104

4.3 Essais d'hystérésis……...111

Chapitre 5. EVOLUTION MICROSTRUCTURALE EN COURS DE FATIGUE……...115

5.1 Calorimétrie différentielle à balayage……...115
5.1.1 Evolution de la température et enthalpie de fusion. Evolution du taux de cristallinité.. 115
5.1.2 Evolution de la température de transition vitreuse…….. 116

5.2 Diffraction des Rayons-X aux grands angles…… 116
5.2.1 Evolution du domaine cristalline…….. 117
5.2.1.1 Evolution de la perfection cristalline…… 117
5.2.1.2 Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la taille de cristallites……..118
5.2.1.3 Evolution de l'indice de cristallinité……..118
5.2.1.4 Evolution du degré d'orientation de la phase cristalline……..119
5.2.2 Evolution du domaine amorphe…… 119
5.2.2.1 Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la position……..119
5.2.2.2 Evolution de l'indice de phase amorphe……... 120
5.2.2.3 Evolution du degré d'orientation de la phase amorphe……... 121

5.3 Contrainte résiduelle après rupture en fatigue …….. 122
5.3.1 Analyse des faciès de rupture en fatigue…… 122
5.3.2 Distances inter-chaînes……... 127
5.3.3 Micro-extensométrie Raman…….. 129

Chapitre 6. SYNTHESE ET DISCUSSION……...133

6.1 Morphologie et diamètre des fibres……133

6.2 Comportement en traction……..133

6.3 Comportement en fatigue ……134
6.3.1 Critère de la charge maximale……135
6.3.2 Critère de la charge minimale……137
6.3.3.1 Seuil de charge minimale pour les fibres de polyamide…… 139
6.3.3.2 Seuil de charge minimale pour les fibres de polyester…….. 139
6.3.3 Observation de faciès de rupture en fatigue typiques……140
6.3.4 Observation de faciès de rupture en fatigue atypiques…… 141

6.4 Energie dissipée au cours des sollicitations cycliques……...142

6.5 Diffraction de Rayons-X aux grands angles……..144

6.6 Micro-spectroscopie Raman……...146

Chapitre 7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES……151

REFERENCES……..153

Introduction

INTRODUCTION

Les fibres textiles constituent une vaste gamme de produits, dont l'application principale et la plus familière est l'habillement. Depuis de nombreuses années, une fraction non négligeable de ces fibres est utilisée pour des applications techniques :

- Les pneumatiques sont un exemple typique : un pneumatique est un matériau composite très complexe composé en particulier des fibres textiles de haute performance qui assurent le maintien de la structure. Celles-ci sont insérées dans les pneumatiques sous forme de retors (mèches torsadées retordues) qui subissent des sollicitations cycliques dont la fréquence correspond à la fréquence de roulement du pneu. Dans un composite sollicité dans le sens des fibres, ce sont les fibres qui donnent l'essentiel des caractéristiques mécaniques de l'ensemble.

- Une des autres applications des fibres textiles haute performance [CAR04] est l'industrie des câbles synthétiques qui connaît actuellement un grand essor, notamment dans l'offshore. Ils sont en effet largement employés pour les amarrages des bâtiments et de plate-formes pétrolières, l'exploitation des fonds océaniques, etc. Les câbles se caractérisent par une architecture complexe dont le constituant de base apparaît sous forme de fibres. L'assemblage parallèle de fibres permet de réaliser des brins qui sont ensuite torsadés pour former le brin assemblé : une nouvelle opération de tressage permet d'obtenir les torons. Le câble est enfin fabriqué par un assemblage complexe de torons, qui décrivent des hélices autour de l'âme.

- Bien d'autres applications industrielles des fibres textiles existent : la corderie (cordes, sangles, courroies…), la sécurité (ceintures de sécurité), les parachutes et les articles de sport.

Dans toutes ces applications, les fibres peuvent être soumises à différents types de fatigue [BAN98] :

- la fatigue en traction,
- le chauffage par hystérésis,
- la rupture en fluage,
- l'abrasion interne,
- la fatigue en compression axiale,
- la dégradation chimique provoquée par l'action des détergents et,
- la dégradation provoquée par l'exposition aux rayons solaires.

Il s'avère indispensable d'identifier si un ou plusieurs de ces phénomènes peuvent modifier le comportement mécanique des fibres en cours d'utilisation et par conséquent leur durée de vie. Dans cette étude, seule la fatigue en traction sera abordée.

La rupture en fatigue dans les fibres thermoplastiques a été mise en évidence il y a plus de trente ans [BUN71A]. Les fibres PA66 et PET présentent un comportement analogue en fatigue [BUN74B], impliquant des étapes distinctes d'amorçage et propagation de fissures. Il a été observé que le processus de fatigue se produit quand l'amplitude de charge cyclique est suffisamment grande. Cependant une condition pour induire une rupture en fatigue est que la charge minimale à chaque cycle doit être inférieure à un certain seuil. Ainsi, si lors de la sollicitation cyclique la charge minimale se situe au-dessus de ce seuil, les fibres peuvent être protégées contre une rupture en fatigue. La rupture dans des conditions de fatigue mène à des morphologies de rupture distinctives, qui sont très différentes de celles observées lors de rupture en traction ou en fluage, permettant une facile identification du processus de fatigue.

A ce jour, de nombreuses études ont été effectuées sur les fibres textiles pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques macroscopiques et de la microstructure [PET75, DAN78, HEU92, ORI92, BUK00]. Cependant, les processus microstructuraux conduisant au phénomène de fatigue n'ont pas encore été explicités.

Ce travail a pour objectif de définir et comprendre les mécanismes induits par la fatigue en traction des fibres thermoplastiques, notamment des fibres de polyamide 6,6 (PA66) et de polyester (PET), qui sont utilisées dans des applications techniques et ainsi, d'améliorer leur tenue en service.

Cette étude porte plus particulièrement sur deux types de fibres PA66 (PA66-A et PA66-B) et deux types de fibres PET (PET-A et PET-B) de haute performance à usage technique, dont les provenances différentes non précisées ici, sous-entendent des procédés de fabrication différents. Le comportement mécanique des fibres a été défini par des essais de sollicitation monotone (traction) et cyclique engendrant la fatigue du matériau. Le suivi des évolutions microstructurales en fonction des sollicitations mécaniques a été réalisé par différentes techniques d'observation complémentaires et ce, à différentes échelles : la microscopie électronique à balayage, la microanalyse EDS, la calorimétrie différentielle à balayage, la diffraction de rayons-X aux grands angles et la micro-spectrométrie Raman.

Une étude comparative de la microstructure a été réalisée, parallèlement à la caractérisation du comportement mécanique en traction et en fatigue des différentes fibres unitaires. Les évolutions microstructurales induites au cours de fatigue ont aussi été analysées. Le rôle de la microstructure des fibres sur les propriétés en fatigue est présenté et la possibilité d'améliorer leur résistance à la fatigue ou d'éliminer le processus de fatigue est discutée.

Ce manuscrit s'articule en 6 chapitres principaux suivis d'une conclusion :

Le chapitre 1 synthétise la bibliographie concernant les fibres thermoplastiques, spécifiquement les fibres PA66 et PET : procédé de fabrication, propriétés, applications, structure et modèles microstructuraux existants. Puis le concept de fatigue des fibres est abordé.

Le chapitre 2 expose les moyens d'essais et d'analyse microstructurale mis en œuvre, leur méthodologie et rappelle les bases théoriques.

Le chapitre 3 discute la caractérisation physique et microstructurale des fibres à l'état brut de fabrication.

Le chapitre 4 est consacré à la présentation des résultats obtenus des essais de traction, fatigue et hystérésis. Une comparaison des faciès de rupture obtenus en traction et en fatigue et du comportement mécanique des différentes fibres est menée.

Le chapitre 5 analyse les évolutions microstructurales induites au cours de la fatigue.

Le chapitre 6 synthétise tous les résultats obtenus au cours de ce travail et propose un mécanisme de rupture microstructural au cours de la fatigue.

Enfin, la conclusion évoque le mécanisme microstructural proposé et les perspectives de cette étude.

Chapitre 1

Etude bibliographique

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre quelques généralités sur les polymères et fibres semi-cristallins seront exposées. Le procédé de mise en forme des fibres synthétiques sera présenté, de la synthèse du polymère jusqu'au filage et l'étirage des fibres.

Les propriétés générales des fibres PA66 et PET, ainsi que la gamme d'applications de ces fibres, seront indiquées. Les principaux modèles utilisés pour décrire la microstructure de ces matériaux seront développés.

Enfin une approche bibliographique sur la fatigue de fibres thermoplastiques complétera ce chapitre.

1.1 Généralités.

1.1.1 Etat amorphe et état cristallin.

Les deux formes d'organisation de la matière solide sont [G'SE95] :

- l'état solide cristallin, état ordonné dans lequel les atomes, ions ou molécules, sont répartis de façon périodique suivant les trois directions de l'espace

- l'état désordonné ou amorphe, dans lequel il y a une disposition aléatoire des atomes, ions ou molécules. C'est le cas de gaz, des liquides, des solides amorphes (par exemple, les verres minéraux ou métalliques).

Pour constituer un cristal, les chaînes macromoléculaires doivent a priori présenter une périodicité dans leur structure chimique, impliquant en particulier :

- une configuration régulière, isotactique ou syndiotactique ;
- une conformation globale régulière. Pour les polymères thermoplastiques, les conformations régulières sont le zigzag planaire ou l'hélice.

En revanche, une configuration atactique ou une conformation en pelote statistique sont caractéristiques de l'état amorphe.

1.1.2 Les polymères semi-cristallins.

Le comportement des polymères à l'état solide – par opposition à l'état caoutchoutique ou encore visqueux – résulte des deux formes d'"organisations limites" que peuvent adopter les chaînes macromoléculaires, à savoir celles du cristal et du verre [FON94]. Dans un cristal, les chaînes de polymères sont organisées selon un ordre tridimensionnel tandis que, dans un verre, où seul un ordre courte distance prévaut, les chaînes macromoléculaires sont par essence à l'état amorphe. Tous les polymères ne se prêtent pas à la cristallisation : seules les chaînes caractérisées par une structure conformationnelle régulière et symétrique ou celles porteuses de groupes capables d'interactions intermoléculaires fortes (liaisons hydrogène), sont sujettes à former des zones cristallines. Les chaînes macromoléculaires s'assemblent dans ces zones cristallines selon le principe de l'encombrement minimal et de l'état énergétiquement le plus stable.

Le processus de cristallisation implique, en réalité, trois niveaux d'organisations :

- la maille cristalline, unité structurale de base, reflet de la conformation de la chaîne et de sa position par rapport aux chaînes voisines ;

- la lamelle cristalline, correspondant à l'état d'association supérieur, formée de chaînes repliées en forme d'accordéon. L'épaisseur de ces cristallites est de l'ordre de 10 à 20 nm ;

- des textures à symétrie circulaire telles que les sphérolites, issues de l'association de cristallites, dont la taille est de l'ordre du millimètre.

Les cristallites sont des entités qui se forment par refroidissement des polymères à l'état fondu. La structure lamellaire est là encore la caractéristique qui prévaut, mais, à la différence des monocristaux, ces cristallites sont de plus petites dimensions et surtout, jouxtent des régions amorphes. Cristallites et zones amorphes ne constituent pas toujours des entités isolables. On parle, dans ce cas, de polymères semi-cristallins. Les dimensions de ces cristallites sont de quelques dizaines de nanomètres. Leur proportion volumique peut être très élevée pour des échantillons hautement réguliers tels que le polypropylène isotactique et très faible – voire négligeable – pour des polymères ne présentant pas une grande régularité configurationnelle. Le taux de cristallinité de l'échantillon est défini à partir des mesures de la proportion relative des motifs unitaires entrant dans la constitution des cristallites et dépend de la méthode de mesure utilisée. Ce taux de cristallinité est influencé non seulement par la structure moléculaire de l'échantillon, mais aussi par les traitements thermiques qu'il a subis. L'influence du taux de cristallinité sur les propriétés physiques et mécaniques des polymères synthétiques est extrêmement importante.

Enfin, une macromolécule ne pouvant jamais être entièrement régulière, à cause des extrémités de chaîne qui sont obligatoirement différentes du reste du polymère, on comprend alors qu'un polymère ne peut jamais être 100% cristallin [OUD94].

1.1.3 Les polymères thermoplastiques.

Les polymères thermoplastiques (aussi appelés thermoplastes) forment le groupe le plus important parmi les polymères synthétiques [OUD94]. Ils sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées. L'adjectif thermoplastique vient à l'origine du fait que ce type de polymère passe de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température. Ce processus est théoriquement entièrement réversible, et peut donc être répété un grand nombre de fois sans modification de la structure et sans altération des propriétés. De ce fait, ces polymères sont faciles à mettre en œuvre et leur recyclage ne pose généralement pas de problèmes. Actuellement on regroupe sous le terme thermoplastique tous les polymères dont la cohésion latérale n'est assurée que par des liaisons secondaires (Van der Waals, hydrogène, etc.). De ce fait, ces polymères sont sensibles à la température, mais aussi aux solvants.

1.1.4 Concept de fibre.

Une fibre est un filament fin et long de matière avec un diamètre généralement de l'ordre de quelques microns (7-30 μm) et avec un rapport longueur/diamètre entre cent et virtuellement infini pour les fibres continues [BUN96]. Les fibres sont l'une des formes les plus extraordinaires de la matière. Elles sont souvent beaucoup plus résistantes et plus rigides que le même matériau sous forme massive. Elles ont des propriétés spécifiques remarquables, par exemple pour une résistance mécanique donnée, un fil d'acier sera trois ou quatre fois plus lourd que la plupart des fibres de polymère. La finesse des fibres leur permet d'être tissées et drapées dans des formes complexes. Le textile, tissé ou non tissé, est un moyen de transformer un filament unidimensionnel en un composant bidimensionnel, voire tridimensionnel. Le tissage et l'aiguilletage tridimensionnels sont des techniques récentes de l'industrie textile, également employées pour les composites.

1.1.5 Polymères orientés.

Outre la tendance naturelle qu'éprouvent certaines chaînes régulières à s'organiser en zones cristallines, il est possible de développer la cristallisation par une orientation mécanique des chaînes de polymères

[FON94]. Il résulte de cette orientation des polymères par étirage, une très nette amélioration des propriétés mécaniques, induisant une importance technique considérable. De plus, l'étirage de la matière provoque un accroissement très net du module d'Young selon l'axe de la fibre, une diminution tout aussi nette étant observée dans la direction perpendiculaire. L'élongation à rupture est réduite dans les deux directions.

Sur le plan structural, on peut considérer que l'étirage provoque une réorganisation de la structure sphérolitique du polymère semi-cristallin et conduit à une orientation privilégiée des chaînes et des lamelles cristallines (Fig. 1.1).

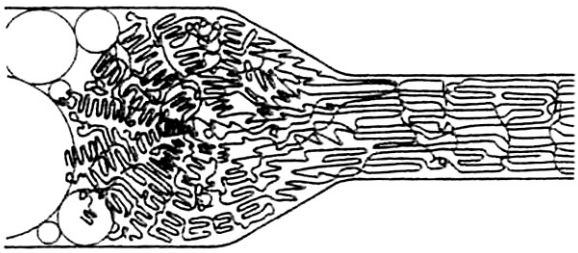


Fig. 1.1 *Schématisation de l'effet de l'étirage sur la modification de structure d'un polymère semi-cristallin [FON94].*

La température à laquelle est réalisé l'étirage joue un rôle prépondérant sur la qualité de l'orientation : l'étirage doit être impérativement effectué au-dessous de la température de fusion, afin d'empêcher la relaxation immédiate du système dès que la contrainte est relâchée.

1.1.6 Procédé de fabrication des fibres synthétiques.

Les premières fibres synthétiques véritablement organiques (fibres de polyamide ou Nylon^{TM}, DuPont) sont apparues indépendamment aux Etats-Unis et en Allemagne vers la fin des années 30 [BUN96]. Puis les fibres de polyester se sont développées en Grande Bretagne dans les années 40, pour devenir les fibres synthétiques les plus produites. Depuis de nombreux développements ont permis d'accroître les propriétés mécaniques des fibres qui désormais rivalisent avec les meilleures propriétés mécaniques des aciers mais avec un gain de poids considérable (1/5). Pour accéder à de telles propriétés, deux approches ont été adoptées : d'abord, les structures moléculaires des fibres organiques ont été rendues plus complexes et par conséquent plus raides. La deuxième approche a été d'aligner la structure moléculaire des polymères simples pour améliorer considérablement les propriétés mécaniques.

Beaucoup de fibres, particulièrement les fibres organiques, sont produites par étirage-filage suivi d'une opération de bobinage [BUN96]. Le processus d'étirage réduit le diamètre des filaments de 1 ou 2 mm à quelques microns. Il permet de modifier l'arrangement chaotique des molécules longues en une orientation ordonnée suivant l'axe des fibres. Ce changement de forme induit immédiatement des conséquences sur la résistance et le module d'Young des fibres.

1.1.6.1 Les fibres PA66.

En septembre 1931, le chimiste américain Wallace Carothers a fait part à la communauté scientifique de ses recherches dans les laboratoires de DuPont Company sur les molécules "géantes" appelées polymères [FIB03]. Le Nylon ou la "fibre miracle", plus connu alors sous le nom de "66", un numéro dérivé de sa structure moléculaire, était né.

Le Nylon 6,6 est synthétisé à partir de la réaction entre l'hexaméthylène diamine et l'acide adipique qui permet d'obtenir l'adipamide diammonium hexaméthylène ou "sel de Nylon" [HU00]. Celui-ci est obtenu par réaction d'une solution à 70% méthanolique de diamine avec une solution à 20% méthanolique du

diacide. Le sel de Nylon précipite à mesure qu'il est produit. Pour extraire le poly(hexaméthylène adipamide) ou Nylon 6,6, la solution aqueuse à 60% de sel de Nylon est polymérisée. La polycondensation complète est représentée par la réaction suivante :

$$\underset{\text{Acide adipique}}{HOOC–(CH_2)_4–COOH} + \underset{\text{Hexaméthylène diamine}}{H_2N–(CH_2)_6–NH_2} \longrightarrow \underset{\substack{\text{poly(hexaméthylène adipamide)}\\ \text{(Nylon 6,6)}}}{–HN–(CH_2)_6–NH–CO–(CH_2)_4–CO–} + 2H_2O$$

Les fibres Nylon 6,6, comme la plupart des fibres thermoplastiques, sont produites principalement par le procédé de filage à l'état fondu ; le filage à partir d'une solution concentrée n'est pas très répandu dans l'industrie. Du fait de sa stabilité à l'état fondu et de sa basse viscosité, le Nylon 6,6 peut être filé à grandes vitesses. Plus récemment, un nouveau procédé de fabrication combinant à la fois filage et étirages a été développé : les cadences de production peuvent ainsi atteindre des vitesses d'étirage de l'ordre de 5000-7000 m/min, rendant le procédé de fabrication très économique. De plus, ce procédé s'avère moins polluant et plus simple à mettre en œuvre pour des matériaux dont le point de fusion est bien défini.

Pour obtenir des fibres de Nylon, le polymère est tout d'abord introduit dans une extrudeuse sous forme de granulés de Nylon puis fondu par extrusion (Fig. 1.2). Le polymère fondu est alors pompé vers une filière, en passant par d'une série de filtres. L'opération de filage, c'est-à-dire la transformation d'une masse visqueuse de polymère en un filament continu, est un procédé complexe qui conditionne en grande partie les propriétés physiques et mécaniques du matériau.

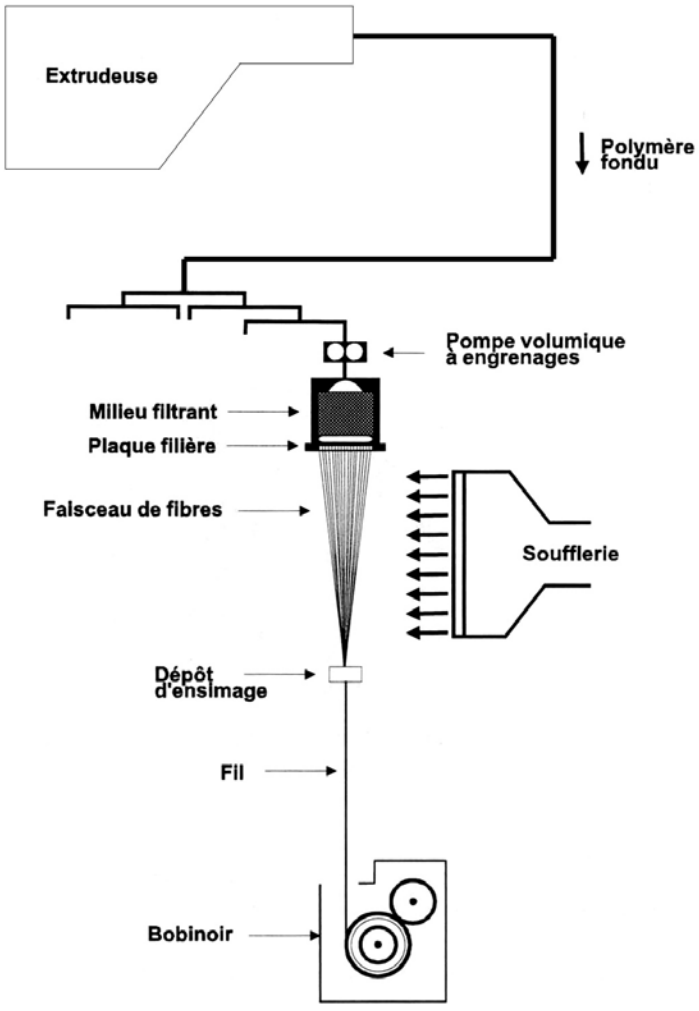


Fig. 1.2 *Schéma des procédés de filage et d'étirage des fibres PA66 et PET.*

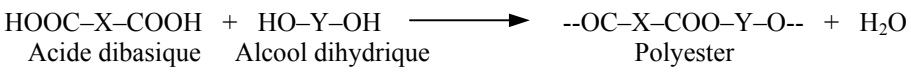
La filière a normalement 24 à 120 capillaires pour former des monofilaments. Dès la sortie de la filière, les monofilaments se solidifient immédiatement au contact de l'air. L'application d'un jet d'air transversal permet de compléter leur solidification. Les fibres sont ensuite recouvertes par une fine couche huileuse. L'ensimage garantit la lubrification des fibres de manière à faciliter leur passage dans les différents outils du procédé de bobinage et à éliminer l'excès de charges électrostatiques.

L'opération de bobinage confère une orientation préférentielle aux molécules du polymère, ce qui est déterminant pour les propriétés mécaniques des fibres. La résistance et le module des fibres sont augmentés et l'allongement à la rupture est diminué. Pour la production de cordes de pneumatiques, ces propriétés s'avèrent primordiales. Le bobinage permet d'étirer la fibre de plusieurs fois sa taille initiale, grâce à des vitesses de rotation différentes des bobinoirs. A température ambiante, une déformation de 100 à 400% peut être obtenue, dépendant de la vitesse de filage ; une augmentation de la température lors de cette opération induit des déformations supplémentaires. Pour améliorer leur stabilité à la chaleur, les fibres sont traitées à la vapeur. Pour certaines applications, par exemple dans l'industrie textile, les fibres sont délustrées en ajoutant du dioxyde de titane pendant la polycondensation ou avant l'extrusion.

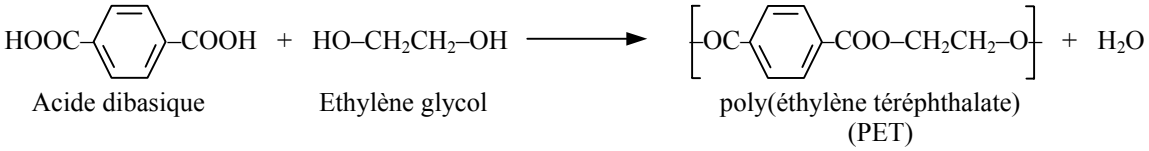
1.1.6.2 Les fibres PET.

En 1941, deux britanniques, J.R. Whinfield et J.T. Dickson, ont réussi à obtenir des fibres de polyester, à partir des travaux préalablement réalisés sur ce matériau par Carothers. Les premiers travaux de ce dernier portaient à la fois sur le Nylon et sur le polyester ; mais pensant que le Nylon était plus adapté à la fabrication de fibres synthétiques, il avait abandonné ses recherches sur les polyesters. La fabrication industrielle des premières fibres de polyester remonte à 1947 par la société ICI, sous le nom de Terylène. Cependant, la société DuPont, soucieuse de rester dans la course, a obtenu des inventeurs une licence d'exploitation.

Les polyesters sont des polymères contenant des groupes ester caractéristiques, –O–CO–, dans leur chaîne principale. Ils sont communément préparés par la réaction d'un acide dibasique avec un alcool dihydrique [HU00].



où X et Y sont des unités aromatiques ou alcalines. Dans le cas du poly(éthylène téréphthalate), PET, X est un anneau 1,4-phénylène et Y est éthylène. La polycondensation a lieu entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol :



Le procédé synthétique du PET peut être divisé dans deux étapes :

- La première étape est, soit l'échange d'ester, soit l'estérification suivant le produit de départ. Si le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol sont utilisés, la première étape est un échange d'ester, où le méthanol est distillé et un oligomère linéaire, bis(hydroxyéthyle)téréphtalate, est formé. Si l'acide téréphtalate et l'éthylène glycol sont utilisés, la première étape est un processus d'estérification, formant directement un oligomère linéaire, avec un dégagement d'eau.

- La deuxième étape est un processus de polycondensation. Un catalyseur est ajouté au mélange des oligomères linéaires. Le glycol libre est distillé lorsque la polymérisation est effectuée à environ 285°C et à une pression inférieure à 25 Pa, jusqu'à l'obtention de la masse moléculaire

désirée. Le catalyseur le plus utilisé pour cette étape est le trioxyde d'antimoine, mais le pentoxyde d'antimoine ou le dioxyde de germanium peuvent aussi être utilisés.

En général, le procédé de fabrication des fibres PET consiste en un filage à l'état fondu suivi de plusieurs étirages à 90°C (Fig. 1.2). Il existe deux procédés de filage du polyester en fonction de la vitesse de bobinage: (i) un procédé à vitesse relativement basse (~1500 m/min) produit des fibres avec peu ou aucune orientation et (ii) un procédé à vitesse élevée (~3200 m/min) produit des fibres partiellement orientées. Ensuite, deux techniques de fabrication sont possibles : la première sépare les étapes de filage et d'étirage ; la seconde, par un couplage filage-étirage, permet d'atteindre des vitesses de bobinage avoisinant 6000 m/min.

Le filage des fibres induit une texture à faible orientation cristalline. Les opérations successives d'étirages orientent favorablement les microstructures et confèrent des propriétés mécaniques utiles. Le procédé implique le passage des fibres autour d'une série de bobines avec des vitesses de plus en plus élevées pour atteindre un certain degré de déformation (taux d'étirage). Même si les fibres de polyester peuvent être étirées à la température ambiante, pour obtenir une fabrication homogène des fibres, il est nécessaire de les étirer à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Usuellement, la température d'étirage se situe dans la gamme de 90 à 100°C. Celle-ci est déterminée précisément en utilisant soit un manchon chauffant entre les bobines, soit une bobine chauffée. Les taux d'étirage se trouvent habituellement entre 1.5:1 et 6:1. Pour la fabrication des fibres haute ténacité, on applique des taux d'étirage plus élevés et le procédé d'étirage s'effectue en deux étapes : au cours de la première étape, les fibres sont faiblement étirées puis lors de la seconde étape, on applique un taux d'étirage d'environ 6:1 à une température légèrement plus élevée. Si certes le procédé d'étirage confère un certain degré de cristallinité aux fibres, celui-ci s'avère insuffisant pour stabiliser la microstructure des fibres et ainsi empêcher un éventuel retrait thermique. Il est souvent nécessaire de cristalliser les fibres en les plaçant sur une plaque chaude ou une bobine de chauffage à 140-220°C pendant le procédé d'étirage.

1.1.7 Caractéristiques et propriétés des fibres.

Afin de permettre la comparaison des matériaux étudiés au cours de cette étude avec d'autres types de fibres, quelques données physiques et mécaniques rapportées dans la littérature sont fournies dans ce paragraphe. La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour définir le matériau approprié pour une application donnée. Par exemple, les propriétés recherchées dans un pneumatique sont une haute résistance, stabilité dimensionnelle, résistance à la fatigue, stabilité thermique et une bonne liaison avec la matrice.

1.1.7.1 Fibres PA66.

Les fibres PA66 présentent une grande flexibilité car la molécule du polyamide 6,6 est elle-même flexible et peut s'orienter à chaque liaison [BUN96]; elles ont aussi une haute résistance à la traction, à l'abrasion, à la chaleur et possèdent une bonne stabilité dimensionnelle.

La résistance à la traction des fibres PA66 est généralement affectée par les conditions et temps de chargement, le degré d'orientation moléculaire, la température et l'humidité relative [HU00]. Par exemple le taux d'humidité s'avère être un facteur plus pénalisant sur la propagation des fissures que sur l'évolution de la charge à rupture. Quant à l'effet de la température, il est plus significatif à un haut degré d'hygrométrie. La prise d'humidité du PA66 est typiquement conditionnée par la température ambiante et l'humidité relative. Celle-ci diminue avec l'incrément de l'orientation moléculaire et de la température.

La recouvrance élastique des fibres est importante quand elles sont utilisées comme matériaux de renforcement, particulièrement pour des applications dans les pneus et pièces mécaniques en caoutchouc. Les fibres PA66 présentent une quasi totale recouvrance même à des charges élevées. Celle-ci dépend de la durée d'application de la charge et du temps permis pour la récupération.

Quand le PA66 est exposé à la lumière solaire, il subit une dégradation qui provoque une perte de résistance. La photodégradation est oxydante, car la fibre est beaucoup plus stable dans l'azote. Un incrément de la température accroît la photodégradation, tandis que l'humidité n'a pas de grande influence. La présence d'un pigment augmente la dégradation, spécialement avec de l'oxyde de titane.

1.1.7.2 Fibres PET.

La molécule de polyester contient des noyaux aromatiques la rendant moins flexible que la molécule de polyamide [BUN96]. La conséquence de cette rigidité moléculaire accrue est une augmentation du module des fibres de polyester, comparées aux fibres de polyamide.

Le point de ramollissement des fibres PET est approximativement 260°C [HU00]. À environ 180°C, la ténacité des fibres PET est d'environ la moitié de sa valeur à la température ambiante. Les fibres PET ont une excellente résistance à l'oxydation et à la réduction. Elles résistent mieux au blanchissement sévère que d'autres fibres textiles. Les fibres PET ont une haute résistance à la plupart des solvants organiques et hydrocarbures communs. La gamme de produits chimiques qui dissolvent les fibres PET aux températures normales ou modérées est limitée. Les fibres PET ont une résistance à l'humidité considérablement élevée, dû à leur faible absorption d'eau (0.5 %).

Les fibres PET présentent d'excellentes propriétés telles qu'une ténacité à rupture et un module élastique élevés, une résilience élastique modérée, des bonnes propriétés à la chaleur, une bonne résistance thermique et à la lumière [HU00]. Les tissus de fibre PET ont une bonne esthétique, une bonne résistance à la pliure, des bonnes propriétés de lavage et d'usage, et sèchent rapidement. Dû à leur excellente thermoplasticité (possibilité de thermofixage), les fibres PET retiennent le pli (elles ont été les premières fibres à être mises au point pour la réalisation de tissus à pli permanent). En plus, elles sont difficilement inflammables, sauf lorsqu'elles sont mélangées avec des fibres cellulosiques.

Les produits de fibre PET régulier sont employés comme matériaux textiles. Les fibres PET industrielles sont classées en fibres de ténacité moyenne (MT), de haute ténacité (HT), de haut module (HM), de bas rétrécissement (LS) et les grades récemment développés de haut module/bas rétrécissement (HM/LS) ou les "dimensionnellement " stables (DSP).

Beaucoup des produits de fibres PET sont employés dans les matériaux composites renforcés avec des fibres. Parmi eux, les fibres HM/LS, récemment développées, sont largement utilisées dans les pneumatiques, les ceintures de sécurité, les bandes transporteuses et autres produits mécaniques utilisant une matrice de caoutchouc. Grâce à leur haute stabilité dimensionnelle, les fibres PET HM/LS ou DSP sont aujourd'hui les fibres les plus avancées pour le renfort de pneumatiques. Les fibres HM/LS offrent la même ténacité que les fibres Nylon de haute résistance. Leur retrait est typiquement de 6%, contre 8-12% pour le Nylon 6,6. Pour le renfort de pneumatiques, les fibres PET présentent une meilleure résistance à la fatigue et au "flat spotting", par rapport aux fibres de Nylon. Ainsi, ce type de fibres PET s'avère plus approprié pour être incorporé sous forme de cordes dans les pneumatiques en caoutchouc, et ainsi fournir une meilleure résistance à la fatigue.

Les propriétés des fibres PA66 et PET sont rapportées dans un grand nombre de publications [BRA99, BUN96, CAH93, CUL57, DAV65, HU00, KAU01, MAR03A, MEMO, OUD86, WUN80] et elles sont très variées, en fonction du type de fibre. Dans les tableaux 1.1 et 1.2, sont résumées les principales caractéristiques et propriétés.

Fibre	M (g/mol)	ρ (g/cm^3)	T_f (°C)	T_g (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PA66	12000-20000	1.14-1.20	260	50	196-234	39-46
PET	32000	1.33-1.40	242-260	75-80	135-163	44-52

Tableau 1.1 *Caractéristiques physiques des fibres PA66 et PET.*

Fibre	Module d'Young (GPa)	Contrainte à rupture (GPa)	Déformation à rupture (%)
PA66	< 5	0.5-1.2	17-30
PET	< 18	0.8-1.2	7-30

Tableau 1.2 *Propriétés mécaniques des fibres PA66 et PET.*

1.1.8 Applications industrielles.

Les fibres PA66 et PET sont bien connues comme fibres textiles [HU00]. Dans la perspective actuelle d'une évolution croissante des techniques, faisant sans cesse appel à de nouveaux matériaux, les matériaux textiles trouvent naturellement leur place dans la confection des matériaux composites. Au cours de ces dernières années, les fibres de Nylon et de polyester de haute résistance se sont fortement développées et sont de plus en plus utilisées dans les applications industrielles (Fig. 1.3). Ces fibres sont largement employées pour renforcer le caoutchouc [BUN96], constituant de base de l'industrie pneumatique.

On assiste aujourd'hui à une expansion sans précédent de l'utilisation des fibres synthétiques dans le domaine marin [DAV04]. Traditionnellement ces matériaux sont employés dans les domaines de la plaisance, la pêche et des bateaux de course. Les haussières et lignes d'amarrage de gros diamètre (Nylon, polyester) sont bien connus dans la marine militaire et marchande et des câbles hautes performances sont utilisés pour l'océanographie, pour la manutention d'engins jusqu'à des profondeurs de 6000 mètres.



Fig. 1.3 *Exemples des applications des fibres synthétiques*.

1.1.8.1 Fibres PA66.

DuPont a commencé la production commerciale du Nylon 6,6 en 1939 [FIB03] et sa commercialisation a rapidement dépassé celle de la soie [HU00]. L'une des premières applications de ces fibres a été l'utilisation du Nylon comme un fil de couture, dans le tissu des parachutes et dans la bonneterie.

Pendant la guerre, le Nylon a remplacé la soie asiatique pour la fabrication des parachutes [FIB03]. Il a également été utilisé dans les pneus, les tentes, les cordes, les ponchos et dans d'autres matériels militaires, et il a été même employé dans la production d'un papier à haut grade des dollars des Etats Unis.

Aujourd'hui l'essentiel des applications des fibres PA66 concerne le textile, mais on trouve ces fibres synthétiques dans un bon nombre d'autres applications techniques (automobile, renforts, sport et loisirs) qui exigent des performances mécaniques et une excellente fiabilité. Ainsi, les fibres PA66 sont utilisées dans les amarrages de bâtiments, les corderies, les sangles, les fils de cannes à pêche, l'enveloppe de ballons stratosphériques, les structures spatiales et les pneumatiques.

1.1.8.2 Fibres PET.

Le PET est le polymère le plus populaire [HU00]. Il est largement utilisé dans la production de fibres et films et comme matrice pour moules et composites. Les fibres PET offrent des propriétés mécaniques et thermiques attractives non seulement comme fibres textiles, mais aussi industrielles. En particulier, les fibres PET à haute masse moléculaire sont utilisées dans une large gamme d'applications comme matériaux de renforcement du caoutchouc, où une haute résistance et une excellente durabilité, en combinaison avec un retrait à la chaleur sont nécessaires.

Suite à des essais malheureux de câbles en aramide au début des années 80, l'industrie pétrolière a redécouvert les câbles synthétiques en polyester pour l'amarrage de plate-formes flottantes [DAV04]. C'est plus particulièrement cette application qui a engendré un développement très important des moyens de fabrication et initié des programmes de recherche dans ce domaine depuis 1995. Dans le domaine maritime, les fibres sont recouvertes d'un ensimage permettant d'améliorer la résistance à l'abrasion.

1.2 Microstructure des fibres PA66 et PET.

Les chaînes macromoléculaires forment des arrangements réguliers que l'on peut qualifier de réseau cristallin [OUD94]. Cependant, l'ordre est très différent dans le sens de chaînes et dans celui perpendiculaire à celles-ci. Les structures les plus courantes sont : triclinique, monoclinique, orthorhombique, quadratique ou tétragonale et rhomboédrique ou trigonale.

1.2.1 Structure du PA66.

Les liaisons hydrogène sont présentes dans la plupart des macromolécules d'origine biologique ; ainsi, la structure des polyamides présente des analogies avec celle de la soie [FON94]. Dans le polyamide 6,6, les liaisons hydrogène s'établissent entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène de deux chaînes adjacentes (Fig. 1.4).

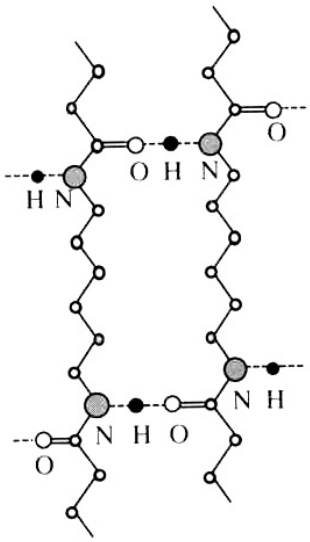


Fig. 1.4 *Représentation schématique des liaisons hydrogène (en pointillé) entre les chaînes de PA66.*

La structure cristalline du PA66, initialement identifiée par Bunn et Garner [BUN47], consiste en une structure sous forme de feuillets. Les différences dans les nombres d'unités méthyliques influencent les propriétés des différents polyamides. Les numéros "66" indiquent la quantité d'atomes de carbone qui comportent les deux constituants de base : la diamine et le diacide.

Différentes études ont permis d'identifier les trois principaux polymorphismes du PA66 : α, β et γ, qui coexistent dans divers quantités, selon les conditions de fabrication. La structure la plus stable est la phase α, qui se compose des feuillets planaires de molécules empilées les unes sur les autres et reliées par des liaisons hydrogène. Les molécules sont arrangées dans une conformation en zigzag complètement étendue, selon une maille cristallographique triclinique, dont l'axe cristallographique c coïncide avec l'axe de la chaîne carbonée (Fig. 1.5).

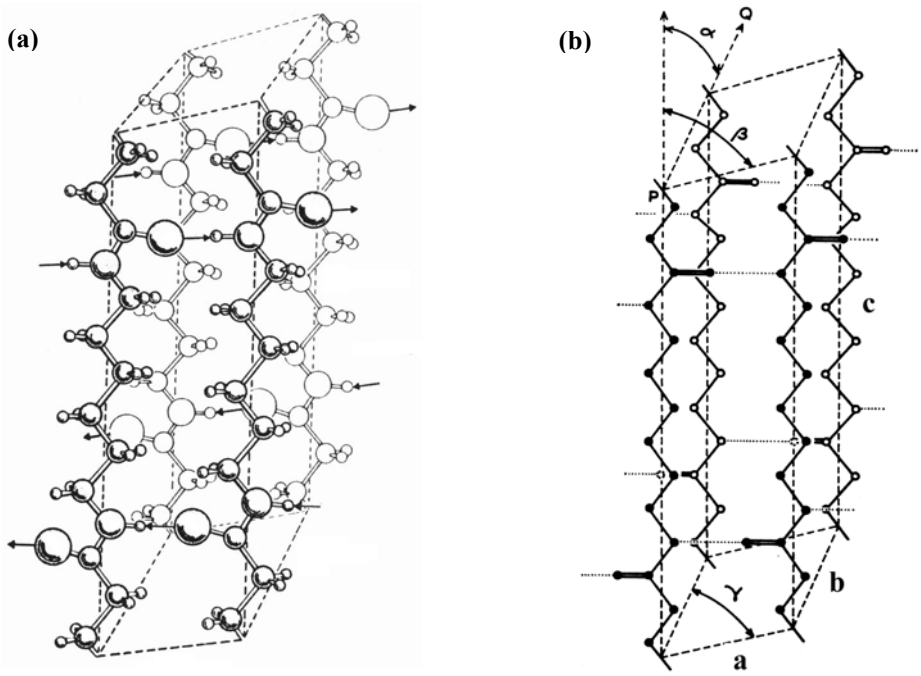


Fig. 1.5 *Schémas de la maille unitaire du PA66 α. (a) Les liaisons hydrogène sont matérialisées par des flèches [KOH73]. (b) a = 4.9Å, b = 5.4 Å, c = 17.2 Å, α = 48.5°, β = 77.0° et γ = 63.5° [HEA70B].*

Les analyses de Haberkorn et al. [HAB79A] ont mis en évidence l'existence de deux types de phases cristallines α tricliniques : la phase α1 et la phase α2, dont les caractéristiques sont légèrement différentes. La phase α1 présente une organisation plus proche de la maille de Bunn et Garner et plus ordonnée. Elle est obtenue par cristallisation isotherme à une température supérieure à 220°C, par recuit au-dessus de 175°C après trempe ou bien encore par traitement sous air chaud à 180°C. Quant à la phase α2, elle est obtenue à des températures de cristallisation inférieures, de l'ordre de 100°C et pour des temps courts. Les autres conditions de cristallisation conduisent à une variation continue des phases α1 et α2.

1.2.2 Structure du PET.

La conformation de la structure du PET est plane, c'est-à-dire que les noyaux benzéniques se trouvent dans le plan du zigzag planaire. Il existe deux isoméries de conformation : la conformation trans qui donne le zigzag planaire et la conformation gauche (Fig. 1.6).

La conformation trans est la seule qui conduit à une cristallisation du PET. Cependant, une autre conformation peut également exister dans un état partiellement ordonné lorsque le matériau se trouve sous une forme mésomorphe. La conformation est alors gauche-trans, dans laquelle les liaisons –COO–C–C font un angle de l'ordre de 80°. La forme la plus courante correspond à une maille cristalline triclinique ne contenant qu'un motif constitutif (Fig. 1.7). L'axe c de la maille élémentaire est dans la même direction que les chaînes du polymère. L'axe a est le long de la ligne d'interaction des électrons π des noyaux aromatiques. L'axe b est dans la ligne d'interaction dipôle-dipôle des groupes carboxyle des mêmes chaînes.

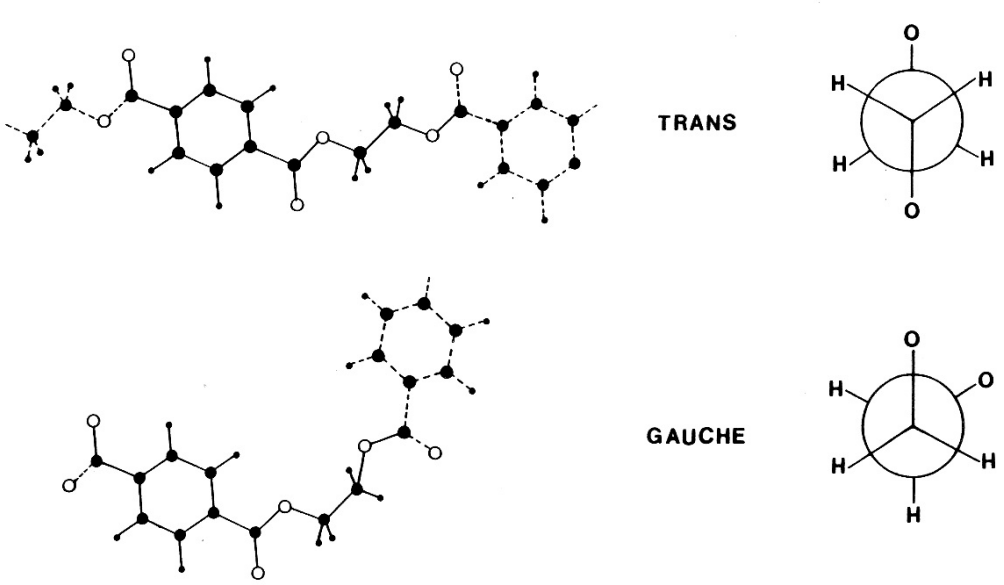


Fig. 1.6 *Conformations moléculaires trans et gauche des chaînes du PET.*

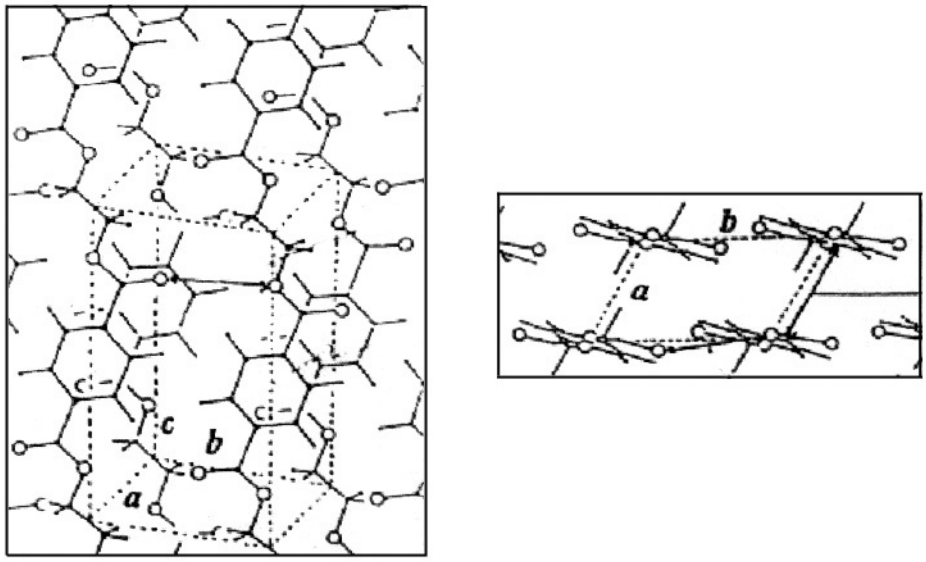


Fig. 1.7 *Schéma de la maille unitaire de la phase cristalline du PET.*

1.2.3 Modèles microstructuraux.

Depuis des décennies, un consensus s'est développé dans la formulation d'un modèle de la structure des fibres Nylon et polyester. Des exemples typiques sont montrés sur la figure 1.8. Leurs principales caractéristiques sont les suivantes :

1. Modèle à cordes de Statton [STA59].
   Le concept de microfibrille – molécules en agrégats longilignes – est introduit. Les microfibrilles sont formées d'alternance de zones ordonnées et de zones amorphes ; chaque ligne symbolise une macromolécule (Fig. 1.8a).

2. Modèle de Peterlin [PET67].
   Le concept de repliement de chaînes cristallines est introduit. Des molécules-liens assurent les liaisons intrafibrillaires (A) et interfibrillaires (B) des cristallites. La densité et le degré de tension des

molécules-liens intramicrofibrillaires sont supposés être responsables des propriétés mécaniques et les molécules-liens intermicrofibrillaires constituent une phase amorphe de faible densité, ayant une influence négligeable sur les propriétés mécaniques (Fig. 1.8b).

3. Modèle de Hearle et Greer [HEA70B].
   Ces auteurs considèrent que la structure du polyamide 6,6 est formée par un empilement successif de lamelles orientées différemment et elles-même reliées par des molécules-liens, donnant une structure pseudo-fibrillaire.(Fig. 1.8c).

4. Modèle de Prevorsek [PRE73].
   Ce modèle constitue une extension du modèle de Peterlin. Prevorsek a proposé un modèle pour les fibres PET (Fig. 1.8d) et un autre pour les fibres PA6 et PA66 (Fig. 1.8e). Deux morphologies de phase amorphe sont proposées : un domaine amorphe orienté et un domaine amorphe isotrope. Le domaine amorphe orienté est constitué de chaînes fortement étendues dans la direction des fibres, liant les fibrilles entre elles, et dont résulte l'ensemble des principales propriétés mécaniques. Quant au domaine amorphe isotrope, il assure la liaison entre deux cristallites consécutives au sein d'une même microfibrille.

5. Modèle d'Oudet [OUD86].
   C'est un modèle développé pour les fibres PET où des groupements de dizaines de microfibrilles sont organisés en agrégats définis comme des macrofibrilles, dont le diamètre est de l'ordre de 300 à 1000 Å (Fig. 1.8f) ; les carrés représentent les cristallites. La liaison entre macrofibrilles est assurée par une phase amorphe orientée intermacrofibrillaire, dont la densité est inférieure à celle de la phase amorphe intermicrofibrillaire.

Ainsi, depuis des années, les fibres PA66 et PET sont considérées comme possédant une structure moléculaire constituée des microfibrilles alignées plus ou moins parallèles à l'axe de la fibre. Ces microfibrilles se composent de blocs cristallins de molécules régulièrement pliées, liées par des molécules moins ordonnées. En entourant les microfibrilles, des molécules élargies et disposées irrégulièrement forment une phase mésomorphe.

Les caractéristiques communes de ces modèles sont [HEA91] :

- une claire distinction entre les régions cristallines et non cristallines,
- des cristallites en forme de briques empilées en pseudofibrilles,
- empilement parallèle parfait des chaînes le long de la cristallite,
- extrémités d'une cristallite composées d'un mélange de plis de chaînes, de bouts de chaîne libres et de chaînes liées à d'autres cristallites,
- les cristallites liées par des molécules-liens, qui forment les régions amorphes intra et interfibrillaire.

Il faut bien noter que ces modèles n'ont pas la prétention d'être une représentation vraie de la structure, mais d'illustrer les aspects particuliers de la structure. Au mieux, ils doivent être considérés comme des approximations d'une structure qui n'est pas tout à fait régulière, pouvant changer d'un endroit à un autre dans la fibre. Les modèles présentent les limites suivantes :

- représentations bidimensionnelles d'une réalité tridimensionnelle,
- simplification des séquences moléculaires d'atomes aux lignes,
- orientation cristalline parfaite sur la petite région montrée,
- forme statique d'un système ayant des mouvements thermiques intenses.

En dépit de leurs limites et hypothèses, ces modèles sont utilisés comme les outils de base permettant de comparer et d'analyser de différente manière les résultats des observations et propriétés des matériaux.

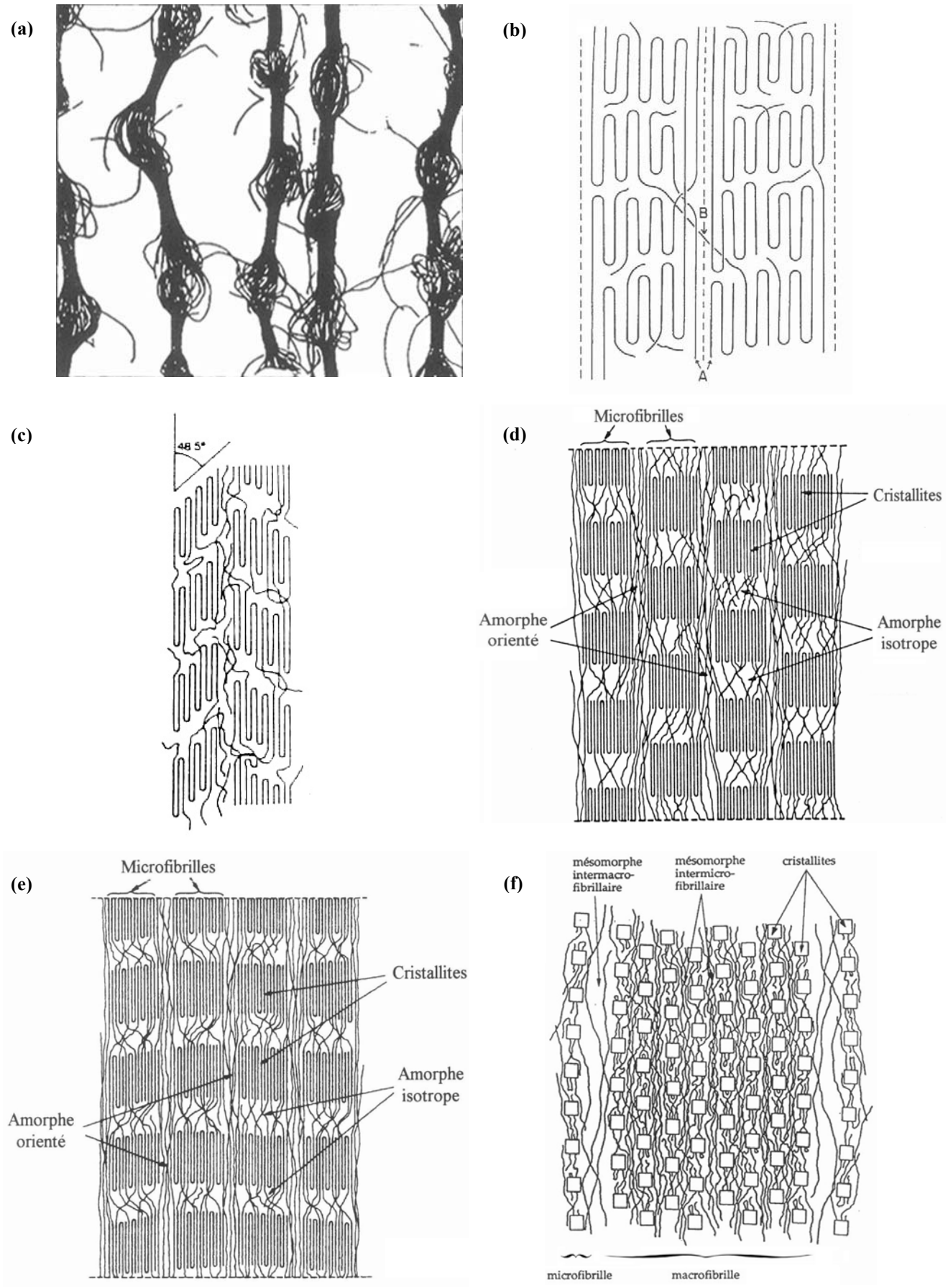


Fig. 1.8 *Différents modèles pour décrire la structure des fibres polymériques (a) Statton, (b) Peterlin, (c) Hearle et Greer (Nylon), (d) Prevorsek (polyester), (e) Prevorsek (Nylon) et (f) Oudet (polyester).*

1.3 La fatigue

Le terme fatigue indique l'affaiblissement mécanique d'une structure par l'action de forces variables, cycliques ou aléatoires [KAU01]. Les origines d'une sollicitation peuvent être très différentes (mécaniques, thermiques, chimiques, électriques), elles se traduisent en déformations locales qui changent de niveau ou même de sens (traction-compression, par exemple). Cette forme de sollicitation entraîne une dissipation d'énergie et, en plus, favorise le réarrangement, voire la séparation des segments moléculaires (désenchevètrement). Dans le cas d'une fibre, la fatigue désigne le phénomène mécanique qui se produit dans la microstructure, pouvant provoquer la ruine de celle-ci. Il désigne aussi le mode de sollicitation cyclique de la fibre entraînant un endommagement.

Il existe trois catégories d'essais de fatigue en traction [BUN74C] :

1. Le plus simple d'entre eux consiste à soumettre à un échantillon une déformation cyclique d'amplitude constante (Fig. 1.9a). Le matériau, étant inélastique, il se produit une élongation résiduelle qui augmente à chaque cycle, ce qui conduit à une diminution de la charge appliquée. De ce fait, cet essai ne peut pas donner lieu à une rupture, si ce n'est lors de la première mise en charge.
2. Pour éliminer cet inconvénient, une traction cyclique accumulée peut être appliquée. La méthode consiste à supprimer l'allongement résiduel par l'ouverture du mors inférieur (machine verticale) à chaque cycle. La fibre est tendue sous l'action d'un poids très faible fixé à son extrémité et puis le mors est resserré. Cette méthode a pour inconvénient une augmentation de la contrainte maximale. En effet, une longueur décroissante de l'échantillon original est soumise à une élongation constante à chaque cycle, donc à une déformation qui croît au cours de l'essai. La plupart du temps, la fibre se rompt après un certain nombre de cycles, non par un mécanisme de fatigue, mais lorsqu'elle a atteint le point ultime à rupture.
3. Le troisième mode de fatigue consiste à appliquer une charge maximale constante (Fig. 1.9c). Dans ce cas la fibre peut fluer librement, mais elle ne suit pas la courbe charge-allongement. Ce mode d'essai a peu d'ambiguïtés associées avec l'interprétation de résultats. Il implique le maintien de la variation de charge dans un échantillon dont la longueur à chaque cycle et la longueur globale sont en train de changer. Ce mode a été appliqué dans nos essais de fatigue.

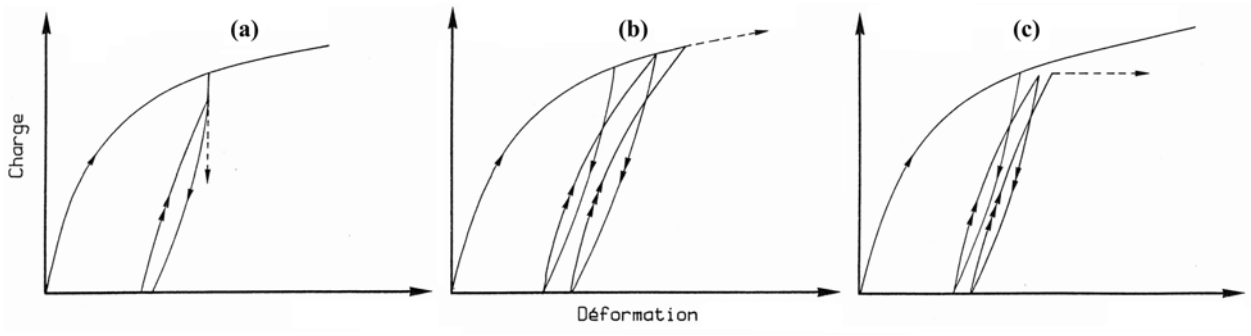


Fig. 1.9 *Comportement des fibres sous différents modes de sollicitation en fatigue : (a) déformation constante, (b) traction cyclique accumulée et (c) charge maximale contrôlée.*

La rupture en fatigue dans les fibres thermoplastiques a été mise en évidence il y a plus de trente ans [BUN71A], mais les processus microstructuraux qui conduisent à ce comportement n'ont pas été explicités. Il est connu que les fibres thermoplastiques, telles que les fibres PA66 et PET, faillent par un processus de fatigue similaire, impliquant l'amorçage et la propagation de fissures. Le processus de fatigue se produit quand l'amplitude de charge cyclique est suffisamment grande. La rupture dans des conditions de fatigue conduit à des morphologies de fracture très particulières, différentes de celles provoquées par un mécanisme de traction ou de fluage, ce qui permet l'identification facile du processus de fatigue. Cependant, une condition pour que la rupture par fatigue se produise est que la charge minimale à chaque cycle soit inférieure à un certain seuil de charge. Une charge en dessus de ce seuil protégerait les fibres contre le phénomène de fatigue.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

CHAPITRE 2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'analyse de nos matériaux d'étude seront présentées.

La base théorique de chaque technique expérimentale sera présentée et les conditions d'essai sur fibres seront décrites, en commençant par la mesure de diamètre, suivie de la microscopie électronique à balayage, des images X et microanalyse EDS, des différents essais mécaniques (traction, fatigue et hystérésis), de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC et MDSC), de la diffraction des rayons-X aux grands angles et pour finir la micro-spectroscopie Raman.

2.1 Mesure du diamètre.

L'évaluation de la section des fibres constitue une étape importante, puisque cette grandeur est nécessaire pour le calcul de la contrainte nominale lors d'un essai mécanique. Le diamètre des fibres a été déterminé par deux techniques, le multifaisceau laser et l'analyse d'images de microphotographies.

2.1.1 Mesures laser.

Le diamètre des fibres a été estimé avec une précision de ± 0.1 µm à l'aide d'une nappe laser Mitutoyo LSM-6000. Une fois la fibre montée sur le système de mesure, sa position horizontale et verticale est réglée de manière optimale à l'aide de deux vis micrométriques. La détermination du diamètre est basée sur l'estimation de l'ombre créée par la fibre lorsqu'elle rencontre la nappe laser (faisceau lumineux fin et cylindrique non-divergent). Plus précisément, c'est la durée pendant laquelle la fibre fait obstacle, lors du balayage par le faisceau laser, qui est estimée. La tension de sortie varie en fonction de la durée de coupure du faisceau. Les données obtenues sont traitées puis affichées sous forme numérique permettant une lecture directe par l'utilisateur.

Pour chaque type de fibre, l'appareil a été étalonné grâce à des fibres "étalons", dont le diamètre est préalablement évalué au microscope électronique à balayage, à l'aide d'une grille étalon.

Pour chaque fibre testée mécaniquement, trois mesures de diamètre ont été faites le long de la longueur de jauge et la moyenne de ces mesures a été utilisée pour obtenir la section transversale.

2.1.2 Analyse d'images.

Cette technique a été mise en œuvre pour chaque variété de fibres, en effectuant l'enrobage d'un fil (ou mèche) – composé de 210 monofilaments – avec de la résine époxyde, polymérisant à froid. Les échantillons ont ensuite été coupés avec un microtome à rotation commandé par microprocesseur 2065 SUPERCUT (Leica Instruments GmbH), refroidi avec de l'azote liquide. Après le découpage, les échantillons ont ensuite été métallisés avec une couche en or/palladium de 2.5 nm. A partir de photos prises avec un agrandissement de 800 au MEB (préalablement étalonné avec une grille étalon), le contour des fibres a été reconstitué à l'aide du logiciel Adobe Photoshop. Cette observation a été complétée par une analyse d'images qui a permis de déterminer l'aire des fibres, en calculant l'équivalent du nombre de pixels carrés en micromètres carrés. Ainsi, la répartition du diamètre des monofilaments constituant une mèche de fibres a pu être traitée statistiquement.

2.2 Microscope Electronique à Balayage.

Le microscope électronique à balayage est essentiellement utilisé pour étudier les surfaces des fibres, les faciès de rupture ou mesurer les diamètres des fibres. L'emploi du MEB pour l'étude des fibres organiques a fait l'objet de nombreuses études et publications. Il permet une meilleure compréhension des mécanismes de déformation et d'endommagement que subissent les fibres lors d'une sollicitation

mécanique. Hearle et al. [HEA70A] ont été les premiers à utiliser la microscopie électronique à balayage pour observer les faciès de rupture en traction et en fatigue. Basés sur leurs observations, les différents mécanismes de rupture des fibres ont pu être identifiés et classifiés puis par la suite, regroupés sous forme d'atlas sur la rupture des fibres [HEA73, HEA74, HEA00].

Cependant, un des grands inconvénients de la microscopie électronique à balayage, utilisée pour caractériser les polymères, est la sensibilité de ce type de matériaux à l'échauffement, conjuguée à leur caractère non-conducteur. Avec un MEB à effet thermoélectronique classique, il est nécessaire de travailler avec des tensions d'accélération de l'ordre de la dizaine de kV, afin d'obtenir une image avec un rapport signal sur bruit convenable. Une forte métallisation du matériau devient indispensable, au détriment des détails d'observation. En revanche, un MEB à effet de champ permet de travailler à des tensions d'accélération très faibles, avec un faisceau d'électrons très fin, ce qui réduit énormément le risque d'endommagement des échantillons; d'excellentes qualités d'observation sont alors obtenues.

Dans ce travail un microscope Zeiss Gemini 982 numérique équipé d'un canon à émission de champ a été utilisé. Ce microscope permet de travailler à des tensions d'accélération inférieures à 1 kV. La précision des mesures effectuées sur les images est de l'ordre du pour-cent. Pour cette raison, le MEB a été aussi utilisé pour étalonner le laser employé pour la mesure des diamètres des fibres.

Pour l'observation au MEB, les échantillons ont été métallisés, en appliquant une couche en or-palladium de 2.5 nm, à l'aide d'un pulvérisateur nouvelle génération (Cressington 208HR) sous vide secondaire, permettant un dépôt d'épaisseur homogène contrôlée sur toute la surface des échantillons. Une tension d'accélération de 3 kV a été appliquée, dans quelques cas elle a été diminuée jusqu'à 1 kV pour éviter les effets de champs sur les échantillons. Une distance de travail de 4 mm a été maintenue dans la plupart des observations. Le signal d'électrons secondaires a été majoritairement utilisé.

2.3 Images X et microanalyse EDS.

Afin de détecter d'éventuelles impuretés dans les fibres, des images X ont été réalisées sur la section transversale des échantillons à l'aide d'une microsonde Cameca SX 50. Cette technique implique l'enrobage de mèches avec une résine époxyde, polymérisant à froid. Les échantillons ont ensuite été polis grossièrement sous eau à l'aide des papiers au carbure de silicium d'une granulométrie de 400, 600 et 1200 mesh, montés sur des plateaux rotatifs, puis plus finement à l'aide d'une suspension d'alumine de granulométrie fine (7 et 1 µm). Une métallisation de 2.5 nm en or/palladium a été faite.

Des analyses semi-quantitatives ont été réalisées sur plusieurs faciès de rupture de fibres rompues en traction et en fatigue, en utilisant un spectromètre à sélection d'énergie (EDS) adapté au microscope Zeiss Gemini 982.

2.4 Essais mécaniques.

Tous les essais mécaniques sur fibres ont été conduits dans une salle climatisée avec une humidité relative de 50 ± 5 % et une température de 21 ± 1°C.

2.4.1 Description de la machine d'essais mécaniques.

La machine d'essais mécaniques utilisée, ainsi que les boîtiers électroniques associés (Fig. 2.1), ont été développés au Centre des Matériaux, d'après la machine conçue par Bunsell et al. [BUN71B].

Cette machine est capable de réaliser des essais de traction uniaxiale, fluage, relaxation de contraintes et fatigue sur monofilaments sous très faible charge. Une cellule de charge Sensotec de 250 g étalonnée de 0 à 100 g avec une précision de 0.01 g a été utilisée. La cellule permet le suivi d'une charge statique ou cyclique. Dans le cas des essais de fatigue, une sollicitation sinusoïdale est superposée à la charge moyenne. Cette sollicitation est assurée par un pot vibrant pouvant travailler de 20 Hz à 18 kHz.

La machine est constituée d'un mors "fixe" lié au pot vibrant et d'un chariot mobile sur lequel est fixé le mors "mobile". Le déplacement du chariot est assuré par une vis mère asservie par un moteur dont la vitesse peut être adaptée selon le type d'essai. Son déplacement est suivi par un capteur LVDT (Linear Voltage Displacement Transducer) de précision 50 µm.

Le système électronique de la machine pilote l'asservissement et la gestion des seuils. Sa fonction consiste à asservir la distance entre les mors grâce au moteur qui maintient la charge maximale constante. Dans ces conditions, il devient possible de solliciter la fibre en contrôlant très précisément la charge maximale appliquée et donc d'observer un phénomène de fatigue. Des sécurités de charge et fin de course sont disponibles.

Le pilotage du pot vibrant (Fig. 2.1c) est assuré par un système électronique permettant de travailler à différentes fréquences et à charges constante minimale, maximale ou moyenne.

L'acquisition et le stockage des données sont assurés à l'aide d'un ordinateur relié à la machine, via une carte National Instrument avec un logiciel ATS de la société SYSMA.

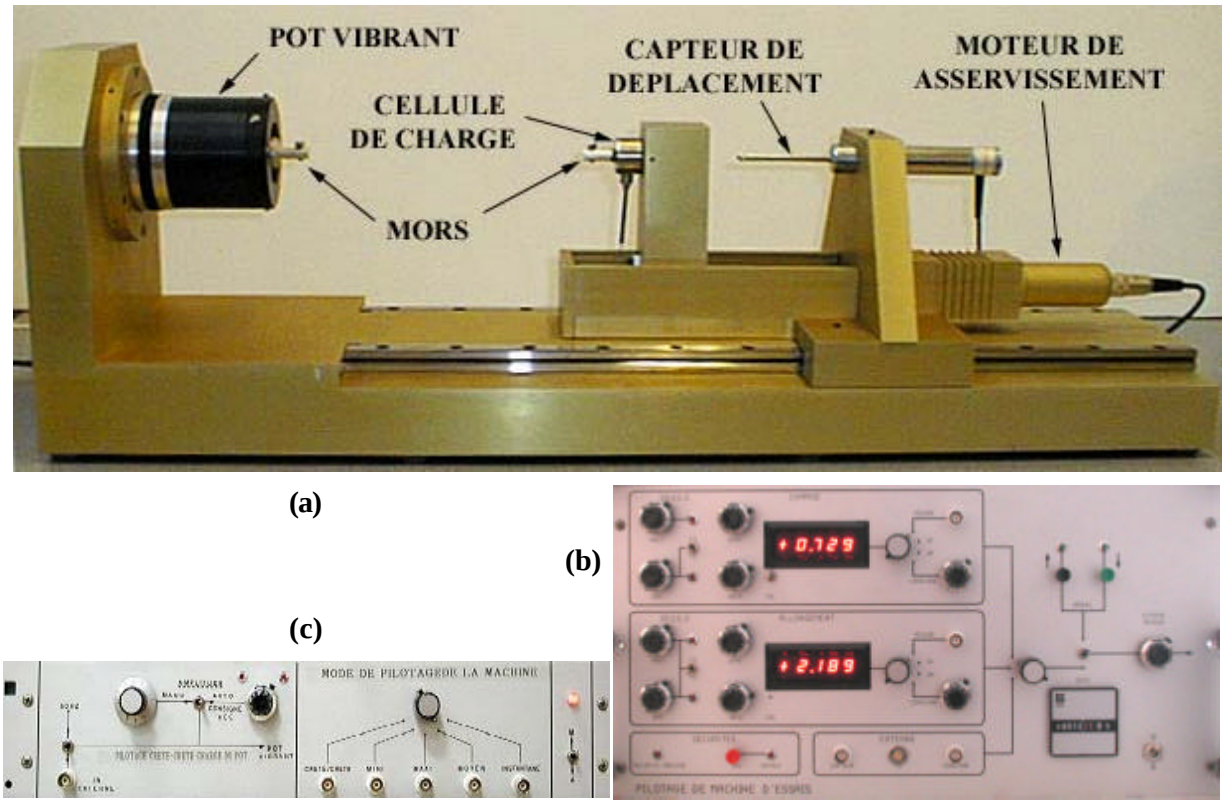


Fig. 2.1 *(a) Machines d'essais mécaniques. (b) Pilotage de la machine. (c) Pilotage du pot vibrant.*

2.4.2 Préparation des échantillons.

La caractérisation mécanique des échantillons a été réalisée sur des fibres unitaires (monofilaments), extraites des mèches, elles-mêmes prélevées dans des bobines. La méthode de préparation des échantillons adoptée est identique pour toutes les fibres et pour chaque type d'essai : une fibre de longueur de jauge l_0 de 30 mm a été fixée entre deux bouts de papier bristol enduits de néoprène. Ce sont ces bouts de papier qui ont été ensuite positionnés dans les mors de la machine réduisant ainsi les ruptures aux mors lors des essais mécaniques.

Quelques essais de fatigue ont été effectués sur plusieurs mèches afin de les analyser par calorimétrie différentielle à balayage et par diffraction de rayons-X aux grands angles. Les mèches ont été disposées une à coté de l'autre et montées entre deux grands bouts de papier bristol enduits aussi de néoprène.

2.4.3 Essais de traction.

Un essai de traction uniaxiale permet la détermination des caractéristiques mécaniques telles que la contrainte à rupture des échantillons, la déformation à rupture ou bien encore le module d'Young des fibres. A partir de la contrainte à rupture moyenne, les conditions limites de sollicitation lors des essais de fatigue peuvent être définies. Ces données seront par la suite corrélées aux paramètres microstructuraux des fibres.

Les fibres polymériques présentent une dispersion importante au niveau de leurs propriétés mécaniques, telles que la contrainte et la déformation à rupture. Cette dispersion impose d'effectuer un nombre relativement élevé d'essais afin d'obtenir une valeur moyenne représentative de la population. L'origine de cette dispersion peut classiquement être attribuée à la distribution de défauts de diverses natures présents le long d'une fibre (cf. §3.1). L'évaluation de grandeurs mécaniques représentatives d'une série de fibres passe donc nécessairement par la détermination du nombre minimal d'essais à effectuer.

Conformément à la littérature [OUD94, VEV87A, PON98, MAR03B], au moins 30 essais de traction par type de fibre sont nécessaires pour obtenir une valeur moyenne des propriétés mécaniques. La vitesse de déformation ($d\varepsilon/dt$) employée a été de $100\%.min^{-1}$.

A partir des données obtenues lors des essais de traction, les grandeurs suivantes ont été déterminées :

- La contrainte à rupture σ_R. Cette grandeur est une contrainte nominale qui se calcule en divisant la charge à rupture F_R par la section initiale S_o de la fibre :

$$\sigma_R = \frac{F_R}{S_o}$$

- La déformation à rupture ε_R, qui s'obtient en divisant l'allongement total Δl par la longueur de jauge l_o de la fibre :

$$\varepsilon_R = \frac{\Delta l}{l_o}$$

- Le module initial E_i, qui s'obtient par la détermination de la pente initiale sur la courbe contrainte/déformation.

2.4.4 Essais de fatigue sur monofilaments.

A l'aide du pot vibrant qui permet d'appliquer à la fibre une sollicitation sinusoïdale, des essais de fatigue ont été réalisés à la fréquence de 50 Hz (Fig. 2.2). Les essais ont été menés de deux façons :

- D'une part, en asservissant la charge maximale (F_{max}).
  Le mode de pilotage de la machine positionné en MAXI permet d'augmenter la charge jusqu'à sa valeur maximale et ensuite d'initier la sollicitation cyclique ; la charge maximale est maintenue constante le long de l'essai. Ce mode est utile pour les essais où la charge minimale est nulle.

- D'autre part, en asservissant la charge moyenne (F_{moy}).
  Le mode de pilotage de la machine positionné en MOYEN permet d'augmenter la charge jusqu'à sa valeur moyenne et après d'initier la sollicitation cyclique ; la charge moyenne est maintenue constante le long de l'essai. Ce mode est choisi pour les essais de fatigue à charge minimale non nulle.

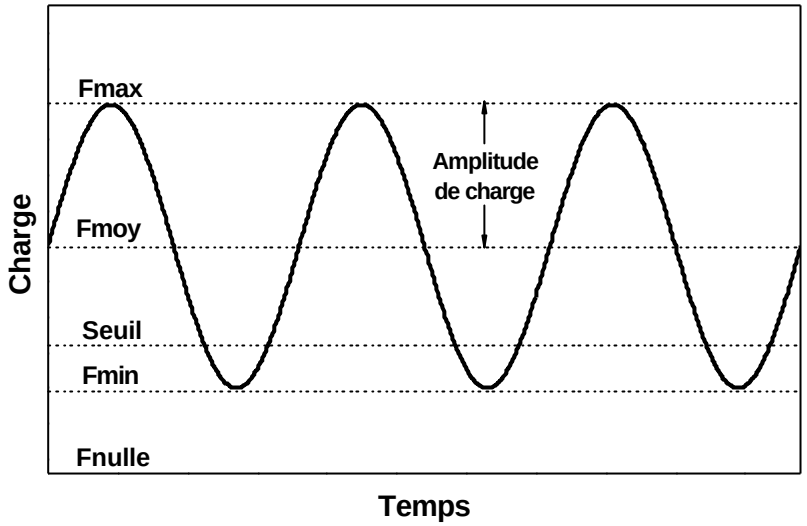


Fig. 2.2 *Schéma montrant les paramètres d'un essai de fatigue.*

Pour chaque essai de fatigue, un étalonnage du dispositif de mesure de la charge cyclique a été effectué. En outre, il a été nécessaire, au cours des premières minutes de chaque essai, de veiller au maintien de la charge, afin de respecter les conditions expérimentales initialement fixées. Pour cela, un oscilloscope relié à la cellule piézo-électrique et un stroboscope synchronisé sur le déplacement du pot vibrant ont été utilisés pour éviter un éventuel flambement des fibres. Dans le cas où la charge minimale est égale ou supérieure à zéro (Fig. 2.3a), un signal sinusoïdal parfait est observé sur l'oscilloscope donnant l'impression d'un état statique de la fibre si celle-ci est observée avec le stroboscope. En revanche, si la charge minimale est inférieure à zéro – la fibre entre en compression –, la partie inférieure du signal sinusoïdal est aplatie et un flambement de la fibre est observé avec le stroboscope (Fig. 2.3b).

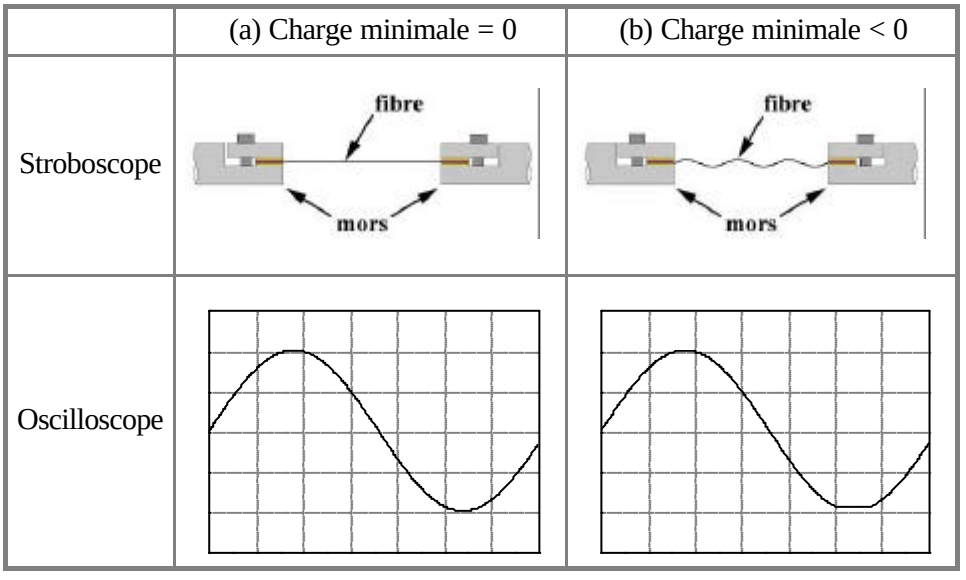


Fig. 2.3 *Schéma montrant une fibre sollicitée cycliquement avec une charge minimale (a) égale ou supérieure à zéro et (b) négative.*

Un compteur muni d'un seuil permet l'arrêt automatique du comptage à la rupture de l'échantillon et donc, de connaître exactement la durée de vie des fibres sollicitées cycliquement.

2.4.5 Essais de fatigue sur mèches.

Quelques faisceaux de fibres (mèches) PA66-A ont été sollicités cycliquement à l'aide d'un dispositif traditionnel de type Instron (AllTest II) pourvu d'une cellule de charge de 500 daN. La sollicitation a été faite dans des conditions provoquant la fatigue.

2.4.6 Essais d'hystérésis.

Dans un essai de sollicitation cyclique, on observe pour un matériau viscoélastique une hystérésis dont la surface circonscrite est égale à l'énergie mécanique dissipée [KAU01]. Tout élargissement de l'hystérésis signifie un affaiblissement et/ou un endommagement du matériau. Le suivi et l'analyse de la forme d'hystérésis lors d'un essai de fatigue constituent un moyen efficace de détecter le début d'un endommagement généralisé d'un échantillon ou de vérifier l'état d'un objet en service. Toutefois, une non-évolution de la forme de l'hystérésis n'est pas forcement représentative de l'état de l'échantillon dans la mesure où des défauts très localisés n'y trouvent pas toujours leur expression.

La réalisation de ce type d'essais a permis d'étudier l'évolution de la quantité d'énergie mécanique dissipée par un monofilament, au cours d'une sollicitation cyclique et ce, dans différentes conditions de chargement pouvant induire soit un phénomène de fatigue, soit une totale annihilation de celui-ci.

Lors de la sollicitation cyclique, il suffit de collecter les signaux de force et de déformation cycliques à plusieurs nombres de cycles.

A partir du tracé des courbes d'hystérésis, la quantité d'énergie dissipée par cycle a été déterminée par l'intégration des courbes à l'aide du logiciel Origin (Microcal Software Inc., USA).

2.5 Calorimétrie différentielle à balayage.

Cette technique a été utilisée pour caractériser les fibres de polyamide 6,6. De par la forte analogie du comportement en fatigue avec les fibres de polyamide, l'étude microstructurale n'a pas été réalisée sur les fibres de polyester.

2.5.1 Description de la technique.

La calorimétrie différentielle à balayage est aussi appelée Analyse Enthalpique Différentielle ou DSC (Differential Scanning Calorimetry). La DSC conventionnelle est une technique d'analyse des transitions thermiques dans les matériaux [DSC96]. Elle fournit des informations sur les températures auxquelles se produisent les transitions, ainsi que sur la mesure quantitative de la température associée. Des températures de transitions thermodynamiques du premier ordre (fusion) ou de second ordre (transition vitreuse) peuvent ainsi être déterminées.

La MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry) a été développée par Reading (TA Instruments) [REA93] ; cette technique est une extension de la DSC qui procure des informations supplémentaires sur la structure et le comportement des matériaux. Les fonctions offertes par cette technique fournissent des informations spécifiques :

- mesure de la chaleur spécifique et du flux de chaleur en un seul essai,
- découpage de transitions complexes en un nombre de composantes plus facilement interprétables,
- plus grande sensibilité pour la détection de petites transitions,
- plus grande résolution des transitions, sans perte de sensibilité,
- meilleure précision de mesure de la cristallinité des polymères,
- détermination directe de la conductibilité thermique et,
- déconvolution du flux de chaleur total en un flux de chaleur dits "réversible" et un flux de chaleur "non réversible".

2.5.2 Température de fusion, enthalpie de fusion et taux de cristallinité.

La fusion est une transition endothermique qui, au chauffage, fait passer un matériau d'un état solide cristallin ou amorphe à un état liquide. En calorimétrie la température de fusion T_f est déterminée à partir de l'extremum du pic de fusion.

L'enthalpie de fusion ΔH_f est l'énergie nécessaire à la fusion et elle est calculée par intégration du pic DSC en fonction du temps.

Le taux de cristallinité est calculé à partir du rapport entre l'enthalpie de fusion de l'échantillon ΔH_f et celle du même matériau entièrement cristallisé $\Delta H_f°$:

$$Xc = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f°}$$

Une des difficultés que pose ce calcul est l'obtention de cette dernière grandeur. La littérature [BRA99, DOL59, HAB79A, WUN78, WUN80] donne une plage de variation pour ΔH_f° se situant entre 130 et 230 J/g. La valeur de 196 J/g [BRA99] sera admise dans ce travail qui est essentiellement motivé par l'étude comparative des 2 types de fibres de PA66 et de l'évolution de leurs propriétés en cours de fatigue.

2.5.3 Température de transition vitreuse.

Les polymères thermoplastiques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition vitreuse ("glass transition temperature", Tg), correspondant à une absorption d'énergie qui permet de passer d'une agitation moléculaire locale de faible amplitude à une agitation importante s'étendant sur l'ensemble de chaînes macromoléculaires. La Tg marque une importante variation de nombreuses propriétés physiques du matériau : propriétés mécaniques, optiques, diélectriques, thermiques, etc.

Cette température correspond, au chauffage, au changement réversible de la phase amorphe d'un polymère d'une forme dure et relativement cassante en une forme visqueuse ou caoutchoutique (vers un comportement fluide). La transformation est réversible au refroidissement.

La valeur de la température de transition vitreuse est affectée, parmi d'autres, par les paramètres suivants :

- La flexibilité des chaînes. Si la flexibilité diminue, la Tg augmente.
- La taille et la polarité des groupes latéraux. Si la taille des groupes latéraux et la polarité augmentent, la Tg s'accroît.
- La masse moléculaire. Si la masse moléculaire augmente, la Tg augmente.
- La cristallinité. Dans la plupart des cas, si la cristallinité augmente, la Tg augmente. Les cristallites rigidifient la structure de l'échantillon.
- L'humidité. Si celle-ci augmente, la Tg diminue.

Du fait de la dépendance de la température de transition vitreuse en fonction du taux d'humidité, il est impératif de tenir compte des conditions de stockage des matériaux et d'essais. Il est ainsi très largement démontré que la Tg des polyamides 6 et 66 peut subir des variations très importantes en fonction du taux d'humidité [BRA99, KHA95, KHA97, TUR85]. Le tableau 2.1 montre l'importance de l'humidité relative lors de la détermination de la Tg.

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

Tableau 2.1 *Influence de l'humidité relative sur la température de transition vitreuse du PA66 [BRA99].*

2.5.4 Principe du Calorimètre Différentiel.

Tandis qu'un calorimètre classique mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon, un calorimètre différentiel mesure le flux de chaleur nécessaire à un échantillon pour maintenir sa température à la même température qu'une référence inerte soumise au même cycle thermique. Par convention, quand la chaleur est absorbée par l'échantillon une transition endothermique a lieu et l'échantillon dégage de la chaleur, il s'agit d'une transition exothermique.

Au cours de l'essai, l'échantillon et la référence sont posés sur de plates-formes surélevées formées dans un disque thermoélectrique (de constantan), qui sert au transfert primaire de la chaleur du four (Fig. 2.4a). De façon classique, la température du four est élevée ou abaissée linéairement et le flux de chaleur différentiel résultant entre l'échantillon et la référence est contrôlé par des thermocouples (alumel-chromel) fixés au-dessous des plates-formes du disque (Fig. 2.4b). Ces thermocouples sont connectés en série et mesurent le flux de chaleur différentiel par l'équivalent thermique de la loi d'Ohm :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D}$$

dQ/dt : flux de chaleur
ΔT : différence de température entre la référence et l'échantillon
R_D : résistance thermique du disque de constantan

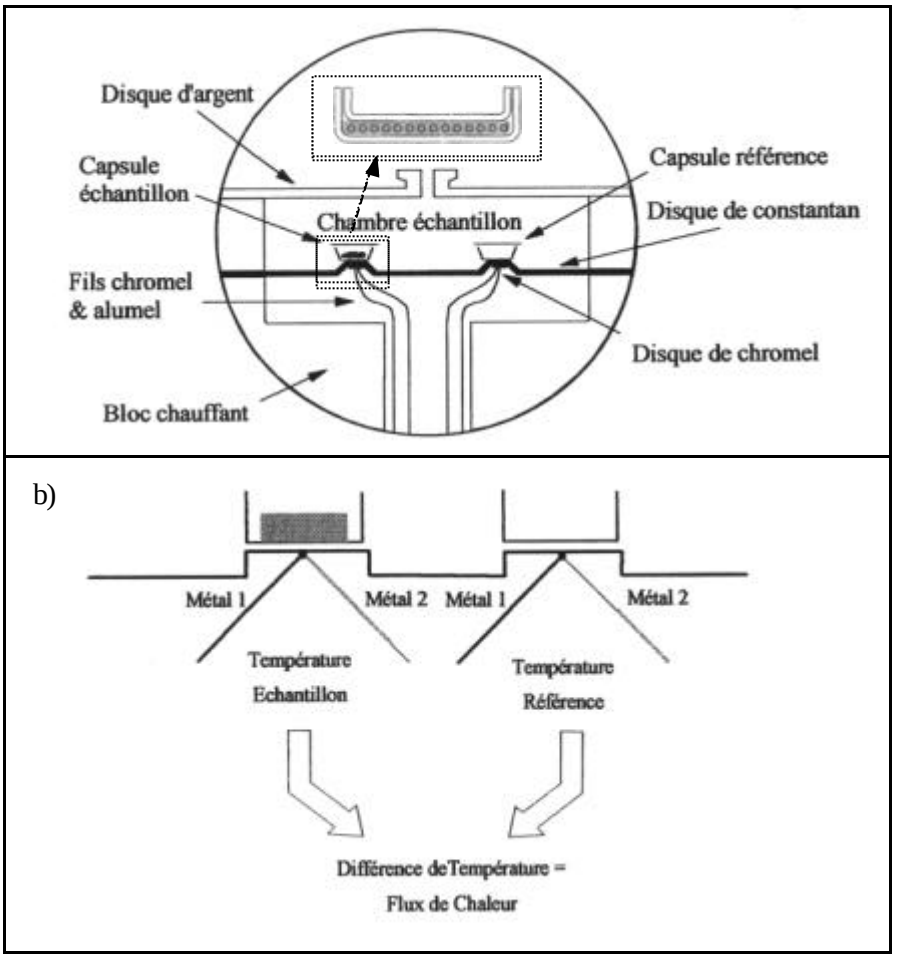


Fig. 2.4 *(a) Schéma de la cellule DSC/MSDC. (b) Mesure du flux de chaleur (TA Instruments).*

En DSC modulée, on utilise la même cellule DSC à flux de chaleur, mais une oscillation sinusoïdale de la température (modulation) est superposée à la rampe de température conventionnelle (Fig. 2.5). La vitesse de chauffe résultante est parfois plus rapide que la vitesse de chauffe linéaire sous-jacente. La variation

réelle de la vitesse de chauffe dépend de trois variables expérimentales : la vitesse de chauffe sous-jacente, l'amplitude de modulation et la période (fréquence) de modulation.

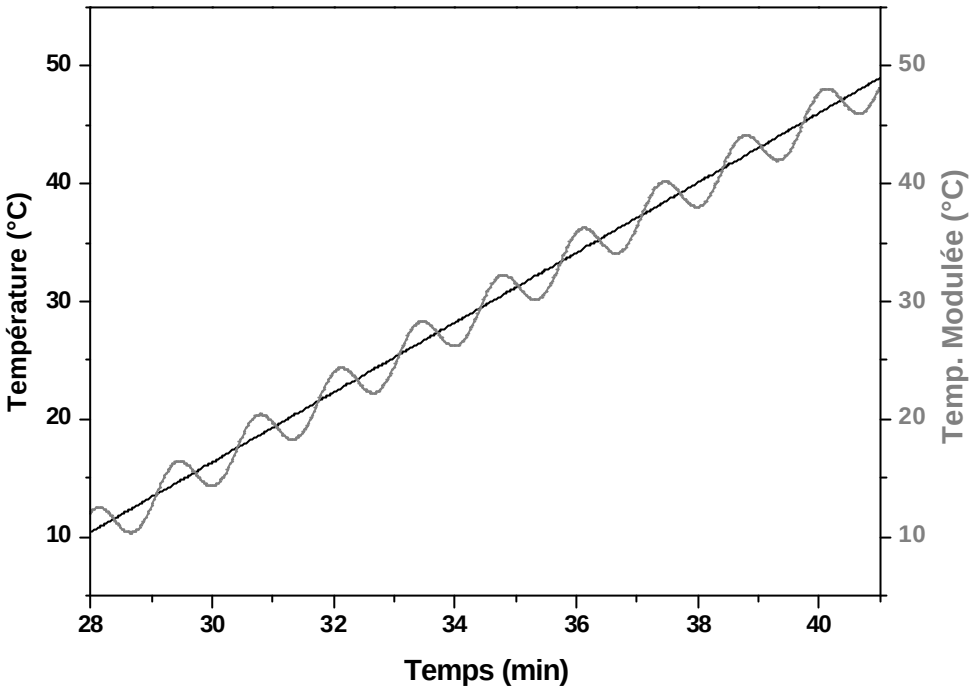


Fig. 2.5 *Oscillation superposée (Fibre PA66-A).*

L'influence de ces trois paramètres sur les flux de chaleur obtenus peut être appréciée à partir de l'équation générale décrivant la réponse calorimétrique :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t,T)$$

dQ/dt : flux de chaleur
dT/dt : vitesse de chauffe
Cp : chaleur spécifique de l'échantillon
t : temps
f(t,T) : fonction dépendant du temps et de la température qui régit la réponse cinétique de n'importe quelle transition physique ou chimique observée en DSC.

Cette équation montre que le flux de chaleur total est constitué de deux composantes : l'une dépend de la vitesse de chauffe [Cp (dT/dt)], tandis que l'autre ne dépend que de la température absolue [f(t,T)]. En d'autres termes, l'une des composantes (la composante de chaleur spécifique) suit directement la vitesse de chauffe modulée, et l'autre ne suit pas cette vitesse (composante cinétique). La MDSC mesure le flux de chaleur total (ϕ_{FC}) et le sépare en deux composantes : un flux de chaleur "réversible" (ϕ_{REV}) et un flux de chaleur "non réversible" (ϕ_{NREV}). La définition de ces différents flux correspond à certains évènements thermiques identifiés :

- ϕ_{REV}, composante de capacité calorifique : transitions thermodynamiques telles que la fusion ou la transition vitreuse
- ϕ_{NREV}, réponse dite cinétique (phénomènes se déroulant dans le rythme de la modulation) : telles que la cristallisation à froid, la décomposition, la polymérisation, la relaxation des contraintes ou encore l'évaporation.

Le flux de chaleur total ($\phi_{FC} = \phi_{NREV} + \phi_{REV}$) contient les mêmes informations qu'une réponse de DSC classique, aussi bien qualitativement que quantitativement [VAN96].

2.5.5 Dispositif utilisé et préparation des échantillons.

L'appareil utilisé a été un Analyseur Enthalpique Différentiel DSC 2920 Modulated DSC de la Société TA Instruments. Pour obtenir des résultats précis, le calorimètre a été préalablement étalonné en température et en flux de chaleur à l'aide de métaux purs. Une calibration supplémentaire a été nécessaire pour la MDSC : l'étalonnage de la constante de chaleur spécifique, indispensable pour une séparation correcte en signaux réversibles/non-réversibles. Un étalon de saphir pour lequel la capacité calorifique en fonction de la température est tabulée, est soumis à un programme thermique ; la dérive est évaluée, puis systématiquement corrigée sur les thermogrammes.

Il a été démontré que l'environnement (température et humidité relative) joue un rôle important sur les propriétés des polyamides sous forme de fibres ou de films, notamment l'absorption d'eau sur la température de transition vitreuse. Khanna et Khun [KHA95, KHA97] ont mené une étude exhaustive des paramètres affectant les résultats obtenus par DSC. Leurs résultats ont montré que les polyamides absorbent de l'humidité pendant la durée de préparation de l'échantillon. Ce phénomène peut provoquer une diminution de la Tg, qui peut passer d'une valeur de 54°C (échantillon "ultrasec") à une valeur de 15-20°C. Pour éliminer l'humidité, ces auteurs proposent de sécher les échantillons pendant deux jours sous ultravide puis de les placer dans le calorimètre pendant 2 minutes à une température de 50°C. Du fait de la lourdeur de la procédure et de la précision moyenne de l'appareillage, ces consignes n'ont pas été appliquées lors de cette étude.

La méthode de préparation des échantillons est identique en DSC et en MDSC. Les fibres ont été stockées et préparées dans une salle climatisée, à température et hygrométrie contrôlées (21°C et 50% HR). Aucune procédure de déshydratation n'a pas été réalisée sur les échantillons de l'étude. Les fibres ont été coupées avec de longueurs d'environ 3 mm puis rangées soigneusement dans le fond d'une capsule en aluminium non hermétique. Ce type de capsule procure un meilleur contact thermique entre l'échantillon, la capsule et le disque de constantan et réduit les gradients thermiques dans l'échantillon. Les capsules serties ont été appariées à ± 0.1 mg et le poids d'échantillon utilisé a été compris entre 6 et 10 mg. Les échantillons ont ensuite été placés le plus rapidement possible dans la cellule du calorimètre, avec une vérification préalable de la planéité du fond des capsules serties, afin d'assurer un bon contact. La cellule a alors été saturée en argon, atmosphère continue sous laquelle les essais ont été réalisés.

Le tableau 2.2 fournit les paramètres thermiques employés lors des programmes de chauffage. Pour la détermination de la température de fusion et du taux de cristallinité, la DSC classique a été utilisée avec une rampe de température de 10°C/min, en accord avec la littérature [MAG93, SIM98, VAS00, MAR03A].

Quant à la température de transition vitreuse, transition de faible énergie et peu visible pour les polyamides, elle a été caractérisée à l'aide de la MDSC avec une vitesse de 3°C/min et une modulation de ± 2°C toutes les 80 secondes.

Transition	**Paramètres**					
	Masse (mg)	**$T_{équilibre}$ (°C)**	**$t_{isotherme}$ (min)**	**Modulation**	**Vitesse (°C/min)**	**T_{Max} (°C)**
Tf, Xc	6 ±	40	5		10	300°C
Tg	10	- 50	5	± 2°C/ 80 s	3	200°C

Tableau 2.2 *Conditions expérimentales pour la DSC et la MDSC.*

2.6 Diffraction des Rayons-X aux grands angles.

La diffraction des rayons-X est une technique efficace pour l'analyse des matériaux en terme de phases, de texture ou de détermination des contraintes résiduelles. Dans le cas des fibres, cette technique est très largement répandue car elle permet d'accéder à des informations concernant les modifications de morphologie microstructurale induites par l'orientation. L'étude de la structure cristalline des fibres PA66 a depuis longtemps attiré l'attention des chercheurs [FUL40, BUN47, DUM68, HAB79A, DAN78] ; des études sur la microstructure de fibres PA6, PA66 et PET [OUD86, VEV87A, PON98, MAR03A] ont mis en évidence l'existence des phases cristalline, amorphe orientée et amorphe isotrope. Dans ce travail, la diffraction des rayons X a permis de caractériser les fibres PA66-A à l'état brut de fabrication et de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus précédemment par Marcellan [MAR03A] pour la fibre PA66-B. Cette technique a permis d'autre part de suivre l'évolution microstructurale des fibres PA66-A provoquée par le phénomène de fatigue.

2.6.1 Montage expérimental.

L'analyse des fibres a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D500 en mode de transmission, sous 30 kV et 8 mA (240 W) avec un détecteur Elphyse de type compteur proportionnel à localisation linéaire. Les fibres ont été préparées en les plaçant parallèlement les unes aux autres entre deux bristols (Fig. 2.6). Les échantillons ont ensuite été placés sur un porte-échantillon et un plateau géométrique permettant un mouvement de rotation dans son propre plan, avec une résolution de 1/60 de degré. L'angle de rotation azimutal décrit est appelé ϕ et varie entre –90° et +90° ; la direction ϕ = 0° est appelée conventionnellement direction équatoriale tandis que la direction ϕ = 90° est appelée direction méridionale (Fig. 2.7). Une radiation CoKα (λ = 0.1789 nm) filtrée par un film en Fe a été utilisée. Un arrangement de fentes et un collimateur placé à la sortie ponctuelle du tube de rayons-X ont produit un faisceau de 3 mm de diamètre sur les échantillons. Une série de 15 diffractogrammes θ-2θ, effectués entre 15° et 40°, a été réalisée pour des angles azimutaux allant de –5° à 90°, avec des incréments angulaires de 2.5° à 5°.

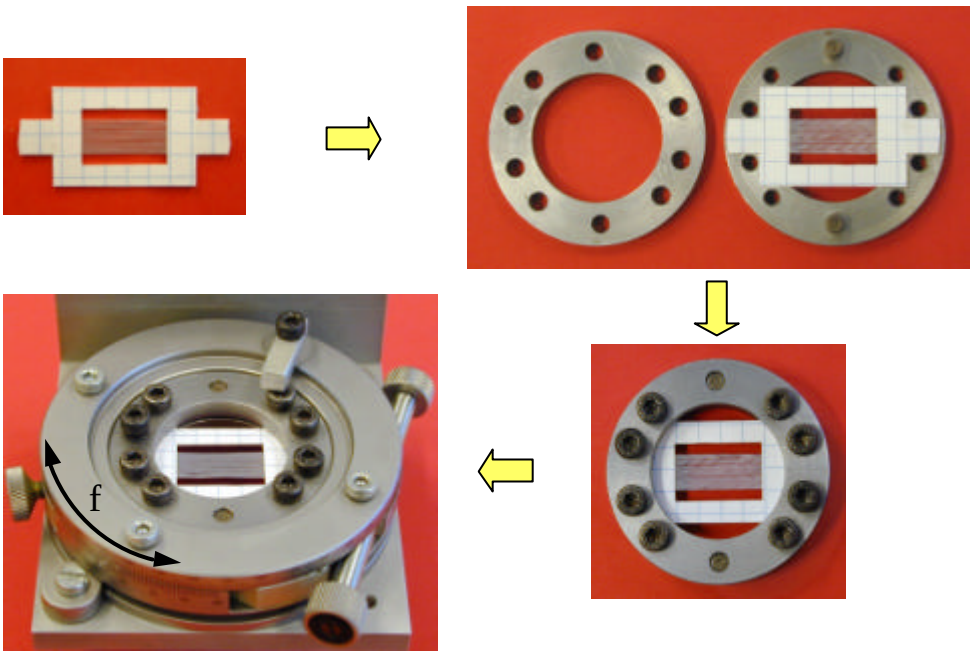


Fig. 2.6 *Montage des fibres utilisé pour les analyses diffractométriques.*

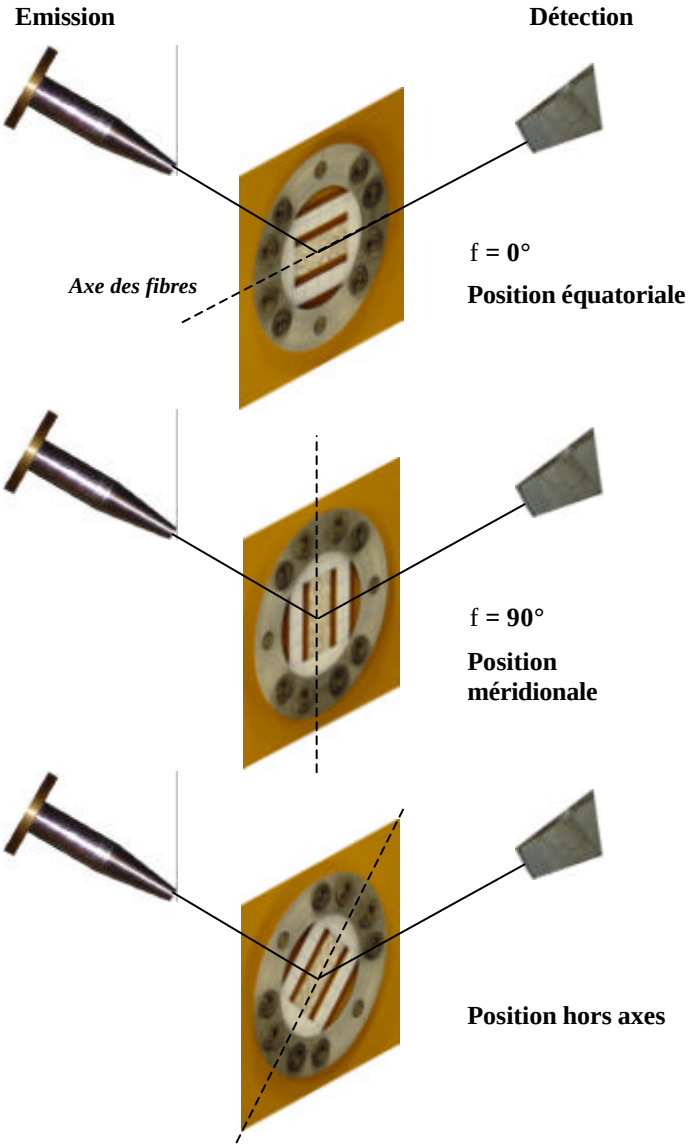


Fig. 2.7 *Représentation schématique des différentes positions de l'angle azimutal f, selon l'orientation des fibres.*

2.6.2 Méthodologie de l'analyse et de décomposition de diffractogrammes.

Afin d'isoler les contributions des régions cristallines des contributions des zones amorphes, les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel Diffrac/AT (Bruker AXS) et les pics ont été décomposés à l'aide du programme Topas P (Bruker AXS), basé sur la méthode des moindres carrés. Ces analyses s'appuient sur la méthodologie proposée par différents auteurs [HEU81, MUR95A, MUR95B, PON98, LAS00, MAR03A]. Le bruit de fond est supposé linéaire et les fonctions utilisées sont de type Pearson VII :

$$I(x) = \frac{I_o}{\left[1+4\left(\frac{x-x_o}{lmh}\right)^2\left(2^{\frac{1}{m}}-1\right)\right]^m}$$

I_o : hauteur du pic
x_o : position du centre du pic
lmh : largeur à mi-hauteur
m : paramètre de forme fixé à m = 2

Cette fonction peut décrire plusieurs formes de courbes possibles, selon la valeur de m. Une fonction de Lorentz correspond à une valeur de m = 1, tandis qu'une fonction de Gauss s'obtient pour des valeurs de m tendant vers l'infini.

Le facteur de forme est fixé à 2 pour tous les pics. Les variations de la largeur à mi-hauteur (lmh) sont interprétées uniquement en terme de taille de cristallites. Les positions des pics cristallins respectivement (100) et le doublet (010),(110) sont maintenues fixes après optimisation de leurs positions sur le diffractogramme équatorial. Les décompositions ont été effectuées pour chacun des diffractogrammes azimutaux pour suivre les évolutions des caractéristiques des pics cristallins et du halo amorphe en fonction de l'angle azimutal.

2.6.3 Indice de perfection cristalline.

Le diffractogramme équatorial permet d'identifier les phases en présence et la position de leurs pics renseigne sur la densité des phases cristallines en vertu notamment de la loi de Bragg. L'indice de perfection cristalline (IPC) rend compte de ces variations et peut être caractérisé au travers de la différence entre les positions des pics [MUR95B] :

$$IPC_M = 2\theta_{(010),(110)} - 2\theta_{100}$$

Haberkorn et al. [HAB79B] ont proposé de caractériser cet indice au travers des proportions des phases $\alpha 1$ et $\alpha 2$, en supposant que la perfection cristalline est directement proportionnelle aux perfections cristallines théoriques d'un cristal $\alpha 1$ et $\alpha 2$ ($\Delta\theta_{\alpha 1}$ = 105 min et $\Delta\theta_{\alpha 2}$ = 25 min, avec une anode de Cu), tel que:

$$IPC = 2\theta_{\alpha 2} - 2\theta_{\alpha 1}$$

2.6.4 Largeur à mi-hauteur et taille apparente de cristallites.

A partir d'un diffractogramme équatorial, il est également possible de déterminer, par déconvolution des pics de diffraction et notamment de la largeur à mi-hauteur des pics (100) et (010),(110), la taille apparente des cristallites (TAC). Cette grandeur s'évalue à l'aide de la formule de Scherrer [ALE69] :

$$TAC = \frac{0{,}9\lambda}{(lmh)(\cos\theta)}$$

λ : longueur d'onde
lmh : largeur à mi-hauteur
θ : position du pic

La TAC du pic $\alpha 1$ correspond à la largeur du cristal suivant la direction du paramètre de maille *a*, c'est-à-dire suivant la direction des liaisons hydrogène. La TAC du pic $\alpha 2$ est moins évidente à déterminer dû à la nature composite du pic de diffraction. Dans le cas du PA 6, Murthy et al. [MUR95B] ont montré que les variations de la largeur à mi-hauteur de ce pic peuvent fournir des renseignements sur d'éventuelles modifications de la morphologie des cristaux. Dans ce travail, seule la TAC du pic $\alpha 1$ a été étudiée.

2.6.5 Fraction des phases du matériau.

Il est possible d'estimer les fractions des phases cristallines, amorphe isotrope et amorphe orientée à partir des courbes d'intensité en fonction de l'angle azimutal ϕ. L'indice de cristallinité Xc est défini comme le rapport des intensités diffractées par les phases cristallines sur l'intensité totale diffractée pour toutes les directions. L'indice de phase amorphe se déduit ensuite du calcul : Xa = 1 – Xc. Par ailleurs, la fraction de phase amorphe orientée est évaluée au travers d'un indice Xao déterminé à partir du rapport entre l'aire du pic se situant au-dessus de la ligne de base sur les courbes d'intensité amorphe en fonction de l'intensité totale diffractée.

2.6.6 Orientation des phases.

L'orientation des régions cristallines et amorphes dans les fibres est aussi évaluée à partir des courbes de variation de l'intensité des pics en fonction de l'angle azimutal. La largeur à mi-hauteur de ces distributions permet de qualifier le degré d'orientation d'après la fonction d'Hermans (ALE69) :

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

avec φ l'angle entre la normale d'un cristal donné et l'axe de la fibre, en faisant l'hypothèse d'une symétrie de révolution. La fonction d'Hermans prend des valeurs maximales bien connues, et vaut 1 si toutes les entités sont parallèles à l'axe de la fibre et -1/2 si elles lui sont perpendiculaires. Cette fonction est utilisée pour calculer la fonction d'orientation cristalline fc et la fonction d'orientation amorphe fa.

2.7 Micro-spectroscopie Raman.

La diffusion Raman est une spectroscopie vibrationnelle visualisant la dynamique des atomes constituant la matière, quelque soit son état, liquide, amorphe ou cristallin [COL98]. Cette technique est un des rares outils qui fournit une information directe sur la structure et l'ordre local de la matière [COL02], quelque soit le degré d'ordre. L'intensité Raman est d'autant plus forte que la liaison chimique est fortement covalente, comme c'est le cas des liaisons de la matière utilisée pour faire des matériaux à hautes propriétés mécaniques, telles que les fibres étudiées dans ce travail.

Un des avantages de la spectroscopie Raman est que la collection du signal est réalisée dans le domaine visible avec les techniques de mise en œuvre de l'optique classique : objectifs, polariseurs, analyseurs, fentes et réseaux. Compte tenu de sa résolution de l'ordre de 1 µm, la spectroscopie Raman a été utilisée dans cette étude dans le but de mesurer via des sondes intrinsèquement nanométriques, les liaisons chimiques et les éventuels changements induits par les sollicitations cycliques macroscopiques de deux types de fibres PA66 produits par des compagnies différentes (PA66-A et PA66-B), et ainsi de suivre leur évolution micro/nanostructurale lors de sollicitations en traction uniaxiale et, principalement, en fatigue.

2.7.1 Les spectroscopies de vibration.

Les spectroscopies infrarouge et Raman sont devenues des outils indispensables pour la caractérisation de la nature chimique et physique des polymères [BRO77, SIE80]. Auparavant les données spectroscopiques vibrationnelles provenaient essentiellement des spectres infrarouges mais depuis l'avènement des lasers et du développement des détecteurs CCD, la spectroscopie Raman participe très largement à la caractérisation des structures des composés macromoléculaires [BOK85]. D'énormes progrès ont été accomplis pour améliorer les moyens de détection [DHA85]. On peut maintenant obtenir des spectres Raman à partir de très faibles quantités d'échantillons en des temps allant de quelques minutes à quelques fractions de secondes.

La spectroscopie Raman sous microscope est communément appelée micro-spectrométrie Raman. Les développements récents des spectromètres commerciaux permettent de déplacer des échantillons au moyen d'une platine motorisée avec un pas de l'ordre de 0.1 µm. Ces nouvelles possibilités, couplées à l'amélioration des nombreux systèmes de détection, ouvrent la voie à une imagerie Raman.

L'effet Raman possède une spécificité exceptionnelle que l'on peut mettre au profit pour diverses applications :

1. L'analyse fonctionnelle : détermination des groupements chimiques présents et structures des différents motifs. Analyse quantitative.

2. La caractérisation de l'ordre (conformation, cristallinité) ; pour la plupart des polymères industriels la connaissance de leur morphologie est souvent nécessaire à un niveau microscopique lorsque l'on s'intéresse à l'optimisation et au contrôle des fibres synthétiques.

3. La mesure de l'orientation des chaînes (le rayonnement laser étant polarisé, une analyse des symétries est possible) sous sollicitation mécanique, est une donnée particulièrement importante pour comprendre les texturations et les mécanismes de déformation.

La sensibilité de la diffusion Raman est maximale pour les liaisons chimiques riches en électrons et/ou très covalentes, telles que les liaisons mettant en jeu le carbone.

2.7.2 Généralités sur l'effet Raman.

Considérons un milieu matériel éclairé par une lumière monochromatique, c'est-à-dire une radiation électromagnétique dont la fréquence ? est connue avec précision (Fig. 2.8) [DHA85]. Cette radiation, appelée excitatrice, provient quasi uniquement d'une source laser [BAR99].

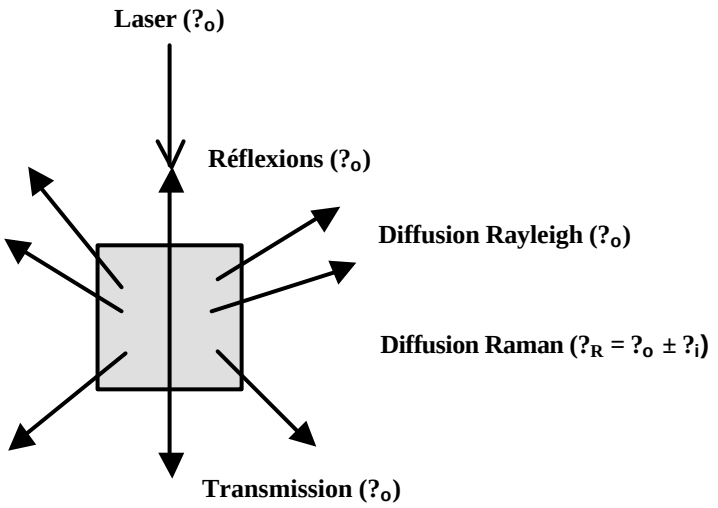


Fig. 2.8 *Réflexion, transmission et diffusion de la lumière par un milieu matériel.*

Cette radiation est transmise, réfléchie ou absorbée, et une faible fraction est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart a la même fréquence $?_o$ que le rayonnement incident. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Ce sont ces phénomènes qui sont couramment utilisés pour l'obtention d'images en microscopie optique conventionnelle ou encore en microscopie laser à balayage. Cependant, pour moins d'un millième des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à la diffusion inélastique ou diffusion Raman $?_R$. Les écarts de fréquence ($?_R = ?_o \pm ?_i$) sont indépendants du choix de la radiation excitatrice et correspondent aux fréquences de vibration des édifices polyatomiques contenus dans le milieu éclairé.

A noter que la largeur de la bande Rayleigh est due au processus de relaxation dans un système désordonné [BRU93]. Ainsi, la largeur et l'intensité accroissent avec l'incrément de désordre dans le système moléculaire. Les liquides montrent des lignes Rayleigh larges, intenses et polarisées. Les verres et d'autres solides désordonnés montrent aussi de lignes d'une largeur et intensité considérables, dont la forme complexe peut être décrite par différents modèles (pic Boson, modes sur-amortis).

La matière peut, soit recevoir, soit céder de l'énergie aux photons : le spectre Raman comporte deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation du laser ?$_o$ (Fig. 2.9), l'une appelée Raman Stokes (?$_o$ - ?$_i$) et l'autre Raman anti-Stokes (?$_o$ + ?$_i$).

Du point de vue spectrale, le spectre Raman se présente sous la forme d'une raie de diffusion principale (diffusion Rayleigh) entourée d'un certain nombre de raies fines des spectres Stokes et anti-Stokes qui sont symétriques mais d'intensités différentes. Seul le glissement de fréquence (+ ?$_i$ ou - ?$_i$) est intéressant, c'est pourquoi on présente toujours un spectre Raman en plaçant l'origine des fréquences à la fréquence ?$_o$.

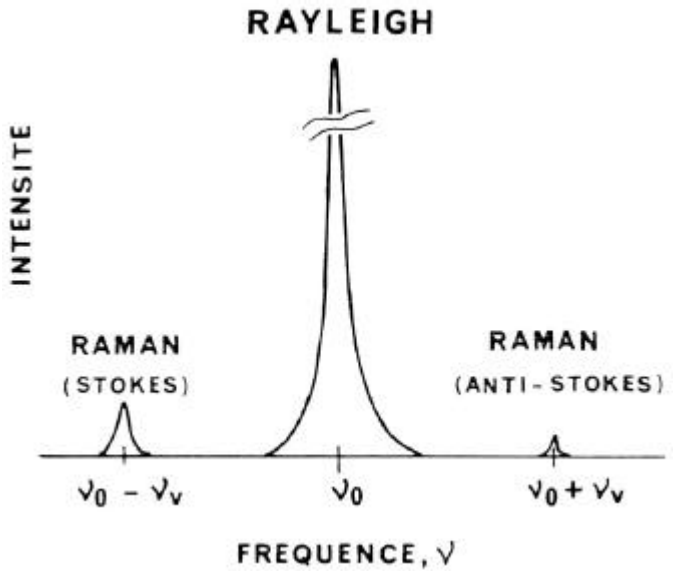


Fig. 2.9 *Diffusions Raman et Rayleigh d'une excitation à la fréquence ?$_o$. La vibration moléculaire dans l'échantillon est d'une fréquence ?$_i$* [TUR66].

Il est d'usage d'utiliser, non pas la fréquence du rayonnement, mais une grandeur qui lui est proportionnelle, le nombre d'ondes :

$$\bar{\nu} = \frac{f}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Avec f = fréquence
c = vitesse de la lumière ($3x10^8$ m/s^2)
λ = longueur d'onde du rayonnement

Cependant, afin de simplifier les légendes, dans ce travail le symbole ? sera utilisé pour représenter indistinctement le fréquence et le nombre d'ondes. Dans la quasi-totalité des publications traitant de spectroscopie de vibration, l'unité de nombre d'ondes est le cm^{-1}.

Le spectre Raman, même lorsque son interprétation théorique n'est pas complètement élucidée, constitue une signature caractéristique d'un édifice polyatomique qui permettra de le repérer et l'identifier sans ambiguïté.

Soulignons cependant que selon la valeur de ?$_o$, on peut également stimuler un autre phénomène de relaxation de l'énergie reçue, la fluorescence soit de la substance étudiée, soit d'une trace d'impureté, ce qui peut masquer l'observation du spectre Raman.

2.7.3 Informations apportées par un spectre Raman.

Un spectre Raman contient diverses informations relatives aux vibrations collectives des atomes (Fig. 2.10) :

1. La position des raies (fréquence ou nombre d'onde). Cette position indique l'énergie des modes de vibration. Les modes d'élongation caractérisent une liaison chimique unique et leur nombre d'ondes sont directement fonction de la force de la liaison, ainsi que de la masse des atomes engagés.

2. L'écart entre le nombre d'onde mesuré sur l'échantillon et la valeur "référence" du matériau étudié résulte de toutes les perturbations susceptibles d'agir sur ? : température, contraintes… Pour relier $\Delta?$ aux déformations imposées par une contrainte externe, il faudra donc être en mesure de séparer la contribution purement mécanique des autres contributions. En effet, l'irradiation par un laser provoque un échauffement local des matériaux colorés, induisant une dilatation des liaisons, qui a le même effet qu'une mise sous tension. On a finalement :

$$\Delta?_{\text{mécanique}} = (\Delta?_{\text{in situ}} - \Delta?_{\text{référence}}) - \Delta?_{\text{laser}}$$

3. L'intensité des raies. Il est connu [COL92] que les intensités des spectres sont une mesure de conductivité (infrarouge) ou peuvent le devenir après multiplication par fréquence (Raman). Pour une couleur donnée, elle est proportionnelle à la concentration de l'espèce sondée dans le volume sondé. Elle n'est toutefois utilisable pour mesurer des quantités que si l'on connaît les sections efficaces et les volumes explorés. D'une manière générale, l'intensité Raman est d'autant plus forte que la liaison chimique est fortement covalente.

4. Le profil ou la forme de la raie. Ce profil permet l'étude du désordre local, des mouvements ou des interactions. La forme mathématique de la raie est variable : pour une répartition parfaitement définie des atomes dans l'espace (cristal parfait), les raies "pures" sont décrites par des Lorentziennes. En pratique, les configurations géométriques possibles se répartissent autour d'une configuration moyenne, selon une distribution approximativement Gaussienne. Les raies expérimentales sont donc la convolution d'une Lorentzienne par une Gaussienne : une fonction de Voigt (souvent très proche d'une Gaussienne).

5. La largeur de chaque raie. Le profil des bandes Raman est fonction du désordre local statistique et dynamique de la structure ; une largeur plus fine indique une meilleure organisation. La largeur est un paramètre particulièrement sensible à la nature des liaisons et à leur arrangement dans les première (0.1-0.5 nm) et deuxième (0.5-5 nm) "coquilles atomiques" autour de la liaison sondée. Le désordre dans ces coquilles va distribuer l'énergie de vibration de la liaison de part et d'autre de sa valeur de référence, celle du matériau ordonné. De plus, le désordre n'influe pas identiquement sur tous les modes de vibration. Les modes d'élongation sont plus spécifiquement sensibles au désordre de substitution et à l'environnement très proche des atomes (lacunes ou phases secondaires). Les modes de déformation, parce qu'ils impliquent deux liaisons, sont sensibles au désordre d'orientation. Les modes de basse fréquence, correspondant aux mouvements les plus collectifs, reflètent le désordre à long distance.

6. L'état de polarisation. Celui-ci renseigne sur la symétrie du mode correspondant. Pour un cristal, il est possible de remonter au tenseur de polarisabilité et ainsi à la symétrie structurale.

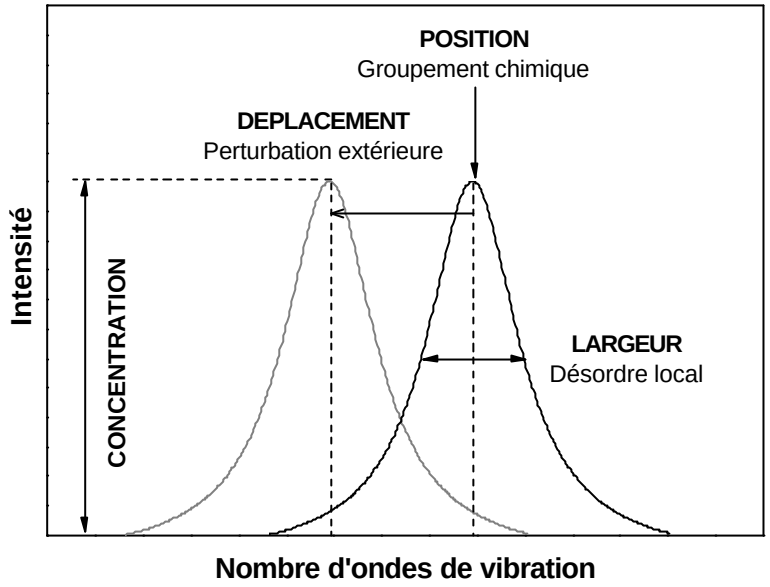


Fig. 2.10 *Informations apportées par une raie du spectre Raman.*

2.7.4 Spectre Raman du PA66.

Les polyamides, massiques et sous forme de fibres, ont fait l'objet de différents travaux et les principaux modes de vibration sont bien attribués [BOU67, JAK71, KOE68, MAD91, MAR03A, SUG01, TRI94, VAS00], comme la figure 2.11 et le tableau 2.3 le montrent.

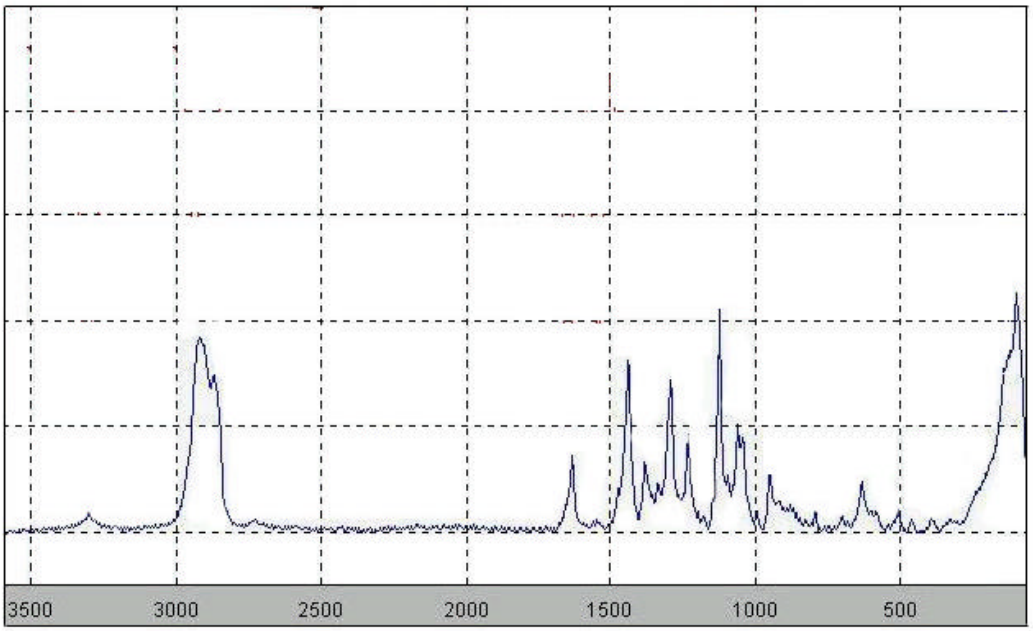


Fig. 2.11 *Spectre Raman du polyamide 66 [GRA04].*

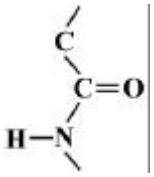
Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration	Correspondance physique
<500	C-C	Mouvements collectifs de la chaîne carbonée (T', R')
950	C-CO	Déformation de la chaîne carbonée
1056-1126	C-C	Déformation de la chaîne carbonée
1233	NH	Balancement hors plan
1296	CH2	Torsion
1380	CH2	Balancement hors plan
1440-1473	CH2	Déformation en flexion
1636	C=O	Amide I (déformation C=O)
2855-2960	C-H	Elongations symétriques et asymétriques
3303	N-H	Elongation

Tableau 2.3 *Principaux modes de vibration Raman du PA66* [MAD91].

Les modes suivants sont considérés les plus importants :

1. Les modes basse fréquence (inférieurs à 500 cm^{-1}). Ces modes mettent en jeu les vibrations des chaînes carbonées C-C. Sous sollicitation mécanique, ils présentent l'avantage d'être une signature des changements conformationnels à une échelle globale. Ils indiquent aussi si le matériau est anisotrope et donne une idée de son taux de cristallinité. Le mode le plus intense est observé à ~100 cm^{-1}.

2. Le mode amide I, mettant en jeu la déformation, est sensible aux couplages fibre à fibre. Ce mode découle du mode d'élongation C=O, mais il est habituellement décrit comme le mode amide I :



   Les modes de ce groupement sont fortement couplés du fait de sa structure électronique. La fonction amide est à l'origine des propriétés des polyamides.

3. Les modes de déformation et d'élongation C-H informent sur l'état cristallin et l'orientation des chaînes.

4. Le mode N-H est très sensible aux couplages fibre à fibre puisque des liaisons hydrogène sont établies entre les groups C=O et NH [ELZ03]. Ainsi, lors de l'application d'une perturbation externe, le décalage en nombre d'ondes de ce mode permettra d'avoir une idée de la variation de la distance N-H….O=C [COL94].

2.7.5 Appareillage.

Les analyses ont été menées à l'ambiante sur des fibres unitaires, en utilisant un instrument à haute résolution et moyenne sensibilité Dilor XY (Lille, France) équipé d'un détecteur CCD Spex (2000 x 256 pixels) par illumination arrière et refroidi avec de l'azote liquide. Un double monochromateur holographique sert de filtre pour rejeter la diffusion Rayleigh et une platine X-Y peut assurer des déplacements submicrométriques 2D (Fig. 2.12). Un laser à ions Ar^{+}-Kr^{+} "Innova 70" (Coherent, USA) a été utilisé comme source lumineuse. La puissance, mesurée sous le microscope grâce à un détecteur photodiode PD200, a été maintenue au dessous de 10 mW, afin de ne pas élever la température de l'échantillon [GOU98]. Les spectres Raman ont été excités avec des longueurs d'onde de 514.5 et 647.1 nm (résolution spectrale 0.3 et 1 cm^{-1}, respectivement). Une lampe de néon installée dans la chambre du spectrographe a été utilisée pour servir de référence. L'excitation ainsi que la collection ont été réalisées

via un microscope optique Olympus MSPlan en utilisant un objectif longue focale permettant un grossissement de x100 (ouverture numérique 0.80). En conjugaison avec l'optique du spectromètre, le grossissement total obtenu est de x1000 et le diamètre du spot laser est alors de l'ordre de 1 µm. En raison de la forme de diabolo de la convergence du laser le long de l'axe vertical, la taille du faisceau est inférieure à 6 µm. L'échantillon peut être visualisé, en dehors des temps d'acquisition, à l'aide d'une caméra.

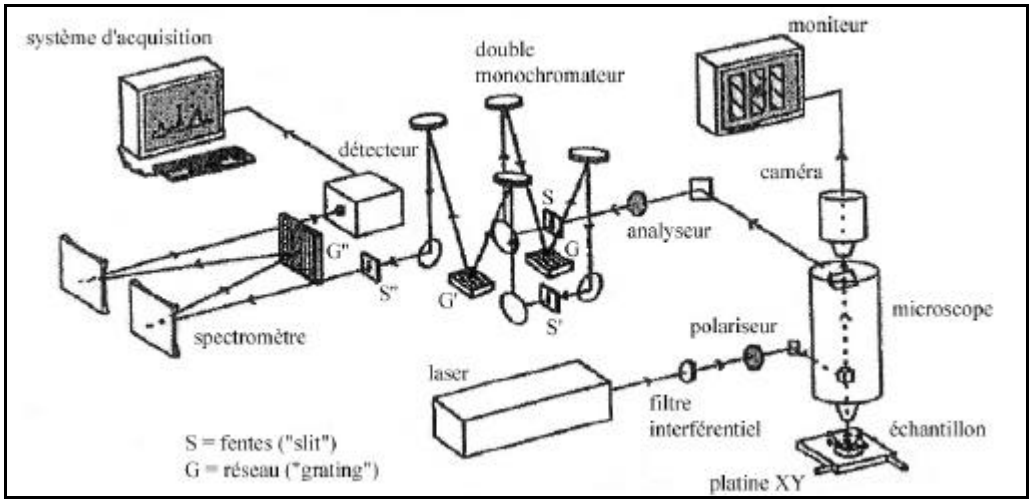


Fig. 2.12 *Schéma de l'instrument Dilor X-Y.*

Le gradient de propriétés des fibres a été évalué à l'aide de la platine micrométrique X-Y, en réalisant des déplacements pas à pas le long de la section transversale de l'échantillon. Le laser a été focalisé sur les bords de la fibre et ensuite l'acquisition a été faite automatiquement en suivant une ligne (profil linéaire).

2.7.6 Procédure de décomposition de spectres.

Lorsque sur un spectre plusieurs raies se chevauchent, la mesure des paramètres tels que la position, la largeur ou l'aire de chacune des raies devient critique. On a donc recours à la modélisation mathématique du spectre appelée "décomposition".

Vu le caractère fortement moléculaire des composés de cette étude, une description des spectres avec des composantes Lorentziennes a été d'abord cherchée. Dans le cas où manifestement cette description n'était pas opérante et où une distribution de configurations était possible, des Gaussiennes ont été utilisées. Une ligne de base linéaire a été soustraite dans certains cas.

La contribution de la diffusion Rayleigh ainsi que les raies parasites ont été extraites du spectre à l'aide du logiciel LabSpec 2.0 (Dilor). Pour faire la décomposition spectrale deux logiciels ont été utilisés :

1. Origin (Microcal Software Inc., USA).

   Avec ce logiciel les spectres ont été décomposés en une phase cristalline et une phase amorphe, en déterminant leur position et largeur. Les décompositions ont été répétées jusqu'à ce que le nombre d'ondes de tous les pics reste stable. Dans le cas de la bande à 100 cm^{-1}, des Lorentziennes ont été utilisées pour la Rayleigh, le pic cristallin et le pic amorphe. Pour la bande à 3300 cm^{-1} une Lorentzienne a été utilisée pour le pic cristallin principal et une Gaussienne pour la composante attribue à la phase amorphe.

2. PARADIS (Programme d'Ajustement des RAies DISsymétriques).

Ce logiciel a été employé pour la décomposition des profils linéaires (traversées). Il est basé sur la méthode de Levenberg-Marquardt [LEV44] et il a été mis au point au LADIR [HAV04A, HAV04B]. Ce logiciel prend en compte la ligne de base dans la décomposition. La première étape consiste à définir un spectre modèle constitué de raies dont le nombre, la forme et la position correspondent à une solution physiquement possible. La diminution de l'écart quadratique moyen entre le spectre expérimental et le modèle est appelée ajustement. Un bon ajustement est obtenu lorsque l'écart quadratique moyen est minimum en d'autres termes lorsque les deux spectres se superposent. Une vigilance particulière doit être apportée à la qualité de la décomposition car l'ajustement mathématique donnera toujours une solution même si celle-ci est physiquement improbable voire impossible. La seconde étape comporte l'utilisation d'un module de traitement des profils linéaires, dont la procédure est détaillée sur la figure 2.13.

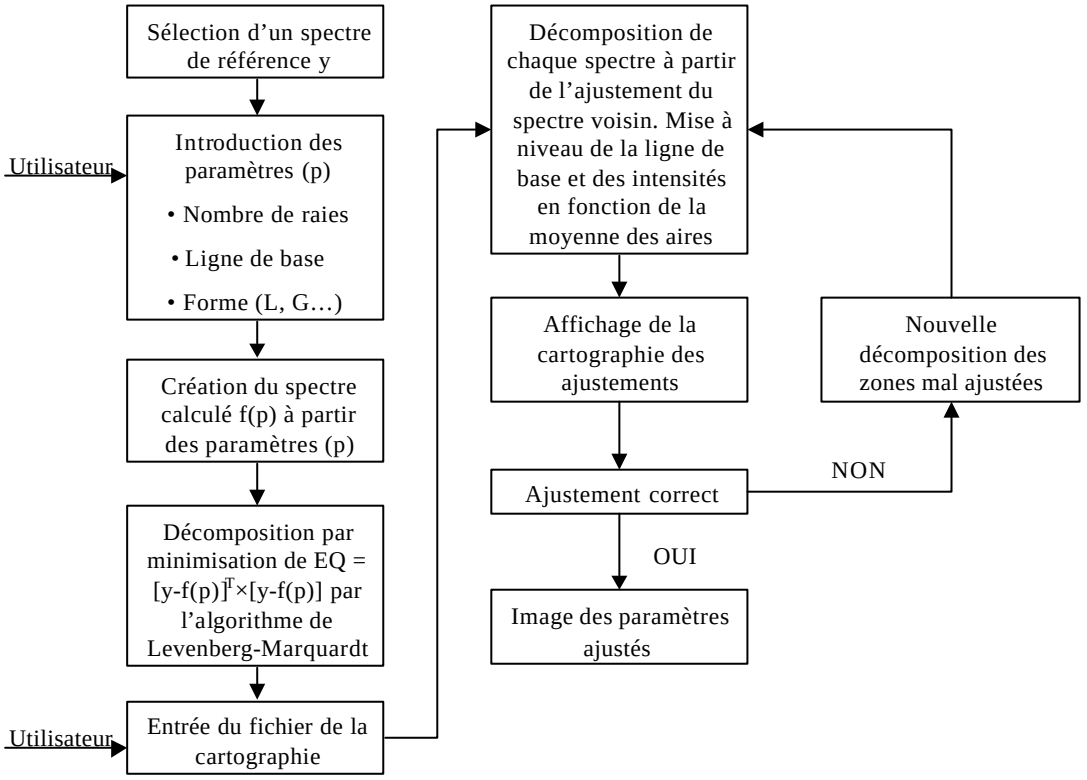


Fig. 2.13 *Etapes du traitement des profils linéaires avec le programme PARADIS [HAV04B].*

2.7.7 Micro-extensométrie Raman.

Le récent développement de la micro-spectroscopie Raman comme technique expérimentale micro-mécanique a des conséquences profondes sur la compréhension de la mécanique des solides en général et la micro-mécanique de matériaux hétérogènes en particulier [COL02]. La micro-extensométrie Raman est la seule technique expérimentale capable de mesurer la contrainte locale dans une vaste gamme de matériaux avec une résolution spatiale de 1 µm. Les décalages Raman induits par une contrainte peuvent être utilisés pour déterminer la contrainte/déformation dans les films, fibres, composites et, plus général, dans toute phase dont l'étendue est de quelques dizaines de micron.

Dans ce travail la micro-extensométrie Raman a été utilisée pour étudier les deux fibres PA66, en les soumettant à une déformation en traction simple, afin de disposer de courbes de calibration permettant d'évaluer quantitativement la différence de contrainte entre le cœur et la peau des fibres.

2.7.7.1 Principe de la calibration.

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

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

Dans l'approximation harmonique du potentiel de vibration – symétrie du potentiel – le nombre d'onde est indépendant de toute contrainte : la distance interatomique moyenne reste fixe. Un potentiel anharmonique, tel que le potentiel de Morse (Fig. 2.14), est nécessaire pour prendre en compte le déplacement Raman.

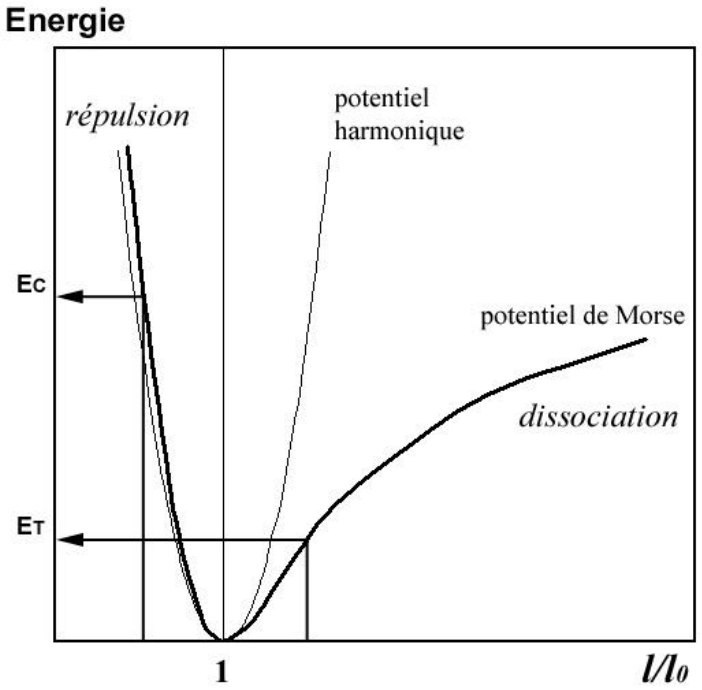


Fig. 2.14 *Comparaison d'un potentiel harmonique et d'un potentiel de Morse.*

Lorsqu'une contrainte macroscopique σ est appliquée à un matériau, il subit une déformation ε qui modifie les distances interatomiques. La relation entre le déplacement des nombres d'ondes $\Delta?$ induit par une déformation ε ou une contrainte σ obéit à une loi linéaire [COL02, GOU01A, GOU01B, YOU96] :

$$\Delta\nu = S^{\varepsilon} \times \Delta\varepsilon = S^{\sigma} \times \Delta\sigma$$

où S^{ε} est un coefficient exprimé en $cm^{-1}/\%$ dont la valeur est fonction de l'anharmonicité de la liaison considérée ; le coefficient S^{σ} est exprimée en cm^{-1}/MPa. S est une grandeur tensorielle exprimée dans le cadre de sollicitations uniaxiales.

Le but de la micro-extensométrie Raman est de déterminer S, c'est-à-dire de calibrer la loi liant le nombre d'ondes aux déformations résiduelles et/ou imposées par une contrainte externe. Cela se fait en utilisant les coefficients S^{ε} ou S^{σ} lors de la mesure in situ de la déformation ou de la contrainte appliquée dans un matériau. A noter que ces coefficients sont négatifs en traction et positifs en compression : une tension diminue le nombre d'ondes et une compression l'augmente. Schématiquement (Fig. 2.14), pour une élongation Δl donnée en valeur absolue, les énergies mises en jeu, en compression (C), pour $l/l_0 < 1$, et en traction (T) sont différentes: E_C est supérieure à E_T ; les fréquences de vibration s'en trouvent changées, d'où l'explication du signe de S.

Plusieurs études concernant la micro-extensometrie Raman sur différents matériaux ont été conduites récemment [GAL93, GOU01A, MAR03A, SCH95, YOU92, YOU96, YOU01, YOU02]. Les coefficients $S^{\varepsilon}/S^{\sigma}$ mesurés sur des fibres "nues", parfois vieillies pour être dans un état identique à celles constituant un composite, ont été utilisés principalement pour la microcaractérisation de composites à matrice organique ou céramique renforcés par différentes fibres : aramides, polyéthylène, carbure de silicium, verre et carbone.

2.7.7.2 Principe expérimental.

Pour les analyses de micro-extensométrie Raman, la longueur de jauge des fibres en charge a été de 50 mm et leur diamètre a été mesuré préalablement, selon la méthode expliquée dans la section 2.1. Les fibres unitaires ont été montées sur une machine d'essais mécaniques (cf. §2.4) opérant à contrainte constante. Cette machine a été adaptée à l'instrument Dilor XY (Fig. 2.15). La précision de la charge appliquée a été de ±0.05 g et celle du déplacement de ± 0.001 mm. Différents niveaux de déformation ont été appliqués avec une vitesse de déformation de 100%·min^{-1}. Après une stabilisation de quelques minutes (5 min), des spectres Raman ont été enregistrés. L'ouverture des fentes a été limitée à 70 µm afin d'avoir une bonne séparation de la contribution Rayleigh. Les spectres obtenus ont été décomposés selon la méthode décrite dans la section 2.7.6.

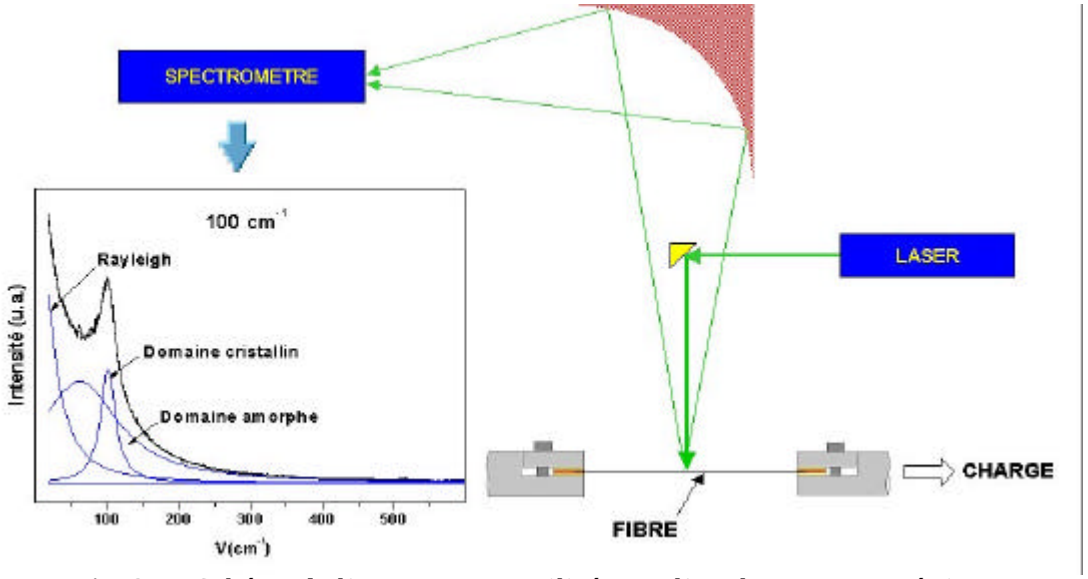


Fig. 2.15 *Schéma de l'arrangement utilisé pour l'analyse extensométrique.*

Chapitre 3

Résultats de la caractérisation de fibres brutes

CHAPITRE 3. RESULTATS DE LA CARACTERISATION DE FIBRES BRUTES

Ce chapitre présente la caractérisation physique des quatre types de fibres de notre étude à l'état brut de fabrication et la caractérisation microstructurale des deux types de fibres PA66 à l'état brut de fabrication, par les différentes techniques décrites dans le chapitre 2. Ces données constitueront une base de référence pour toutes les discussions et conclusions sur l'évolution des fibres au cours du processus de fatigue.

Seront successivement abordés l'aspect physique des fibres de par leur morphologie superficielle et leur diamètre, les principales propriétés calorimétriques, les paramètres des distinctes phases constituant la microstructure des fibres et les gradients de propriétés observables dans la section des fibres.

3.1 Aspect physique des échantillons.

La microscopie électronique à balayage et l'analyse d'images sont les principales techniques expérimentales permettant l'observation de la morphologie des fibres PA66 et PET (état de surface et section transversale) et de leur diamètre à l'état brut de fabrication. Le nombre important d'observations et de mesures a d'ailleurs permis une analyse statistique de la dispersion des diamètres.

3.1.1 Etat de surface.

Au cours du procédé de fabrication, les fibres peuvent être soumises à plusieurs sources d'endommagement, lors de la mise en forme au niveau de la filière, de l'ensimage, lors de l'étirage ou bien encore lors du bobinage. C'est pour cela qu'une analyse minutieuse de l'état de surface des fibres brutes – avant qu'elles ne soient testées mécaniquement – est essentielle, puisque la présence de défauts et hétérogénéités peut provoquer des contraintes favorisant l'amorçage et la propagation de fissures. Il est impératif de déterminer au préalable l'existence de défauts initiaux afin de distinguer la contribution réelle de la sollicitation mécanique sur l'amorçage et la propagation de la fissure.

L'état de surface des fibres a été étudié à l'aide de la microscopie électronique à balayage, en utilisant les conditions décrites dans le paragraphe 2.2. Pour chaque type de fibre (PA66-A, PA66-B, PET-A et PET-B), les observations ont été menées sur plusieurs échantillons d'une longueur d'environ 20 cm, coupés en morceaux et placés sur un support en aluminium.

3.1.1.1 Fibres PA66-A.

De manière générale, la surface de cette fibre apparaît lisse à faible grandissement et peut être qualifiée de bonne qualité, comme le montre la micrographie de la figure 3.1.

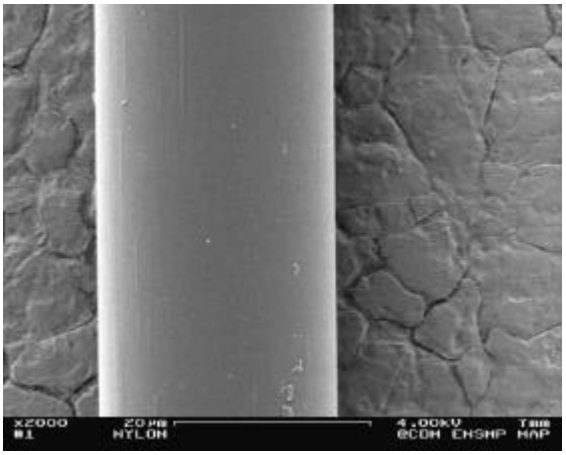


Fig. 3.1 *Surface d'une fibre PA66-A à l'état brut de fabrication.*

Bien que les défauts rencontrés soient peu nombreux – 20% des fibres observées en ont montré – et placés de manière isolée le long des fibres, ceux-ci se présentent sous les deux formes suivantes :

- des entailles perpendiculaires à l'axe de la fibre ou orientées aléatoirement (Figs. 3.2a et 3.2b) et
- des stries parallèles à l'axe de la fibre (Figs. 3.2c et 3.2d).

La figure 3.2 met aussi en évidence l'aspect fibrillaire de la surface de la fibre, avec les fibrilles alignées le long de l'axe de la fibre.

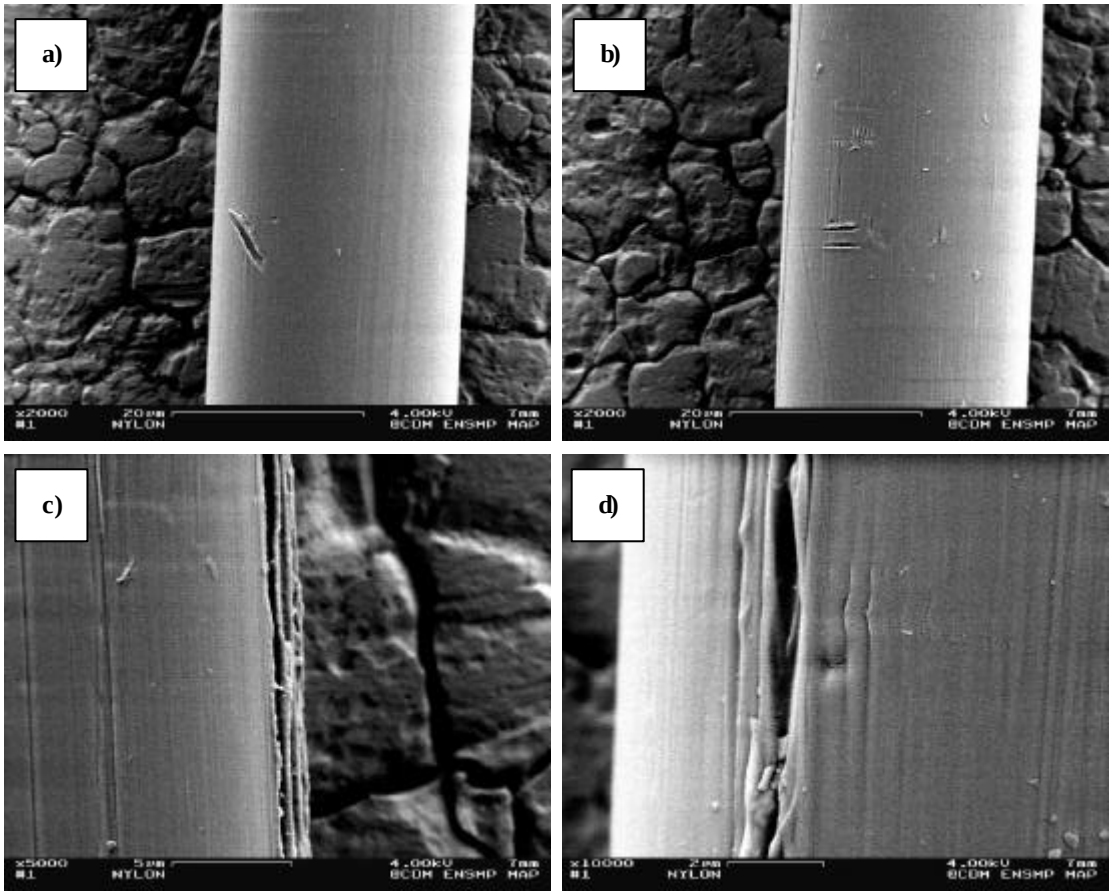


Fig. 3.2 *Micrographies des fibres PA66-A montrant les deux types de défauts : (a) et (b) des entailles, et (c) et (d) des stries parallèles à l'axe de la fibre.*

Des traces d'endommagements provoqués par le contact entre fibres et/ou les outils du procédé de fabrication ont pu être observées sur quelques fibres (Fig. 3.3).

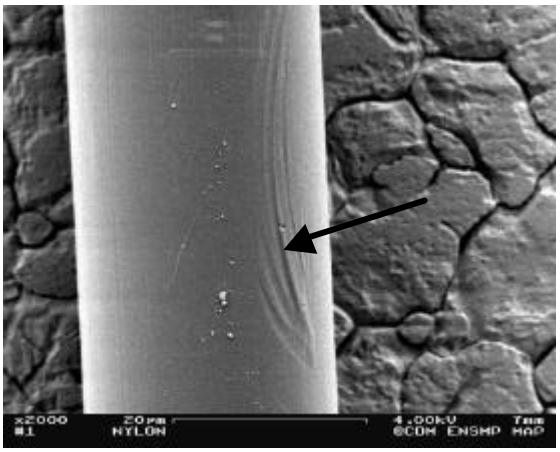


Fig. 3.3 *Fibre PA66-A exhibant des traces d'endommagement provoqué par le contact entre fibres et/ou par les outils de fabrication.*

3.1.1.2 Fibres PA66-B.

Cette fibre montre une bonne qualité en surface (Fig. 3.4a), mais le nombre d'échantillons présentant des défauts s'avère plus important que celui de la fibre PA66-A – environ 35% des fibres observées –. Comme pour la fibre PA66-A, les défauts sont localisés aléatoirement le long des fibres.

La fibre PA66-B montre le même type d'endommagement provoqué lors des contacts entre fibres et/ou lors du passage des fibres dans les différents outils de mise en forme (Figs. 3.4b, 3.4c et 3.4d), de défauts sous forme d'entailles (Figs. 3.5a et 3.5b) et des stries parallèles à l'axe de la fibre (Figs. 3.5c et 3.5d). L'aspect strié de la surface est aussi mis en évidence.

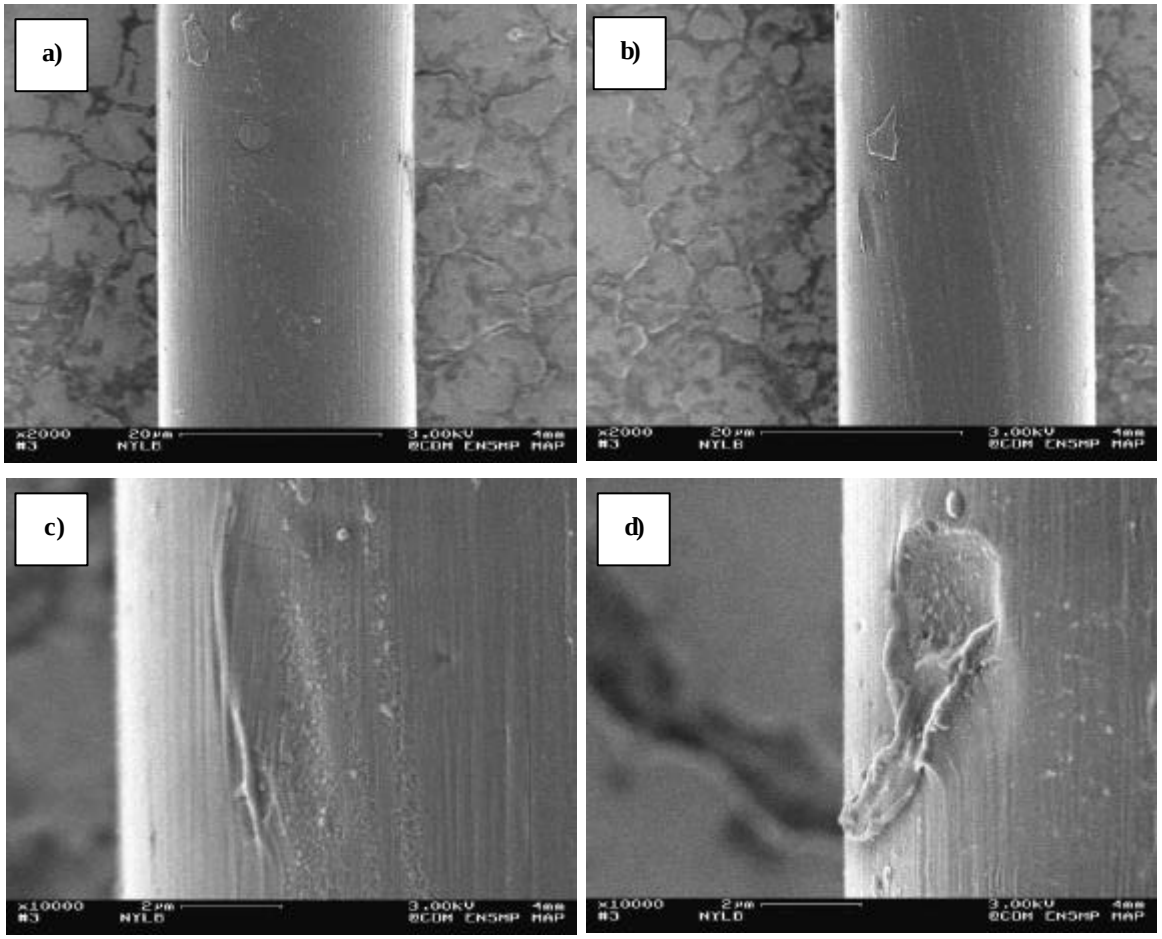


Fig. 3.4 *Micrographies des fibres PA66-B présentant : (a) une fibre "lisse", (b), (c) et (d) des endommagements provoqués par le contact entre fibres.*

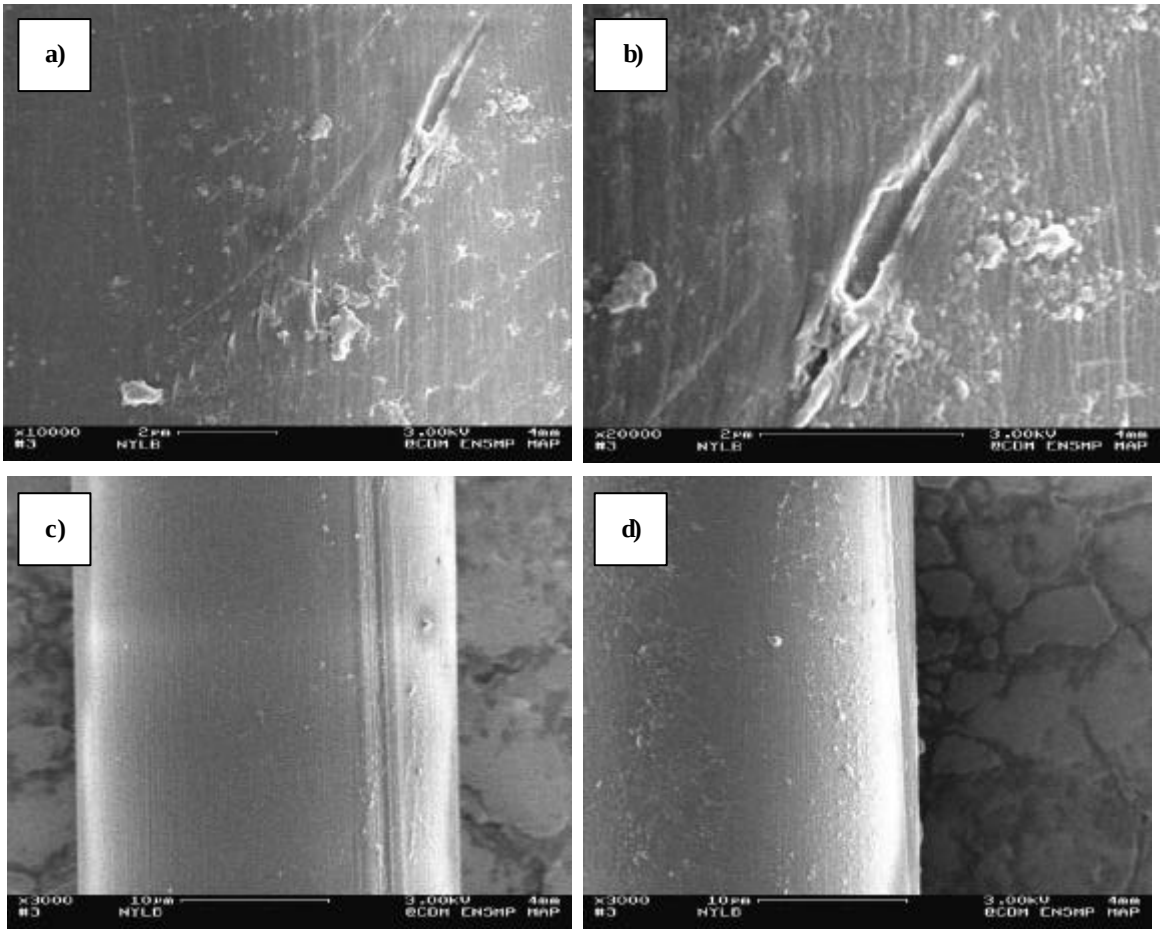


Fig. 3.5 *Micrographies des fibres PA66-B présentant : (a) et (b) des entailles et (c) et (d) des stries parallèles à l'axe de la fibre.*

3.1.1.3 Fibres PET-A.

Les figures 3.6 et 3.7 présentent les différents défauts observés en surface des fibres PET-A. On retrouve le même type de défauts que pour les fibres PA66 :

- Des entailles (Fig. 3.6), parfois très longues comme le montre la figure 3.6d.
- Des stries parallèles à l'axe de la fibre (Fig. 3.7). Ces défauts sont trouvés majoritairement et leur relief est très prononcé, pouvant affecter considérablement le contour circulaire des fibres.
- Des traces d'endommagements provoqués par les contacts fibre-fibre et/ou par les outils de fabrication.

Contrairement aux fibres PA66, la fibre PET-A présente des défauts dans la majorité des échantillons – environ 60% des fibres observées –. De plus, la nature de ces défauts s'avère continue tout au long de la fibre.

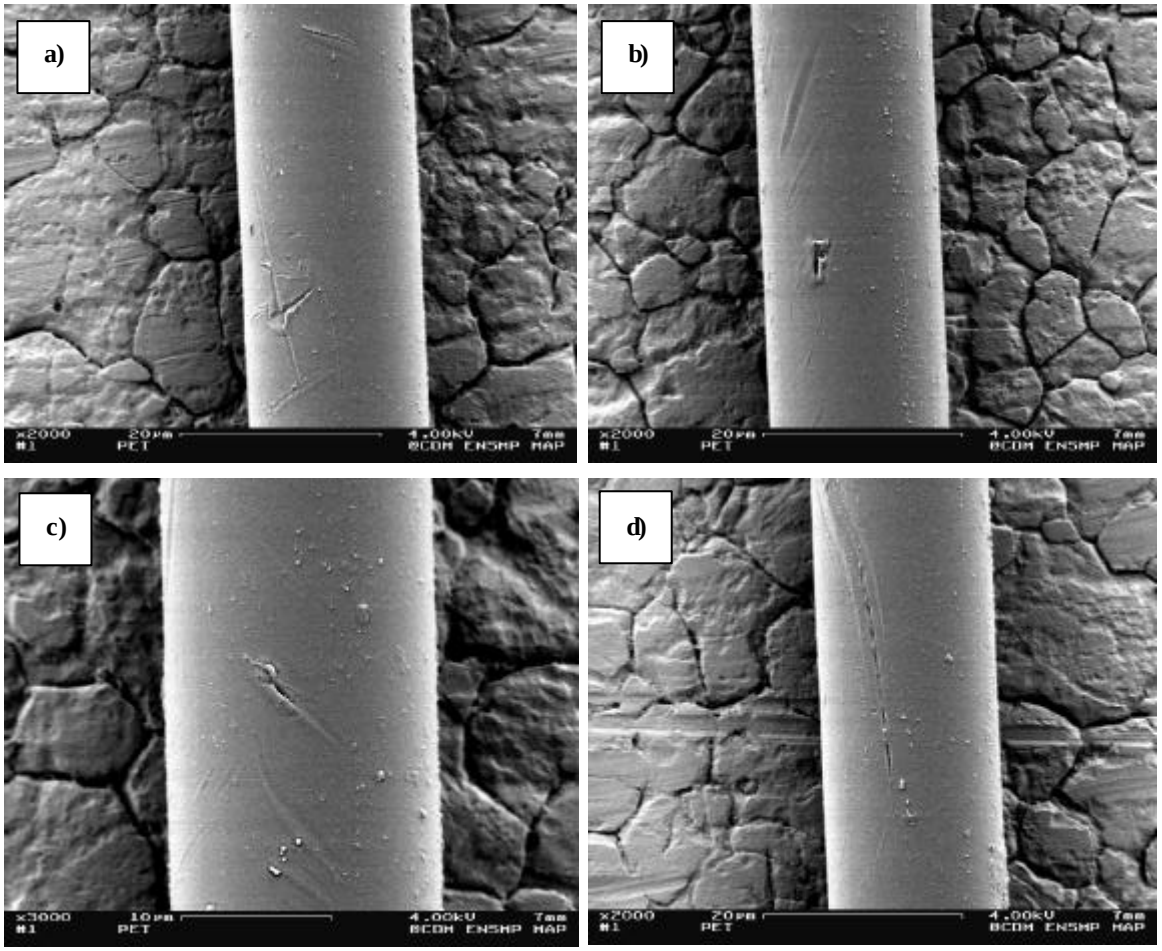


Fig. 3.6 *Micrographies des fibres PET-A montrant des entailles et des traces d'endommagements.*

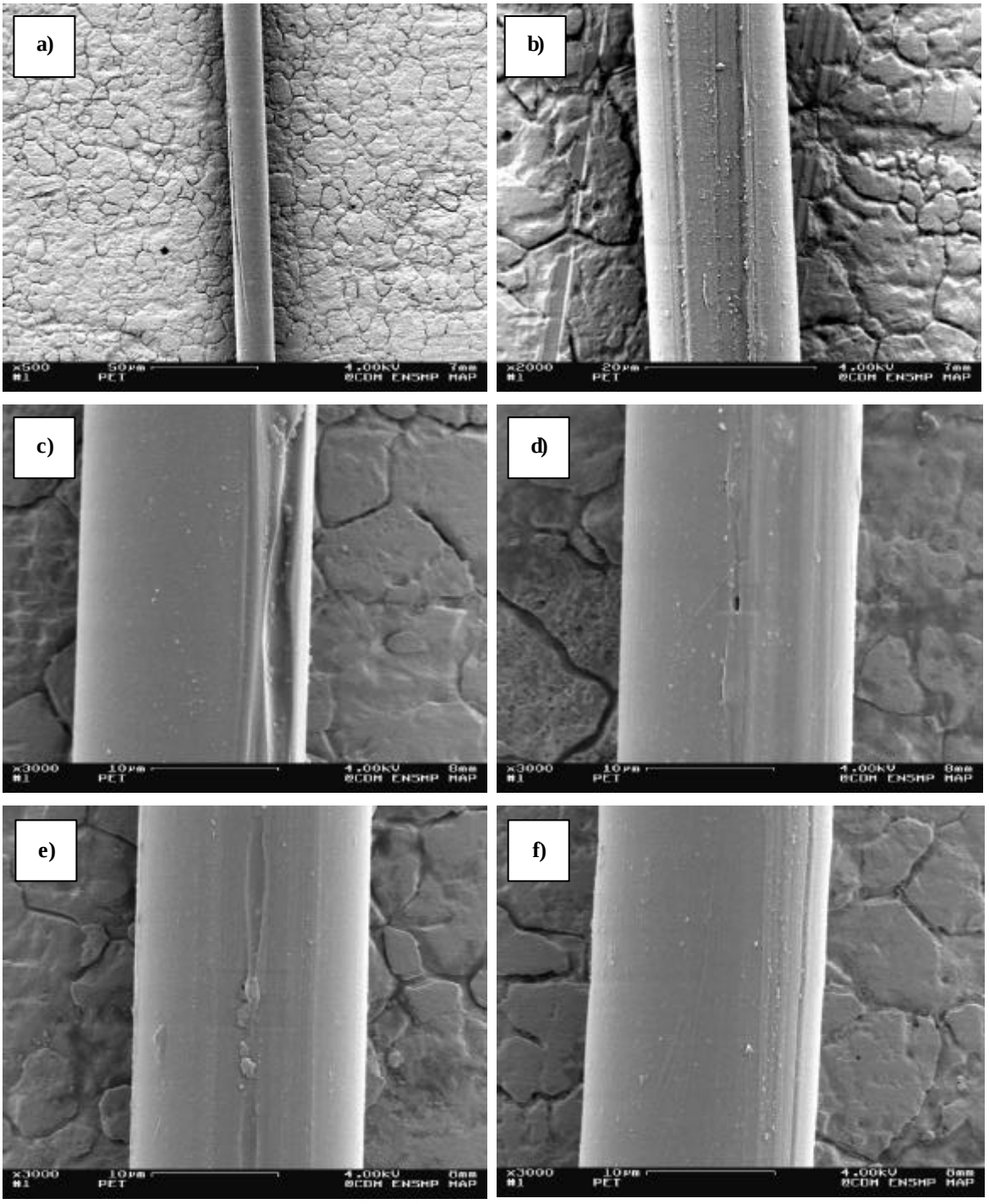


Fig. 3.7 *Micrographies des fibres PET-A présentant des stries parallèles à l'axe de la fibre.*

3.1.1.4 Fibres PET-B.

Les fibres PET-B présentent les mêmes types de défauts que les autres fibres (Fig. 3.8), mais il est très fréquent de voir des entailles à coté des stries. Cependant, le nombre de défauts trouvés est moins important que pour la fibre PET-A (environ 40%).

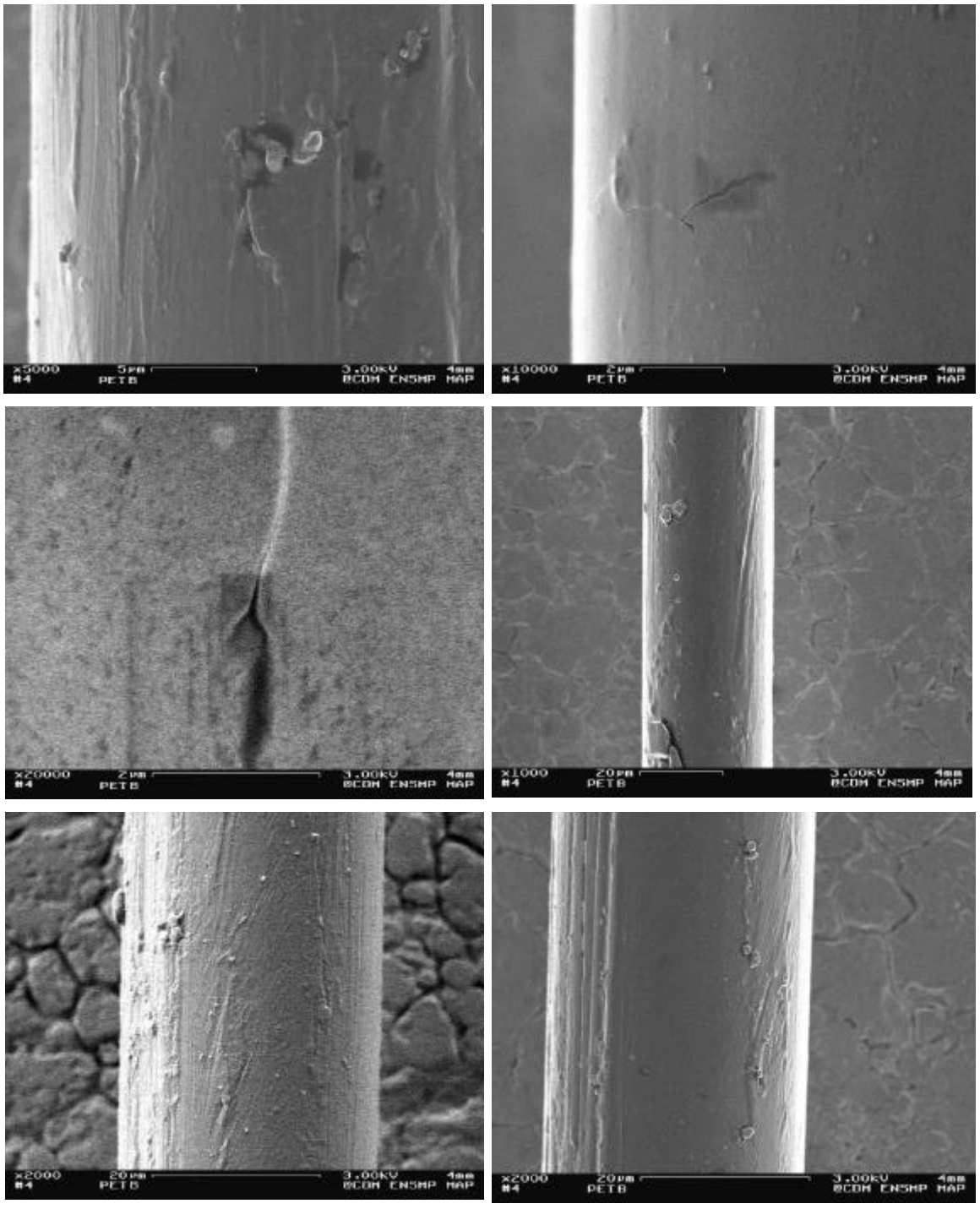


Fig. 3.8 *Micrographies des fibres PET-B présentant des entailles et des stries parallèles à l'axe de la fibre.*

3.1.2 Distribution des diamètres.

Le calcul de la contrainte nominale de traction sur les fibres impose de connaître la section des fibres, puisqu'elle conditionne le calcul de la contrainte à rupture. Deux techniques ont été utilisées pour mesurer le diamètre des fibres : un appareil laser et l'analyse d'images.

3.1.2.1 Mesures laser.

Même si la précision de la nappe laser utilisée pour la mesure des diamètres est de l'ordre de ± 0.1 µm, l'état de surface des fibres (cf. §3.1.1) peut augmenter la dispersion des valeurs obtenues et donc diminuer la précision des mesures.

Pour connaître la dispersion des diamètres, deux procédures ont été appliquées :

- Cinq séries de mesures sur des fibres unitaires de 400 mm de longueur ont été réalisées, pour chaque type de fibre. Pour chaque série, une mesure a été faite tous les 10 mm.

- Trois mesures ont été faites le long de la longueur de jauge de chaque fibre testée mécaniquement (la moyenne de ces mesures a été utilisée pour calculer la section transversale).

L'ensemble des fibres présente des valeurs relativement constantes du diamètre le long des fibres. En effet, la variation de diamètre des fibres PA66-A, PA66-B et PET-B n'a pas excédée de 3% ; quant aux fibres PET-A, elle a été de l'ordre de 5%.

Les diamètres moyens pour chaque variété de fibre sont récapitulés dans le tableau 3.1, tous types de mesures confondus :

Fibre	**PA66-A**	**PA66-B**	**PET-A**	**PET-B**
Nombre de mesures	853	572	707	386
Diamètre moyen (µm)	25.4 ± 0.8	27.1 ± 1.0	21.2 ± 1.4	30.1 ± 1.1

Tableau 3.1 *Diamètres moyens des 4 fibres testées.*

La figure 3.9 montre les histogrammes représentatifs des distributions des diamètres. Un ajustement gaussien s'adapte à ces distributions.

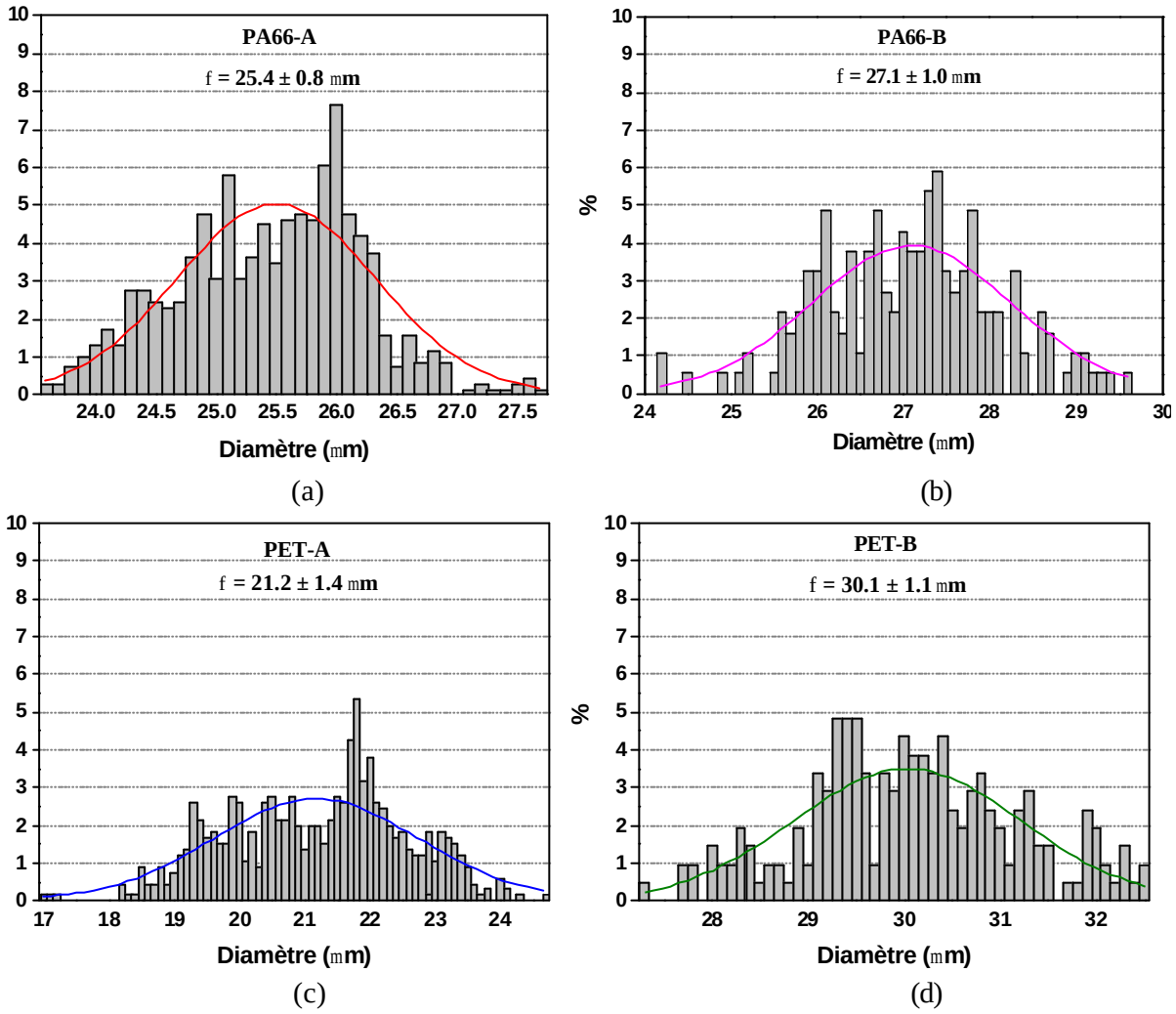


Fig. 3.9 *Distributions de diamètres des fibres (a) PA66-A, (b) PA66-B, (c) PET-A et (d) PET-B.*

Une comparaison des distributions des diamètres normalisés avec les diamètres moyens respectifs est montrée sur la figure 3.10. Cette figure met en évidence que pour les fibres PA66-A, PA66-B et PET-B la dispersion est analogue ; en revanche, une plus grande dispersion est observée pour la fibre PET-A, liée sans aucun doute au grand nombre de défauts trouvés quasiment tout le long de sa surface. En effet, les entailles et stries très prononcées (en cavité ou relief) pourraient être tenues responsables des erreurs sur l'estimation de la valeur du diamètre de la fibre, car lorsqu'elles sont présentes, la fibre perd le contour circulaire de sa section transversale.

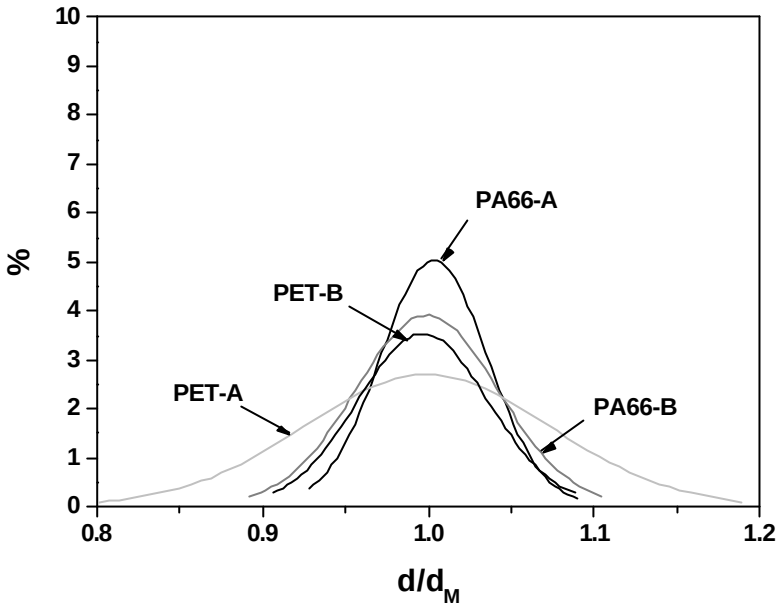


Fig. 3.10 *Comparaison de la distribution des diamètres des fibres PA66 et PET.*

3.1.2.2 Analyse d'images.

L'observation transversale des fibres par analyse d'images a permis de vérifier la forme de la section transversale des fibres, d'établir une comparaison et valider les mesures réalisées à l'aide du laser et ainsi d'estimer la dispersion des diamètres entre fibres d'un même fil (ou mèche).

Les micrographies de la figure 3.11 montrent que les quatre fibres étudiées possèdent une section circulaire et régulière. La présence des défauts superficiels – ici des défauts sur la périphérie – n'a pas été remarquée. Plusieurs fibres ont d'autre part été déformées lors du découpage des échantillons avec le microtome.

Quant à la figure 3.12, elle montre la procédure utilisée pour le traitement statistique des diamètres, mesurés par la technique d'analyse d'images. Sur les photos prises au MEB, le contour des fibres est reconstitué le plus précisément possible et l'aire de chaque cercle est calculée en pixels carrés et transformée en micromètres carrés.

Les diamètres moyens pour chaque fibre sont résumés dans le tableau 3.2. Les valeurs obtenues sont similaires à celles obtenues par les mesures laser (Tableau 3.3).

L'incertitude du traitement par l'analyse d'images dépend de la précision de séparation des contours et de la régularité géométrique. Les résultats diffèrent quelque peu entre les deux techniques de par le nombre plus faible de mesures faites par l'analyse d'images, que par la technique laser.

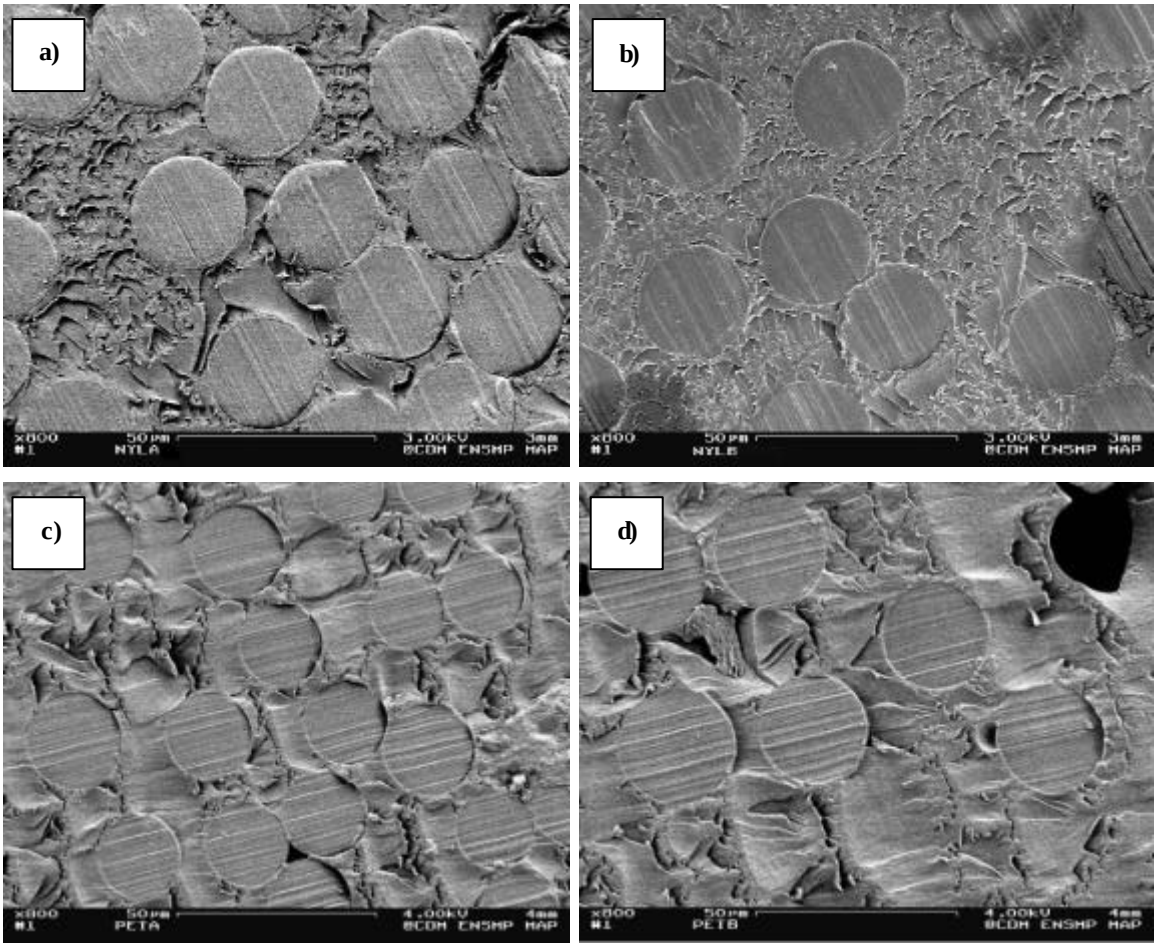


Fig. 3.11 *Section transversale des fibres (a) PA66-A, (b) PA66-B, (c) PET-A et (d) PET-B.*

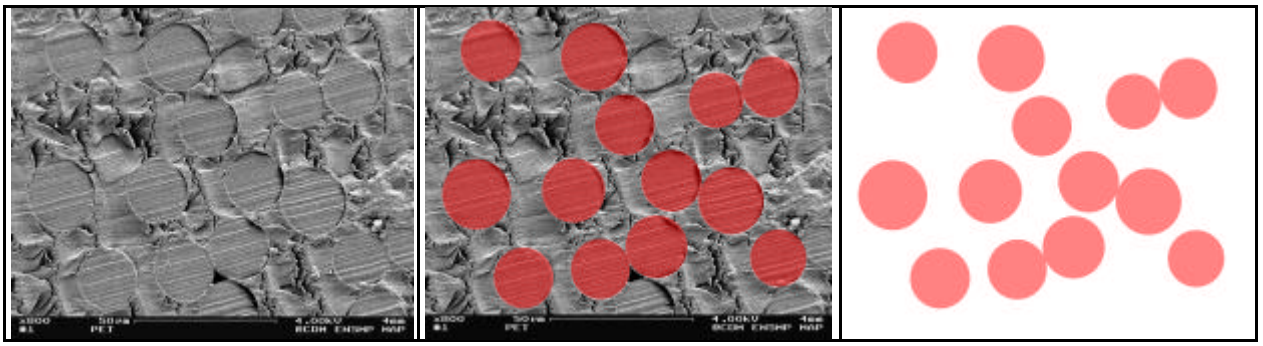


Fig. 3.12 *Mesure des diamètres des fibres par l'analyse d'images.*

Fibre	PA66-A	PA66-B	PET-A	PET-B
Nombre de mesures	**79**	**47**	**100**	**58**
Diamètre moyen (µm)	**25.2 ± 0.9**	**27.4 ± 1.4**	**21.2 ± 1.1**	**29.8 ± 0.8**

Tableau 3.2 *Diamètres moyens des 4 types de fibres obtenus par l'analyse d'images.*

Fibre	PA66-A	PA66-B	PET-A	PET-B
$d_{M\ Laser}$ (µm)	**25.4** ± **0.8**	**27.1** ± **1.0**	**21.2** ± **1.4**	**30.1** ± **1.1**
$d_{M\ Anayse\ d'images}$ (µm)	**25.2** ± **0.9**	**27.4** ± **1.4**	**21.2** ± **1.1**	**29.8** ± **0.8**

Tableau 3.3 *Comparaison des diamètres obtenus par les deux techniques de mesure.*

3.2 Calorimétrie différentielle à balayage.

3.2.1 Température et enthalpie de fusion. Taux de cristallinité.

La figure 3.13 présente les thermogrammes des fibres PA66-A et PA66-B. La fibre PA66-A laisse observer un léger pic exothermique dont la valeur maximale se trouve à environ 255±0.9°C et un pic de fusion à 260.1±0.7°C. Pour la fibre PA66-B, ces deux pics se présentent respectivement à 249±1.0°C et 254.4±1.1°C. Le pic exothermique est le résultat d'une recristallisation qui est d'autant plus importante que le pic est important et pointu. La comparaison des deux courbes permet d'en déduire que la fibre PA66-A recristallise peu par rapport à la fibre PA66-B. Ce phénomène peut être expliqué du fait que la fibre PA66-A possède un indice de cristallinité plus important que la fibre PA66-B. Quant aux différentes températures de fusion déterminées, elles suggèrent deux tailles de cristallites et/ou deux types de perfection cristalline, qui pourront aussi être corrélés aux résultats de diffraction de rayons-X et d'analyse Raman.

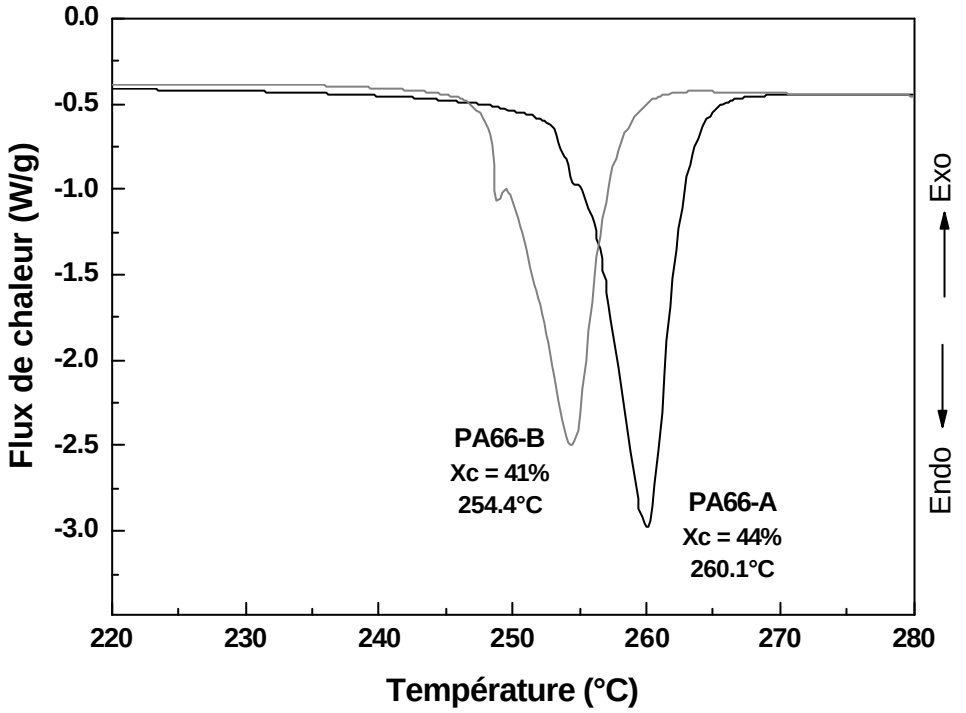


Fig. 3.13 *Thermogrammes DSC des fibres PA66-A et PA66-B.*

D'autre part, les 2 thermogrammes DSC, à la fois pour la fibre PA66-A et la fibre PA66-B, présentent une légère asymétrie à gauche, qui peut s'expliquer par des degrés d'organisation différents [HAG78, OUD86, NAS00, MAR03A] :

- des formes cristallines distinctes,
- des populations de tailles de cristallites,
- des distorsions du cristal.

Selon la littérature [KHA92, VAN95, VAN96, KHA97, SIM98], l'asymétrie des pics résulte de la vitesse de refroidissement du matériau pendant son procédé de fabrication, elle donne une indication sur le degré de perfection cristalline et de la taille de cristallites.

L'intégration des pics de fusion donne l'enthalpie ΔH_f de la transformation et permet d'en déduire l'indice de cristallinité, en faisant le rapport de la valeur obtenue sur l'enthalpie d'un cristal parfait $\Delta H_f°$ qui est estimé à 196 J/g [BRA99]. Le tableau 3.4 donne une vue d'ensemble de tous ces résultats.

Paramètre	PA66-A	PA66-B
T_f (°C)	260.1 ± 0.7	254.4 ± 1.1
H_f (J/g)	85.4 ± 5.6	80.4 ± 5.2
Xc_{DSC} (%)	44 ± 2.9	41 ± 2.8

Tableau 3.4 *Valeurs obtenues de la DSC conventionnelle.*

Ces résultats révèlent un taux de cristallinité supérieur pour la fibre PA66-A (Xc_{DSC} = 44%) par rapport à celui de la fibre PA66-B (Xc_{DSC} = 41%). Du fait de la difficulté de préparation des échantillons, de la conduite des essais et des différentes valeurs de ΔH_f rapportées dans la bibliographie, la DSC ne permet d'atteindre que des valeurs approximatives du taux de cristallinité. Les résultats seront donc comparés par la suite aux résultats obtenus par diffraction des rayons X.

3.2.2 Température de transition vitreuse.

Le thermogramme présenté sur la figure 3.14 a été obtenu sur la fibre PA66-A ; il permet de distinguer les signaux de flux de chaleur réversible REV, de flux de chaleur irréversible NREV ainsi que de flux de chaleur spécifique total FC, après avoir soumis les échantillons à des cycles DSC modulés. Le signal REV, basé sur la modification directe de chaleur spécifique, a permis de mesurer la température de transition vitreuse. La méthode consiste à déterminer le plus précisément possible les points d'inflexion notés 1 et 2 sur la courbe REV (Fig. 3.14) et la Tg est ensuite estimée à l'aide du logiciel (Société TA Instuments). Ce paramètre peut être aussi obtenu par l'"onset" du signal FC mais la précision s'avère moins importante. Les valeurs de la Tg sont répertoriées dans le tableau 3.5 pour les deux types de fibres.

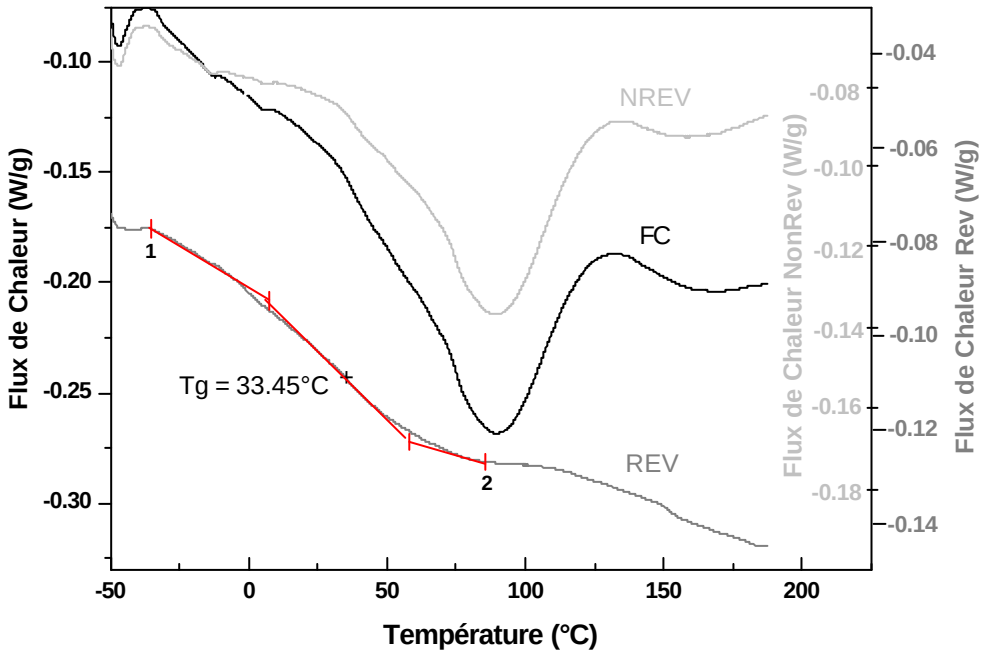


Fig. 3.14 *Mesure de la température de transition vitreuse pour la fibre PA66-A.*

Paramètre	PA66-A	PA66-B
Tg (°C)	33.5 ± 0.9	39.5 ± 0.7

Tableau 3.5 *Température de transition vitreuse pour les fibres PA66-A et PA66-B.*

La température de transition vitreuse de la fibre PA66-B (39.5 ± 0.7°C), estimée de manière identique que la fibre PA66-A, est plus importante que celle de la fibre PA66-A (33.5 ± 0.9 °C). L'erreur est calculée à partir de la mesure sur 5 échantillons pour chaque type de fibre.

Les valeurs de Tg pour les deux fibres sont proches de celles indiquées dans le tableau 2.1 pour les conditions de 50% HR. Néanmoins, selon les résultats du taux de cristallinité (Tableau 3.4) et les considérations faites dans le paragraphe 2.5.3, la fibre PA66-A, dont le taux de cristallinité est supérieur, devrait avoir une Tg plus importante que celle la fibre PA66-B.

Cet effet inverse pourrait être attribuée à la préparation des échantillons et, notamment, à l'influence de l'humidité sur la température de transition vitreuse. De par le faible nombre de mesures effectuées, il s'avère nécessaire de réaliser une approche statistique des valeurs par le biais d'une trentaine d'essais, adaptée à la MDSC, telle que Khanna et al. [KHA95] le préconisent**.**

3.3 Diffraction des Rayons-X aux grands angles.

La figure 3.15 présente une superposition des diffractogrammes collectés. Une décroissance de l'intensité diffractée avec l'angle azimutal est clairement mise en évidence, révélant la texturation du matériau.

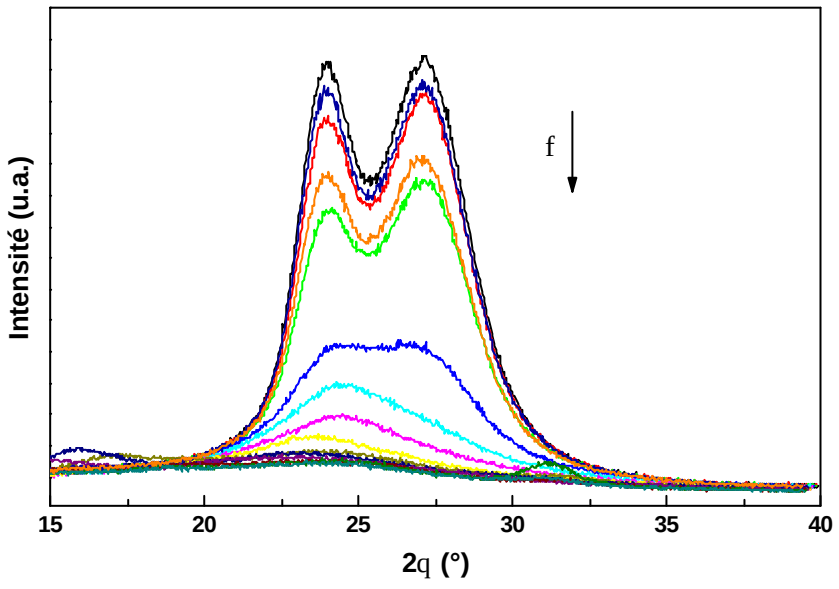


Fig. 3.15 *Superposition des diffractogrammes pour plusieurs angles azimutaux (fibre PA66-A).*

La figure 3.16 présente le diffractogramme équatorial de la fibre PA66-A décomposé en deux pics "cristallins" et un halo amorphe. Il permet d'identifier les phases en présence dans le matériau : les deux pics principaux correspondent respectivement aux plans de diffraction (100) et (010),(110).

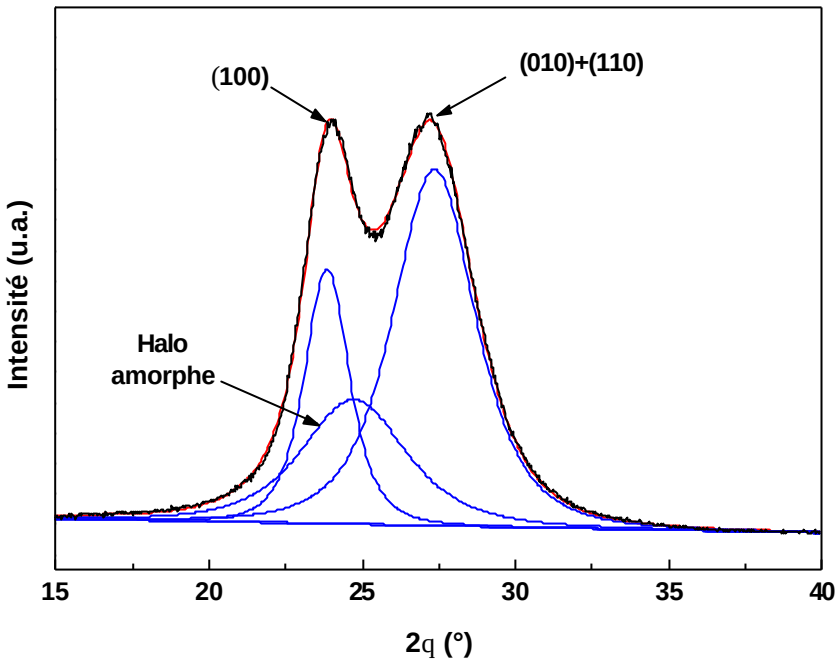
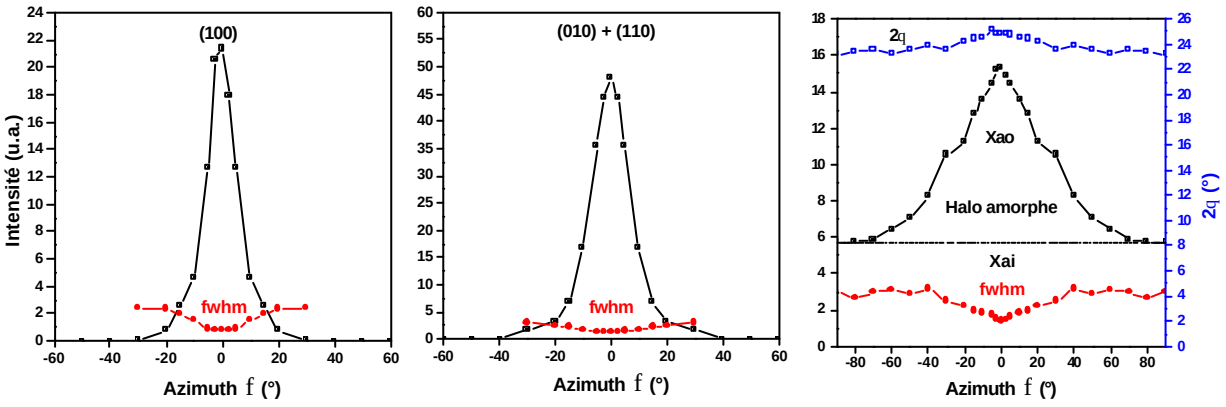


Figure 3.16 *Diffractogramme q-2q équatorial de la fibre PA66-A décomposé en contributions cristallines et amorphe.*

Les résultats de la décomposition pour la fibre PA66-A sont représentés en fonction de l'angle azimutal sur la figure 3.17. Les courbes pour la fibre PA66-B [MAR03A] ont la même allure et les indices introduits ici ne fournissent que des grandeurs relatives. Les résultats obtenus pour chacune des fibres peuvent être comparées dans le tableau 3.6 et graphiquement sur la figure 3.18.



(a) (b) (c)

Fig. 3.17 *Evolutions des paramètres pour la fibre PA66-A : (a) plan cristallin (100), (b) plan cristallin (010),(110) et (c) halo amorphe.*

Paramètre	PA66-A	PA66-B
TAC_{100} (Å)	58	56
IPC_M (%)	3.52	3.57
IPC (% α1)	82.4	84.03
Xc (%)	43.5	38.8
Xao (%)	18.4	20.2
Xai (%)	38.1	41.0
Fao	0.325	0.330
fc	0.972	0.976
fa	0.629	0.648
fao	0.815	0.858
Xc_{DSC} (%)	44	41

Tableau 3.6 *Paramètres microstructuraux des fibres PA66-A et PA66-B obtenus par décomposition des pics de diffraction.*

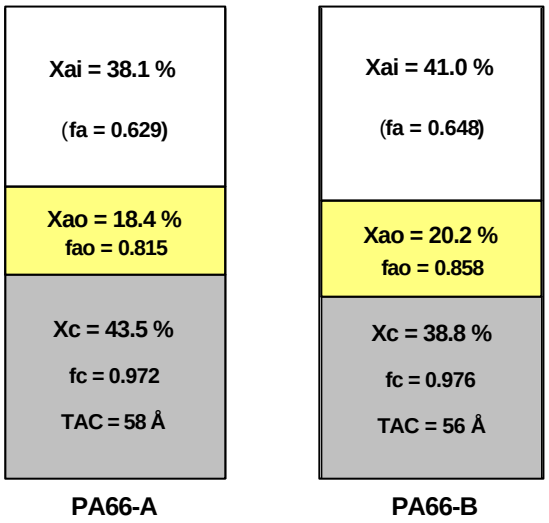


Fig. 3.18 *Comparaison des résultats de DRX pour les fibres PA66-A et PA66-B à l'état brut de fabrication.*

3.3.1 Le domaine "cristallin".

3.3.1.1 Largeur à mi-hauteur et taille apparente de cristallites.

Comme le présentent les figures 3.17a et 3.17b, la largeur à mi-hauteur (lmh) est minimale à l'équateur pour les plans cristallins (100) et (010),(110) et augmente lorsque ϕ accroît. Traduit en terme de taille de cristallites, ce résultat signifie que durant le procédé de fabrication des fibres, les cristallites les plus grosses et les plus régulières sont orientées préférentiellement suivant l'axe de la fibre. Heuvel et Huisman [HEU81] ainsi que Salem et al. [SAL87] ont d'ailleurs montré que la forme de la distribution varie avec l'étirage de la fibre : un étirage croissant entraîne un resserrement de la distribution des tailles de cristaux autour de l'équateur. Le tableau 3.6 indique une différence de la taille des cristallites du pic α1 pour la position équatoriale : 58 Å pour la fibre PA66-A et 56 Å pour la fibre PA66-B. On peut supposer que cette différence s'explique par des procédés de fabrication distincts des fibres, dont la provenance ne sera pas précisée (d'où les appellations PA66-A et PA66-B), du point de vue des conditions thermiques d'élaboration et de refroidissement :

- soit le temps de refroidissement pour la fibre PA66-A est plus long que pour la fibre PA66-B,
- soit les conditions de refroidissement pour la fibre PA66-A sont moins sévères que pour la fibre PA66-B,

ce qui peut permettre aux cristallites de grossir.

3.3.1.2 Indices de perfection cristalline.

Un traitement thermique provoque une augmentation notable de la densité et de la perfection cristalline. Les cristaux imparfaits, donc instables, recristallisent en effet sous l'action du traitement thermique. Cette augmentation globale de la perfection cristalline peut être évaluée à l'aide de l'indice ICP. D'après le calcul de cet indice (tableau 3.6), le domaine cristallin de la fibre PA66-A possède un degré de perfection moindre (82.4%) que celui de la fibre PA66-B (84.03%). Cette différence peut être due, encore une fois, aux conditions distinctes du traitement thermique que chaque type de fibre subit.

3.3.1.3 Indice de cristallinité.

Les indices de cristallinité montrent un degré de cristallisation plus important pour la fibre PA66-A (43.5%) que pour la fibre PA66-B (38.8%), ce qui est cohérent et en accord avec les résultats des taux de cristallinité obtenus avec la calorimétrie différentielle à balayage (cf. Fig. 3.13) et valident la méthode de décomposition utilisée. Ces différences entre les taux de cristallinité démontrent que la fibre PA66-B a subi un refroidissement plus rapide que la fibre PA66-A, induisant pour la fibre PA66-B une phase amorphe plus importante et une taille de cristallites plus faible que celle de la fibre PA66-A. En effet, il est connu que la vitesse de refroidissement que l'on impose à une masse fondue de polymère détermine le degré de cristallinité [OUD94]. Ce dernier sera d'autant plus faible que le refroidissement sera rapide. Dans le cas d'un refroidissement très rapide (par exemple, lors d'une trempe dans de l'azote liquide), on pourra même obtenir un polymère complètement amorphe.

Cependant, comme il a été déjà remarqué (cf. §3.2.2), les résultats de la température de transition vitreuse ne sont pas en accord avec les valeurs du taux de cristallinité évalués par DSC et par DRX.

3.3.1.4 Degré d'orientation de la phase cristalline.

Les domaines cristallins des deux types de fibre montrent un degré d'orientation élevé (tableau 3.6). La fibre PA66-B est la fibre présentant le degré d'orientation le plus important (fc = 0.976), par rapport à celui de la fibre PA66-A (fc = 0.972). L'orientation des chaînes peut dépendre de plusieurs facteurs parmi lesquels on peut citer [PON98] :

- les encombrements stériques
- les points d'ancrage des chaînes
- la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires.

Aucune information sur ces données n'a été fournie concernant les fibres testées ; cependant, elles doivent être à l'origine des différences observées entre les deux types de fibre. En effet, il est légitime de penser qu'un matériau possédant des chaînes macromoléculaires plus longues puisse être mieux orienté qu'un matériau possédant des chaînes courtes, du fait notamment des ancrages.

3.3.2 Le domaine "amorphe".

3.3.2.1 Largeur à mi-hauteur et position du pic amorphe.

L'étude des phases amorphes a été réalisée au travers de l'analyse de la variation des propriétés du halo amorphe en fonction de l'angle azimutal ϕ (fig. 3.17c). Pour les deux types de fibres PA66 testés, la largeur à mi-hauteur du pic et sa position 2θ subissent ainsi des évolutions significatives avec ϕ : la largeur à mi-hauteur est minimale près de l'équateur et augmente pour se stabiliser à une valeur maximale près des positions méridionales. Une évolution symétrique caractérise les variations de la position. Cette double variation illustre l'hétérogénéité de la phase amorphe qui révèle une densité supérieure en position équatoriale par rapport à la position méridionale.

3.3.2.2 Les phases amorphe orientée et amorphe isotrope.

La courbe de variation Intensité diffractée/Angle azimutal représentée par la figure 3.17c révèle une nature hétérogène des phases amorphes. La singularité de cette courbe se situe au niveau de la ligne de base qui correspond à une intensité non-nulle. L'intensité intégrée sous cette ligne de base représente une fraction importante de l'intensité totale diffractée par les phrases amorphes. D'après Murthy et al. [MUR95B], cette partie inférieure de la courbe résulte de la diffraction par des chaînes orientées aléatoirement qui constituent la phase amorphe isotrope. Quant à la partie supérieure à la ligne de base, elle correspond à la composante anisotrope de la phase amorphe constituée de chaînes orientées préférentiellement suivant l'axe des fibres. Ainsi, d'après les variations d'intensités $I(\phi)$ et en supposant que la composante isotrope reste indépendante de l'angle azimutal (sous la ligne de base), l'indice de phase amorphe orienté Xao et l'indice de phase amorphe isotrope Xai sont définis. La fraction relative de phase amorphe qui est orientée Fao s'obtient en effectuant le rapport de l'aire se situant au-dessus de la ligne de base par l'aire totale diffractée par les phases amorphes.

3.3.2.3 Indices des phases amorphes et fraction de la phase amorphe orientée.

Le tableau 3.6 indique que la fibre PA66-B possède un indice et une fraction de phase amorphe orientée (Xao = 20.2, Fao = 0.330) plus importants que ceux de la fibre PA66-A (Xao = 18.4, Fao = 0.325).

3.3.2.4 Degré d'orientation des phases amorphes.

Le degré d'orientation global de la phase amorphe fa et le degré d'orientation de la phase amorphe orientée fao de la fibre PA66-B (fa = 0.648, fao = 0.858) sont plus importants que ceux de la fibre PA66-A (fa = 0.629, fao = 0.815). Ces différences des degrés d'orientation amorphe peuvent s'expliquer avec les mêmes considérations faites pour le degré d'orientation cristalline (cf. §3.3.1).

3.4 Choix des sondes Raman.

Cette technique a été utilisée pour analyser les fibres PA66-A et PA66-B à l'état brut de fabrication, afin de connaître les possibles (di)similitudes microstructurales et tenter de trouver la réponse aux différences de comportement qu'elles présentent, lors de la sollicitation en fatigue.

Dans un travail préliminaire [MAR03A], le comportement des domaines cristallins de la fibre PA66-B sous des charges de tension avait été analysé et le rôle important des domaines amorphes a été pressenti. Ici, le comportement de la partie amorphe sera examiné, conjointement avec celui de la partie cristalline.

3.4.1 Choix de bandes vibrationnelles.

Deux polarisations ont été analysées : la fibre a été positionnée parallèlement au vecteur de polarisation du laser (noté //) ou bien perpendiculairement (noté $\perp$). Sur la figure 3.19, on remarque la forte polarisation de la réponse vibrationnelle basse fréquence (100 cm^{-1}). Cette forte polarisation du spectre Raman résulte du caractère uniaxial de la fibre, l'axe de la fibre correspondant à un axe d'orientation des entités cristallines [MAR03A].

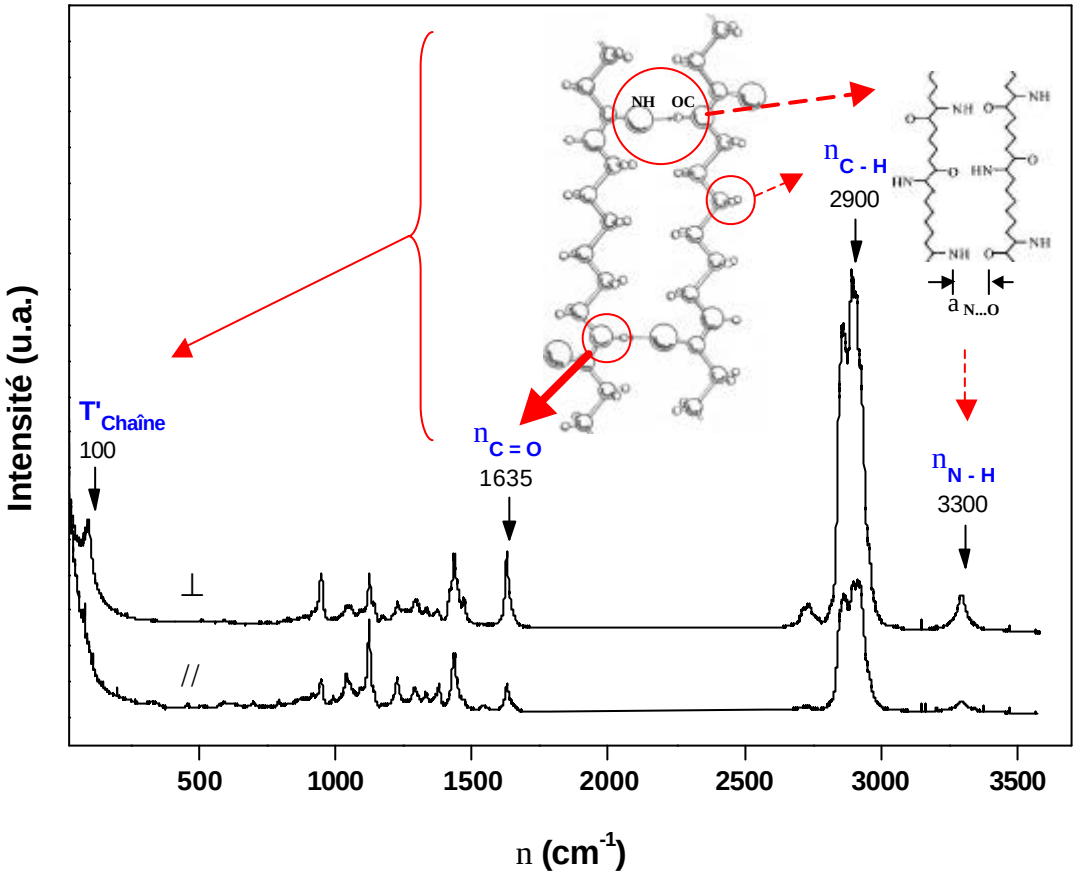


Fig. 3.19 *Spectres Raman d'une fibre PA66-A (polarisations ^ et //). Les principaux modes sont indiqués.*

Des principaux modes présentés sur la figure 3.19, les bandes à 100 et à 3300 cm^{-1} obtenues en polarisation perpendiculaire ont été considérées :

1. La bande à 100 cm^{-1}, notée $T'_{Chaîne}$, est très sensible à l'orientation, possède une intensité importante, ce qui indique que le mouvement met en jeu les liaisons riches en électrons (C-C, C-N et O=C). Cette bande présente des évolutions significatives lors des perturbations externes, telles que l'application d'une charge.

2. La bande à 3300 cm^{-1}. De par son caractère propre, le proton rentrant dans la sphère de covalence de l'azote, la liaison NH établit une liaison hydrogène avec les atomes voisins comme N ou O dès que la distance N-X est inférieure à ~ 2.95 Å. Les variations du nombre d'ondes du mode d'élongation $?_{N-H}$ en fonction des distances N-X sont assez bien documentés [NOV74, COL94] et de façon générale les évolutions $?_{(X-H.....Y)}$ permettent de mesurer les distances X….Y avec précision.

3.4.2 Phases amorphe et cristalline.

Marcellan et al. [MAR03A], ayant étudié le comportement en traction de fibres PA66 à l'aide de plusieurs techniques, dont la spectroscopie Raman, ont considéré que la raie à basse fréquence (100 cm^{-1}) était formée d'une seule composante provenant de la phase cristalline, négligeant une éventuelle composante provenant de la phase amorphe. Les résultats de spectroscopie Raman sur les fibres à l'état brut, notamment la mise en évidence d'un effet cœur/peau, et ceux des changements microstructuraux révélés lors de la sollicitation en traction, ont été analysés en fonction du seul domaine cristallin. Les mesures de diffraction de rayons X aux grands angles que ces chercheurs – et celles d'autres comme Ponnouradjou [PON98] pour les fibres PA6 – ont cependant clairement mis en évidence l'existence de plusieurs phases : cristalline, amorphe orientée et amorphe isotrope en proportion quasi-comparable.

Dans cette étude, les deux composantes (amorphe et cristalline) seront prises en compte (Fig. 3.20) :

1. A partir des mesures de DRX, en supposant un type de désordre par domaine, de nombreux auteurs considèrent les fibres organiques comme constituées par une phase cristalline et une phase amorphe, incluant des variétés amorphes isotrope et orientée. Cependant, les spectres de DRX peuvent s'expliquer avec le para cristal.

2. Selon l'hypothèse précédente, les signatures vibrationnelles doivent être différentes pour une phase amorphe et pour une phase cristalline. Une phase amorphe possède une signature plus large, une distribution de configuration du nombre d'ondes des modes internes (déformation, élongation) peu ou pas modifiée, car la distance des liaisons covalentes (C-C-, C-H, C-N, C=O) est pratiquement inchangée. Par contre, avec les modes externes (T', R' des groupements vibrationnels ou de toute la maille vibrationnelle) le nombre d'ondes diminue, car la densité d'une phase amorphe est inférieure à celle d'une phase cristalline. Si la phase cristalline est polarisée (en particulière avec l'axe de la fibre), la phase amorphe isotrope sera peu polarisée.

3. Si l'hypothèse est fausse :
   - les modes auront des formes complexes dues à la superposition de la distribution des différentes contributions,
   - il n'y aura pas d'effet de la densité pour les modes externes,
   - la décomposition sera complexe (pic bozon et aile de Rayleigh quand il s'agit d'un liquide visqueux).

On fait l'hypothèse de l'existence d'une phase cristalline et d'une autre phase (pouvant être para). La phase cristalline (plus la phase amorphe orientée) sera caractérisée par un pic fin fortement polarisé du fait de son caractère uniaxial; l'essentiel de la contribution non polarisée correspondra à la phase amorphe. Les mêmes composantes qui existent pour la phase cristalline doivent aussi exister pour la phase amorphe.

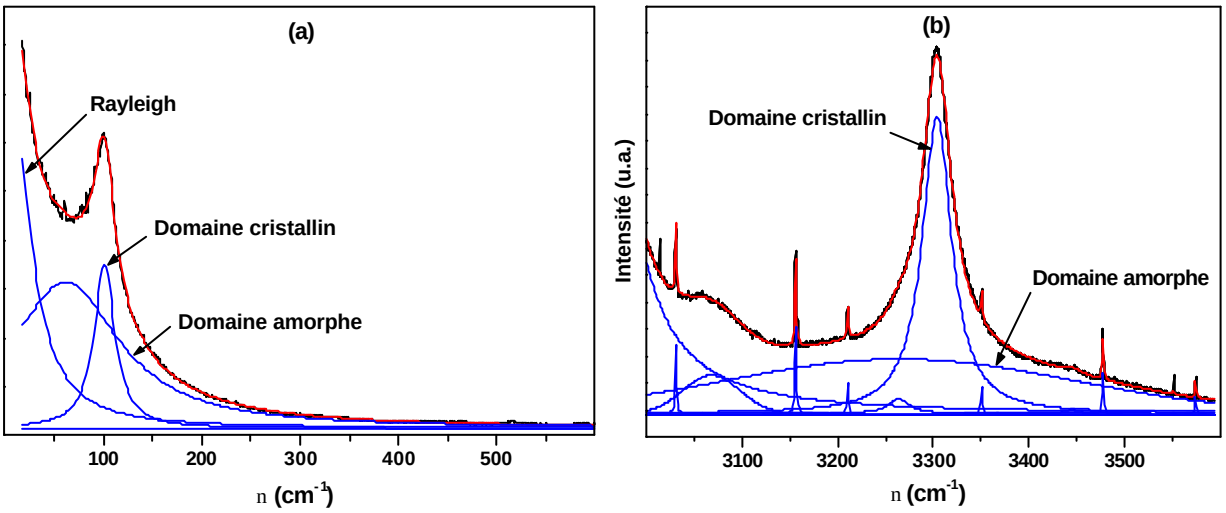


Fig. 3.20 *Décomposition de (a) la bande à 100 cm^{-1} et de (b) la bande à 3300 cm^{-1} en phases cristalline et amorphe (polarisations perpendiculaires).*

Une comparaison de la décomposition de la bande à 100 cm^{-1} en polarisation parallèle (Fig. 3.21) avec celle en polarisation perpendiculaire (Fig. 3.20a) permet de vérifier l'orientation préférentielle de la microstructure : le signal est essentiellement dû à la raie Rayleigh et la contribution de la phase cristalline est négligeable.

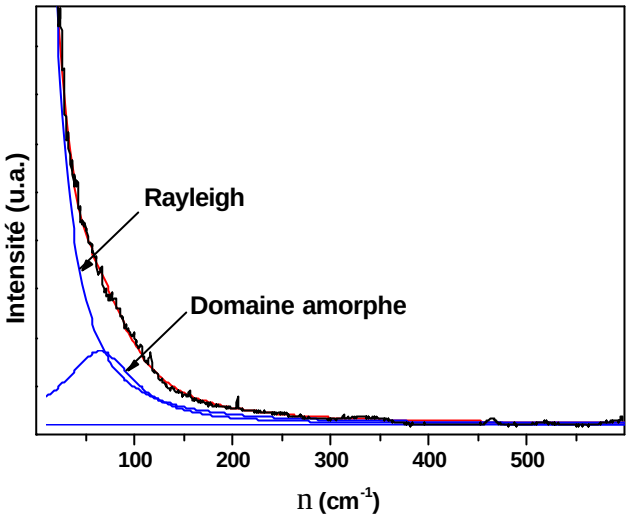


Fig. 3.21 *Décomposition de la bande à 100 cm^{-1} en polarisation parallèle.*

En considérant les intensités de la phase cristalline et de la phase amorphe des raies à 100 et 3300 cm^{-1} en polarisation perpendiculaire, on obtient un taux de cristallinité d'environ 50%. Les résultats de diffraction de rayons-X aux grands angles ont donné 43.5% de phase cristalline et 18.4% de phase amorphe orientée pour la fibre PA66-A et de 38.8 et 20.2%, respectivement, pour la fibre PA66-B (cf. Tableau 3.6), ce qui rend relativement cohérent cette décomposition des spectres Raman en deux composantes "cristalline" et "amorphe".

Cependant, étant donné que la composante Rayleigh est difficile à modéliser (convolution de la raie Rayleigh avec la fonction d'appareil) il conviendra de confronter les résultats de la spectroscopie Raman à ceux des autres méthodes.

3.4.3 Contrainte résiduelle cœur/peau.

Avant d'analyser les modifications que les fibres subissent lorsque elles sont soumises à des sollicitations mécaniques, une analyse des fibres à l'état brut de fabrication est nécessaire.

Marcellan et al. [MAR03A] ont identifié que les fibres PA66 présentent un écart significatif du nombre d'onde basse fréquence entre les mesures faites sur la surface (peau) et le centre (cœur) des fibres, attribué à une hétérogénéité structurale et de contrainte cœur/peau (Fig. 3.22a).

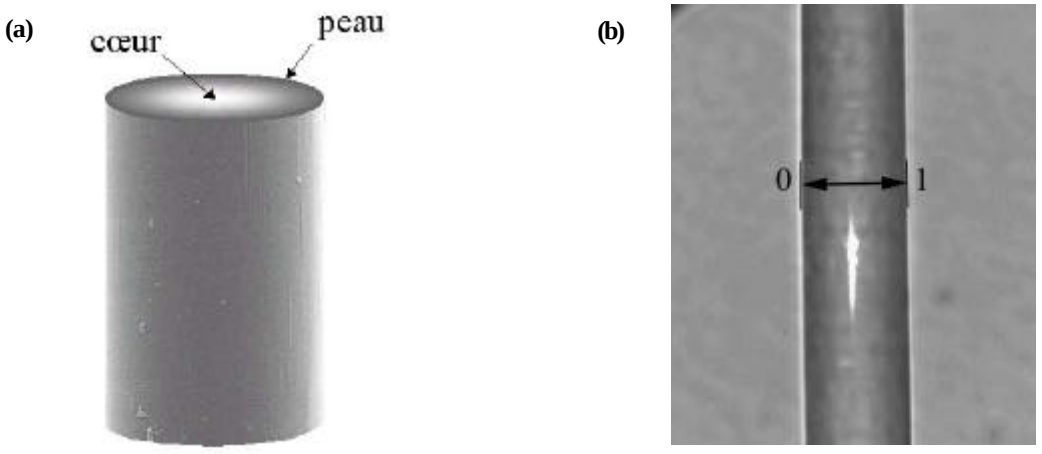


Fig. 3.22 *(a) Structure cœur/peau des fibres PA66. (b) Schéma de la mesure le long du diamètre de la fibre ; la taille du faisceau laser est montrée.*

Sur la base de ces résultats, des profils linéaires (ou "traversées") à travers la section diamétrale des fibres libres de toute sollicitation mécanique ont été exécutés (Fig. 3.22b). Le laser a été focalisé sur les bords des fibres et déplacé automatiquement le long de la section transversale par le mouvement de la platine micrométrique X-Y. La figure 3.23 montre les résultats obtenus pour trois fibres PA66-A. Les résultats confirment l'existence des contraintes résiduelles entre le cœur et la peau de la fibre, établie par Marcellan et al. Un comportement similaire a été observé pour les deux fibres PA66-A et PA66-B.

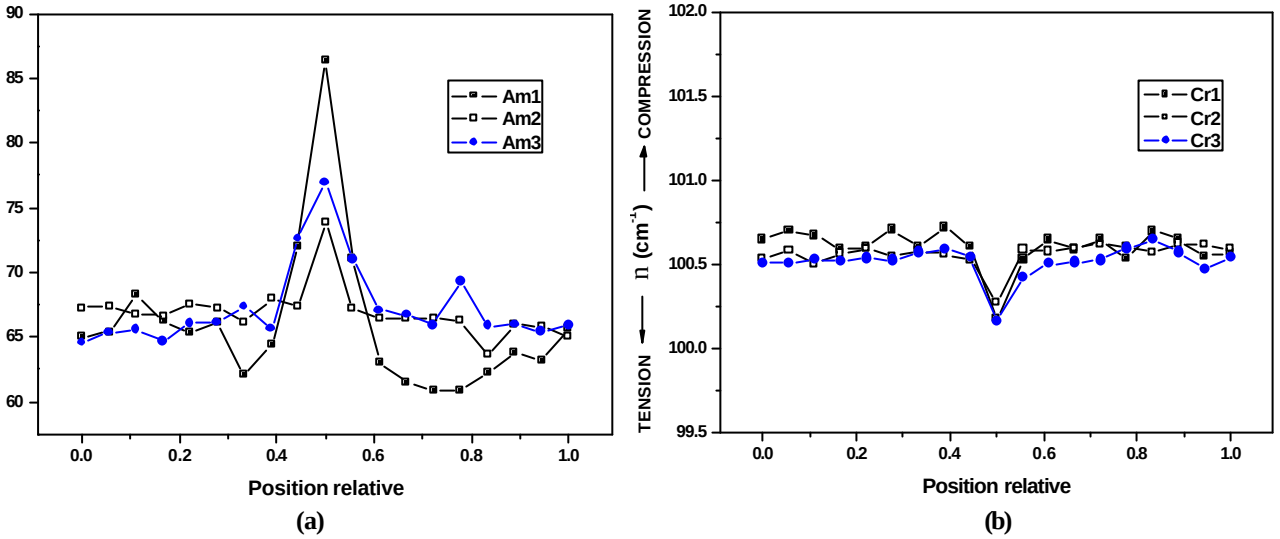


Fig. 3.23 *Evolution du nombre d'ondes de mode T'Chaîne de trois fibres PA66-A pour les phases (a) amorphe et (b) cristalline, en fonction de la position relative le long d'une traversée des fibres.*

Les variations mesurées pour la composante amorphe sont 10 fois plus grandes que celles mesurées pour les régions cristallines, mais de signe opposé : alors que la phase cristalline est en tension la phase amorphe est en compression. Les petites variations de la phase cristalline sont de l'ordre de l'erreur expérimentale.

En plus du nombre d'ondes de vibration, un autre paramètre important d'un spectre Raman est la largeur à mi-hauteur des raies, dont l'information est liée à la distribution des configurations et des contraintes [YEH99], mais aussi au désordre local. En effet, la largeur de chaque raie est caractéristique du "désordre" local de la structure et est particulièrement sensible à la nature des liaisons et à leur arrangement dans la structure moléculaire.

La figure 3.24 présente la variation de la largeur en fonction de la position relative des fibres, pour les mêmes échantillons PA66-A que la figure 3.23. Par simplicité, vue la forme des distributions, des Lorentziennes ont été appliquées pour lisser les courbes obtenues des traversées. Désormais et dans la mesure du possible, ces lissages seront utilisés et chaque point représentera la moyenne de trois mesures effectuées.

La figure 3.24 montre tant pour la phase amorphe que pour la phase cristalline – bien que moins évidente – des valeurs de la largeur à mi-hauteur moins importantes au cœur de la fibre. Cela montre que les deux phases sont mieux organisées au cœur qu'à la surface et vérifie que la fibre consiste d'une structure hétérogène le long de la section transversale (structure cœur/peau).

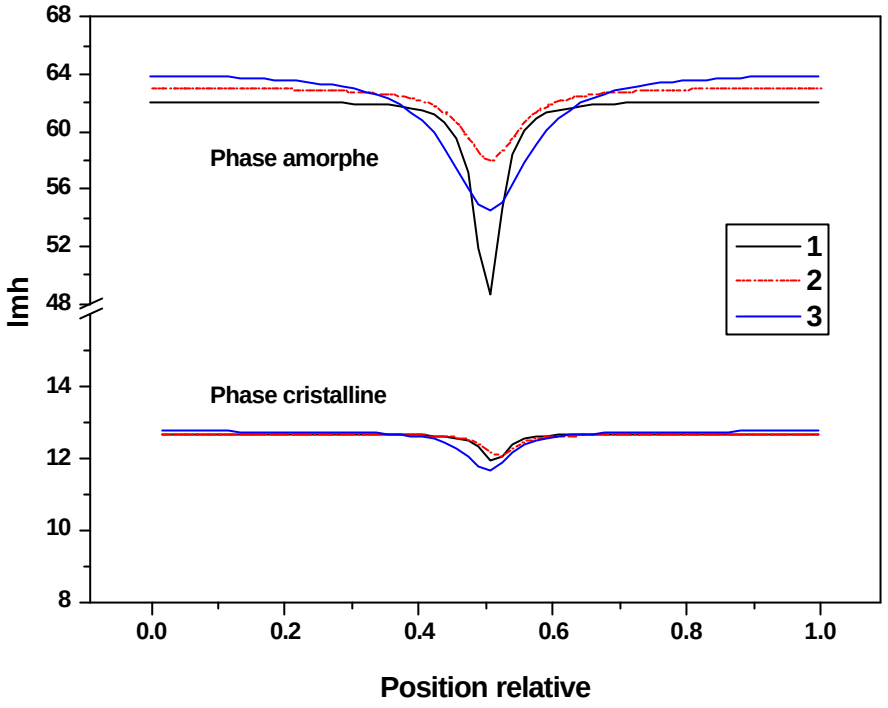


Fig. 3.24 *Evolution de la largeur à mi-hauteur (lmh) de trois fibres PA66-A pour les phases amorphe et cristalline, en fonction de la position relative le long d'une traversée des fibres.*

Le tableau 3.7 fait une comparaison des différentes fibres pour la phase amorphe. La fréquence associée aux peaux des deux fibres est la même (65.5 cm^{-1}) mais le cœur de la fibre PA66-A est relativement moins stressé (79.0 cm^{-1}) que celui de la fibre PA66-B (84.8 cm^{-1}). Cela signifie que la phase amorphe dans la peau de la fibre PA66-B est, relativement à son cœur, plus comprimée que la fibre PA66-A.

	PA66-A	**PA66-B**
ν_{Peau} (cm^{-1})	65.5 ± 0.8	65.6 ± 1.5
$\nu_{Cœur}$ (cm^{-1})	79.0 ± 6.5	84.8 ± 7.3
lmh_{Peau} (cm^{-1})	62.6 ± 1.9	66.1 ± 2.9
$lmh_{Cœur}$ (cm^{-1})	53.6 ± 4.5	44.6 ± 6.2

Tableau 3.7 *Comparaison des hétérogénéités entre le cœur et la peau (phase amorphe).*

3.4.4 Influence des traitements thermiques.

Il est bien établi que le traitement thermique des polymères aux températures proches de leur température de transition vitreuse élimine les contraintes résiduelles. L'évolution des spectres Raman en fonction de la température devrait donc permettre de valider notre description en termes de phase cristalline et phase amorphe et de contraintes résiduelles. Pour cette raison, les deux types de fibres ont été chauffés à différentes températures pendant 30 minutes : 35, 40, 50 et 70 °C, c'est-à-dire à 0.7, 0.8, 1.0 et 1.4 de la température de transition vitreuse, afin de relaxer les contraintes résiduelles imposées par le procédé d'élaboration (combinaison de cycles thermo-mécaniques).

Les fibres ainsi chauffées ont été analysées au moyen des profils linéaires effectués dans les mêmes conditions que pour les fibres à l'état brut de fabrication. La figure 3.25 met en évidence que, tant pour la phase amorphe que la phase cristalline, l'hétérogénéité de propriétés entre le cœur et la peau disparaît progressivement aux températures comprises entre 1.0 et 1.4 Tg, comme prévu. Un comportement semblable a été observé pour les deux types de fibres PA66 analysés.

Ceci confirme que les traitements thermiques et les étirages du procédé de fabrication affectent la structure des fibres et confirme aussi la validité de la méthode de mesure.

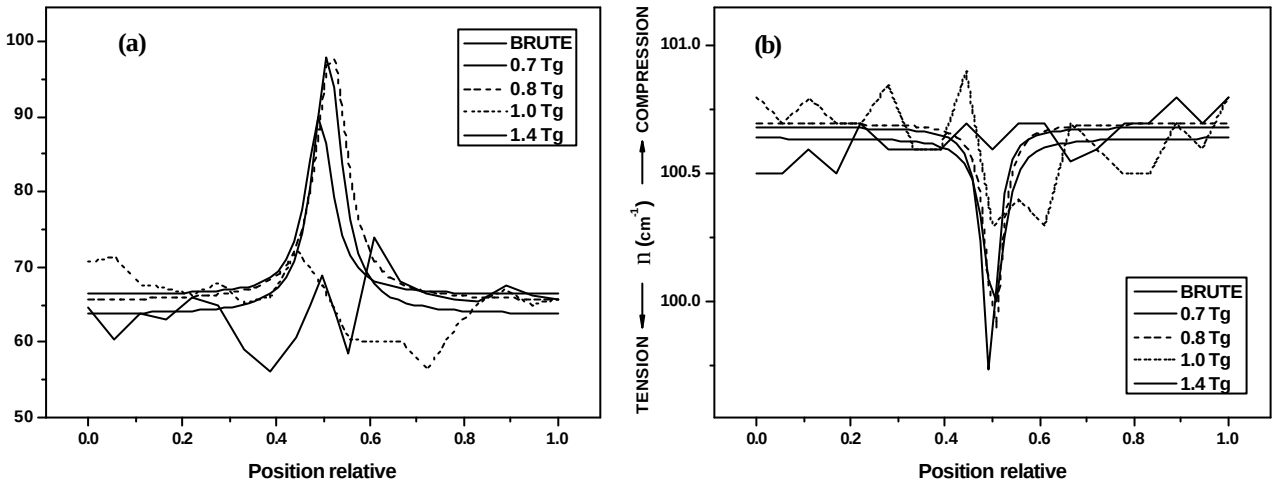


Fig. 3.25 *Mesures en traversée à température ambiante : résultats de décomposition pour (a) la phase amorphe et (b) la phase cristalline de fibres PA66-A chauffées à différentes températures de part et d'autre de la température de transition vitreuse. Comparaison avec une fibre brute.*

La figure 3.26 présente la variation de la largeur à mi-hauteur des mêmes échantillons montrés sur la figure précédente. Les différences observées sur la largeur du composant amorphe disparaît également. La largeur à mi-hauteur du composant amorphe montre un minimum au centre des fibres à l'état brut, où l'effort de compression est maximum. Ceci disparaît également après le recuit autour de la Tg. Nous supposons que la contrainte de compression induit une certaine augmentation de l'ordre en approchant les chaînes. La largeur du pic cristallin ne semble pas être modifiée lors d'un traitement thermique.

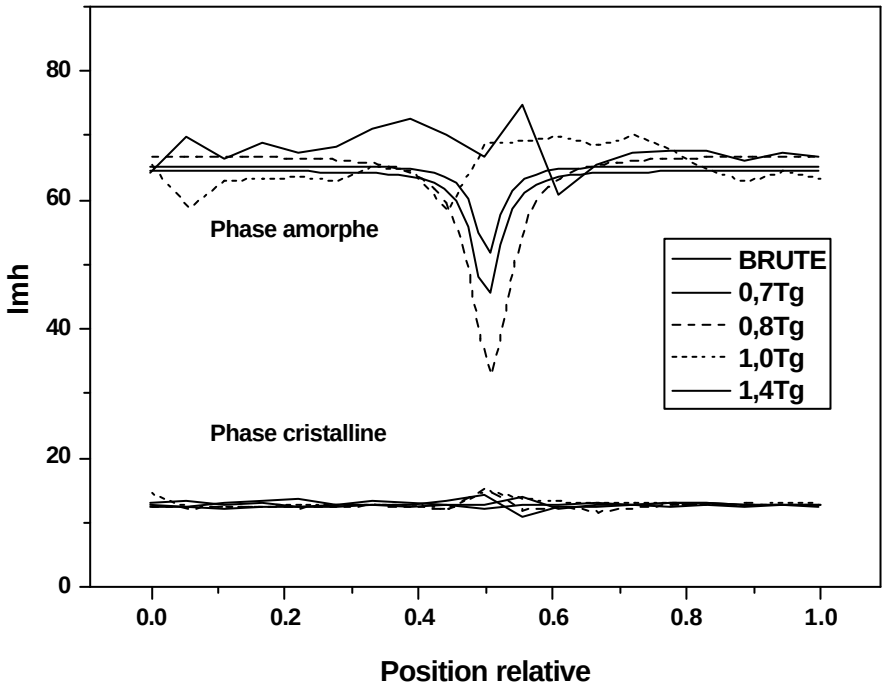


Fig. 3.26 *Mesures en traversée à température ambiante : évolution de la largeur à mi-hauteur (lmh) le long des diamètres des fibres PA66-A, après traitements à différentes températures de part et d'autre de la température de transition vitreuse. Comparaison avec une fibre brute.*

Une comparaison du décalage cœur/peau du nombre d'onde et de la largeur à mi-hauteur, en fonction de la température, a été faite pour les deux types de fibres PA66 (Fig. 3.27). Les courbes prouvent que la méthode de décalage Raman est bien adaptée pour déterminer la température de transition vitreuse de la partie amorphe de fibres PA66.

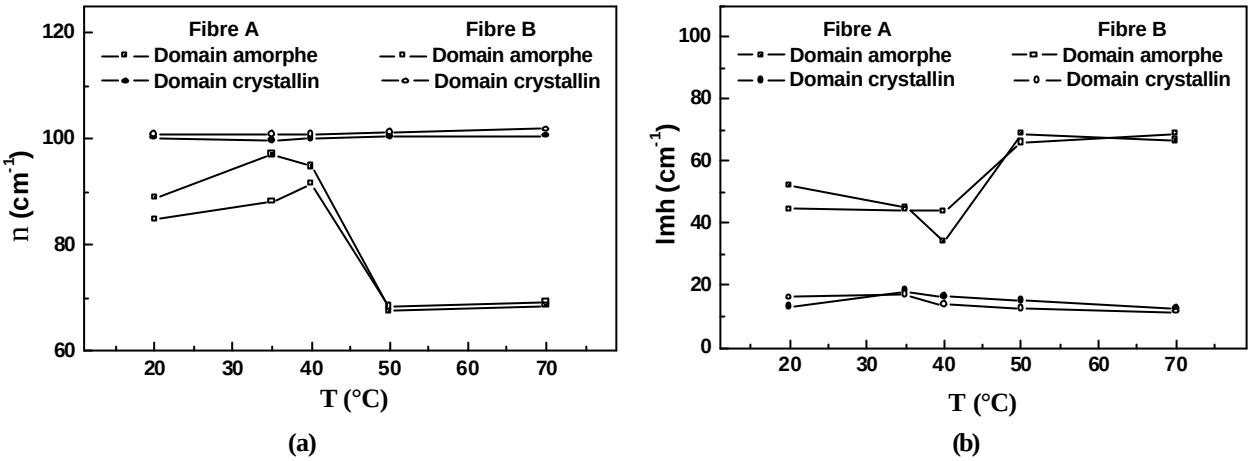


Fig. 3.27 *Variations de (a) le nombre d'onde et (b) la largeur à mi-hauteur des composants amorphe et cristallins mesurés le long des diamètres de fibres. Les fibres ont été examinées à l'état brut et après différents traitements thermiques.*

Chapitre 4

Résultats des essais mécaniques

CHAPITRE 4. RESULTATS DES ESSAIS MECANIQUES

Ce chapitre se focalisera sur le comportement mécanique – en traction uniaxiale et en fatigue– des quatre types de fibres étudiés.
La première partie présentera les résultats des essais de traction : les courbes contrainte-déformation et les principales propriétés en traction. Une analyse des morphologies de rupture en traction sera réalisée, afin de comprendre le mécanisme de rupture au niveau macroscopique. Même si les observations ont été faites sous microscope, le terme "macroscopique" sera utilisé pour le distinguer du mécanisme de rupture mis en évidence par les analyses microstructurales.
La deuxième partie traitera des résultats des essais de fatigue : une étude de l'influence des charges maximale et minimale sur la durée de vie sera menée. Les faciès de rupture en fatigue seront analysés minutieusement dans le but de trouver le moindre détail pouvant décrire le processus de fatigue à l'échelle macroscopique. De plus, l'influence des conditions de chargement sur la morphologie des faciès de rupture sera étudiée.
Enfin, l'énergie dissipée au cours des essais de sollicitation cyclique dans des conditions endommageantes pour provoquer le processus de fatigue et non endommageantes pour arrêter ce processus, sera mesurée à l'aide d' essais d'hystérésis.

4.1 Essais de traction uniaxiale.

Pour définir les conditions d'essais lors des sollicitations cycliques, il est nécessaire de connaître les propriétés mécaniques en traction des différentes fibres, en particulier la contrainte à rupture moyenne. Une mauvaise estimation de cette valeur de contrainte à rupture conduirait à des erreurs sur le calcul des charges maximales et minimales et donc sur la détermination des durées de vie en fatigue.

4.1.1 Courbes contrainte-déformation.

Des exemples représentatifs des courbes contrainte-déformation (σ-ε) obtenues en traction pour les deux types de fibres PA66 et les deux types de fibres PET sont comparés sur la figure 4.1. Les valeurs correspondantes de la contrainte et de la déformation à rupture, ainsi que du module d'élasticité (ou module d'Young) initial sont données dans le tableau 4.1. Ces valeurs sont calculées sur environ 30 essais pour chaque type de fibre.

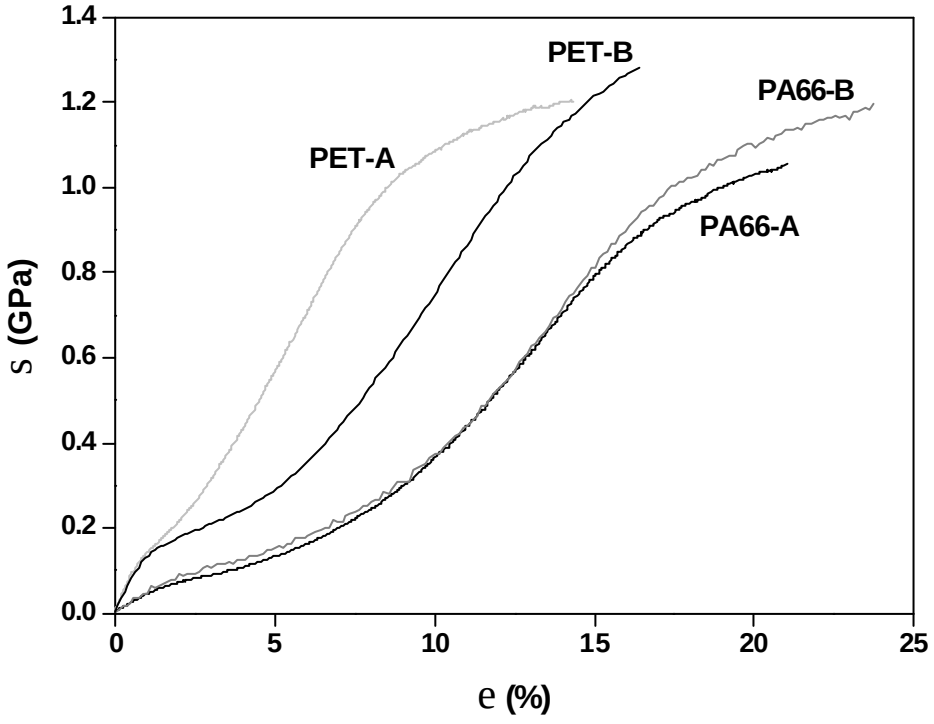


Fig. 4.1 *Courbes typiques contrainte-déformation des fibres PA66 et PET.*

Fibre	No. d'essais	s_R (GPa)	e (%)	E_i (GPa)
PA66-A	33	1.10 ± 0.05	21.0 ± 1.4	4.7 ± 0.5
PA66-B	34	1.19 ± 0.06	24.0 ± 2.1	4.8 ± 0.2
PET-A	30	1.20 ± 0.04	12.1 ± 0.6	10.1 ± 0.8
PET-B	30	1.28 ± 0.05	16.6 ± 0.6	10.3 ± 0.5

Tableau 4.1 *Résultats des propriétés mécaniques en traction.*

Les fibres testées présentent un comportement non linéaire et les courbes montrent des changements de pente qui permettent de distinguer les parties suivantes (Fig. 4.2) :

- Une région élastique qui correspond à la première partie linéaire des courbes ; elle peut être définie par le module initial E_i. Le comportement du matériau dans cette région est géré par l'accommodation de la phase amorphe isotrope.

- Une région d'assouplissement dans laquelle les contraintes peuvent être relaxées, la phase amorphe isotrope continue à s'accommoder et se réaligner. Ce processus se traduit par une déformation sensible du matériau sans nécessiter des contraintes de valeurs élevées. Les changements ont lieu exclusivement dans la phase amorphe isotrope jusqu'au moment où elle se trouve toute tendue, se ressemblant à la phase amorphe orientée. Un point d'inflexion E_y sur les courbes indique un changement de comportement lié à un durcissement du matériau. La phase amorphe isotrope/orientée tendue est alors bloquée et des contraintes plus importantes sont nécessaires pour provoquer la déformation du matériau. Cette région, de faible étendue sur la courbe, est caractérisée par les coordonnées du point d'inflexion.

- La partie linéaire suivante correspond au comportement linéaire pseudo-élastique. Contrairement à la première partie de la courbe, si l'on relâche la sollicitation à un endroit quelconque de cette portion de la courbe, le tracé dans le cas de la décharge de l'échantillon ne coïncide pas avec celui obtenu lors de la mise en charge. Il s'agit bien sûr d'un comportement viscoélastique. Le mécanisme de déformation invoqué ici est le glissement des chaînes, les unes par rapport aux autres. Cette région est caractérisée par un module de post-durcissement E_p.

- Le fléchissement final est attribué aux chaînes qui continuent à glisser, jusqu'à un certain seuil où le déchaussement de ces chaînes commence à avoir lieu. C'est là où le mécanisme de rupture s'amorce sur la surface de la fibre jusqu'arriver à la rupture finale de l'échantillon.

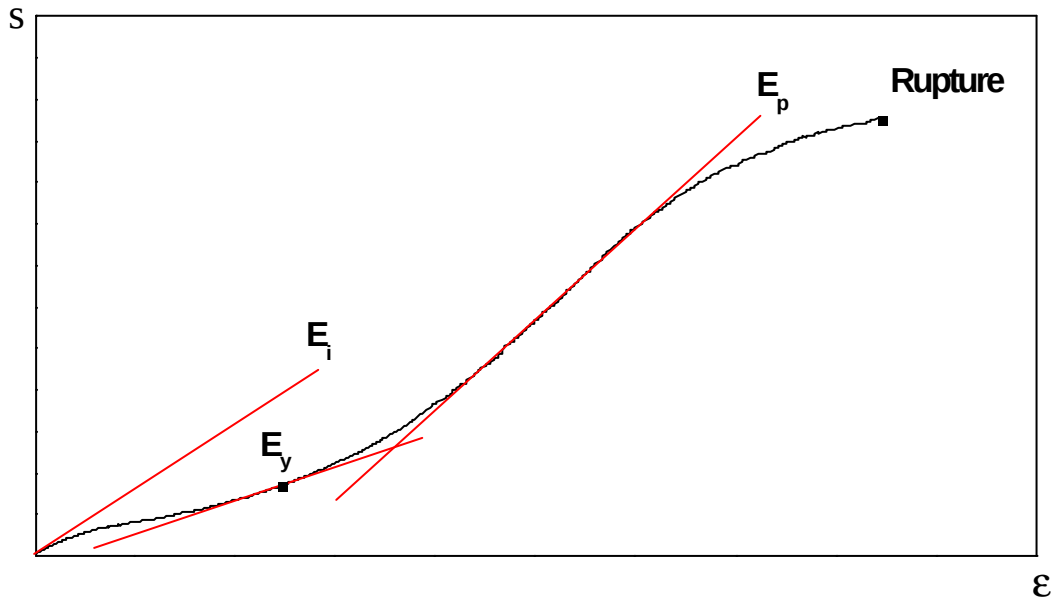


Fig. 4.2 *Les différentes pentes d'une courbe contrainte-déformation.*

4.1.1.1 Fibres PA66.

L'observation des courbes contrainte-déformation des deux types de fibres PA66 (Fig. 4.1) suggère plusieurs remarques :

- Pour les faibles déformations (inférieures à 2%), les deux échantillons ont un comportement identique. Dans ce domaine de déformation, la forme de la courbe – et donc le module d'élasticité E_i – est assez semblable pour les deux fibres. Comme le montrent les résultats donnés dans le tableau 4.1, leur rigidité est quasiment la même (4.7 et 4.8 GPa).

- Entre 2 et 14% de déformation, les courbes de traction des fibres PA66-A et PA66-B se superposent.

- Au-delà de 14% de déformation, la courbe de traction de la fibre PA66-B se sépare montrant une rigidité supérieure.

La fibre PA66-B possède une contrainte et une déformation à rupture supérieures à celles de la fibre PA66-A : 1.19 GPa et 24% contre 1.10 GPa et 21% (Tableau 4.1).

4.1.1.2 Fibres PET.

Dans le cas des deux types fibres PET, les courbes contrainte-déformation présentent plusieurs étapes :

- Pour des déformations inférieures à environ 1%, les deux échantillons ont un comportement quasiment identique, avec un module élastique similaire (10.1 et 10.3 GPa).

- Au-delà de 1% de déformation, la fibre PET-A montre un durcissement beaucoup plus rapide que la fibre PET-B. La fibre PET-A présente une rigidité très supérieure à la fibre PET-B. Selon Oudet [OUD86], ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une fraction amorphe plus dense dans la fibre PET-A, conduisant à moins de possibilités de mouvement des chaînes macromoléculaires.

- Dans le dernier régime de déformation – conduisant à la rupture finale – nous constatons cependant un endommagement plus important pour la fibre PET-A (i.e. un fléchissement plus accentué de la courbe). Selon Oudet [OUD86] ce comportement est probablement dû à une différence de taille des cristallites des matériaux, la fibre PET-A ayant une taille plus faible. Les cristallites constituent des "points d'ancrage" pour certaines chaînes, appartenant au domaine amorphe, qui assurent la cohésion du matériau par des liaisons intra et intermicrofibrillaires. Une faiblesse au niveau de ces points d'ancrage engendre donc une décohésion plus facile du matériau.

L'analyse des valeurs numériques (tableau 4.1) indique une importante différence d'allongement à rupture entre les deux fibres PET (12.1 % pour la fibre PET-A et 16.6 % pour la fibre PET-B). La fibre PET-B possède une contrainte à rupture supérieure (1.28 GPa) à celle de la fibre PET-A (1.20 GPa).

4.1.2 Analyse des faciès de rupture en traction.

Les extrémités des échantillons testés en traction ont été analysées au MEB. Ces observations (Fig. 4.3) mettent en évidence des faciès de rupture classiques en traction, documentés dans la littérature [BUN71A, BUN74A, BUN74B, HEA74, HEA00, OUD84A, OUD84B] : la fissure s'amorce à l'intérieur ou près de la surface puis progresse de manière stable (i.e. avec déformation plastique) jusqu'à atteindre la rupture catastrophique.

Ainsi, les deux extrémités des fibres rompues présentent deux zones bien distinctes (Fig. 4.3). La première (notée 1) est une zone inclinée à l'axe de fibre – en forme de "V" – correspondant à la propagation lente de fissure. La seconde zone (notée 2) est normale à l'axe de la fibre et correspond à une

propagation rapide. Cette zone de propagation rapide possède une morphologie globulaire, avec des entités qui rappellent une structure sphérolitique. De plus on remarquera l'aspect légèrement courbé de la fibre après la rupture.

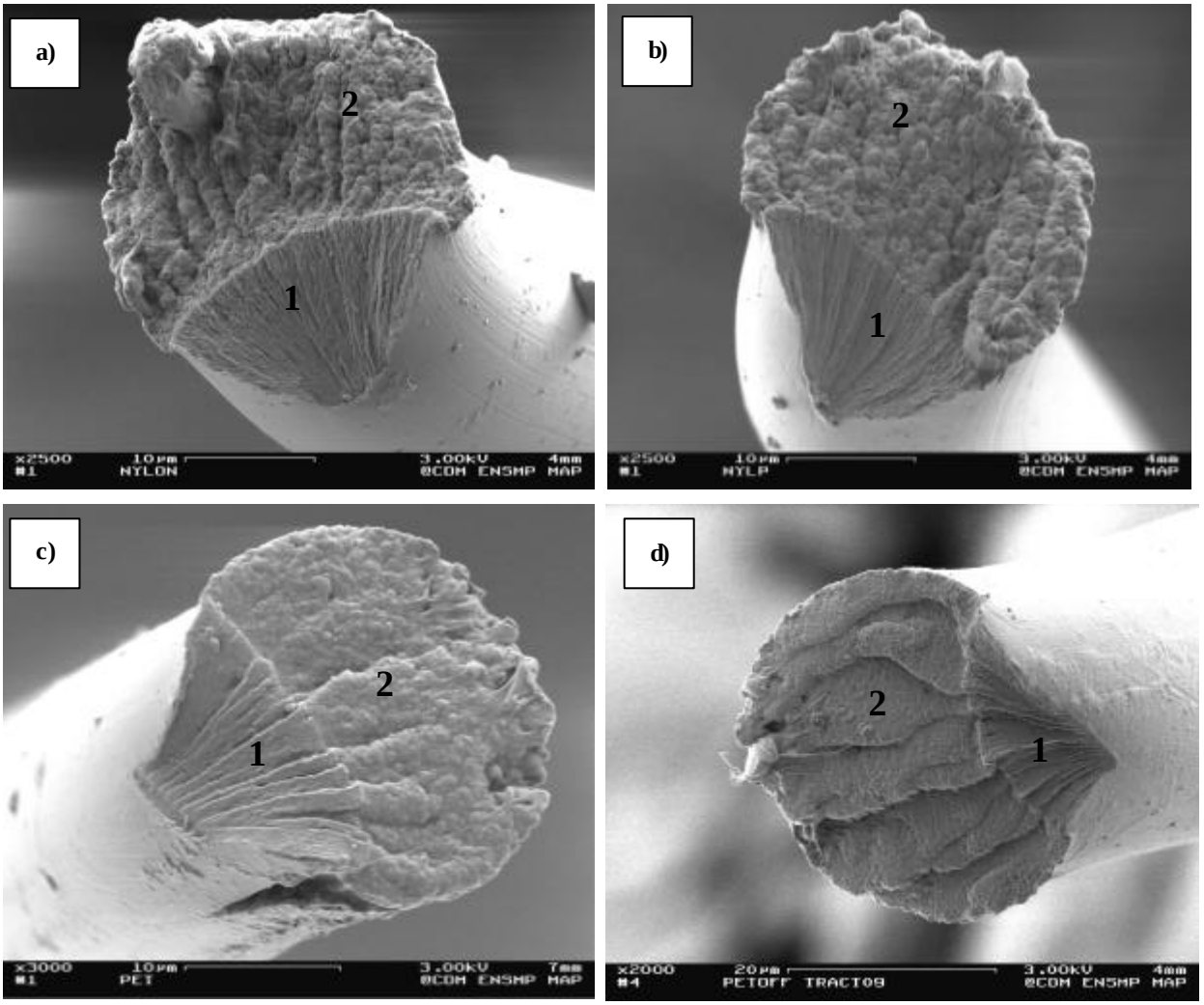


Fig. 4.3 *Exemples typiques des faciès de rupture en traction pour les fibres (a) PA66-A, (b) PA66-B, (c) PET-A et (d) PET-B.*

Parfois, il est possible d'observer quasiment dans un même plan l'amorçage et la propagation de deux fissures, comme le présentent les figures 4.4a et 4.4b pour la fibre PA66-A. Dans d'autres cas, comme celui de la fibre PET-A, présenté sur les figures 4.4c et 4.4d, la fissure s'amorce et se propage avec un angle très faible, laissant apparaître une zone de propagation lente considérablement longue. Dans ce cas on peut penser que l'amorçage de la fissure a été provoqué par un défaut local (cf. §3.1.1). Plusieurs fibres PET-B présentent, en plus de la fissure avec les zones 1 et 2 montrées sur la figure 4.3, une autre fissure qui présente de façon alternée deux zones de propagation lente et deux zones de propagation rapide pour former une espèce de "marches" (Figs. 4.4e et 4.4f).

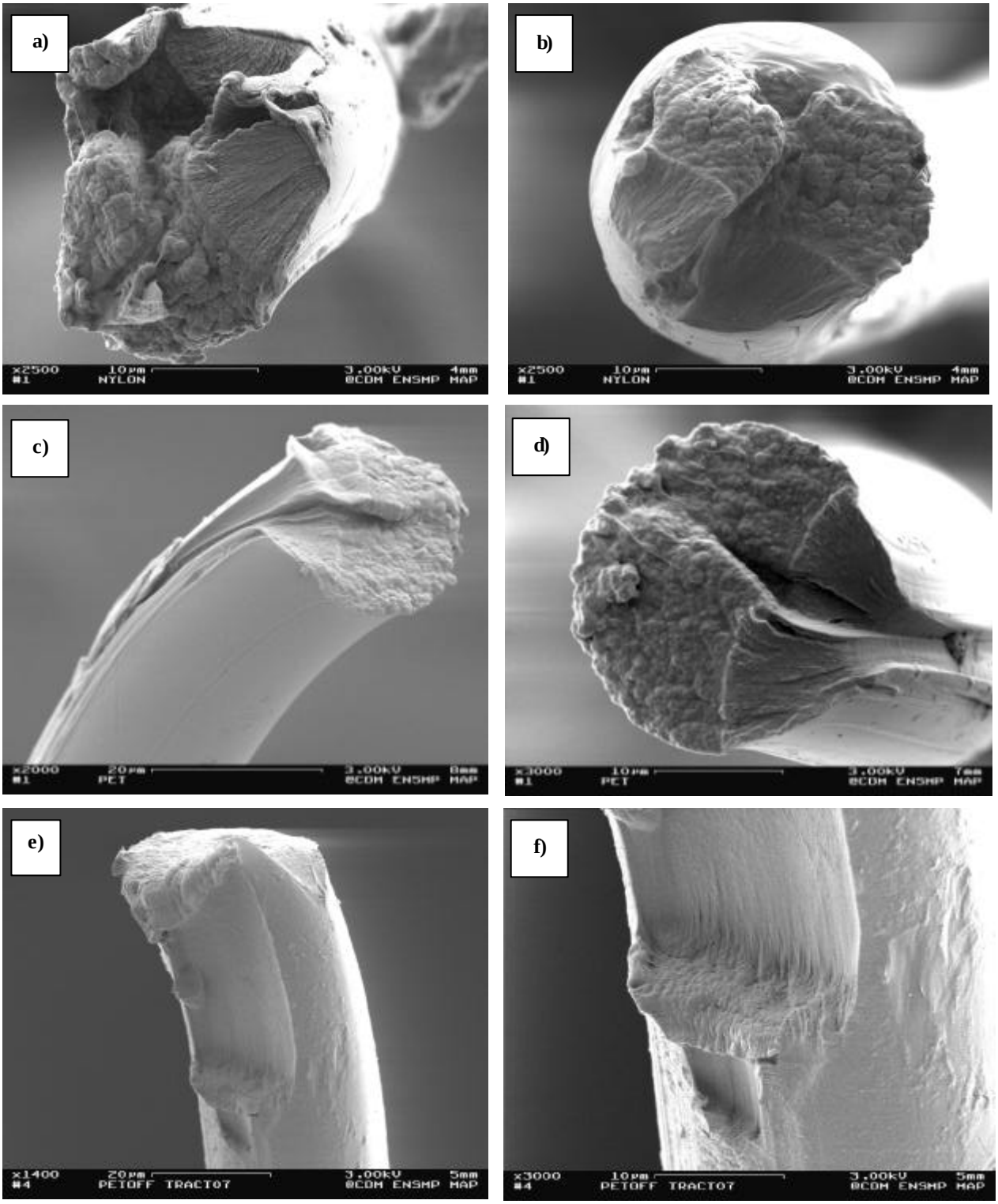


Fig. 4.4 *Faciès particuliers de rupture en traction des fibres (a) et (b) PA66-A, (c) et (d) PET-A et (e) et (f) PET-B.*

Dans plusieurs cas, la présence d'une couche ou d'une "écorce" de très faible épaisseur (<0.1µm) a été mise en évidence, à l'endroit même de l'initiation de la rupture lorsque celle-ci n'est pas liée à l'existence d'un défaut visible (Fig. 4.5a et 4.5b). L'amorçage de la fissure semble avoir lieu à l'intérieur de la surface. Outre la figure 4.5, la micrographie présentée sur la figure 4.6 indique que l'amorçage a eu lieu au-dessous de l'"écorce", même si la fibre présentait des défauts superficiels.

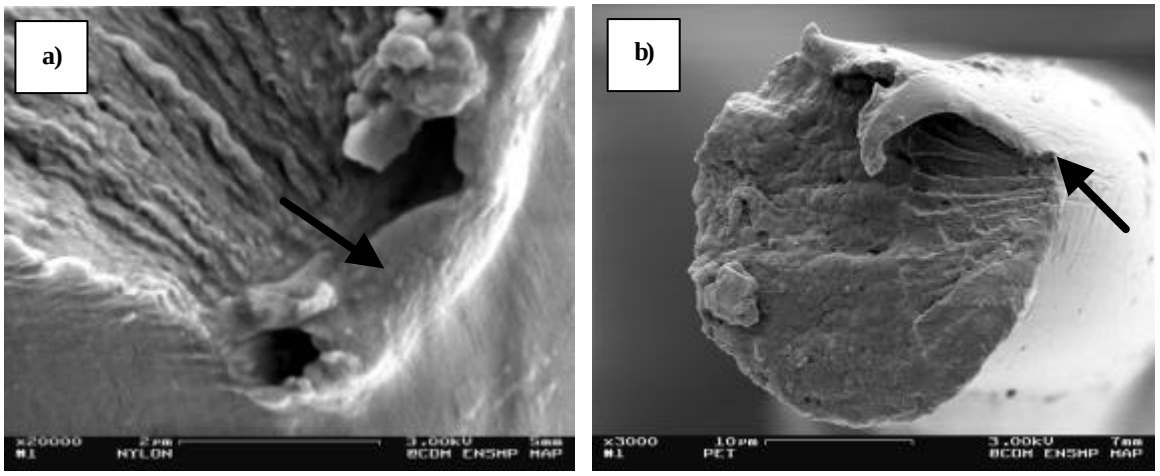


Fig. 4.5 *Zones d'amorçage de fissure des fibres (a) PA66-A et (b) PET-A. Les flèches signalent l'"écorce" des fibres.*

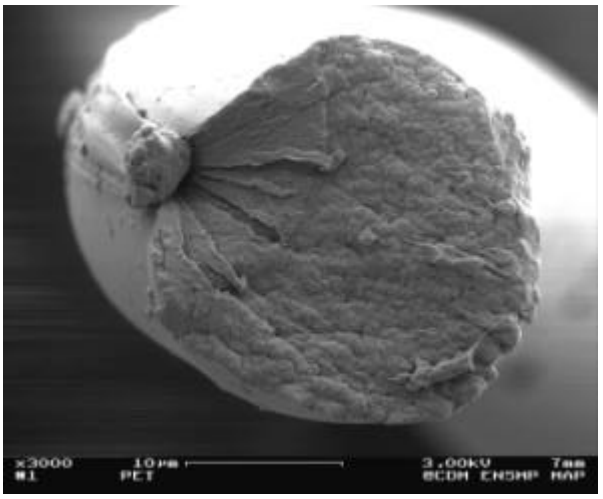


Fig. 4.6 *Faciès de rupture d'une fibre PET-A. L'amorçage de la fissure se trouve au-dessous de la surface de la fibre.*

Pour les quatre types de fibres la zone de propagation lente de fissure (notée 1, Fig. 4.3) exhibe une structure fibrillaire et certains faciès (Fig. 4.7) montrent quelques macrofibrilles, dont le diamètre est de l'ordre de quelques centièmes de micromètre, qui se sont détachées de l'ensemble. La rupture de ces macrofibrilles – initiée essentiellement sur des hétérogénéités de structure – semble être le mécanisme précurseur de l'amorçage d'une fissure, puis de sa propagation.

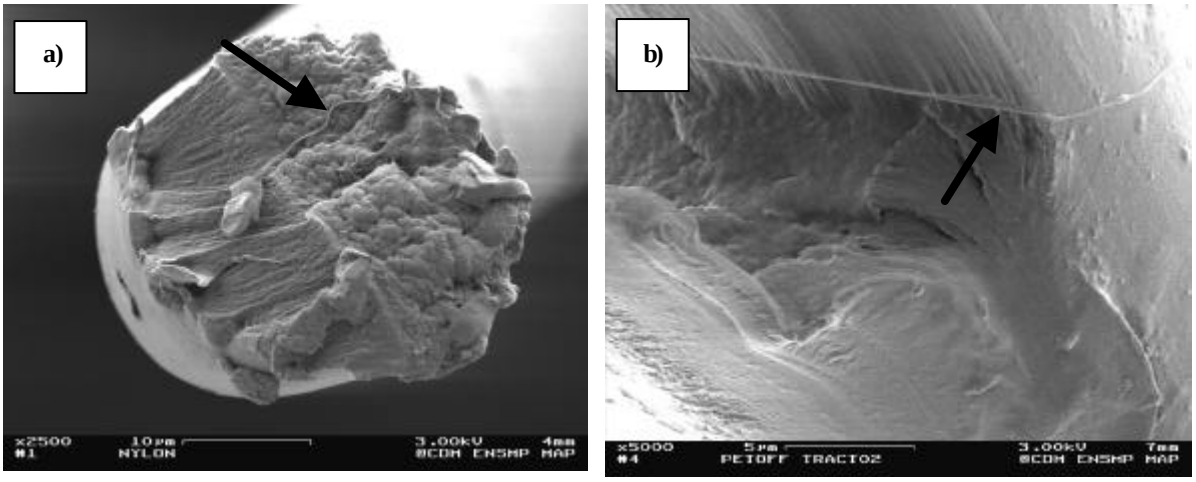


Fig. 4.7 *Faciès de rupture en traction des fibres (a) PA66-A et (b) PET-B montrant la présence des macrofibrilles arrachées (signalées avec des flèches).*

4.2 Essais de fatigue.

Comme il a été décrit au Chapitre 2, le comportement mécanique des fibres après sollicitations cycliques a ensuite été étudié. L'influence de la charge maximale puis celle de la charge minimale, appliquées lors de la sollicitation cyclique, sur la durée de vie des fibres ont été successivement analysées.

Dans le cadre des sollicitations cycliques, il est usuel d'employer une notation simplifiée pour définir un essai de fatigue. Ainsi, la notation "0-75% σ_R" signifie qu'il s'agit d'un essai de fatigue avec une charge minimale nulle, pour une charge maximale égale à 75% de la charge à rupture en traction uniaxiale. La notation "10-80% σ_R" désigne un essai avec une charge minimale de 10% et une charge maximale de 80% de la charge à rupture en traction uniaxiale. Le nombre de cycles est représenté par N et la durée de vie médiane – le temps correspondant à la survie de 50% des fibres testées – est représentée par $t_{50\%}$.

4.2.1 Critère de la charge maximale. Influence de la charge maximale sur la durée de vie.

Tout d'abord, une séparation entre les mécanismes d'endommagement par fatigue et par fluage a été recherchée, à partir de la détermination de la valeur de la charge maximale Fmax au-dessous de laquelle l'endommagement par fatigue devient majoritaire par rapport à un endommagement par fluage.

En imposant une charge minimale de sollicitation Fmin nulle, différents niveaux de charge maximale ont été appliqués. Après rupture, chacune des fibres testées a été observée par microscopie électronique à balayage et classée selon le faciès de rupture observé (fatigue ou fluage). A partir de ces nombreuses observations, la charge maximale critique a pu être définie. La valeur de cette charge au cas où la totalité des fibres rompues présente un faciès de rupture type "fatigue", une charge maximale plus élevée conduisant aux ruptures de type "fluage".

Le critère de la charge maximale pour les fibres de polyamide et de polyester a été établi par de nombreux auteurs [BUN71A, BUN71B, BUN74A, BUN74B, BUN74C, OUD84A, OUD84B, VEV87A]. Ils ont mis en évidence que pour déclencher un processus de fatigue, les fibres PA66 doivent être sollicitées avec une charge maximale d'environ 60%. Quant aux fibres PET, ils ont déterminé une charge maximale inférieure ou égale à 70% de la charge à rupture en traction uniaxiale. Les premiers essais ont donc été réalisés sur cette base bibliographique. Cependant, au cours de la campagne d'essais la valeur de la charge maximale a du être augmentée pour observer un mécanisme de fatigue ; en effet, au cours des années, les méthodes de fabrication des fibres ont évolué induisant de meilleures propriétés mécaniques des fibres dont il a fallu tenir compte.

4.2.1.1 Fibre PA66-A.

Au cours des essais, la charge maximale appliquée aux échantillons de la fibre PA66-A a varié de 65 à 85% σ_R. Cependant, pour les conditions 0-65% σ_R et 0-70% σ_R les essais ont été très longs – atteignant jusqu'à 7.86×10^6 cycles (soit environ 43.65 h) – et les échantillons ont rompu par le mécanisme de fluage, comme les faciès de rupture l'ont montré. De plus, la plupart des ruptures s'est produite dans les mors et non dans la longueur de jauge ; en effet plus la durée de sollicitation est importante, plus le risque d'endommagement dans les mors s'accroît.

En augmentant la charge au dessus de 85% σ_R, les échantillons ont rompu quelques secondes après le début de la sollicitation cyclique et même parfois, sous le chargement en traction.

L'influence de la charge maximale sur la durée de vie en fatigue des fibres a donc été étudiée dans les conditions de chargement 0-75%, 0-80% et 0-85% σ_R. Au cours de ces essais, environ 26% des échantillons ont été rompus dans les mors et 10% des essais ont été arrêtés avant 4.8×10^6 cycles (26.67 h).

Pour les fibres rompues dans la longueur de jauge, le mécanisme de fatigue a été mis en évidence au MEB. Pour la condition 0-75% σ_R, tous les échantillons ont bien présenté une rupture en fatigue. Pour les conditions 0-80% σ_R et 0-85% σ_R, 83% des échantillons ont présenté une rupture en fatigue et le reste en fluage.

La figure 4.8 présente les histogrammes de durée de vie en fatigue de la fibre PA66-A et le tableau 4.2 donne la durée de vie médiane, pour les trois conditions de charge maximale étudiées : quand la charge maximale augmente, la durée de vie est plus courte. En considérant les essais réalisés dans les conditions 0-65% σ_R et 0-70% σ_R, et dont la durée de vie a été assez longue, on peut supposer qu'il existe un seuil de charge maximale en dessous duquel il n'y a pas de mécanisme de fatigue.

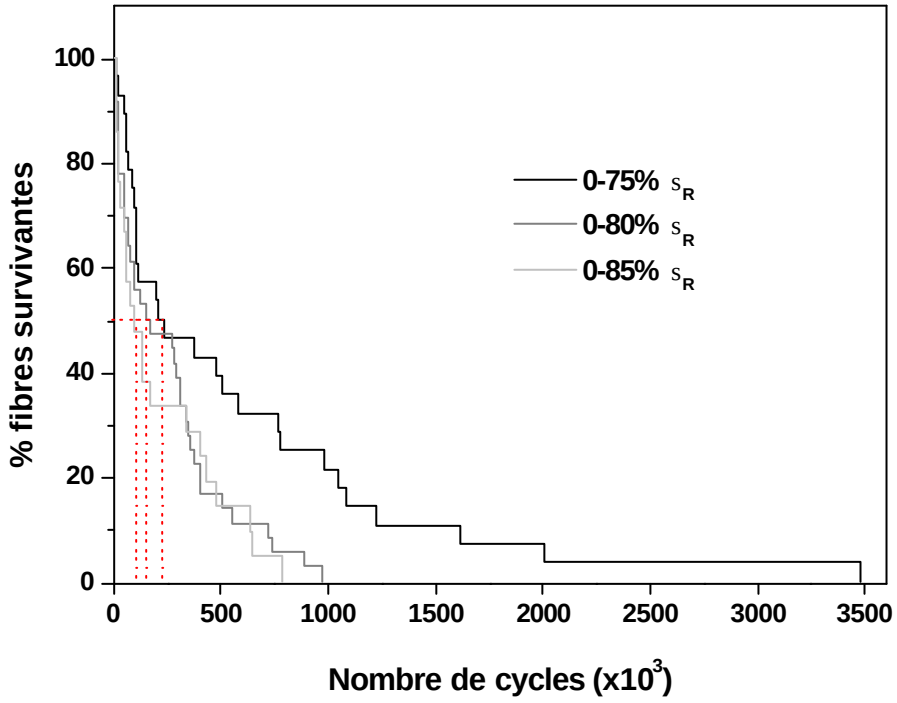


Fig. 4.8 *Histogrammes cumulatifs de durée de vie en fatigue de la fibre PA66-A pour différentes valeurs de charge maximale.*

Condition	0-75% s_R	0-80% s_R	0-85% s_R
No. d'échantillons	28	36	21
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	214 200 (1.19)	151 200 (0.84)	91 800 (0.51)

Tableau 4.2 *Durée de vie médiane de la fibre PA66-A pour différentes conditions de charge maximale.*

4.2.1.2 Fibre PA66-B.

Pour étudier la fatigue des fibres de PA66-B, celles-ci ont tout d'abord été soumises aux mêmes conditions de charge maximale que les fibres PA66-A. Cependant, tous les échantillons se sont rompus aussitôt la mise en route du pot vibrant. Par conséquent, la charge maximale a du être diminuée et ainsi, pour étudier l'influence de la charge maximale sur la durée de vie en fatigue, les conditions limites de sollicitation en charge maximale ont été fixées à 0-60%, 0-65% et 0-70% σ_R.

Avec la condition 0-60% σ_R, seulement trois échantillons ont présenté une rupture en fatigue. En plus de ces essais, un essai a été arrêté au bout de 3.03×10^6 cycles (16.82 h) et un autre après 4.31×10^6 cycles (23.96 h). Le reste des échantillons a rompu dans les mors, avec une durée de vie d'entre 221400 et 2.72×10^6 cycles (1.23 et 15.13 h).

Les meilleures conditions de chargement employées pour étudier les mécanismes de fatigue des fibres PA66-B se sont avérées être 0- 65% σ_R. En effet, aucune fibre ne s'est rompue dans les mors et seulement une a présenté une rupture en fluage, après 1.84×10^6 cycles (10.20 h). Des dix échantillons sollicités dans les conditions 0-70% σ_R, aucun ne s'est rompu dans le mors. Les six premiers échantillons ont rompu tout de suite ; le reste a présenté une rupture par fatigue.

La figure 4.9 montre les histogrammes de durée de vie en fatigue de la fibre PA66-B et le tableau 4.3 récapitule la durée de vie médiane, dans les trois conditions de charge maximale utilisées. Comme pour la fibre PA66-A, quand la charge maximale augmente, la durée de vie diminue. Les deux essais arrêtés de la série 0-60% σ_R mettent en évidence l'existence possible d'un seuil de charge maximale en dessous duquel le mécanisme de fatigue serait annihilé.

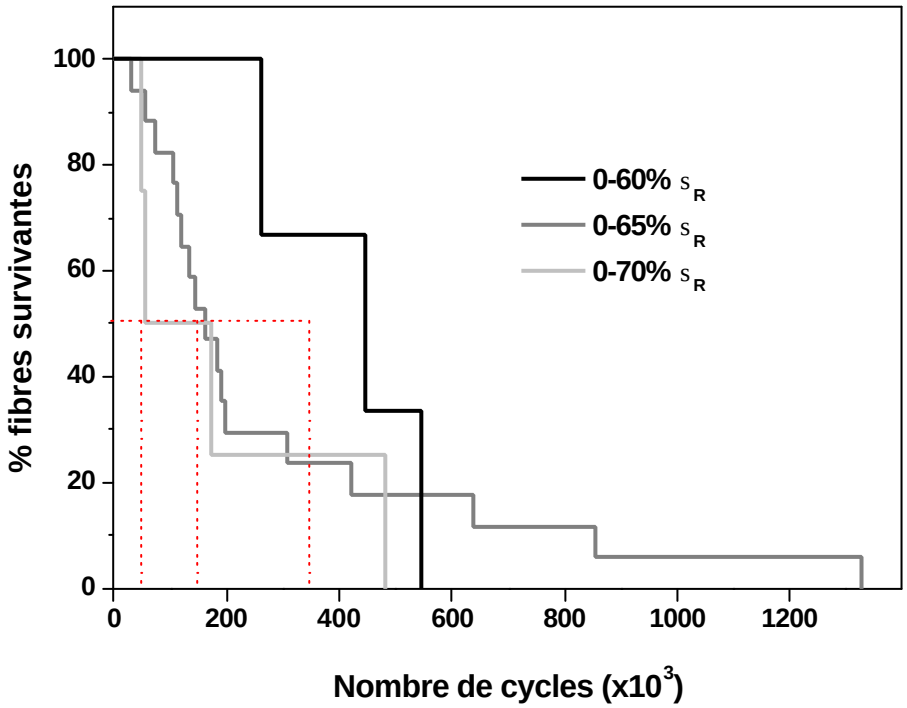


Fig. 4.9 *Histogrammes cumulatifs de durée de vie en fatigue de la fibre PA66-B pour différentes valeurs de charge maximale.*

Condition	0-60% s_R	0-65% s_R	0-70% s_R
No. d'échantillons	3	17	4
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	360 000 (2.00)	153 500 (0.85)	54 000 (0.30)

Tableau 4.3 *Durée de vie médiane de la fibre PA66-B pour différentes conditions de charge maximale.*

En observant ces résultats et les courbes contrainte-déformation des deux types de fibres PA66 (Fig. 4.1), il s'avère que si les deux fibres présentent un comportement similaire en traction, il en est tout autrement de leur comportement en fatigue : en effet, pour une durée donnée de vie en fatigue, la charge maximale de la fibre PA66-A (80%) doit être supérieure d'environ 20% de plus que celles de la fibre PA66-B (65%). La figure 4.10 et le tableau 4.4 permettent d'établir cette comparaison.

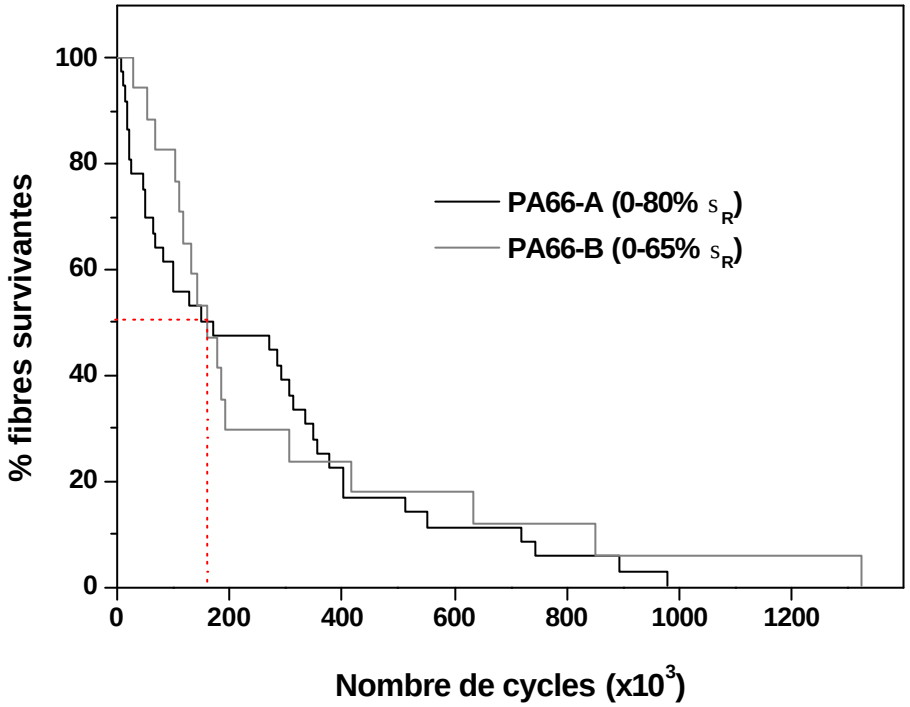


Fig. 4.10 *Histogrammes cumulatifs de durée de vie en fatigue des fibres PA66 pour différentes valeurs de charge maximale.*

Fibre (condition)	PA66-A (0-80% s_R)	PA66-B (0-65% s_R)
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	151 200 (0.84)	153 500 (0.85)

Tableau 4.4 *Comparaison de la durée de vie entre les fibres PA66 pour des conditions de charge maximale différentes.*

Le comportement semblable en traction et la notable différence du comportement en fatigue des fibres PA66 s'avèrent des plus intéressants et justifient la volonté de comprendre les mécanismes de fatigue dans ces fibres. En effet, en comprenant les mécanismes microtructuraux observables dans un type de fibre, au cours des sollicitations en fatigue, ceux-ci pourront peut–être expliquer le comportement d'autres fibres, telles que les fibres PET.

4.2.1.3 Fibre PET-A.

En ce qui concernent les fibres PET-A, de nombreuses ruptures dans les mors ont été observées au cours des sollicitations cycliques : seulement 39% des fibres sollicitées se sont rompues dans la longueur de jauge.

Pour caractériser la fibre PET-A en fatigue, la charge maximale utilisée a varié entre 75 et 90% σ_R. Pour les conditions 0-75% σ_R et 0-80% σ_R, le temps de sollicitation a été relativement long, augmentant le risque de ruptures dans les mors. Un seul échantillon, sur quatre, s'est rompu dans la longueur de jauge et en fatigue dans la condition de sollicitation 0-75% σ_R, et ceci au bout de 1.5×10^6 cycles (8.33 h). Pour la condition 0-80% σ_R, tous les échantillons se sont rompus dans les mors.

Le meilleur rendement de fibres rompues dans la longueur de jauge et présentant un mécanisme de fatigue a été obtenu avec la condition 0-85% σ_R. Pour la condition 0-90% σ_R, seulement deux échantillons, sur treize rompus dans la longueur de jauge, ont présenté une rupture en fatigue. La figure 4.11 montre les histogrammes de durée de vie en fatigue pour ces conditions et le tableau 4.5 présente leur durée de vie médiane.

En dépit du faible nombre de fibres rompues en fatigue dans des conditions de sollicitations comprises entre 0-90% σ_R, les histogrammes confirment la même tendance que pour les fibres PA66 : une durée de vie plus courte quand la charge maximale augmente. Ceci suggère, encore une fois, l'existence d'un seuil de charge maximale en dessous duquel il n'y aurait pas de mécanisme de fatigue.

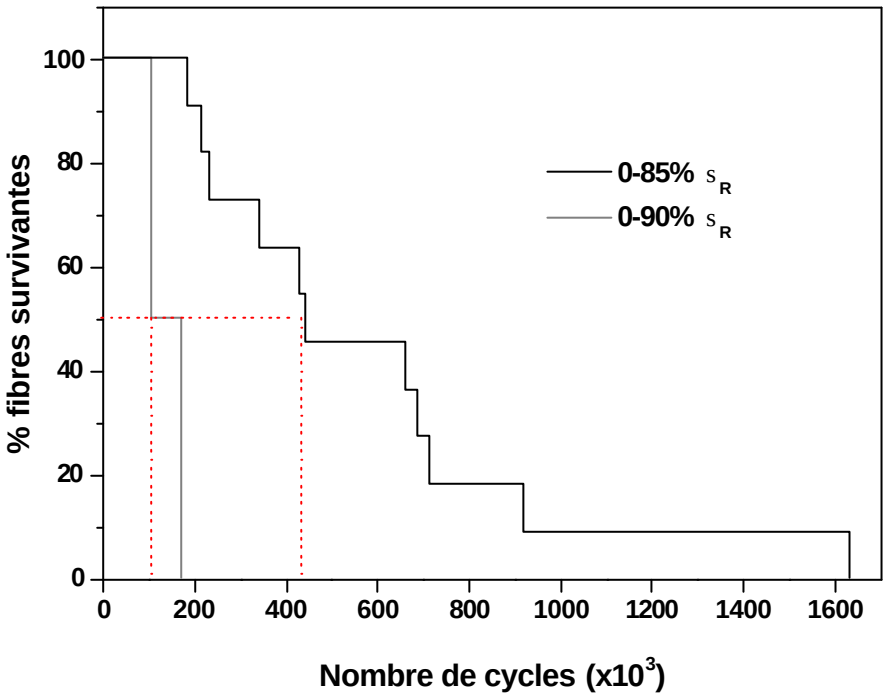


Fig. 4.11 *Histogrammes cumulatifs de durée de vie en fatigue de la fibre PET-A pour deux différentes valeurs de charge maximale.*

Condition	0-85% s_R	0-90% s_R
No. d'échantillons	11	2
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	433 800 (2.41)	106 200 (0.59)

Tableau 4.5 *Durée de vie médiane de la fibre PET-A pour deux conditions de charge maximale.*

4.2.1.4 Fibre PET-B.

Le comportement de cette fibre pendant la réalisation des essais de fatigue a été similaire à celui de la fibre PET-A, avec un moindre rendement de fibres rompues dans la longueur de jauge.

Les premiers essais se sont déroulés sous la condition 0-75% σ_R. Il a été nécessaire d'interrompre les essais des deux échantillons testés dans cette condition, un à 1.03×10^6 cycles (5.72 h) et l'autre à 3.36×10^6 cycles (18.66 h).

La seule condition où nous avons obtenu un rendement "acceptable" des fibres rompues dans la longueur de jauge a été 0-80% σ_R. Toutefois, uniquement quatre sur vingt deux échantillons ont présenté une rupture provoquée par le mécanisme de fatigue ; le reste a rompu par fluage. Une valeur de charge supérieure à 80% σ_R a engendré de ruptures assez précoces.

La figure 4.12 montre l'histogramme de durée de vie pour les échantillons testés sous la condition 0-80% σ_R. Le tableau 4.6 fournit la durée de vie médiane correspondante.

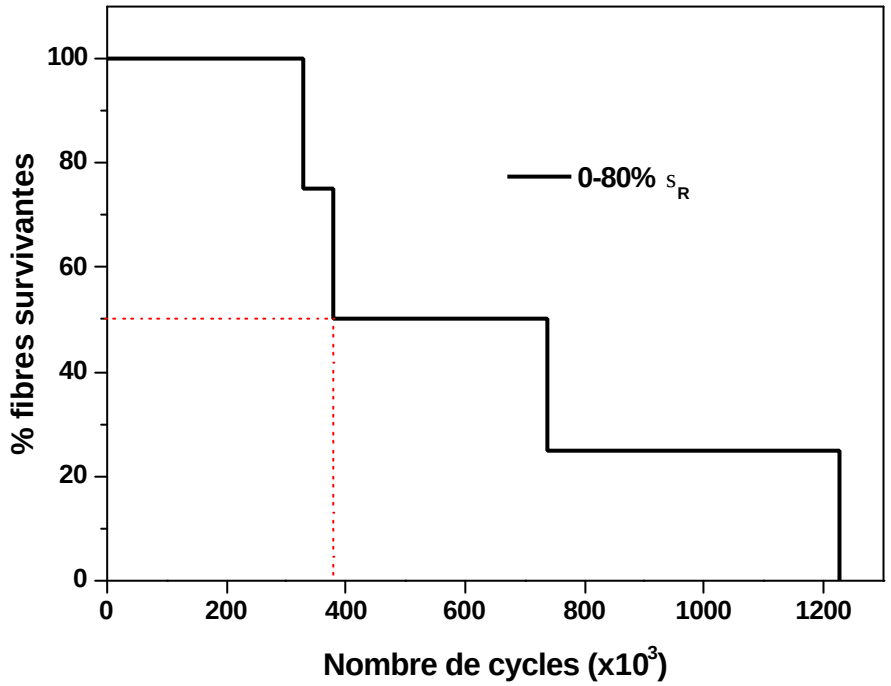


Fig. 4.12 *Histogramme cumulatif de durée de vie en fatigue de la fibre PET-B testée sous la condition 0-80% s_R.*

Condition	0-80% s_R
No. d'échantillons	4
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	378 000 (2.10)

Tableau 4.6 *Durée de vie médiane de la fibre PET-B pour la condition 0-80% s_R.*

En comparant les résultats obtenus pour la durée de vie des deux fibres PET, la fibre PET-A présente une meilleure résistance à la fatigue que la fibre PET-B (Fig. 4.13 et tableau 4.7) , même si la charge maximale pour la première fibre est supérieure (85% σ_R) que celle de la deuxième fibre (80% σ_R). Cependant, les deux fibres PET sont plus performantes en fatigue que les fibres PA66.

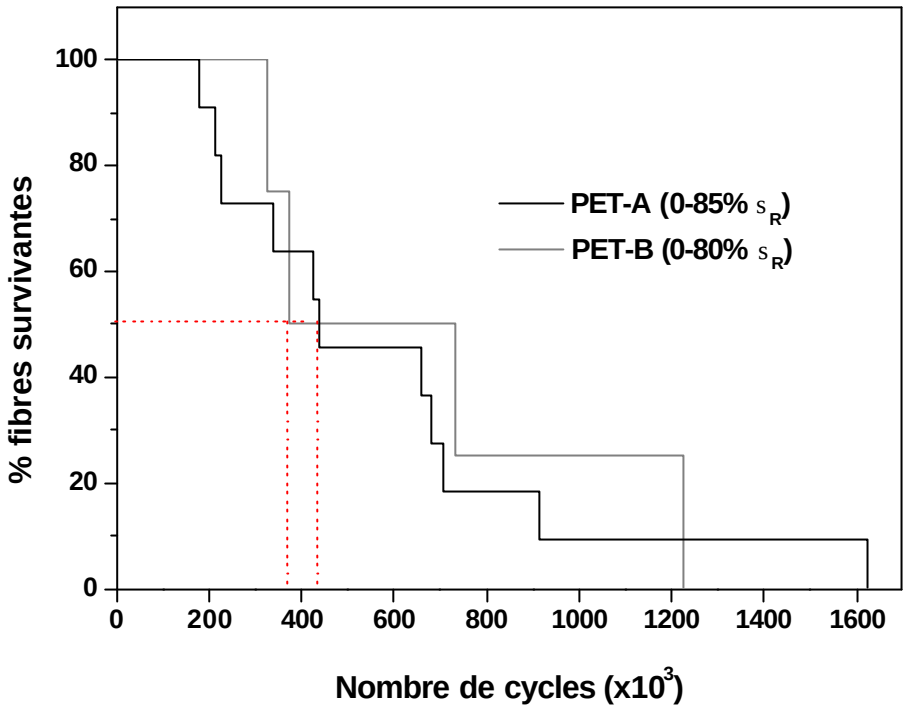


Fig. 4.13 *Histogrammes cumulatifs de durée de vie en fatigue des fibres PET testées sous différentes conditions de charge maximale.*

Fibre (condition)	PET-A (0-85% σ_R)	PET -B (0-80% σ_R)
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	433 800 (2.41)	378 000 (2.10)

Tableau 4.7 *Comparaison de la durée de vie entre les fibres PET pour des conditions de charge maximale différentes.*

4.2.2 Critère de la charge minimale. Influence de la charge minimale sur la durée de vie.

La charge maximale de sollicitation cyclique étant fixée pour les différentes fibres, l'influence de la charge minimale Fmin sur la durée de vie en fatigue a été étudiée. Il est établi [BUN71A, OUD84A, OUD84B, OUD86, OUD87, VEV87A] que, pour certaines fibres comme les polyamides et les polyesters, à une valeur donnée de Fmax élevée, il suffit de faire passer Fmin de zéro à un seuil de quelques pourcents de la charge à rupture, pour observer un allongement notable de la durée de vie, si ce n'est la suppression totale du phénomène de fatigue. Cet effet est observé même si l'amplitude de charge cyclique reste inchangée.

Au cours des essais visant à déterminer la valeur de charge minimale, et ceci pour les quatre types de fibres, de nombreuses ruptures dans les mors ont été observées, beaucoup plus que dans les cas d'une charge minimale nulle.

4.2.2.1 Fibre PA66-A.

A partir d'une charge maximale de 80% de la contrainte à rupture, différents niveaux de charge minimale ont été appliqués aux fibres PA66-A. La figure 4.14 récapitule les résultats obtenus sous forme d'histogrammes cumulatifs pour quatre valeurs de Fmin testées ; quant au tableau 4.8, il présente les durées de vie médianes correspondantes. Dès les premiers essais, en appliquant une charge minimale de 5% de la contrainte à rupture, un écart significatif se fait ressentir en comparaison à l'application d'une

charge minimale nulle. A partir de 7% de la contrainte à rupture, tous les échantillons testés ont présenté un mécanisme de fluage. Notons qu'un échantillon a pu être sollicité pendant 15.58×10^6 cycles (86.56 h) sous la condition 10-80% σ_R, dont la rupture a été aussi provoquée par le mécanisme de fluage. Un autre échantillon, sollicité sous la même condition, n'a pas abouti à la rupture avant 25×10^6 cycles (139 h).

Ces résultats démontrent l'importance de la charge minimale lors de la sollicitation cyclique. Il faut atteindre une charge minimale d'entre 6 et 7% de la charge à rupture en traction uniaxiale pour annuler le mécanisme de fatigue dans la fibre PA66-A.

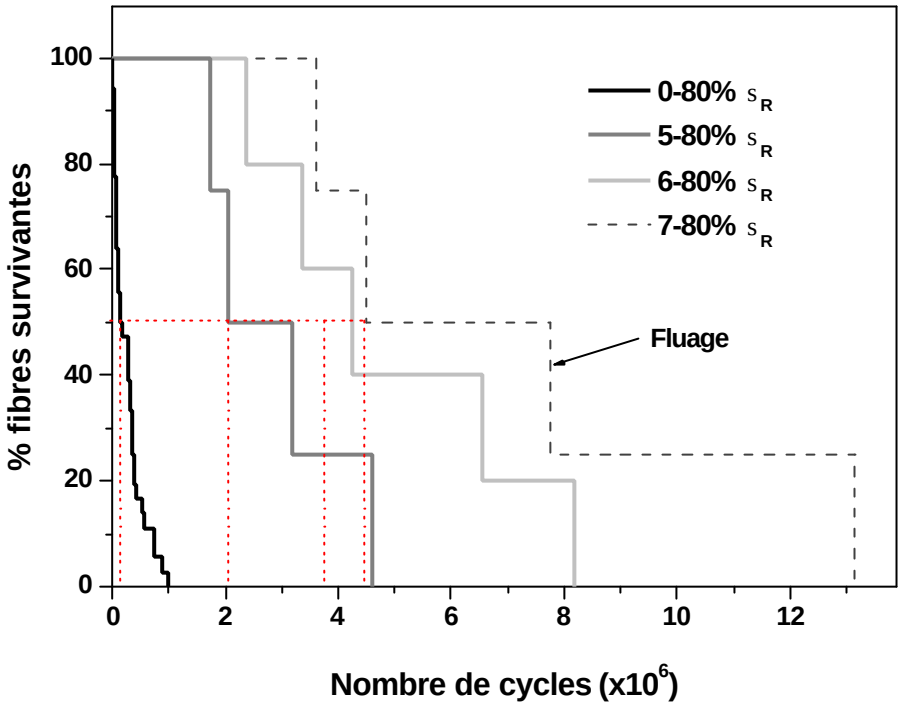


Fig. 4.14 *Histogrammes cumulatifs de durée de vie en fatigue de la fibre PA66-A pour différentes valeurs de charge minimale.*

Condition	0-80% s_R	5-80% s_R	6-80% s_R	7-80% s_R*
No. d'échantillons	36	4	5	4
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	151 200 (0.84)	2.04×10^6 (11.33)	3.80×10^6 (21.11)	4.49×10^6 (24.94)

Tableau 4.8 *Durée de vie médiane de la fibre PA66-A pour différentes conditions de charge minimale. *Rupture en fluage.*

4.2.2.2 Fibre PA66-B.

Pour la fibre PA66-B, une charge maximale à 65% σ_R a été fixée. La procédure d'essais précédemment exposée a été appliquée à la fibre de PA66-B et les résultats observés sont illustrés par la figure 4.15 sous forme d'histogrammes cumulatifs pour quatre valeurs de Fmin ; le tableau 4.9 montre les durées de vie médianes. De façon similaire à la fibre PA66-A, l'histogramme de la série 12-65% σ_R correspond à des échantillons rompus en fluage.

La durée de vie des échantillons augmente considérablement jusqu'à atteindre l'annihilation du phénomène de fatigue, induisant la notion de seuil de charge minimale. La valeur de ce seuil de charge minimale est comprise entre 10 et $12\%_R$ pour la fibre PA66-B.

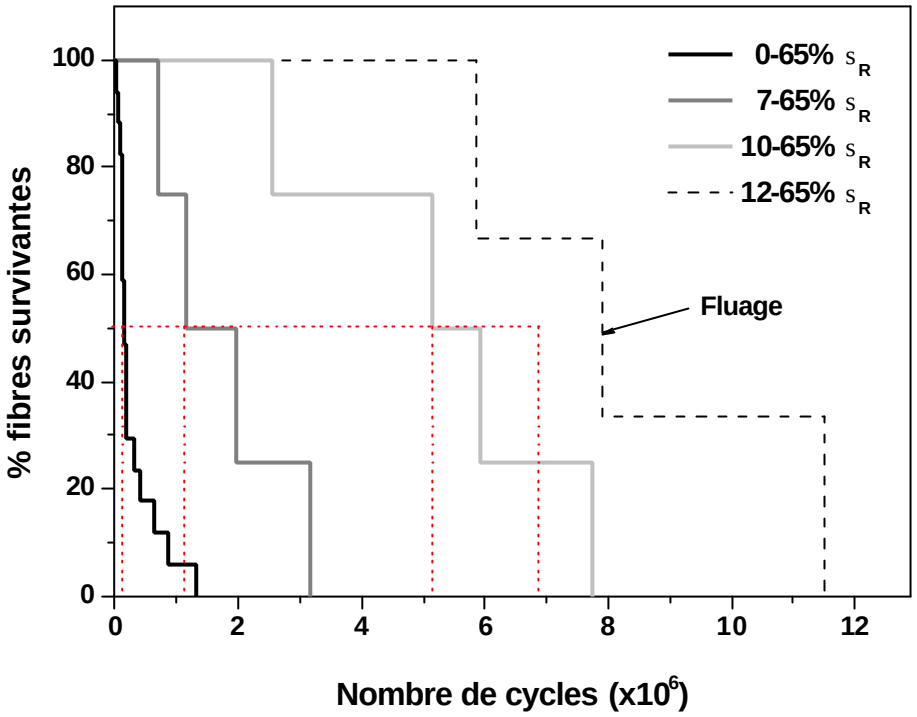


Fig. 4.15 *Histogrammes cumulatifs de durée de vie en fatigue de la fibre PA66-B pour différentes valeurs de charge minimale.*

Condition	**0-65% s_R**	**7-65% s_R**	**10-65% s_R**	**12-65% s_R***
No. d'échantillons	17	4	4	3
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	153 500 (0.85)	$1.16x10^6$ (6.44)	$5.14x10^6$ (28.56)	$6.9x10^6$ (38.33)

Tableau 4.9 *Durée de vie médiane de la fibre PA66-B pour différentes conditions de charge minimale. *Rupture en fluage.*

4.2.2.3 Fibre PET-A.

En ce qui concerne la fibre PET-A dont la charge maximale a été fixée à 80% σ_R, trois conditions de charge minimale ont été testées : 5-80% σ_R, 8-80% σ_R et 10-80% σ_R. Comme le montrent les résultats présentés sur la figure 4.16 et dans le tableau 4.10, dès l'application d'une charge minimale de 5% de la contrainte à rupture, la durée de vie des échantillons s'accroît fortement. Pour une sollicitation cyclique de 10-80% σ_R, la durée de vie était telle (allant jusqu'à 43 millions de cycle ou 240 heures) que les essais ont du être arrêtés. Le seuil de charge minimale a été défini entre 8 et 10% σ_R.

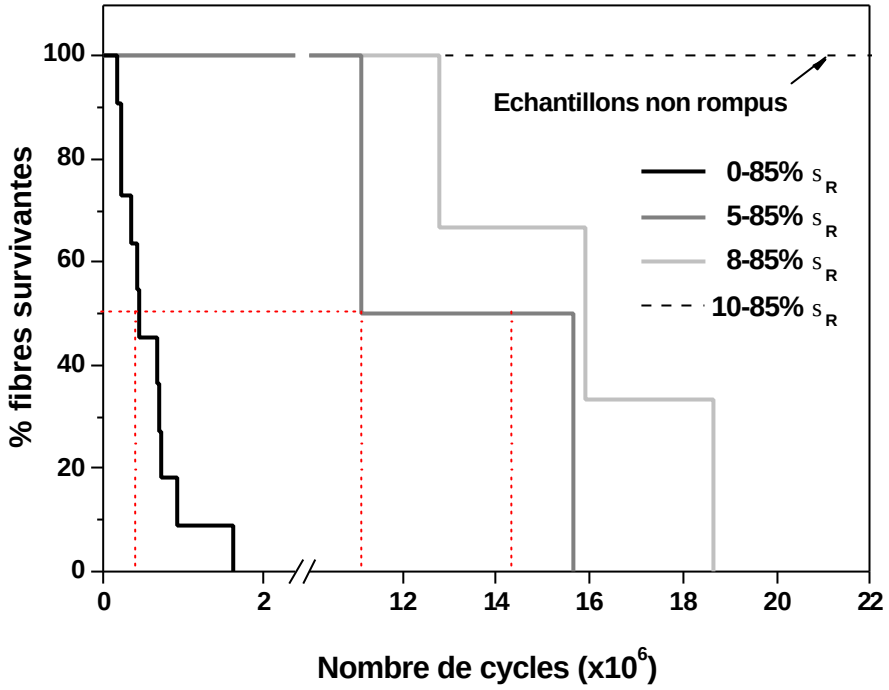


Fig. 4.16 *Histogrammes cumulatifs de durée de vie en fatigue de la fibre PET-A pour différentes valeurs de charge minimale.*

Condition	0-85% σ_R	5-85% σ_R	8-85% σ_R	10-85% σ_R*
No. d'échantillons	11	2	3	4
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	433 800 (2.41)	$11.1x10^6$ (61.67)	$14.3x10^6$ (79.44)	$20\text{-}43x10^6$ (113-240)

Tableau 4.10 *Durée de vie médiane de la fibre PET-A pour différentes conditions de charge minimale. *Essais interrompus.*

4.2.2.4 Fibre PET-B.

Comme pour les autres types de fibres, plusieurs charges minimales ont été testées pour la fibre PET-B dont la charge maximale est de 80% σ_R. La figure 4.17 et le tableau 4.11 synthétisent les résultats obtenus sur cette fibre. La première charge minimale utilisée a été de 10% σ_R et quatre échantillons rompus dans la longueur de jauge ont bien présenté une rupture en fatigue. En augmentant légèrement la charge minimale (Fmin = 12% σ_R), seulement quatre échantillons se sont rompues dans la longueur de jauge mais ont présenté une rupture par le mécanisme de fluage. Le seuil de charge minimale pour annuler le mécanisme de fatigue semble compris entre 10 et 12% σ_R.

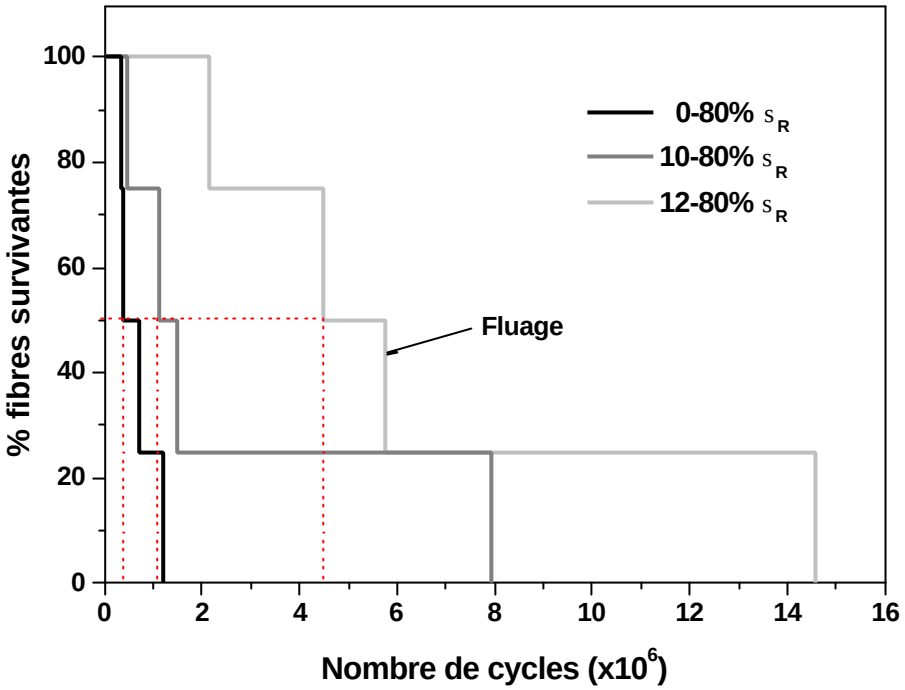


Fig. 4.17 *Histogrammes cumulatifs de durée de vie en fatigue de la fibre PET-B pour différentes valeurs de charge minimale.*

Condition	**0-80% s_R**	**10-80% s_R**	**12-80% s_R***
No. d'échantillons	4	4	4
$t_{50\%}$ en nombre de cycles (h)	378 000 (2.10)	$1.14x10^6$ (6.33)	$4.49x10^6$ (24.94)

Tableau 4.11 *Durée de vie médiane de la fibre PET-B pour différentes conditions de charge minimale. *Rupture en fluage.*

4.2.3 Mécanisme de rupture en fatigue à l'échelle macroscopique.

Suite aux essais de fatigue, chaque faciès de rupture des échantillons sollicités a été observé par microscopie électronique à balayage. Le premier objectif a été de mettre en évidence le mécanisme de fatigue et de différencier les ruptures en fatigue de celles en fluage. Ensuite, l'influence des charges maximale et minimale sur la morphologie des fissures a été observée.

Pour l'observation au MEB, les fibres ont été disposées entre deux morceaux de scotch graphité, placées parallèlement les unes aux autres et précisément référencées. L'observation d'une fibre polymérique présente parfois des difficultés : elle peut vibrer sous l'action du faisceau d'électrons. Elle peut aussi se détériorer sous l'effet de la chaleur. Cette détérioration se manifeste par l'apparition de petites fissures en surface qui croissent et coalescent pour donner une fissure plus grande. Systématiquement ces fissures s'orientent perpendiculairement à l'axe de la fibre. Ce qui laisse à supposer que la présence de contraintes résiduelles au sein de la fibre ou de la surface de la fibre est à l'origine de la croissance des fissures. L'orientation même de ces fissures devrait correspondre à un certain type de contrainte. Mais il ne s'agit là que d'hypothèses et il se pourrait très bien que ce que l'on observe, soit lié au sens de déplacement du faisceau ou à tout autre chose.

Avant d'analyser les faciès de rupture de chaque type de fibre et d'observer l'influence des conditions de sollicitation cyclique sur les caractéristiques des fissures, il est nécessaire de décrire le mécanisme de rupture – au niveau macroscopique – qui a lieu lors d'une sollicitation en fatigue.

A partir de fibres testées en fatigue dont les essais de fatigue ont été arrêtés prématurément, le développement de plusieurs fissures a pu être observé. Selon Bunsell et Hearle [BUN71A], le processus de fatigue est composé macroscopiquement de trois étapes :

1. Les zones d'amorçage apparaissent comme des petites entailles sur la surface des fibres, normales ou inclinées à l'axe de la fibre (Fig. 4.18). Ces entailles présentant un aspect assez semblable aux défauts que les fibres peuvent avoir à l'état brut de fabrication (cf. §3.1.1), il est possible de les confondre et ainsi donner une interprétation erronée.

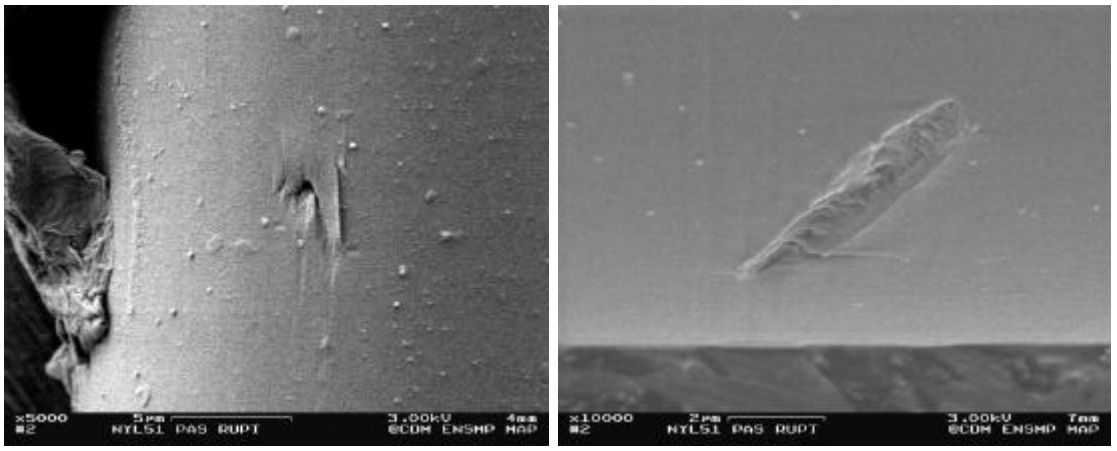


Fig. 4.18 *Points d'amorçage de fissures sur une fibre PA66-A.*

2. Après s'être développée dans une direction radiale, la fissure se dévie brusquement et commence à parcourir la fibre sur sa longueur avec un angle de pénétration vers le centre (ou cœur) de la fibre, s'élargissant progressivement (Fig. 4.19). Une double propagation de fissure peut avoir lieu sur une même zone d'amorçage, comme le montre la figure 4.20. L'amorçage de plusieurs fissures, localisées à différents endroits de la fibre, peut être aussi possible. Cette observation laisse à supposer une propagation lente des fissures ; en effet, dans le cas inverse (propagation subite), le temps serait insuffisant pour amorcer plusieurs fissures successivement. A l'apparition de la première fissure il n'y a pas de raison pour que les suivantes s'amorcent et se propagent différemment.

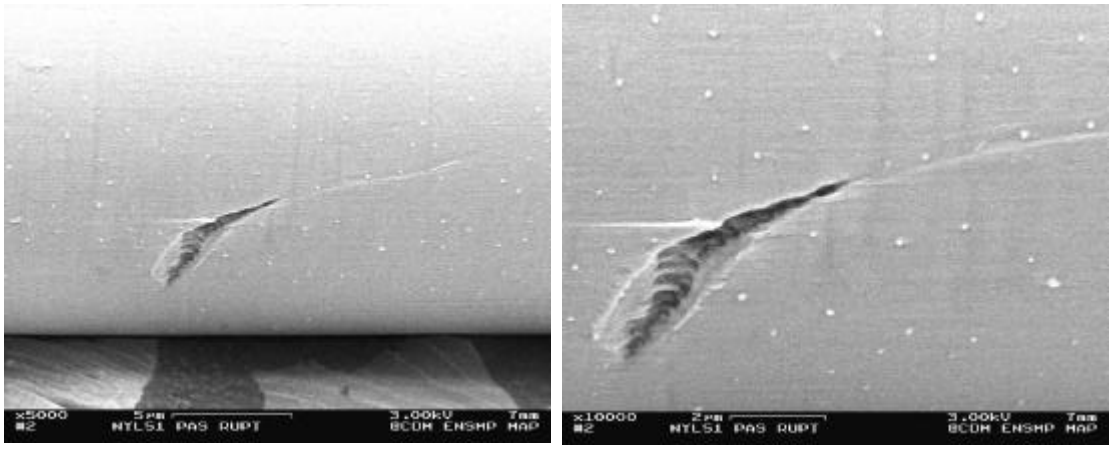


Fig. 4.19 *Propagation d'une fissure sur une fibre PA66-A.*

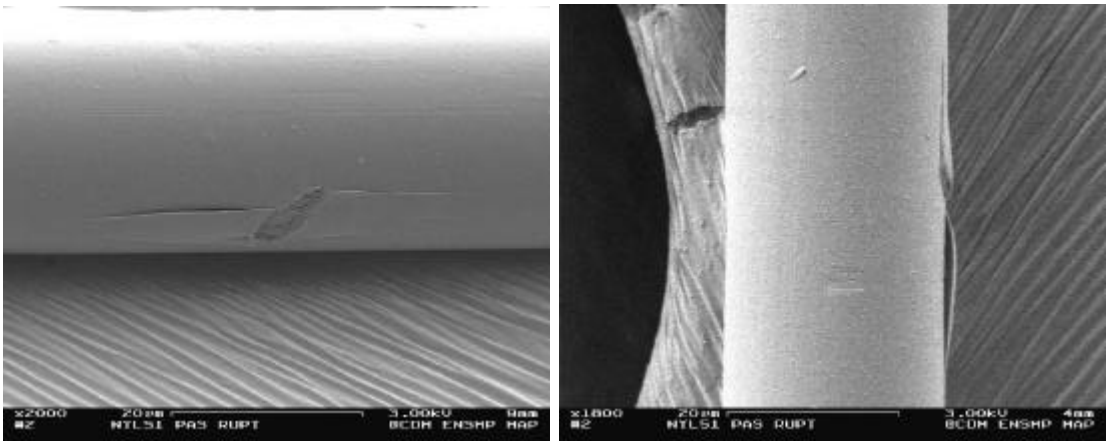


Fig. 4.20 *Micrographies avec double propagation de fissure sur une fibre PA66-A.*

La fissure se propage le long de la fibre sur des longueurs de l'ordre de plusieurs diamètres, pénétrant progressivement dans la fibre et réduisant petit à petit la section transversale (Fig. 4.21).

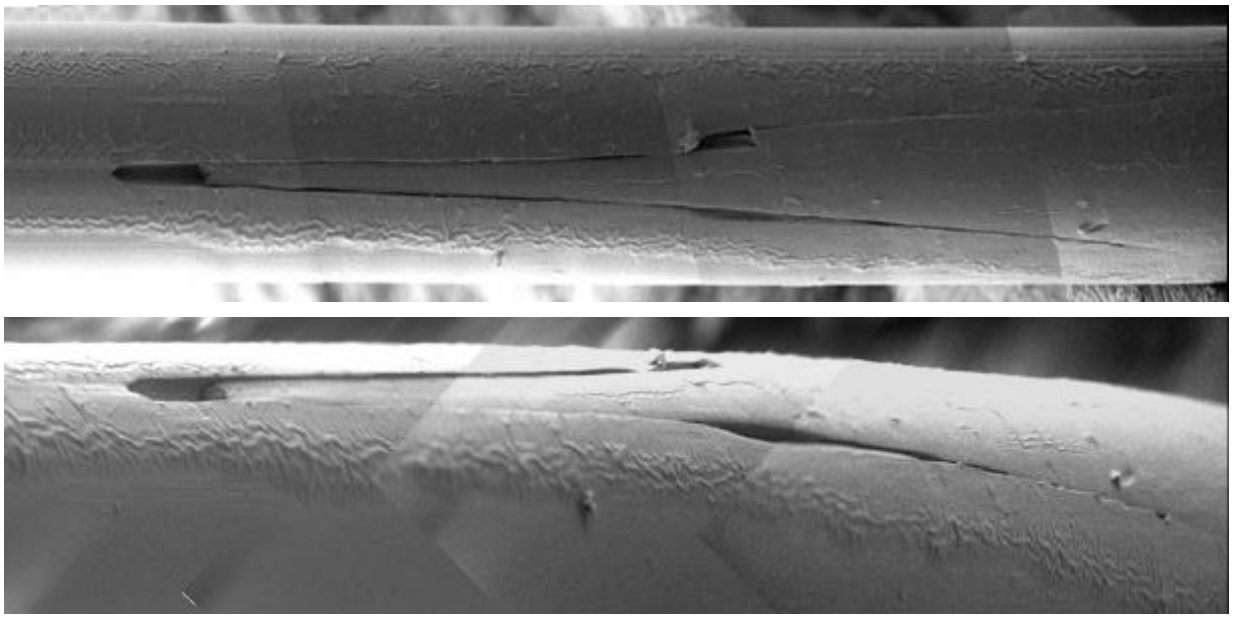


Fig. 4.21 *Deux vues de la propagation d'une fissure dans une fibre PA66-A.*

3. Au bout d'un certain temps, la section, ainsi réduite, ne peut plus supporter la charge appliquée et la fissure va alors se propager radialement et de manière brutale jusqu'à la rupture finale de la fibre, étant semblable au faciès de rupture d'une fibre soumise à de la traction pure (Fig. 4.22). L'une des deux extrémités présente à la fois l'amorçage et la propagation longitudinale de la fissure. Quant à l'autre extrémité, elle présente la partie complémentaire de la fibre, avec une languette toujours recourbée vers l'intérieur ; ce phénomène met en évidence la présence de contraintes de compression en surface de fibre et non présentes au cœur. La différence de comportement entre le cœur et la peau d'une fibre à des origines très intéressantes et semble avoir été observé sur plusieurs types de fibres. L'histoire thermo-mécanique du procédé de fabrication des fibres semble être à l'origine de ce phénomène.



Fig. 4.22 *Faciès de rupture complémentaires d'une fibre PA66-A, obtenus après une rupture en fatigue.*

La figure 4.22 illustre parfaitement le type de faciès observable et caractéristique d'une rupture en fatigue, présentant une languette résultant de la progression de la fissure, contrairement à la rupture en traction ou en fluage où la rupture est plus brutale.

4.2.4 Analyse de faciès de rupture en fatigue. Influence des conditions de sollicitation.

Pour chaque type de fibre, l'influence des valeurs de charges maximale et minimale sur les caractéristiques des fissures a été étudiée. Il convient de remarquer que tous les échantillons sollicités cycliquement et rompus dans la longueur de jauge ou ceux des essais arrêtés ou même rompus dans les mors, ont été observés au MEB.

L'analyse sera focalisée aux faciès de rupture de la fibre PA66-A. Pour les autres fibres les différences significatives seront présentées.

4.2.4.1 Fibre PA66-A.

Les faciès de rupture de la fibre PA66-A présentent plusieurs aspects. Outre les caractéristiques mentionnées au paragraphe précédent, la figure 4.23 montre que les faciès de rupture en fatigue sont aussi

constitués de deux zones, l'une de propagation lente (notée 1) et l'autre de propagation rapide (notée 2), semblable aux faciès de rupture en traction uniaxiale (cf. §4.1.2). La zone de propagation lente est striée dans le sens axial de la fibre. Ces stries dessinent les frontières des macrofibrilles qui composent la fibre. A manière de comparaison, les micrographies de la figure 4.24 montrent les faciès d'une fibre sollicitée cycliquement à 0-80% σ_R et rompue pratiquement en traction après 7200 cycles (0.04 h). Les entités révélées sont des macrofibrilles.

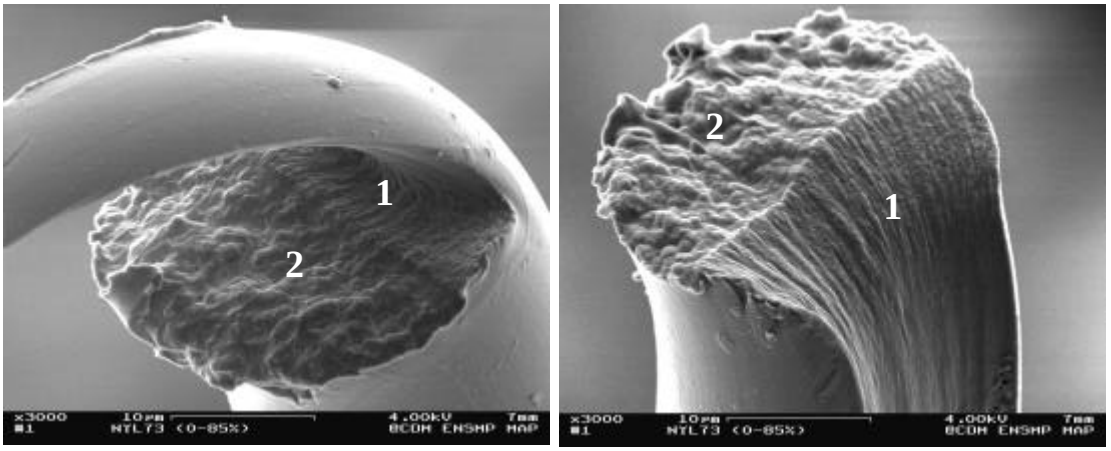


Fig. 4.23 *Faciès de rupture complémentaires d'une fibre PA66-A sollicitée en fatigue. (1) Zone de propagation lente et (2) zone de propagation rapide de fissure.*

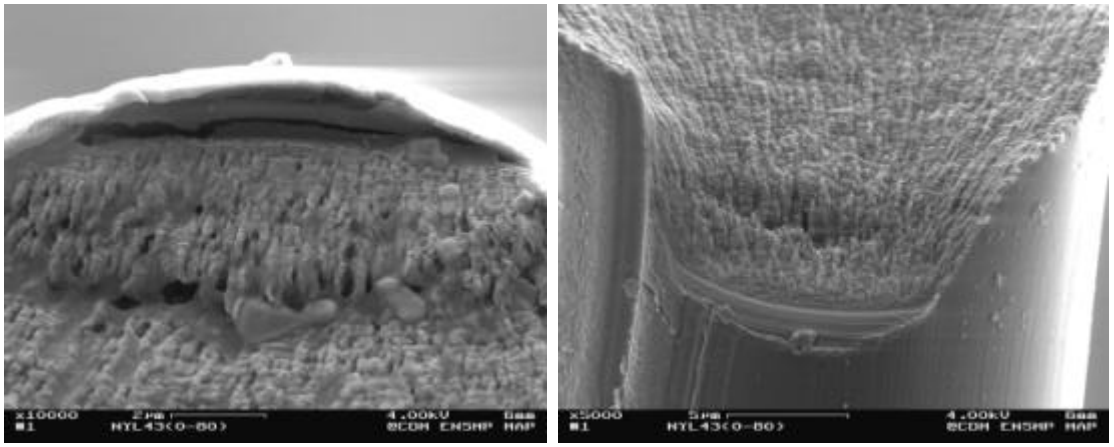


Fig. 4.24 *Micrographies présentant la zone de propagation lente de fissure d'une fibre PA66-A.*

Plusieurs fibres, outre la fissure en fatigue typique, ont développé au cours de l'essai d'autres fissures, une multifissuration de la languette ou bien des fissures sous-jacentes à une autre fissure. Ces observations sont présentées sur la figure 4.25.

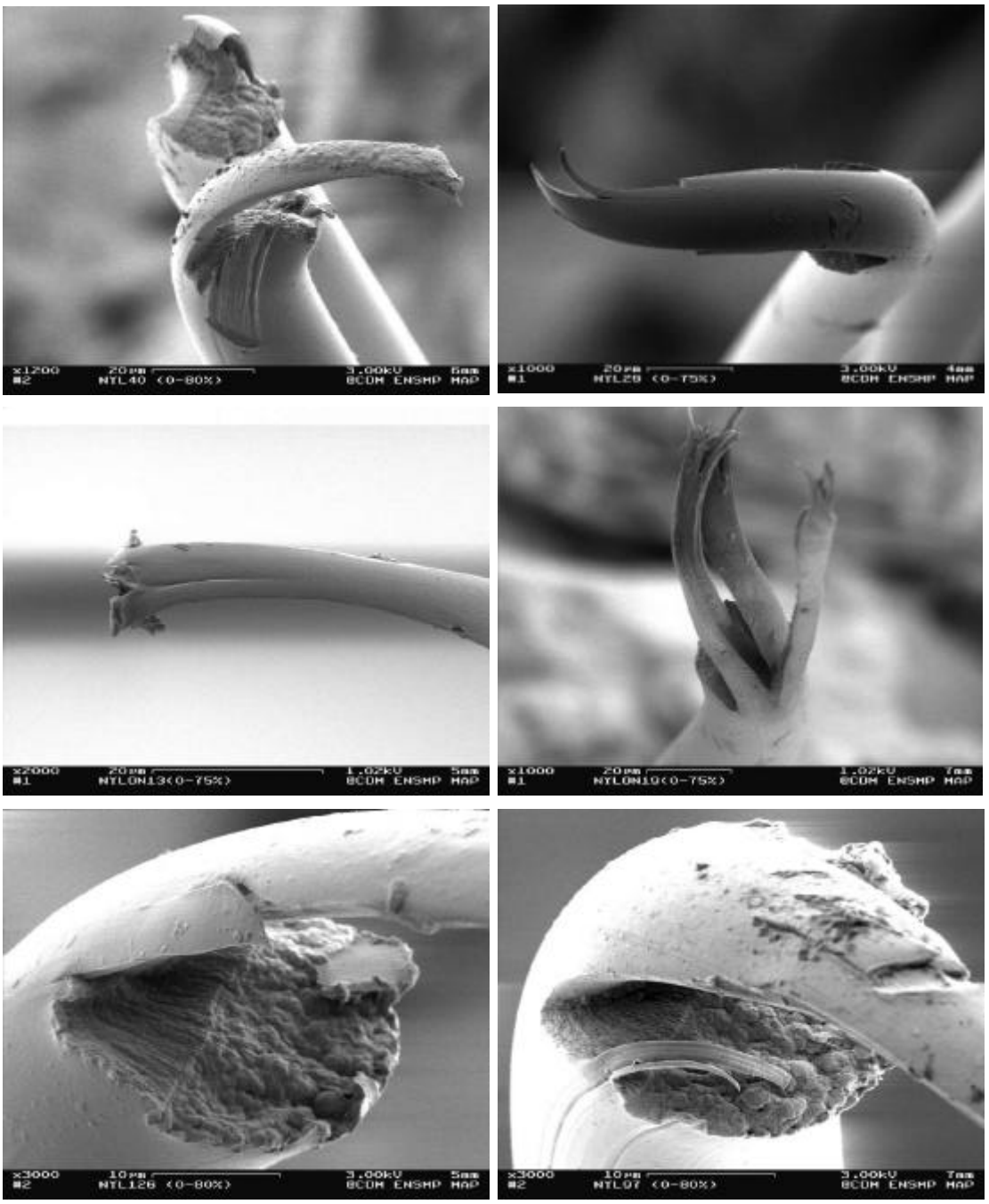


Fig. 4.25 *Observation de multifissures sur plusieurs fibres PA66-A rompues en fatigue.*

Similaires aux fibres sollicitées en traction (Fig. 4.7), plusieurs faciès de rupture en fatigue ont présenté des macrofibrilles séparées du corps de la fibre (Fig. 4.26). Le diamètre de ces macrofibrilles est de l'ordre de 70 nm. Les macrofibrilles ne sont pas dues à la sollicitation mécanique, mais que c'est bien une caractéristique structurale des échantillons. En effet, quand la fibre est vierge de toute sollicitation, les macrofibrilles peuvent être observées par MEB (cf. §3.1.1) et par d'autres techniques, telles que le pelage de fibres, l'observation de surfaces de fibres érodées par bombardement ionique, l'observation au MET et la diffraction des rayons-X aux petits angles [OUD86, HIE72].

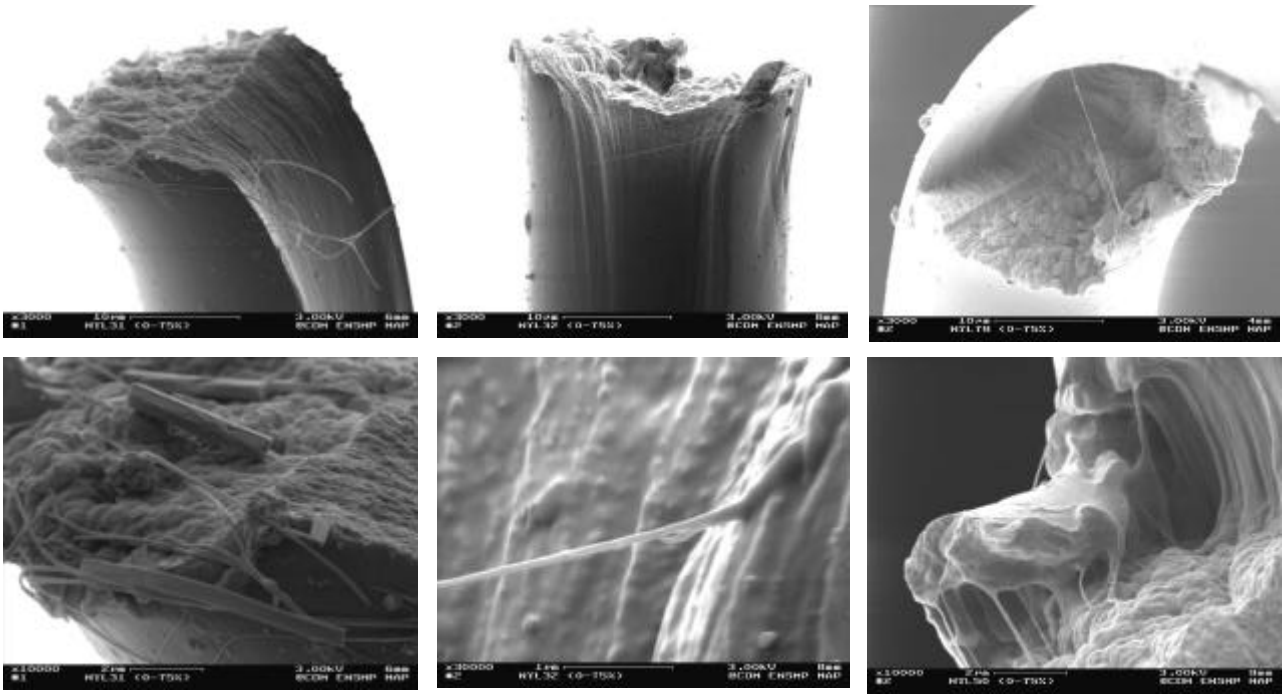


Fig. 4.26 *Faciès de rupture des fibres PA66-A avec des macrofibrilles.*

La rupture des macrofibrilles semble être le mécanisme précurseur de l'amorçage et de la propagation d'une fissure. La rupture d'une macrofibrille serait initiée par un défaut lors de la sollicitation en fatigue de la fibre. Au cours de la sollicitation en fatigue, le glissement relatif et frottement de macrofibrilles provoquent une forte quantité de chaleur et lors de la rupture de macrofibrilles, celles-ci libèrent de l'énergie de manière plus ou moins violente.

Dans le cas de la rupture finale des fibres, l'énergie est tellement grande qu'elle n'a pas de temps de se dissiper ou se redistribuer, ce qui provoque localement la fusion du matériau, reconnaissable par des surfaces arrondies et lisses et par de petites boules. Ainsi, sur la dernière micrographie de la figure 4.26 et sur les figures 4.27a et 4.27b il est possible de distinguer du matériau fondu.

De plus, les figures 4.27c et 4.27d montrent des faciès de rupture avec des tâches autour de la surface libre de rupture, comme si le matériau avait été réchauffé ou traité thermiquement. Cela indique une recristallisation du matériau lors de la rupture.

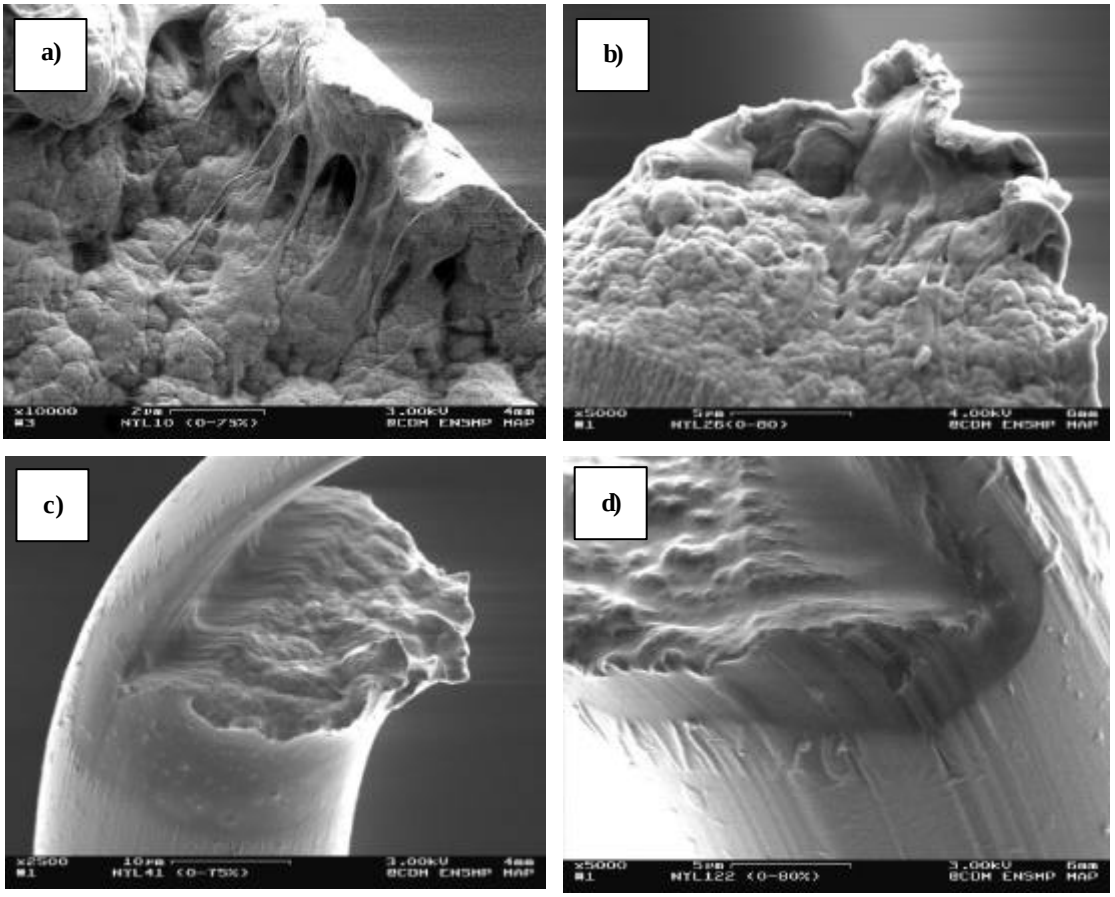


Fig. 4.27 *Faciès de rupture des fibres PA66-A montrant la présence de matériau fondu.*

Le même phénomène de fusion de la matière a d'autre part pu être observé au niveau de la pointe de quelques languettes. Comme dans le cas de la rupture finale, pendant l'amorçage de la fissure et dans une région très localisée, les macrofibrilles rompent tellement rapidement que la dissipation de chaleur ne peut avoir lieu, provoquant localement la fusion. Cette fusion de la matière parfois se manifeste en l'apparition de petites boules de matière au bout des languettes (Fig. 4.28).

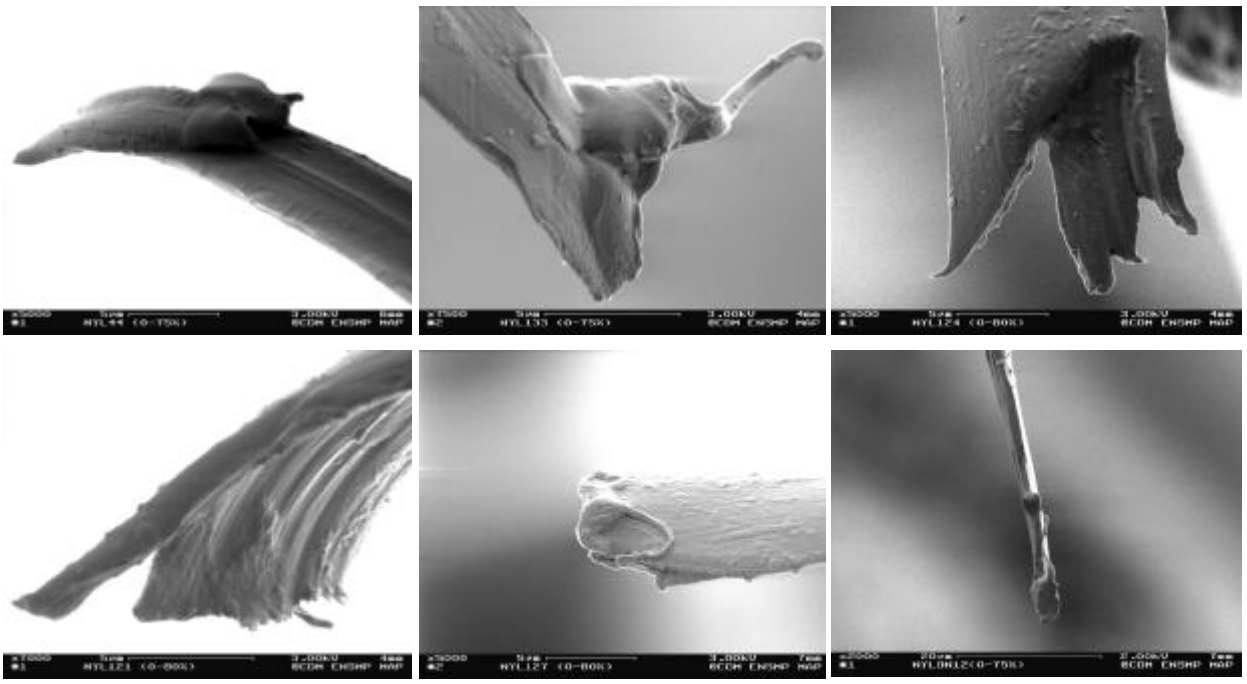


Fig. 4.28 *Observations de l'extrémité des languettes de fibres PA66-A testées en fatigue.*

L'étude de la durée de vie en fatigue, corrélée à des observations au MEB, a montré que pour une même condition de charge maximale, plus la durée de l'essai est important, plus la longueur de la languette est grande. La figure 4.29 montre les faciès présentant la languette des fibres testées dans des conditions 0-75% σ_R, 0-80% σ_R et 0-85% σ_R. Les échantillons ont été choisis afin de comparer la longueur des languettes pour une durée de vie courte et une durée de vie longue. Ainsi, les photos de la colonne gauche correspondent à des échantillons rompus après environ 16000 cycles et celles de la colonne droite à des échantillons rompus après environ 400000 cycles.

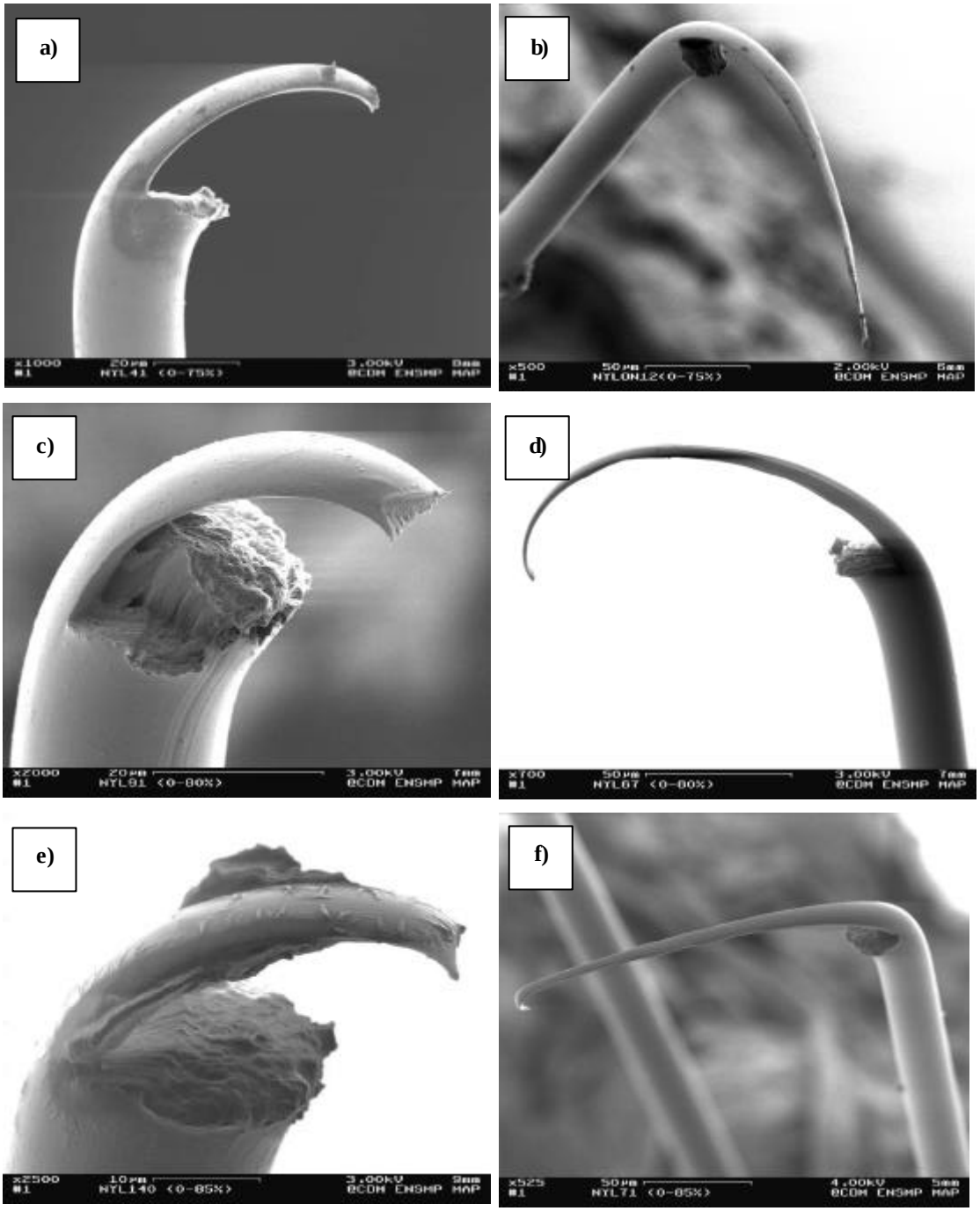


Fig. 4.29 *Faciès de rupture des fibres PA66-A testées dans les conditions : (a et b) 0-75% s_R et rompues après 16200 et 478800 cycles (0.09 et 2.66 h), (c et d) 0-80% s_R et rompues après 16200 et 403200 cycles (0.09 et 2.24 h) et (e et f) 0-85% s_R et rompues après 18000 et 406800 cycles (0.10 et 2.26 h).*

Cette étude permet de conclure que pour une durée de vie donnée, les longueurs de languettes sont identiques quelles que soient les conditions de chargement : il n'y a donc pas d'influence de la charge maximale sur la longueur de la fissure. Ce même constat a pu être fait sur l'influence de la charge minimale.

La morphologie de la zone d'amorçage des fissures est très variée, comme le montrent respectivement les figures 4.30, 4.31 et 4.32 pour les conditions de 0-75% σ_R, 0-80% σ_R et 0-85% σ_R. Sur chaque figure, les échantillons sont classés en fonction de leur durée de vie croissante. Aucune influence de la charge maximale et de la durée de vie n'ont été observées sur la forme des zones d'amorçage. De même, la charge minimale n'a montré aucune influence sur la morphologie de la zone d'amorçage.

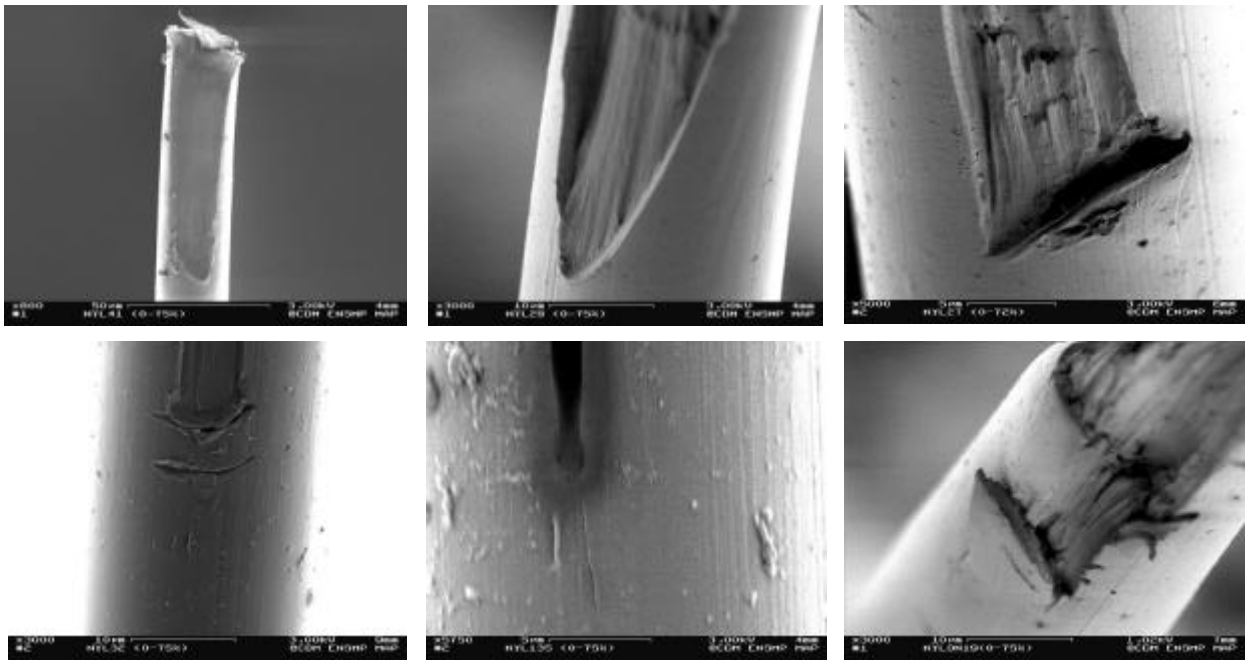


Fig. 4.30 *Morphologie des zones d'amorçage de fissure des fibres PA66-A rompues en fatigue dans la condition 0-75% s_R, après (de gauche à droite et d'en haut vers le bas) 16200, 48600, 586800, 775800, $1.62x10^6$ et $3.48x10^6$ cycles (0.09, 0.27, 3.26, 4.32, 9.00 et 19.34 h).*

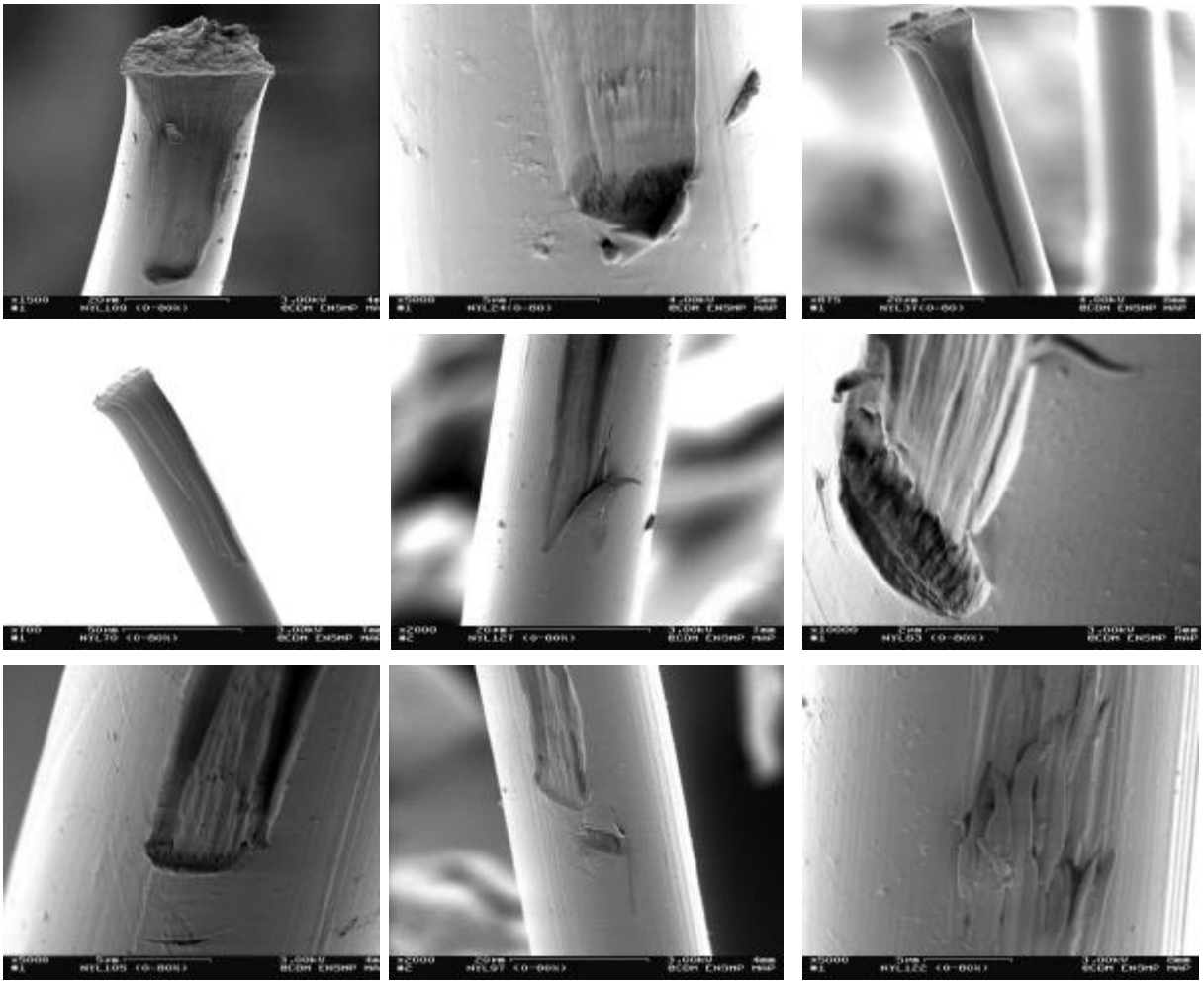


Fig. 4.31 *Morphologie des zones d'amorçage de fissure des fibres PA66-A rompues en fatigue dans la condition 0-80% s_R, après (de gauche à droite et d'en haut vers le bas) 10800, 52200, 100800, 129600, 174600, 271800, 360000, 513000 et 979200 cycles (0.06, 0.29, 0.56, 0.72, 0.97, 1.51, 2.00, 2.85 et 5.44 h).*

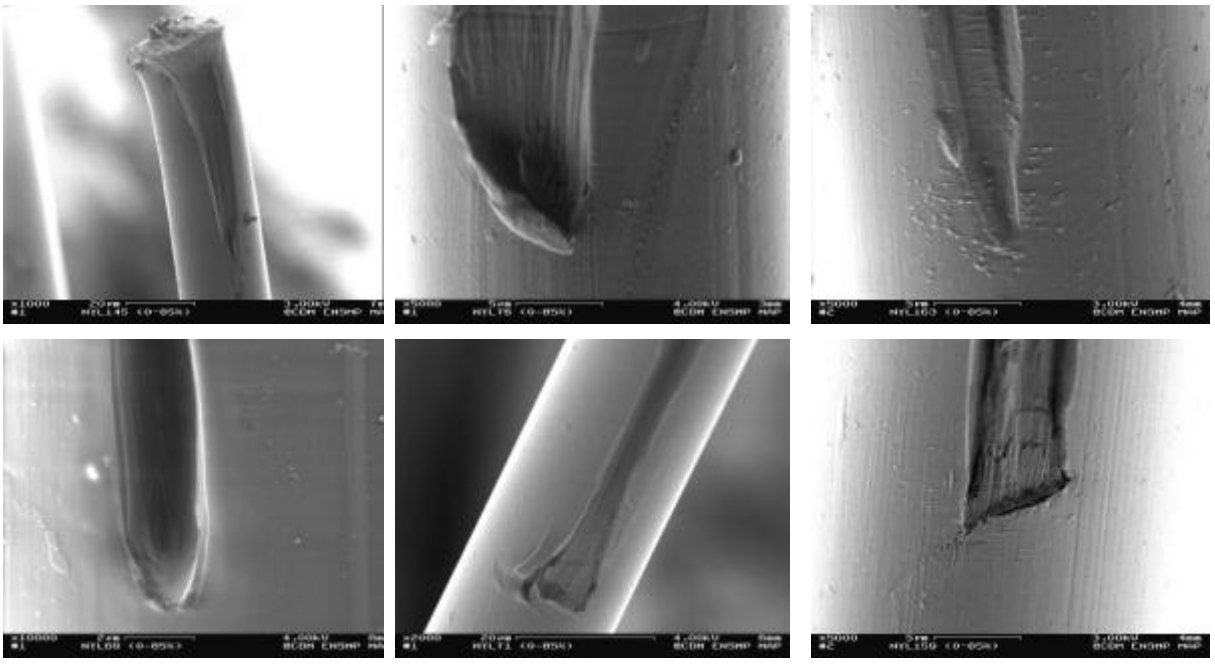


Fig. 4.32 *Morphologie des zones d'amorçage de fissure des fibres PA66-A rompues en fatigue dans la condition 0-85% s_R, après (de gauche à droite et d'en haut vers le bas) 14400, 30600, 81000, 169200, 406800 et 651600 cycles (0.08, 0.17, 0.45, 0.94, 2.26 et 3.62 h).*

4.2.4.2 Fibre PA66-B.

Les faciès de rupture en fatigue de la fibre PA66-B présentent les mêmes caractéristiques que la fibre PA66-A :

- Des zones de propagation lente et rapide de fissure.
- Une longueur de languette plus longue pour des durées de vie plus importantes.
- Une morphologie de la zone d'amorçage de fissure toujours différente et aucune influence des conditions de sollicitation et de la durée de vie sur l'aspect de la zone d'amorçage.
- Un aspect fibrillaire et la présence de quelques macrofibrilles détachées de l'ensemble au moment de la rupture.
- La présence de fissures sous-jacentes à une autre fissure sur la languette.
- La présence de zones de matière fondue lors de la rupture (Fig. 4.33).

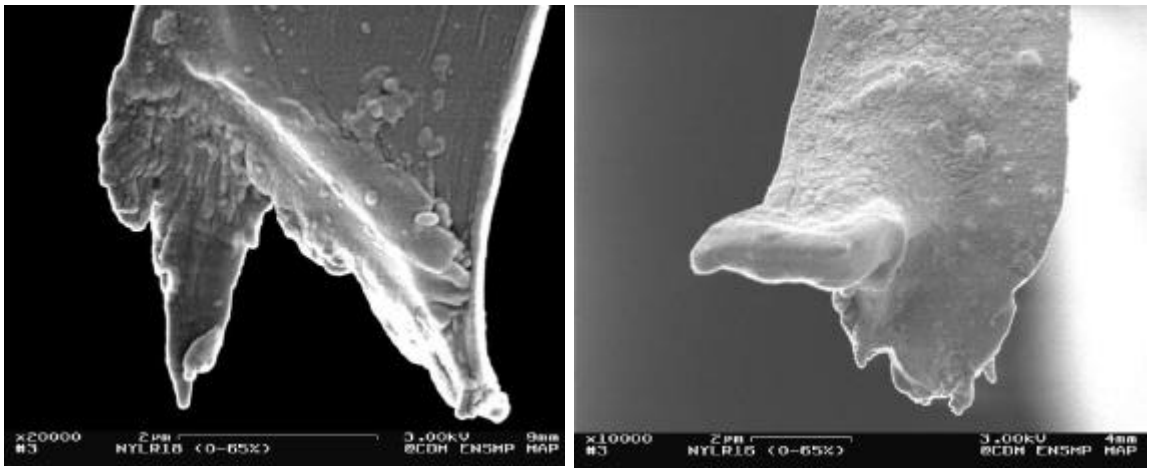


Fig. 4.33 *Bout des languettes de fibres PA66-B rompues en fatigue, présentant de zones fondues.*

4.2.4.3 Fibre PET-A.

Lors de leur rupture en fatigue, des fibres PET-A présentent généralement le même type de faciès de rupture que les fibres de polyamide. Quelques différences peuvent être notées :

La longueur de languette/fissure des fibres PET-A est beaucoup plus importante que celle des fibres PA66, même pour des durées de vie plus courtes. Quelques-unes sont représentées sur les figures 4.34 et 4.35. Cette longueur peut atteindre des longueurs allant jusqu'à plusieurs dizaines de fois le diamètre de la fibre. Ainsi, la languette de l'échantillon montré sur la figure 4.36 mesure 2.4 mm de longueur pour un diamètre de 21 µm, soit plus de 100 fois le diamètre. Les conditions de sollicitation ne semblent pas influencer la morphologie et les caractéristiques des fissures.

Une longueur de languettes plus importante pour les fibres PET que pour les fibres PA66 peut s'expliquer par un angle de pénétration de la fissure au cœur de la fibre plus faible dans les fibres PET. Ainsi, la fissure doit se développer beaucoup plus, avant que la section transversale ne soit suffisamment réduite pour provoquer une rupture finale en traction. Cet angle de pénétration est attribué au fait que le PET

possède une structure plus fibrillaire, qui s'explique par la présence de noyaux benzéniques dans la structure macromoléculaire ; celle-ci lui confère une rigidité plus importante par rapport aux fibres PA66. Si la fissuration suit des chemins inter-macrofibrillaires, une structure plus fibrillaire pourrait ainsi justifier une longueur de fibre plus importante.

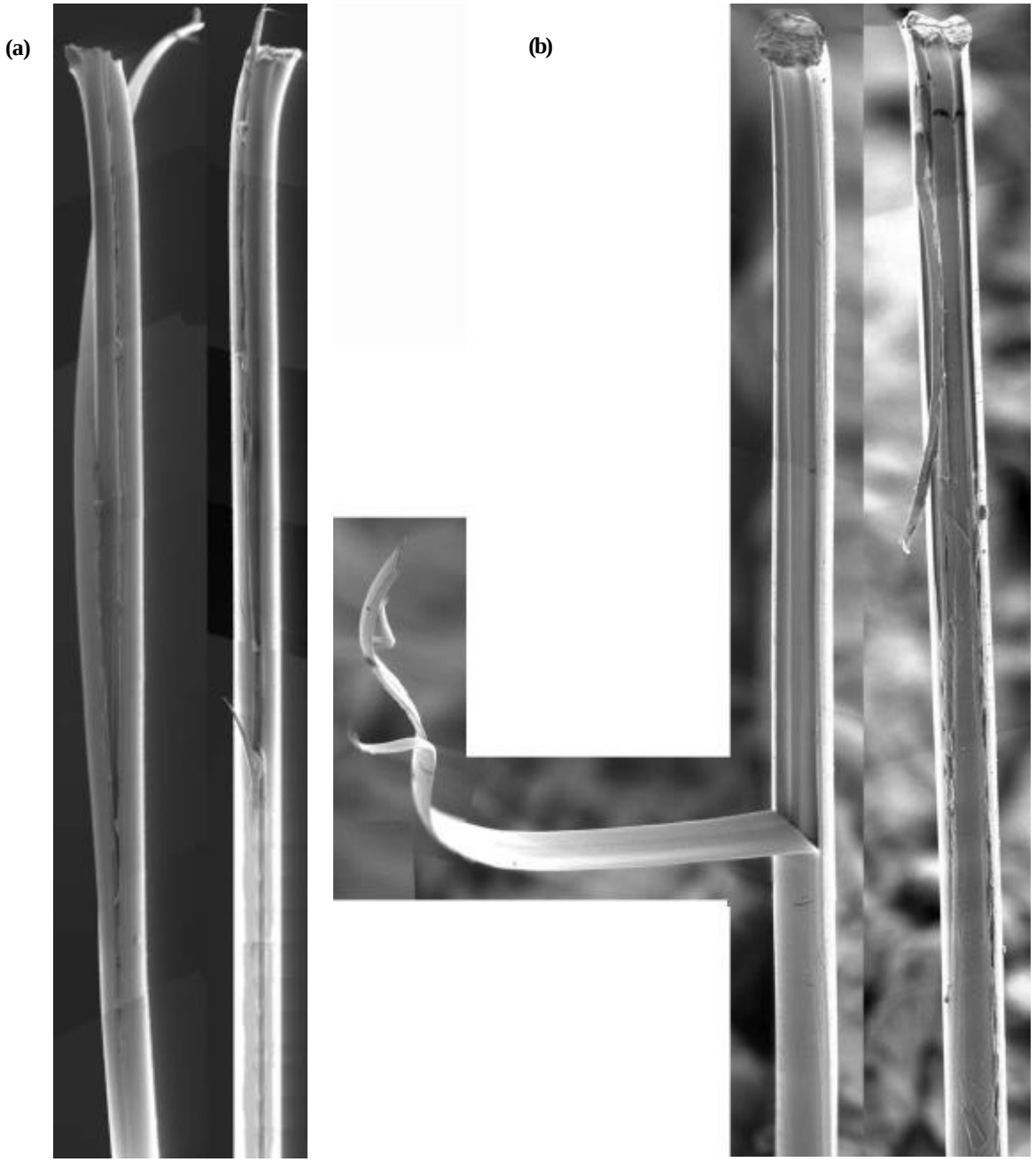


Fig. 4.34 *Faciès de rupture des fibres PET-A testées à 0-85% s_R et rompues après (a) 181800 cycles (1.01 h) et (b) 685800 cycles (3.81 h).*

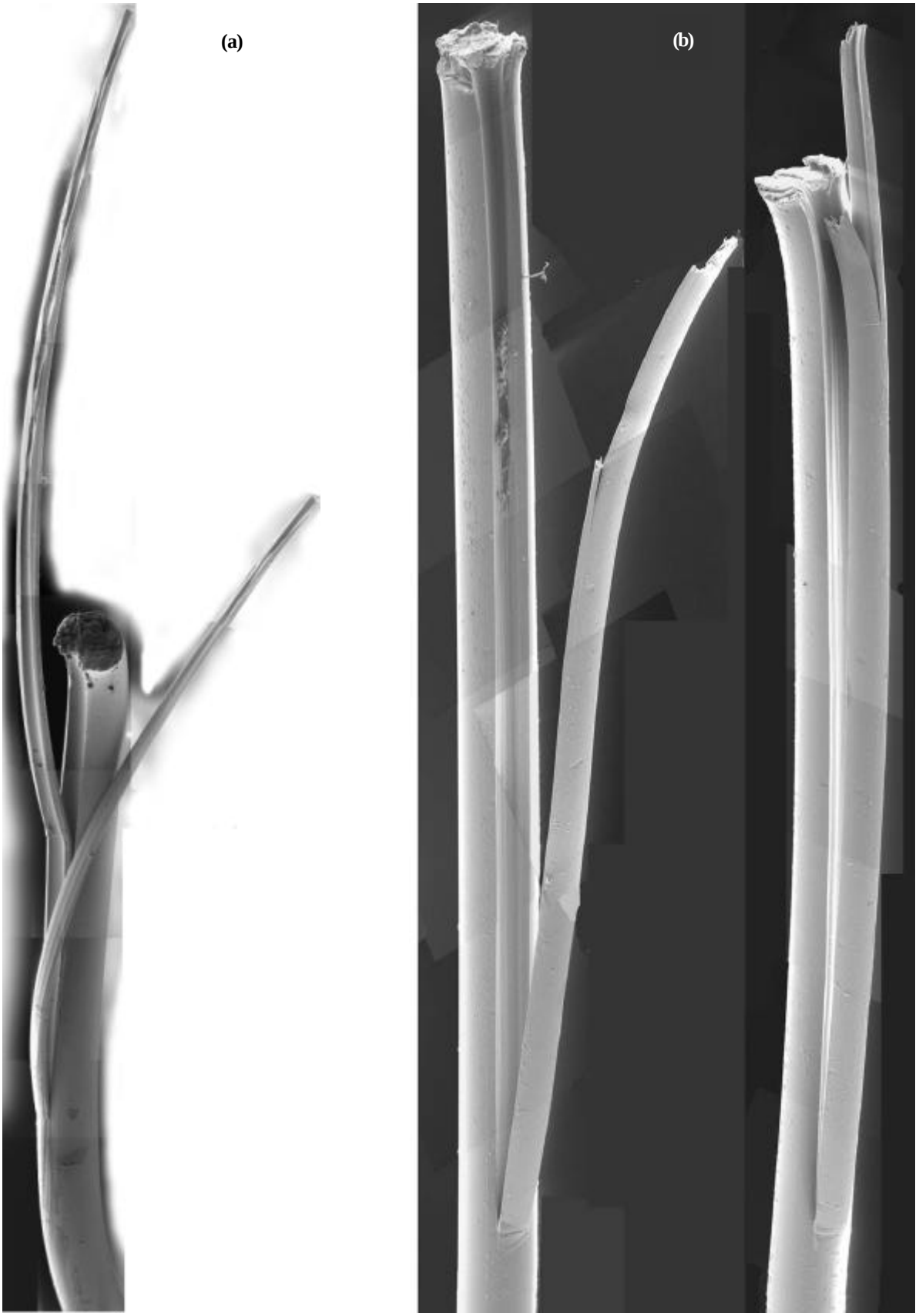


Fig. 4.35 *Faciès de rupture des fibres PET-A testées à (a) 0-90% s_R (N = 171000, 0.95 h) et (b) 5-85% s_R (N = 11.1x10^6, 61.67 h).*

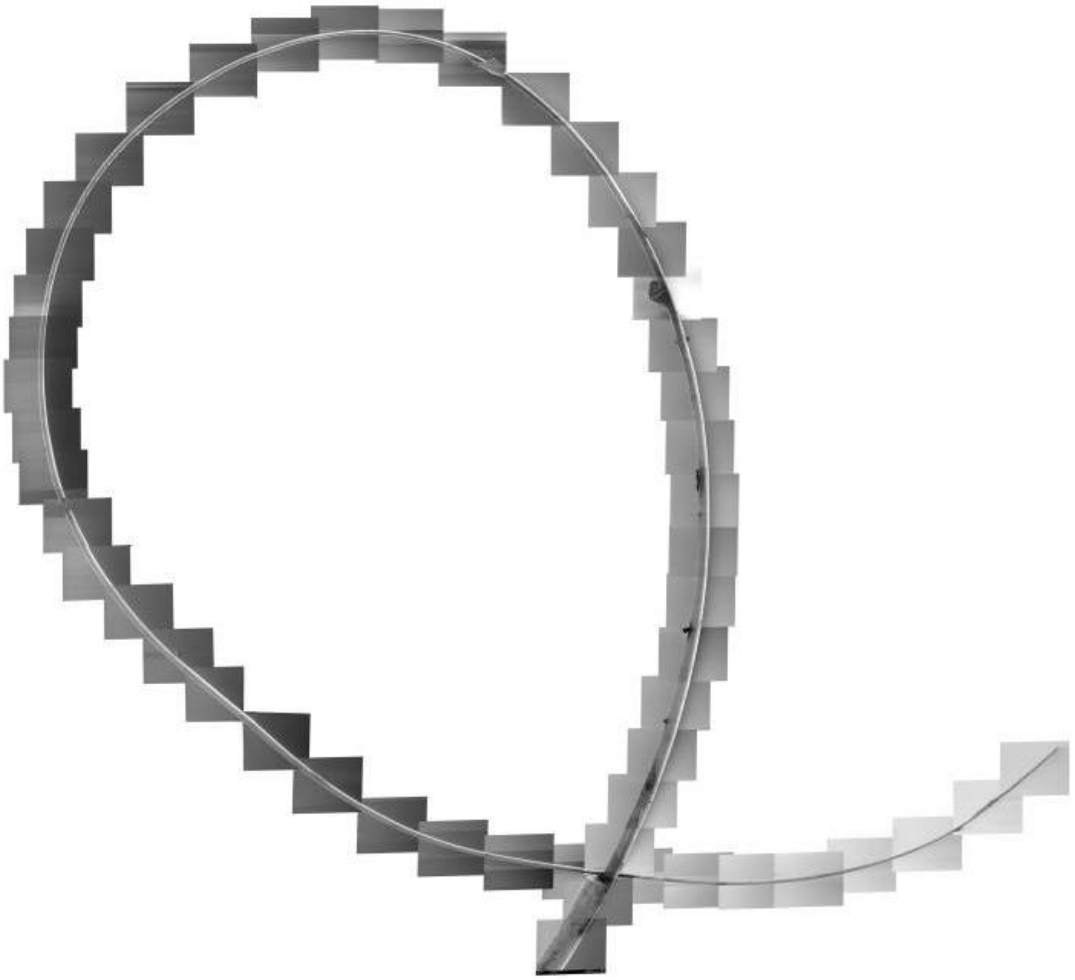


Fig. 4.36 *Faciès de rupture d'une fibre PET-A testée à 0-75% s_R ($N = 1.51x10^6$, 8.39 h).*

La multifissuration est très fréquente dans ces fibres. Au cours des observations (Fig. 4.37), des réseaux de fissures se propageant parallèlement à l'axe de la fibre ont été mis en évidence. La rupture finale a lieu en dessous du front de la fissure formée pendant l'étape de propagation le long de la fibre.

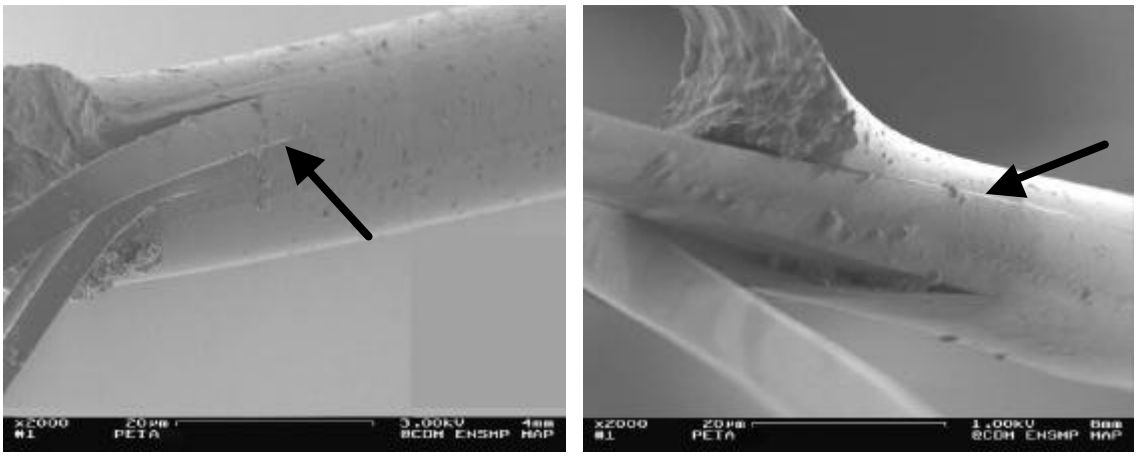


Fig. 4.37 *Zone de rupture finale dans des fibres PET-A.*

De par les nombreuses observations réalisées, il a été mis en évidence que le nombre de languettes/fissures créées pendant la sollicitation en fatigue peut être variable, celles-ci ont permis d'entrevoir des réseaux de fissures sous-jacentes sur les languettes.

De plus, dans les parties creuses des faciès (parties où la languette a été arrachée), les fibres laissent apparaître des stries plus ou moins espacées et perpendiculaires à l'axe des fibres (Fig. 4.38). Ces stries indiquent que la fissure se développe progressivement, par la succession de petites étapes de propagation lente puis rapide, passant de couche en couche de macrofibrilles et en donnant naissance à une morphologie de type marches.

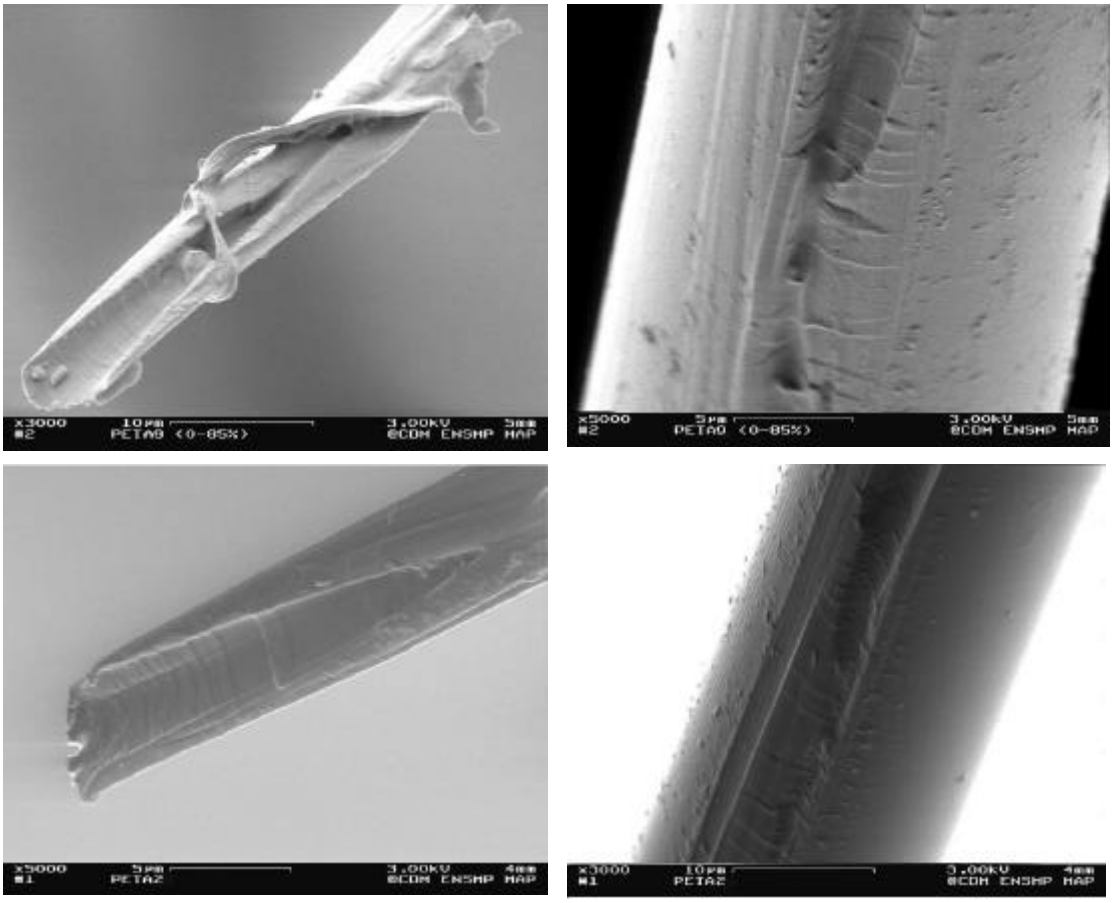


Fig. 4.38 *Stries perpendiculaires à l'axe des fibres PET-A rompues en fatigue. Le bout des languettes est montré à gauche et la partie complémentaire (amorçage des fissures) à droite.*

Plusieurs micrographies ont mis en évidence le détachement de quelques macrofibrilles mais aussi de zones de matériau fondu superficiellement (Fig. 4.39).

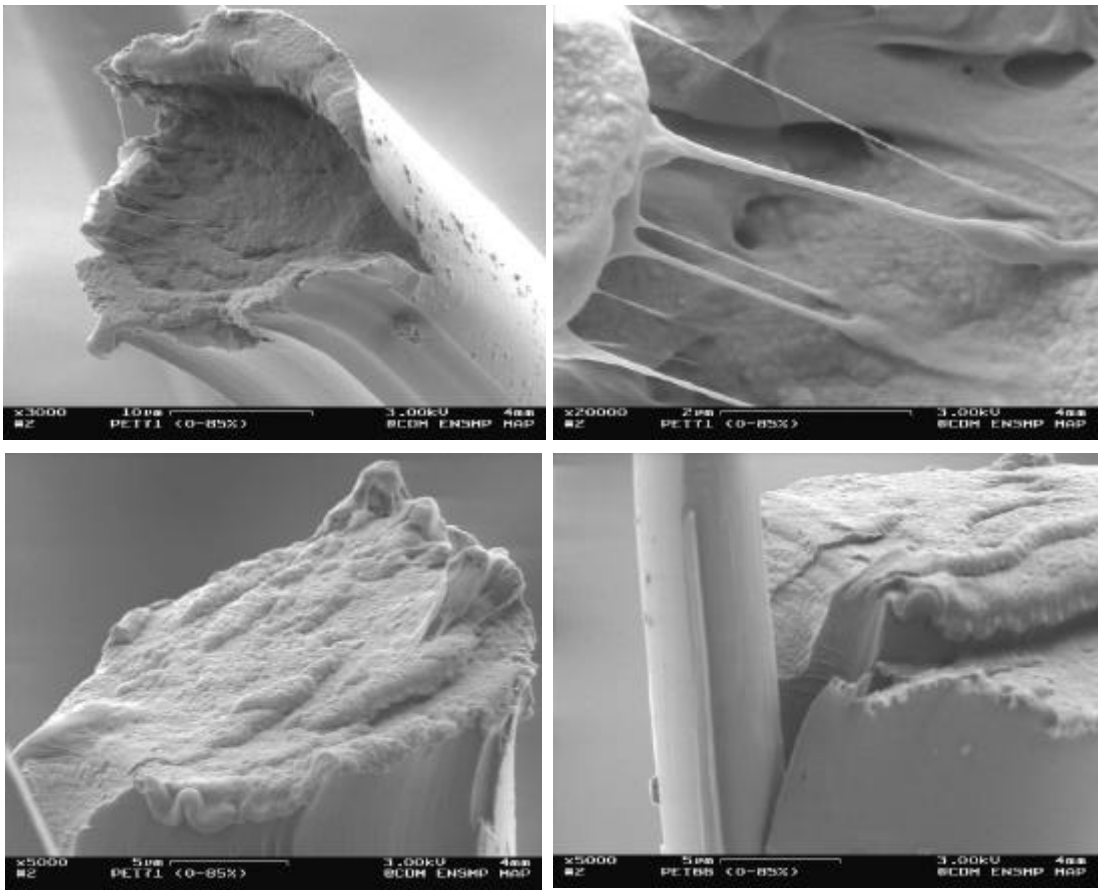


Fig. 4.39 *Faciès de rupture en fatigue des fibres PET-A montrant des macrofibrilles arrachées et des zones fondues.*

4.2.4.4 Fibre PET-B.

Les faciès de rupture en fatigue de la fibre PET-B sont quasiment similaires aux faciès de rupture de la fibre PET-A. Ceux-ci sont observables sur les figures 4.40 et 4.41, pour différentes conditions de chargement.

Des stries perpendiculaires à l'axe de la fibre ont été aussi vues sur la surface extérieure des languettes, comme le montre la figure 4.42. Cette languette appartient à l'échantillon montré sur la figure 4.40b.



Fig. 4.40 *Faciès de rupture en fatigue des fibres PET-B testées à 0-80% s_R et rompues après (a) 327600 cycles (1.82 h) et (b) 736200 cycles (4.09 h).*

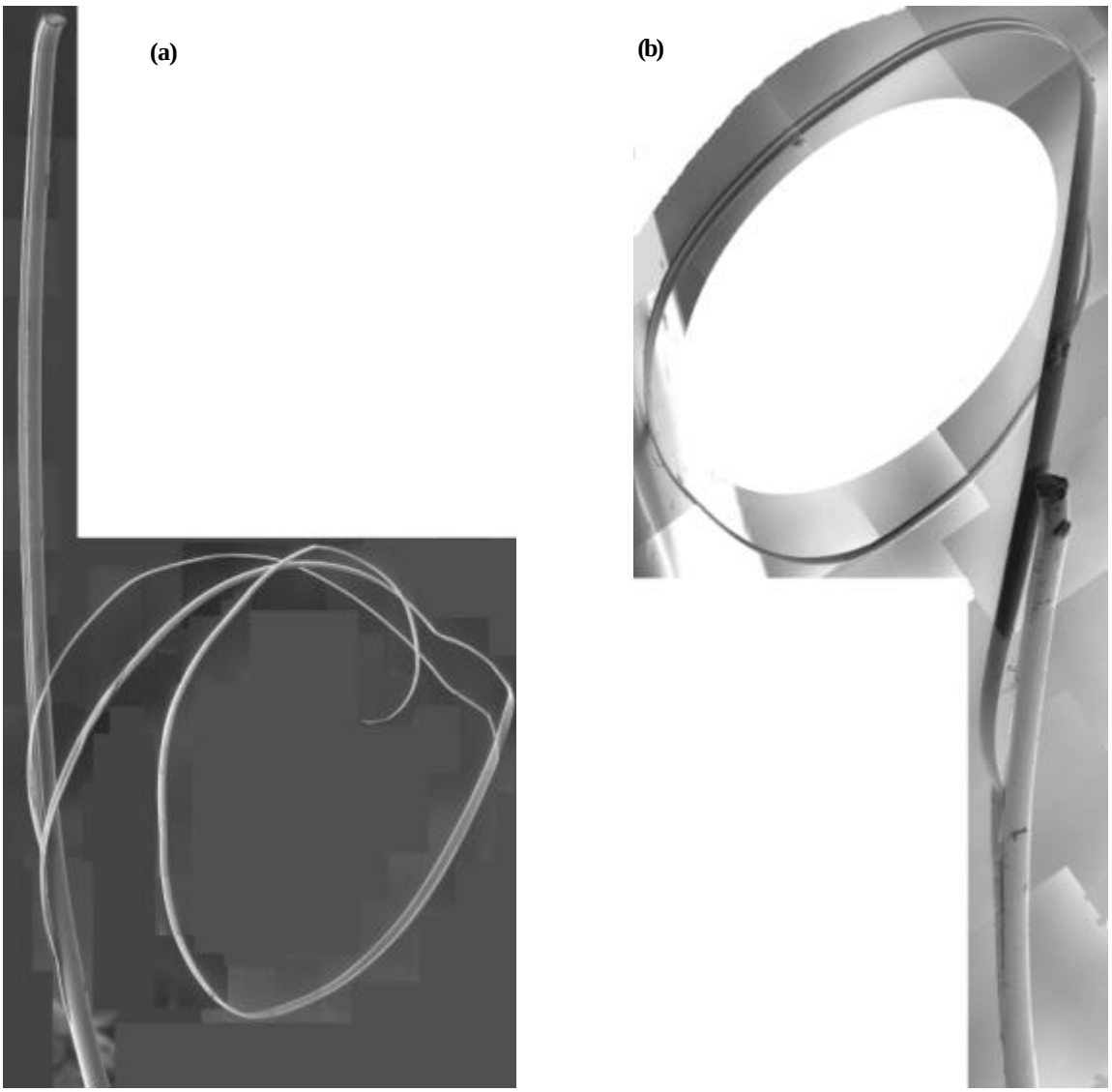


Fig. 4.41 *Faciès de rupture en fatigue des fibres PET-B testées à (a) 0-80% s_R et rompue après 1.23x10^6 cycles (6.82 h) et (b) 10-80% s_R et rompue après 1.14x10^6 (6.34 h).*

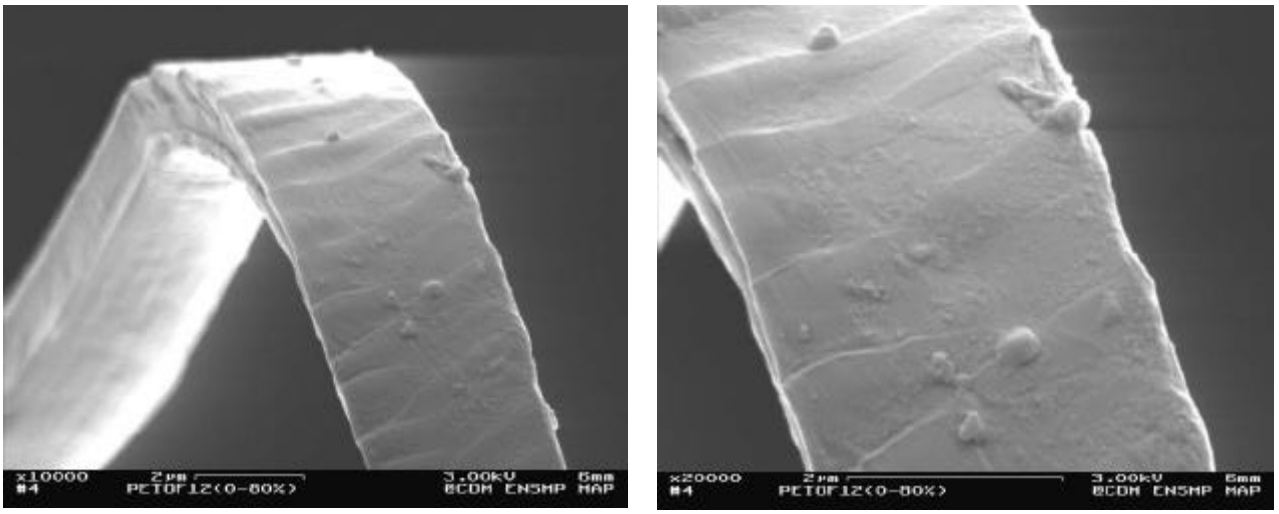


Fig. 4.42 *Stries formées sur la languette d'une fibre PET-B testée à 0-80% s_R et rompue après 736200 cycles (4.09 h).*

4.2.5 Faciès de rupture de mèches fatiguées.

Etant donnée la difficulté pour préparer les échantillons – alignement des mèches, bonne adhérence dans le papier bristol – et pour réaliser les essais de fatigue – montage dans les mors de la machine, alignement des échantillons, basse précision due à la taille de la cellule de charge utilisée –, il a été impossible de tester les mèches dans plusieurs conditions de charges minimale et maximale et aucune conclusion sur l'influence des conditions de chargement sur la durée de vie et la morphologie des fibres n'a pu être émise.

Néanmoins, les différents tests mécaniques réalisés sur mèches de fibres ont permis d'analyser les changements microstructuraux observables lors de la fatigue par calorimétrie différentielle à balayage et par diffraction de rayons-X aux grands angles.

Dans ce contexte, plusieurs mèches de la fibre PA66-A ont été sollicitées en fatigue pendant 150000 cycles dans les conditions de chargement 0-75% σ_R. Les micrographies des figures 4.43 et 4.44 correspondent à plusieurs fibres extraites de ces mèches après la rupture.

Le faciès de la figure 4.43a semble plutôt présenter une rupture en fluage, tandis que les figures 4.43b à 4.43d présentent des faciès de fissures amorcées et propagées en fatigue, même si la longueur de la fissure est très courte.

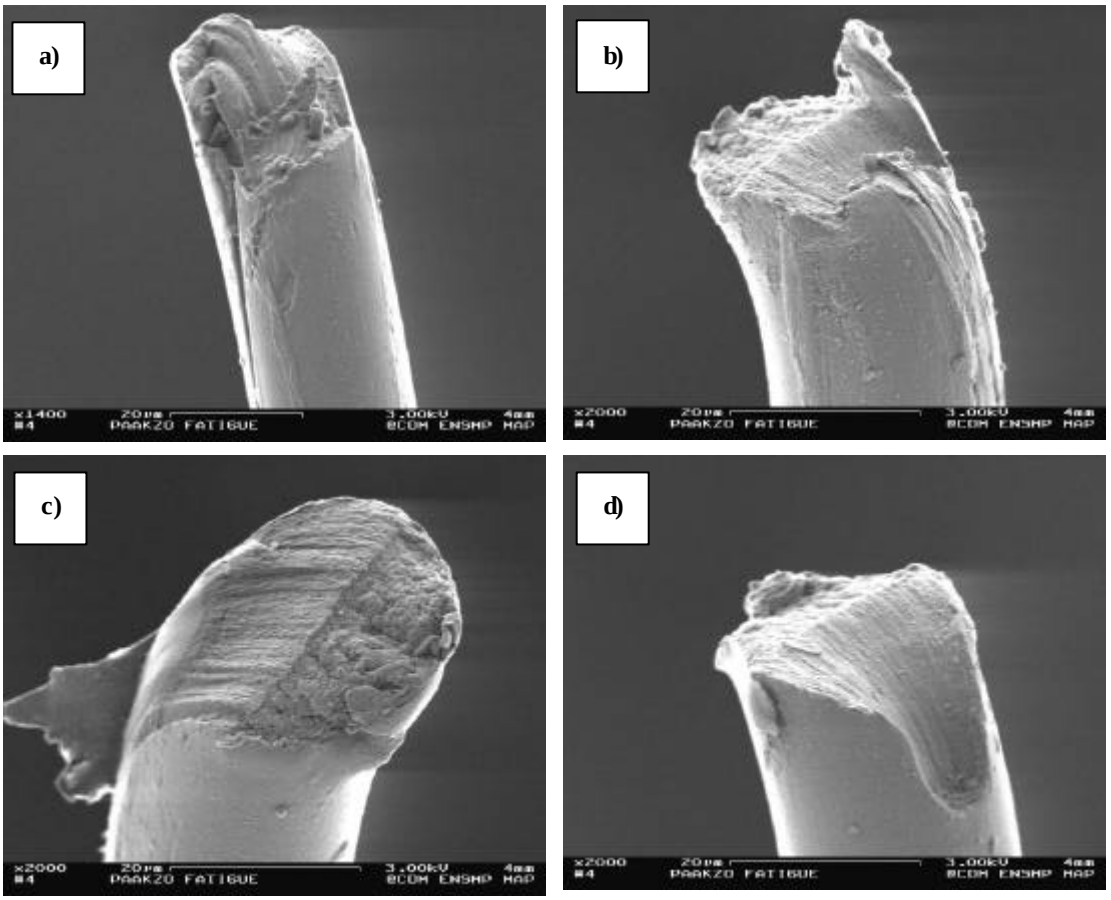


Fig. 4.43 *Faciès de rupture en fatigue des fibres extraites des mèches PA66-A testées à 0-75% s_R et rompues après 150000 cycles.*

Quant aux micrographies de la figure 4.44, elles correspondent au même faciès de rupture à différents grandissements, présentant une fibre avec une languette longue et fine. Ce dernier faciès n'a pas les caractéristiques typiques d'une rupture en fatigue (cf. §4.2.3) mais la forme de la languette concorde bien avec celle des mèches sollicitées en fatigue publiées ailleurs [NAS04, WIN91].

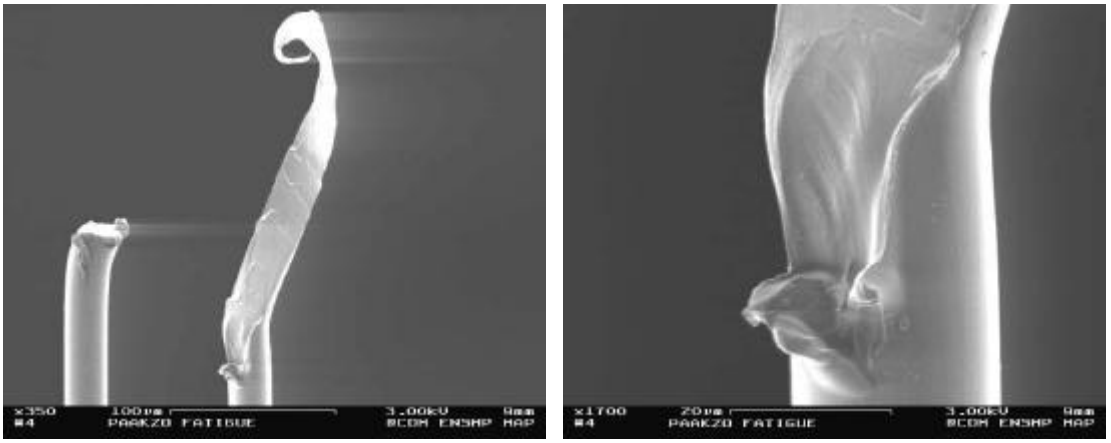


Fig. 4.44 *Faciès de rupture en fatigue des fibres extraites des mèches PA66-A testées à 0-75% s_R et rompues après 150 000 cycles.*

Après la rupture des mèches, trouver des fibres ayant rompu par un mécanisme de fatigue s'avère difficile, car pendant la sollicitation très peu de fibres rompent en fatigue et la plus part rompent en traction ou en fluage. La probabilité de trouver les faciès complémentaires d'une même fibre est encore plus difficile, voire impossible.

4.2.6 Mécanisme de rupture en fatigue “atypique”.

Au cours de l’observation des faciès de rupture en fatigue, plusieurs morphologies peu communes ont pu être identifiées. Ces morphologies ont été induites dans des conditions connues pour provoquer le phénomène en fatigue. Les figures 4.45, 4.46 et 4.47 montrent ces faciès particuliers.

Une extrémité de chaque échantillon rompu présente une cavité conique, une zone de propagation lente de fissure et une zone de propagation rapide, observées communément sur les faciès de rupture obtenus lors des essais de traction et de fluage (cf. Fig. 4.3). Quant à la partie complémentaire de la fibre, elle présente une protubérance en forme de cône, dont lextrémité n’est pas “ponctuelle” mais ressemble plutôt un cratère où apparemment était logée une particule ou une porosité. Les figures 4.45 (2b et 3b) permettent d’observer la présence d’un autre défaut, en plus de la cavité et du cône.

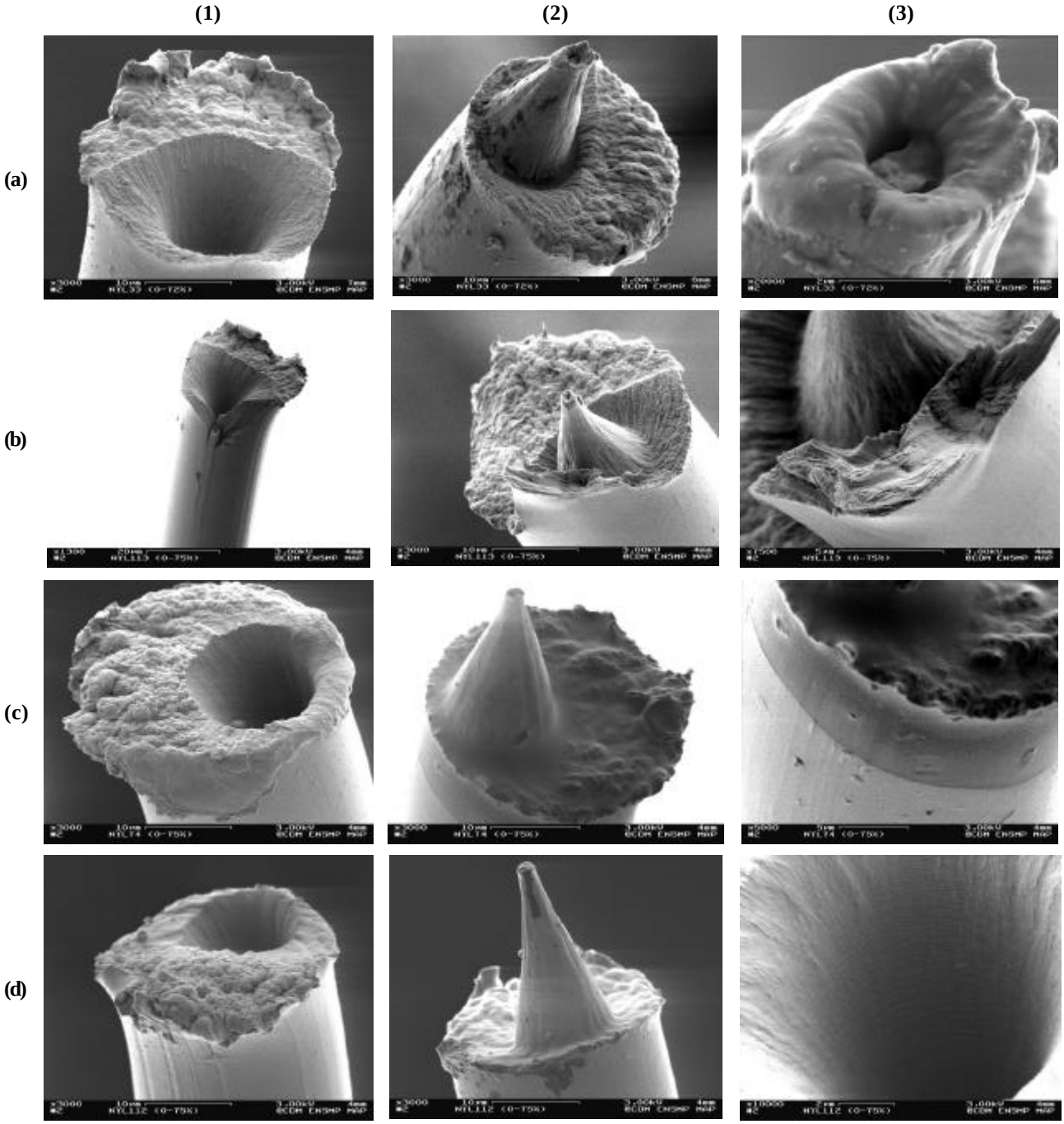


Fig. 4.45 *Faciès de rupture en fatigue des fibres PA66-A testées à 0-75% après (a) 201600 cycles (1.12h), (b) 1.05x10^6 cycles (5.82 h), (c) 1.23x10^6 cycles (6.84 h), et (d) 2.01x10^6 cycles (11.19 h).*

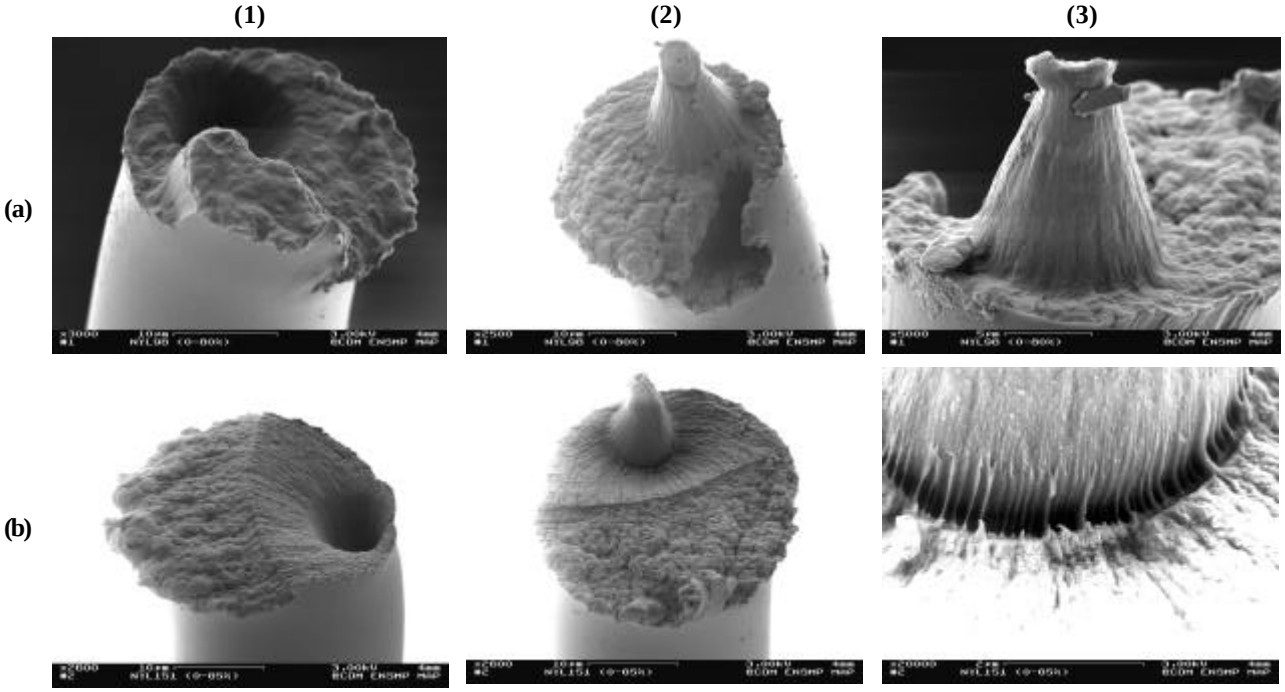


Fig. 4.46 *Faciès de rupture en fatigue des fibres PA66-A testées à (a) 0-80% s_R et rompue après 554400 cycles (3.08 h) et (b) 0-85% s_R et rompue après 437400 cycles (2.43 h).*

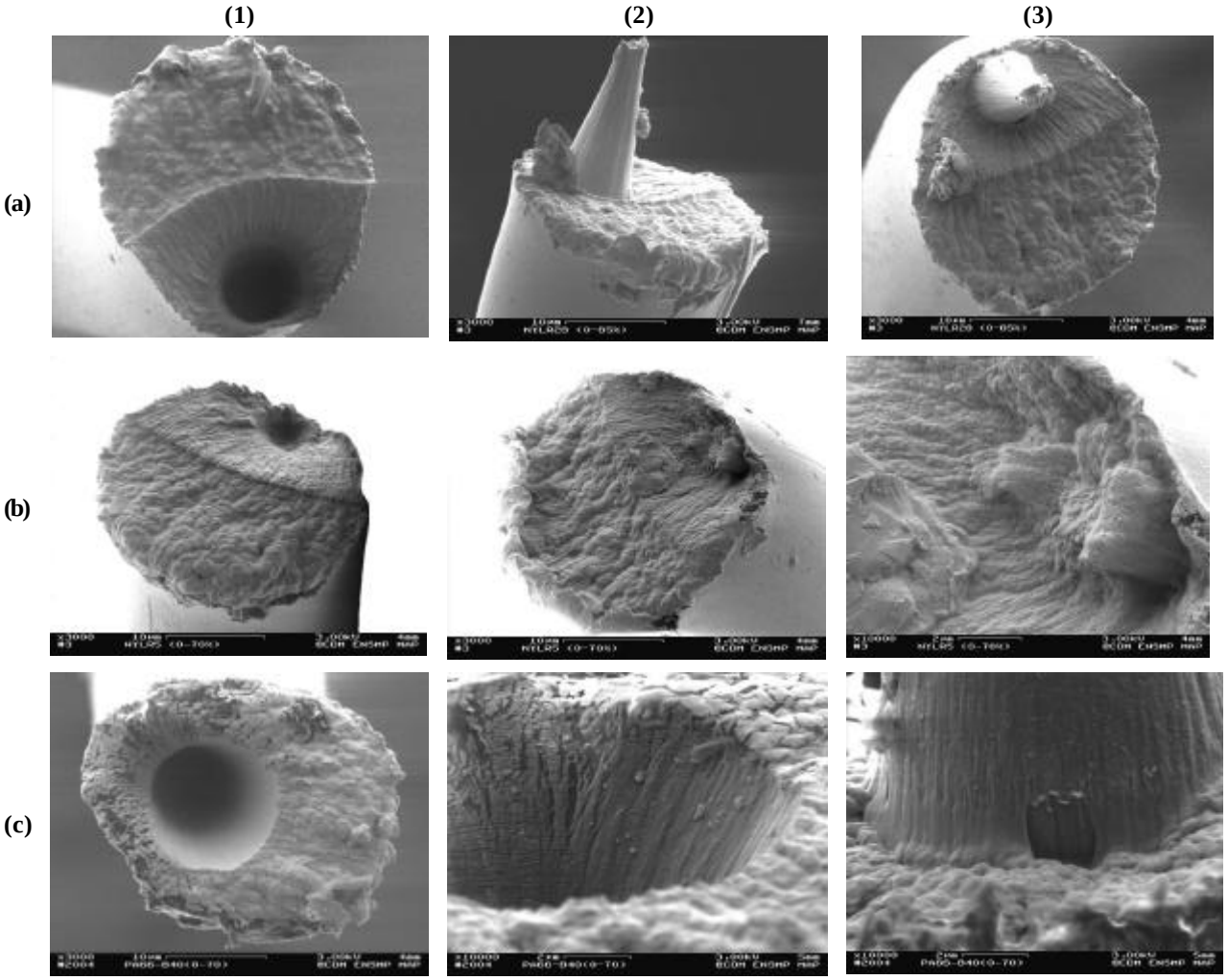


Fig. 4.47 *Faciès de rupture en fatigue des fibres PA66-B testées à (a) 0-65% s_R et rompue après 1.33x10^6 cycles (7.37 h) et (b et c) 0-70% s_R et rompues après 172800 et 729000 cycles (0.96 et 4.05 h).*

Ces morphologies de rupture indiquent que, exceptionnellement, le processus de fatigue se développe en trois étapes :

1. La fissure est amorcée en un point à l'intérieur des fibres.

2. La fissure se propage lentement avec un léger angle par rapport à l'axe des fibres, produisant une morphologie conique.

3. Quand la section transversale est suffisamment réduite, la rupture finale a lieu par un mécanisme de traction, avec les propagations lente et rapide de fissure.

La progression du front de fissure s'observe par des stries régulières sur la surface intérieure de la cavité conique (Figs. 4.45(3d) et 4.47(2c)). La transition de rupture en fatigue à rupture en traction – repérée par la présence de macrofibrilles qui relient les deux régions – peut être vue sur la figure 4.46(3b). Le diamètre de ces macrofibrilles correspond à celui des macrofibrilles observées dans la figure 4.26.

Les figures 4.48, 4.49 et 4.50 montrent respectivement une fibre PA66-A testée à 0-80% σ_R et rompue après 894600 cycles et deux fibres PA66-B testées à 0-65% σ_R et rompues après 144000 et 181800 cycles. L'aspect de ces ruptures est semblable à une rupture en fatigue classique ; cependant, l'amorçage de la fissure est localisé à l'intérieur de la fibre – bien que très près de la surface – et le bout de la languette présente une morphologie semblable à celle des fibres observées sur les trois figures précédentes.

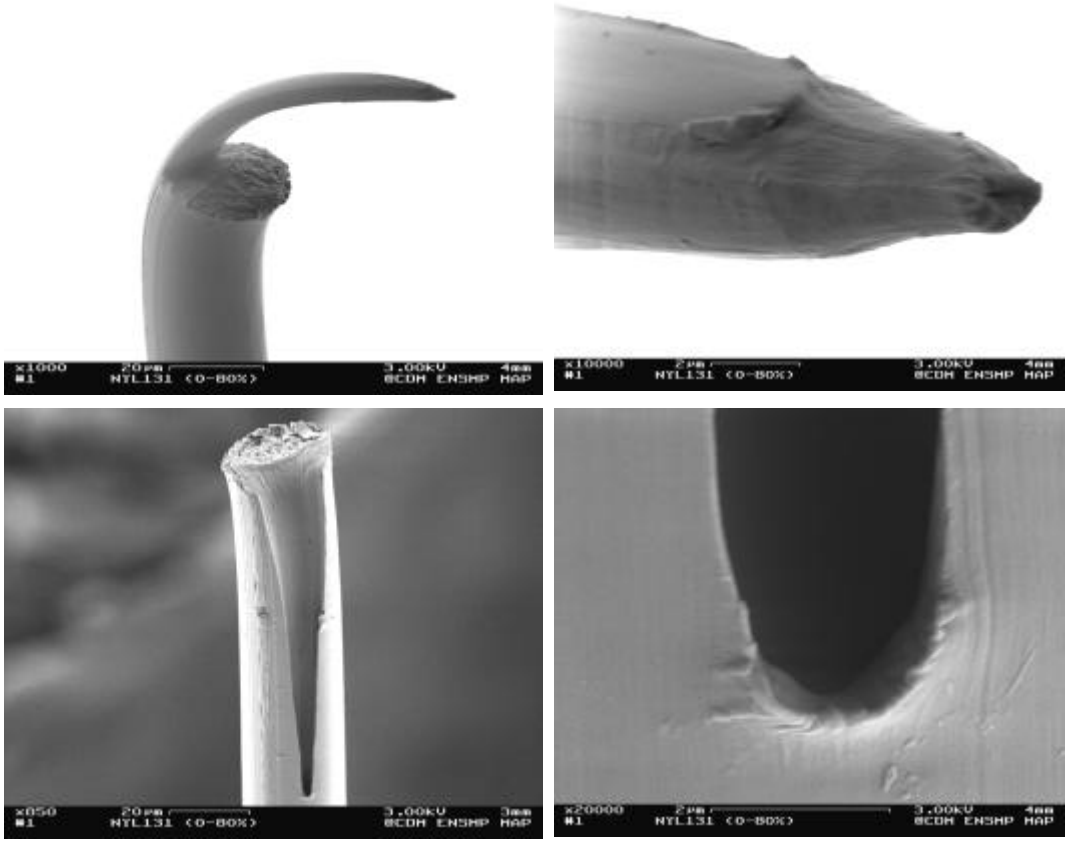


Fig. 4.48 *Faciès de rupture d'une fibre PA66-A testée à 0-80% s_R et rompue après 894600 cycles (4.97 h).*

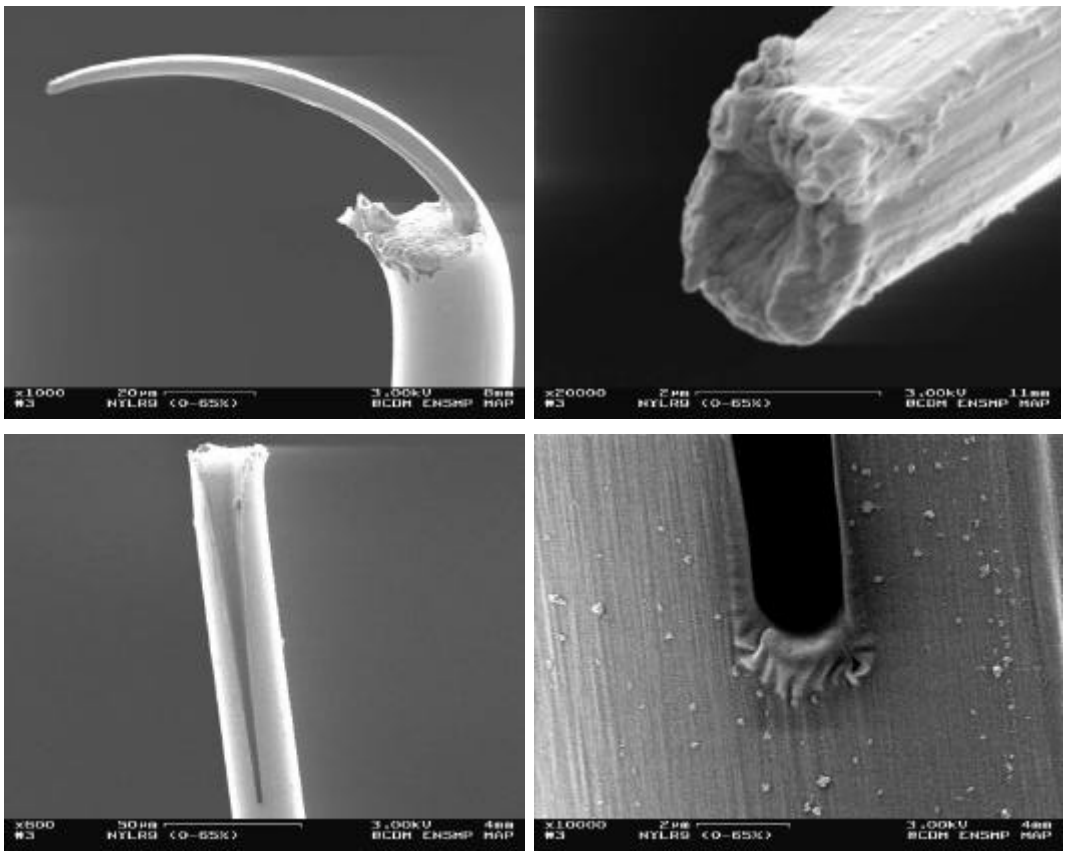


Fig. 4.49 *Faciès de rupture d'une fibre PA66-B testée à 0-65% s_R et rompue après 144000 cycles (0.80 h).*

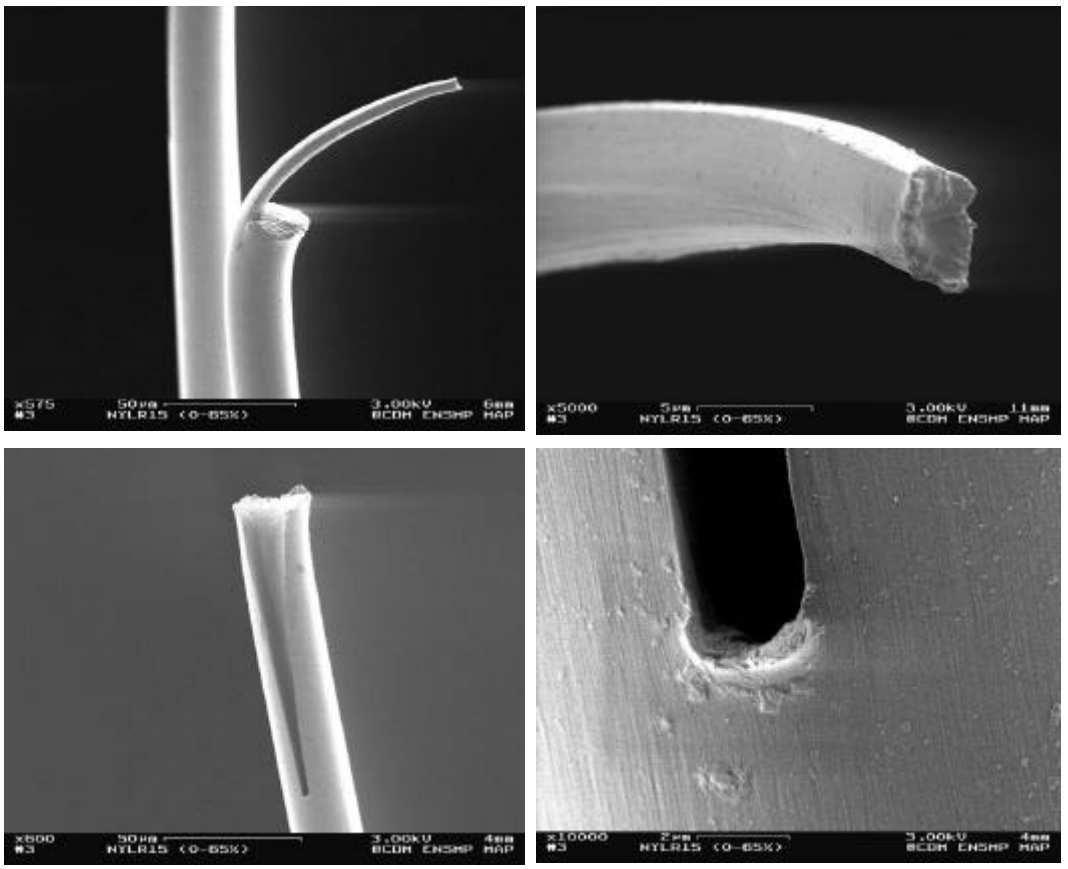


Fig. 4.50 *Faciès de rupture d'une fibre PA66-B testée à 0-65% s_R et rompue après 181800 cycles (1.01 h).*

La figure 4.51, présente une autre fibre PA66-A testée à 0-75% σ_R et rompue après 111600 cycles. L'aspect des faciès de rupture correspond bien à une rupture en fatigue classique mais sur la partie inférieure de la languette le même type de défaut présenté ci-dessus est observable, semblable à un cône semi incrusté dans la languette. Même si ce défaut n'est pas à l'origine de l'amorçage et de la propagation de la fissure en fatigue, il semble avoir provoqué la propagation de la fissure au-delà du front de la fissure.

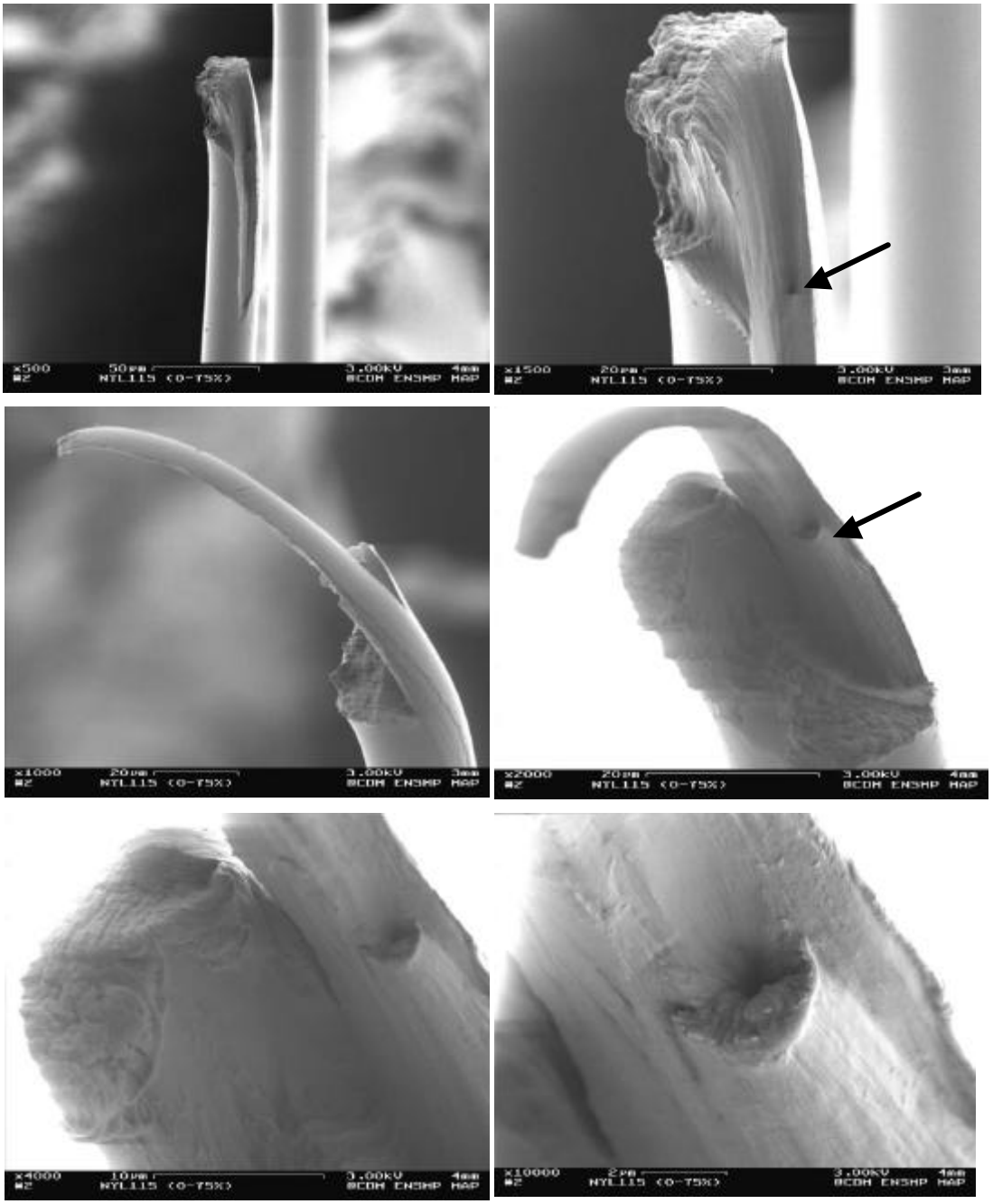


Fig. 4.51 *Fibre PA66-A testée en fatigue à 0-75% s_R et rompue après 111600 cycles (0.62 h).*

Les micrographies de la figure 4.52 montrent le faciès de rupture d'une fibre PET-A testée à 0-90% σ_R et rompue en fatigue après 171000 cycles. Ce faciès est la partie complémentaire du faciès présenté sur la Fig. 4.40a. Comme pour les fibres de PA66, les fibres de PET présentent des faciès de rupture en fatigue quelque peu atypiques avec le même type de défaut, bien que celui-ci n'ait pas été initiateur de la fissure.

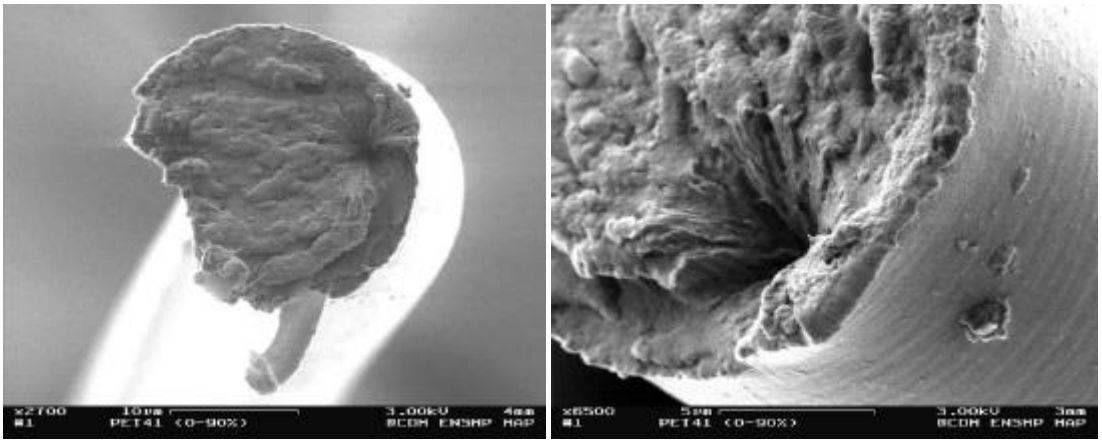


Fig. 4.52 *Fibre PET-A testée à 0-90% s_R et rompue en fatigue après 171000 cycles (0.95 h).*

Suite à l'observation de ces défauts particuliers, et dans l'objectif de détecter des impuretés dans les fibres, des images X ont été réalisées sur la section transversale de plusieurs mèches des fibres PA66 et PET à l'état brut de fabrication. Les observations se sont avérées négatives, car la possibilité de trouver des particules sur la surface des échantillons est minime. En effet, sur environ une centaine d'échantillons de PA66-A observés au MEB, seulement 8 ont présenté un défaut atypique sur leurs faciès de rupture. La même conclusion a pu être observée sur les fibres de PET. De plus, si une quelconque particule incrustée avait été présente à la surface des fibres, celle-ci aurait certainement été extraite au cours de la préparation des échantillons, notamment lors du polissage.

A l'aide d'un microscope Leitz polarisé et équipé d'un compensateur de Berek, une recherche d'éventuels polluants a été effectuée. La figure 4.53 présente une image d'une fibre PET-A à l'état brut de fabrication, exhibant une série de petites sphères alignées le long de l'axe de la fibre et au centre de l'échantillon : ces observations mettent ainsi en évidence l'existence de particules étrangères à la composition de la fibre.

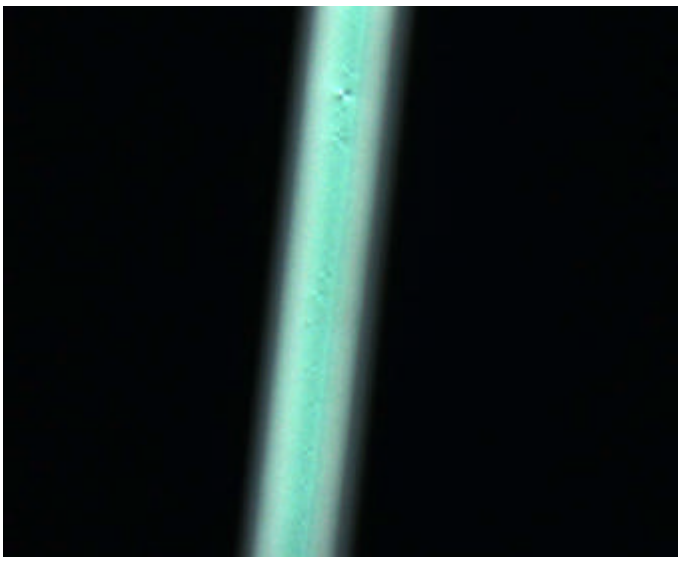


Fig. 4.53 *Observation de particules dans une fibre PET-A.*

La figure 4.54 montre les extrémités complémentaires d'une fibre PET-A testée à 0-85% σ_R et qui s'est rompue par un processus de fluage, après 4.22×10^6 cycles. Une particule d'environ 1.5 µm – qui correspond à environ 7% du diamètre de la fibre – peut être vue au point d'amorçage de la fissure et un cratère est observable dans la surface de rupture complémentaire. La taille de la particule concorde approximativement à la taille des cratères du bout des cônes vus dans les fibres de PA66-A et PA66-B.

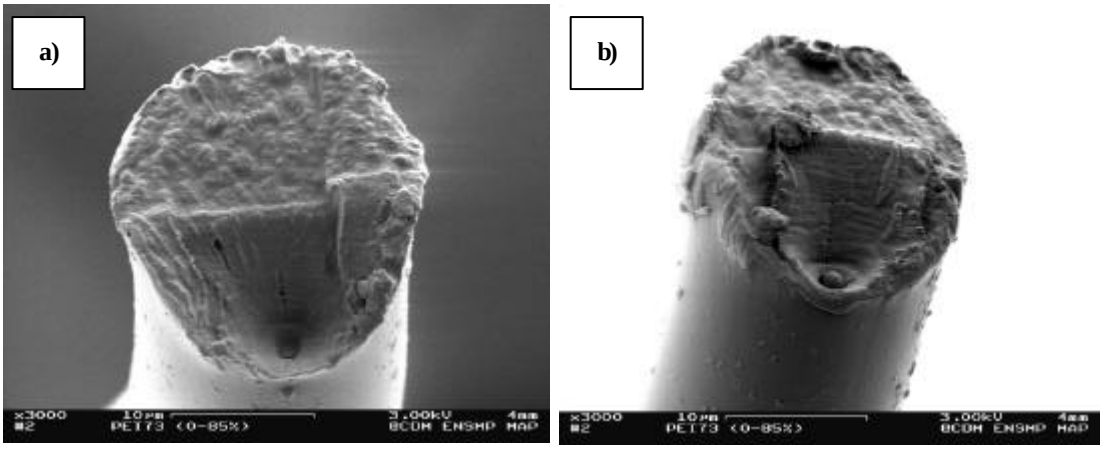


Fig. 4.54 *Micrographes d'une fibre PET-A testée à 0-85% s_R et rompue après $4.22x10^6$ cycles (23.46 h).*

Une microanalyse semi-quantitative EDS effectuée sur ces faciès a permis d'identifier la nature de la particule (Fig. 4.55). La particule observée se compose d'antimoine et de phosphore ou zirconium (leurs signaux sont superposés). Ainsi, il peut être établi que cet échantillon de PET-A a rompu en fluage pendant la sollicitation cyclique et que la fissure a été amorcée par la présence de cette particule d'antimoine.

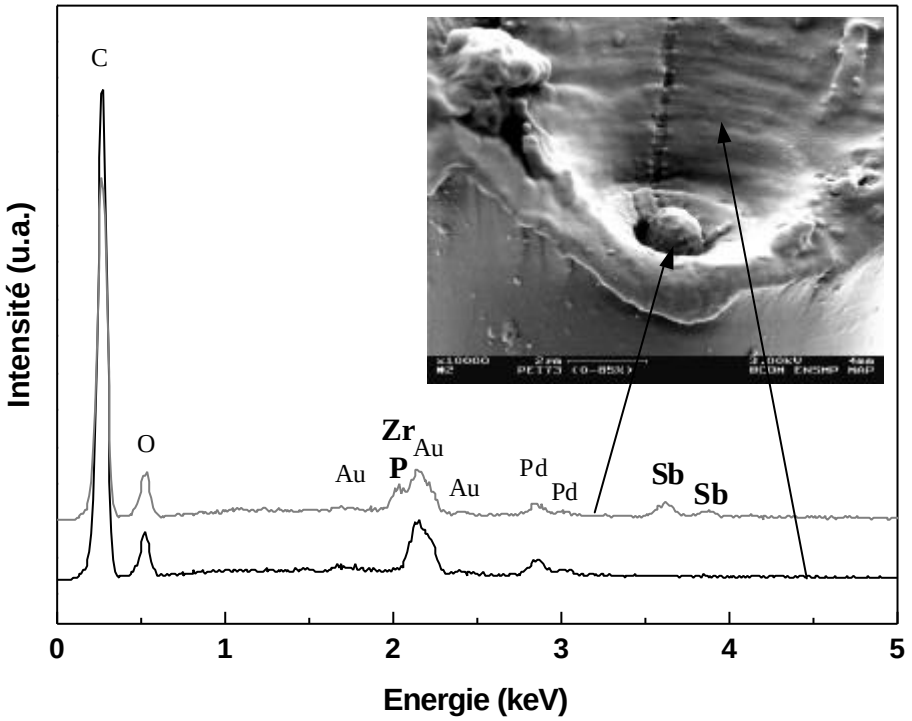


Fig. 4.55 *Résultats de microanalyse semi-quantitative EDS d'une fibre PET-A.*

Afin de vérifier si le même type d'explications pouvait justifier les faciès de rupture atypique des fibres PA66-A et PA66-B, des observations complémentaires ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique en transmission de lumière et pourvu d'un polariseur de lumière. Celles-ci ont dévoilé la présence d'une "forme" étrange à la composition des fibres, signalées par les flèches de la figure 4.56. Compte tenu que cette forme étrange n'a pas été observée sur tous les échantillons présentant des cavités, il semble plausible que lors de la rupture finale, la particule étrangère et initiatrice de la rupture puisse rester localisée au fond du cratère ou extraite de manière brutale lors de la rupture finale.

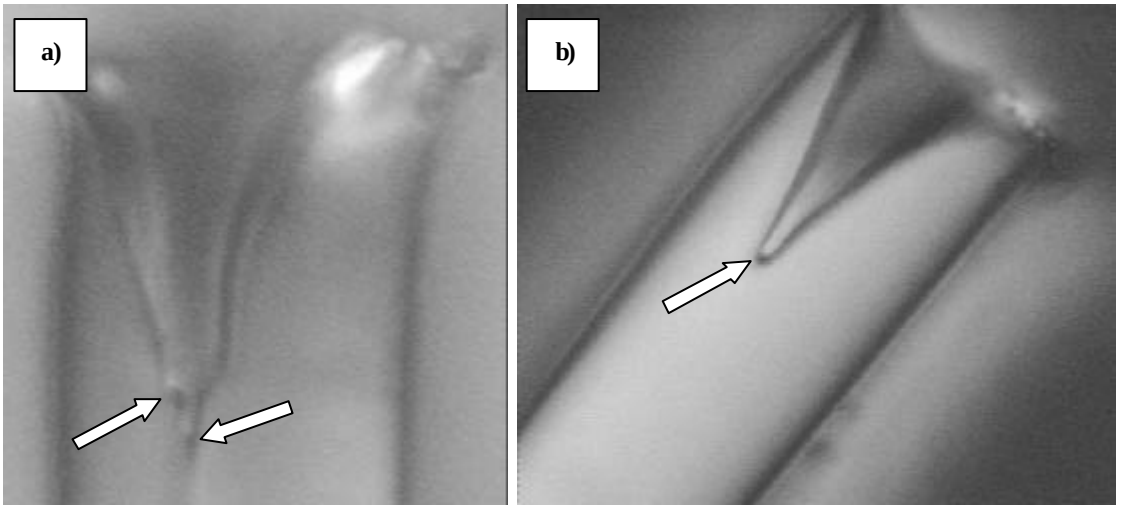


Fig. 4.56 *Images correspondant aux cavités des échantillons présentés sur les figures (a) 4.45a et (b) 4.45d.*

4.3 Essais d'hystérésis.

Pour la mesure de l'hystérésis, des monofilaments de PA66-A ont été sollicités cycliquement dans des conditions provoquant la fatigue et d'autres n'entraînant pas ce phénomène. Les essais ont été réalisés selon la procédure décrite dans le paragraphe 2.4.4.

Les premiers 1000 cycles ont été réalisés en contrôlant le déplacement du chariot de la machine d'essais. Des boucles d'hystérésis ont été collectées à 1, 10, 50, 100, 200, 500 et 1000 cycles. A partir de 1000 cycles, une procédure automatique développée avec le logiciel ATS a permis de mettre en route le pot vibrant, d'arrêter la sollicitation cyclique et de collecter les boucles d'hystérésis à 2000, 5000, 10000, 25000, 50000, 75000 et 100000 cycles, puis tous les 100000 cycles jusqu'à la rupture de l'échantillon ou jusqu'à une limite de 5 millions de cycles.

Des courbes d'hystérésis ont été tracées et la quantité d'énergie dissipée par cycle a été déterminée au long de chaque essai (Fig. 4.57), à l'aide du logiciel Origin (Microcal Software Inc., USA).

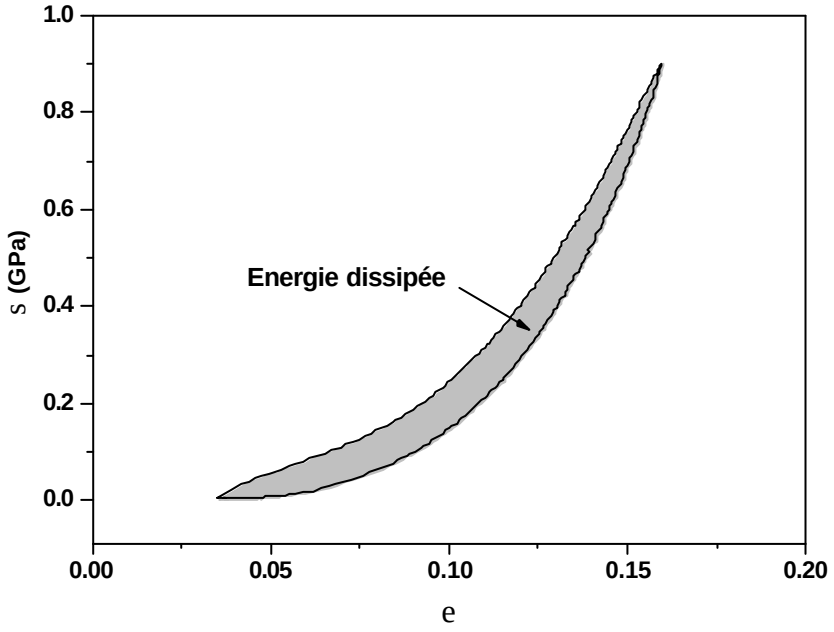


Fig. 4.57 *L'aire d'une boucle correspond à l'énergie dissipée.*

La figure 4.58 montre l'évolution de la quantité d'énergie mécanique dissipée par trois échantillons de PA66-A, au cours des sollicitations cycliques dans différentes conditions de chargement :

- L'échantillon 1, testé dans des conditions endommageantes (0-85% σ_R) et rompu en fatigue après 1.02×10^6 cycles ;
- L'échantillon 2, testé dans des conditions non endommageantes (10-85% σ_R) et sollicité pendant 5×10^6 cycles sans aboutir à une rupture ;
- L'échantillon 3, testé dans des conditions non endommageantes (20-85% σ_R) et rompu en fluage après 1.8×10^6 cycles.

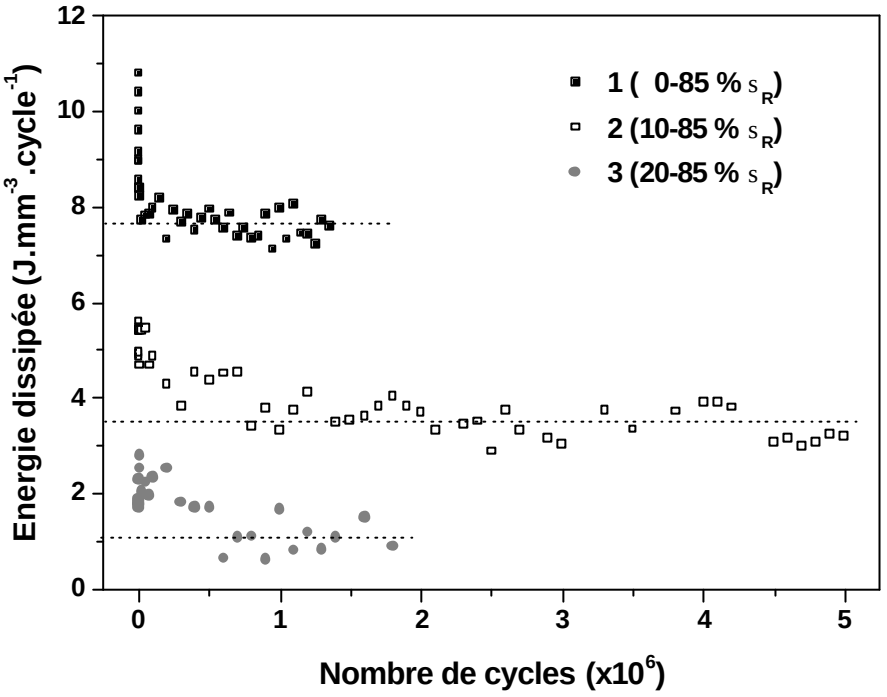


Fig. 4.58 *Evolution de l'énergie dissipée en fonction du nombre de cycles pour la fibre PA66-A. Comparaison de trois conditions de sollicitation.*

Pour l'échantillon 1, l'énergie dissipée pendant les premiers cycles est élevée (10.8 $J.mm^{-3}.cycle^{-1}$) et au cours de la sollicitation en fatigue celle-ci diminue considérablement pour atteindre un niveau stable (7.8 $J.mm^{-3}.cycle^{-1}$) à partir d'environ 100000 cycles.

Au fur et à mesure que la charge minimale augmente – et en dépassant le seuil de charge minimale (7% σ_R) –, la quantité d'énergie dissipée atteint des niveaux moins importants. Ainsi, pour l'échantillon 2, l'énergie dissipée lors des premiers cycles est de l'ordre de 5.6 $J.mm^{-3}.cycle^{-1}$, et à partir de 800000 cycles de 3.5 $J.mm^{-3}.cycle^{-1}$. Pour l'échantillon 3, ces mêmes valeurs sont de 2.8 et 1.1 $J.mm^{-3}.cycle^{-1}$ à partir de 500000 cycles.

Ces observations montrent qu'avec des conditions endommageantes (0-85% σ_R), la quantité d'énergie dissipée est élevée, ce qui justifie une "détérioration" du matériau. Dès que la charge minimale est supérieure au seuil déterminé précédemment, c'est-à-dire dans les conditions de chargement 10-85% et 20-85% σ_R, la dissipation d'énergie observée est relativement faible.

Pour l'échantillon 1, une comparaison des boucles collectées à 1, 10 et 10^6 cycles (Fig. 4.59) permet de dire que :

- plus le nombre de cycles est élevé, moins l'aire des boucles – et par conséquence la quantité d'énergie dissipée – est importante, et
- plus le nombre de cycles est élevé, plus la pente des boucles est importante.

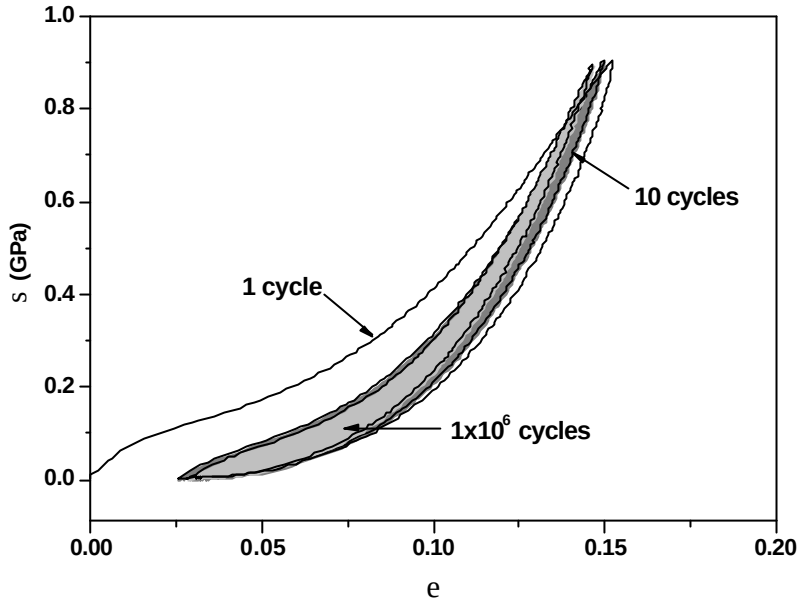


Fig. 4.59 *Superposition de boucles pour des différents nombres de cycles d'une fibre PA66-A testée dans des conditions endommageantes.*

Ces observations ne sont pas dues au phénomène de fatigue mais à la sollicitation cyclique, comme la figure 4.60 le montre pour l'échantillon 2, testé dans des conditions non endommageantes (10-85% σ_R). Dans ce cas, une augmentation de la pente des boucles est aussi observée en fonction du nombre de cycles, mais la diminution de l'aire s'avère moins drastique que dans le cas des conditions endommageantes. De plus, la forme de la boucle à $1x10^6$ cycles est similaire à celle de la boucle à $5x10^6$ cycles.

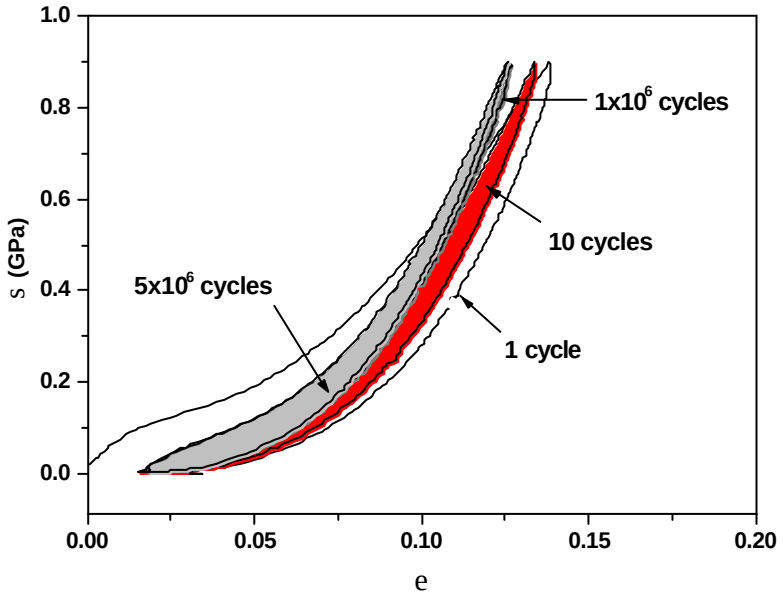


Fig. 4.60 *Superposition de boucles pour des différents nombres de cycles d'une fibre PA66-A testée dans de conditions non endommageantes.*

Chapitre 5

Evolution microstructurale en cours de fatigue

CHAPITRE 5. EVOLUTION MICROSTRUCTURALE EN COURS DE FATIGUE

Afin de comprendre les mécanismes de fatigue dans les fibres, trois techniques permettant de réaliser un suivi de l'évolution des paramètres microstructuraux sous sollicitation mécanique sont mises en œuvre. Les analyses de calorimétrie et de diffraction de rayons-X aux grands angles se sont notamment focalisées sur la fibre PA66-A, tandis que la spectroscopie Raman a permis une étude comparative entre les deux fibres de polyamide PA66-A et PA66-B sollicitées en fatigue et en traction.

Les techniques de calorimétrie et de diffraction de rayons-X seront appliquées pour analyser globalement les mèches de fibres PA66-A sollicitées en fatigue.

La micro-spectroscopie Raman sera utilisée pour analyser des monofilaments de fibres PA66-A et PA66-B rompus en fatigue, ainsi que pour suivre, à l'échelle de la chaîne carbonée, l'évolution des domaines cristallin et amorphe. Cette technique sera également utilisée pour étudier des monofilaments sous tension, à l'aide de la micro-extensométrie Raman.

5.1 Calorimétrie différentielle à balayage.

Plusieurs mèches de fibres PA66-A ont été sollicitées cycliquement dans des conditions provoquant la fatigue (0-75% σ_R). Des essais de DSC et MDSC ont été menés avec la procédure préconisée pour les fibres à l'état brut de fabrication et dans les mêmes conditions climatiques.

5.1.1 Evolution de la température et enthalpie de fusion. Evolution du taux de cristallinité.

La figure 5.1 présente la superposition des thermogrammes des fibres PA66-A à l'état brut et sollicitées cycliquement. La morphologie du pic de fusion des fibres sollicitées est similaire à celle des fibres brutes, avec un léger "épaulement" à gauche. Pour les fibres sollicitées, le pic exothermique, très léger, se localise à environ 261°C et le pic de fusion à 264.8 (±0.9)°C, alors que pour les fibres brutes, ces mêmes pics se localisent respectivement à 255°C et 260.1 (±0.7)°C. La différence entre les deux températures de fusion laisse à supposer que la sollicitation en fatigue induit des modifications sur la taille de cristallites et la perfection cristalline. La diffraction de rayons-X permettra de mettre en lumière ces évolutions.

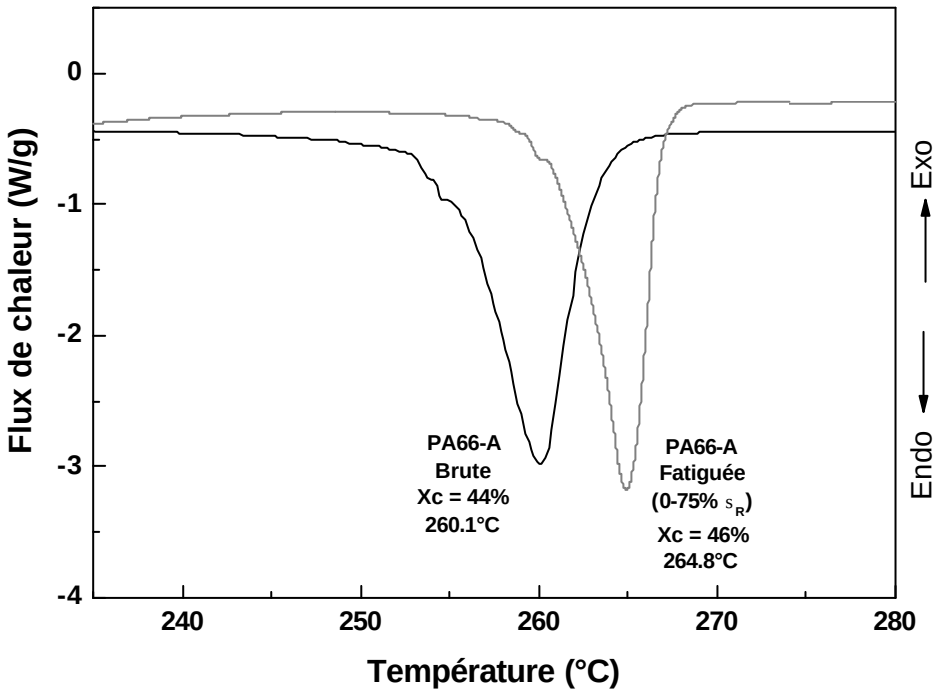


Fig. 5.1 *Thermogrammes DSC des fibres PA66-A à l'état brut et après sollicitation en fatigue.*

L'intégration du pic de fusion des fibres sollicitées en fatigue a mis en évidence une hausse de l'enthalpie de fusion ΔH_f et du taux de cristallinité Xc_{DSC}, résumées dans le Tableau 5.1.

Paramètre	PA66-A Brute	PA66-A Fatiguée (0-75 % s_R)
T_f (°C)	260.1 ± 0.7	264.8 ± 0.9
H_f (J/g)	85.4 ± 5.6	90.3 ± 4.4
Xc_{DSC} (%)	44.0 ± 2.9	46.1 ± 1.8

Tableau 5.1 *Evolution des paramètres de la fibre P66-A lors de la sollicitation en fatigue.*

L'évolution de ces paramètres a pu être précédemment observée lors de travaux sur les effets du taux d'étirage : Todoki et Kawagushi [TOD77] ont ainsi montré que la température de fusion de fibres de PA6 augmente avec un taux d'étirage croissant ou lorsque les fibres sont testées sous tension. Sumita et al. [SUM77] ont également observé une augmentation de la température et de l'enthalpie de fusion sur des fibres de Polyéthylène haute densité (HDPE) en fonction du taux d'étirage. Cette double hausse est attribuée à une augmentation de l'orientation au niveau de la phase amorphe. Sumita et al. ont proposé l'explication suivante quant à l'augmentation de la température de fusion : l'excès d'énergie libre, résultant de l'orientation au niveau des phases amorphes, élève la valeur de T_f car ces phases orientées, qui retournent en configuration isotrope lors de la fusion, absorbent de la chaleur. Ces résultats ont donc permis à Sumita et al. de démontrer que dans des matériaux possédant une phase amorphe orientée, les deux phases cristallines et amorphes contribuent à la valeur de la température de fusion T_f. Ponnouradjou [PON98] a aussi mis en évidence des variations de la températures de fusion et du taux de cristallinité après un choc.

Le fait que ces résultats soient observées sur des fibres de PE haute densité mais également sur de fibres de PET au de PA66 [TUR97] contribue à légitimer l'hypothèse d'un mécanisme unique à la base de ces variations : la texturation des phases amorphes.

5.1.2 Evolution de la température de transition vitreuse.

Aucune variation significative de la température de transition vitreuse n'a été enregistrée pour les fibres sollicitées en fatigue. Cette stabilité des températures de transition vitreuse doit cependant être considérée avec précaution compte tenu de certaines limites inhérentes à la technique.

Ce phénomène a en effet été largement étudié par Khanna et al. [KHA95, KHA97] : ils ont montré que dans la durée de préparation des échantillons, l'absorption d'eau peut engendrer une baisse sensible de la Tg des polyamides 6 et 66. Ce problème est crucial compte tenu des questions qu'il soulève quant au caractère intrinsèque de cette valeur de température de transition vitreuse. La valeur de la Tg obtenue en DSC dépend, en fait, complètement des conditions de stockage et de manipulation. Des comparaisons des Tg déterminées sur des échantillons différents n'ont fondamentalement de sens que si tous les paramètres sont parfaitement connus, contrôlés et reproductibles d'un essai à un autre. Cette dépendance de la Tg avec les conditions d'essais, limite la portée des résultats obtenus. Ces derniers risquent, en effet, de refléter uniquement les effets des conditions de stockage et de préparation en masquant l'effet des modifications de propriétés du matériau que l'on cherche à mettre en évidence.

5.2 Diffraction des Rayons-X aux grands angles.

Comme pour les fibres unitaires, les mèches de fibres PA66-A sollicitées pendant 150000 cycles dans la condition 0-75% de la contrainte à rupture ont été étudiées par diffraction des rayons-X aux grands angles. Les conditions d'acquisition et la méthodologie de décomposition des diffractogrammes ont été identiques à celles utilisées pour les fibres à l'état brut de fabrication.

5.2.1 Evolution du domaine cristallin.

Comme dans le cas des fibres brutes, les diffractogrammes des fibres fatiguées présentent une décroissance de l'intensité diffractée avec l'angle azimutal (Fig. 3.15), indiquant que la texturation demeure après la sollicitation cyclique. L'évolution des paramètres des fibres fatiguées en fonction de l'angle azimutal a la même allure que celle présentée sur les figures 3.17a et 3.17b pour les fibres brutes, avec une largeur à mi-hauteur (lmh) minimale à l'équateur et une orientation préférentielle suivant l'axe de la fibre.

5.2.1.1 Evolution de la perfection cristalline.

La première différence remarquée sur le diffractogramme équatorial des fibres fatiguées, par rapport à celui des fibres brutes, est que le pic (010),(110) présente un léger décalage angulaire vers les hauts angles et une intensité diffractée supérieure. La figure 5.2 présente la superposition des deux diffractogrammes non décomposés des fibres brute et fatiguée : seul un déplacement du doublet (010),(110) est observable, ainsi que une augmentation de son intensité. Le pic (100) n'est pas affecté par la sollicitation cyclique et reste stable.

Il semble logique de supposer une évolution de la perfection cristalline puisque celle–ci est définie à partir de l'écart angulaire entre le pic (100) et le doublet (010),(110) et permet d'évaluer la proportion en phase $\alpha 1$ [HAB79A]. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.2. Contrairement à ce que Marcellan et al. [MAR03A] ont trouvé pour les fibres sollicitées en traction – une chute de la perfection cristalline d'environ 6% –, une augmentation de la perfection cristalline d'environ 10% a pu être mise en évidence. Il apparaît que lors de la sollicitation cyclique, les cristallites orientées selon l'axe de la fibre subissent une augmentation dans leur degré d'organisation ou que les cristallites désorientées – hors axe – s'accommodent selon l'axe de la fibre.

Cette même tendance a été précédemment mise en évidence dans les travaux de Murthy et al. [MUR95B] sur les fibres PA6 : une augmentation significative de l'écart angulaire entre les pics cristallins (200) et le doublet (002),(202) lors des étirages faibles, alors que Ponnouradjou [PON98] n'a trouvé aucune variation significative de la perfection cristalline lors de chocs successifs.

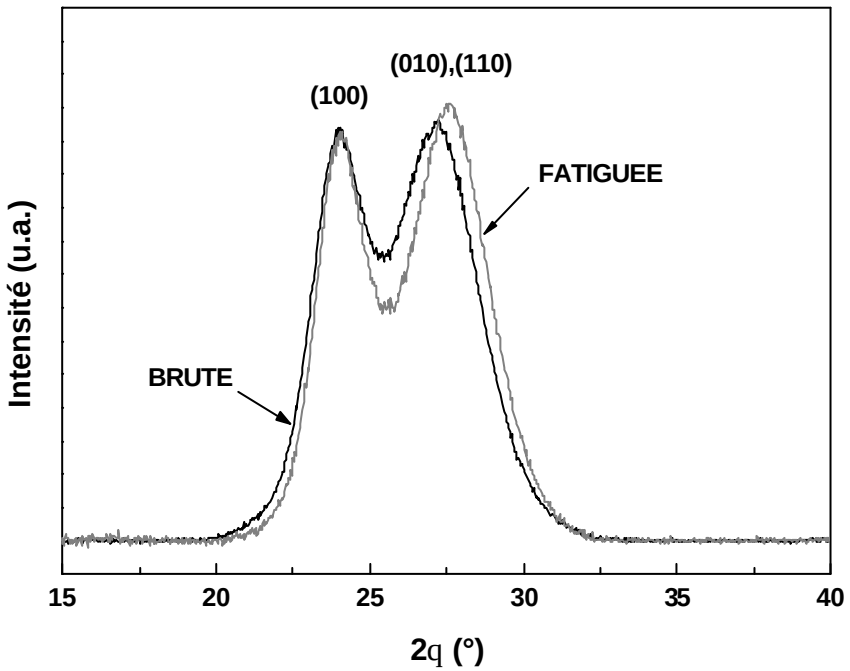


Fig. 5.2 *Diffractogrammes q-2q équatoriaux (non décomposés) de la fibre PA66-A avant et après sollicitation en fatigue (0-75% s_R).*

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
IPC_M (%)	3.52	3.77
IPC (% α1)	82.4	90.2

Tableau 5.2 *Evolution de la perfection cristalline des fibres PA66-A après sollicitation cyclique (0-75% s_R).*

5.2.1.2 Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la taille de cristallites.

Même si l'interprétation physique de la largeur à mi-hauteur et de la taille apparente de cristallites du doublet (010),(110) est moins évidente, il semble convenable d'observer leurs évolutions, en plus de ceux du pic (100). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.3.

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
$lmh_{(100)}$ (°)	1.624	1.474
$TAC_{(100)}$ (Å)	58	64
$lmh_{(010),(110)}$ (°)	2.692	2.532
$TAC_{(010),(110)}$ (Å)	35	38

Tableau 5.3 *Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la taille apparente de cristallites des pics cristallins (100) et (010),(110) en position équatoriale.*

Le pic (100) montre une diminution de la largeur à mi-hauteur, ce qui se traduit – au moyen de la formule de Scherrer – par un accroissement d'environ 10% de la taille apparente des cristallites. Le doublet (010),(110) présente une variation semblable : ces grandeurs sont sensibles à la sollicitation en fatigue. Marcellan et al. [MAR03A] ont observé que lors de la sollicitation en traction la $TAC_{(100)}$ décroît d'environ 15% et ont attribué ce phénomène à un endommagement du domaine cristallin provoqué par des distorsions ou des décohésions. Au cours de cette même étude, ils ont mis en évidence que au cours de la sollicitation mécanique, la $TAC_{(010),(010)}$ reste stable. Quant à Ponnouradjou [PON98], il a observé, dans le cas des fibres PA 6, une légère diminution de la largeur après au moins un choc mais aucune tendance nette n'a pu être identifiée en fonction des chocs successifs.

5.2.1.3 Evolution de l'indice de cristallinité.

Le tableau 5.4 compare les valeurs de cristallinité des fibres brutes et après la sollicitation cyclique.

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
Xc (%)	43.5	58.4

Tableau 5.4 *Evolution de l'indice de cristallinité lors de la sollicitation en fatigue.*

Au cours de la sollicitation cyclique, l'indice de cristallinité augmente d'environ 34%. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Marcellan et al. [MAR03A] qui révèlent aussi une augmentation de la cristallinité en cours de la sollicitation en traction, de l'ordre de 17% en appliquant une déformation de 10% (soit environ 65% de la contrainte à rupture). D'autres auteurs [DUM68, CHA99] confirment ce phénomène sur des monofilaments de PA66 en tension. Pour les fibres PA6 Murthy et al. [MUR95B] ont

également observé une augmentation de l'indice de cristallinité et l'ont attribuée d'une part, à la cristallisation d'une partie de la phase amorphe en phase α et d'autre part, à la transformation minoritaire de la phase α en phase γ. Au cours de ses travaux, Ponnouradjou [PON98] a mis en évidence le même phénomène en fonction du nombre de chocs et l'a attribué à un épaississement des lamelles cristallines.

Par contre, contrairement aux résultats énoncés ci-dessus, Oudet [OUD86] a mis en évidence sur des monofilaments de PET sollicités en fatigue une diminution du taux de cristallinité de l'ordre de 24% dans les zones endommagées, autour de la fissure de fatigue. Et, dans le cas de sollicitations cycliques n'engendrant pas de mécanisme de fatigue, il n'a observé pratiquement aucun changement de cristallinité. Cette diminution locale de la cristallinité sur les fibres de PET a été confirmée par les travaux de Vève [VEV87A].

5.2.1.4 Evolution du degré d'orientation de la phase cristalline.

La déconvolution des diffractogrammes obtenus sur les fibres sollicitées en fatigue a mis en évidence une diminution de l'orientation de la phase cristalline d'environ 4% (tableau 5.5) : l'orientation cristalline semble être affectée par la sollicitation cyclique.

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
fc	0.972	0.939

Tableau 5.5 *Evolution de l'orientation cristalline lors de la sollicitation en fatigue.*

Les travaux de Salem et al. [SAL87] ont par contre montré une augmentation importante de l'orientation cristalline en cours de l'étirage. D'autres auteurs [MUR95B, PON98, MAR03A] ont trouvé que cette grandeur demeure stable lors des sollicitations mécaniques.

5.2.2 Evolution du domaine amorphe.

En ce qui concerne la partie amorphe, l'évolution des paramètres des fibres fatiguées en fonction de l'angle azimutal est similaire à celle présentée sur les figures 3.17c pour les fibres brutes, avec une largeur à mi-hauteur (lmh) minimale et une position 2θ maximale à l'équateur. Ces variations mettent en valeur une densité supérieure de la phase amorphe en position équatoriale par rapport à la densité en position méridionale.

5.2.2.1 Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la position.

La largeur à mi-hauteur et la position 2θ à l'équateur et au méridien (lmh_{90}, $2\theta_{90}$) permettent de qualifier respectivement les propriétés des phases amorphes orientée et isotrope. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau 5.6.

Paramètre	PA66-A Brute	PA66-A Fatiguée
lmh_0 (°)	2.84	2.27
$2\theta_0$ (°)	24.84	25.09
lmh_{90} (°)	6.00	4.20
$2\theta_{90}$ (°)	24.18	24.16

Tableau 5.6 *Largeur à mi-hauteur du halo amorphe en positions équatoriale et méridionale pour la fibre PA66-A.*

La sollicitation cyclique induit pour les positions méridionale et équatoriale une diminution de la largeur à mi-hauteur. Elle semble réorganiser la structure de la fibre, induisant une diminution de la taille des domaines amorphes.

La déconvolution des pics de diffraction permet de suivre les variations de 2θ du halo amorphe en position équatoriale ($2\theta_0$) et méridionale ($2\theta_{90}$) ; mais les variations sont plus erratiques du fait de la sensibilité de ces grandeurs par rapport aux positionnements des échantillons sur le diffractomètre. Cependant, en configuration équatoriale l'angle $2\theta_0$ augmente légèrement tandis qu'en position méridionale, il reste quasiment stable. Cette augmentation $2\theta_0$ peut en partie être attribuée au décalage du doublet cristallin (010),(110) vers les plus grands angles. En tenant compte de l'évolution de la position du halo amorphe, il est possible de déterminer le niveau de compaction des chaînes macromoléculaires amorphes : les résultats obtenus montrent que la densité des domaines amorphes orientés semble peu sensible à la sollicitation cyclique. Ces mêmes conclusions ont été observées par Marcellan et al. [MAR03A].

5.2.2.2 Evolution de l'indice de phase amorphe.

Le tableau 5.7 permet d'apprécier l'évolution des fractions du domaine amorphe observable au cours des sollicitations en fatigue ; il révèle une augmentation très sensible (de 0.325 à 0.586) de la fraction relative de phase amorphe orientée Fao lors de la sollicitation en fatigue. Celle-ci s'explique par l'étude des fractions des différentes phases : elle est en fait provoquée par un accroissement (de 6%) de la fraction de phase amorphe orientée Xao et par une diminution (de 21%) de la fraction de phase amorphe isotrope Xai.

Paramètre	**PA66-A (Brute)**	**PA66-A (Fatiguée)**
Xao (%)	18.4	24.4
Xai (%)	38.1	17.2
Fao	0.325	0.586

Tableau 5.7 *Evolution des fractions du domaine amorphe lors de la sollicitation en fatigue.*

Tenant compte qu'en configuration méridionale la phase amorphe isotrope est la seule phase qui contribue au signal diffracté, avec la superposition des diffractogrammes méridionaux présentés sur la figure 5.3, il est évident que la sollicitation cyclique provoque une importante chute de l'indice de la phase amorphe isotrope Xai.

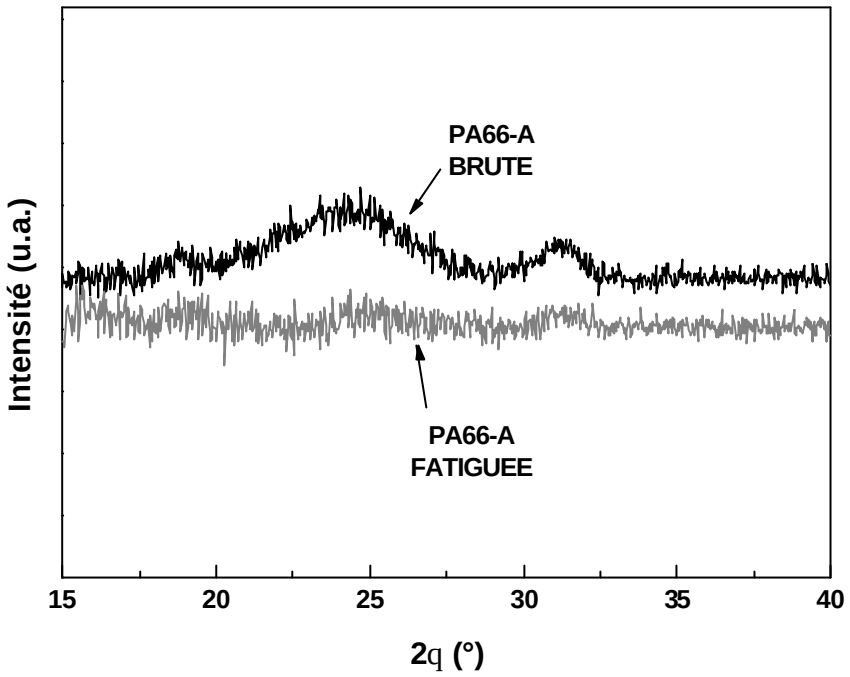


Fig. 5.3 *Diffractogrammes q-2q méridionaux (non décomposés) de la fibre PA66-A avant et après sollicitation en fatigue (0-75% s_R).*

Cette même observation a été faite par Ponnouradjou [PON98] sur les fibres PA6 en fonction du nombre de chocs. Quant aux études sur fibres de PA6 et PA66 menées par Murthy et al. [MUR95B] et Marcellan et al. [MAR03A], elles ont mis en évidence une nette augmentation de la fraction de phase amorphe orientée Fao en fonction du taux d'étirage, avec une diminution de l'indice de phase amorphe isotrope Xai mais avec une stabilité de l'indice de phase amorphe orientée Xao.

5.2.2.3 Evolution du degré d'orientation de la phase amorphe.

L'analyse de l'orientation des phases amorphes (Tableau 5.8) montre que le degré d'orientation global de la phase amorphe fa augmente en cours de la sollicitation en fatigue. En revanche, le degré d'orientation de la phase amorphe orientée fao diminue lors de cette même sollicitation. Au sein de la phase amorphe, la contribution due à la phase amorphe isotrope diminue alors que celle due à la fraction orientée augmente (Tableau 5.7). Ces deux variations occasionnent une hausse de l'orientation générale de la phase amorphe. Cette augmentation ne s'accompagne pas nécessairement d'une meilleure orientation de la phase amorphe orientée.

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
fa	0.629	0.643
fao	0.815	0.719

Tableau 5.8 *Evolution de l'orientation des phases amorphe et amorphe orientée lors de la sollicitation en fatigue.*

Ponnouradjou [PON98] a trouvé que, pour les fibres PA6, le degré d'orientation global de la phase amorphe subit une augmentation avec les chocs successifs et que le degré d'orientation de la phase amorphe

orientée ne varie pas. Au contraire, les analyses de Murthy et al. [MUR95B] et Marcellan et al. [MAR03A] révèlent une augmentation de la fonction d'orientation amorphe orientée

Pour résumer les observations ci-dessus, la figure 5.4 montre graphiquement l'évolution des paramètres microstructuraux concernant à la fois la phase cristalline et les phases amorphes.

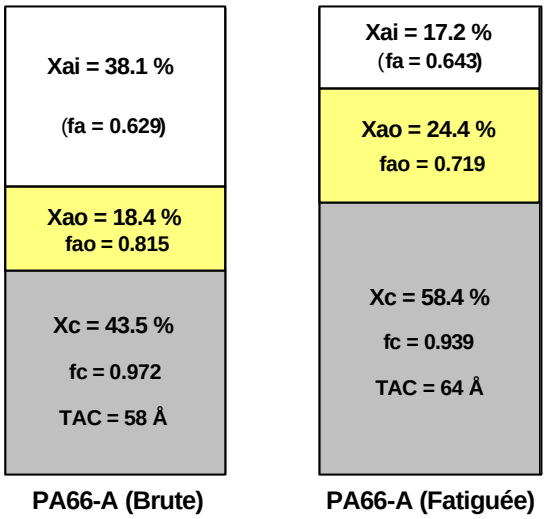


Fig. 5.4 *Comparaison des résultats de DRX pour la fibre PA66-A à l'état brut et après fatigue (0-75% s_R, N = 150 000).*

5.3 Contrainte résiduelle après rupture en fatigue.

Bien que la rupture – et particulièrement l'amorçage de la fissure – en traction soit supposée comme dépendante des défauts locaux (cf. §4.1.2), il peut exister une corrélation entre la structure locale (nanostructure) d'une fibre fatiguée et la zone où la rupture se produit, les essais de fatigue (§4.2) montrant que les fibres de fournisseurs distincts ont des comportements différents.

5.3.1 Analyse des faciès de rupture en fatigue.

Des monofilaments PA66-A et PA66-B, soumis à des sollicitations cycliques dans des conditions sévères (charge minimale nulle) et rompus en fatigue, ont été analysés en faisant des traversées sur différentes régions de leurs surfaces (Fig. 5.5a) : loin de la fissure, à environ 1000 µm (point A), près de la rupture (point B) et sur la languette (point C)[*]. Une comparaison sera faite avec les fibres rompues en traction ou coupées.

[*] Les distances de rechargement le long de fibres "rigides" (carbone) noyées dans une matrice polymérique sont typiquement entre 200 et 2000 µm, dépendant du polymère et du processus [AME99, BEY98, GAL99, YOU94]. C'est pourquoi nous avons choisi d'analyser les fibres sur des dimensions du même ordre de grandeur.

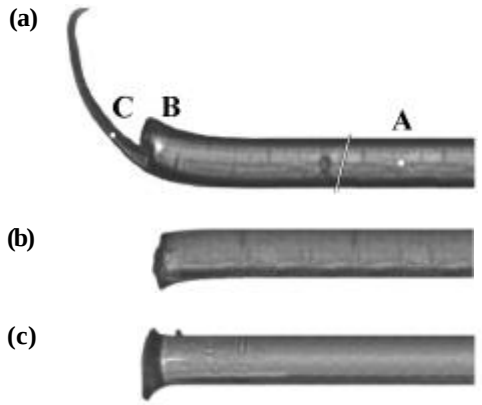


Fig. 5.5 *Micrographies optiques des fibres PA66 (a) rompue en fatigue, (b) rompue en traction et (c) coupée avec une lame de rasoir.*

Les résultats ont été similaires pour les deux types de fibres PA66 étudiés. La figure 5.6 montre les mesures en différents points pour les phases amorphe et cristalline d'une fibre PA66-A. Ils sont comparés avec ceux d'autres fibres PA66-A : une fibre à l'état brut et une autre non rompue sollicitée pendant 25 millions de cycles dans des conditions qui n'entraînent pas de fatigue (10-80% σ_R). On remarque que la fibre brute, la fibre non rompue et la zone A ont des signatures Raman similaires, avec la phase amorphe en compression au cœur. En revanche, les zones B et C ne présentent pas ce gradient, ce qui peut indiquer que lors de la rupture en fatigue la microstructure dans ces régions est fortement modifiée et la différence de contrainte des régions amorphes entre le cœur et la peau disparaît. La fusion aperçue sur la surface de rupture de plusieurs échantillons (Fig. 4.30) pourrait aussi expliquer la modification du gradient, peut-être dû à un échauffement local. En plus, le niveau moyen – un peu plus élevé – de la fréquence de la zone B indique qu'une contrainte résiduelle demeure au voisinage de la fissure.

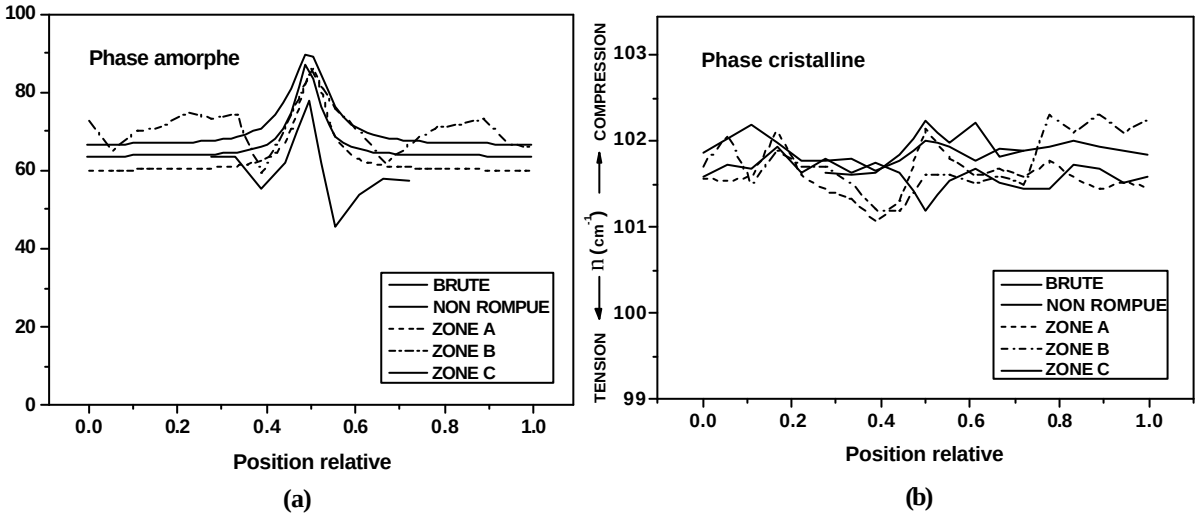


Fig. 5.6 *Traversées réalisées sur trois zones d'une fibre PA66-A (rompue après 549 000 cycles). Comparaison avec une fibre brute et une fibre non rompue ($N = 25x10^6$).*

Pour la largeur à mi-hauteur le phénomène est analogue (Fig. 5.7) : les zones B et C présentent une variation plus homogène le long de la section transversale, avec une augmentation au niveau du cœur de la fibre. Cette augmentation résulte de la distribution de contraintes dans la microstructure des zones B et C [YEH98] et ceci indique que, dans la région de la rupture en fatigue, la partie amorphe au centre de la fibre montre une meilleure organisation.

Le nombre d'ondes et la largeur à mi-hauteur du pic cristallin ne semblent pas être modifiés lors de la rupture en fatigue.

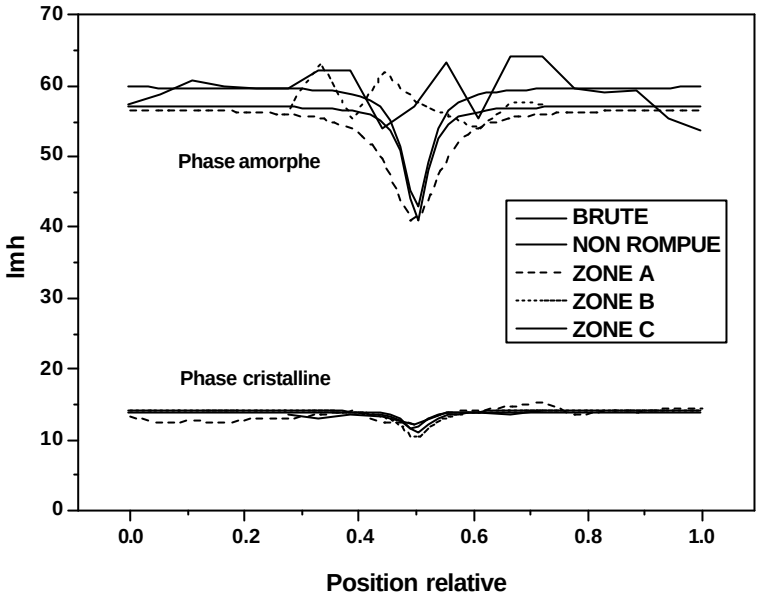


Fig. 5.7 *Traversées réalisées sur trois zones d'une fibre PA66-A (rompue après 549 000 cycles). Comparaison avec une fibre brute et une fibre non rompue (N = 25x10^6).*

Pour avoir plus de détails sur ce phénomène, des mesures ponctuelles au centre des fibres PA66-A et PA66-B ont été conduites de part et d'autre du "miroir" de rupture (point B, Fig. 5.5a), en considérant ce point B comme l'origine. Côté fibre "indemne" (point A) les mesures ont été faites jusqu'à 2000 µm et vers la languette (point C) jusqu'à 50 µm. La figure 5.8 montre les résultats de ces mesures jusqu'à 1000 µm, au-delà les valeurs étant quasi similaires. D'ailleurs, une comparaison sera faite avec les résultats de la fibre brute et de la fibre non rompue décrites ci-dessus.

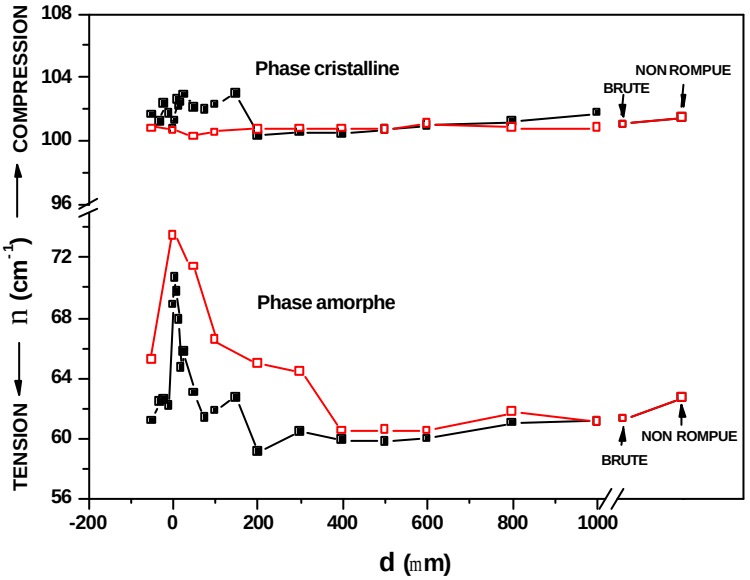


Fig. 5.8 *Evolution du nombre d'ondes le long des fibres (?) PA66-A et (¦) PA66-B. Comparaison avec les valeurs d'une fibre brute et d'une fibre non rompue.*

Considérons d'abord la phase amorphe : on constate que le nombre d'onde est fortement perturbé dans la zone de rupture, la perturbation étant maximale au bord de la fissure (point B). Le nombre d'onde diminue systématiquement de B à A et symétriquement de B à C. L'amplitude des variations diffère d'un type de fibre à l'autre mais l'allure générale reste identique. On suppose que cet effet est dû à une contrainte de compression résiduelle, qui diminue à mesure que l'on s'éloigne de la surface de rupture et disparaît à environ 400 µm pour devenir équivalente à celle mesurée pour une fibre à l'état brut de fabrication ou pour une fibre sollicitée dans des conditions où le mécanisme de fatigue n'a pas eu lieu. Le maximum est sans doute plus élevé, car la taille du spot, ϕ = f(objectif), moyenne la mesure.

Bien que l'effet soit beaucoup plus faible pour la phase cristalline, la comparaison avec la reproductibilité des mesures loin de la zone de rupture et avec les fibres brute et la non rompue, indique que cette phase est en compression.

Afin d'avoir une méthode pour estimer la prolongation de la région perturbée autour de la rupture, dans une première approche, il a été considéré que les profils des courbes de la figure 5.8 peuvent être décrits par des Lorentziennes (Fig. 5.9). L'amplitude des courbes est supposée dépendre des paramètres liés à la morphologie du faciès de rupture des fibres, notamment *d*, *a* et *f* . Une étude conduite sur plusieurs fibres et une analyse par modélisation – ce qui n'est pas de notre compétence – pourraient donner une loi de comportement pour expliquer ce phénomène.

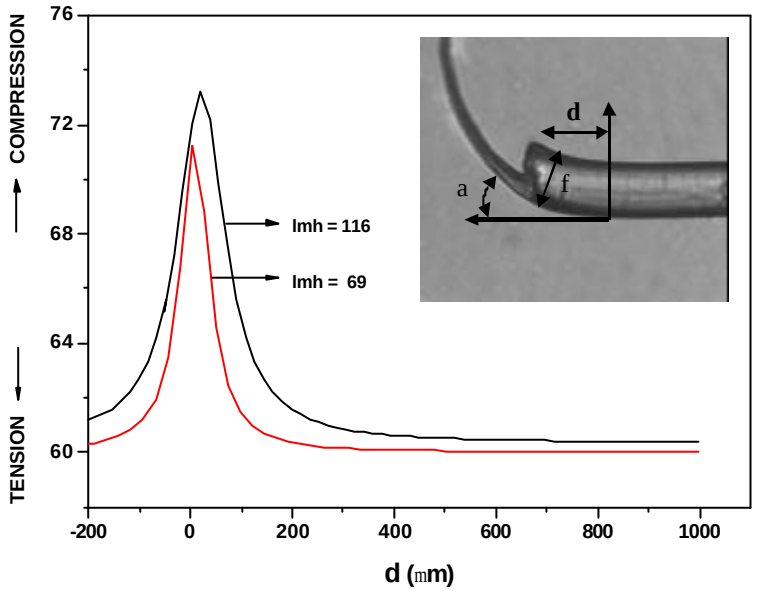


Fig. 5.9 *Schématisation des profils des courbes présentées sur la figure 5.8 pour la phase amorphe.*

La largeur à mi-hauteur est aussi fortement perturbée à l'endroit de la fissure (Fig. 5.10 et 5.11), étant minimale au point B. Cette diminution de la largeur se traduit par une meilleure organisation des chaînes amorphes lors de la sollicitation en fatigue.

Les perturbations de la phase cristalline sont plus faibles et l'imprécision des mesures rend plus difficile la détermination du domaine d'extension de la perturbation, tant pour le nombre d'onde que pour la largeur à mi-hauteur. La comparaison entre la fibre brute et la fibre non rompue donne une estimation de l'incertitude. C'est pourquoi, bien que la perturbation de la partie cristalline soit du même ordre de grandeur que l'incertitude, la similitude des configurations observées sur la figure 5.9 permet de proposer l'allure schématisée sur la figure 5.10.

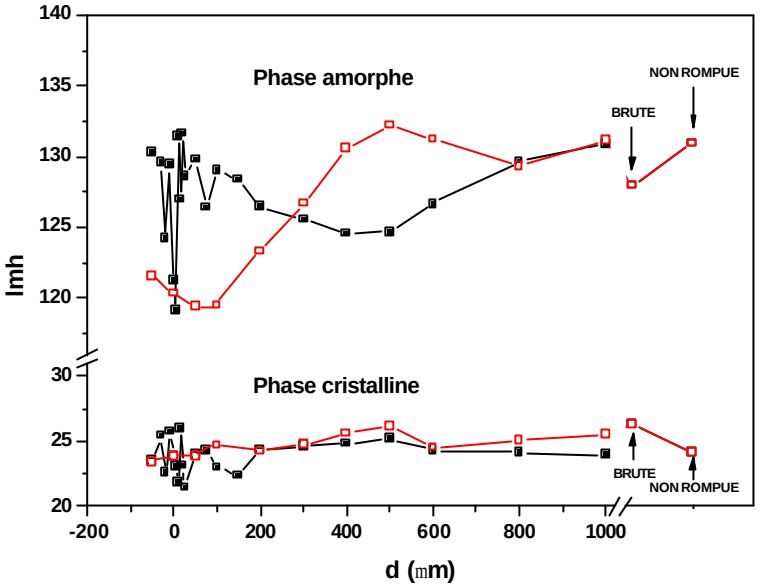


Fig. 5.10 *Evolution de la largeur le long des fibres (?) PA66-A et (¦) PA66-B. Comparaison avec les valeurs d'une fibre brute et d'une fibre non rompue.*

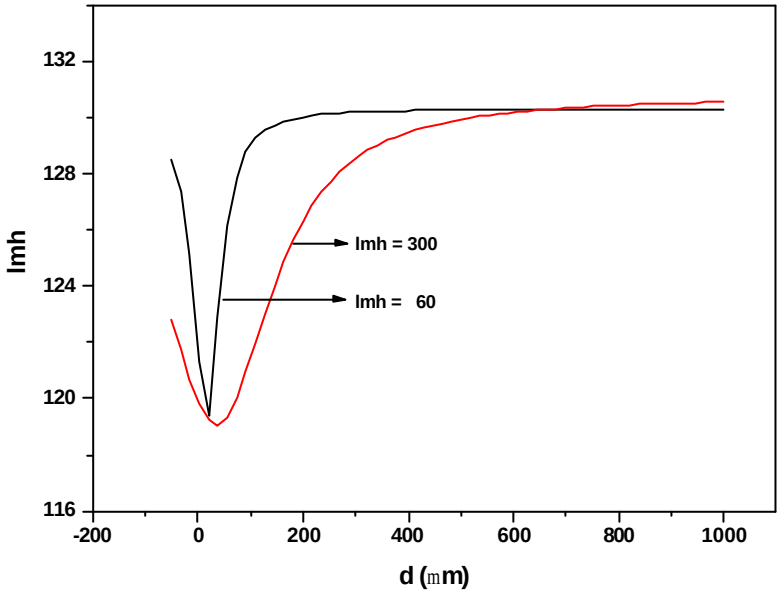


Fig. 5.11 *Schématisation des profils des courbes présentées sur la figure 5.10 pour la phase amorphe.*

Toutes ces observations indiquent que les chaînes amorphes et cristallines sont étirées au cours de la sollicitation en fatigue et, au moment de la rupture et par effet d'élasticité, elles sont comprimées, demeurant une contrainte résiduelle de compression à l'endroit de la rupture. Une comparaison avec des données obtenues dans la région d'une fibre rompue en traction (Fig. 5.5b) et d'une fibre coupée avec une lame de rasoir (Fig. 5.5c) démontre que le niveau de perturbation dans ces derniers cas est beaucoup plus faible (Fig. 5.12). Donc, le processus de fatigue induit ou incrémente la compression des régions amorphes dans la fibre. Le chauffage local de la zone de rupture (Fig. 4.30) pourrait aussi provoquer la perte de l'hétérogénéité cœur/peau.

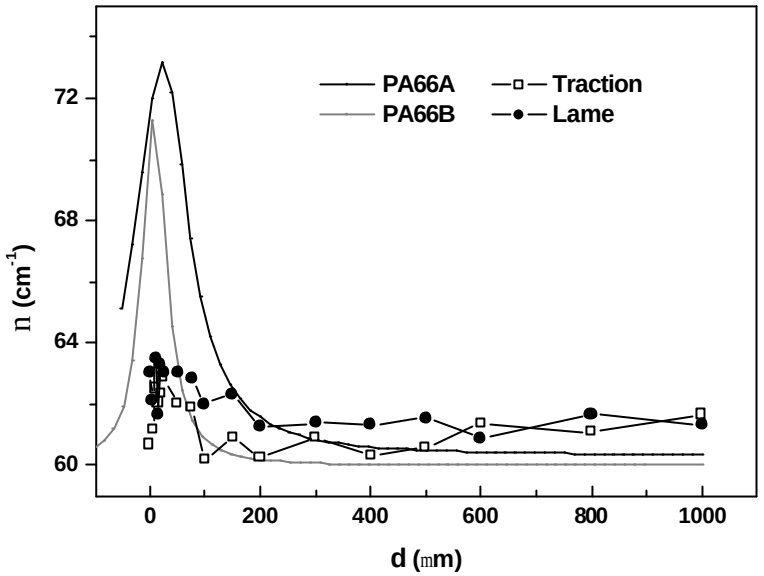


Fig. 5.12 *Comparaison de l'évolution du nombre d'ondes pour la phase amorphe, entre les fibres présentées sur la Fig. 5.8, une fibre rompue en traction et une autre coupée avec une lame de rasoir.*

Pour compléter cette approche, il faudrait analyser les fibres au cours de la sollicitation en fatigue pour observer le processus de rupture *in-situ*.

5.3.2 Distances inter-chaînes.

Des spectres ponctuels au centre de deux fibres PA66-A ont été mesurés dans le domaine des modes de vibration $?_{N-H}$. Les points analysés sont les mêmes que ceux concernant la bande à 100 cm^{-1} présentés sur la figure 5.5a. La figure 5.13 présente les résultats de la décomposition pour la phase cristalline des deux fibres PA66-A et ceux-ci sont comparés avec les résultats d'une fibre brute et de la fibre non rompue sollicitée pendant 25 millions de cycles. Il est clair que le phénomène de fatigue modifie la distance N-H….O : il y a une augmentation de la fréquence, maximale pour les points B et C.

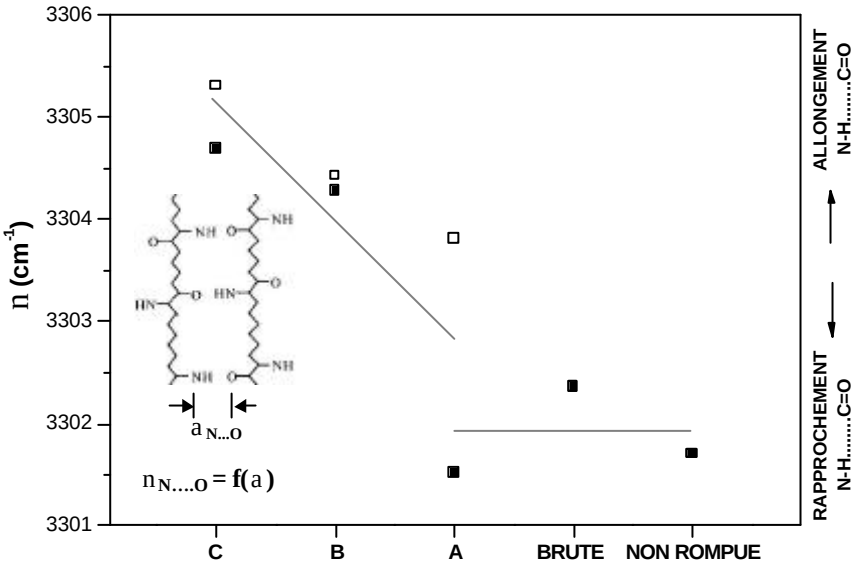


Fig. 5.13 *Décomposition des spectres de la bande 3300 cm^{-1} de deux fibres PA66-A (? et ¦). Les résultats correspondent à la phase cristalline.*

Prenant en considération que les chaînes carbonées sont liées latéralement par des liaisons hydrogène (N-H….O=C) et que les modifications de fréquence permettent d'appréhender les modifications de la compacité inter-chaîne, l'augmentation de la fréquence pour les points B et C implique que le phénomène de fatigue provoque une diminution de la force des liaisons hydrogène et par conséquent un écartement ou plutôt un glissement relatif des chaînes. La perte du pontage N-H….O, qui peut jouer un rôle sur l'homogénéisation locale des contraintes, peut induire une surtension d'une des chaînes et ainsi, par effet de propagation, la rupture de chaînes subjacentes. Là aussi une mesure de rupture *in-situ* serait utile.

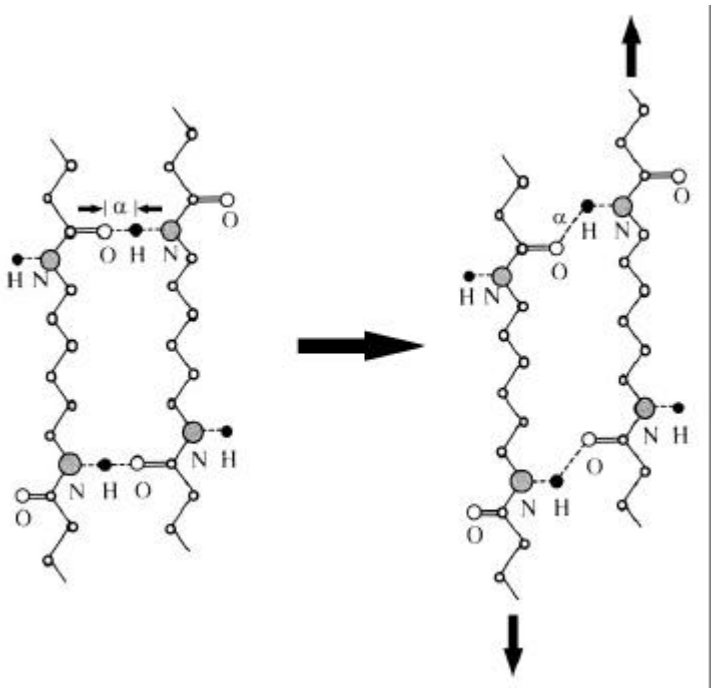


Fig. 5.14 *Le glissement des chaînes carbonées lors de la sollicitation en fatigue provoque une augmentation de la distance* $a_{N\text{-}H\ldots O}$.

Il existe des corrélations bien établies pour estimer les distances O-H….O [NOV74] et N-H….N [COL94] (Fig. 5.15). L'allure générale est la même, mais les pentes sont un peu différentes. Par analogie, dans une première approximation, on place N-H….O en position intermédiaire. Ainsi, lors de la sollicitation en fatigue, une augmentation de la distance inter-chaîne de l'ordre de 0.0005 nm peut être estimée. Cette variation est trop petite pour expliquer une dégradation des chaînes cristallines. Une modification beaucoup plus importante (de signe opposé) est "prévue" pour le composant amorphe mais actuellement il n'est pas possible d'extraire des spectres le composant NH pour les domaines amorphes.

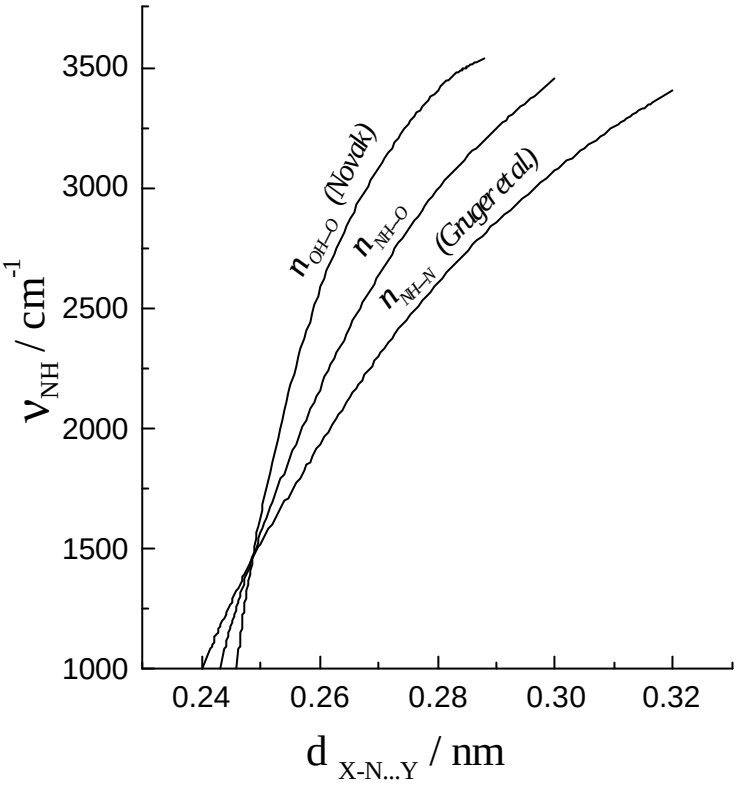


Fig. 5.15 *Corrélation entre la fréquence du mode NH et la distance NH...O estimée par interpolation entre les corrélations de Novak OH...O [NOV74] et de Colomban et al. NH...N [COL94].*

5.3.3 Micro-extensométrie Raman.

Suivant la méthodologie établie par Marcellan et al. [MAR03A], les deux types de fibres PA66 ont été analysés par micro-extensométrie Raman. Les données expérimentales de la partie cristalline de la fibre PA66-B ont été reprises de cette étude antérieure et analysées à nouveau en prenant en compte les parties cristalline et amorphe.

Les fibres ont été soumises à différents niveaux de déformation. Après la stabilisation du comportement viscoélastique, pour chaque niveau de déformation un spectre Raman a été enregistré à basse fréquence.

La figure 5.16 présente les courbes de calibration du décalage de fréquence ($\Delta\nu$) en fonction de la contrainte (σ) et la déformation (ε) appliquées. Par simplicité, dans une première approche, deux régimes linéaires sont postulés : horizontal puis oblique. Pour les deux types de fibres et tant pour la phase amorphe que pour la phase cristalline on distingue deux étapes : la première est une ligne horizontale et la deuxième une ligne avec une pente négative. On remarque aussi que pour chaque type de fibre les pentes (S^{σ} et S^{ε}) de la phase amorphe sont plus fortes par rapport à celles de la phase cristalline (Tableau 5.9). En outre, les valeurs des phases amorphe et cristalline des fibres PA66-A sont plus importantes que celles des fibres PA66-B ; la dispersion des données de la phase amorphe pour la fibre PA66-A est plus importante.

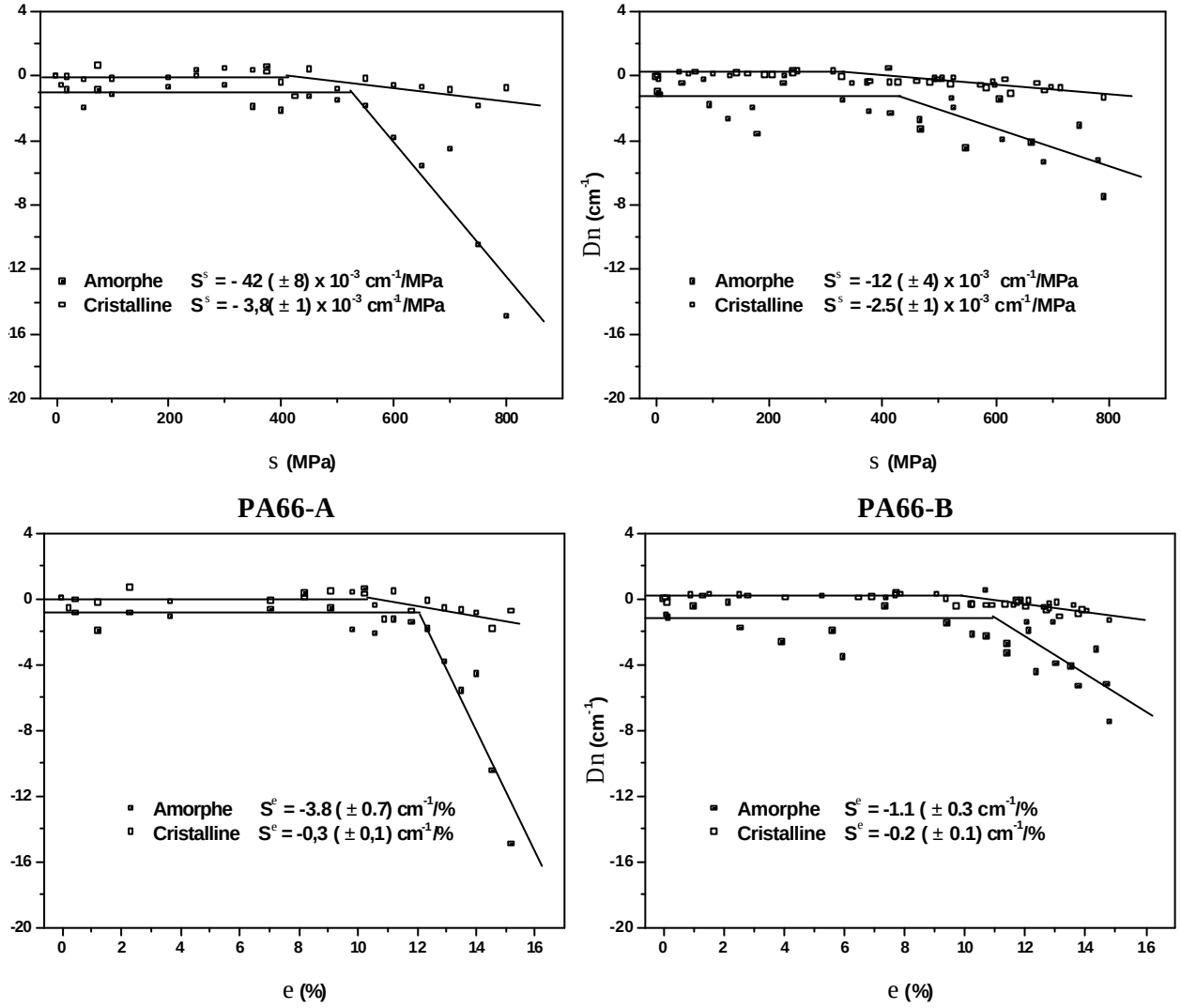


Fig. 5.16 *Calibration en extensométrie Raman pour les modes collectifs chaîne-chaîne de phases amorphe et cristalline des fibres PA66-A et PA66-B.*

Fibre	Phase amorphe		Phase cristalline	
	S^{σ} (cm^{-1}/MPa)	S^{ε}(cm^{-1}/%)	S^{σ} (cm^{-1}/MPa)	S^{ε}(cm^{-1}/%)
PA66-A	-42 (±8) x10^{-3}	-3.8 (±0,7)	-3.8 (±1) x10^{-3}	-0.3 (±0,1)
PA66-B	-12 (±4) x10^{-3}	-1.1 (±0,3)	-2.5 (±1) x10^{-3}	-0.2 (±0,1)

Tableau 5.9 *Résultats de la micro-extensométrie pour les deux fibres PA66.*

Pour la fibre PA66-A, jusqu'à environ 450 MPa (11% de déformation, Fig. 4.1) la sollicitation mécanique n'a pas d'effet sur la signature de la partie cristalline et la fréquence de vibration de la chaîne carbonée demeure stable. On suppose qu'il y a un réarrangement de la signature de la partie amorphe et que c'est elle qui accommode la charge, continuant à réagir de cette manière jusqu'à environ 500 MPa (12% de déformation). Au-delà de 450 MPa les liaisons cristallines, et peut-être celles de la partie amorphe orientée, sont sollicitées et commencent à supporter la charge, certaines chaînes amorphes se rompent et finalement la rupture de la fibre a lieu. Après 500 MPa, le décalage de fréquence du domaine amorphe est fortement diminué, ce qui indique que ce domaine est entièrement tendu ; en plus, ce palier correspond probablement à un réalignement et glissement des chaînes amorphes orientées.

La fibre PA66-B présente le même comportement que celui de la fibre PA66-A, sauf que le premier plateau pour le domaine cristallin s'étend jusqu'à 350 MPa (10% de déformation) et pour le domaine amorphe jusqu'à 400 MPa (11% de déformation). Cela pourrait indiquer que la contribution de la phase amorphe dans la fibre PA66-B, lors de l'application de la charge, est moins importante par rapport à celle dans la fibre PA66-A et que pour arriver à une structure homogène, la fibre PA66-B doit prendre une forme plus tendue par rapport à la fibre PA66-A.

La grande différence des valeurs de S entre la phase amorphe des fibres PA66-A et PA66-B indique clairement que la structure de la phase amorphe est différente dans les deux fibres. On peut penser que du fait de la plus faible densité de la phase amorphe, la faiblesse des liaisons N-H….O inter-chaînes facilite le phénomène.

A l'aide des résultats obtenus par micro-extensométrie pour la phase cristalline et en considérant les shift de fréquence entre la peau et le cœur des deux types de fibres brutes, la différence de contrainte entre le cœur et la peau pour chaque fibre peut être déterminée. Pour la fibre PA66-A le décalage mesuré correspond à une contrainte de compression en peau de l'ordre de 85 MPa, alors que pour la fibre PA66-B, le décalage correspond à environ 200 MPa.

Dans les résultats d'analyse des fibres brutes par diffraction de rayons-X aux grands angles (cf. §3.3.1), une taille de cristallite plus importante pour la fibre PA66-A que pour la fibre PA66-B a été estimée. Cette différence est attribuée aux conditions de fabrication des fibres : le temps de refroidissement pour la fibre PA66-A aurait été plus long ou que les conditions de refroidissement ont été moins sévères, par rapport à la fibre PA66-B. Or, la fibre PA66-A présente une contrainte résiduelle entre le cœur et la peau moins importante que la fibre PA66-B, ce qui valide les conclusions de l'étude par DRX.

Les figures 5.17 et 5.18 présentent respectivement pour les fibres PA66-A et PA66-B, une comparaison du décalage du nombre d'ondes des zones amorphes, en fonction de la contrainte appliquée et celui mesuré au point de rupture en fatigue (point B, Fig. 5.5a). Les données mesurés au point B correspondent au décalage obtenu par projection du comportement au delà du régime élastique, comme si l'arrangement dû au mouvement de la partie amorphe était supprimé. Il semblerait que la rupture en fatigue est due, très localement, à une perte d'élasticité des régions amorphes, due à la fois au dé-enchevêtrement provoqué par la sollicitation cyclique où à l'échauffement local. Le décalage du nombre d'ondes est plus important pour la fibre PA66-A, étant la moins affectée par le phénomène de fatigue.

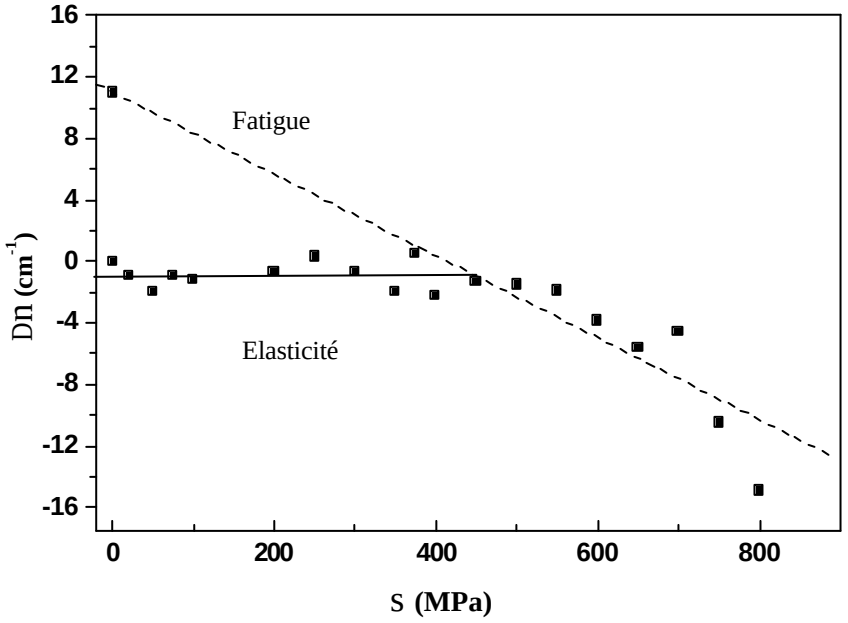


Fig. 5.17 *Comparaison pour la fibre PA66-A entre le décalage du nombre d'ondes de la phase amorphe en fonction de la contrainte appliquée et le décalage du nombre d'ondes maximal du cœur mesurés au point de rupture en fatigue (point B, Fig. 5.5a).*

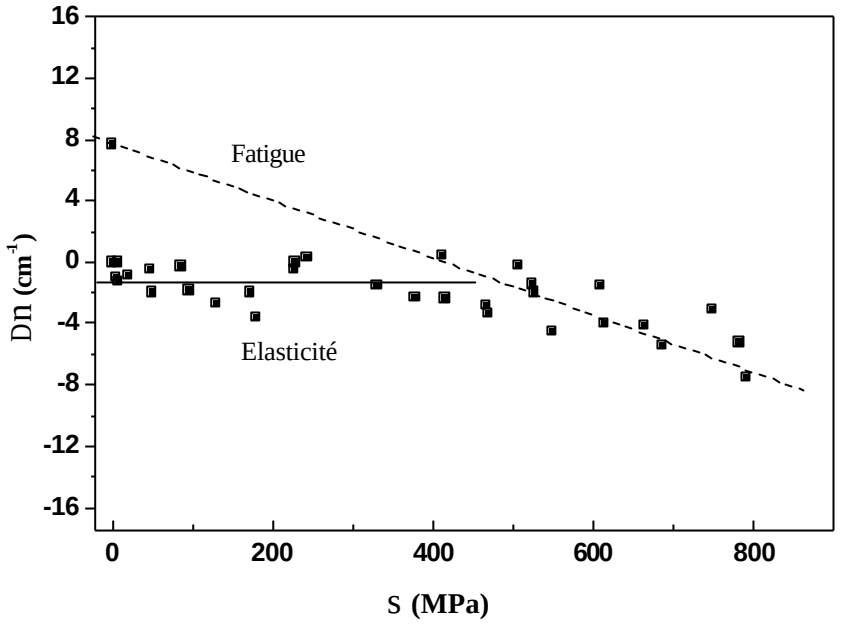


Fig. 5.18 *Comparaison pour la fibre PA66-B entre le décalage du nombre d'ondes de la phase amorphe en fonction de la contrainte appliquée et le décalage du nombre d'ondes maximal du cœur mesurés au point de rupture en fatigue (point B, Fig. 5.5a).*

Les deux types de fibres PA66 examinées ont rompu avec des durées de vie médiane semblables (Fig. 4.10 et tableau 4.4), mais la fibre PA66-A a été testée avec une charge maximale considérablement plus élevée (80% contre 65% σ_R). Ceci signifie que, pendant la rupture, la contraction élastique de la fibre PA66-A aurait été plus grande que celle de la fibre PA66-B, en dépit de la différence plus importante de contrainte résiduelle entre le cœur et la peau trouvée pour la fibre PA66-B. Ceci a pu avoir comme conséquence, lors de la rupture en fatigue, une compression locale plus forte des zones amorphes de la fibre PA66-A. La cristallinité plus élevée dans cette fibre localement pourrait mener aussi à une élasticité inférieure des fibres.

Chapitre 6

Synthèse et discussion

CHAPITRE 6. SYNTHESE ET DISCUSSION

Les précédents chapitres présentent les résultats d'analyses physiques et microstructurales ainsi que les essais mécaniques qui ont été réalisés sur les fibres PA66 et PET.

L'étude s'est tout d'abord focalisée sur la caractérisation des deux types de fibres de polyamide 6,6 (PA66-A et PA66-B) et des deux types de fibres de polyester (PET-A et PET-B) à l'état brut de fabrication, quatre fibres de haute performance qui sont utilisées dans des applications de haute technicité. Puis, chaque type de fibres a été testé mécaniquement à la fois en traction uniaxiale et en fatigue. Suite à ces essais mécaniques, les faciès de rupture ont été minutieusement observés par microscope électronique à balayage. Une analyse de la durée de vie en fatigue sous différentes conditions de chargement a été menée.

L'objectif de ce travail a consisté essentiellement à déterminer la nature des changements microstructuraux locaux qui s'opèrent lors d'une sollicitation en fatigue et de proposer des solutions possibles pour diminuer ou annihiler le phénomène de fatigue dans ces fibres.

Etant donné leur similitude de comportement en traction et leur différence en fatigue, la caractérisation microstructurale s'est focalisée sur les deux types de fibres PA66. Comme les fibres PET ont un procédé de fabrication quasi-similaire, on peut supposer que leur structure cœur-peau est semblable et que les mécanismes seront similaires à ceux induits par la fatigue sur les fibres de polyamide et plus généralement à d'autres types de fibres thermoplastiques.

Le phénomène de fatigue des fibres se produit dans des conditions de sollicitations bien particulières : une amplitude de charge cyclique suffisamment grande et une charge minimale à chaque cycle inférieure à un seuil de charge. Visuellement, la fatigue est directement observable par l'apparition d'une ou plusieurs fissures longitudinales. Une fois les conditions de chargement définies pour provoquer la fatigue, il n'est pas nécessaire d'attendre la rupture finale de la fibre pour être sûr de l'existence d'un mécanisme de fatigue.

6.1 Morphologie et diamètre des fibres.

L'observation de la surface des fibres à l'état brut de fabrication a mis en évidence des défauts différents : des entailles, des stries et des traces d'endommagements provoqués, vraisemblablement, par les différents outils de fabrication, notamment les filières ou le contact entre fibres, lors du bobinage.

Il est impératif, avant de réaliser tout essai mécanique, d'observer la surface des fibres brutes et la présence éventuelle de défauts. Ceux-ci ne doivent pas en effet être attribués par erreur à la sollicitation mécanique.

Pour chaque type de fibre, une importante dispersion du diamètre a été observée entre plusieurs monofilaments extraits de la même mèche. Le diamètre s'est avéré homogène le long d'un même monofilament et la section transversale des fibres reste circulaire, à l'exception de la fibre PET-A où un grand nombre de défauts sur sa surface induisent une dispersion beaucoup plus importante des mesures de diamètre.

6.2 Comportement en traction.

De manière générale, les essais de traction ont mis en évidence une différence de comportement entre les fibres de polyamide et les fibres de polyester, notamment du point de vue de la rigidité : les fibres PET possèdent un module d'Young initial environ deux fois plus élevé que celui des fibres PA66 (10.2 contre 4.8 GPa). Cette différence s'explique par la rigidification de la structure moléculaire par les noyaux benzéniques du PET.

Les fibres PA66-A et PA66-B ont montré un comportement en traction quasi-similaire, au moins jusqu'à 15% de déformation. Au-delà, il y a un léger écart entre les deux courbes, avec une rigidité, une déformation et une résistance à rupture supérieures pour la fibre PA66-B.

Conformément aux résultats de la micro-spectroscopie Raman, discutés ci-après, les courbes de traction des fibres PA66 et PET correspondraient à la moyenne du comportement en traction de la peau, étant en compression, et du cœur, étant en traction (Fig. 6.1). Ainsi, les fibres se comportent comme des matériaux composites.

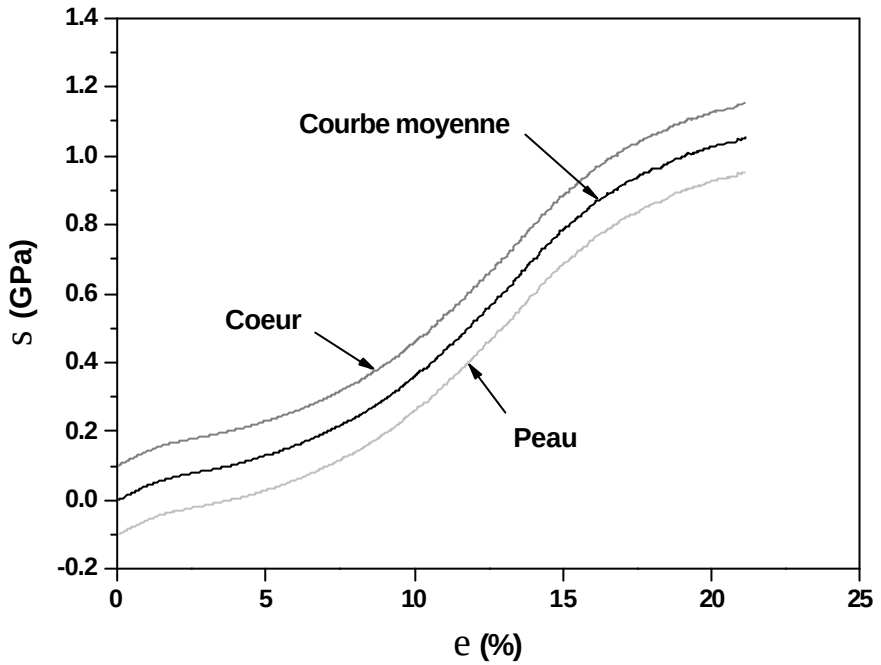


Fig. 6.1 *Une courbe de traction d'une fibre thermoplastique est le résultat du comportement entre sa peau et son cœur.*

Couplée à ces observations, l'analyse des faciès de rupture des fibres obtenus en traction a révélé un mécanisme de rupture identique pour les deux types de fibres PA66 et les deux types de fibres PET : la fissure est amorcée sur ou près de la surface, ensuite elle se propage lentement jusqu'à arriver à la rupture finale. Les deux parties de rupture complémentaires présentent une zone de propagation lente de fissure sous forme de "V" et une zone de propagation rapide de fissure.

6.3 Comportement en fatigue.

Pour provoquer un mécanisme de fatigue dans les fibres PA66 et PET, l'amplitude de charge cyclique doit être suffisamment grande, avec une charge minimale inférieure à un certain seuil (Fig. 6.2). En sollicitant les fibres avec une charge minimale supérieure à ce seuil, la fatigue disparaît.

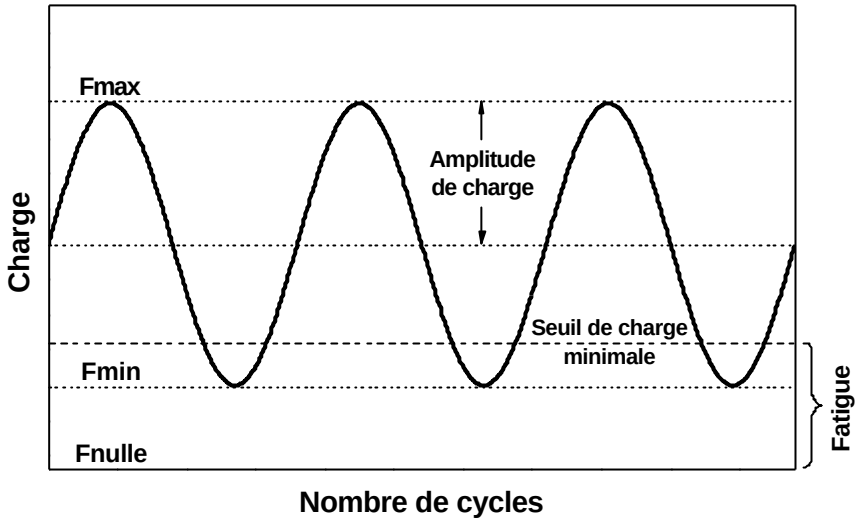


Fig. 6.2 *Conditions de sollicitation pour provoquer le phénomène de fatigue dans les fibres PA66 et PET.*

Les nombreux essais en sollicitation cyclique ont mis en évidence la coexistence des mécanismes de fatigue et de fluage en fonction des conditions de chargement appliquées. Selon le type de fibre et à partir de certains seuils de charges minimale et maximale, la fatigue est annihilée laissant place au fluage qui devient majoritaire.

L'influence des conditions de chargement a été largement étudiée, démontrant qu'une augmentation de la charge maximale induit une diminution de la durée de vie médiane et une légère augmentation de la charge minimale conduit à une augmentation de cette durée de vie.

6.3.1 Critère de la charge maximale.

Le tableau 6.1 compare les résultats de durée de vie médiane pour les quatre types de fibres analysés avec une charge minimale nulle.

Fibre	Durée de vie médiane en nombre de cycles						
	0-60% s_R	**0-65% s_R**	**0-70% s_R**	**0-75% s_R**	**0-80% s_R**	**0-85% s_R**	**0-90% s_R**
PA66-A				214 200	151 200	91 800	
PA66-B	360 000	153 500	54 000				
PET-A						433 800	106 200
PET -B					378 000		

Tableau 6.1 *Durée de vie médiane des quatre types de fibres pour différentes conditions de charge maximale. Seules les fibres ayant rompu avec un faciès de fatigue ont été comptabilisées.*

L'étude comparative du comportement en fatigue des fibres de polyamide (charge maximale et durée de vie) a démontré une meilleure résistance de la fibre PA66-A par rapport à la fibre PA66-B, en dépit d'un comportement en traction quasi-identique.

L'évolution de la durée de vie médiane en fonction de la charge maximale appliquée (Fig. 6.3) laisse apparaître plusieurs différences entre les deux fibres PA66 :

- La fibre PA66-A supporte des charges maximales supérieures à celles de la fibre PA66-B et possède donc une meilleure résistance à la fatigue. En effet, pour une même durée de vie médiane, la fibre PA66-A doit être sollicitée avec une charge maximale supérieure d'environ 20% à celle de la fibre PA66-B (80% contre 65% de la contrainte à rupture).

- Les essais cycliques ont montré que les mécanismes d'endommagement par fluage et par fatigue coexistent lors de la sollicitation cyclique et qu'il y a toujours une compétition entre les deux mécanismes. Dans des conditions de charge maximale très élevée ou très basse, le processus de fluage prédomine. Par contre, pour des charges maximales intermédiaires, la fatigue devient le phénomène prédominant. La tendance asymptotique de la figure 6.3 justifie cet effet.

  Pour la fibre PA66-A soumise à des charges maximales supérieures à 85% de la contrainte à rupture, il a été observé une rupture des échantillons par fluage ou par traction. Une charge maximale au-dessous de 75% de la contrainte à rupture implique plutôt des ruptures en fluage ou dans le pire des cas, une rupture dans les mors résultante de l'application de plusieurs millions de cycles (jusqu'à 7.86×10^6 cycles pour une charge maximale de 65% de la contrainte à rupture). La fibre PA66-B a présenté le même type de comportement : avec des charges maximales au-dessus de 70% de la contrainte à rupture. La rupture est provoquée par un mécanisme de fluage ou de traction et pour des charges maximales inférieures à 60%, elle apparaît soit en fluage, soit dans les mors.

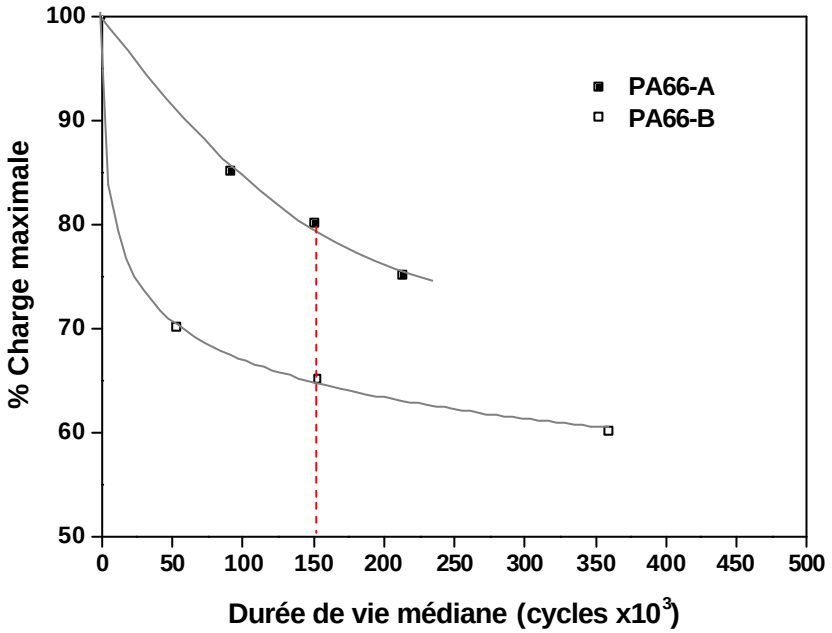


Fig. 6.3 *Evolution de la durée de vie médiane en fonction du pourcentage de charge maximale pour les fibres PA66.*

Suite à ces observations, il est imaginable de tracer des "courbes de coexistence" entre les mécanismes de fatigue et de fluage. Prenons le cas de la fibre PA66-A (Fig. 6.4) : lors d'une sollicitation cyclique, par exemple avec une charge maximale de 70% de la contrainte à rupture, le mécanisme de fluage prédomine, alors qu'avec une charge maximale de 80% de la contrainte à rupture le mécanisme de fatigue est plus important. Pour des valeurs proches de la contrainte à rupture (100%), une distinction entre les mécanismes de fluage et de traction sera difficile à faire.

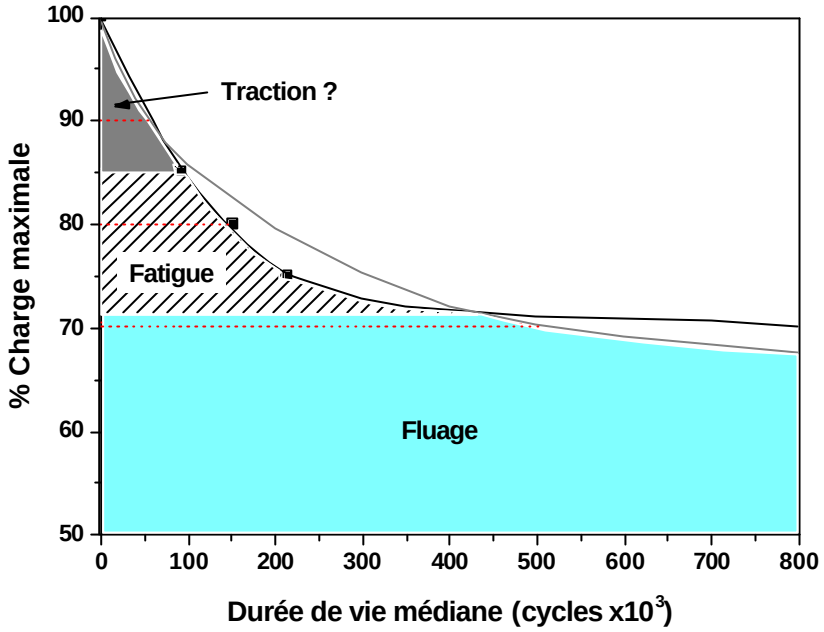


Fig. 6.4 *"Courbes de coexistence" des processus de fatigue et de fluage dans la fibre PA66-A.*

Une étude similaire n'a pas pu être réalisée sur les fibres PET à cause du faible nombre d'échantillons ayant présenté une rupture en fatigue.

6.3.2 Critère de la charge minimale.

Une légère augmentation de la charge minimale permet d'augmenter considérablement la durée de vie médiane des fibres. Par exemple, pour la fibre PA66-A (Fig. 6.5), le fait de passer d'une charge minimale de 0 à 5% de la contrainte à rupture, tout en conservant la même valeur de charge maximale, augmente la durée de vie médiane de 151000 à 2 millions de cycles.

L'ajustement des courbes de la figure 6.5 montre une tendance asymptotique, ce qui signifie que pour des charges minimales supérieures, la fibre sollicitée ne présente plus un mécanisme de fatigue mais plutôt un mécanisme de fluage. Cette hypothèse se confirme par les tableaux 4.8 et 4.9. En plus, pour des échantillons sollicités dans des conditions n'entraînant pas de fatigue (10-80% σ_R), un s'est rompu en fluage après plus de 15 millions de cycles et un autre ne s'est pas rompu avant 25 millions de cycles (cf. §4.2.2.1).

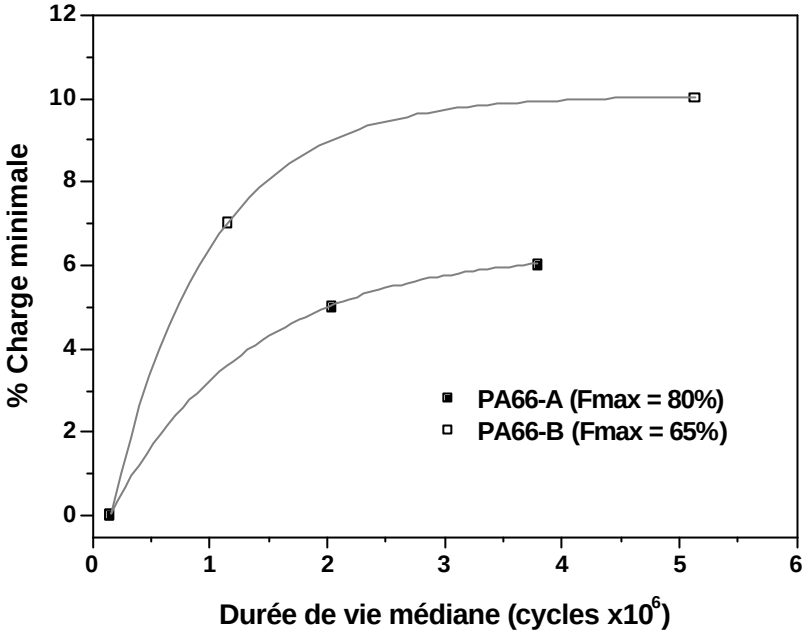


Fig. 6.5 *Evolution de la durée de vie médiane en fonction du pourcentage de charge minimale pour les fibres PA66.*

Pour les fibres de polyester, les résultats obtenus sont synthétisés sur la figure 6.6 où le dernier point de chacune des deux courbes correspond à des ruptures obtenues en fluage. Les fibres de PET ont un comportement similaire aux fibres de PA66 : pour la fibre PET-A, l'augmentation de la charge minimale de 0 à 5 % de la charge à rupture entraîne une augmentation de 433 800 à 11 millions de cycles, la fatigue laissant place progressivement au fluage. L'allure de cette courbe (PET-A) est plutôt linéaire, contrairement aux autres fibres dont la tendance est asymptotique ; cependant, en dépassant le seuil de charge minimale pour annihiler la fatigue (10% de la contrainte à rupture), les échantillons peuvent parfois être sollicités pendant des millions de cycles sans pour autant atteindre la rupture (exemple d'une fibre sollicitée pendant 43 millions de cycles dans la condition 10-85% σ_R).

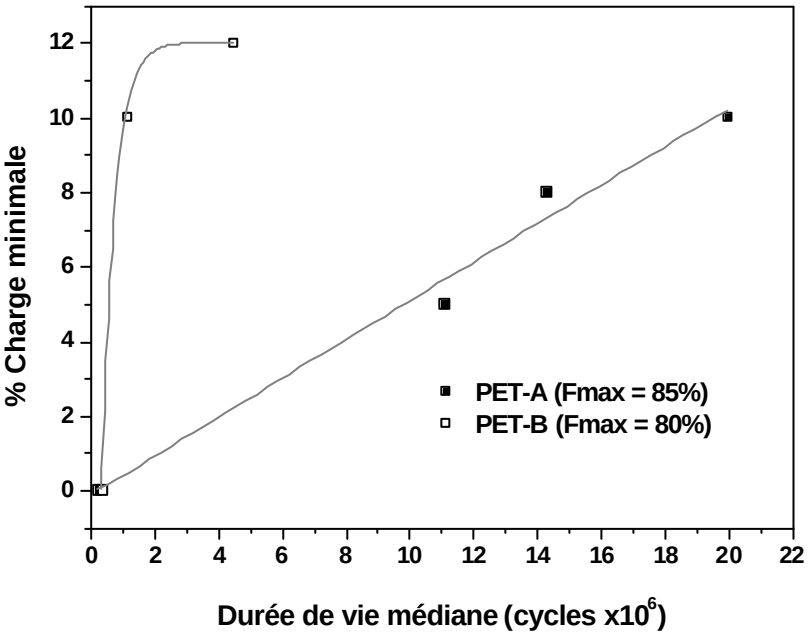


Fig. 6.6 *Evolution de la durée de vie médiane en fonction du pourcentage de charge minimale pour les fibres PET.*

6.3.3.1 Seuil de charge minimale pour les fibres de polyamide.

Dans le cas de la fibre PA66-A, le seuil de charge minimale annihilant la fatigue se situe entre 6 et 7% de la contrainte à rupture (cf. §4.2.2.1), alors que pour la fibre PA66-B ce seuil se situe entre 10 et 12% de la contrainte à rupture (cf. §4.2.2.2). Pour comparer les deux types de fibres PA66, la figure 6.7 présente un zoom d'une partie des courbes contrainte-déformation présentées sur la figure 4.1. Pour faire disparaître le phénomène de fatigue dans les deux types de fibres, le seuil de charge minimale doit dépasser la région élastique initiale (>2% ε). Cependant, le seuil pour la fibre PA66-B (~0.13 GPa, 4.4% ε) est plus importante que celui de la fibre PA66-A (~0.07 GPa, 2.2% ε).

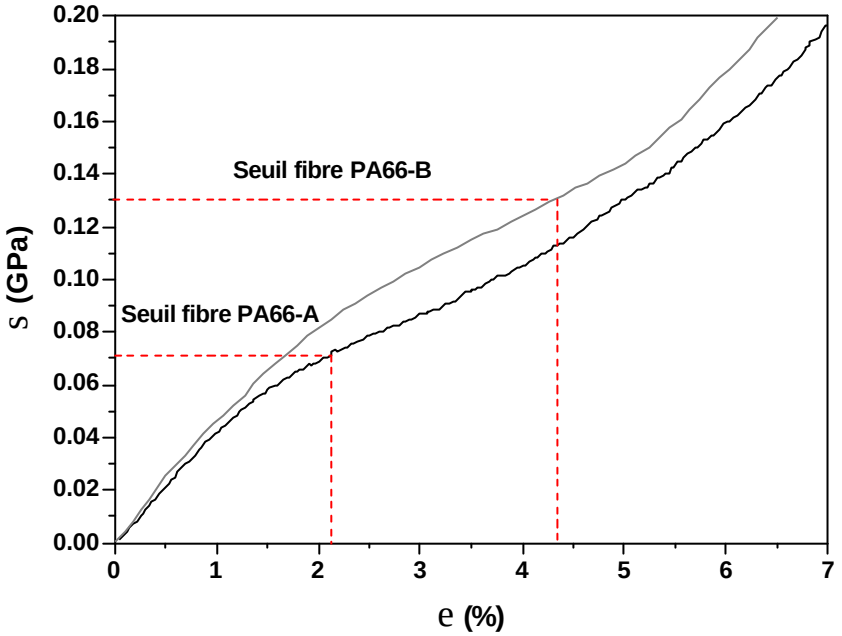


Fig. 6.7 *Détail des courbes contrainte-déformation des deux fibres PA66.*

6.3.3.2 Seuil de charge minimale pour les fibres de polyester.

La figure 6.8 présente un zoom des courbes contrainte-déformation pour observer les différences des seuils de charge minimale des deux types de fibre PET. Le seuil de charge minimale pour éliminer la fatigue se trouve entre 8 et 10% (cf. §4.2.2.3) de la contrainte à rupture pour la fibre PET-A et entre 10 et 12% (cf. §4.2.2.4) pour la fibre PET-B. Comme pour les fibres PA66, pour éliminer la fatigue dans la fibre PET-B, il faut appliquer une charge minimale qui provoque une déformation dépassant la région élastique initiale (>1% ε). En revanche, pour la fibre PET-A le seuil de charge minimale est localisé dans la région élastique. Le seuil pour la fibre PET-A correspond à environ 0.11 GPa (0.7% ε) et pour la fibre PET-B à environ 0.14 GPa (1.2% ε).

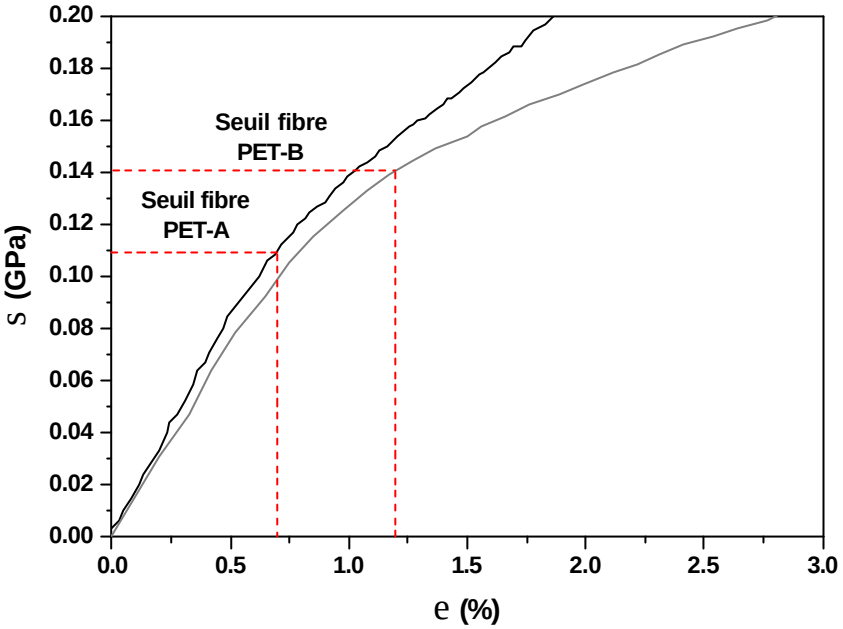


Fig. 6.8 *Détail des courbes contrainte-déformation des fibres PET.*

Cet écart entre les seuils de charge minimale pour deux types de PET a déjà été observé lors des travaux d'Oudet [OUD86], qui a analysé deux types de PET à haut performance pour le renforcement de pneumatiques. Celui-ci attribue cette différence à la densité de la fraction amorphe variable entre les deux PET : lorsque la densité de phase amorphe est importante, une faible charge minimale suffit à provoquer un blocage des chaînes macromoléculaires, annihilant le mécanisme de fatigue. Pour une densité plus faible et pour empêcher l'endommagement par fatigue, un seuil de charge minimale plus haut est nécessaire. Dans le cadre de cette étude, la notion de densité de phase amorphe n'a pas été abordée comme acteur du mécanisme d'endommagement par fatigue, ce phénomène semble plutôt résulter de la différence de contrainte résiduelle entre le cœur et la peau des fibres, résultant du procédé de fabrication des fibres.

L'hypothèse que le seuil de charge minimale, au dessus duquel le phénomène de fatigue est annihilé, et les contraintes de compression à la surface des fibres sont étroitement liés peut être émise. Prenons le cas de la fibre PA66-A : si au cours de la sollicitation cyclique, la charge minimale devient égale ou supérieure à 0.07 GPa (Fig. 6.7), la surface de la fibre ne se trouve plus en compression. Or les polymères sont connus pour avoir une mauvaise résistance en compression [BUN74C]. En évitant cet état de contrainte, on peut supposer que la probabilité d'amorcer une fissure en surface des fibres est moindre et ainsi accroître leur durée de vie.

6.3.3 Observation de faciès de rupture en fatigue typiques.

L'analyse des faciès de rupture a permis de déterminer avec précision les valeurs des charges minimale et maximale à partir desquelles apparaît la fatigue, ainsi que d'observer macroscopiquement le mécanisme de rupture en fatigue. Hormis les différences de longueur de fissure observées sur les fibres PET, le scénario est toujours identique : la fissure s'amorce sur ou près de la surface de la fibre, puis elle se dévie et se propage lentement et longitudinalement avec un angle de pénétration vers le cœur de la fibre, réduisant progressivement la section transversale jusqu'à un certain point où celle-ci ne supporte plus la charge appliquée. La fissure se propage alors radialement de manière brutale menant à la rupture finale par un mécanisme de traction classique.

La déviation et la propagation de la fissure doivent être fonction de l'anisotropie de la structure, sans doute plus importante pour les fibres PET que pour les fibres PA66. Les vitesses du filage et des étirements doivent provoquer un effet sur cette anisotropie.

La morphologie des faciès de rupture en fatigue est donc très caractéristique et permet une identification rapide du processus de fatigue. La languette observée sur une extrémité des faciès de rupture (Fig. 4.24) est toujours courbée vers l'intérieur, suggérant l'existence d'une contrainte résiduelle de compression dans la surface – et non présente au cœur – des fibres à l'état brut de fabrication. Cette disposition de la languette est la plus stable après la rupture des fibres. Si l'on tentait de redresser la languette, une contrainte de compression serait réintroduite.

Pour une charge maximale donnée, des durées de vie en fatigue plus élevées induisent des longueurs de languettes plus importantes. En revanche, en comparant pour une même durée de vie, aucune influence de la charge maximale n'a été observée sur la longueur de la languette et sur la morphologie de la zone d'amorçage des fissures ; ce même fait a été observé pour la charge minimale.

Lors de la rupture en fatigue, des macrofibrilles déchaussées ont été observées à la surface des fibres, suggérant que la rupture de macrofibrilles est le mécanisme précurseur de l'amorçage et propagation des fissures. De même, la présence de matière fondue a été observée principalement sur la zone de rupture finale, mais aussi sur la zone d'amorçage des fissures et sur les languettes. Il peut s'agir d'une manière de dissiper l'énergie lors de la rupture des macrofibrilles et/ou une indication de déformation plastique.

6.3.4 Observation de faciès de rupture en fatigue atypiques.

L'observation minutieuse de chaque faciès de rupture des fibres PA66 et PET testées en fatigue, a d'autre part mis en évidence l'existence de particules étrangères dans plusieurs échantillons. Ces particules probablement initiatrices de l'amorçage des fissures et responsables de l'obtention de morphologies de rupture "atypiques", qui présentent une extrémité de la fibre avec une cavité et la partie complémentaire avec une protubérance en forme de cône. Ces particules ont été identifiées comme étant de l'antimoine pour les fibres de PET ; celui-ci est en fait utilisé dans la production du polymère en tant que catalyseur, sous forme de trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 (cf. §1.1.6.2). Dans le cas des fibres PA66, le processus de fatigue discuté ci-dessus peut être également provoqué par des particules étrangères: au cours de ce travail aucune analyse n'a pu être faite sur les particules observées. Dans beaucoup de fibres PA66, en particulier pour des applications textiles, le dioxyde de titane TiO_2 est ajouté au polymère et ainsi peut être supposé comme élément étranger induisant l'amorçage d'une fissure.

Pour cette morphologie particulière, on peut supposer que le mécanisme de rupture macroscopique se déroule ainsi (Fig. 6.9) :

1. D'une part, la particule peut être considérée comme une inclusion dans la fibre et d'autre part une faible adhésion entre la particule et la fibre peut entraîner la présence de microvides interfaciaux : ces deux phénomènes peuvent alors provoquer localement un effet de concentration de contraintes qui amorce la fissure.

2. L'augmentation du volume libre dans ces régions interfaciales contribue au développement de la microporosité et la fissure commence à se propager lentement et circonférentiellement avec un angle vers la surface de la fibre.

3. Au fur et à mesure que la fissure se propage, la section transversale de la fibre diminue jusqu'au moment où elle ne supporte plus la charge appliquée, provoquant une rupture finale par un processus de traction classique (zone de propagation lente puis zone de propagation rapide de fissure). La particule peut se séparer de la fibre au moment de la rupture finale ou bien rester au fond de la cavité (Fig. 6.10).

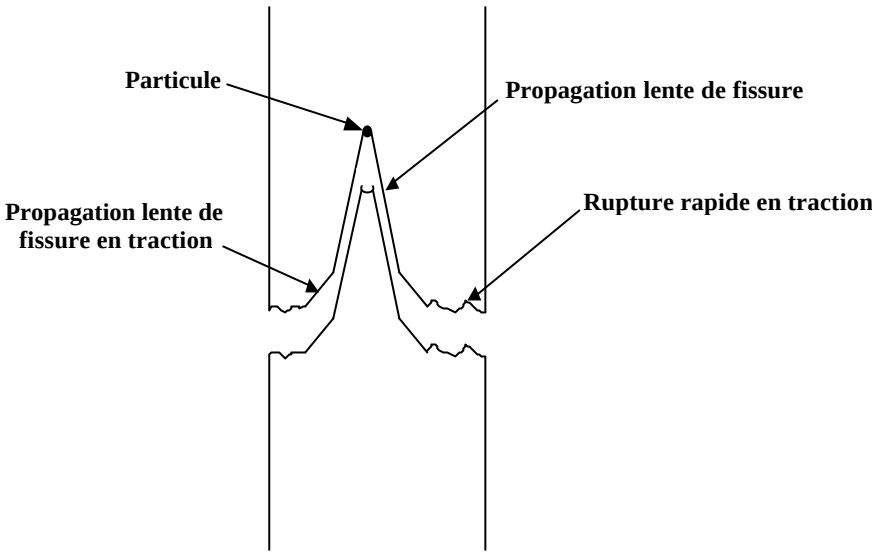


Fig. 6.9 *Schéma du processus de propagation d'une fissure produisant une rupture en fatigue dans la forme d'un cône.*

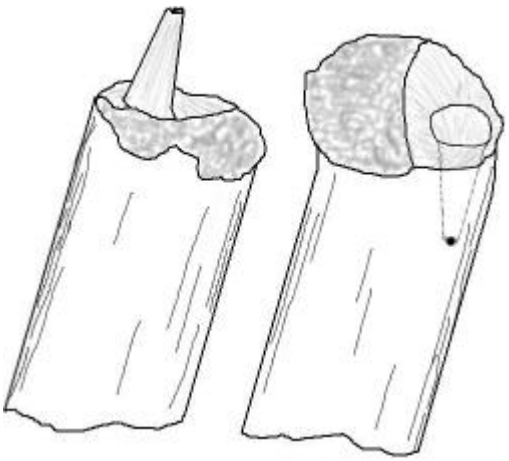


Fig. 6.10 *Schéma des faciès de rupture en fatigue, après l'amorçage et la propagation provoqués par une particule, étant restée recueillie au fond de la cavité.*

Evidemment, les particules étrangères peuvent aussi amorcer de fissures et provoquer de ruptures atypiques lors des essais de traction. Aucun indice de ces particules n'a été trouvé dans cette étude, sans doute dû au faible nombre d'échantillons testés en traction (environ 30 pour chaque type de fibre), par rapport à celui testé en fatigue (218 pour la fibre PA66-A, 82 pour la fibre PA66-B, 114 pour la fibre PET-A et 54 pour la fibre PA66-B). Donc, plus le nombre d'échantillons testés est important, plus la probabilité de trouver une particule est grande.

6.4 Energie dissipée au cours des sollicitations cycliques.

Les résultats présentés au paragraphe 4.3, concernant les essais d'hystérésis effectués sur monofilaments PA66-A, à différentes stades de sollicitation cyclique et dans différentes conditions de chargement, révèlent une grande quantité d'énergie dissipée dans des conditions endommageantes. Pour les essais conduits dans des conditions non endommageantes, cette quantité d'énergie se vérifie être moins importante.

La figure 6.11 montre une comparaison entre la courbe contrainte-déformation de la fibre PA66-A et la partie correspondante à la mise en charge des boucles présentées sur la figure 4.59. Un ajustement des données a été fait pour mettre toutes les courbes au même point de départ.

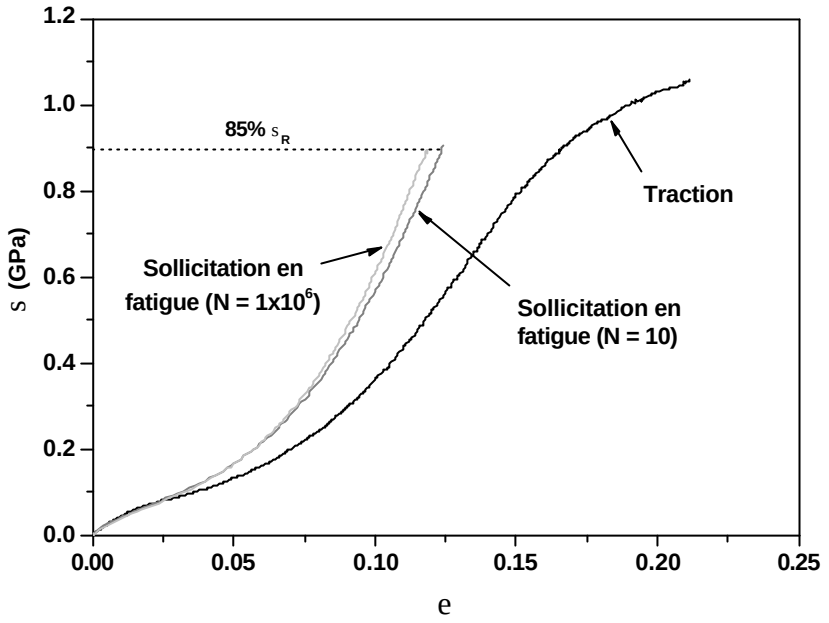


Fig. 6.11 *Comparaison de la courbe s-e avec les boucles obtenues des essais d'hystérésis dans des conditions endommageantes (fibre PA66-A).*

Une augmentation nette de la rigidité des fibres se manifeste dès les premiers cycles à partir du point d'inflexion E_y (Fig. 4.2), la première partie linéaire (E_i) restant quasiment invariable. Néanmoins, ce phénomène a été également observé lors de la sollicitation cyclique dans des conditions non endommageantes (Fig. 6.12). Cela signifie que le phénomène de fatigue ne provoque pas l'augmentation de la rigidité, mais plutôt le fait de solliciter le matériau, sans prendre en compte les conditions de chargement.

Cette augmentation de la rigidité au cours de la sollicitation cyclique, peut être le reflet de la viscoplasticité induite par :

- l'orientation des chaînes et/ou la transformation de la phase amorphe isotrope en phase amorphe orientée et en phase cristalline et
- l'accroissement des glissements et frottements au sein des chaînes moléculaires.

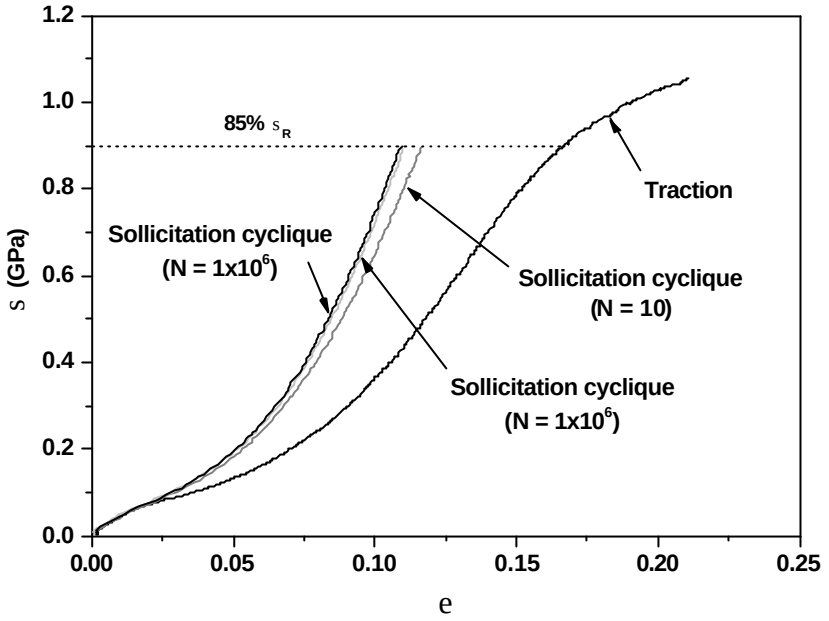


Fig. 6.12 *Comparaison de la courbe s-e avec les boucles obtenues des essais d'hystérésis dans des conditions non endommageantes (fibre PA66-A).*

La figure 6.12 montre aussi que l'augmentation de la rigidité atteint un seuil au bout d'un certain nombre de cycles. Ainsi, la rigidité est quasiment la même à $1x10^6$ et à $5x10^6$cycles. Cela laisse à supposer que les chaînes macromoléculaires arrivent à un maximum de glissement lors de la sollicitation cyclique.

De ces observations, il est possible d'en déduire que lors d'un essai de traction il n'y a pas de rupture de chaînes, au moins jusqu'à une charge de 85% σ_R pour la fibre PA66-A, mais plutôt des glissements de chaînes/fibrilles. Si la rupture de chaînes avait lieu à partir du dernier fléchissement de la courbe contrainte-déformation, lors d'un deuxième chargement, la résistance à rupture deviendrait plus faible, effet que n'a pas été remarqué ici. Nous supposons que la rupture de chaînes a lieu à des contraintes très proches de la contrainte à rupture.

6.5 Diffraction de Rayons-X aux grands angles.

Les deux types de fibres PA66 à l'état brut de fabrication ont été analysés par diffraction de rayons-X aux grands angles.

Les niveaux d'organisation, les degrés d'orientation des domaines cristallins fc et amorphes fa, l'indice de phase amorphe orientée Xao et la fraction de phase amorphe orientée Fao sont semblables, avec néanmoins des valeurs un peu plus importantes pour la fibre PA66-B. Le degré d'orientation de la phase amorphe orientée fao est plus important pour la fibre PA66-B.

En général, la fibre PA66-B est mieux organisée et plus orientée que la fibre PA66-A. Comme Marcellan et al. [MAR03A] l'ont suggéré, il semble que les paramètres Xao, Fao et fao soient responsables de la meilleure résistance à la traction et de la rigidité plus importante observées dans la dernière partie de la courbe contrainte-déformation de la fibre PA66-B. Cependant, ces paramètres ne semblent pas influencer le comportement en fatigue.

La fibre PA66-A a montré une taille apparente de cristallites un peu plus importante que celle de la fibre PA66-B, suggérant un traitement thermique différent lors de la fabrication : la fibre PA66-B semble avoir été refroidie plus rapidement que la fibre PA66-A, ne laissant pas le temps aux cristallites de grossir.

Comme les degrés d'orientation dépendent entre autre des points d'ancrages des chaînes, l'hypothèse émise par Oudet [OUD86] peut expliquer la différence en comportement de la dernière partie des courbes contrainte-déformation des fibres PET : outre le nombre de points d'ancrage des chaînes amorphes orientées sur les cristallites, la taille de cristallites devient un facteur important qui va contrôler l'endommagement et donc la résistance à la rupture du matériau. La différence en taille de cristallites des deux fibres PA66 est donc un paramètre qui influe sur les propriétés en traction.

L'indice de cristallinité des fibres s'est révélé être un paramètre important sur le comportement en fatigue des fibres ; les analyses réalisées sur la fibre PA66-A, qui présente une meilleure résistance à la fatigue, ont révélé un indice de cristallinité plus élevé que pour la fibre PA66-B (44% comparé avec 39%). Ces résultats laissent à supposer qu'une fibre qui possède un indice de cristallinité élevé, et par conséquent moins de zones amorphes, résiste mieux à la fatigue. Au cours des essais réalisés, aucune influence de l'indice de cristallinité n'a été observée sur le comportement en traction des fibres.

La diffraction des rayons-X aux grands angles a permis lors de cette étude de suivre l'évolution microstructurale des fibres PA66-A au cours d'une sollicitation cyclique :

- En comparant les diffractogrammes obtenus sur les fibres à l'état brut et sollicitées cycliquement, une augmentation de la perfection cristalline, de l'ordre de 10%, a été décelée, observable graphiquement par un décalage du doublet (010),(110) vers les hauts angles. Au cours de la sollicitation cyclique, une partie des cristallites, plus ou moins désorientées dans les fibres brutes de fabrication, s'oriente dans l'axe de la fibre.

- Du point de vue analyse de phases, la sollicitation cyclique a produit une chute importante de l'indice de phase amorphe isotrope Xai (-21%) au profit de l'indice de phase amorphe orientée Xao (+6%) et de l'indice de cristallinité Xc (+15%). Par conséquent l'augmentation de la fraction de phase amorphe orientée Fao est due à la diminution de la phase amorphe isotrope Xai et à l'augmentation de la phase amorphe orientée Xao.

Lors des sollicitations cycliques, l'accroissement de l'indice de cristallinité peut être provoqué par :

- l'accommodation et l'alignement de la phase amorphe isotrope, qui devient orientée. Ce fait peut être vérifié par l'augmentation du degré d'orientation de la phase amorphe fa de 0.629 à 0.643 (cf. §5.2.2.3),

- le glissement des chaînes macromoléculaires, supposé dans le paragraphe 6.4 ; cependant ce phénomène provoque une diminution du degré d'orientation de la phase cristalline fc de 0.972 à 0.939 (cf. §5.2.1.4).

En étudiant la fatigue des fibres PET prélevées sur un pneumatique, Naskar et al. [NAS04] ont observé qu'au cours de fatigue la viscosité intrinsèque des fibres diminue, ce qui se traduit par une dégradation des fibres due à la rupture des liens carboxyliques. Si l'on effectue la même hypothèse pour les fibres PA66 et que l'on considère que les liaisons rompues sont celles de la phase amorphe isotrope, ceci implique une diminution de la phase amorphe isotrope et donc une augmentation de l'indice de cristallinité.

Les analyses réalisées par DRX permettent d'atteindre les paramètres globaux des fibres, contrairement à la spectroscopie Raman qui fournit des informations d'ordre local. Au cours de cette étude, seules des mèches de fibres brutes et sollicitées en fatigue ont été observées. Pour compléter ce travail, il aurait été intéressant :

- soit, de tester des mèches de fibres dans des conditions n'entraînant pas la fatigue pour comparer les changements microstructuraux induits par la fatigue et ceux induits simplement par la sollicitation cyclique,

- soit, d'utiliser des moyens expérimentaux appropriés, par exemple un synchrotron, pour analyser des monofilaments testés sous différentes conditions de chargement.

6.6 Micro-spectroscopie Raman.

De nombreux travaux, dont celui-ci à l'aide de la diffraction de rayons-X aux grands angles, ont mis en évidence la présence d'une phase cristalline et une phase amorphe (distinguée en phases amorphes orientée et isotrope) dans les polyamides. Pour cela, dans cette étude les signatures Raman ont été considérées comme constituées par les deux phases. Ainsi, le mode basse fréquence (100 cm^{-1}) et le mode N-H (3300 cm^{-1}) ont été décomposés dans une contribution cristalline et une contribution amorphe. Cependant, la spectroscopie Raman ne permet pas de différencier la phase cristalline et la phase amorphe orientée, si bien qu'elles sont groupées dans la "phase cristalline" (composante polarisée) ; la "phase amorphe" (composante non-polarisée) en spectroscopie Raman correspond à la phase amorphe isotrope.

La micro-spectroscopie Raman a permis de confirmer une différence en contrainte résiduelle entre la surface et le centre des fibres PA66-A et PA66-B, établie par Marcellan et al. [MAR03A] : une zone périphérique dite "peau" a été mise en évidence sur environ la moitié du diamètre où, qualitativement, un état de contrainte plus faible qu'à cœur est observé.

Cette différence en contrainte peut être attribuée à l'histoire thermo-mécanique du procédé de fabrication des fibres (Fig. 6.13) :

- le cœur est refroidi plus lentement, si bien qu'il possède une cristallinité (la largeur à mi-hauteur de la phase amorphe est plus faible au cœur, Fig. 3.23), une densité et un retrait supérieurs, restant en extension ;

- la peau est trempée, elle possède une proportion de phase amorphe plus importante que le cœur, sa taille de cristallites est plus petite et demeurera donc en compression.

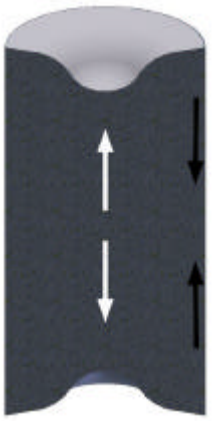


Fig. 6.13 *Schéma montrant la disposition du cœur et de la peau des fibres, après un traitement thermique.*

Pour les deux types de fibres, les variations du nombre d'ondes présentées par les composants amorphes sont plus grandes que celles présentées par les composants cristallins, mais de signe opposé : contraintes de tension pour la phase cristalline et contraintes de compression pour la phase amorphe. La variation pour la largeur à mi-hauteur est aussi plus importante pour la phase amorphe que pour la phase cristalline.

Des traitements thermiques réalisés autour de la température de transition vitreuse ont permis de diminuer ou d'éliminer la différence en contrainte entre le cœur et la peau, tant pour la phase amorphe que pour la phase cristalline des deux fibres.

Les analyses réalisées sur les faciès de rupture en fatigue ont montré aussi qu'au voisinage du point de la rupture la différence en contrainte entre la peau et le cœur disparaît. Les tâches observées autour de la surface libre de rupture de plusieurs échantillons (Fig. 4.27), donnant l'impression que le matériau a été réchauffé ou traité thermiquement, peuvent être l'explication de l'élimination des contraintes.

La micro-extensométrie Raman a permis de renseigner sur le mécanisme de traction au niveau microstructural. Lors de la mise en charge en traction, les deux types de fibres PA66 présentent deux étapes importantes dans leur mécanisme de déformation (Fig. 6.14) : un plateau initial est observé jusqu'à un certain seuil et puis une diminution de la fréquence. Cette diminution est plus importante pour les régions amorphes que pour les régions cristallines.

Le plateau initial correspond à l'accommodation et à l'alignement de la phase amorphe isotrope. Le seuil pour la phase cristalline de la fibre PA66-A est de 450 MPa (~11% de déformation) et pour la fibre PA66-B de 350 MPa (~10% de déformation). Pour la phase amorphe, ces valeurs sont respectivement de 500 MPa (~12% de déformation) de 400 MPa (~11% de déformation) ; à partir de ces valeurs et une fois que les chaînes de la phase amorphe isotrope sont toutes mises en tension, les chaînes carbonées des régions amorphes orientées et cristallines sont sollicitées. Donc, tant la phase cristalline que la phase amorphe de la fibre PA66-B commencent à être déformées à des contraintes moins élevées, par rapport à la fibre PA66-A.

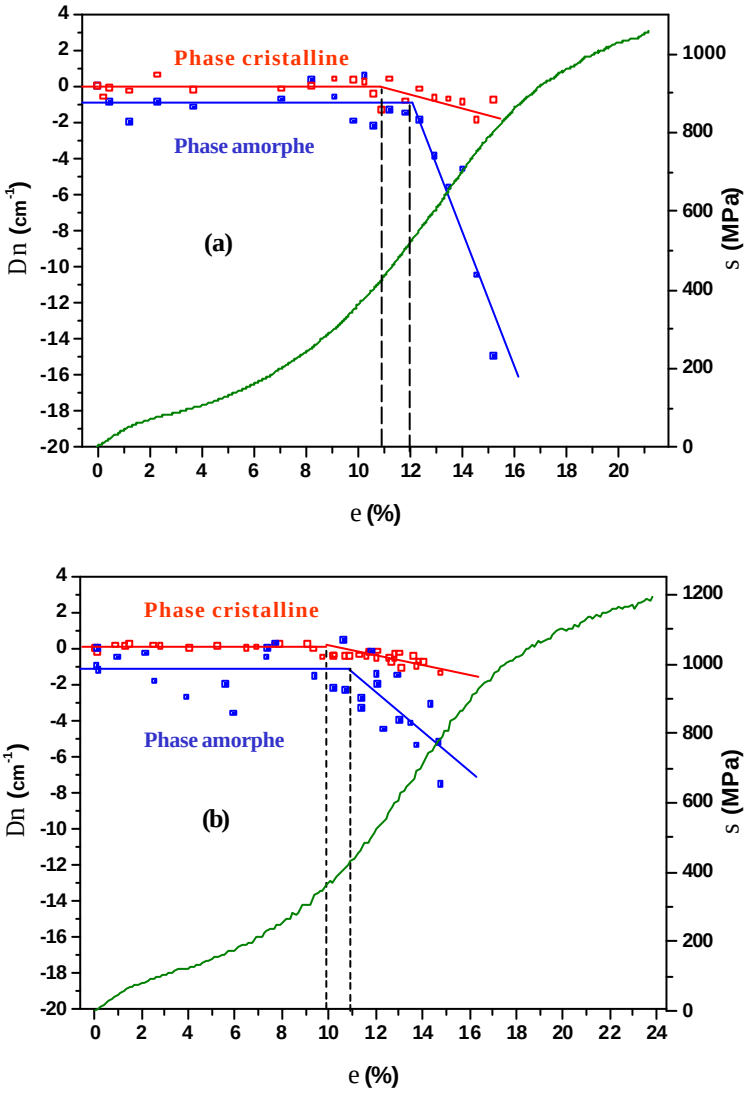


Fig. 6.14 *Shift de fréquence en fonction de la déformation appliquée. (a) Fibre PA66-A et (b) fibre PA66-B.*

La différence entre ces valeurs confirme des microstructures différentes entre les deux fibres. Pour la phase cristalline, une analyse quantitative reposant sur les résultats de la micro-extensométrie Raman, a permis d'évaluer la différence en contrainte résiduelle cœur/peau à environ 85 MPa pour la fibre PA66-A et à environ 200 MPa pour la fibre PA66-B.

Vève et al. [VEV87B] ont proposé un modèle pour expliquer le comportement en fatigue. Ce modèle considère qu'à chaque cycle, au moment d'atteindre la charge minimale, la région amorphe isotrope entre en compression et provoque des contraintes de cisaillement avec la région amorphe intrafibrillaire ; une différence de densité entre les phases amorphes intra et interfibrillaire pourrait contrôler le phénomène de fatigue. Cependant, si c'était le cas, l'amorçage de fissures serait produit dans toute la fibre, alors que cela n'est observé qu'en surface, hormis dans le cas où une particule étrangère est présente.

Nous pensons que la différence en contrainte contrôle le phénomène de fatigue. Ainsi, la fibre PA66-A, étant moins sensible à la sollicitation cyclique, montre moins de différences de contrainte entre la surface et le cœur. Le fait que la contrainte de compression résiduelle soit plus élevée pour la fibre PA66-B pourrait expliquer pourquoi cette fibre a une résistance en traction plus importante. En effet, une contrainte de compression plus élevée retardera l'amorçage de la fissure.

Il semble que le mécanisme de rupture en fatigue peut impliquer une perte globale de l'élasticité dans les régions amorphes, facilitée par les contraintes de compression en surface. De cette façon l'existence d'un seuil de charge minimale peut être expliquée comme l'amorçage de la rupture sur la surface de la fibre, tout en suggérant qu'un processus global de fatigue se produit dans toute la fibre par la perte d'élasticité des régions amorphes. La perte d'élasticité dans ces régions suggère que les régions amorphes isotropes sont préférentiellement déformées à de basses contraintes.

L'ensemble des résultats obtenus permet de proposer un modèle structural pour les fibres PA66 (Fig. 6.15). Chaque microfibrille est composée par un arrangement en série des phases cristalline, amorphe orientée et amorphe isotrope : la liaison entre deux cristallites (Xc) consécutives est assurée par la région amorphe orientée (Xao), reliée à la fois par la région amorphe isotrope (Xai), servant d'amortisseur lors d'une perturbation extérieur.

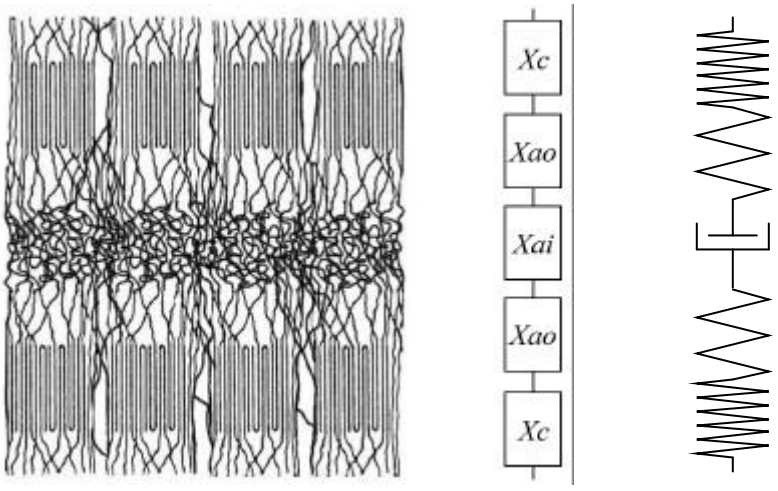
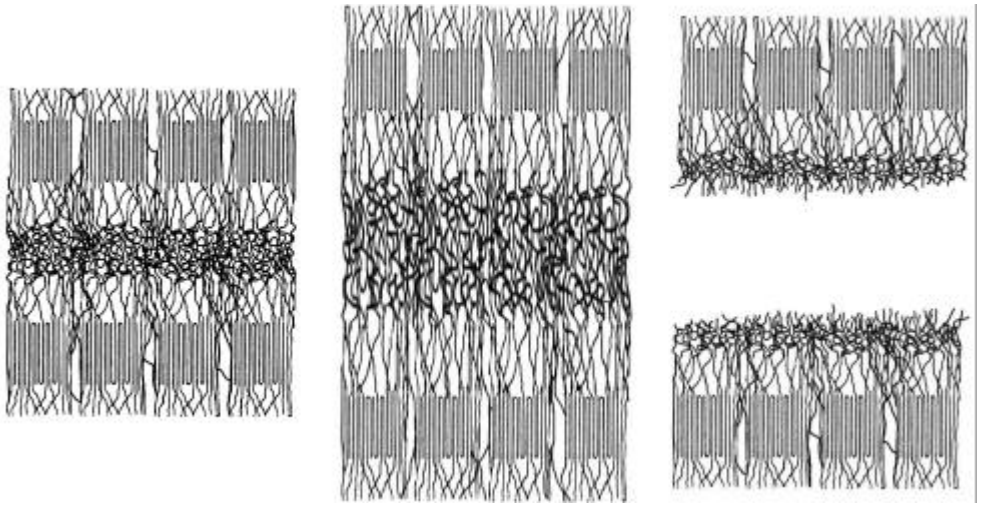


Fig. 6.15 *Proposition d'un modèle pour les fibres PA66.*

Les analyses par micro-spectroscopie Raman sur les fibres rompues en fatigue indiquent que, après la rupture, les régions amorphes isotropes restent en compression au voisinage de la rupture. Ceci suggère que pendant la sollicitation en fatigue, la phase amorphe isotrope s'accommode et s'aligne pour rester tendue (Fig. 6.16). Dû au fait que les polymères sont sensibles à la compression [BUN74C], la présence de la contrainte de compression dans la peau induit l'amorçage de la fissure sur ou près de la surface. Au cours

de la propagation des fissures, comme la section transversale se réduit, la contrainte appliquée augmente fortement, étant assez élevée au voisinage de la rupture finale ; la rétraction des extrémités rompues comprime les régions amorphes isotropes, d'où l'allongement très important à cet endroit et donc la compression d'élasticité après rupture.



(a) (b) (c)

Fig. 6.16 *Structure des fibres dans des différentes conditions : (a) à l'état brut de fabrication, (b) pendant la sollicitation cyclique et (c) après la rupture en fatigue.*

Les résultats suggèrent que le processus de fatigue se produit à un niveau moléculaire dû à une certaine concentration de contrainte locale, impliquant l'enchevêtrement des molécules dans la phase amorphe isotrope. Les charges cycliques mènent à la rupture des molécules dans cette région amorphe, provoquant à la fois des concentrations de contrainte sur les zones cristallines, qui à leur tour sont endommagées. La fibre PA66-A, dont la cristallinité est plus élevée que celle de la fibre PA66-B, s'avère ainsi être plus résistante à la fatigue. Comme ce sont les régions amorphes qui déterminent le comportement en fatigue, on peut supposer que les fibres avec des indices de cristallinité plus élevés, et donc des pourcentages inférieurs des régions amorphes, soient moins sensibles à la rupture en fatigue.

Conclusions et perspectives

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif de comprendre les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques. L'étude du comportement en traction et en fatigue des fibres PA66 et PET a mis en évidence que les fibres, ayant un comportement assez semblable en traction, peuvent se comporter très différemment en fatigue.

L'analyse des faciès de rupture en fatigue a montré que l'amorçage d'une fissure est radial mais que la fissure subit rapidement une déviation avec un angle de pénétration vers le cœur de la fibre. La déviation et la propagation des fissures est en rapport avec l'anisotropie des fibres, plus importante pour les fibres PET que pour les fibres PA66. La plus grande longueur des languettes pour les fibres PET confirme alors que ces fibres sont plus anisotropes et fibrillaires que les fibres PA66.

Les résultats des essais cycliques ont montré qu'il y a toujours compétition entre les mécanismes de fatigue et de fluage. Dans des conditions de charge maximale très élevée ou très basse, le processus de fluage prédomine. Dans des conditions de charges maximales intermédiaires, la fatigue est le phénomène prédominant.

L'observation des faciès de rupture avec des cavités/cônes a révélé que la propagation des fissures en fatigue peut être utilisée pour identifier les causes de la rupture dans les fibres et que ces causes, tant en fatigue qu'en traction et fluage, résultent de la présence de particules. Ces particules peuvent être, soit des corps étrangers au procédé de fabrication, soit des éléments ajoutés délibérément (catalyseur). Un contrôle plus strict de la granulométrie de ces matériaux pourrait améliorer les propriétés des fibres, non seulement en fatigue mais aussi en traction et en fluage.

Il a été mis en évidence l'existence d'un seuil de charge minimale pour les quatre types de fibres. En sollicitant les fibres à partir de ce seuil, les ruptures sont provoquées par le phénomène de fluage.

Pour comprendre le mécanisme de fatigue au niveau microstructural, les deux types de fibres PA66 ont été principalement analysés par diffraction de rayons-X aux grands angles et par micro-spectroscopie Raman. Du point de vue de la microstructure, ces deux techniques ont mis en évidence pour les deux fibres des différences des taux de cristallinité et des états de contraintes résiduelles. Les contraintes de compression de la phase cristalline dans les surfaces des fibres peuvent expliquer l'existence d'un seuil de charge minimal pour provoquer la rupture en fatigue.

Le processus de fatigue semble être gouverné par la surface de la fibre qui entre en compression et le seuil de charge minimale serait relié au point où la surface commence à être comprimée. Le processus de fatigue serait contrôlé par la compression des régions amorphes dans la surface de la fibre. Ceci peut expliquer l'apparition de l'amorçage des fissures sur ou près la surface de la fibre. Compte-tenu que les régions amorphes déterminent le comportement en fatigue, on peut supposer que les fibres avec des indices de cristallinité plus élevés, et donc des pourcentages inférieurs des régions amorphes, soient moins sensibles à la rupture en fatigue.

Il est bien connu que la sollicitation des fibres en tension-compression provoque l'amorçage de fissures. La fibre qui a montré la plus grande résistance à la fatigue, a montré la plus basse contrainte résiduelle au niveau de la surface. Ceci suggère que si les contraintes résiduelles le long du diamètre des fibres pourraient être réduites ou éliminées, la résistance à la fatigue des fibres pourrait être améliorée. Il a été prouvé qu'un traitement thermique à une température proche de la température de transition vitreuse de la fibre réduit nettement les contraintes. Il reste à montrer que cela améliore la résistance à la fatigue.

Les résultats obtenus permettent de préciser quelques points importants liés à l'endommagement des fibres. On peut distinguer d'une part un endommagement très local, confiné au voisinage de la fissure et mis en évidence par la micro-spectroscopie Raman, et d'autre part un changement de la microstructure plus global à l'échelle des monofilaments, mis en lumière par la diffraction de rayons-X aux grands angles.

Plusieurs voies de recherche seront intéressantes pour de travaux ultérieurs :

- Il serait envisageable de modifier le procédé de fabrication des fibres, en y intégrant un traitement thermo-mécanique pour limiter les contraintes résiduelles.

- En faisant varier les conditions de chargement dans un même essai, il serait possible de déterminer si la propagation des fissures est provoquée par le phénomène de fatigue ou bien par la sollicitation cyclique. Les monofilaments seraient d'abord sollicités dans des conditions endommageantes pendant un certain nombre de cycles. On observerait ensuite si ces monofilaments restent soumis à la fatigue à une sollicitation cyclique à ou au-delà du seuil de charge minimale.

- Une étude structurale en cours de fatigue sur des monofilaments testés sous différentes conditions de chargement, par diffraction de rayons-X et avec les moyens expérimentaux appropriés.

- Réaliser des essais de fatigue sur des fibres traitées thermiquement pour montrer si leur résistance à la traction et à la fatigue améliore.

- L'application de la micro-extensométrie Raman sur des fibres sollicitées cycliquement, dans des différentes conditions de chargement et sans aboutir à la rupture, serait faisable pour observer leur comportement sous tension.

- Pour aller plus loin, il faudrait analyser par spectroscopie Raman les fibres au cours de la sollicitation en fatigue, pour observer les étapes du processus de rupture *in situ*.

- L'analyse microstructurale sur des fibres PET pour vérifier si leur comportement est similaire à celui des fibres PA66.

Références

REFERENCES

[ALE69] ALEXANDER L.E., X-ray diffraction methods in polymer science, Robert E. Krieger, Wiley-Interscience, 1969

[AME99] AMER M.S, SCHADLER L.S, The effect of interphase toughness on fibre/fibre interaction in graphite/epoxy composites: an experimental and modeling study, Journal of Raman Spectroscopy, 1999, 30, p. 919-928

[BAN98] BANFIELD S.J., FLORY J.F., HEARLE J.W.S., OVERINGTON M.S., Comparison of fatigue data for polyester and wire ropes relevant to deepwater moorings, in: 18th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering Proceedings, July 1999, 11 p.

[BAR99] BARON M.H.et al., Spectrométrie Raman, P2865, Techniques de l'Ingénieur, 1999

[BEY98] BEYERLEIN I.J., AMER M.S., SCHADLER L.S., PHOENIX SL, New methodology for determining in situ fiber, matrix, and interface stresses in damaged multifiber composites, Science and Engineering of Composite Materials, 1998, 7, 1-2, p. 151-204

[BOK85] BOKOBZA L., Application de la spectroscopie de vibration à l'étude des polymères, Annales des Composites, 1985, n°1/3, p. 143-158 (Journées d'étude, Paris, 16 et 17 décembre 1985) p. 131-141

[BOU67] BOURIOT P., PARISOT A., Etude par spectrographie infra-rouge de quelques modifications de la structure des fibres de polyamides provoquées par les traitements d'ennoblissement (fixage thermique, texturation), Journal of Polymer Science C, 1967, 16, p. 1393-1401

[BRA99] BRANDRUP J., IMMERGUT E.H., GRULKE E.A., Polymer handbook, 4ème ed., J. Wiley, 1999

[BRO77] BROWN S.C., HARVEY A.B., Polymers, in: Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 1, Part C, ed. E.G. Brame and J.G. Grasselli, 1977, p. 873-932

[BRU93] BRUNSGAARD HANSEN S., CHRISTENSEN D.H., FAURSKOV NIELSEN O., Low frequency near-IR Fourier transform Raman studies of hydrogen bonding in nylons, Spectrochimica Acta, 1993, 49, p. 769-774

[BUK00] BUKOSEK V., PREVORSEK D.C., Model of Nylon 6 fibers microstructure microfibrillar model or "Swiss-cheese" model ?, International Journal of Polymeric Materials, 2000, 47, p. 569-592

[BUN47] BUNN C.W., GARNER E.V., The crystal structures of two polyamides ('nylons'), Proceedings of the Royal Society of London A, 1947, 189, p. 39-70

[BUN71A] BUNSELL A.R., HEARLE J.W.S., A mechanism of fatigue failure in nylon fibres, Journal of Materials Science, 6, 1971, p. 1303-1311

[BUN71B] BUNSELL A.R., HEARLE J.W.S., HUNTER R.D., An apparatus for fatigue-testing of fibres, Journal of Physics E – Scientific Instruments, 4, 1971, p. 868-872

[BUN74A] BUNSELL A.R., HEARLE J.W.S., Fracture and fatigue of fibres, Rheologica Acta, 13, 1974, p. 711-716

[BUN74B] BUNSELL A.R., HEARLE J.W.S., The fatigue of synthetic polymeric fibers, Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18, p. 267-291

[BUN74C] BUNSELL A.R., Fiber failure and fatigue, Chemtech, May 1974, p. 292-299

[BUN96] BUNSELL A.R., Reinforcing fibers in: Encyclopedia of Applied Physics, VCH publishers, 1996, p. 343-368

[CAH93] CAHN R.W., Structure and properties of polymers, Materials Science and Technology, vol. 12, VCH, 1993

[CAR04] CARTRAUD P., Modélisation du comportement de câbles synthétiques, Séminaire du 2 juillet 2004, Centre des Matériaux, Ecole des Mines de Paris

[CHA99] CHANG H., LONDONO J.D., DAVIDSON R.V. et al., Real-time X ray scattering from a nylon fiber under strain, Polymeric Materials Science and Engineering, Fall meeting 1999, 22-26 aout 1999, New Orleans, p. 291-293

[COL92] COLOMBAN Ph., BADOT J.C., Frequency dependent conductivity, microwave dielectric relaxation and proton dynamics, in: Proton conductors: solids, membranes and gels - materials and devices, ed. P. Colomban, Cambridge University Press, 1992, p. 389-408

[COL94] COLOMBAN P., GRUGER A., NOVAK A., REGIS A., Infrared and Raman study of polyaniline. Part I. Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts, Journal of Molecular Structure, 1994, 317, p. 261-271

[COL98] COLOMBAN P., Spectroscopie Raman des composites renforcés par des fibres à hautes performances (C, SiC…), in: Spectroscopie Raman en chimie et physique des matériaux, Ecole CNRS, 27 sept.-3 oct. 1998, Autrans, 16 p.

[COL02] COLOMBAN P., Analysis of strain and stress in ceramic, polymer and metal matrix composites by Raman spectroscopy, Advanced Engineering Materials, 2002, 4, p. 535-542

[CUL57] CULPIN M.F., KEMP K.W., The orientation of the structure of 6-6 nylon fibres, Proceedings of the Physical Society, 1957, 69, p. 1301-1308

[DAN78] DANFORD M.D., SPRUIELL J.E., WHITE J.L., Structure development in the melt spinning of nylon 66 fibers and comparison to nylon 6, Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22, p. 3351-3361

[DAV65] DAVIS G.T., TAYLOR H.S., Diffusion kinetics of Orange II in nylon 66, Textile Research Journal, 1965, 35, p. 405-411

[DAV04] DAVIES P., Applications marines de câbles à fibres synthétiques ; hier, aujourd'hui et demain, Séminaire du 2 juillet 2004, Centre des Matériaux, Ecole des Mines de Paris

[DHA85] DHAMELINCOURT P., Microsonde à effet Raman et quelques exemples d'application à l'étude des polymères, Annales des Composites, 1985, no. 1/3, p. 143-158 (Journées d'étude, Paris, 16 et 17 décembre 1985)

[DOL59] DOLE M., WUNDERLICH B., Melting points and heats of fusion of polymers and copolymers, Makromolekulare Chemie, 1959, 34, p. 29

[DSC96] Manuel d'utilisation de l'analyseur enthalpique différentiel DSC 2920 CE, Société TA Instruments, 1996

[DUM68] DUMBLETON J.H., BUCHANAN D.R., BOWLES B.B., Characterization of nylon 66 structure from X-ray diffraction, Journal of Applied Polymer Science, 1968, 12, p. 2067-2078

[ELZ03] ELZEIN T., BROGLY M., SCHULTZ J., Quantitative calculation of the orientation angles of adsorbed polyamides nanofilms, Polymer, 2003, 44, p. 3649-3660

[FIB03] http://www.fibersource.com/f-tutor/history.htm

[FON94] FONTANILLE M., GNANOU Y., Structure moléculaire et morphologie des polymères, Techniques de l'ingénieur, A3042, 1994

[FUL40] FULLER C.S., BAKER N.O., PAPE N.R., Crystalline behavior of linear polyamides. Effect of heat treatment, Journal of the American Chemical Society, 1940, 62, p. 3275-3281

[GAL93] GALIOTIS C., Laser Raman spectroscopy, a new stress/strain measurement technique for the remote and on-line non-destructive inspection of reinforced polymer composites, Materials Technology, 1993, 8, p. 203-209

[GAL99] GALIOTIS C., PAIPETIS A., MARSTON C., Unification of fibre/matrix interfacial measurements with Raman microscopy, Journal of Raman Spectroscopy, 1999, 30, p. 899-912

[GOU98] GOUADEC G., KARLIN S., COLOMBAN Ph., Raman extensometry study of NLM202 and Hi-Nicalon SiC fibres, Composites Part B, 29B, 3, 1998, p. 251-260

[GOU01A] GOUADEC G., Analyse (micro)mécanique et (nano)structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I, 2001, 181 p.

[GOU01B] GOUADEC G., COLOMBAN P., Non-destructive mechanical characterization of SiC fibers by Raman spectroscopy, Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21, p. 1249-1259

[GRA04] The principle of Raman spectroscopy, Forschungsinstitut für Elektronen-mikroskopie, Technische Universitäi Graz and Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz, Austria, <http://www.cis.tugraz.at/felmi/research_Raman.html#typical>

[G'SE95] G'SELL C., HAUDIN J.M., Introduction à la mécanique des polymères, INPL, 1995

[HAB79A] HABERKORN H., ILLERS K.H., SIMAK P., Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly(hexamethylene adipamide), Polymer Bulletin, 1979, 1, p. 485-490

[HAB79B] HABERKORN H., ILLERS K.H., SIMAK P., Molecular ordering and crystallinity in polyhexamethylene adipamide, Colloid & Polymer Science, 1979, 257, p. 820-840

[HAG78] HAGEGE R., MAMY C., THIROINE C., Deux phases "amorphes" dans les multifilaments préorientés de polyester. Essai d'interprétation à partir de l'analyse calorimétrique différentielle, Makromolecular Chemie, 1978, 179, p. 1069-1081

[HAV04A] HAVEL M., BARON D., COLOMBAN P., Journal of Materials Science, submitted 2004

[HAV04B] HAVEL M., Imageries Raman et Rayleigh de nanophases. Nouveaux outils pour l'étude de la corrosion de matériaux hétérogènes. Application aux fibres et composites céramiques, Thèse de Docteur, Université Paris VI, 2004

[HEA70A] HEARLE J.W.S., CROSS P.M., The fractography of thermoplastic textile fibres, Journal of Materials Science, 1970, 5, p. 507-516

[HEA70B] HEARLE J.W.S., GREER R., On the form of lamellar crystals in nylon fibres, Journal of the Textile Institute, 1970, 61, p. 240-244

[HEA73] HEARLE J.W.S., An atlas of fibre fracture, Textile Manufacturer, 1973 (100), no. 1177, p. 24-25

[HEA74] HEARLE J.W.S., LOMAS B., BUNSELL A.R., The study of fiber fracture, Applied Polymer Symposia, 1974, no. 23, p. 147-156

[HEA91] HEARLE J.W.S., Understanding and control of textile fiber structure, Journal of Applied Polymer Science – Applied Polymer Symposium, 1991, 47, p. 1-31

[HEA00] HEARLE J.W.S., LOMAS B., COOKE W.D., Atlas of fibre fracture and damage to textiles, Woodhead publishing, 2nd ed., 1998

[HEU81] HEUVEL H.M., HUISMAN R., Five-line model for the description of radial X-ray diffractometer scans of nylon 6 yarns, Journal of Polymer Science, polymer phys. ed., 19, 1981, p. 121-134

[HEU92] HEUVEL H.M., LUCAS L.J., VAN DEN HEUVEL C.J.M., DE WEIJER A.P., Experimental relations between physical structure and mechanical properties of a huge number of drawn poly(ethylene terephthalate) yarns, Journal of Applied Polymer Science, 1992, 45, p. 1649-1660

[HIE72] HIEN H.V., COOPER S.L., KOUTSKY J.A., Morphology and properties of twisted polymeric fibres, Journal of Macromolecular Science B, 1972, 6, p.343-363

[HU00] HU X.C., YANG H.H., Polyamide and polyester fibers, in: Comprehensive Composite Materials, ed. A. Kelly, vol. 1, p. 327-344, 2000

[JAK71] JAKES J., KRIMM S., A valence force field for the amide group, Spectrochimica Acta A, 1971, 27, p. 19-34

[KAU01] KAUSCH H.H., HEYMANS N., PLUMMER C.J., DECROLY P., Matériaux Polymères: Propriétés mécaniques et physiques, Traité des Matériaux, vol 14, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001, 658 p.

[KHA92] KHANNA Y.P., Overview of transition phenomenon in nylon 6, Macromolecules, 1992, 25, p. 3298-3300

[KHA95] KHANNA Y.P., KUHN W.P., SICHINA W.J., Reliable measurements of the nylon 6 glass transition made possible by the new dynamic DSC, Macromolecules, 1995, 28, p. 2644-2646

[KHA97] KHANNA Y.P., KUHN W.P., Measurement of crystalline index in nylons by DSC: complexities and recommendations, Journal of Polymer Science B, 35, 1997, p. 2219-2231

[KOE68] KOENIG J.L., AGBOATWALLA M.C., Infrared studies of chain folding in polymers: V. polyhexamethylene adipamide, Journal of Macromolecular Science B, 1968, 2, p. 391-420

[KOH73] KOHAN M.I., Nylon Plastics, Wiley-Interscience, 1973

[LEV44] LEVENBERG K., A method for the solution of certain non linear problems in least squares, Quarterly of Applied Mathematics, 1944, 2, p. 164-168

[MAD91] MADDAMS W.F., ROYAUD I.A.M., The application of Fourier transform Raman spectroscopy to the identification and characterisation of polyamides, II. Double number nylons, Spectrochimica Acta A, 1991, 47, p. 1327-1333

[MAG93] MAGNET C., Cristallisation du PA66 utilisé en filage textile, influence d'un écoulement, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1993

[MAR03A] MARCELLAN A., BUNSELL A., PIQUES R., COLOMBAN P., Micro-mechanisms, mechanical behaviour and probabilistic fracture analysis of PA 66 fibres, Journal of Materials Science, 2003, 38, p. 2117-2123

[MAR03B] MARCELLAN A., Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres PA 66, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003

[MEMO] MEMOtextile http://memotextile.free.fr/Mati%E8res/les_classiques.htm

[MUR95A] MURTHY N.S., MINOR H., Analysis of poorly crystallized polymers using resolution enhanced X-ray diffraction scans, Polymer, 1995, 36, p. 2499-2504

[MUR95B] MURTHY N.S., BRAY R.G., CORREALE S.T., MOORE R.A.F., Drawing and annealing of nylon-6 fibres: studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties, Polymer, 1995, 36, p. 3863-3873

[NAS00] NASRI L., Une nouvelle contribution à la compréhension de mécanismes de rupture de fibres polyamide 6-6 à usages techniques et textiles, Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, 2000

[NAS04] NASKAR A.K, MUKHERJEE A.K., MUKHOPADHYAY R., Studies on tyre cords: degradation of polyester due to fatigue, Polymer Degradation and Stability, 2004, 83, p. 173-180

[NOV74] NOVAK A., Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data, in: Structure and Bonding, large molecules, vol 18, ed. J.D. Dunitz, Springer, 1974, p. 177-216

[ORI92] ORIANI L.A.G., SIMAL A.L., Structure of heat-treated nylon 6 fibers, I. Application of the Arrhenius equation, Journal of Applied Polymer Science, 1992, 46, p. 1973-1985

[OUD84A] OUDET C., BUNSELL A.R., Loading criteria for the fatigue failure of polyamide 6 fibres, Journal of Materials Science Letters, 1984, 3, p. 295-298

[OUD84B] 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

[OUD86] OUDET C., Contribution à l'étude de l'endommagement par fatigue des fibres de polyester à usage technique, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1986

[OUD87] OUDET C., BUNSELL A.R., Effects of structure on the tensile, creep and fatigue properties of polyester fibres, Journal of Materials Science, 1987, 22, p. 4292-4298

[OUD94] OUDET C., Polymères – Structure et propriétés: introduction, Masson, 1994

[PET67] PETERLIN A., Molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene, Journal of polymer science C, 1967, n°18, p. 123-132

[PET75] 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

[PON98] PONNOURADJOU A., Microstructure et propriétés mécaniques des fibres de PA-6 torsadées et tressées. Etude de l'action des chocs successifs, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1998

[PRE73] PREVORSEK D.C., HARGET P.J., SHARMA R.K., et al., Nylon 6 fibers : changes in structure between moderate and high draw ratios, Journal of Macromolecular Science B, 1973, 8, p. 127-156

[REA93] READING M., Modulated differential scanning calorimetry – a new way forward in materials characterization, Trends in Polymer Science, 1993, 1, p. 248-253

[SAL87] SALEM D.R., MOORE R.A.F., WEIGMANN H.D., Macromolecular order in spin-oriented nylon 6, Journal of Polymer Science B, 1987, 25, p. 567-589

[SCH95] SCHADLER L.S., GALIOTIS C., Fundamentals and applications of micro Raman spectroscopy to strain measurements in fibre reinforced composites, International Materials Reviews, 1995, 40, 3, p. 116-134

[SIE80] SIESLER H.W., HOLLAND-MORITZ K., Infrared and Raman spectroscopy of polymers, 1980, 389 p., M. Dekker

[SIM98] SIMAL A.L., MARTIN A.R., Structure of heat-treated nylon 6 and 6.6 fibers, II. Recrystallization mechanism, Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68, p. 453-474

[STA59] STATTON W.O., Polymer texture : the arrangement of crystallites, Journal of Polymer Science, 1959, 41, p. 143-155

[SUG01] SUGLIANI S., DEL ZOPPO M., ZERBI G., et al., Chain flexibility and non linear optical properties in polyenes within a two-state (VB-CT) model, Chemical Physics, 2001, 271, p. 127-136

[SUM77] SUMITA M., MIYASAKA K., ISHIKAWA K., Effect of drawing on the melting point and heat of fusion of polyethylene, Journal of Polymer Science, polymer physics ed., 1977, 15, p. 837-846

[TOD77] TODOKI M., KAWAGUCHI T., Melting of constrained drawn nylon 6 yarns, Journal of Polymer Science, polymer physics ed., 1977, 15, p. 1507-1520

[TRI94] TRIGGS N.E., VALENTINI J.J., Raman studies of hydrogen bonding in polyamides, Israel Journal of Chemistry, 1994, 34, p. 89-93

[TUR66] TURRELL G., CORSET J., Raman microscopy: developments and applications, Academic Press, 1966

[TUR85] TURI E.A., KHANNA Y.P., Polymer Preprint, 1985, 26, p. 8-9

[TUR97] TURI E.A., Thermal characterization of polymeric materials, vol. 1 et 2, 2nd ed., Academic Press, 1997

[VAN95] VAN ASSCHE G., VAN HEMELRIJCK A., RAHIER H., VAN MELE B., Modulated differential scanning calorimetry: non-isothermal cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems, Thermochimica Acta, 1995, 268, p. 121-142

[VAN96] VAN ASSCHE G., VAN HEMELRIJCK A., RAHIER H., VAN MELE B., Modulated differential scanning calorimetry: non-isothermal cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems, Thermochimica Acta, 1996, 286, p. 209-224

[VAS00] VASANTHAN N., SALEM D.R., Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: band assignment and crystallinity measurement, Journal of Polymer Science B, 2000, 38, p. 516-524

[VEV87A] VEVE J.C., Interprétation microstructurale de l'endommagement par fatigue mécanique des fibres de polyester pour le renforcement des élastomères, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1987

[VEV87B] VEVE J.C., BUNSELL A.R., BAILLIE C., HAGEGE R., Fatigue failure and associated molecular changes in polyester fibers under cyclic loading, Kautschuk + Gummi- Kunststoffe, 1987, 40, p. 941-944

[WIN91] 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

[WUN78] WUNDERLICH B., Equilibrium melting of flexible linear macromolecules, Polymer Engineering and Science, 1978, 18, p. 431-436

[WUN80] WUNDERLICH B., Macromolecular physics, vol. 3, crystal melting, Academic press, 1980, 69

[YEH98] YEH W.-Y., YOUNG R.J., Deformation processes in poly(ethylene terephtalate) fibers, Journal of Macromolecular Science – Physics, 1998, 37, p. 83-118

[YEH99] YEH W.-Y., YOUNG R.J., Molecular deformation processes in aromatic high modulus polymer fibres, Polymer, 1999, 40, p. 857-870

[YOU92] YOUNG R.J., LU D., DAY R.J., KNOFF W.F., DAVIS H.A., Relationship between structure and mechanical properties for aramid fibres, Journal of Materials Science, 1992, 27, p. 5431-5440

[YOU94] YOUNG R.J., Raman spectroscopy and mechanical properties, in: Characterization of solid polymers, ed. S.J. Spells, Chapman & Hall, 1994, p. 224-275

[YOU96] YOUNG R.J., Evaluation of composite interfaces using Raman spectroscopy, Key Engineering Materials, 1996, 116-117, p. 173-192

[YOU01] YOUNG R.J., THONGPIN C., STANFORD J.L., et al., Fragmentation analysis of glass fibres in model composites through the use of Raman spectroscopy, Composites A, 2001, 32, p. 253-269

[YOU02] YOUNG R.J., RIEKEL C., MORAN M.M., DAVIES R.J., Deformation mechanisms in single polymer fibres, in: Polymer Fibres 2002, 10-12 July 2002, UMIST, Manchester