

N° d'ordre:

CONFIDENTIEL 3 ANS

THESE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

en

SCIENCE DES MATERIAUX

par

Arnaud COULON

Ingénieur Polytech'Lille en Sciences des Matériaux

**Injection des polyamides renforcés de fibres de verre
longues : Relations mise en œuvre/comportement
thermomécanique**

Soutenance prévue le 17 Décembre 2008 devant le jury:

Président:	Prof. René DELOBEL	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
Rapporteurs:	Prof. Gilbert VILLOUTREIX	CNAM de Paris
	Prof. Gilles REGNIER	ENSAM de Paris
Examineurs:	Dr. Jean Pierre CIOLCZYK	HUTCHINSON
	Dr. Eric LAFRANCHE	Ecole des Mines de Douai
Directeur de thèse	Prof. Patricia KRAWCZAK	Ecole des Mines de Douai

Laboratoire d'accueil:

Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique de l'Ecole des Mines de Douai

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
Chapitre 1 . ETAT DE L'ART	3
1.1 Elaboration et mise en oeuvre des composites thermoplastiques à fibres longues	5
1.2 Influence du procédé d'injection sur la microstructure des thermoplastiques renforcés de fibres longues	6
1.2.1 Longueur résiduelle des fibres dans les pièces injectées	6
1.2.1.1 Mécanismes de dégradation des fibres dans le groupe d'injection	6
1.2.1.2 Influence des paramètres d'injection sur la dégradation des fibres	8
1.2.1.3 Influence du taux et du rapport de forme des fibres sur la longueur résiduelle	9
1.2.1.4 Influence de la matrice	11
1.2.2 Orientation des fibres	12
1.2.3 Hétérogénéités locales	16
1.2.4 Morphologie de la matrice PA66	18
1.2.5 Conclusion	19
1.3 Comportement mécanique instantané des thermoplastiques renforcés de fibres longues	19
1.3.1 Influence de la longueur résiduelle des fibres sur les propriétés mécaniques	20
1.3.2 Mécanismes de rupture	21
1.3.3 Modélisation du comportement des composites à fibres coupées	22
1.3.3.1 Transfert de charge	22
1.3.3.2 Prévision du module d'élasticité	23
1.3.3.3 Prévision de la contrainte à la rupture	25
1.4 Comportement en fluage des thermoplastiques renforcés de fibres longues	26
1.4.1 Concepts fondamentaux du fluage	26
1.4.1.1 Définition	26
1.4.1.2 Comportement viscoélastique	27
1.4.2 Modélisation du comportement en fluage	29
1.4.2.1 Modèles rhéologiques	29
1.4.2.2 Modèles non linéaires	30
1.4.3 Comportement en fluage des composites à fibres coupées	33
1.5 Conclusion et programme de recherche	35
Chapitre 2 . MOYENS EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	39
2.1 Matériaux	41
2.2 Technologie de mise en œuvre	42
2.2.1 Presse à injecter	42
2.2.2 Outillage et instrumentation	43
2.2.2.1 Alimentations de la pièce	44
2.2.2.2 Instrumentation de l'outillage	45
2.2.3 Système d'acquisition des données	45
2.3 Techniques de caractérisation	46
2.3.1 Définition des points conventionnels de mesures et des repères géométriques	46
2.3.2 Orientation des fibres	47
2.3.2.1 Définition tensorielle de l'orientation	47
2.3.2.2 Détermination des angles θ et φ	48
2.3.2.3 Mesure de l'orientation des fibres	50
2.3.3 Longueur des fibres	53
2.3.4 Taux de fibres et densité	54
2.3.5 Taux de cristallinité	54

2.3.6 Viscosité en solution	54
2.3.7 Viscosité apparente à l'état fondu	55
2.3.8 Performances mécaniques	56
2.3.8.1 Comportement instantané en flexion	58
2.3.8.2 Comportement en fluage en flexion	58
Chapitre 3 . MECANISMES DE GENERATION DES HETEROGENEITES LOCALES DES COMPOSITES	61
3.1 Répartition massique des fibres	63
3.1.1 Hétérogénéité de répartition	63
3.1.1.1 Dans le plan	63
3.1.1.2 Dans l'épaisseur	68
3.1.2 Origine de la ségrégation et mécanismes associés	71
3.1.2.1 Etude du remplissage	71
3.1.2.2 Mécanisme local de ségrégation	74
3.1.3 Evolution de l'hétérogénéité en fonction du matériau	78
3.1.3.1 Evolution avec le taux initial de fibres	78
3.1.3.2 Evolution avec la longueur initiale de fibres : Cas des fibres courtes	79
3.1.4 Bilan	81
3.2 Orientation des fibres	82
3.2.1 Orientation dans la plaque	82
3.2.2 Evolution de l'orientation	84
3.2.2.1 Influence de la température d'injection	84
3.2.2.2 Influence du taux initial de fibres	84
3.3 Longueur résiduelle des fibres	85
3.3.1.1 Evolution de la longueur résiduelle des fibres au cours du moulage	85
3.3.1.2 Influence du taux de fibres	87
3.3.1.3 Influence du diamètre initial des fibres	88
3.4 Cristallinité	89
3.5 Conclusion	90
Chapitre 4 . COMPORTEMENT MECANIQUE INSTANTANE	93
4.1 Influence de la reprise d'humidité	95
4.2 Influence des conditions d'injection	98
4.2.1 Influence de la température du polymère sur le comportement mécanique en flexion	98
4.2.2 Influence de la température d'outillage sur le comportement mécanique	101
4.2.3 Influence du débit d'injection sur le comportement mécanique	102
4.3 Influence de la géométrie du seuil d'alimentation	103
4.4 Influence des paramètres liés au matériau	106
4.4.1 Influence de la longueur initiale des fibres	106
4.4.2 Influence du taux massique initial en fibres	107
4.4.3 Influence du rapport de forme des fibres (longueur/diamètre)	108
4.4.4 Bilan	109
4.5 Modèles prédictifs des propriétés en flexion	109
4.5.1 Description d'un modèle analytique	110
4.5.2 Description du modèle microstructural simplifié à 5 couches	112
4.5.2.1 Modèle prédictif du module de flexion	112
4.5.2.2 Modèle prédictif de la contrainte de flexion	118
4.5.2.3 Bilan	119
4.5.3 Description du modèle microstructural évolué discrétisé dans l'épaisseur	121
4.5.3.1 Modèle de répartition massique des fibres dans l'épaisseur :	121
4.5.3.2 . Modèles d'orientation des fibres	124

4.5.3.3 Modèle microstructural évolué et bilan	125
4.5.4 Validation des modèles structuraux simplifiés de prévision	127
4.5.5 Conclusion	130
Chapitre 5 . COMPORTEMENT MECANIQUE EN FLUAGE EN TEMPERATURE	131
5.1 Comportement mécanique instantané en température	133
5.2 Phénomène de vieillissement par thermodégradation	134
5.2.1 Position du problème de vieillissement thermique	134
5.2.2 Etude de la thermo-dégradation	136
5.2.3 Incidence de la thermo-dégradation sur les propriétés mécaniques	140
5.2.4 Bilan	141
5.3 Modélisation du comportement mécanique en fluage	142
5.3.1 Déformation instantanée en fluage	142
5.3.2 Déformation différée en fluage	144
5.3.3 Résultats du calcul prévisionnel du comportement en fluage	147
5.4 Conclusion sur la prévision du comportement au fluage en température	149
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	151
ANNEXE 1	155
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	159

INTRODUCTION

Les polymères thermoplastiques renforcés par des fibres de verre longues connaissent un essor important dans la mesure où ils confèrent aux pièces fabriquées une augmentation remarquable des performances mécaniques, thermomécaniques et dimensionnelles en conservant les mêmes techniques de moulage que les thermoplastiques non renforcés. Le procédé d'injection haute pression est le plus largement utilisé pour transformer ces matériaux. Il reste en effet un procédé économique permettant d'obtenir en une seule opération une pièce pouvant intégrer plusieurs fonctions. L'injection de matériaux dits LFT (Long Fibre Thermoplastic) ou GFL (Granulés à Fibres Longues) a fait l'objet jusqu'ici de quelques études qui ont montré l'interdépendance entre les conditions de moulage, la nature des matrices et les propriétés mécaniques résultantes imposées par le taux nominal, l'orientation et la longueur finale du renfort.

Cependant, la diversification de l'utilisation des pièces en polymères thermoplastiques renforcés dans différents domaines industriels de plus en plus techniques et l'amélioration des propriétés exigée par ces nouveaux marchés ont fait émerger le besoin d'une connaissance approfondie des propriétés thermomécaniques et du comportement à long terme de ces matériaux thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues.

Or, la plupart des études scientifiques menées jusqu'à présent sur les thermoplastiques à fibres longues, concernent des matrices polypropylènes, largement utilisées dans le secteur automobile. Par conséquent, elles ne s'intéressent qu'aux propriétés instantanées à des températures peu élevées (proche de l'ambiante) compte tenu des limites de la matrice. Les études sur le comportement à long terme de tels composites, sont quasiment inexistantes et les prévisions de leur durée de vie sont encore à l'état embryonnaire.

Dans ce contexte, l'objectif général de cette étude est de contribuer à la maîtrise et à l'optimisation de l'anisotropie et de l'hétérogénéité des composites à matrice thermoplastique polyamide 66 renforcée de fibres de verre longues sur la base d'une analyse de l'effet des paramètres de transformation dans les différentes phases élémentaires de plastification et d'écoulement, et de la conception des outillages (taille et position des seuils). La finalité industrielle est de permettre une optimisation des potentialités de ces composites, notamment lors de sollicitations en flexion en fluage en température.

Aussi, après un état de l'art (Chapitre 1) et une présentation des moyens mobilisés (Chapitre 2), les mécanismes de génération des hétérogénéités locales des composites seront étudiés (Chapitre 3). Ensuite, des relations seront établies entre les paramètres de mise en œuvre par injection (conditions de moulage, géométrie du seuil d'alimentation de l'outillage, formulation du matériau GFL), la microstructure induite et les macropropriétés instantanées en flexion. Des modèles prévisionnels analytiques permettant de prédire le module en flexion et la contrainte maximale de flexion à température ambiante seront élaborés sur cette base (Chapitre 4). Enfin, sera abordé le comportement à long terme, tant du point de vue du vieillissement thermique de la matrice que de celui du fluage à température élevée. Des modèles prévisionnels de déformation à long terme à température élevée seront développés (Chapitres 4 et 5).

Chapitre 1. ETAT DE L'ART

1.1 Elaboration et mise en oeuvre des composites thermoplastiques à fibres longues

Par convention, le terme de fibres longues désigne des fibres de renfort coupées (par opposition aux fibres continues) dont la longueur moyenne dans la pièce moulée est supérieure ou égale à 1 mm. Pour obtenir cette longueur résiduelle, après transformation par les moyens classiques de mise en forme des thermoplastiques (moulage par injection, par compression ou extrusion), la longueur initiale des fibres dans les granulés doit être plus importante en raison des ruptures de fibres qui interviennent lors de la mise en oeuvre. Les procédés d'élaboration des polymères thermoplastiques renforcés de fibres courtes, basés sur le compoundage par extrusion, ont montré leurs limites en terme de longueur initiale du renfort dans le granulé. Par conséquent, des procédés spécifiques d'obtention de **granulés à fibres longues GFL** (ou **LFT**, pour Long Fibre Thermoplastics) ont dû être développés.

Les granulés à fibres longues peuvent être classés en fonction de leur mode d'élaboration. Actuellement, ces matériaux sont obtenus selon trois procédés:

- imprégnation directe, procédé de pultrusion où les filaments continus de renfort sont imprégnés sous pression par le polymère dans une filière d'extrusion.
- gainage de rovings, apparenté à une coextrusion du polymère sur la mèche de renfort continue.
- comêlage de filaments de verre et de filaments de polymère, consolidés ensuite à chaud.

Ces produits sont destinés, en fonction de la longueur du renfort, au moulage par injection (pour 40% de part d'utilisation), injection ou extrusion-compression [GOT98, GLE01] ou compression à chaud de pièces complexes destinées notamment au marché automobile. Les principales matrices thermoplastiques utilisées sont le polypropylène (65% du marché en 2004) et les polyamides 6 et 66 (25% du marché), plus rarement le PET ou PBT, l'ABS. Les fibres de renforcement utilisées sont majoritairement le verre (Tableau 1.1).

Procédé d'élaboration	Pultrusion / Gainage					Comêlage
	Producteur	Ticona	Sabic	GE Plastics	Arkema (jusque mi-2006)	
Référence commerciale	Celstran® Compel®	Stamax®	Verton®	Pryltex®	Factor®	Saint Gobain-Vetrotex Twintex®
Matrices disponibles	PP,PET, PA	PP	PA, PBT	PP	PP, PA, (PPS,PE)	PP, PET, PBT
Taux massique de renforts	de 20 à 60	20 à 75		de 20 à 65	50 et 60	65
Longueurs initiales (mm)	10 et 25	12 et 25		12 à 35		12,5 à 50
Spécificités / Avantages				Double imprégnation		Elaboration à l'état solide
Capacité de production (tonnes / an)		35000 (2004)		10000 (2005)	20000 (mi 2006)	

Tableau 1.1 Principaux fournisseurs européens de matériaux GFL

Une autre manière d'obtenir des thermoplastiques renforcés de fibres coupées longues est le compoundage en ligne de la matrice avec découpe et introduction des rovings lors de l'extrusion (10 à 15% du marché mondial des LFT). La mise en oeuvre s'effectue directement en aval par le transfert de la matière fondue vers une unité d'injection via un

réservoir d'accumulation. Ce procédé, appelé **D-LFT** pour Direct-Long Fibre Thermoplastics, permet d'obtenir des pièces comportant une longueur résiduelle de fibres importante (jusqu'à plusieurs dizaines de millimètres), en une étape unique de transformation avec la formulation choisie (le compoundage est entièrement réalisé par le transformateur). Ce procédé reste cependant limité en raison du coût important de l'investissement machine, d'un seuil de rentabilité atteint seulement pour de très grands volumes de production, d'un aspect de surface des pièces médiocre (agglomérats de fibres, défaut d'imprégnation) et d'une technicité accrue.

Le marché mondial des LFT était estimé à 108 millions de tonnes en 2004 avec une forte croissance du marché estimé à près de 245 millions de tonnes en 2009 [MAR05].

1.2 Influence du procédé d'injection sur la microstructure des thermoplastiques renforcés de fibres longues

Du fait même des cadences imposées par l'industrie, notamment automobile, le moulage par injection des polymères thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues reste le procédé de mise en forme le plus utilisé. En effet, environ 40% des LFT ont été mis en forme par injection en 2004 [MAR05]. Cependant, le procédé induit une dégradation importante du renfort à cause des contraintes imposées aux fibres lors des différentes phases de la transformation. Or, l'amélioration attendue des propriétés mécaniques du fait de l'augmentation du rapport de forme¹ est tributaire de l'homogénéité et de l'isotropie des pièces, gouvernées par les mécanismes de répartition et d'orientation du renfort, et de l'aptitude du procédé à limiter sa dégradation.

1.2.1 Longueur résiduelle des fibres dans les pièces injectées

Les phases de plastification et de remplissage sont particulièrement contraignantes pour les fibres du fait même des cisaillements importants générés lors du passage dans les différents entrefers d'écoulement [GUP89] (filet de la vis, clapet anti-retour, buse, canaux et empreintes). Ces contraintes mécaniques imposées aux fibres sont généralement couplées à la thermique du procédé qui entraîne des variations de viscosité du milieu néfastes à la préservation de l'intégrité du renfort. Ainsi, METTEN et CREMER ont mis en évidence sur un polypropylène renforcé de fibres de verre longues, une diminution moyenne de plus de 50% de la longueur initiale du renfort après injection [MET00]. Il apparaît alors primordial d'identifier les mécanismes de rupture des fibres lors des différentes phases de la transformation afin de mieux prévoir les propriétés résultantes des pièces injectées.

1.2.1.1 Mécanismes de dégradation des fibres dans le groupe d'injection

Lors du moulage par injection, la préservation de l'intégrité du renfort passe par le contrôle des paramètres de plastification dès la préparation du granulé. Certains auteurs [HAF00, OBL85] mettent en évidence qu'une vitesse de rotation de vis élevée et une contre pression faible, c'est à dire des temps de dosage courts, associées à un préchauffage des granulés, diminuent la dégradation du renfort. HAFELNER [HAF00] révèle deux zones particulières de dégradation (Figure 1.1). La première se situe au début de la zone de compression, où les phases solide et fondue coexistent et où les ruptures sont engendrées suite à une viscosité importante du milieu. La seconde se situe dans la zone de pompage où même si les contraintes de cisaillement sont faibles, les fibres sont soumises à des moments de flexion qui entraînent leur rupture.

¹ le rapport de forme d'une fibre est défini comme le rapport longueur / diamètre. L'augmentation du rapport de forme augmente le rapport surface / volume. La fibre présente une surface de contact qui augmente avec son rapport de forme.

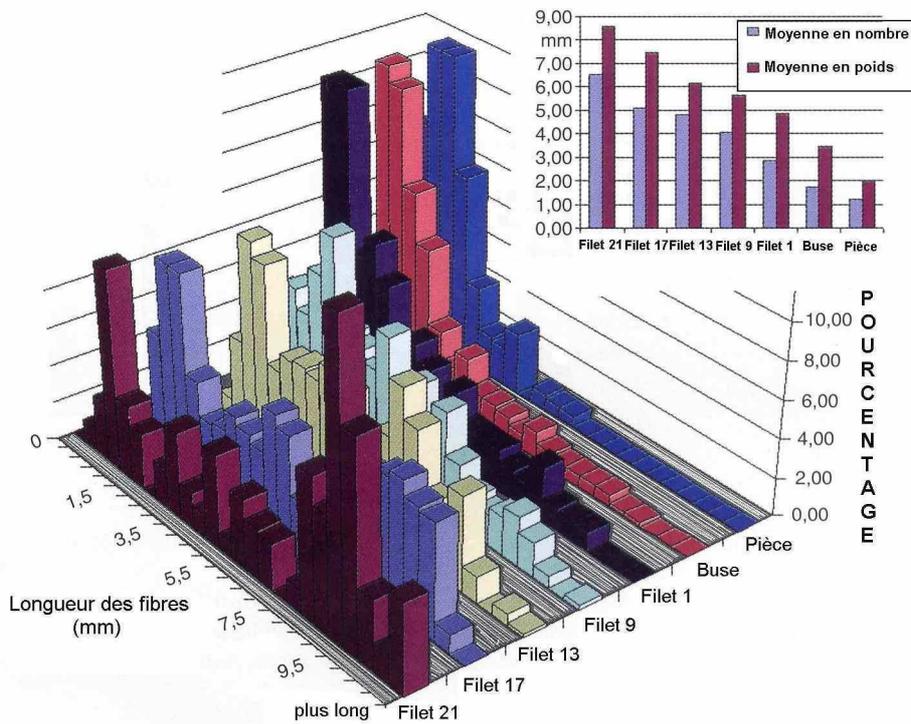


Figure 1.1 Histogrammes des longueurs résiduelles de fibres le long de la vis de plastification [HAF00]

En réalité, la dégradation du renfort dépend non seulement des paramètres de réglage des presses à injecter, mais aussi de la géométrie des unités de plastification (vis et clapet). Les mécanismes de rupture des fibres dans le groupe de plastification sont de différentes natures [PRY]:

- Rupture dans le granulé dans la zone d'alimentation (zone solide) de la vis par leur compactage à l'état solide. La profondeur du filet dans la zone d'alimentation détermine le taux de dégradation par ce mécanisme.
- Rupture dans la zone de compression où la présence de phases solide et fondue induit une viscosité élevée générant des taux de cisaillement importants.
- Rupture dans la zone de pompage où la matrice fondue impose aux fibres des contraintes de flexion.
- Rupture au niveau du jeu vis / fourreau où les taux de cisaillement sont particulièrement élevés.
- Rupture lors du passage dans le clapet provoqué par une diminution des sections d'écoulement.

Les profils de vis dites « standards », dont les presses à injecter sont communément équipées, semblent peu adaptés au moulage des LFT du fait de leur taux de compression élevé et de la longueur de plastification courte, comme le montrent LAFRANCHE et al. dans le cas du moulage de polyamides GFL [LAF05] (Figure 1.2). La phase critique de la dégradation s'effectue en fin de zone de compression de la vis. Toutefois, les auteurs ont montré que la maîtrise des paramètres de plastification (temps de séjour court, vitesse de plastification élevée) permettait de réduire considérablement la dégradation. GUPTA et al. ont, de leur côté, montré que les ruptures interviennent principalement par cisaillement à l'interface solide / fondu du polymère [GUP89]. Ainsi, la plupart des producteurs de matière préconisent généralement des profils types de vis et clapet dans leurs fiches techniques pour le moulage des matériaux GFL comme illustré Tableau 1.2 pour le Pryltex®. De plus,

comme le préconise METTEN et CREMER, l'utilisation de buse, et canaux d'alimentation de grandes dimensions limite la dégradation des fibres [MET00].

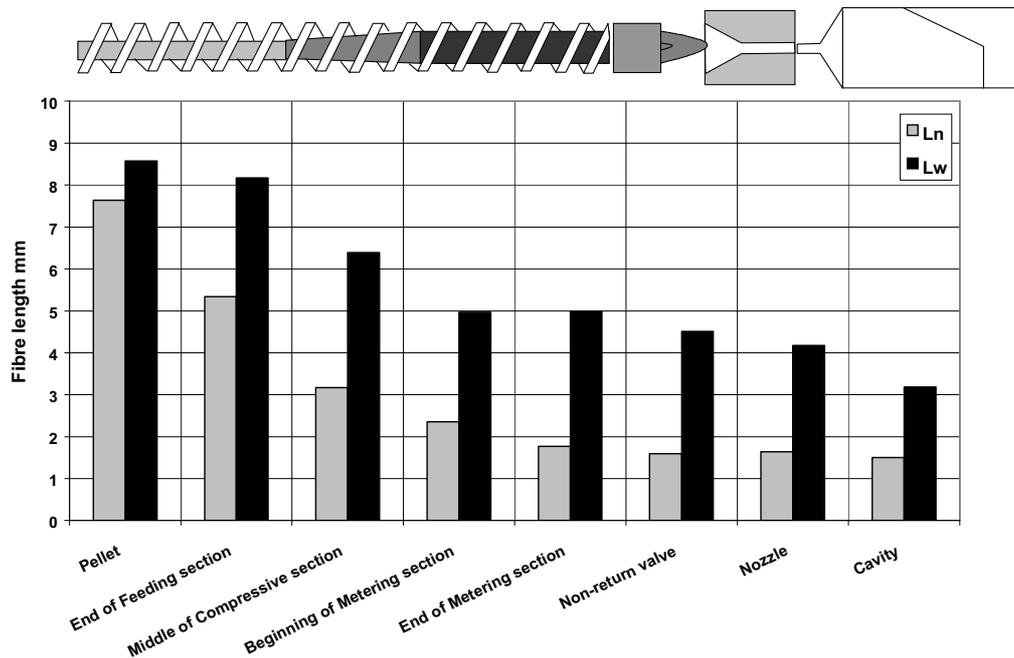


Figure 1.2 Longueur des fibres au cours du moulage par injection de PA66 renforcé de 40% en masse de fibres de verre longues [LAF05].

Caractéristique	Choix	But
Diamètre de vis (D)	> 50 mm	Avoir une profondeur de filet importante
Longueur de vis	> 20 D	Homogénéiser la matière (dispersion des fibres dans la matrice)
Profondeur des filets	> 10 mm	Diminuer la rupture des granulés dans la zone d'alimentation
Taux de compression	Compris entre 1 et 2	Réduire le cisaillement
Seuil d'alimentation	Nappe	Faciliter l'écoulement de la matière
Buse	Buse à aiguille	Faciliter l'écoulement de la matière
Moule	Absence de géométrie convergente	Diminuer l'interaction entre les fibres

Tableau 1.2 Caractéristiques préconisées du groupe de plastification et de l'outillage permettant de préserver l'intégrité des fibres lors de l'injection de GFL [PRY]

1.2.1.2 Influence des paramètres d'injection sur la dégradation des fibres

Les paramètres d'injection sont d'autres grandeurs qui influencent largement les longueurs résiduelles des fibres. Les plus significatifs sont les suivants :

➤ **la température du polymère** : elle intervient à deux stades de la transformation. D'une part, lors de la plastification où toute augmentation de la viscosité du milieu entraîne une augmentation des contraintes imposées aux fibres. D'autre part, lors de l'écoulement dans la buse, les canaux et l'empreinte où toute augmentation de température diminue les contraintes de cisaillement lors du remplissage et les interactions entre les fibres

et leur milieu (autres fibres, matrice et outillage), garantissant ainsi la préservation de l'intégrité du renfort. Pour des raisons évidentes de diminution du niveau de contraintes dans le matériau fondu, il convient d'augmenter l'apport calorifique par l'élévation des températures de régulation du fourreau plutôt que par l'auto-échauffement par dissipation visqueuse. Ainsi, dans le cas du polypropylène renforcé de fibres longues, il est préconisé une température de fourreau supérieure de 20% à celle d'un polypropylène renforcé de fibres courtes [PRY].

Une autre source de dégradation des fibres lors de la phase de remplissage est la rupture par cisaillement ou par flexion lorsque l'une ou les deux extrémités sont emprisonnées dans une couche figée et que l'écoulement entraîne l'autre partie de la fibre. Le gradient de viscosité induit par la cinétique de refroidissement imposée par les températures d'injection et des parois de l'empreinte participe également aux ruptures des fibres [MET00]. Une température élevée diminue les effets du refroidissement dans la phase de remplissage.

➤ **la vitesse d'injection** : OBLIEGO et ROLLER montrent que la longueur résiduelle du renfort diminue avec l'augmentation des vitesses de remplissage [OBL85]. Une vitesse élevée augmente les contraintes de cisaillement, notamment en paroi. Les auteurs préconisent donc des vitesses de remplissage lentes qui, toutefois, peuvent être néfastes au renfort puisque le déplacement du fluide se combine avec son refroidissement et que toute augmentation de viscosité a un effet préjudiciable.

➤ **la température du moule** : elle gouverne principalement le refroidissement du polymère renforcé. La limitation de la vitesse de solidification réduit l'endommagement des fibres, notamment lors de la phase de remplissage où les mouvements du fluide sont de grande amplitude.

➤ **la pression de maintien** : la phase de maintien provoque des mouvements de faible amplitude mais dans un milieu à viscosité croissante avec le temps. Les contraintes de cisaillement sont élevées et induisent des ruptures de fibres, notamment, aux interfaces entre couches solides et en cours de solidification. La longueur résiduelle des renforts décroît progressivement à pression de maintien croissante [MET00]. Un niveau suffisant est cependant nécessaire afin d'éviter l'apparition de porosités, préjudiciable aux propriétés du produit fini.

1.2.1.3 Influence du taux et du rapport de forme des fibres sur la longueur résiduelle

BIJSTERBOSCH et GAYMANS [BIJ95] ainsi que THOMASON [THO02] mettent en évidence l'influence de la concentration initiale en fibres sur leur dégradation. Plus le taux de fibres est élevé, plus leur endommagement est important et leur longueur moyenne résiduelle faible (Figure 1.3 et Figure 1.4) du fait de l'augmentation du nombre d'interactions fibre / fibre et fibre / outillage. La proportion de petites fibres (<0,5mm) augmente au détriment de la proportion de fibres de longueur comprise entre 0,5mm et 1,5 mm. La proportion de fibres supérieure à 2mm semble constante [HAS04]. La longueur résiduelle des fibres diminue proportionnellement au taux volumique de fibres dans le cas de pièces moulées en PP de longueur initiale de 12,5 mm et pour des taux volumiques de fibres variant de 10% à 73% [THO05].

Le diamètre des fibres influe également sur la longueur résiduelle. A concentration et longueur initiale de fibres données, la longueur résiduelle diminue lorsque le diamètre des fibres diminue [THO02] (Figure 1.3).

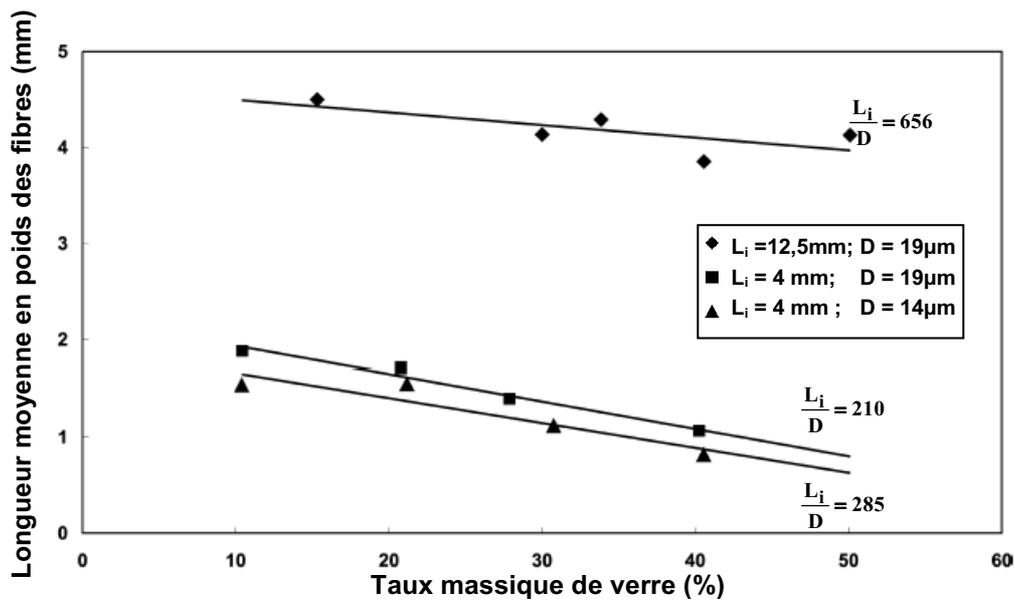


Figure 1.3 Longueur de fibres résiduelle moyenne en poids au sein de pièces injectées en GFL PP en fonction du taux massique de fibres pour différents longueurs initiales (L_i) et diamètres (D) de fibres. [THO02]

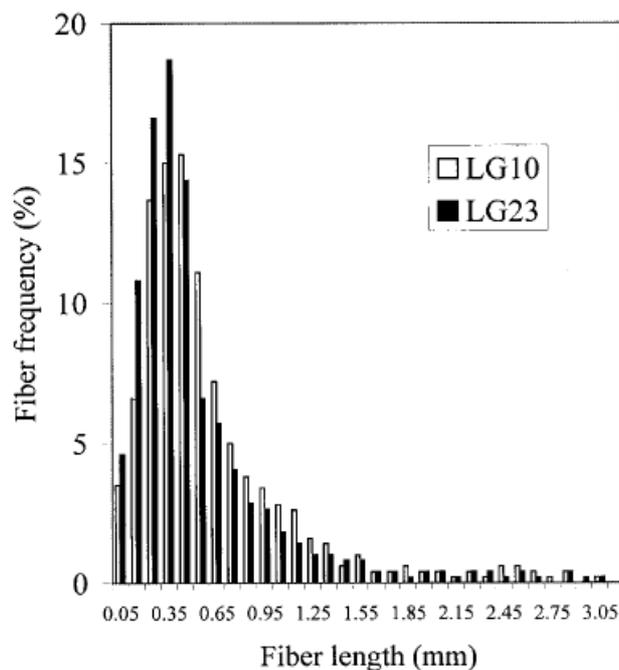


Figure 1.4 Distribution de longueur de fibres d'une pièce en PA66 renforcé de fibres longues (LG) moulée par injection pour des taux volumiques de renforts de 10% et 23% [HAS04]

Dans les deux cas (augmentation du taux de fibre ou diminution du diamètre à taux et longueur de fibres constants) est induite une augmentation du nombre de fibres. Les interactions fibre-fibre augmentent et provoquent leur rupture. RANGANATHAN et ADVANI montrent en outre que l'augmentation de la concentration en fibres génère la formation d'agglomérats de fibres, signe d'une moins bonne dispersion [RAN90].

La diminution de la longueur résiduelle avec le diamètre de la fibre, mise en évidence expérimentalement sur la Figure 1.3, a été expliquée par simulation numérique par

MOGUEDET [MOG05]. La fibre est essentiellement dégradée lors de la phase de plastification à l'interface solide/liquide par la création d'un moment de flexion exercé sur la fibre ancrée, d'un côté dans le lit solide et soumise de l'autre côté à l'écoulement du polymère fondu. La rupture de la fibre est alors gouvernée par la force maximale admissible par la fibre qui diminue avec son diamètre [MOG05].

1.2.1.4 Influence de la matrice

La nature de la matrice influe également sur la longueur résiduelle des fibres comme le montre la Figure 1.5. Pour des caractéristiques initiales (longueur et diamètre) des fibres identiques, la longueur résiduelle des fibres est plus faible dans le cas du PA66 que dans celui du PBT. Toutefois, cela ne peut présenter un caractère général, car les conditions de plastification (températures) sont différentes pour chacune des matrices et modifient la viscosité de la matrice. Cependant, il apparaît que plus l'affinité entre la matrice et les fibres est importante, plus la dégradation des fibres est importante. L'illustration en est donnée par la Figure 1.6 pour un PP avec ajout ou non d'un agent de couplage. Les interactions fibre / matrice engendrent une dégradation supplémentaire en permettant le transfert des efforts de la matrice cisailée vers les fibres,. Une bonne adhésion interfaciale conduit ainsi à des longueurs de fibres moindres en raison de transferts de charge plus importants au cours du moulage par injection.

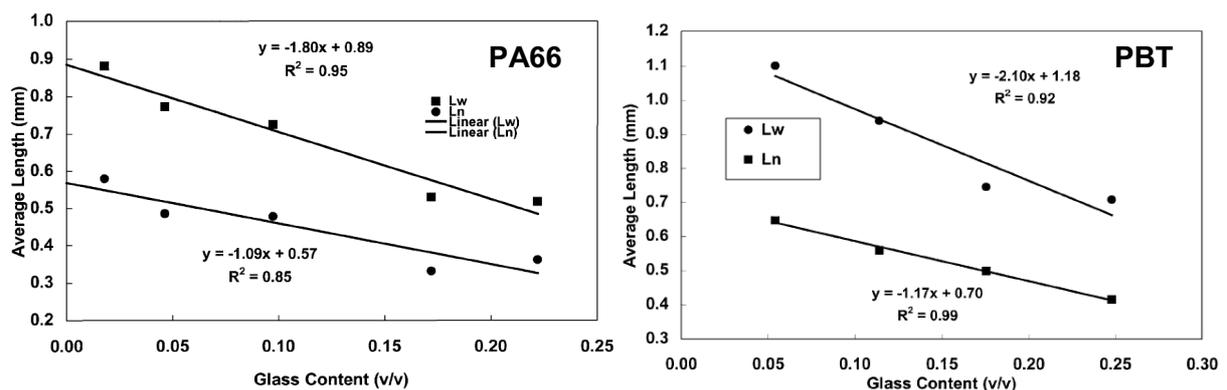


Figure 1.5 Longueur résiduelle de fibres en nombre (L_n) et en poids (L_w) en fonction du taux volumique de fibres de pièces moulées par injection en GFL à matrice PA66 et PBT (longueur initiale 4 mm, diamètre $14\mu\text{m}$) [THO01, THO02]

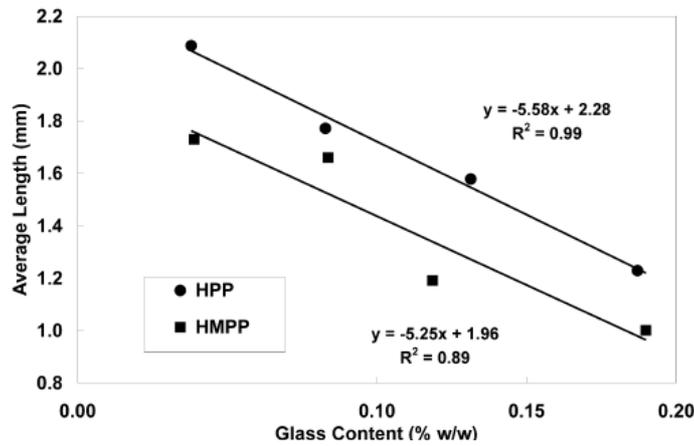


Figure 1.6 Longueur résiduelle de fibres en poids (L_w) en fonction du taux volumique de fibres de pièces moulées par injection en GFL à matrice PP avec (HMPP) et sans (HPP) ajout d'agent de couplage (longueur initiale 4mm, diamètre 20 μ m) [THO02]

1.2.2 Orientation des fibres

Les champs de vitesses générés par l'écoulement du polymère renforcé de fibres longues dans les différentes phases du procédé d'injection (remplissage, compactage et maintien) contribuent à la formation d'une structure composite multicouche assimilable à celle rencontrée avec les polymères renforcés de fibres courtes. Cette structure influence les performances mécaniques des pièces telles que la rigidité, la ténacité et la résistance tout en conduisant à des degrés d'anisotropie plus ou moins marqués. Les mécanismes d'orientation des fibres pour les thermoplastiques renforcés de fibres courtes sont désormais bien connus [GER98, VIN84, KEN86, ZAI02]. Ils font l'objet de prévisions à partir de simulations numériques ([GUP93, HUN95, VIN05] et logiciels commerciaux), nécessitant des ajustements expérimentaux et présentant les orientations moyennes dans l'épaisseur du matériau. Les spécificités apportées par les fibres longues entraînent en revanche des particularités de structure dont les origines ne sont pas encore clairement explicitées.

Les pièces injectées en composites thermoplastiques renforcés de fibres coupées sont en majeure partie de faible épaisseur. Les fibres ont tendance à adopter une orientation planaire (Figure 1.7), et ce, d'autant plus que les fibres sont longues [BAI91].

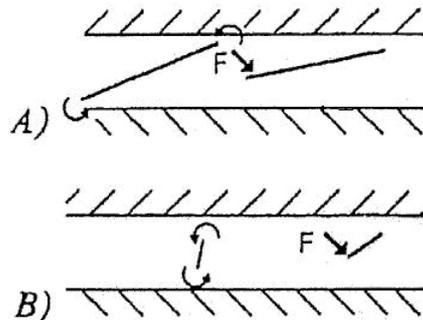


Figure 1.7 Influence de la longueur de fibre sur l'orientation (A) fibres longues et B) fibres courtes) [BAI91]

D'une manière générale, les mécanismes d'orientation des fibres longues sont assimilables à ceux des fibres courtes quand il s'agit des effets d'un écoulement en cisaillement simple ou mixte dans une géométrie convergente ou divergente [LAF07, SPA90, THO02]. En revanche, du fait même de la longueur du renfort et des interactions fibre / fibre, fibre / matrice ou fibre / outillage, leur mobilité est entravée et leur orientation

moins aisée. De ce fait, les hétérogénéités augmentent de manière considérable avec la longueur du renfort [LAF07].

Certains auteurs [BIJ95, SPA90, BAI91] montrent également une augmentation sensible de l'épaisseur de la couche de cœur (définie par une orientation des fibres perpendiculaire à l'écoulement) avec la longueur du renfort (Figure 1.8, Tableau 1.3) ainsi qu'avec l'épaisseur de la plaque [MEG05].

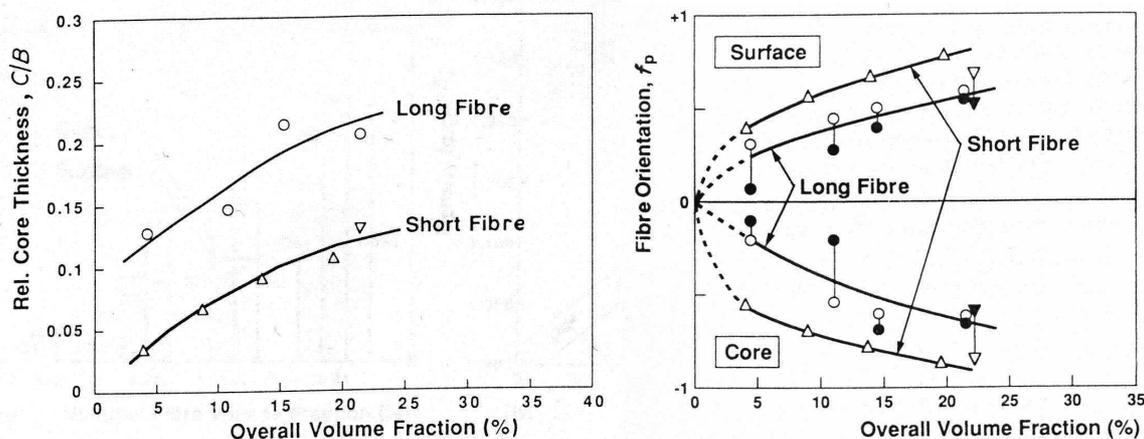


Figure 1.8 Evolution en fonction du taux volumique de fibres de l'épaisseur de la zone de cœur et du facteur d'orientation de pièces en PP renforcé de fibres de verre longues et courtes moulées par injection [SPA90]

Référence	Conditions d'injection (évolution)	Epaisseur de la zone de cœur (%)		Référence	Conditions d'injection (évolution)	Epaisseur de la zone de cœur (%)
		Fibres longues	Fibres courtes			
D.1.L/S	Référence	29	17	P.1.L	Référence	20
D.2.L/S	BP ↗	24	18	P.2.L	InS ↘	17,6
D.3.L/S	BP ↗↗	22	23	P.3.L	InS ↗	20
D.4.L/S	HP ↗	25	19	P.4.L	InS ↗↗	15
D.5.L/S	HP ↗↗	25	19	P.5.L	InP ↘	23
D.6.L/S	InP ↗	26	19	P.6.L	InP ↗	16
D.7.L/S	InP ↗↗	29	18	P.7.L	BP ↗	15
D.8.L/S	InS ↗↗	24	17	P.8.L	BP ↗↗	9
D.9.L/S	InS ↗	31	18	P.9.L	HP ↗	15
D.10.L/S	InS ↘	18	11	P.10.L	HP ↘	17
D.11.L/S	HPt ↗↗	21	13	P.11.L	HPt ↘	23
D.12.L/S	HPt ↗	22	15	P.12.L	HPt ↗	19
D.13.L/S	T _{fourreau} ↘	17	17	P.13.L	HP ↗ / HPt ↗	20
D.14.L/S	T _{fourreau} ↘ / T _{buse} ↗	26	16	P.14.L	InS ↗↗ / HP ↗ / HPt ↗	indiscernable
D.15.L/S	RT ↘	25	18	P.15.L	InS ↘↘ / HP ↗ / HPt ↗	indiscernable
D.16.L/S	RT ↘↘	21	17	Fibres longues		
D.17.L/S	T _{moule} ↘	25	19			

BP: contre pression; HP: pression de maintien; InP: Pression d'injection; InS: Vitesse d'injection; HPt: Temps de maintien; T: Température; RT: Vitesse de rotation de la vis

Tableau 1.3 Influence de l'évolution des paramètres d'injection sur l'épaisseur de la zone de cœur de disques (D) et plaques (P) moulés par injection en polyamide renforcé de fibres de verre [BAI91].

La structure multicouche des thermoplastiques renforcés de fibres longues est simplifiée du fait de la diminution de la mobilité des fibres. De 7 à 11 couches selon les auteurs [KAL75, GER98] pour des polymères renforcés de fibres de verre courtes, elle passe à 3 à 5 couches en fonction de la longueur des fibres, du taux initial et des conditions de transformation [LAF07]. Cette structure est confirmée par MEGALLY qui, cependant, ne remarque pas d'influence de la vitesse d'injection ni de la température du moule sur l'orientation [MEG05]. Dans le cas de faibles taux de fibres (10% en masse [MEG05]), l'orientation des fibres est quasiment homogène dans l'épaisseur ; il n'y a plus de distinction entre la peau et le cœur. Dans ce cas, seule l'extrême surface de l'échantillon présente une orientation des fibres différente.

Si les études sur la dépendance de l'orientation des fibres courtes vis à vis des conditions de transformation sont nombreuses [VIN87, FUJ77, BRI81], celles concernant les polymères renforcés de fibres longues sont plus rares. LAFRANCHE et al. [LAF05, LAF07] ont montré que la diminution des températures de transformation (polymère et outillage) d'un PA66 renforcé de fibres de verre de 10 mm, faisait évoluer la structure vers un composite tricoche (Figure 1.9).

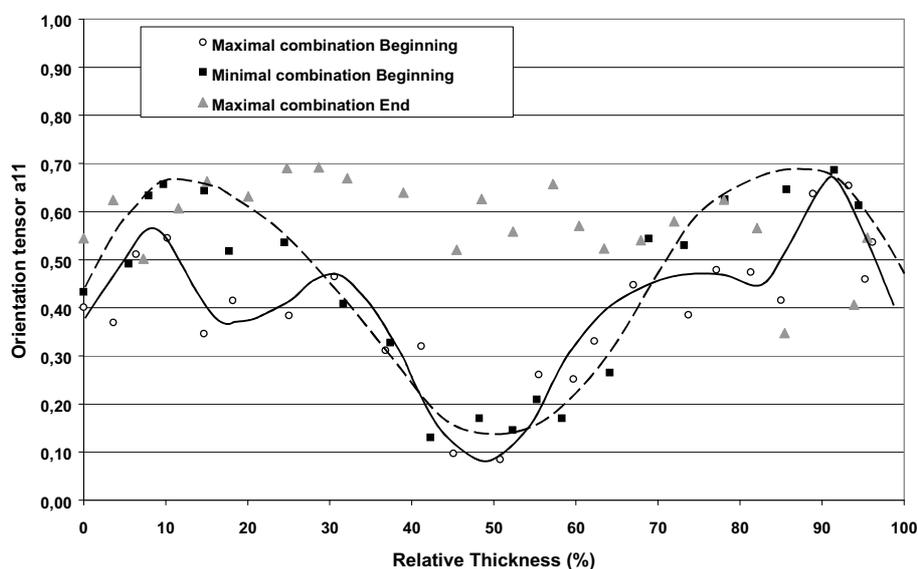


Figure 1.9 Influence des conditions de transformation ("Maximal : températures élevées/vitesse de remplissage lente" / "Minimal : températures faibles / vitesse de remplissage élevée") et de la position de prélèvement par rapport au seuil d'alimentation ("Beginning" / "End") sur l'orientation des fibres longues dans l'épaisseur d'un PA66 GFL [LAF05]

La pression exercée durant la phase de maintien se traduit par un écoulement dans la veine fluide en cours de solidification, qui tend à aligner les fibres dans le sens d'écoulement. L'orientation est figée par l'avancée du front de solidification vers le centre de la pièce. Lorsque la phase de maintien cesse, si le cœur n'est pas solidifié, la relaxation de la matrice autorise un retour élastique et la fibre retrouve son orientation d'origine [BAI91] (Figure 1.10).

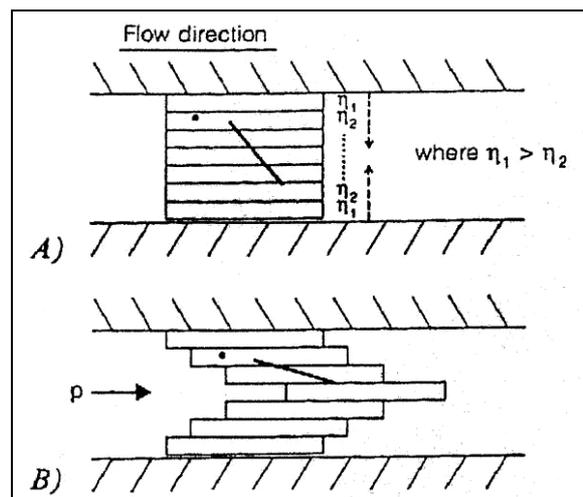


Figure 1.10 Mécanisme d'alignement des fibres avant, A) et pendant, B) la phase de maintien [BAI91]

La nature de la matrice joue également un rôle important. Les réponses thermique, rhéologique et mécanique sont des propriétés propres aux matériaux. En utilisant des conditions d'injection similaires, BRIGHT et DARLINGTON ont observé sur des PA et des PP chargés fibres de verre courtes une différence significative de l'épaisseur relative des couches de cœur et de peau et de l'orientation des fibres dans la zone de peau [BRI81].

Le taux initial de fibre joue un rôle également l'orientation des fibres. Ainsi, THOMASON, par des mesures expérimentales de l'orientation moyenne des fibres en fonction de leur taux dans le composite (Tableau 1.4), montre que l'orientation moyenne par rapport à la direction d'écoulement s'accroît avec l'augmentation du taux de fibres [THO01].

Taux massique nominal de fibres (%)	Taux volumique de fibres	Paramètres d'orientation (mesuré)			η_0 calculé à partir du module du composite
		$\langle \cos^2_{XY} \rangle$	$\langle \cos^2_{YZ} \rangle$	$\langle \cos^4_{XY} \rangle$	
4	0,018	0,583	0,201	0,431	0,463
10	0,046	0,649	0,156	0,574	0,595
20	0,097	0,722	0,163	0,551	0,625
32	0,172	0,756	0,177	0,497	0,649
40	0,222	0,703	0,123	0,513	0,638

Tableau 1.4 Paramètres d'orientation expérimentaux et facteur d'orientation η_0 calculé en fonction du taux de fibres de verre d'un PA66 GFL [THO01]

Matrice	PA66	PBT	PP avec agent de couplage	PP sans agent de couplage
Orientation $\langle \cos^2_{\phi} \rangle$	0,756	0,640	0,663	0,691

Tableau 1.5 Coefficient d'orientation des fibres par rapport à la direction d'écoulement pour des thermoplastiques GFL renforcés de 30% en masse de fibres de verre [THO02]

En revanche, THOMASON n'observe qu'une variation limitée de l'orientation moyenne des renforts pour différentes matrices thermoplastiques (Tableau 1.5). La qualité de l'adhésion (différence entre deux matrices PP) ne provoque pas de modification de l'orientation moyenne [THO02], la viscosité du milieu demeurant sensiblement la même.

1.2.3 Hétérogénéités locales

L'écoulement des polymères renforcés de fibres coupées lors de la mise en forme par injection crée non seulement des dégradations sévères de la longueur du renfort et des anisotropies marquées du fait même des orientations de fibres, mais également des hétérogénéités locales provoquées par une ségrégation du renfort principalement générée lors de la phase de remplissage.

Ainsi, KAMAL et al. mettent en évidence un appauvrissement du renfort constitué de fibres courtes sur les bords des pièces [KAM89], provoqué par un effet de bord qui expulse les fibres proches des parois lors de leur mouvement de rotation autour d'elles-mêmes quand elles sont soumises à un écoulement de cisaillement [THO97]. D'autres auteurs, montrent dans le cas des fibres longues, qu'il existe un gradient de concentration dans l'épaisseur des pièces avec une accumulation dans la couche de cœur (Figures 1.11 et 1.12) [TOL93, LAF07]. O'REGAN et AKAY montrent en outre que la longueur résiduelle des fibres est plus importante en peau qu'à cœur du fait d'une action prolongée des contraintes dans la veine fluide durant la phase de maintien [ORE96].

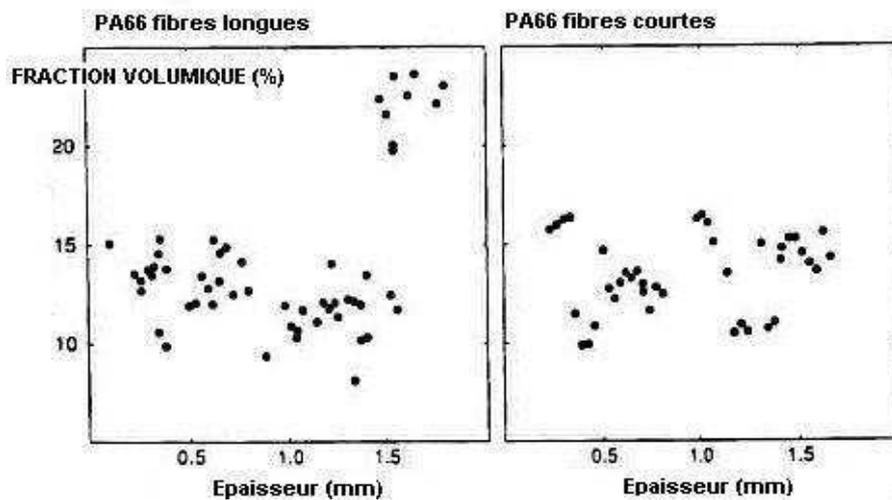


Figure 1.11 Taux volumique de renforts dans l'épaisseur d'échantillons de PA66 renforcés de fibres de verre [TOL93] courtes ou longues

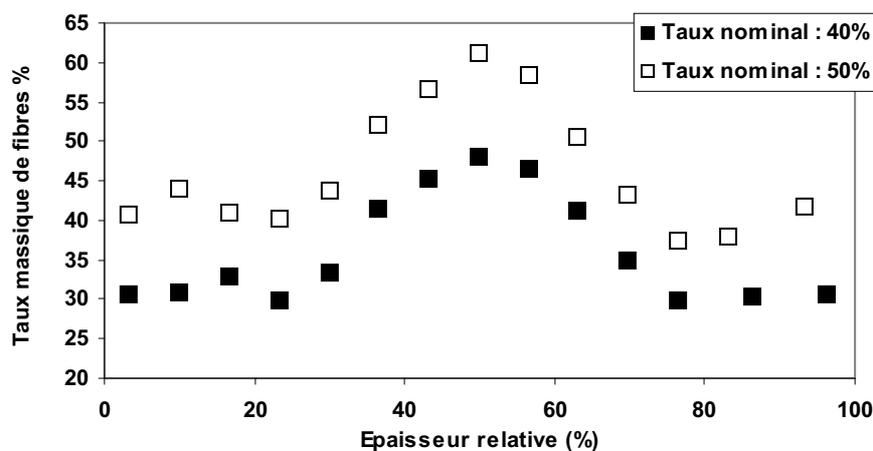


Figure 1.12 Distribution de la concentration de fibres dans l'épaisseur de plaques moulées par injection en PA66 GFL avec différents taux massiques de fibres de verre[LAF07]

De plus, ces mêmes auteurs ont observé des gradients de concentration dans l'axe d'écoulement (figure 1.13) [TOL93, ORE96], avec également un appauvrissement sur les bords des pièces (Figure 1.14) [LAF05]. Ces gradients de concentration dépendent non seulement des conditions de transformation, mais aussi de la viscosité de la matrice, du taux initial de fibres et de leur longueur [LAF05, LAF07]. Cette variation du taux massique est particulièrement marquée au passage de discontinuités géométriques comme un obstacle frontal (Figure 1.13). La ségrégation des fibres est attribuée aux contraintes de cisaillement à l'interface de la zone fondue et de la couche figée qui produisent des extractions ou ruptures de fibres qui alimentent ensuite les zones suivantes de la pièce [ORE96, TOL93]. Dans certaines géométries où le cisaillement est maximum, il peut exister des couches de faible densité de fibres. En revanche, il existe d'autres zones où les fibres forment des agglomérats provoqués par les fortes interactions entre-elles lors des mouvements de translation ou de rotation [RAN90]

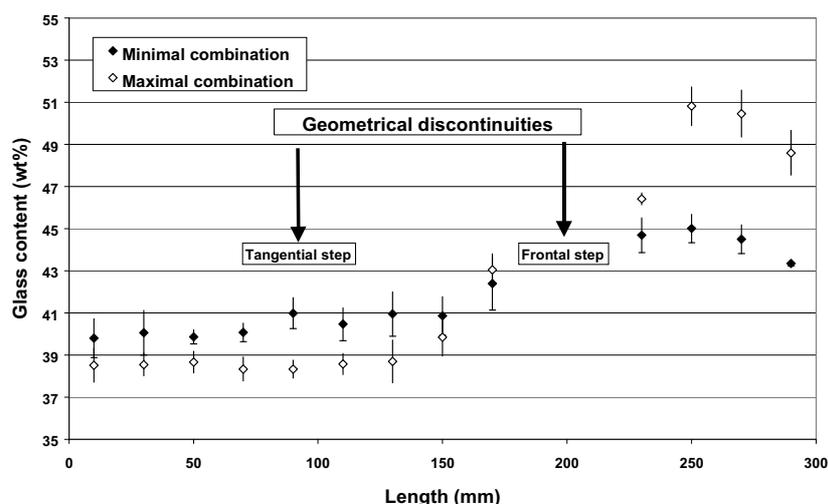


Figure 1.13 Distribution du taux massique de fibres dans l'axe d'écoulement d'une plaque pour deux conditions d'injection ("Maximal : températures élevées/vitesse de remplissage lente" / "Minimal : températures faibles / vitesse de remplissage élevée") d'un PA66 GFL à 40% en masse de fibres de verre [LAF05]

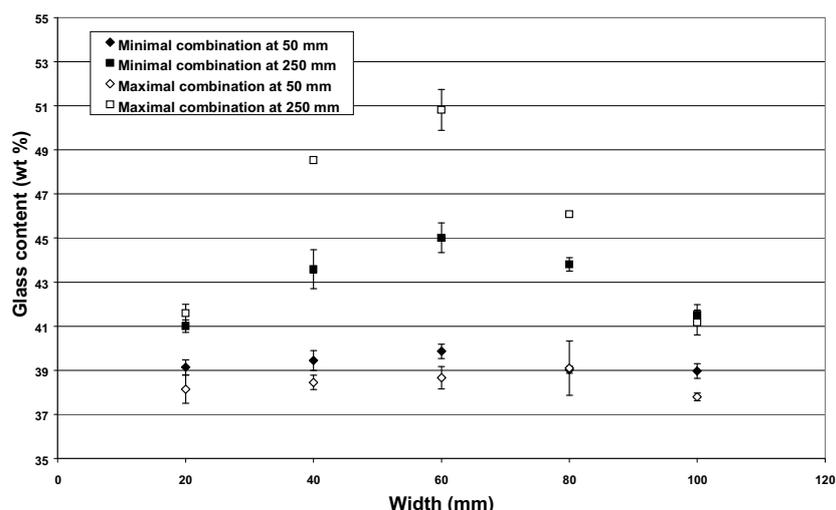


Figure 1.14 Distribution du taux massique de fibres dans l'axe transversal à l'écoulement d'une plaque pour deux conditions d'injection ("Maximal : températures élevées/vitesse de remplissage lente" / "Minimal : températures faibles / vitesse de remplissage élevée") d'un PA66 GFL à 40% en masse de fibres de verre [LAF05]

1.2.4 Morphologie de la matrice PA66

La taille des sphérolites dans une matrice PA66 peut atteindre plus de 200 μm dans des conditions de refroidissement isothermes optimales [RAM94]. Cependant, lors du refroidissement suite au moulage par injection, la cinétique de refroidissement évolue dans l'épaisseur du matériau. Le refroidissement instantané du polymère à la paroi, les contraintes de cisaillement et le refroidissement lent sous pression, lors de la phase de maintien, génèrent une structure constituée de différentes couches où de manière générale la taille des sphérolites augmente entre la surface et le cœur du matériau [TRO87].

La présence de fibres de renfort induit également une structure transcristalline qui évolue radialement à partir de la fibre sur une distance de l'ordre du diamètre de la fibre comme le suggère la Figure 1.16. L'interface est ici vue à la manière de BERGERET et KRAWCZAK [BER06], à savoir comme étant une zone d'interphase entre la fibre et la matrice possédant des propriétés mécaniques propres évoluant entre celles des deux phases. La structure transcristalline caractérisant une partie de l'interphase diffère de la structure sphérolitique présente au sein de la matrice.

Des agents de nucléation peuvent également être introduits afin de favoriser une structure cristalline fine par la multiplication des sites de germination [GÖS07]. L'interaction entre la matrice, les fibres de renforts et les agents de nucléation aboutissent à une structure complexe, décrite par CILLERUELO dans le cas d'une matrice PET [CIL05].

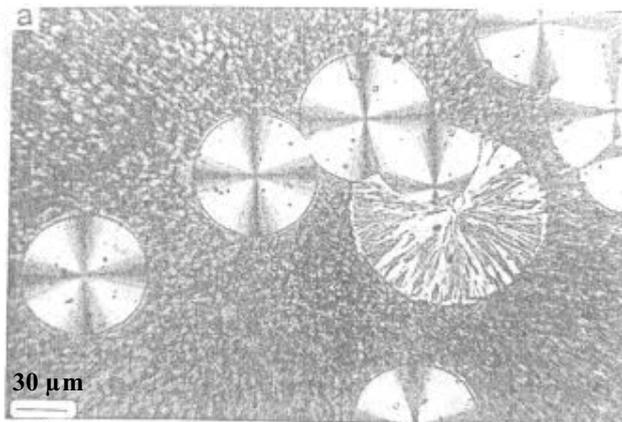


Figure 1.15 Micrographie optique sous lumière polarisée de la structure sphérolitique d'un PA66 au cours de la cristallisation [RAM94]

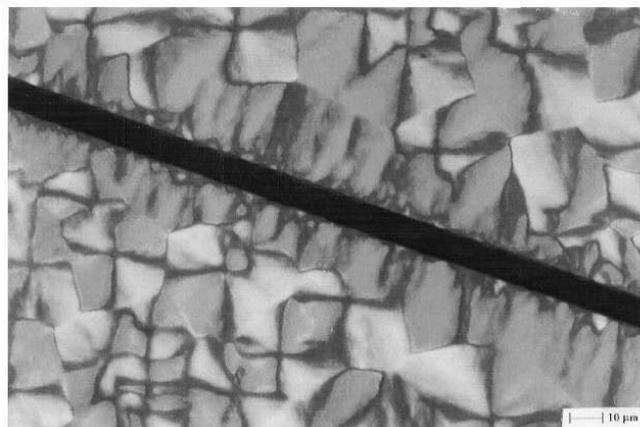


Figure 1.16 Micrographie optique sous lumière polarisée de la structure transcristalline induite par la présence d'une fibre de carbone dans une matrice PA66 [CLA99]

1.2.5 Conclusion

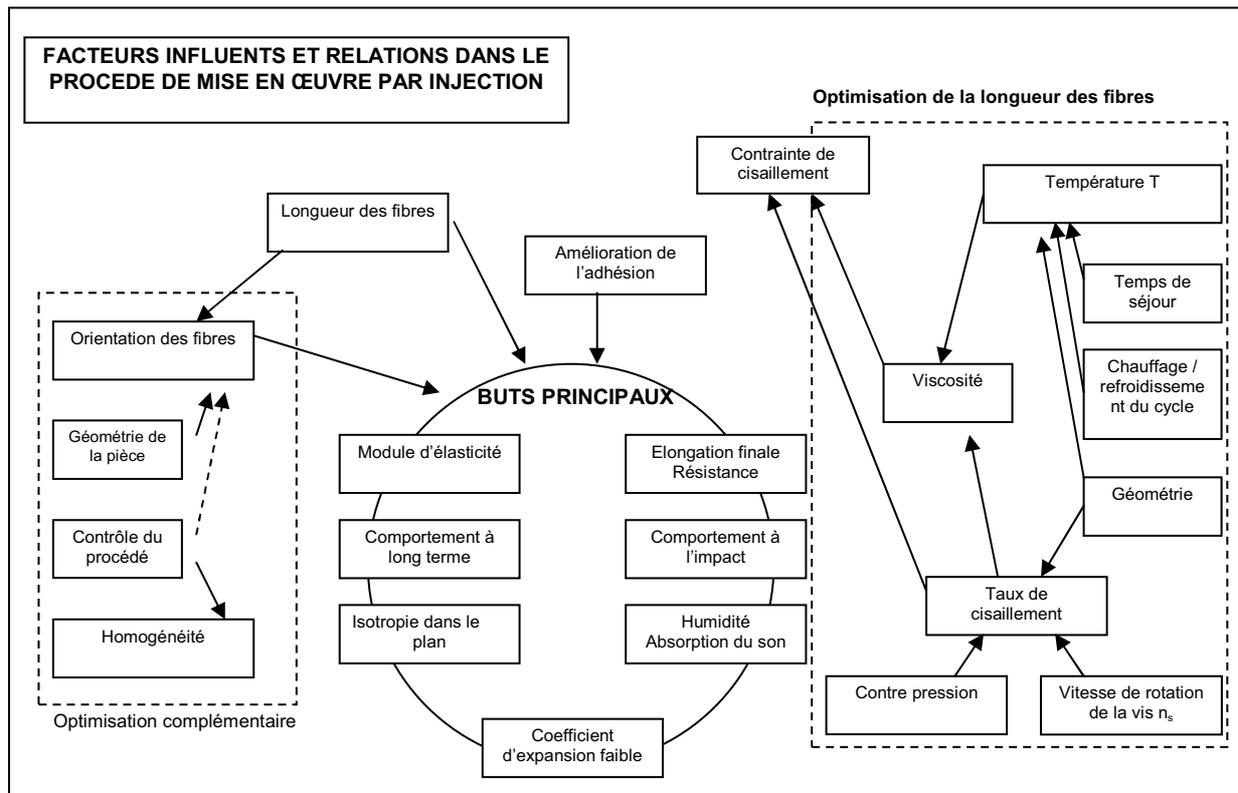


Figure 1.17 Paramètres d'optimisation de la longueur résiduelle des fibres et des propriétés mécaniques [HAF00] – Cas de l'injection d'un PP GFL

En résumé, le moulage par injection des thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues engendre des structures composites caractérisées par une dégradation des fibres, une orientation des fibres évoluant suivant l'épaisseur, une hétérogénéité du taux de renfort dans les trois directions caractéristiques des pièces, l'apparition d'une interphase spécifique aux matériaux semi-cristallins gouvernant la liaison fibres-matrice. L'évolution de ces paramètres microstructuraux en fonction des principaux paramètres du moulage a également été présentée. Les différentes influences et interactions des paramètres responsables de la dégradation et de l'orientation du renfort ainsi que les relations avec les propriétés thermomécaniques résultantes peuvent être schématiquement représentées par la Figure 1.17 [HAF00].

1.3 Comportement mécanique instantané des thermoplastiques renforcés de fibres longues

L'ajout de fibres de verre dans un polymère permet d'améliorer les propriétés mécaniques telles que la rigidité, les résistances en traction, en flexion ou au choc. La première partie de cette section s'intéressera à l'effet de la longueur résiduelle des fibres sur les propriétés mécaniques, puis une deuxième partie abordera le comportement à la rupture des composites GFL et, finalement, la dernière partie sera consacrée à la prévision du comportement mécanique instantané.

1.3.1 Influence de la longueur résiduelle des fibres sur les propriétés mécaniques

Cette section s'attachera à évaluer l'influence de l'utilisation de renforts longs par rapport à leurs homologues courts pour différentes propriétés mécaniques.

D'une manière générale, les polymères thermoplastiques renforcés de fibres de verre voient leurs propriétés mécaniques augmenter lorsque la longueur résiduelle des fibres augmente. Ainsi, des éprouvettes en PA66 renforcé de fibres de verre longues moulées par injection présentent un module et une résistance de traction supérieurs à celles renforcées de fibres courtes, quel que soit le taux volumique de renfort. En contrepartie, la déformation à la rupture chute de 17% à 23% [HAS04] (Figure 1.18).

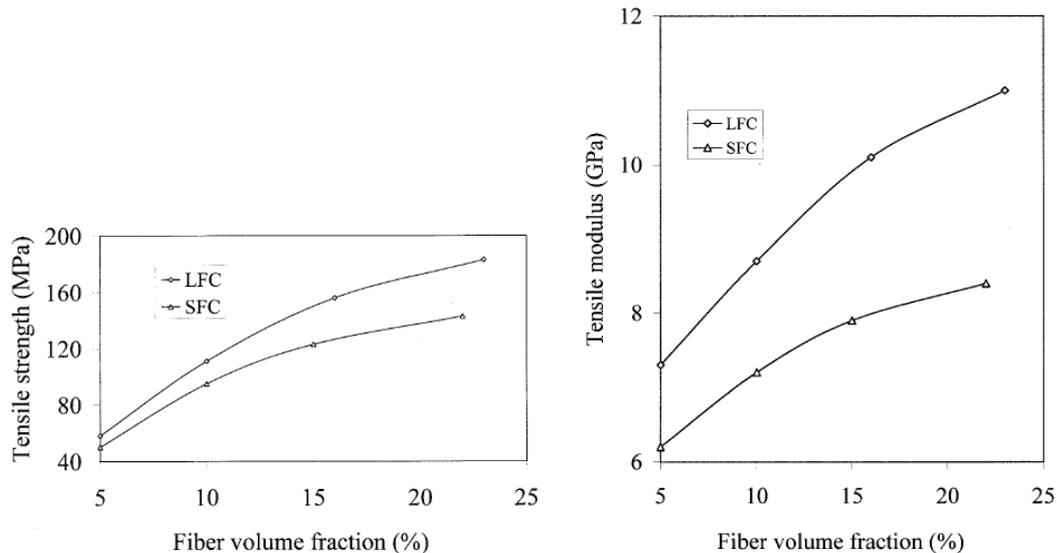


Figure 1.18 Evolution comparée des propriétés mécaniques instantanées en traction du PA66 renforcé de fibres courtes (SFC) et longues (LFC) avec le taux volumique [HAS04]

De plus, certains auteurs [THO02] montrent une diminution de l'efficacité du renforcement lorsque le taux de fibres augmente pour un polypropylène renforcé de fibres de verre longues (Figure 1.19). Un seuil semble atteint pour un taux massique de l'ordre 50%. Il faut également noter une diminution de la longueur résiduelle des fibres, probablement provoqué par une augmentation des interactions entre fibres. De plus, l'augmentation du taux de fibres conduit à une augmentation des sites de concentration de contrainte (bouts de fibres) où s'effectuent les amorces de fissuration et, ainsi, à une fragilisation du composite. Cependant, la résistance en traction semble plus sensible au rapport de forme résiduel des fibres qu'à la longueur résiduelle (Figure 1.19).

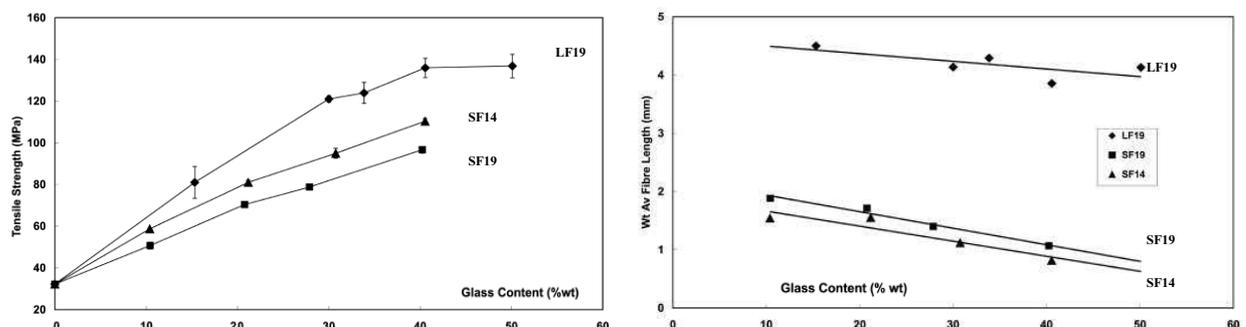


Figure 1.19 Résistance en traction (à gauche) et longueur résiduelle de fibres en poids (à droite) en fonction du taux massique de fibres de pièces moulées par injection en PP renforcé de fibres de verre de longueur initiale égale à 12,5mm (LF) ou 4mm (SF), de diamètre 14µm ou 19µm [THO02].

Enfin, le comportement au choc se trouve également amélioré par l'augmentation de la longueur résiduelle des fibres, tout comme par l'augmentation du taux de renforcement, comme illustré par la Figure 1.20 représentant le facteur d'intensité de contrainte critique.

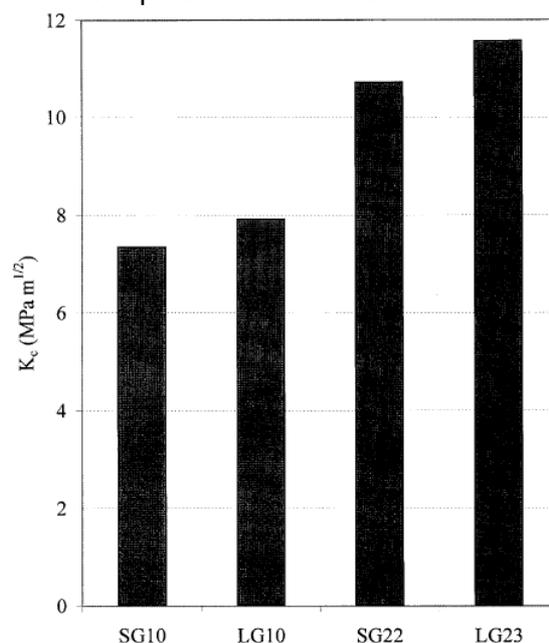


Figure 1.20 Comparaison du facteur d'intensité de contrainte critique (ténacité) K_{1c} du PA66 renforcé de fibres de verre courtes (SG) ou longues (LG) moulé par injection avec des taux de 10 – 22 et 23% de fibres en volume [HAS04]

1.3.2 Mécanismes de rupture

Sur la base d'une analyse par émission acoustique, CZIGANY et KARGER-KOCSIS ont montré que la rupture des composites polypropylène à fibres coupées longues moulés par injection est essentiellement gouvernée par les fibres. Au cours d'un chargement monotone, il se produit une décohésion, et l'extraction des fibres de la matrice, puis la rupture des fibres accompagnée, lors du stade ultime, par la déformation de la matrice [CZI93]. KARGER-KOCSIS et al. ont schématisé ces mécanismes spécifiques de rupture de composites polypropylène à fibres longues (Figure 1.21). La dissipation d'énergie par ces différents évènements s'effectue dans une zone importante autour de la fissure qui dépend également de l'orientation des fibres par rapport à la direction de sollicitation [KAR95].

Ce mécanisme diffère de celui rencontré lors du chargement de composites à fibres courtes qui se base sur la déformation de la matrice, la décohésion entre fibres et matrice et quelques épisodes d'extraction de fibres à chacun des stades du chargement (amorçage de fissure, propagation, rupture).

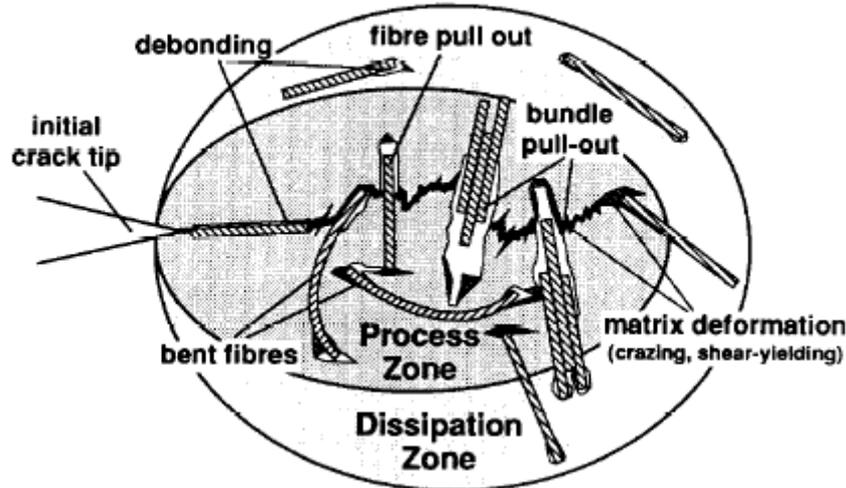


Figure 1.21 Mécanisme de rupture d'un PP GFL [KAR95]

1.3.3 Modélisation du comportement des composites à fibres coupées

1.3.3.1 Transfert de charge

Les propriétés mécaniques du composite dépendent de la capacité de la matrice à transférer les contraintes qu'elle subit vers les fibres via l'interface. Ce mécanisme est appelé transfert de charge. Plusieurs modèles de transfert de charge sont proposés suivant la nature de l'adhésion entre la fibre et la matrice (Tableau 1.6) et détaillés dans la référence [BER06].

Le modèle de COX [COX52] permet de déterminer la contrainte maximale de cisaillement supportée aux extrémités de la fibre à partir des propriétés mécaniques de la fibre et de la matrice et de l'arrangement des fibres au sein de la matrice. Cependant, il suppose une adhésion parfaite entre la fibre et la matrice, ce qui n'est pas le cas en général.

KELLY et TYSON [KEL65a et b] décrivent quant à eux le transfert de charge dans le cas d'un glissement entre la fibre et la matrice lors de l'application de contrainte. Ils distinguent alors deux types de rupture suivant la longueur de la fibre et introduisent le concept essentiel de longueur critique de fibres, l_c où :

$$l_c = r_f \cdot \frac{\sigma_{r,f}}{\tau_u} \quad \text{Eq. 1.1}$$

où $\sigma_{r,f}$ est la contrainte à la rupture des fibres, r_f , le rayon de la fibre et τ_u , la contrainte interfaciale de cisaillement. Ainsi, lorsque la longueur l_f des fibres est sous-critique ($l_f < l_c$), la rupture du composite a lieu par cisaillement de l'interface ou de la matrice. Dans le cas où la longueur des fibres est sur-critique ($l_f > l_c$), la rupture se fait par rupture des fibres. L'intérêt de l'augmentation de la longueur des fibres au sein du composite est de permettre un transfert de charge le plus important possible.

Enfin, le modèle de PIGOTT [PIG80] associe le modèle de COX et celui de KELLY & TYSON. Il est bien adapté au cas des composites à matrice polymère car il prend en compte le comportement généralement élastique de la fibre et le comportement élasto-plastique de la matrice. Il nécessite cependant un paramètre supplémentaire, appelé paramètre d'adhésion, a , qui requiert la connaissance de la qualité de l'adhésion et la contrainte d'écoulement de la matrice.

Transfert de charge	évolutions de σ_f et τ quand ϵ_c augmente		
élastique-élastique : COX (1952) petites déformations			
par glissement : KELLY & TYSON (1965)			
élastique-plastique, adhésion parfaite (a=1): cas des métaux, PIGOTT (1980)			
élastique-plastique, adhésion imparfaite (a<1) cas des polymères, PIGOTT (1980)			

σ_f : contrainte de traction dans la fibre; τ : contrainte de cisaillement à l'interface

ϵ_c : déformation du composite

Tableau 1.6 Différents cas de transfert de charge [COX52,KEL65a,PIG80]

1.3.3.2 Prévision du module d'élasticité

Afin de prévoir le module d'un polymère renforcé de fibres, il est nécessaire de connaître le mode de transfert de charge lors de la sollicitation et les caractéristiques du renfort (propriétés mécaniques, taux, longueurs, orientations). De nombreux modèles permettent de calculer le module d'un composite en traction dans des cas extrêmement simplifiés et généralement assez éloignés des caractéristiques des pièces injectées. Cependant, il est possible de substituer le matériau injecté par un matériau équivalent présentant les mêmes caractéristiques moyennes. La finesse de la description se répercute alors sur la précision.

Le module élastique en traction E_c , d'un composite moulé par injection, est déterminé par la relation :

$$E_c = \eta_o \cdot \eta_l \cdot E_f \cdot X_{f,v} + E_m \cdot (1 - X_{f,v}) \quad \text{Eq. 1.2}$$

avec η_o , facteur d'orientation compris entre 0 et 1, η_l , facteur d'efficacité de longueur de fibre compris entre 0 et 1, E_f , module d'Young de la fibre, $X_{f,v}$, taux volumique de fibres et E_m , module de la matrice.

Le facteur d'orientation η_o rend compte de l'efficacité de l'orientation des fibres sur le module élastique par rapport à une direction donnée. Il est égal à :

$$\eta_o = \sum_i a_i \cdot \cos^4 \theta_i \quad \text{Eq. 1.3}$$

où a_i représente la proportion de fibres faisant un angle θ_i avec la direction dans laquelle on calcule le module ($\sum_i a_i = 1$).

Le facteur d'efficacité de longueur des fibres, η_l , est défini par la relation :

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\left(A \cdot \frac{l_f}{r_f}\right)}{A \cdot \frac{l_f}{r_f}} \quad \text{Eq. 1.4}$$

où A est défini par l'équation 1.5.

$$A = \sqrt{\frac{G_m}{2 \cdot E_f \cdot \log\left(\frac{R}{r_f}\right)}} \quad \text{Eq. 1.5}$$

où G_m le module de cisaillement de la matrice, R la distance moyenne entre deux fibres parallèles proches voisines.

La Figure 1.22 représente l'évolution du facteur d'efficacité de longueur des fibres en fonction de la longueur des fibres.

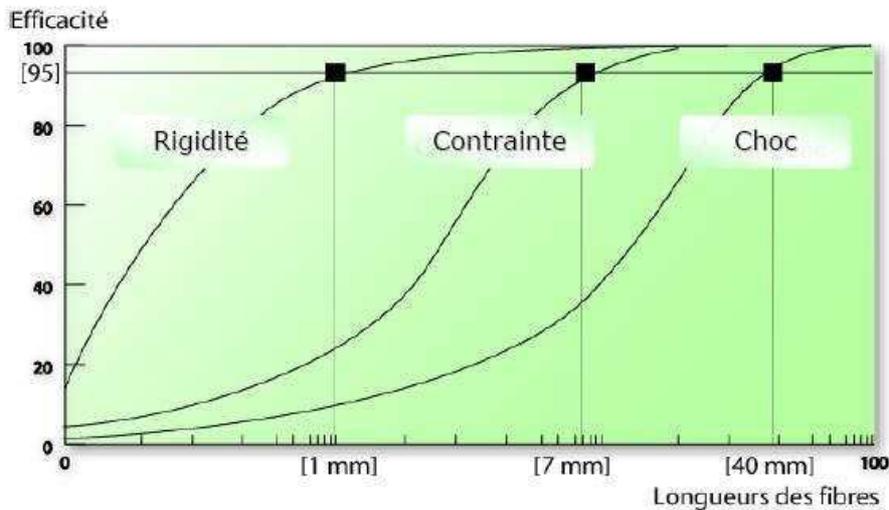


Figure 1.22 Influence de la longueur des fibres sur les propriétés mécaniques d'un composite à matrice polypropylène [THO02]

Ainsi, la modélisation du module de composites renforcés par des fibres de verre coupées courtes et/ou longues nécessite la connaissance de paramètres tels que le taux, les distributions de longueur et d'orientation des fibres, les modules élastiques des fibres et de la matrice. Toutefois, alors qu'ils étaient jusqu'ici utilisés de manière séparée dans certaines études sur les thermoplastiques à fibres courtes [VIN84, VIN87, GER98], les facteurs correctifs d'orientation et de longueur commencent à être utilisés simultanément dans la prédiction du module élastique de thermoplastiques renforcés de fibres longues [THO00, THO01]. Cependant, il est délicat de séparer l'influence des différents paramètres, dans la mesure où il est difficile d'obtenir un composite contenant des fibres ayant toutes la même longueur, la même orientation et uniformément réparties dans la matrice.

1.3.3.3 Prédiction de la contrainte à la rupture

La modélisation du comportement à la rupture d'un matériau est plus difficile que celle du comportement élastique (modules) à cause de l'évolution structurale du matériau entre son état initial et son état ultime. La rupture est en effet un phénomène stochastique initié par la croissance de défauts initialement présents ou engendrés par sollicitation mécanique. La rupture d'un matériau composite peut intervenir dans les fibres, la matrice ou à l'interface fibres / matrice, sachant que la déformation à la rupture des thermoplastiques est généralement supérieure à celle des fibres de verre.

De la même manière que pour le module d'élasticité, les modèles de prédiction de la résistance d'un composite multidirectionnel sont des adaptations du modèle unidirectionnel à l'aide, généralement, d'un facteur de correction prenant en compte la distribution d'orientation. On citera le modèle utilisé par GERARD [GER98] et THOMASON [THO01] sur des polymères moulés par injection renforcés de fibres de verre courtes et longues. Ils utilisent l'expression de BOWYER & BADER [BOW72] qui s'appuie sur le modèle de KELLY et TYSON [KEL65]. Les contributions des fibres (sur et sous-critique) sont pondérées par le facteur d'orientation η_0 selon l'équation 1.6 :

$$\sigma_{r,c} = \eta_0 \cdot \sum_{l_i < l_c} \frac{\tau_u \cdot l_i \cdot X_i}{2 \cdot r_f} + \eta_0 \cdot \sum_{l_j > l_c} \sigma_{r,f} \cdot X_j \cdot \left(1 - \frac{l_c}{2 \cdot l_j}\right) + \sigma'_m \cdot (1 - X_{f,v}) \quad \text{Eq. 1.6}$$

où X_i et X_j sont les taux volumiques des fibres de longueurs l_i et l_j , avec $\sum_i X_i + \sum_j X_j = X_{f,v}$

τ_u la contrainte interfaciale de cisaillement, l_c la longueur critique, $\sigma_{r,f}$ le rayon de la fibre.

A l'aide d'un mécanisme par transfert de charge de type élasto-plastique avec adhésion fibre/matrice imparfaite ($a < 1$), évoqué ci-dessus, PIGGOT propose une expression de la contrainte à la rupture d'un composite renforcé de fibres coupées de longueur sur-critique ($l_f > l_c$). Cette équation met en évidence les paramètres micromécaniques qui gouvernent la résistance du composite, notamment, μ_f , le coefficient de friction entre fibre et matrice, P_0 , la contrainte radiale de frettage exercée par la matrice sur les fibres apparaissant lors du refroidissement au cours de la mise en œuvre, la contrainte de frettage apparaissant lors de l'essai de traction (contraction de la matrice dépendant du coefficient de Poisson ν_m). L'utilisation de cette équation est difficile car il n'est pas toujours possible de déterminer les paramètres micromécaniques. De plus, l'équation est valable uniquement pour des longueurs de fibres supérieures à la longueur critique.

En somme, le comportement mécanique instantané des composites thermoplastiques renforcés de fibres longues dépend de la structure du composite, c'est à dire des **caractéristiques du renfort**, à savoir le *taux*, la longueur résiduelle ou le *rapport de forme* et l'*orientation*, et des **caractéristiques de l'interface fibre/matrice** générée par la nature de la *matrice* et certaines conditions de *mise en œuvre*. Il est donc nécessaire d'aborder son étude sous l'angle des couplages entre conditions de mise en œuvre / microstructure / propriétés mécaniques.

1.4 Comportement en fluage des thermoplastiques renforcés de fibres longues

Au delà du comportement mécanique instantané, l'étude du comportement à long terme revêt un intérêt majeur dès lors que les pièces sont soumises à un chargement permanent pendant de longues périodes. Dans ce cas apparaît en effet le fluage caractérisé par l'évolution de la déformation avec le temps. Ce phénomène est amplifié lorsque la température environnante est élevée. Après un rappel des principales notions relatives au fluage et des modèles analytiques disponibles pour décrire ce phénomène, cette partie se focalisera sur le comportement en fluage des thermoplastiques renforcés de fibres coupées courtes et longues.

1.4.1 Concepts fondamentaux du fluage

1.4.1.1 Définition

Le fluage correspond à l'évolution de la déformation dans le temps $\varepsilon(t)$ d'un matériau soumis à une contrainte constante σ_0 appliquée instantanément à un instant t_0 . La complaisance en fluage $J(t)$ est alors définie comme étant le rapport de la déformation résultante $\varepsilon(t)$ sur la contrainte appliquée σ_0 . D'une manière générale, le fluage peut se décomposer en trois stades :

- **le fluage primaire** (stade I), caractérisé par une diminution de la vitesse de déformation au cours du temps.

- **le fluage secondaire** (stade II), où la vitesse de déformation est constante et peut être reliée à la contrainte appliquée σ_0 et à la température par la relation :

$$\frac{\partial \varepsilon(\sigma_0, T)}{\partial t} = A \cdot \sigma_0^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad \text{Eq. 1.7}$$

avec A et n constantes du matériau, σ_0 la contrainte appliquée, Q l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

- **le fluage tertiaire** (stade III), caractérisé par une croissance de la déformation jusqu'à la rupture finale du matériau.

La déformation $\varepsilon(t)$ engendrée par la contrainte appliquée σ_0 est la résultante de deux termes (Figure 1.23):

- **la déformation initiale instantanée** ε_0 qui résulte des déformations élastique ε_{el} et plastique ε_p du matériau en réponse à l'application de la contrainte σ_0 au temps t_0 :

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{el} + \varepsilon_p \quad \text{Eq. 1.8}$$

- **la déformation différée** $\varepsilon_f(t)$ croissant avec le temps de chargement. Elle est constituée d'une composante viscoélastique $\varepsilon_{ve}(t)$ et, selon les conditions de sollicitation, d'une composante viscoplastique $\varepsilon_{vp}(t)$:

$$\varepsilon_f(t) = \varepsilon_{ve}(t) + \varepsilon_{vp}(t) \quad \text{Eq. 1.9}$$

La suppression instantanée de la contrainte appliquée à un instant t_1 se traduit par la recouvrance de la déformation, composée par :

- la **recouvrance instantanée** de la déformation élastique ϵ_{el}
- la **recouvrance différée** ϵ_{ve} de la déformation viscoélastique. Le temps nécessaire pour obtenir une recouvrance totale est généralement supérieur au temps de fluage et dépend des conditions d'essais.

Suivant le caractère viscoplastique du matériau considéré, il peut subsister une déformation permanente non recouvrable résultant de la déformation plastique apparue lors de la mise en charge ϵ_p et de la déformation viscoplastique accumulée durant l'essai de fluage $\epsilon_{vp}(t_1)$. Cette déformation est engendrée par des modifications locales de la structure du matériau qui est alors différent de la microstructure initiale.

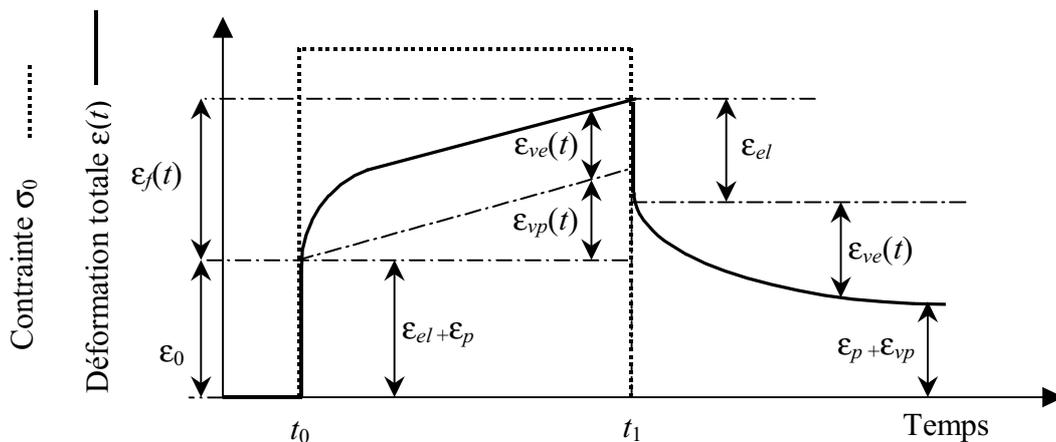


Figure 1.23 Courbe de fluage-recouvrance d'un polymère

Les différentes contributions à la déformation d'un composite verre / thermoplastique lors d'un essai de fluage sont liées au caractère viscoélastique et viscoplastique des différentes phases. Or, la sensibilité du verre au fluage étant faible, la déformation est essentiellement induite par la phase polymère et l'interface verre / polymère. Cela rend le fluage du composite très sensible à la température.

1.4.1.2 Comportement viscoélastique

Le **comportement élastique linéaire** est caractérisé par une déformation instantanée et proportionnelle à la contrainte appliquée. La loi de comportement correspondante répond à la loi de Hooke (Tableau 1.7). L'arrêt de la sollicitation provoque un retour instantané du matériau à l'état initial.

Le **comportement du fluide visqueux linéaire** est caractérisé par une déformation différée à vitesse de déformation constante lorsqu'il est soumis à une contrainte (Tableau 1.7). L'arrêt de la sollicitation provoque l'arrêt de l'évolution de la déformation.

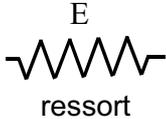
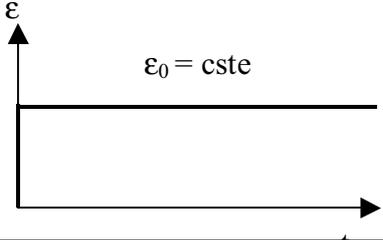
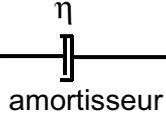
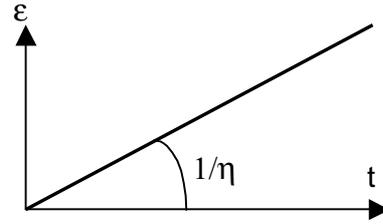
Type de matériau	Modélisation	Equation d'état	Réponse à un échelon de contrainte
Solide élastique	 ressort	$\sigma = E \cdot \varepsilon$ Loi de Hooke E : module d'Young	
Liquide visqueux	 amortisseur	$\sigma = \eta \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right)$ Loi de Newton η : viscosité dynamique	

Tableau 1.7 Modélisation du fluage des solides élastiques et liquides visqueux

Un matériau possède un **comportement viscoélastique linéaire** s'il possède à la fois les caractères élastique et visqueux présentés ci-dessus. Ainsi, la déformation engendrée par une contrainte lors d'un intervalle de temps fixe est identique quels que soient le moment et le niveau de contrainte lors de l'application de cette sollicitation (Eq 1.10). De plus, la déformation résultant d'une combinaison linéaire de sollicitations élémentaires est la combinaison linéaire des déformations résultant de chacune des sollicitations appliquées individuellement (**Eq. 1.11**), ce qui constitue le principe de linéarité.

$$\text{Si } \sigma_0(t-t_0) \Rightarrow \varepsilon_0(t-t_0) \text{ alors } \sigma_0(t-t_1) \Rightarrow \varepsilon_0(t-t_1) \quad \text{Eq. 1.10}$$

$$\begin{aligned} \text{Si } \sigma_0(t-t_0) \Rightarrow \varepsilon_0(t-t_0) \text{ et } \sigma_1(t-t_0) \Rightarrow \varepsilon_1(t-t_0), \\ \text{alors } \alpha \cdot \sigma_0(t-t_0) + \beta \cdot \sigma_1(t-t_0) \Rightarrow \alpha \cdot \varepsilon_0(t-t_0) + \beta \cdot \varepsilon_1(t-t_0) \end{aligned} \quad \text{Eq. 1.11}$$

La généralisation du principe de linéarité constitue le **principe de superposition de Boltzmann** qui permet de décrire la réponse d'un matériau viscoélastique linéaire soumis à différentes conditions de chargement. Alors, la réponse à une contrainte est indépendante de l'histoire mécanique antérieure du matériau. Par conséquent, la déformation est directement proportionnelle à la contrainte appliquée et les effets des différentes contraintes s'additionnent. La déformation d'un matériau viscoélastique, $\varepsilon(t)$, soumis à une contrainte constante σ est ainsi donnée par la relation suivante [FIN76] :

$$\varepsilon(t) = J_0 \cdot \sigma + \int_0^t \Delta J(\psi - \psi') \frac{d\sigma}{du} du \quad \text{avec } \psi(t) = \int_0^t \frac{dv}{a} \quad \text{et } \psi'(t) = \int_0^u \frac{dv}{a} \quad \text{Eq. 1.12}$$

où J_0 est la complaisance instantanée, σ la contrainte appliquée, $\Delta J(\psi) = J(\psi) - J_0$, $J(\psi)$ la complaisance de fluage linéaire, Ψ, Ψ' les temps réduits, et a le facteur d'échelle de temps indépendant de la contrainte dans le cas de la viscoélasticité linéaire.

Si la déformation n'évolue pas proportionnellement avec la contrainte, le matériau a un comportement **viscoélastique non linéaire**, mis en évidence expérimentalement en traçant des courbes isochrones (relation contrainte-déformation à un temps t donné après application de la charge) (Figure 1.24). En règle générale, pour tous les matériaux

composites à matrice organique, pour des niveaux de charge faibles et des temps de sollicitation courts, un comportement viscoélastique linéaire est observé, alors que pour des niveaux de charge plus élevés et des temps de sollicitation longs le comportement viscoélastique est non-linéaire.[CEY96]

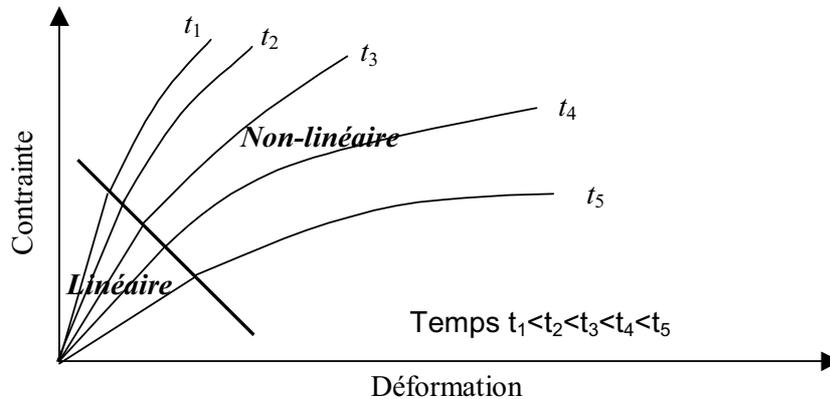


Figure 1.24 Courbes isochrones en fluage. Mise en évidence du comportement viscoélastique non linéaire

1.4.2 Modélisation du comportement en fluage

1.4.2.1 Modèles rhéologiques

Les modèles rhéologiques permettent une représentation imagée des propriétés mécaniques unidimensionnelles d'un corps, grâce à l'assemblage en série et/ou en parallèle d'éléments mécaniques simples (ressorts et/ou amortisseurs). Le ressort modélise le comportement du solide élastique et répond à la loi de HOOKE. L'amortisseur modélise le comportement du liquide visqueux et répond à la loi de NEWTON (Tableau 1.7).

Il est possible d'assembler en série ou en parallèle, le(s) ressort(s) et l(es) amortisseur(s). Chaque assemblage obtenu peut être représenté par un modèle. En effet, chacun de ces éléments peut-être mis sous la forme d'une équation différentielle, qui après résolution, donne l'expression de la déformation et donc, l'expression de la complaisance en fluage au cours du temps $J(t)$. Les modèles, suivant leur complexité, utilisent deux, trois ou quatre éléments.

Ces modèles rhéologiques ont été généralisés avec l'association d'un nombre infini de ressorts et d'amortisseurs de manière à approcher au mieux le comportement réel des polymères (MAXWELL généralisé, KEVIN-VOIGT généralisé,...) (Tableau 1.8). Toutefois, la difficulté de tels assemblages réside dans l'identification de tous les paramètres E_i et η_i , le nombre de paramètres étant proportionnel au nombre d'éléments mécaniques associés. De plus, ces éléments ne possèdent pas de signification physique et donc ne peuvent pas être associés directement à des propriétés du composite (mobilité des chaînes, enchevêtrement,...). Cependant à partir de quatre paramètres avec le modèle de BURGERS, on peut déjà observer une corrélation relativement satisfaisante entre courbe de fluage expérimentale et théorique de certains polymères, voire des composites [CEY96] (Figure 1.25), avec toutefois des limites qui apparaissent rapidement pour certains matériaux (par exemple, thermoplastiques renforcés de fibres de verre sollicités perpendiculairement aux fibres [LAG06]).

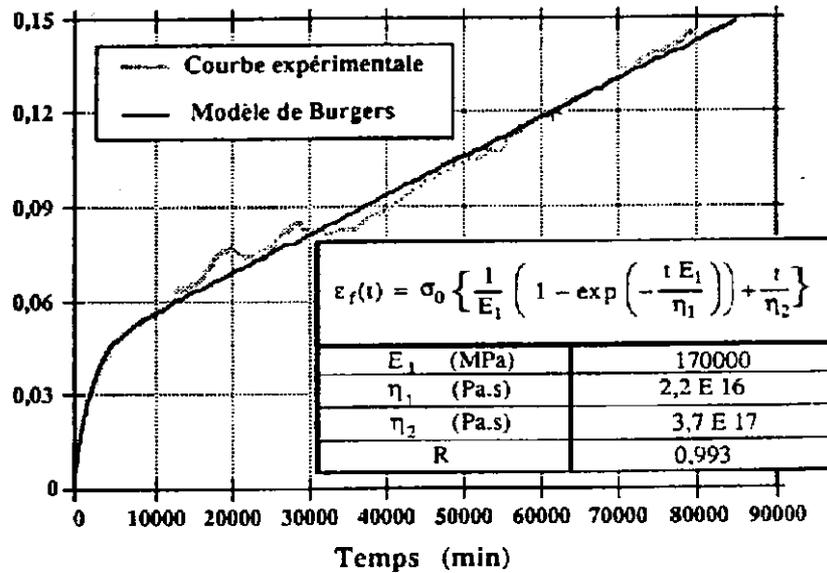


Figure 1.25 Identification des paramètres du modèle de BURGERS sur une courbe de fluage en flexion d'un composite unidirectionnel carbone/époxy [CEY96]

1.4.2.2 Modèles non linéaires

Il existe différents modèles permettant de prendre en compte le comportement non linéaire en fluage des polymères renforcés. Les plus connus sont les modèles de FINDLEY et SCHAPERLY. Il s'agit de modèles empiriques qui permettent de donner une écriture analytique de la déformation ou de la vitesse de déformation au cours du temps.

➤ **Modèle de FINDLEY.**

Basé sur une loi de puissance, ce modèle est utilisé pour l'étude du comportement en fluage de polymères vierges ou chargés. Initialement établi par FINDLEY et al. [FIN76], il est généralement présenté sous une forme équivalente introduite par YEN et WILLIAMSON [YEN90] :

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 + m \cdot t^n \quad \text{[FIN76] Eq. 1.13}$$

avec ε_0 la déformation instantanée fonction de la contrainte et de la température, m l'amplitude de la déformation en fluage transitoire (stade primaire) fonction de la contrainte et de la température et n considéré comme dépendant uniquement de la température [LIA99].

$$\text{ou } \Delta J(\sigma T, t) = J_1(\sigma T, t) - J_0(\sigma T, t_0) = M \cdot t^n \quad \text{[YEN90] Eq. 1.14}$$

avec M et n paramètres viscoélastiques indépendant du temps, J_0 et J_1 les complaisances instantanée et différée en fluage. Elles sont des fonctions non linéaires de la contrainte, de la température et de l'humidité (paramètre accélérant le fluage). Néanmoins, AUGL, qui a étudié le comportement viscoélastique d'une résine époxy, considère que la constante n est fonction non seulement de la température, mais également de la contrainte, ce paramètre étant en outre une fonction linéaire de la teneur en eau du matériau [AUG87]. Ce modèle nécessite l'identification expérimentale d'un nombre assez limité de paramètres, d'où sa large utilisation lors d'études comportementales en fluage. Il permet de décrire le comportement en fluage lors de la phase primaire [PAP99a et b], la phase secondaire pouvant quant à elle être modélisée par l'équation de NORTON:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + B \cdot t \quad \text{Eq. 1.15}$$

où ε_1 est la déformation au point de transition entre les phases primaire et secondaire et B une constante.

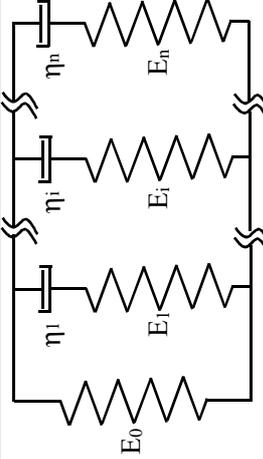
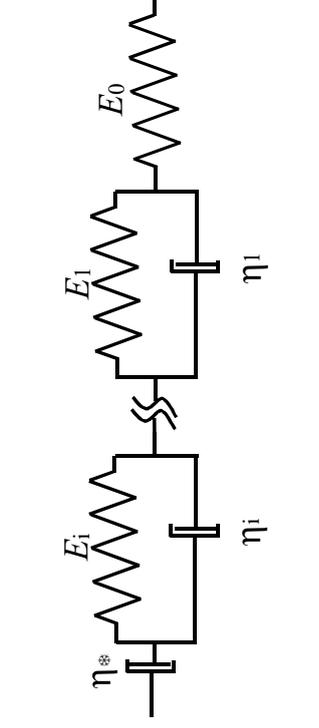
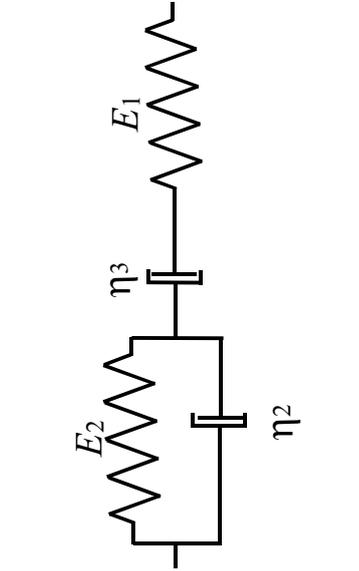
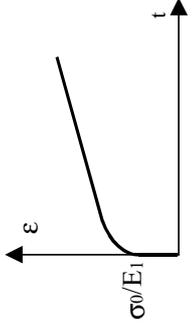
Modèle	Modélisation	Solution en fluage ($\sigma = \sigma_0 = cste$) et/ou relaxation ($\epsilon = \epsilon_0 = cste$)
Maxwell généralisé		<p>Relaxation :</p> $E_R(t) = E_0 + \sum_{i=1}^n E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$ <p>avec $\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}$ temps de relaxation</p>
Kelvin-Voigt généralisé		<p>Fluage :</p> $\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_0} + \sigma_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] + \frac{\sigma_0}{\eta_\infty} t$ <p>avec $\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}$ temps de relaxation,</p> $J(t) = \frac{1}{E_0} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] + \frac{t}{\eta_\infty}$
Burgers à 4 paramètres		<p>Fluage :</p> $\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t$ <p>avec $\tau_2 = \frac{\eta_2}{E_2}$ temps de relaxation,</p> $J(t) = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] + \frac{t}{\eta_3}$ 

Tableau 1.8. Modèles rhéologiques

Le modèle de FINDLEY a été utilisé avec succès par LAGARDERE pour modéliser le comportement en fluage jusqu'à 10 000 heures de composites unidirectionnels verre / PP sollicités dans le sens des fibres (Figure 1.26a).

➤ **Modèle de SCHAPERY**

Le modèle développé par SCHAPERY se base sur des principes thermodynamiques [SCH71]. Il reprend l'expression du principe de superposition de BOLTZMANN en y ajoutant des paramètres de non linéarité g_0 , g_1 , g_2 et a_σ tel que:

$$\varepsilon(t) = g_0 \cdot J_0 \cdot \sigma + g_1 \int_0^t \Delta J (\psi - \psi') \frac{d(g_2 \cdot \sigma)}{du} du \quad \text{avec} \quad \psi(t) = \int_0^t \frac{dv}{a_\sigma} \quad \text{et} \quad \psi'(t) = \int_0^t \frac{dv}{a_\sigma} \quad \text{Eq. 1.16}$$

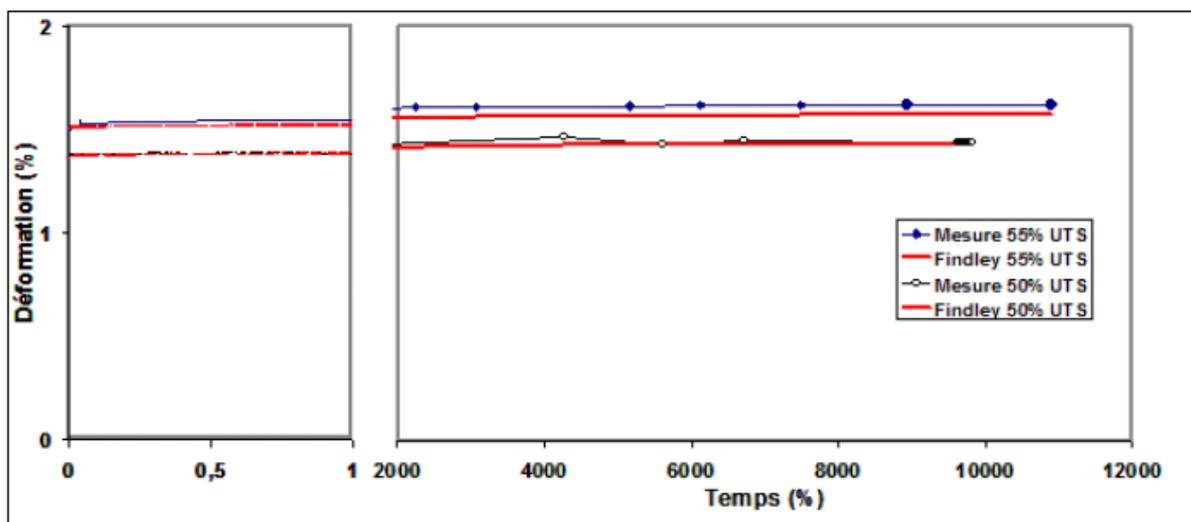
Dans le cas d'un essai de fluage, l'Eq. 1.16 devient:

$$\varepsilon(t) = g_0 \cdot J_0 \cdot \sigma + g_1 \cdot g_2 \cdot M \cdot \left(\frac{t}{a_\sigma} \right)^n \quad \text{Eq. 1.17}$$

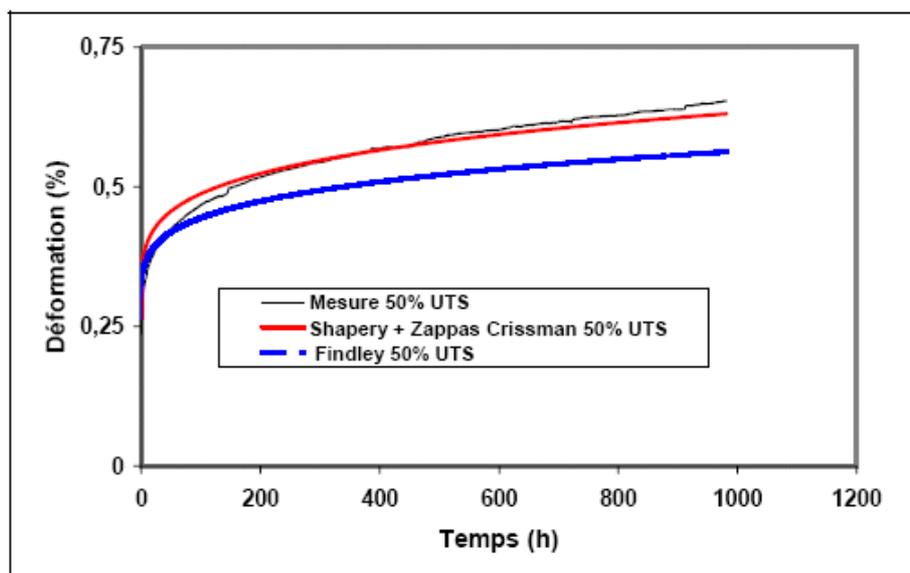
où σ est la contrainte statique appliquée, D_0 la complaisance instantanée, M et n des coefficients linéaires indépendants de la contrainte et de la température. g_0 , g_1 , g_2 et a_σ sont des fonctions non linéaires de la contrainte, de la température, de l'humidité et d'autres facteurs environnementaux [AUG87]. Dans le cas particulier de la viscoélasticité linéaire, $g_0 = g_1 = g_2 = a_\sigma = 1$, et l'équation de SCHAPERY se réduit alors au principe de superposition de BOLTZMANN.

La détermination des fonctions g_1 , g_2 et a_σ nécessite la réalisation d'essais de fluage et de recouvrance. En ce qui concerne g_0 , qui caractérise la non linéarité de la déformation instantanée, seules les courbes de fluage sont nécessaires. Malgré cette lourdeur expérimentale, ce modèle est le plus utilisé pour décrire le comportement viscoélastique non linéaire des composites à matrice organique thermoplastique [SEG01,LAG06] et thermodurcissable [PAP99a], [PAP99b].

Dans le cas des matériaux caractérisés par une forte composante viscoplastique, le modèle de SCHAPERY doit être corrigé selon les préconisations de ZAPAS-CRISSMANN, détaillées dans la référence [LAG06]. Ce modèle a été utilisé par LAGARDERE pour prévoir le comportement en fluage jusqu'à 1 000 heures de composites unidirectionnels verre / PP sollicités perpendiculairement aux fibres (Figure 1.26b).



(a)



(b)

Figure 1.26 Modèles de FINDLEY et SHAPERY modifié ZAPAS-CRISSMANN appliqués à la prévision du comportement en fluage en traction de composites unidirectionnels verre / PP sollicités dans le sens des fibres (a) et perpendiculairement aux fibres (b).

1.4.3 Comportement en fluage des composites à fibres coupées

La finalité du présent travail étant de déterminer l'évolution de la déformation au cours du temps dans la plage d'utilisation du matériau, l'étude du comportement à rupture conduisant à la construction de courbes de durée de vie n'a pas été approfondie ici. D'une manière générale, la majorité des travaux relevés dans la littérature est consacrée aux matériaux à hautes performances mécaniques (composites thermodurcissables unidirectionnels). Peu d'études concernent les composites thermoplastiques renforcés de fibres coupées, et dans ce cas, la plupart considère des temps de fluage très courts. Quant au principe d'équivalence temps-température, il ne peut pas être utilisé dans le cas où le matériau évolue de manière importante au cours de l'essai (cas du PA66 sollicité à haute température).

KIM et al. [KIM96] ont étudié le comportement en fluage des thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues et ont montré l'influence de différents paramètres : nature de la matrice, masse moléculaire en poids, longueur de fibres, taux de fibres, orientation des fibres et température. Les différentes formulations utilisées sont moulées par injection. Les conditions d'injection choisies sont favorables à la minimisation de la dégradation des fibres (contre pression et vitesse d'injection faibles, canaux et seuil d'alimentation larges).

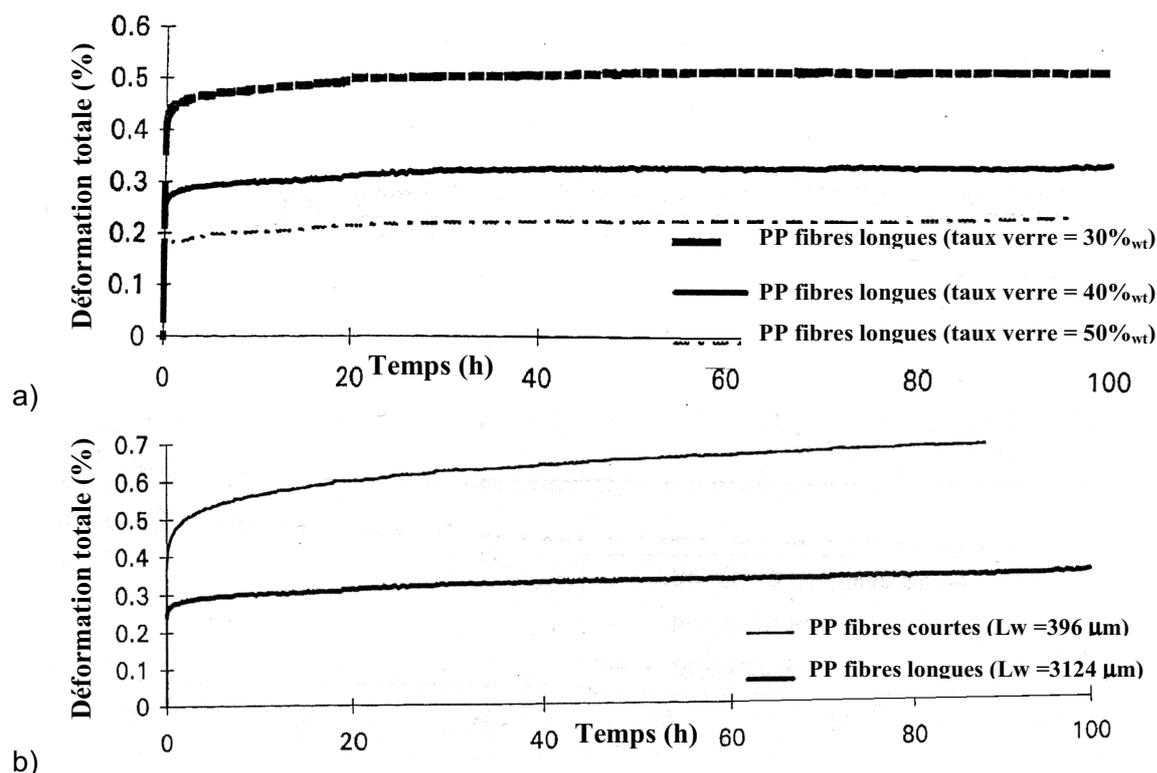


Figure 1.27 Influence de la longueur résiduelle (b) et du taux massique (a) de fibres sur le comportement en fluage de PP renforcé de fibres de verre coupées à 23°C et sous une contrainte de traction de 20.7 MPa [KIM96]

La Figure 1.27a montre l'amélioration du comportement en fluage avec l'accroissement de la longueur résiduelle de fibres sur un polypropylène renforcé de fibres à 40%_{wt}, que ce soit en terme de module (la déformation instantanée est moins importante dans le cas du PP chargé fibres longues), ou de vitesse de déformation en fluage (caractérisée par la pente de la courbe lors du régime secondaire). Ces auteurs invoquent une restriction de la déformation de la matrice liée à la présence de fibres longues [KIM96]. Ils mettent également en évidence l'amélioration du comportement en fluage à température ambiante avec le taux de fibres longues. L'effet de restriction de mobilité de la matrice, ainsi que l'augmentation du module avec le taux de fibres, sont évoqués pour expliquer cette amélioration (Figure 1.27). Il est à remarquer que les essais de traction sont effectués avec la même contrainte appliquée, quel que soit le taux de fibres. L'influence du module devient alors extrêmement importante. C'est pourquoi, généralement, les comportements sont comparés entre eux à des niveaux de contrainte relatifs identiques, représentant un pourcentage de la contrainte limite à la rupture en traction (% UTS : Ultimate Tensile Strength) ou en flexion (% UFS : Ultimate Flexural Strength) suivant l'essai.

Ainsi, même si les données disponibles dans la littérature scientifique sur le comportement en fluage des matériaux thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues sont peu nombreuses, l'amélioration des propriétés en fluage comparativement aux fibres courtes apparaît notable.

Quant aux modèles utilisables pour prévoir la déformation en fluage de thermoplastiques renforcés, on s'appuiera essentiellement sur les travaux de SEGARD et HADID sur du polypropylène et polyamide renforcé de fibres de verre coupées courtes (Figure 1.28 et Figure 1.29) [SEG01, HAD02] et de LAGARDERE [LAG06] sur du PP renforcé de fibres continues.

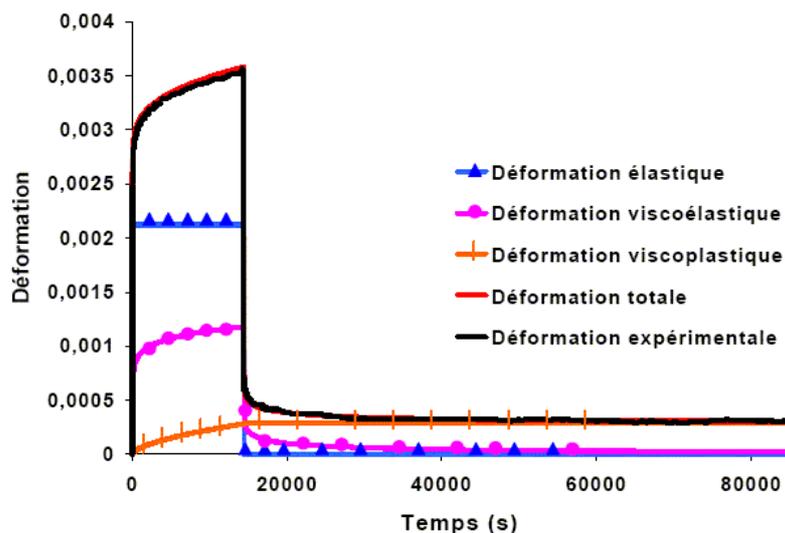


Figure 1.28 Essai de fluage-recouvrance sur un polypropylène renforcé de fibres de verre courtes. [SEG01]

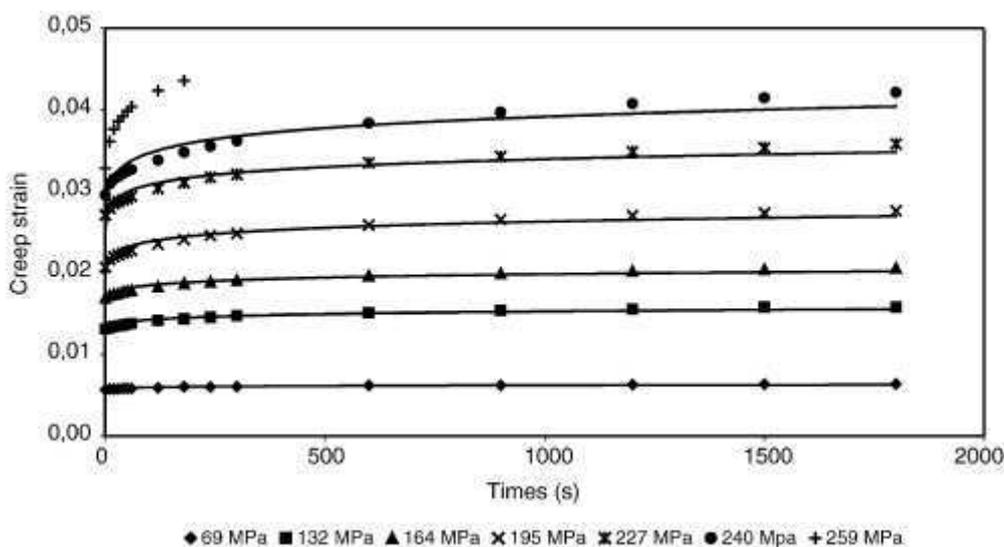


Figure 1.29 Essai de fluage sur un PA66 renforcé de fibres de verres courtes pour différents niveaux de contraintes à 23°C et 50% HR [HAD02]

1.5 Conclusion et programme de recherche

L'accroissement de l'utilisation des pièces techniques en polymères thermoplastiques renforcés dans de nombreux domaines industriels passe par une augmentation significative des propriétés mécaniques du composite. Or, le renforcement par des fibres courtes trouve rapidement ses limites du fait même de la longueur résiduelle de la fibre après transformation. Les performances mécaniques peuvent être améliorées en ayant recours à des thermoplastiques renforcés de fibres longues (GFL, LFT) qui sont susceptibles de conduire à une amélioration de l'efficacité du renfort par l'augmentation du rapport de forme. Cette amélioration est toutefois tributaire de l'homogénéité et l'isotropie des pièces gouvernées par les mécanismes de répartition et d'orientation du renfort, et de l'aptitude des procédés de moulage à limiter la dégradation des fibres.

Les thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues représentent aujourd'hui l'un des secteurs aux taux de croissance les plus élevés, notamment lorsque de hautes performances mécaniques ou des durées de vie importantes sont demandées aux pièces. L'analyse de la littérature scientifique et technique sur ces matériaux met en évidence les principaux faits suivants:

- Pendant l'écoulement du polymère fondu, les fibres sont soumises à des contraintes qui les répartissent et les orientent dans des directions privilégiées. Cela entraîne une anisotropie marquée du matériau du fait des fortes interactions qui existent entre les fibres et leur milieu (fibres, matrice et outillage).
- Comme pour les fibres courtes, une distribution complexe en couches suivant l'épaisseur est observée lors du moulage par injection avec des fibres longues, les fibres s'orientant parallèlement à la direction d'écoulement en peau, perpendiculairement à cœur. Toutefois, on constate que l'épaisseur de la zone de cœur augmente, traduisant ainsi des mécanismes différents. Peuvent aussi apparaître des amas de fibres qui limitent l'efficacité du renforcement.
- Les paramètres de transformation ainsi que le comportement rhéologique du fluide et le rapport de forme des fibres ont une influence sur l'orientation des fibres. Toutefois, la géométrie de l'entrée du moule et/ou les particularités géométriques de la pièce, notamment les variations d'épaisseur, sont les paramètres prépondérants sur l'orientation et la dégradation du renfort. Ainsi, les singularités géométriques (discontinuités d'épaisseur, inserts,...) génèrent des perturbations et des rencontres de lignes de flux qui modifient le champ d'orientations des fibres et influencent ainsi l'anisotropie et l'hétérogénéité du matériau.
- Des gradients de taux (voire de longueurs) locaux de fibres sont observés le long de l'axe d'écoulement, avec un appauvrissement en renfort aux parois dû à la spécificité du champ de vitesses.
- Les propriétés mécaniques instantanées des thermoplastiques renforcés de fibres coupées dépendent de la nature du renfort, du taux, de la longueur résiduelle et de l'orientation des fibres après transformation. La modélisation des propriétés mécaniques passe par la prise en compte de ces paramètres microstructuraux.
- Le comportement en fluage de ce type de matériaux a été très peu étudié.

La majorité des études scientifiques disponibles sur les thermoplastiques à fibres longues, concerne des matrices polypropylènes, avec comme priorité l'analyse des propriétés mécaniques instantanées à des températures proches de l'ambiante compte tenu des limites de la matrice. Les études sur le comportement à long terme de tels composites, jeunes au regard de l'expérience et des connaissances acquises dans le domaine des composites renforcés de fibres de verre courtes, sont limitées et les prévisions de leur comportement à long terme sont encore inexistantes à notre connaissance.

Le présent projet de recherche s'inscrit directement dans la continuité de la thématique engagée par le laboratoire sur la contribution à l'optimisation du couple matériau – procédé pour répondre aux besoins industriels de performances et de productivité de pièces techniques, en vue du remplacement de matériaux métalliques par des composites thermoplastiques injectés à matrice technique (polyamide, polyester) renforcée de fibres de verre longues. Il répond à plusieurs objectifs :

1. Analyser l'influence des principales conditions d'injection sur le moulage de pièces composites en polyamide 66 renforcé de fibres de verre longues de manière à valider et

- généraliser les résultats obtenus antérieurement avec des produits d'élaboration et de provenance différentes [LAF05, LAF07, CIL05]. (Chapitre 3)
2. Approfondir les connaissances dans le domaine des mécanismes d'orientation, de répartition et de distribution de longueurs de fibres longues en évaluant, notamment l'incidence de la géométrie des seuils des outillages et de leur position par rapport à la pièce, du diamètre des fibres (rapport de forme initial), du taux initial de fibres et de la nature de la matrice (viscosité, polymère). (Chapitre 3)
 3. Analyser la structure des composites moulés (orientation, dégradation et distribution du renfort, morphologie) de manière à expliquer les relations entre les conditions de transformation, la nature du granulé à fibres longues (taux initial et rapport de forme des fibres, nature et propriétés de la matrice) et les propriétés mécaniques instantanées en flexion. Il s'agira en particulier de définir une fenêtre de moulage à l'intérieur de laquelle on identifiera les relations entre les variations microscopiques de structure (orientations, concentrations locale, longueurs résiduelles des fibres) et les propriétés macroscopiques résultantes selon les axes de la pièce (parallèle ou perpendiculaire à l'écoulement). (Chapitre 4)
 4. Mettre en place, à partir des relations établies entre microstructure et macropropriétés mécaniques, des modèles prévisionnels analytiques dont sera appréciée la justesse sur un cas industriel, permettant de prédire le module en flexion et la contrainte maximale de flexion à température ambiante. (Chapitre 4).
 5. Evaluer les lois de comportement en température en instantané et en fluage en flexion, et évaluer la pertinence des modèles prévisionnels existant de déformation au cours de la vie du matériau à température élevée. (Chapitres 4 et 5).

Chapitre 2. MOYENS EXPERIMENTAUX ET **TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

2.1 Matériaux

Le matériau servant de base à l'étude est un compound GFL à matrice polyamide 66 renforcé de 40% en masse de fibres de verre de longueur 12 mm élaboré, pour les besoins de l'étude, par la société ARKEMA⁽¹⁾. Les principales propriétés physiques, mécaniques et thermiques d'un matériau aux propriétés similaires (PA66 GFL FACTOR®) et de la matrice PA66 de recouvrement sont réunies dans le Tableau 2.1. La nature hydrophile du polyamide et sa sensibilité à l'hydrolyse nécessite un séchage avant mise en forme de 5 heures à une température de 80°C afin d'atteindre un taux d'humidité inférieur à 0,15%. Cette étape est réalisée dans un sécheur à air pulsé (Sotralém).

Matériaux étudiés	PA66 GFL sec / HR 50%	PA66 sec / HR 50%	PP GFL	Norme
Fiche technique d'une référence commerciale similaire	FACTOR® PA66 LGF40 N11	Technyl A216	FACTOR® PP LGF40 N11	
Densité (g.cm ⁻³)	1,50	1,14	1,21	ISO 1183
Module de traction (MPa)	13000 / -	3000 / 1500	9100	ISO 527
Contrainte maximale de traction (MPa)	210 / -	55 / -	175	ISO 527
Module de flexion (MPa)	10900 / -	2800 ⁽²⁾ / 1600 ⁽²⁾	9200	ISO 178
Résilience en choc Charpy (kJ. m ⁻²)	70 / - (non entaillé)	4,5 / 14 (entaillé)	65 (non entaillé)	ISO 179
HDT / A (°C)	240 / -	75 / -	155	ISO 75
⁽²⁾ valeurs déterminées par nos soins				

Tableau 2.1 Caractéristiques principales à 23°C des matériaux étudiés.

L'étude nécessite, d'une part, de modifier la formulation de base du PA66 GFL afin d'apprécier l'incidence de la formulation sur la structure et les propriétés résultantes, et, d'autre part, d'effectuer ponctuellement des comparaisons avec d'autres matrices pour valider les mécanismes de génération d'hétérogénéités et d'anisotropies locales. Les variations de formulation s'établissent en jouant sur le taux initial de fibres, le diamètre des fibres et la viscosité de la matrice de recouvrement. Les matrices de comparaison sont le polyamide 6 et le polypropylène, renforcées de 40% en masse de fibres de verre longues. L'ensemble des formulations est élaboré pour les besoins de l'étude à l'exception d'une référence commerciale à matrice polypropylène (PRYLTEX® PP V4040HL12)

Enfin, un système de notation et d'identification a été mis en place intégrant la nature de la matrice, la longueur des fibres, le taux initial de fibres, le diamètre des fibres et la présence d'un agent de couplage (matrice PP uniquement) :

- Le premier terme correspond à la nature de la matrice :
 - PA66 : polyamide 66
 - PA66V2: polyamide 66 de plus faible viscosité
 - PA6 : polyamide 6
 - PP : polypropylène

⁽¹⁾ Fabrication reprise par FACT GmbH sous la référence commerciale FACTOR® depuis mars 2006. Aussi, il a été choisi de présenter les propriétés des équivalents GFL désormais produits par FACT GmbH.

- Le second terme correspond à la longueur des fibres:
FV: fibres de verre coupées longues de longueur initiale de 12mm
FVC: fibres de verre courtes
- Le troisième terme indique le taux massique initial de fibres:
10: taux massique de $11,3\% \pm 0,4\%$
40: taux massique de $40,1\% \pm 0,4\%$
55: taux massique de $53,7\% \pm 0,6\%$
- Le quatrième terme indique le diamètre moyen des fibres:
D12: diamètre moyen de $12\mu\text{m}$
D17: diamètre moyen de $17\mu\text{m}$
- Le cinquième terme est utilisé pour les formulations à base de PP
AC: l'ensimage des fibres comporte un agent de couplage
SC: les fibres ne sont pas ensimées

Par exemple, le matériau de base, objet de l'étude, dénommé par la suite PA66FV40D12 (Figure 2.1) ou "formulation de référence" est un polyamide PA66 renforcé de 40% en masse de fibres de verre longues de diamètre $12\mu\text{m}$ et de longueur 12 mm. Les autres formulations sont : PA66FV10D12, PA66FV55D12, PA66FV40D17, PA66V2FV40D12, PA66FVC40 PA6FV40D12, PPFV40D17AC (formulation commerciale Pryltex) et PPFV40D17SC.

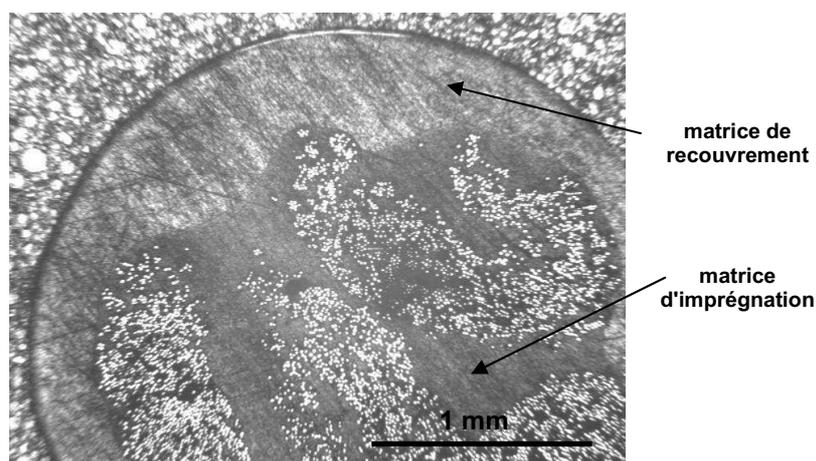


Figure 2.1 Coupe transversale de granulé PA66FV40D12 élaboré à partir deux rovings de verre (soit 2400 tex) et deux matrices polyamides (imprégnation-recouvrement)

2.2 Technologie de mise en œuvre

2.2.1 Presse à injecter

La plupart des moulages est réalisé sur une presse à injecter de conception standard, à fermeture verticale avec injection dans le plan de joint (DK Codim). Utilisée ponctuellement, une seconde presse (Krauss Maffei) permet une injection centrale perpendiculairement au plan de joint. Les caractéristiques principales de ces presses sont présentées dans le Tableau 2.2.

	DK Codim	Krauss Maffei
Force de fermeture	2000 kN	3500 kN
Force d'éjection hydraulique	58 kN	95 kN
Course d'éjection	110 mm	250 mm
Puissance de chauffe	26 kW	29 kW
Pression matière maximale	1166 bars	1778 bars
Pression hydraulique maximale	210 bars	200 bars
Diamètre de la vis	55 mm	70 mm
Volume injectable maximal	546 cm ³	1047 cm ³
Course de la vis maximale	230 mm	270 mm
Vitesse d'injection maximale	712 cm ³ s ⁻¹	527 cm ³ s ⁻¹

Tableau 2.2 Caractéristiques principales des presses à injecter utilisées

Afin de limiter la dégradation des fibres lors de la phase de plastification, la presse à injecter DK Codim est équipée d'un ensemble vis-clapet adapté à l'injection des GFL (Euro Stel). La presse Krauss Maffei est équipée d'une vis standard. Les caractéristiques des deux vis sont détaillées dans le Tableau 2.3.

	DK Codim (vis clapet GFL)	Krauss Maffei
Longueur de la zone d'alimentation	55 %	60 %
Longueur de la zone de compression	30 %	20 %
Longueur de la zone de pompage	15 %	20 %
Profondeur filet zone d'alimentation	8 mm	9 mm
Profondeur filet zone pompage	4 mm	4 mm
Taux de compression	1,85	2,07
Pas	48 mm	70 mm
Longueur clapet	35 mm	---

Tableau 2.3 Caractéristiques de l'ensemble vis-clapet des presses utilisées

Sauf mention contraire, les conditions de moulage de référence quelle que soit la presse utilisée (conditions de référence) sont celles définies au Tableau 2.4.

Température du polymère (°C)	310
Contre pression (bars)	3
Vitesse circonférentielle de la vis (cm min⁻¹)	1036
Température outillage (°C)	100
Débit d'injection (cm³ s⁻¹)	83
Pression de commutation (bar) (capteur P3)	40
Pression spécifique de maintien (bar)	277

Tableau 2.4 Conditions de moulage par injection de référence

2.2.2 Outillage et instrumentation

La pièce retenue pour l'étude est une plaque de dimensions 300 x 120 x 3 mm. Deux accidents de forme sont aménagés. Le premier est frontal sur la demi-largeur de la plaque et placé à 2/3 de la longueur. Le second est tangentiel, placé au tiers de la longueur, et se développe sur la demi-largeur de la plaque avec un angle de 30° (Figure 2.2). L'alimentation peut se faire par différentes géométries de seuil, soit dans le sens longitudinal, soit perpendiculairement au plan de joint.

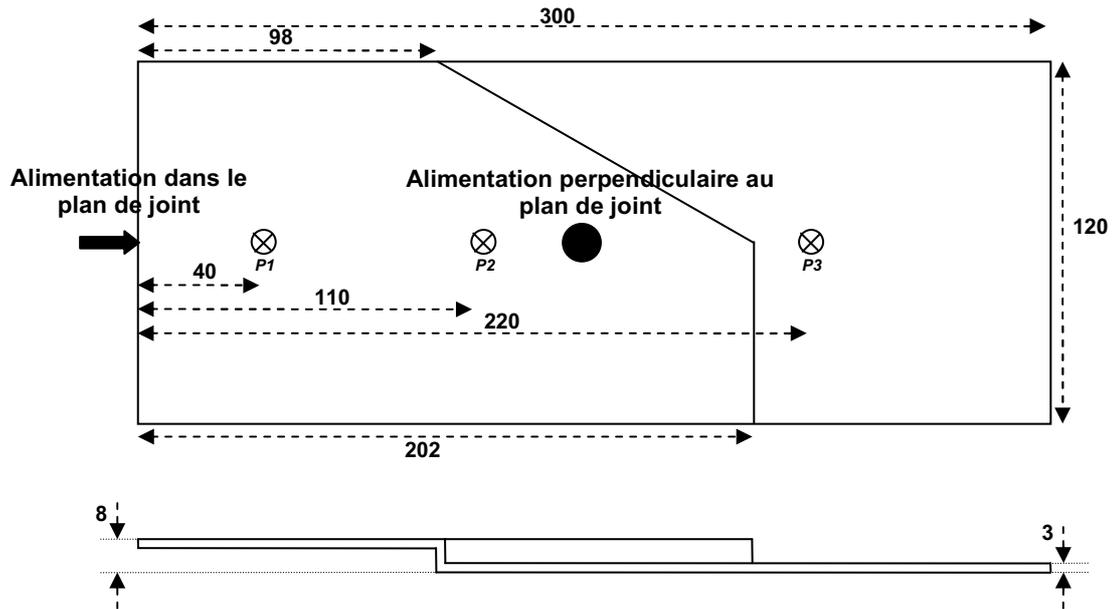


Figure 2.2 Schéma de la pièce moulée

2.2.2.1 Alimentations de la pièce

Compte tenu des objectifs de l'étude, les alimentations de type nappe, basées sur la géométrie d'une queue de carpe, sont préférées à l'alimentation ponctuelle par seuil, afin de minimiser la dégradation des fibres longues.

Dans le sens longitudinal, l'alimentation de la pièce est réalisée sur toute la largeur de la plaque par une nappe aux caractéristiques décrites par la Figure 2.3.

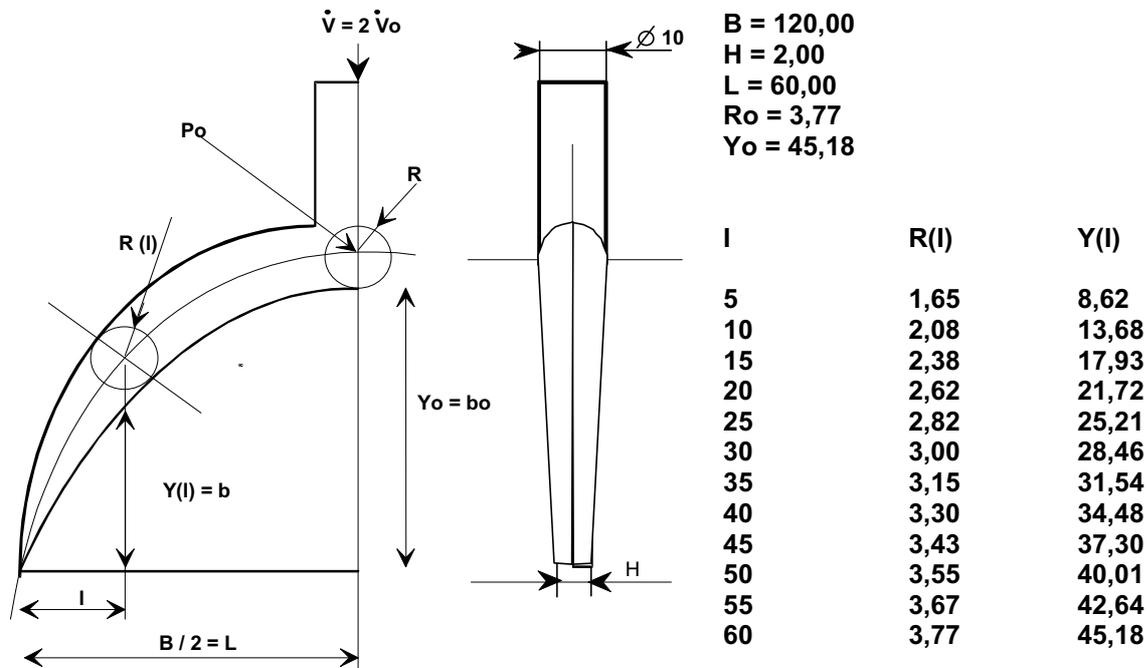


Figure 2.3 Caractéristiques de la nappe simple d'alimentation

Deux autres géométries de seuil d'injection seront en outre utilisées afin de modifier localement le type d'écoulement et de mesurer l'incidence sur la structure des composites

(orientations et longueurs moyenne des fibres, hétérogénéités locales). Les caractéristiques de chacune d'entre-elles sont décrites à la Figure 2.4.

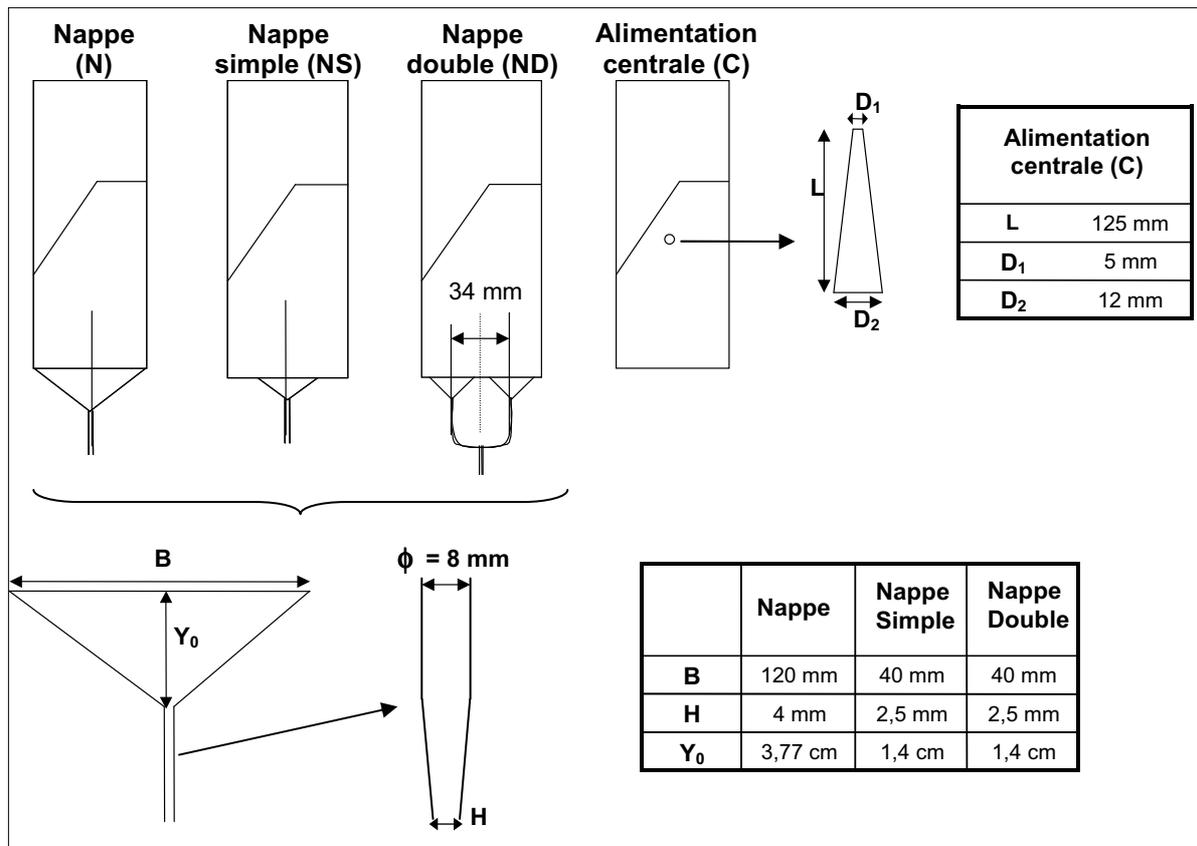


Figure 2.4 Caractéristiques des différentes géométries d'alimentation du moule

2.2.2.2 Instrumentation de l'outillage

L'instrumentation de l'outillage se compose de trois capteurs de pression et deux sondes de température K mesurant la température à l'interface polymère/moule. Les capteurs de pression sont placés dans l'axe de symétrie de la pièce à 40, 110, 220 mm de l'entrée de la pièce et seront nommés par la suite **P1**, **P2** et **P3** (Figure 2.2). Par ailleurs, la régulation thermique de l'outillage, basée sur un système à canaux indépendants de diamètre 10 mm, est assurée par un thermorégulateur de puissance de 15,4 kW (Parmilleux).

2.2.3 Système d'acquisition des données

L'étude nécessite l'enregistrement d'un grand nombre de variables de sortie qui, reliées aux grandeurs d'entrée, entreront dans l'interprétation des résultats. Comme variables de sortie, ce seront les pressions, températures, vitesses et positions de la vis, comme grandeurs d'entrée du procédé, les vitesses de remplissage, les températures de l'outillage et du polymère, les pressions de post-remplissage, les temps de post-remplissage et de refroidissement. Les signaux en provenance des capteurs de pression et des sondes de température placés dans l'outillage, ainsi que les signaux de position, de vitesse de la vis et de pression hydraulique délivrés par les sorties BNC de la presse sont dirigés vers un analyseur de transitoires (Tektronix Testlab) équipé de quatre cartes d'acquisition. Chacune d'elle peut acquérir, soit quatre à seize signaux différentiels, soit deux à huit signaux simples. Chaque voie de mesure est réglable en amplitude de signal offset. Elle est reliée à un

convertisseur digital et à une mémoire de 256 Ko de 12 bits. La fréquence d'acquisition est déterminée par l'horloge interne du système. Le déclenchement de l'acquisition est réalisé par un trigger sur une des voies à partir du signal du départ de l'injection (synchro injection). La fréquence d'échantillonnage est fixée à 5 ms sur chaque voie.

2.3 Techniques de caractérisation

2.3.1 Définition des points conventionnels de mesures et des repères géométriques

Par convention, la pièce moulée est divisée en deux zones définies comme étant l'entrée (E) et le fond de pièce (F). Par extension, cette notation est également utilisée dans le cas de l'alimentation centrale. Les axes (1, 2, 3) sont définis par rapport à la pièce : l'axe 1 correspond à la longueur, l'axe 2 à la largeur et l'axe 3 à l'épaisseur. La direction d'écoulement correspond ainsi à la direction 1 dans le cas de l'alimentation par nappes. La Figure 2.5 présente également le schéma de découpe d'échantillons et définit deux positions privilégiées (zones grisées).

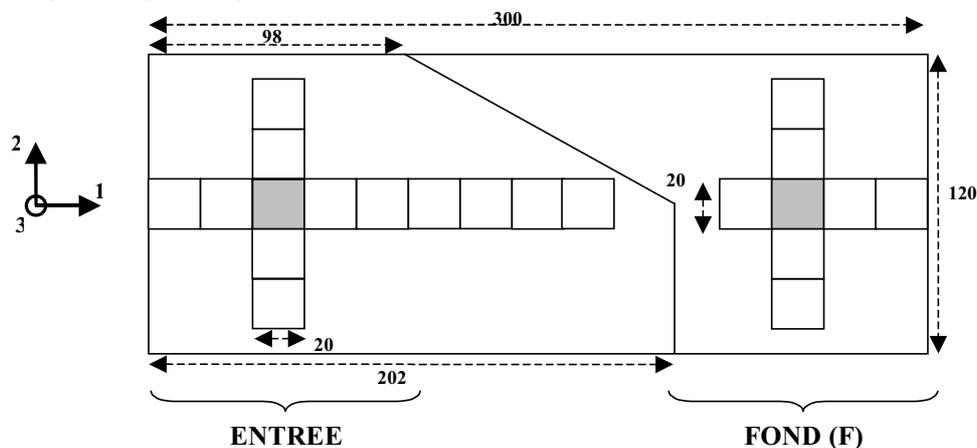


Figure 2.5 Schéma de découpe des échantillons destinés à la mesure du taux massique de fibres et prélèvements singuliers (zones grisées)

Un second système d'axes (x, y, z), est également considéré. Il correspond au repère d'orthotropie d'un pli unidirectionnel de fibres. On impose que chacun des plis soit parallèle au plan (1, 2) : les axes 3 et z sont donc colinéaires. L'axe x correspond à l'axe des fibres, l'axe y leur étant perpendiculaire. Ainsi, le passage du repère (1, 2, 3) au repère (x, y, z) s'effectue par simple rotation d'angle θ autour de l'axe 3 (Figure 2.6).

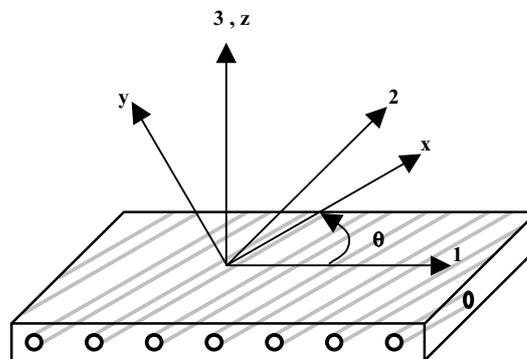


Figure 2.6 Axes d'orthotropie (x, y, z) d'un pli unidirectionnel et axes de référence de la pièce (1, 2, 3)

Enfin, lors des caractérisations mécaniques, les éprouvettes peuvent être sollicitées en flexion suivant les deux axes principaux de la pièce comme l'indique la Figure 2.7. Dans le premier cas, le repère de l'éprouvette testée correspond à celui de la pièce (1, 2, 3). Dans le second cas, le repère de l'éprouvette correspond à une rotation d'ensemble du repère (1, 2, 3) d'un angle appelé **angle de sollicitation** (en général 90°) autour de l'axe 3.

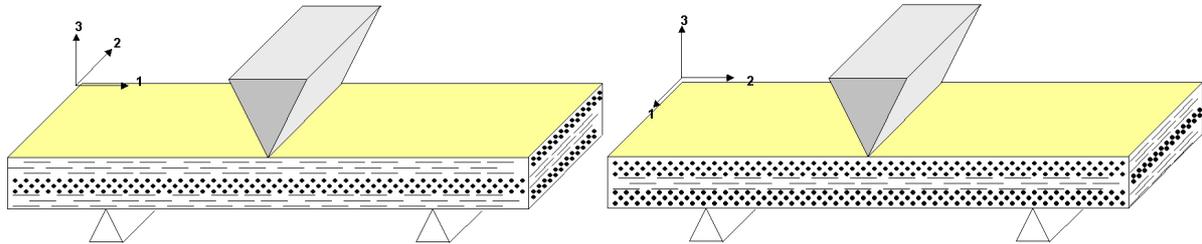


Figure 2.7 Définition des axes et de la sollicitation lors des essais de flexion 3-points.

2.3.2 Orientation des fibres

2.3.2.1 Définition tensorielle de l'orientation

L'orientation d'une fibre peut être déterminée par un couple d'angles (θ, φ) ou par un vecteur unitaire \vec{p} dirigé selon le grand axe de la fibre. Dans le système d'axes retenu, les angles θ et φ sont définis à la Figure 2.8.

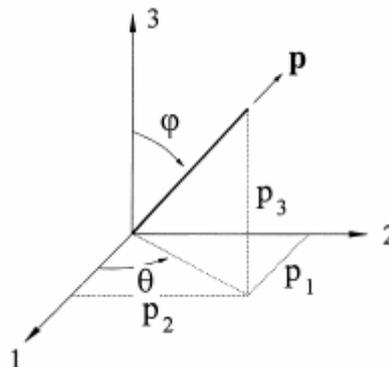


Figure 2.8 Définition des angles θ et φ

L'orientation d'une population de fibres est caractérisée par un tenseur symétrique défini par ADVANI et TUCKER [ADV87] :

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \sin^2 \varphi \cdot \cos^2 \theta \rangle & \langle \sin^2 \varphi \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \rangle & \langle \sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \cos \theta \rangle \\ \langle \sin^2 \varphi \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \rangle & \langle \sin^2 \varphi \cdot \sin^2 \theta \rangle & \langle \sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \sin \theta \rangle \\ \langle \sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \cos \theta \rangle & \langle \sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \sin \theta \rangle & \langle \cos^2 \varphi \rangle \end{pmatrix} \text{ où}$$

$\langle \rangle$ représente la valeur moyenne déterminée sur l'ensemble des fibres.

Les termes a_{ii} représentent l'orientation par rapport à l'axe i . On considère que les fibres possèdent une orientation marquée suivant la direction i si la valeur de a_{ii} est supérieure à 0,7. Notons que a_{11} , a_{22} et a_{33} sont complémentaires. Dans le cadre de l'étude, les pièces moulées par injection présentent une orientation planaire importante des fibres dans le plan (1, 2). En conséquence, le terme a_{33} est faible.

2.3.2.2 Détermination des angles θ et ϕ

La méthode retenue est celle la plus couramment utilisée pour la mesure de l'orientation des fibres sur des pièces moulées par injection. Elle est basée sur la microscopie optique, et consiste à observer l'orientation des fibres dans un plan de coupe donné. Les échantillons sont enrobés dans une résine acrylique et subissent un polissage métallographique sous eau pour dégager les différents plans de coupe dans l'épaisseur. Ils sont ensuite photographiés à l'aide d'un microscope optique utilisé en réflexion (Carl Zeiss Jenapol). Les fibres appartenant au plan d'observation apparaissent sous la forme de rectangle, les fibres n'appartenant pas au plan sous la forme d'une ellipse et celles perpendiculaires au plan d'observation sous la forme d'un disque. La mesure permet de déterminer l'orientation tridimensionnelle des fibres à partir de la mesure des axes principaux de l'ellipse.

Le calcul de l'orientation s'effectue selon la méthode développée par BAY [BAY 91]. Dans la méthode manuelle, l'opérateur doit digitaliser les 4 points qui représentent les axes principaux de l'ellipse (Figure 2.9). En supposant que le diamètre des fibres est constant, on réduit le nombre d'opérations en digitalisant uniquement les deux limites du grand axe de l'ellipse. Cette dernière hypothèse permet d'utiliser des méthodes de reconnaissance automatique par analyse d'image (Visilog[®] 5.2 Noesis) avec un accroissement considérable de la population étudiée qui passe de 800 à 1800 fibres.

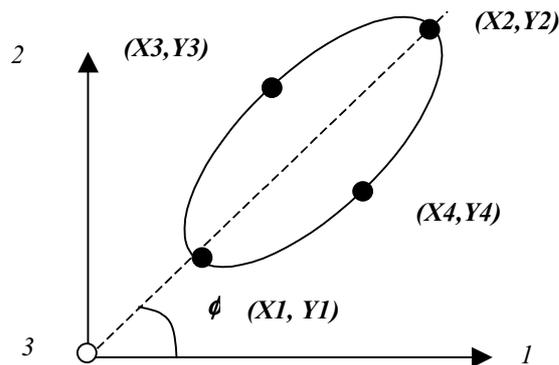


Figure 2.9 Détermination des coordonnées cartésiennes des axes principaux de l'ellipse

Le petit axe de l'ellipse, m , correspond au diamètre de la fibre :

$$m = d = \sqrt{(X3 - X4)^2 + (Y3 - Y4)^2} \quad \text{Eq. 2.1}$$

En posant $X = X2 - X1$ et $Y = Y2 - Y1$, le grand axe est alors défini par :

$$M = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Connaissant X , Y , m et M , on peut alors calculer les angles d'inclinaison θ et d'orientation ϕ définis précédemment :

$$\cos \phi = \frac{X}{M} \quad ; \quad \sin \phi = \frac{Y}{M} \quad ; \quad \cos \theta = \frac{m}{M} \quad ; \quad \sin \theta = \sqrt{1 - \frac{m^2}{M^2}} \quad \text{Eq. 2.3}$$

A partir de la définition du vecteur directeur \vec{p} et du tenseur d'orientation a_{ij} , l'état d'orientation des fibres est défini par les équations données dans le Tableau 2.5.

a_{11}	$\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi$	$X^2 \left(\frac{1}{M^2} - \frac{m^2}{M^4} \right)$
a_{22}	$\sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi$	$Y^2 \left(\frac{1}{M^2} - \frac{m^2}{M^4} \right)$
a_{33}	$\cos^2 \theta$	$\frac{m^2}{M^2}$
$a_{12} = a_{21}$	$\sin^2 \theta \cdot \cos \varphi \cdot \sin \varphi$	$X \cdot Y \left(\frac{1}{M^2} - \frac{m^2}{M^4} \right)$
$a_{13} = a_{31}$	$\sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi$	$X \sqrt{\left(\frac{m^2}{M^4} - \frac{m^4}{M^6} \right)}$
$a_{23} = a_{32}$	$\sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi$	$Y \sqrt{\left(\frac{m^2}{M^4} - \frac{m^4}{M^6} \right)}$

Tableau 2.5 Composantes du tenseur d'orientation du second ordre

Une restriction doit être cependant apportée au calcul des composantes du tenseur car la probabilité pour qu'une fibre intercepte le plan de coupe dépend de son inclinaison θ par rapport à ce plan. Les fibres possédant un angle d'inclinaison θ petit ont une probabilité plus importante d'apparaître dans le plan de coupe que celle ayant un angle proche de $\pi/2$.

Il est possible de tenir compte de ce phénomène dans le calcul de l'orientation moyenne des fibres en utilisant un facteur de pondération dépendant de l'inclinaison de chaque fibre individuelle. BAY et TUCKER [BAY91] définissent ainsi une fonction de pondération permettant de compenser l'erreur de mesure. En effet, pour des fibres de même longueur, la probabilité de couper une fibre perpendiculairement par la plan de coupe est plus importante que de couper une parallèle à ce dernier. Cette probabilité $P(\theta)$ s'exprime par l'équation 2.4, fonction de la longueur L de la fibre et son diamètre d et de l'angle, θ , défini entre la fibre et le plan de coupe. Le résultat est illustré par la Figure 2.10.

$$P(\theta) = L \cdot \cos(\theta) + d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Eq. 2.4}$$

Ainsi, chaque fibre d'orientation θ est pondérée par l'inverse de sa probabilité d'interception par le plan de coupe défini par EBERHARDT et CLARKE [EBE01]:

$$F^k = \frac{1}{L \cdot \cos(\theta) + d \cdot \sin(\theta)} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Les termes du tenseur d'orientation s'écrivent :

$$a_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n F^k \cdot p_i^k \cdot p_j^k}{\sum_{k=1}^n F^k} \quad \text{Eq. 2.6}$$

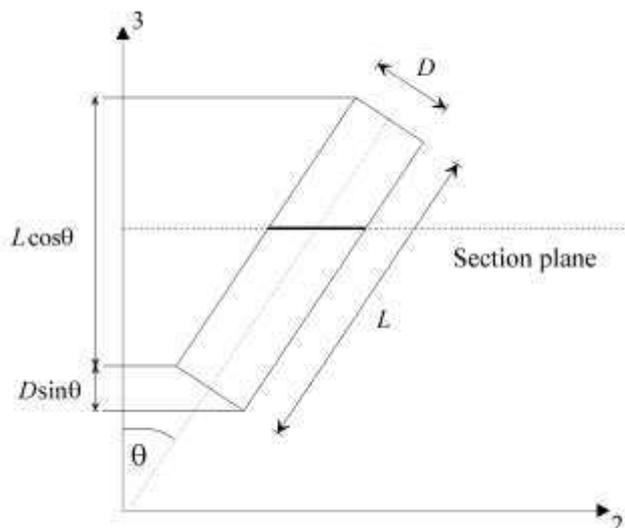


Figure 2.10 Probabilité d'intersection d'une fibre de longueur L , de diamètre d et d'orientation θ avec un plan de coupe [EBE01]

D'après BAY et TUCKER [BAY91], les erreurs et incertitudes survenant lors de la mesure de l'orientation, peuvent être décomposées en erreurs systématiques et erreurs de mesure. Les erreurs systématiques sont attribuées à tous les écarts obtenus entre valeurs réelles et valeurs mesurées quels que soient la taille de l'échantillon et le nombre de répétitions; par exemple un défaut d'alignement de l'échantillon par rapport aux axes de référence. Les erreurs de mesure prennent en compte les variations prévues lorsqu'une mesure est répétée sur le même échantillon. Une des principales sources d'erreur de mesure provient de la résolution du système de digitalisation.

La méthode de BAY a été utilisée et validée à partir d'une image artificielle des sections de fibres par GERARD [GER98]. Les résultats ont montré que les valeurs théoriques étaient en parfait accord avec les mesures expérimentales.

2.3.2.3 Mesure de l'orientation des fibres

Une précision supplémentaire sur la technique de mesure d'orientation des fibres est ici développée. En effet, une variation importante du diamètre des renforts a été relevée sur des micrographies optiques des granulés des matériaux PA66FV40D12 et PA66FV40D17 (Figure 2.11). Il est rapidement apparu que cela fausse nécessairement la mesure de l'orientation déterminée à l'aide de la technique d'observation dans l'épaisseur (plans (1, 3) ou (2, 3)). En effet, le système d'acquisition disponible au laboratoire utilise une valeur moyenne du diamètre des fibres (constante à entrer dans le programme). Une étape de digitalisation s'effectue pour la mesure du grand axe de l'ellipse. L'erreur sur la mesure des coefficients d'orientation doit être quantifiée dans ce cas.

L'évolution de l'erreur sur les coefficients a_{11} (idem a_{22}) et a_{33} est représentée sur les Figure 2.12 et Figure 2.13. Les paramètres K et K' sont définis par les relations suivantes :

$$K = \frac{M}{m} \quad \text{Eq. 2.7} \quad \text{et} \quad m_{\text{réel}} = m \cdot (1 + K') \quad \text{Eq. 2.8}$$

avec M , grand axe de l'ellipse
 m , diamètre moyen des fibres
 $m_{\text{réel}}$, diamètre de la fibre considérée

Le paramètre K représente le rapport entre le grand axe et le diamètre moyen, il est fonction de l'orientation de la fibre. Le paramètre K' est relatif à la variation du diamètre de la fibre considérée par rapport au diamètre moyen (valeur programme). La plage de variation du paramètre K' est celle déterminée à partir de la répartition réelle du diamètre des fibres mesurées par microscopie optique et recensée à la Figure 2.11.

Plus l'excentricité de l'ellipse est importante (fibre orientée suivant l'axe considéré), moins l'erreur, engendrée par une variation du diamètre moyen, sur le coefficient déterminé est importante. En effet, une variation du diamètre, dans le cas d'une valeur de grand axe élevée, modifie peu la valeur du coefficient considéré.

Dans la plage de variation des paramètres considérés, l'erreur relative sur le coefficient a_{11} (et a_{22}) varie de **-0,64** (K' = -0,4; K = 1) à **0,61** (K' = 0,6; K = 1,6). Dans l'intervalle défini par l'écart type, l'erreur varie de **-0,23** (K' = 0,14; K = 1,14) à **0,55** (K' = 0,14; 0,7). (Figure 2.12)

Dans la plage de variation des paramètres considérés, l'erreur relative sur le coefficient a_{33} varie de **-0,64** (K' = -0,4; K = 1) à **0,35** (K' = 0,24; K = 1,24). Dans l'intervalle défini par l'écart type, l'erreur relative varie de **-0,26** (K' = -0,14; K = 1) à **0,23** (K' = 0,14; 1,14). (Figure 2.13)

Les erreurs sur les composantes du tenseur d'orientation générées par les variations de diamètre des fibres par rapport au diamètre moyen sont trop importantes pour être négligées. Deux options étaient alors envisageables : la première consistait à modifier le programme du système d'acquisition afin de pouvoir digitaliser, pour chaque fibre, le diamètre réel; la seconde consistait à utiliser un autre plan d'observation associé à un traitement d'analyse d'image. Cette seconde technique réduit la détermination du tenseur d'orientation à deux dimensions. Or, il a été vérifié que, l'orientation des fibres dans les pièces observées se situe majoritairement dans le plan (1, 2). Le coefficient a_{33} est pour l'ensemble des pièces observées toujours inférieur à 0,15, ce qui représente une orientation faible des fibres dans l'épaisseur de la pièce.

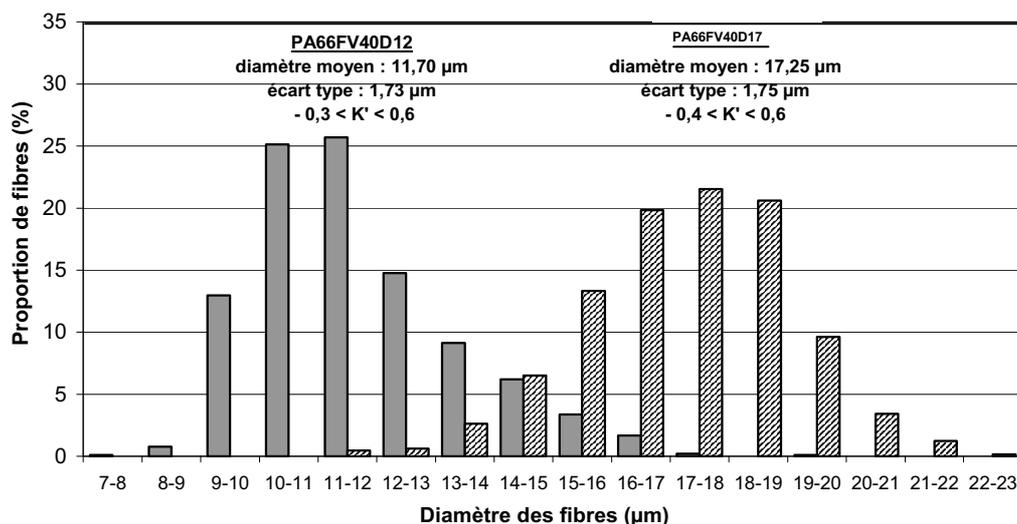


Figure 2.11 Répartition du diamètre des fibres des matériaux PA66FV40D12 et PA66FV40D17

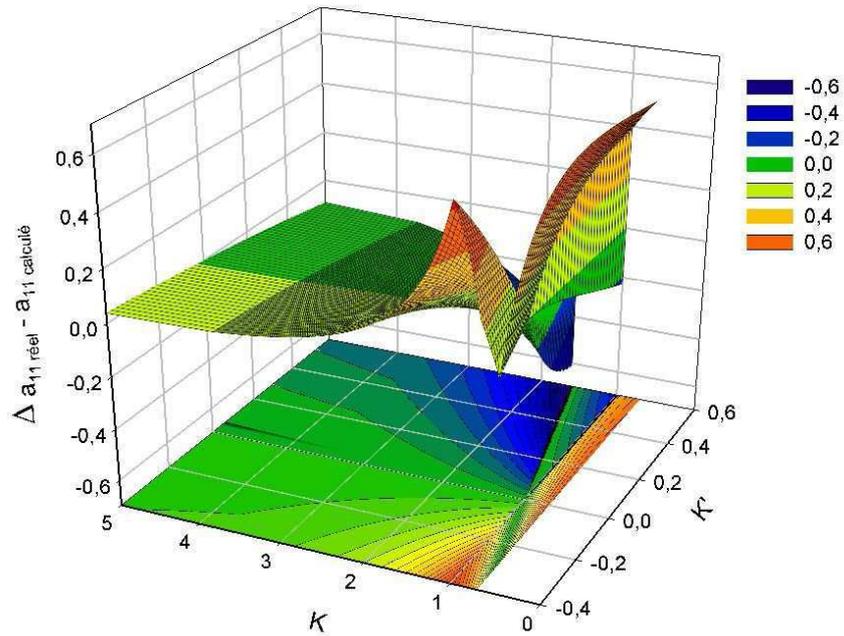


Figure 2.12 Evolution de l'erreur systématique sur le coefficient a_{11} en fonction de l'excentricité (paramètre K) et de l'erreur sur le diamètre.

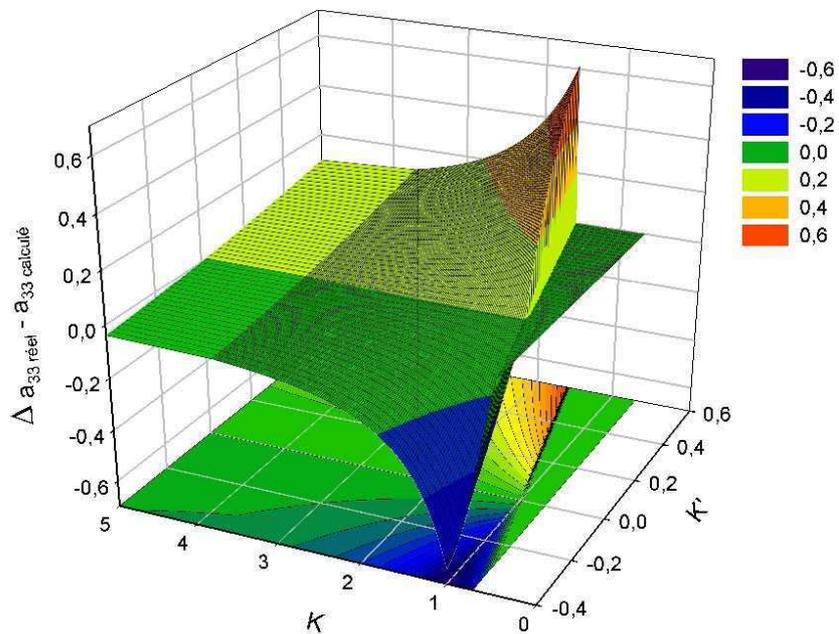


Figure 2.13 Evolution de l'erreur systématique sur le coefficient a_{33} en fonction de l'excentricité (paramètre K) et de l'erreur sur le diamètre.

L'observation dans le plan (1, 2), dans le cas de fibres essentiellement orientées dans le plan d'écoulement, entraîne une densité de fibres moins importante. En effet, seules les fibres contenues dans le plan d'observation sont considérées. Toutefois, la surface d'observation peut être considérablement augmentée suivant la taille de l'échantillon retenue. Cette technique est plus longue car elle nécessite un polissage pour chaque point déterminé dans l'épaisseur. Cependant, la mesure algébrique de l'angle est possible par

rapport aux axes 1 et 2, les axes présentant le plus d'intérêt. De surcroît, la correction de probabilité d'intersection des fibres n'est plus nécessaire car, on suppose que toutes les fibres appartiennent à des plans parallèles.

La mesure algébrique dans les deux axes principaux permet la détermination des coefficients d'orientation en dehors de ces axes, ce qui n'est pas le cas de la méthode précédente où il faut effectuer de nouveaux polissages pour déterminer l'orientation hors axes.

Il a donc été choisi d'utiliser, dans un premier temps, l'observation dans l'épaisseur (plan (1, 3) ou (2, 3) rapide) afin de confirmer la faible orientation des fibres dans l'épaisseur. Puis l'observation dans le plan (1,2) aura permis d'affiner les coefficients et de s'affranchir des problèmes de variation de diamètre entre chaque fibre (Tableau 2.6).

	Observation dans l'épaisseur (1, 3) ou (2, 3)	Observation dans plan (1, 2)
Nombres de polissage par échantillon	1	1 polissage par position à déterminer
Erreur avec la variation du diamètre	oui suivant les trois axes	uniquement suivant l'axe normal 3
Mesure algébrique de l'angle	non (*)	oui suivant 2 axes (1 et 2)
Forme particulière de l'échantillon	non	oui échantillon plan

(*) sauf dans le cas de l'utilisation de techniques de microscopie confocale [EBE01]

Tableau 2.6. Techniques d'observation par microscopie pour détermination de l'orientation.

2.3.3 Longueur des fibres

Des échantillons de 25 x 25 mm sont prélevés dans la plaque et calcinés (Figure 2.5) à 530°C pendant 5 heures dans un four à moufle pour éliminer toute matière organique. Les fibres sont ensuite dispersées à l'aide de tiges en carbone. Un prélèvement est déposé sur une lamelle de verre sous un microscope optique en transmission (Carl Zeiss Jenapol) et photographié. La mesure de la longueur des fibres est réalisée selon la norme NF ISO 22314 (résultat sur 1000 fibres en 3 prélèvements).

La mesure est effectuée grâce au module fibres du logiciel d'analyse d'image Visilog® 5.2 (Noesis). Après acquisition de l'image via une caméra CCD, l'image analogique définie par les niveaux de gris est segmentée en image binaire. Après élimination des éventuels bruits du cliché, elle est analysée afin d'extraire les caractéristiques géométriques des fibres, telles que leur longueur ou leur orientation. Les données recueillies permettent alors de déterminer, sur chaque échantillon, la moyenne en nombre (L_n) et en poids (L_p) et de tracer l'histogramme de répartition des longueurs de fibres :

$$L_n = \frac{\sum_i n_i \cdot L_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Eq. 2.9}$$

et

$$L_p = \frac{\sum_i n_i \cdot L_i^2}{\sum_i n_i \cdot L_i} \quad \text{Eq. 2.10}$$

avec n_i nombre de fibres de longueurs L_i .

2.3.4 Taux de fibres et densité

La densité est mesurée par la méthode de double pesée dans l'air et l'éthanol (NFT51-063 méthode A) à l'aide d'une balance de précision de 0,1 mg (Mettler).

La détermination du taux massique de fibres est réalisée selon les normes NF EN ISO 3451 (parties 1 et 4). Les pièces sont pesées indépendamment de la coupelle aluminium initialement préchauffée à la température de calcination. Après refroidissement de la coupelle, celle-ci est pesée pour déterminer la tare et l'ensemble coupelle + échantillon est placé dans un four à moufle pour calcination à 530°C pendant 5 heures. Le résidu de calcination est pesé avec sa coupelle. La tare est déduite de la masse totale.

Le taux de porosité (ASTM D 2734) est donné par la relation:

$$V_v = 1 - d_c \left(\frac{M_f}{d_f} + \frac{1 - M_f}{d_r} \right) \quad \text{Eq. 2.11}$$

où d_c est la densité du composite, d_r la densité de la résine, d_f la densité des fibres, M_f le taux massique de fibres du composite.

2.3.5 Taux de cristallinité

La mesure de cristallinité est effectuée par analyse enthalpique différentielle à l'aide d'un analyseur DSC (Perkin-Elmer). Le taux de cristallinité est calculé à partir de l'aire de l'endotherme de première fusion obtenu avec une vitesse constante de chauffage de 20°C.min⁻¹ de 35°C à 320°C. La fraction massique de polymère présente dans l'échantillon est déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA, Perkin Elmer). La pyrolyse de la fraction organique est réalisée entre 40°C et 600°C sous air à la vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹.

A partir de l'enthalpie de fusion ΔH_F , le taux de cristallinité χ (%) est calculé en connaissant l'enthalpie de fusion d'un polyamide 100% cristallin ΔH_{F0} ainsi que la masse réelle de polymère à l'aide de l'équation Eq. 2.12:

$$\chi = 100 \cdot \frac{\Delta H_F - |\Delta H_C|}{\Delta H_{F0}} \cdot \frac{1}{m_{PA}} \quad \text{Eq. 2.12}$$

où ΔH_C est l'enthalpie de cristallisation de l'échantillon lors du chauffage (J), ΔH_F l'enthalpie de fusion de l'échantillon lors du chauffage (J), ΔH_{F0} l'enthalpie de fusion d'un PA66 100% cristallin égale à 188,1 J.g⁻¹ [CHO95], m la masse de l'échantillon (g), m_{PA} la masse de la matrice polymère (g) déterminée après l'analyse thermogravimétrique.

A noter qu'aucun des thermogrammes réalisés lors de cette étude ne présente de pic de recristallisation lors du chauffage. Par conséquent, le terme ΔH_C est toujours nul.

2.3.6 Viscosité en solution

Les mesures de viscosimétrie en solution sont réalisées à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde. Le solvant utilisé est l'acide formique à 90% suivant les normes NF EN ISO 1628-1 et NF EN ISO 307. L'indice de viscosité est établi par la relation 2.13:

$$IV = \left(\frac{t}{t_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{C} \quad \text{Eq. 2.13}$$

avec IV indice de viscosité ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$), t temps de rétention de la solution (s), t_0 temps de rétention du solvant (s) et C concentration massique en polyamide ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de solvant). L'indice de viscosité est un marqueur de la masse molaire moyenne \overline{M}_n du polyamide.

2.3.7 Viscosité apparente à l'état fondu

Il est intéressant de disposer d'un indicateur de la viscosité réelle du matériau lors du remplissage. Cependant, dans le cas des fibres de verre longues, les courbes de rhéologie sont difficilement accessibles car les mesures nécessitent l'emploi d'une buse instrumentée afin de respecter l'intégrité des renforts lors du passage dans le "capillaire" [THO97]. De plus, les conditions de plastification pouvant entraîner une dégradation plus au moins importante des fibres dans le fourreau et ainsi modifier la longueur résiduelle (et donc la viscosité), la température ne permet pas, en toute rigueur, de refléter à elle seule la viscosité du matériau.

L'empreinte est instrumentée à l'aide de 3 capteurs de pression. Les deux premiers capteurs sont situés dans la partie non perturbée. Dans cette zone, l'écoulement de la matière s'effectue entre deux plans parallèles. Or, dans le cas d'un écoulement plan, la variation de pression entre deux points est directement reliée à la viscosité du matériau fondu par les relations:

Dans le cas d'un fluide newtonien,

$$\Delta P = 12 \cdot \eta \cdot L \cdot \frac{Q}{l \cdot h^3} \quad \text{Eq. 2.14}$$

et, dans le cas d'un fluide pseudoplastique,

$$\Delta P = 2 \cdot K \cdot L \cdot \left(\frac{Q \cdot 2 \cdot (2n + 1)}{n \cdot l \cdot h^{\frac{1+2n}{n}}} \right) \quad \text{Eq. 2.15}$$

$$\text{avec } \eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Eq. 2.16}$$

et	ΔP , perte de charge (Pa)	h , épaisseur (m)
	η , viscosité de cisaillement (Pa s)	K , consistance (Pa s^n)
	Q , le débit volumique ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	m , indice de pseudoplasticité
	L , longueur d'écoulement (m)	$\dot{\gamma}$, taux de cisaillement (s^{-1})
	l , largeur d'écoulement (m)	

Cependant, dans le cas du moulage par injection, l'écoulement n'est pas isotherme. Le refroidissement de l'empreinte provoque une diminution de la viscosité du matériau aux abords des parois du moule ainsi qu'une diminution de la valeur de l'entrefer par l'apparition d'une gaine solidifiée. L'allure de la différence de pression dans l'empreinte entre les deux capteurs est schématisée à la Figure 2.14.

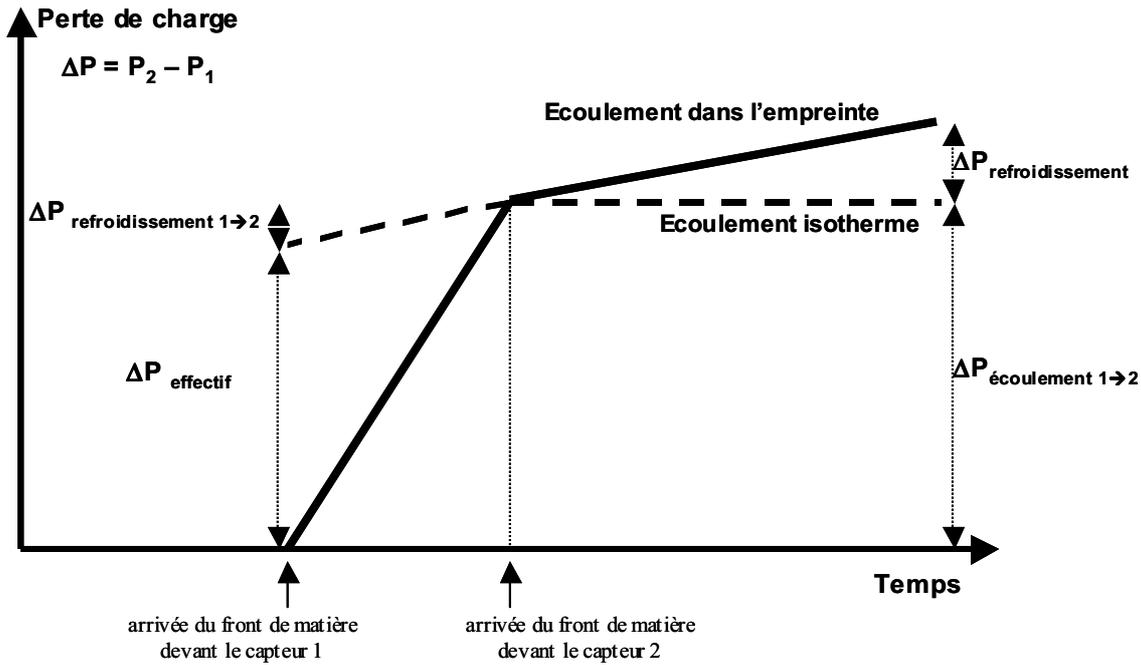


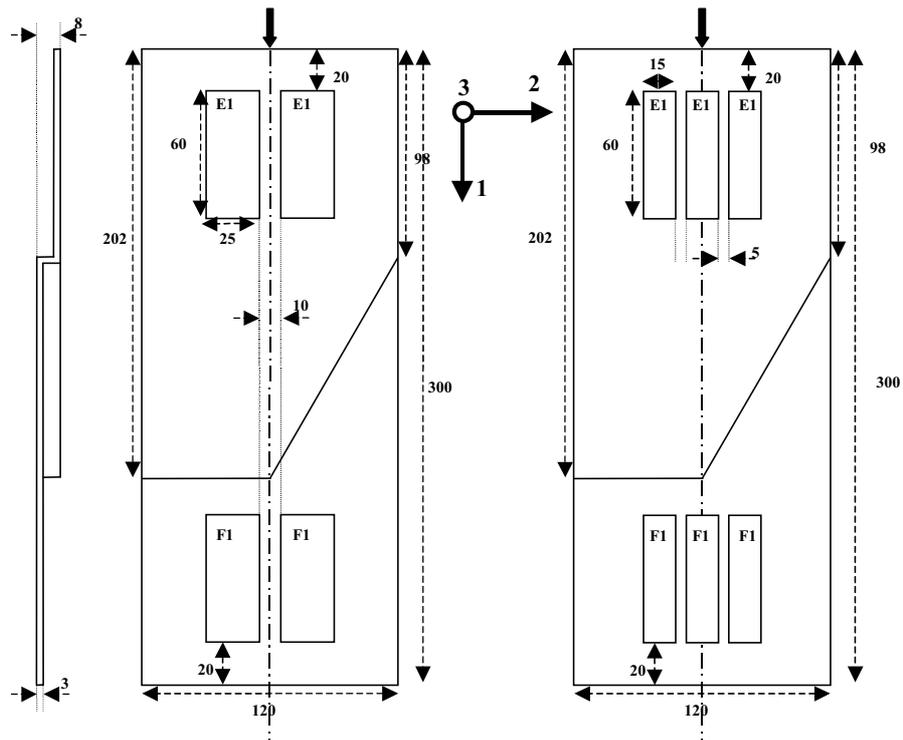
Figure 2.14 Evolution de la perte de charge entre deux capteurs lors du remplissage de l'empreinte.

Afin d'obtenir un indicateur de la viscosité du matériau lors de l'injection, les valeurs des différentes pertes de charges (perte de charge effective $\Delta P_{\text{effectif}}$) sont déterminées pour chaque condition d'injection. La valeur de la viscosité de cisaillement apparente est calculée à l'aide de l'équation 2.14. Ce n'est qu'un indicateur qui sera utilisé à titre de comparaison.

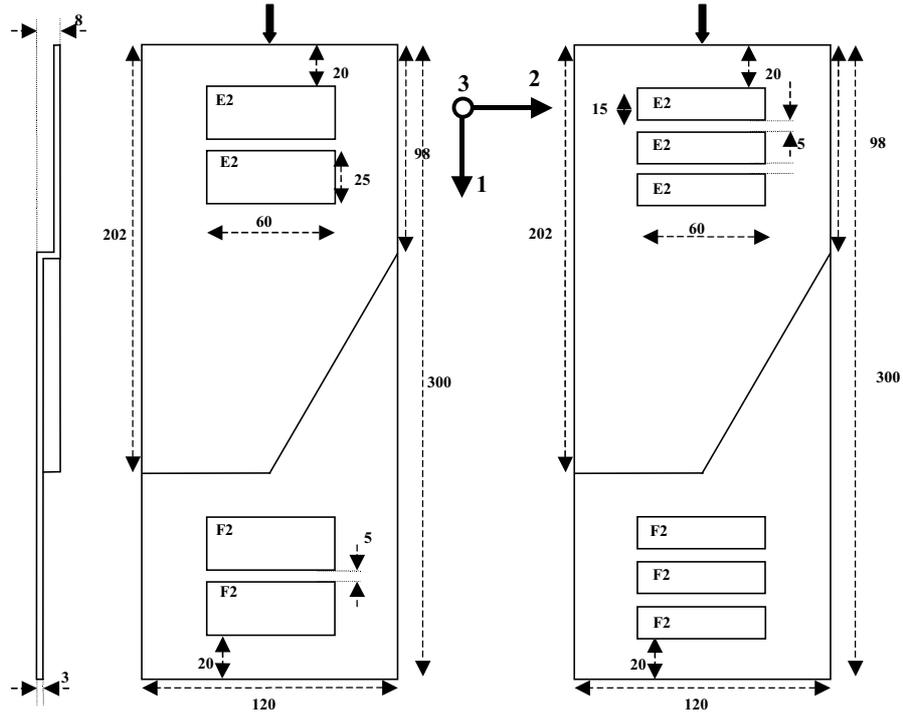
2.3.8 Performances mécaniques

Les éprouvettes sont prélevées comme indiqué sur la Figure 2.15 dans les plaques injectées par découpe au jet d'eau de manière à limiter l'échauffement des bords de l'éprouvette et garantir des dimensions constantes. Les notations suivantes sont retenues : E: Entrée; F: Fond; G :côté gauche; D: côté droit; C: centre; L: longitudinal; T: transversal.

Les éprouvettes sont conditionnées en salle climatisée pendant un mois à 23°C et 50% d'humidité relative avant essai, conformément à la norme NF EN ISO 1874-2 relative aux matériaux polyamides. Lors des essais en température, les éprouvettes sont introduites dans l'enceinte thermique au minimum 1 heure avant essai pour la flexion instantanée et 24 heures pour le fluage (ISO 11403).



Prélèvement dans le sens longitudinal parallèle à l'écoulement



Prélèvement dans le sens transversal perpendiculaire à l'écoulement

E: Entrée; F: Fond; G: côté gauche; D: côté droit; C: centre; L: longitudinal; T: transversal

Figure 2.15 Schémas de prélèvement des éprouvettes de flexion (à gauche) et de fluage (à droite)

2.3.8.1 Comportement instantané en flexion

Les essais de flexion trois points sont réalisés sur des éprouvettes de longueur, l , égale à 60mm, de largeur, b , égale à 25mm et d'épaisseur, h , de 3mm à une vitesse de $2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ suivant la norme NF EN ISO 14125. La portée entre les deux supports de chargement, L , est réglée à 48mm. La machine d'essai (Instron) est équipée d'une enceinte thermique permettant de travailler de l'ambiante jusqu'à des températures de 150°C . Deux cellules de force sont utilisées afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible. Les essais en température s'effectuent généralement avec la cellule de 1kN, tandis que la cellule de 5kN permet les mesures à température ambiante.

La déformation ε de la face extérieure de l'éprouvette est déterminée à partir de la flèche, s , exprimée en millimètres, à l'aide de la relation Eq.2.17 :

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot s \cdot h}{L^2} \quad \text{Eq. 2.17}$$

La contrainte de flexion, exprimée en mégapascals (MPa) est déterminée à l'aide de la relation **Eq. 2.18** :

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad \text{Eq. 2.18}$$

où F , est la force, en Newtons (N) exercée par la panne de chargement lors de l'essai.

Le module de flexion E_f , exprimé en MPa, correspond à la pente de la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$ déterminée par régression linéaire pour les valeurs de ε comprises entre 0,05% et 0,25%.

Les grandeurs caractéristiques calculées sont le module de flexion E_f et la contrainte maximale de flexion σ_{max} .

2.3.8.2 Comportement en fluage en flexion

Le banc de fluage (Frank) est constitué d'une enceinte de régulation avec 10 postes. Chaque poste permet la fixation d'un cadre d'essai, qui supporte les deux extrémités de l'éprouvette, et d'une tige, qui permet la mise en charge de l'éprouvette au moyen de poids morts au milieu de la portée. Les caractéristiques du dispositif de flexion et le réglage de la portée sont conformes à la norme NF EN ISO 899-2.

Les capteurs de déplacement de type LVDT sont placés dans l'enceinte thermique afin de s'affranchir des problèmes de dilatation de la tige au cours des variations journalières et saisonnières. Le corps du capteur est directement fixé sur le cadre d'essai (partie fixe), tandis que la pointe du capteur rentre en butée avec une pièce solidaire de la panne de chargement (partie mobile) (Figure 2.16). On mesure ainsi le déplacement de la panne par rapport aux supports. Une précharge permet d'initialiser la mesure de la flèche. L'appareil est également instrumenté de 3 thermocouples (deux situés près des éprouvettes et un à l'extérieur).

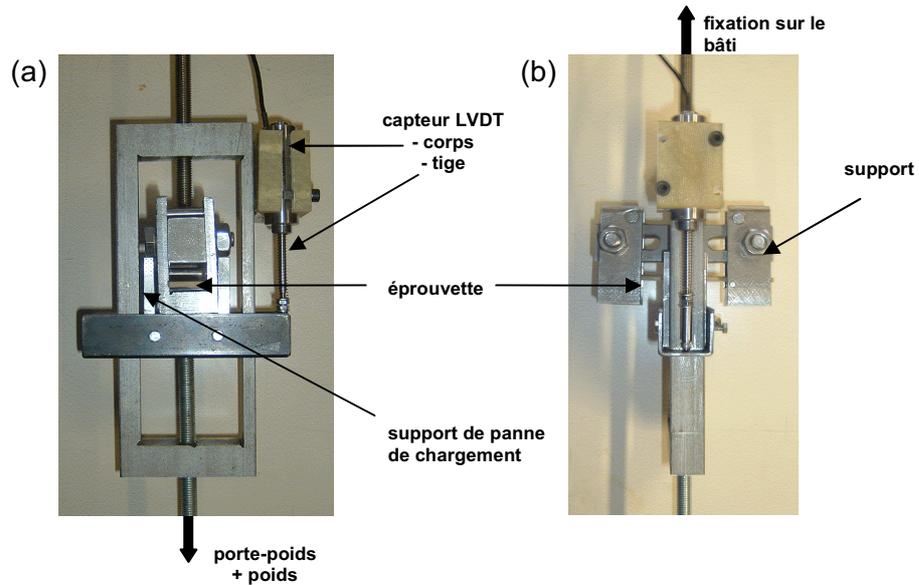


Figure 2.16 Dispositif de fluage en flexion. Vue de face (a) et de côté (b)

Les capteurs de déplacement (Solartron) possèdent une étendue de mesure (EM) maximale de 10 mm, une température maximale d'utilisation de 150°C et un écart à la linéarité inférieur à 0,3% de l'étendue de mesure. Chaque capteur a été calibré pour l'étendue de mesure maximale, soit 10 mm. Le gain et la position zéro sont ainsi déterminés. L'essai de fluage s'effectuant à température élevée, il apparaît donc une dérive du zéro et du gain avec la température. La dérive du zéro n'affecte pas la mesure de la flèche car on considère un mouvement relatif de la tige du capteur à partir d'une position déterminée après la montée en température. Le fournisseur estime la dérive du gain inférieur à $0,01\% \text{ EM} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Donc, pour une élévation de 110°C par rapport à l'ambiante (environ 130°C, soit la température maximale décidée des essais de fluage), la dérive du gain est inférieure à $10^{-4} * 110 * 10 = 0,110$. La valeur de gain du capteur étant de 1,998 (pour le capteur 1), cela représente une erreur maximale sur la mesure de l'ordre de 5% dans les conditions d'essai les plus critiques (essai à 130°C). Dans le cas d'essais de fluage, cette erreur sur la valeur de la flèche est acceptable. Tous les capteurs sont étalonnés à température ambiante.

Chapitre 3. MECANISMES DE GENERATION DES HETEROGENEITES LOCALES DES COMPOSITES

Les propriétés mécaniques des composites renforcés de fibres coupées dépendent particulièrement de la nature et des caractéristiques du renfort (longueur, diamètre, taux, orientation), de la qualité de l'interface et, dans une moindre mesure, de la morphologie de la matrice [THO01, KAR95, LAF05]. Or, les mécanismes de renforcement sont largement tributaires des grandeurs physiques du procédé de transformation que sont les temps, les températures et les pressions, car elles sont à l'origine de la structure composite de la pièce et de l'apparition d'hétérogénéités locales (agglomérats de fibres, distribution du renfort dans le volume). Afin de répondre aux objectifs fixés par l'étude, à savoir, mettre en place des modèles prévisionnels de comportement en fluage en température de ces matériaux, il apparaît nécessaire, tout d'abord, d'établir des corrélations entre la structure et les propriétés instantanées en flexion. Pour ce faire, il faudra, dans un premier temps, identifier les mécanismes générateurs d'hétérogénéités structurales. Aussi, ce chapitre sera consacré à l'étude de ces mécanismes en dégagant, en particulier, les origines et les facteurs d'influence des structures et hétérogénéités locales induites par le procédé de moulage par injection limité à une fenêtre de transformation garantissant l'optimisation des propriétés de flexion suivant les applications visées.

Le matériau de référence de cette partie est le PA66FV40D12, polyamide 66 renforcé de 40% en masse de fibres de verre de 12 mm de long et 12 μ m de diamètre. Les variables d'entrée sont les paramètres matériaux (taux initial et rapport de forme des fibres), les paramètres du procédé les plus significatifs (températures et vitesses d'injection) [LAF05] et enfin les paramètres géométriques du moule (position et géométrie des seuils). L'ensemble des variables d'entrée est étudié par rapport à leurs influences sur la microstructure, à savoir, la répartition massique, l'orientation et la longueur résiduelle des fibres ainsi que la morphologie de la matrice. Sauf mention contraire, les conditions d'injection retenues pour l'étude sont les conditions standards présentées dans le Tableau 2.4, Chapitre 2.

3.1 Répartition massique des fibres

L'étude bibliographique (Chapitre 1) a révélé une répartition hétérogène des fibres dans des pièces thermoplastiques renforcées de fibres de verre longues moulées par injection [LAF05], [ORE96], [AKA95]. Cette partie s'intéresse par conséquent à la répartition locale des fibres dans la pièce et dans l'épaisseur dans les pièces moulées, s'efforcera de préciser les mécanismes de ségrégation des fibres, et détaillera l'évolution de la ségrégation des fibres en fonction de différents paramètres (transformation ou matériau).

3.1.1 Hétérogénéité de répartition

3.1.1.1 Dans le plan

Les mesures de taux de fibres et de densité sont réalisées sur des échantillons prélevés dans la pièce moulée comme indiqué Figure 2.5. En annexe 1, est illustrée la répartition du taux massique de fibres pour l'ensemble d'une plaque

L'évolution de la densité est similaire à celle du taux de fibres. Il est cependant apparu plus judicieux de présenter l'évolution du taux de fibres afin de ne pas prendre en compte les effets des éventuelles différences de degré compactage (lié aux pertes de charge, Figure 3.1) ou de structure cristalline le long de la pièce.

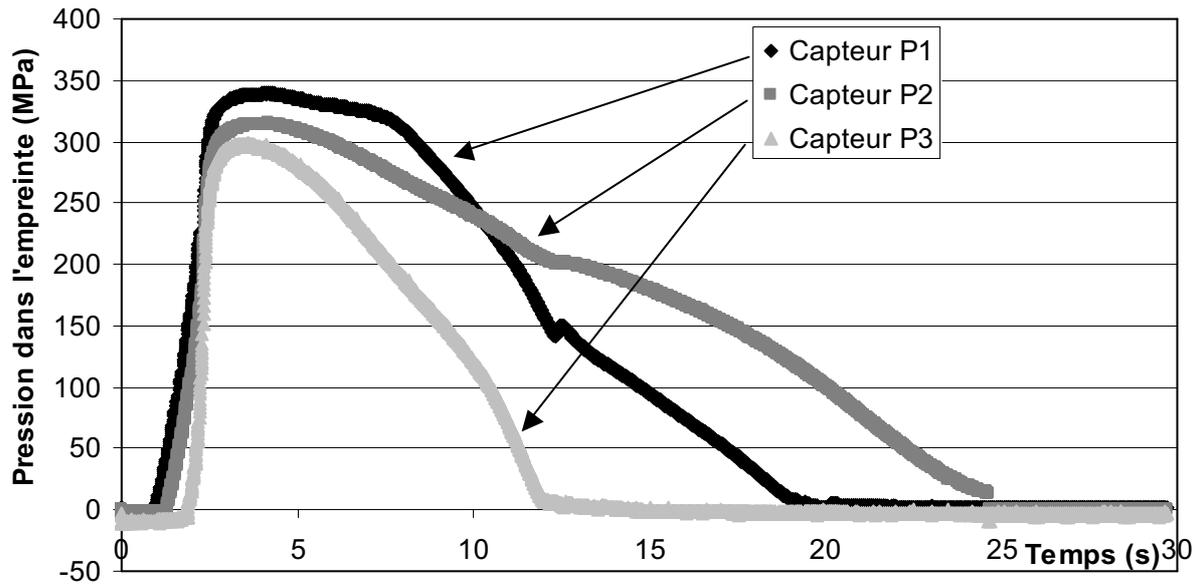


Figure 3.1 Evolution de la pression dans l'empreinte le long de la pièce au cours du cycle de moulage.

L'évolution du taux massique de fibres dans le sens longitudinal suivant l'axe médian (Figure 3.2) met en évidence une ségrégation longitudinale du renfort caractérisée par un taux massique plus important en fond d'empreinte. Il est important de noter la dispersion importante des mesures. Elle est liée à la présence de paquets de fibres partiellement dispersées lors de la phase de plastification. En effet, les conditions de plastification sont le fruit d'un compromis entre dispersion du granulé et dégradation des fibres de verre, d'où la présence par endroits de paquets de fibres dans la pièce injectée. Cependant, les variations du taux massique selon cette direction restent significatives par rapport à la dispersion de la mesure. L'écart maximal est de 9,1% en masse avec une augmentation progressive dans le sens de l'écoulement à partir de l'obstacle tangentiel (à 98 mm du seuil) et une augmentation plus prononcée à partir de l'obstacle frontal (à 202 mm du seuil).

Le taux de fibres initial moyen des granulés GFL mesuré par calcination est de 40,2% en masse. Il apparaît donc que les zones situées dans les deux premiers tiers de la plaque sont appauvries en fibres alors qu'à partir de l'obstacle frontal, le taux massique de fibres augmente progressivement avec la longueur d'écoulement. Il est maximal en fond de pièce et atteint 46% en masse.

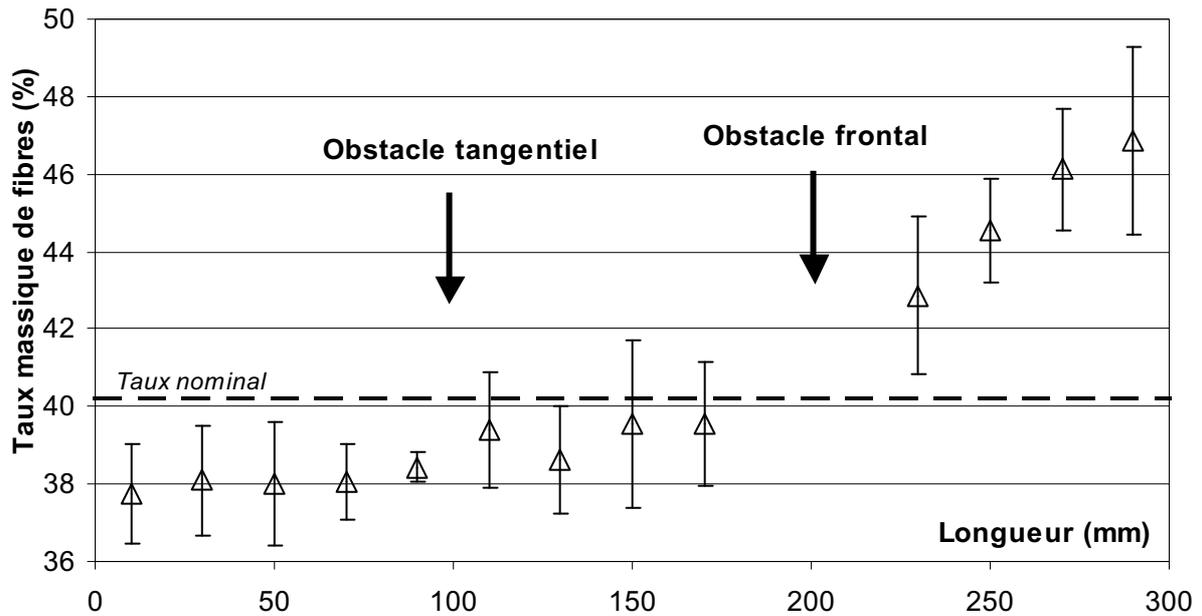


Figure 3.2 Variation du taux massique de fibres suivant l'axe d'écoulement au milieu de la pièce moulée par injection (PA66FV40D12).

La Figure 3.3 présente le taux massique de fibres suivant l'axe transversal en positions Entrée (à 50mm du seuil d'injection) et Fond (à 250 mm du seuil d'injection) de la pièce. En entrée, le matériau est homogène avec un taux proche de 38% en masse, tandis qu'en fond de pièce, la concentration s'établit autour de 44,5% en masse au centre et 42% aux extrémités. Cet appauvrissement des bords de la pièce en fond d'empreinte témoigne d'une ségrégation suivant l'axe transversal provoquée par les particularités de l'écoulement sur les bords de l'empreinte (présence d'un champ de vitesses selon l'axe 2).

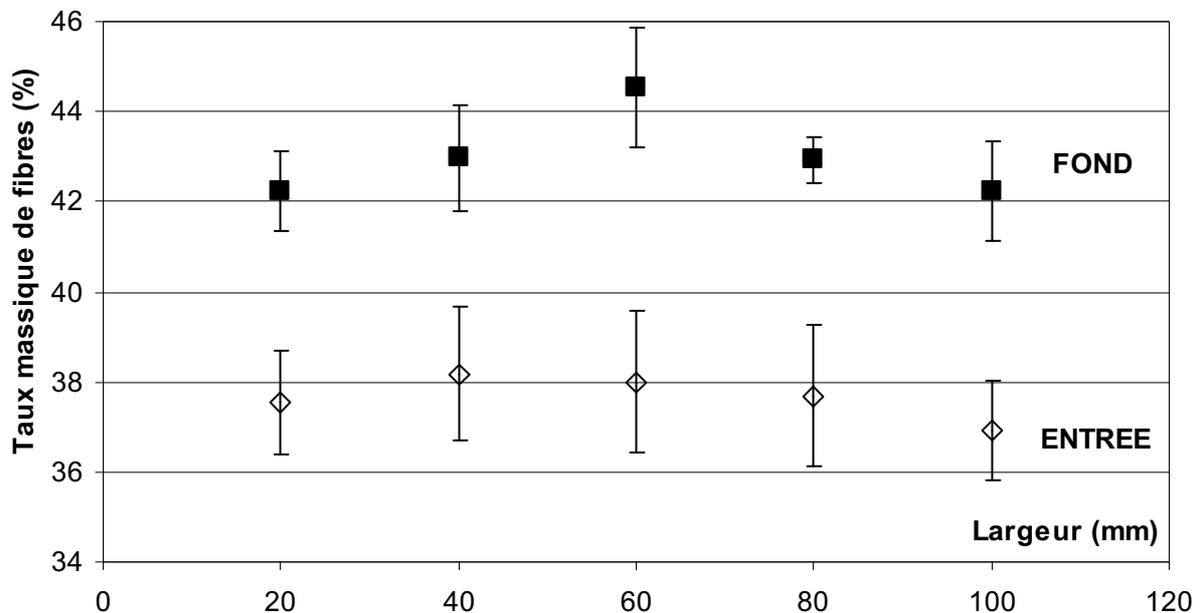


Figure 3.3 Variation du taux massique de fibres suivant l'axe transversal en entrée et en fond de pièce moulée par injection (PA66FV40D12).

La Figure 3.4 présente l'effet de la température d'injection et de la température de l'outillage sur la répartition du taux massique de fibres le long de l'axe longitudinal. L'augmentation de la température d'injection accentue la ségrégation des renforts. Le taux massique de fibres s'établit à 50% en masse en fond de pièce dans le cas d'une température matière de 325°C. La diminution de la température du moule provoque une diminution de l'hétérogénéité de répartition, la première moitié de la pièce présentant un taux massique de fibres proche du taux initial des granulés GFL. La valeur maximale relevée en fond de pièce diminue quand la température du moule diminue.

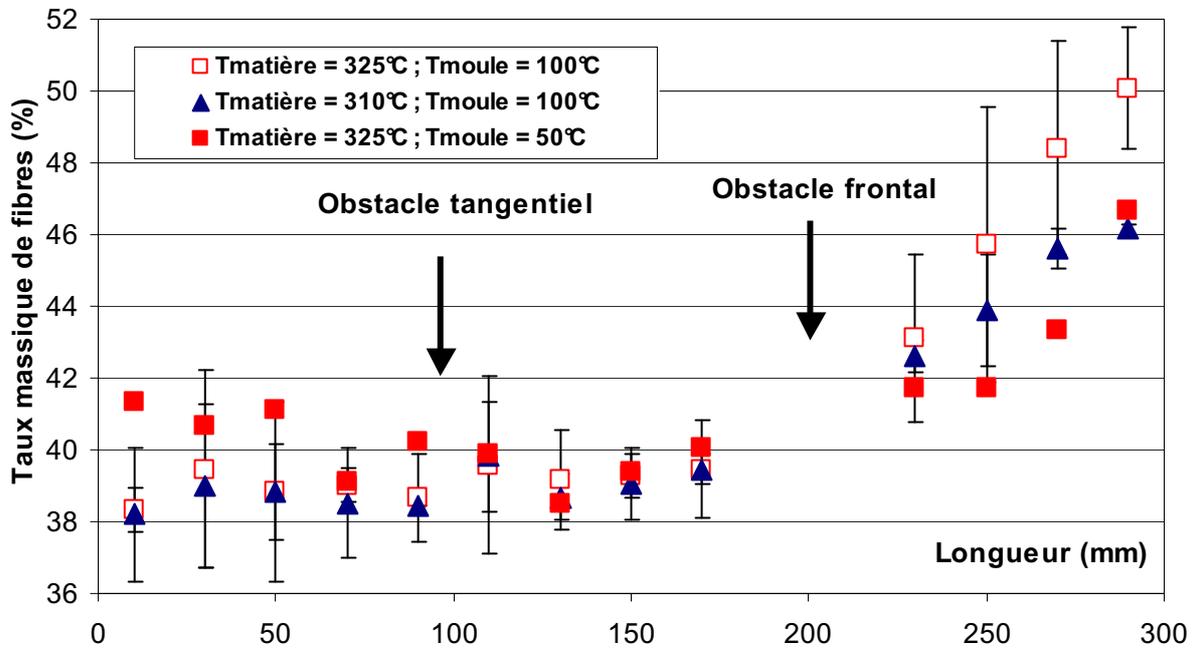


Figure 3.4 Répartition massique des fibres suivant l'axe médian de pièces moulées par injection (PA66FV40D12). Influence de la température matière et du moule.

L'augmentation du débit d'injection de $83 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ à $237 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ n'entraîne pas de modification significative du profil de distribution des fibres le long de l'axe médian. Le taux massique de fibres reste cependant légèrement plus important dans la partie exempte d'obstacles. Cette augmentation est toutefois inférieure à l'ordre de grandeur de l'écart type de mesure de chaque série.

La forme du seuil d'injection influence de manière significative la répartition massique des fibres dans la pièce moulée à paramètres d'injection identiques (Figure 3.5). On compare la nappe de référence, précédemment utilisée, avec une nappe de plus faible dimension (**nappe simple**) et une alimentation en **double nappe** créant une ligne de recollement dans l'axe médian de la pièce (géométrie et dimensions détaillées au chapitre 2). Pour chacune des alimentations, il apparaît une accumulation de fibres dans la direction d'écoulement avec un taux massique similaire en fond de pièce compris entre 48% et 50%. Cependant, les pièces moulées à l'aide d'alimentations en simple nappe (**nappe de référence** et **nappe simple**) présentent une augmentation du taux de fibres à partir de la position 170 mm, juste avant le franchissement de l'obstacle frontal, tandis que la répartition des fibres dans le cas de l'alimentation double est affectée à partir de l'obstacle tangentiel.

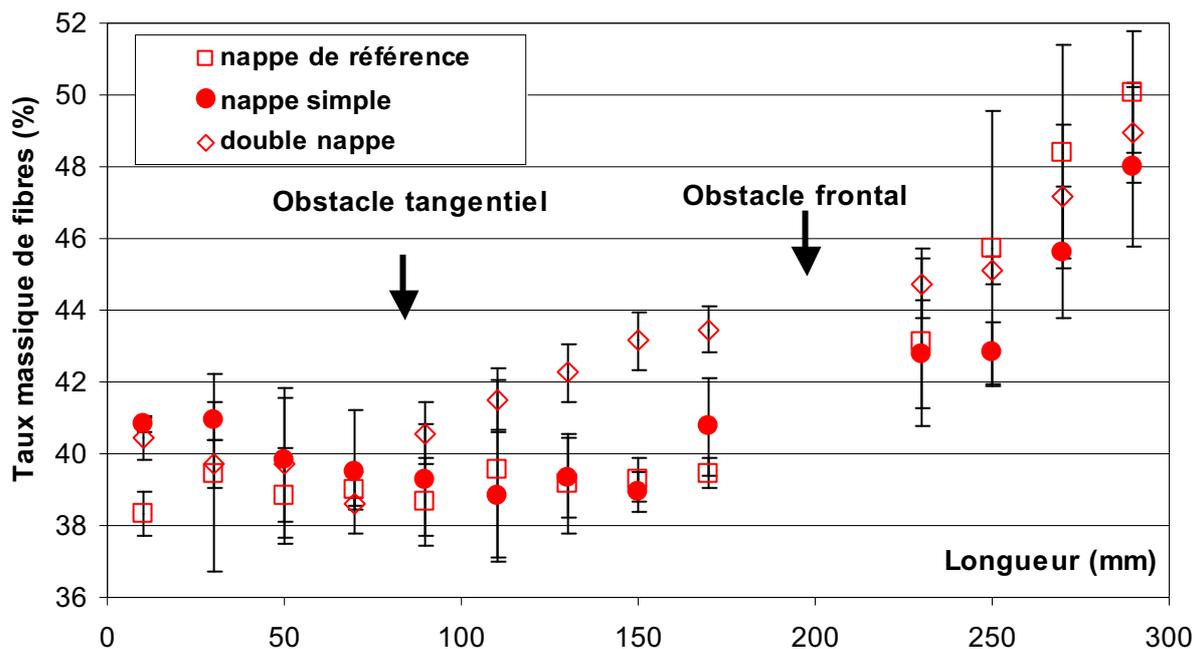


Figure 3.5 Répartition massique des fibres suivant l'axe médian de pièces moulées par injection (PA66FV40D12; $T_{matière} = 325^{\circ}\text{C}$). Influence de la géométrie d'alimentation.

La position du seuil d'alimentation modifie également l'hétérogénéité de la pièce. La Figure 3.6 compare la répartition des fibres dans les cas d'une alimentation en nappe de référence et centrale perpendiculaire au plan de joint. Ce type d'alimentation induit une symétrie de répartition des fibres par rapport au centre de la pièce (à 150 mm: lieu de l'injection) malgré la présence des obstacles. Le taux massique maximal est mesuré à chaque extrémité à 45,4% et 45,6%. Il coïncide avec le taux massique de 46 % relevé en fond de pièce moulée à l'aide de la nappe de référence (à paramètres spécifiques d'injection identiques).

Il apparaît ainsi que l'amplitude de variation du taux de fibres semble moins être liée à la longueur d'écoulement qu'aux conditions de moulage par injection, du moins dans la limite fixée par la longueur de la plaque étudiée. La présence des obstacles tangentiels et frontal affecte peu l'hétérogénéité de la répartition des fibres dans l'ensemble de la plaque. Une accumulation de fibres au niveau de la jonction carotte-pièce peut être également notée. Elle est relative à un essorage des fibres durant la phase de maintien.

En résumé, l'étude de la répartition des fibres de verre dans les pièces en PA66 renforcé de fibres de verre longues moulées par injection montre une ségrégation longitudinale et transversale (en fond d'empreinte) des fibres et la présence d'accumulations de fibres dans les zones correspondant à la fin de l'écoulement. La température d'injection et la température d'outillage affectent de manière significative cette hétérogénéité. Le débit d'injection, dans la gamme de réglages considérée, montre une influence plus limitée. La présence d'obstacles géométriques dans l'empreinte n'apparaît pas comme étant un paramètre accentuant cette ségrégation, sachant que cette assertion reste toutefois à confirmer sur plaque plane par exemple. De plus, la géométrie du seuil d'alimentation modifie le profil de répartition sans, toutefois, modifier l'ampleur de l'hétérogénéité. Ainsi, les conditions de moulage par injection telles que la température d'injection et la température d'outillage affectent l'amplitude de l'hétérogénéité, alors que les modifications de longueur d'écoulement et de géométrie locale modifient le profil de répartition (ou la localisation des accumulations de renforts).

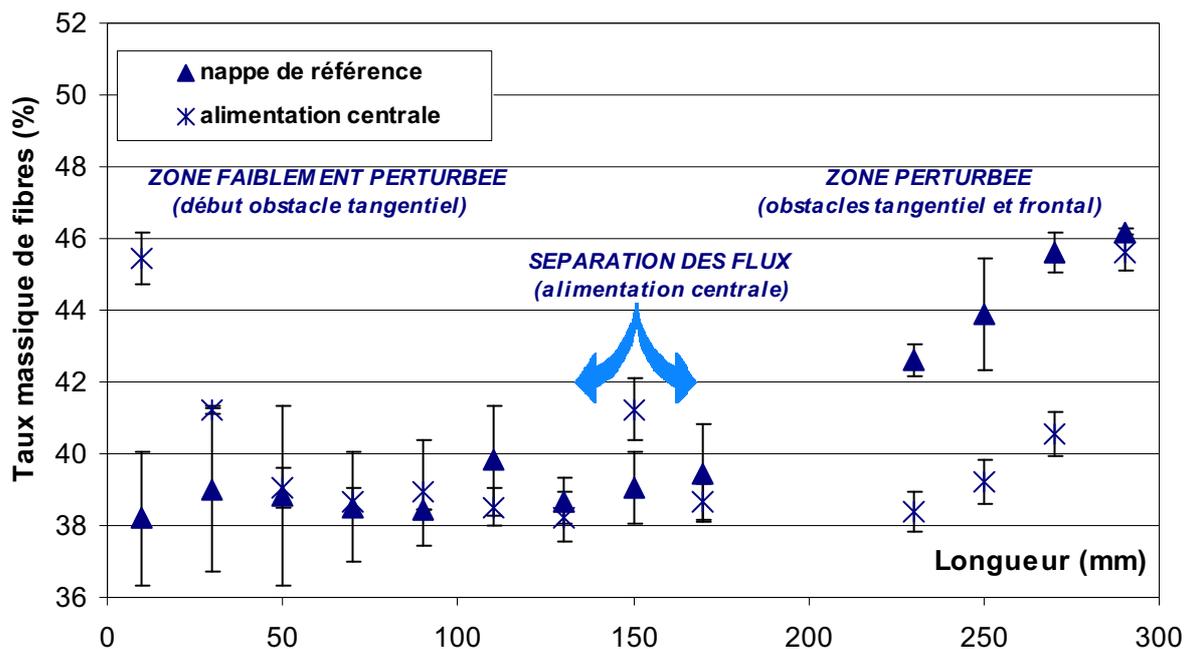


Figure 3.6 Répartition massique des fibres suivant l'axe médian de pièces moulées par injection (PA66FV40D12; $T_{matière} = 310^{\circ}\text{C}$). Influence de la position de l'alimentation.

3.1.1.2 Dans l'épaisseur

La répartition massique de renforts dans l'épaisseur de la pièce est déterminée à l'endroit où sont prélevées les éprouvettes de flexion. Le taux de fibres est déterminé sur des sections d'épaisseur 200 μm obtenues par découpe microtome.

La répartition massique des fibres dans l'épaisseur en positions Entrée et Fond présente un profil symétrique par rapport au plan médian (Figure 3.7). Pour les deux positions de prélèvement EC et FC, l'allure est similaire et décomposable en trois zones où la partie centrale (environ 20% de l'épaisseur totale) de l'échantillon présente une densité de fibres plus importante que dans les zones de peau. Le taux massique de fibres à cœur s'établit autour de 44% en Entrée et 45% en Fond, ce qui représente une augmentation, respectivement, de 33% et de 22% par rapport au taux massique de fibres en peau.

Le taux massique de fibres dans l'ensemble des couches s'établit à 37% pour l'échantillon Entrée et 42% pour celui du Fond. Ces taux moyens sont plus faibles que ceux déterminés sur l'ensemble de l'éprouvette. Cela peut s'expliquer par l'incertitude de mesure plus importante (la masse des couches est de l'ordre de quelques dizaines de mg), mais aussi par la perte des fibres au niveau du plan de coupe lors de la découpe au microtome (phénomène visible (résidus) d'autant plus marqué que le taux de fibres est important, c'est à dire dans la partie centrale de l'échantillon). De plus, la découpe par microtome nécessite le collage de l'échantillon, entraînant, à la fin de la découpe, des résidus de colle sur les dernières tranches, diminuant ainsi artificiellement le taux.

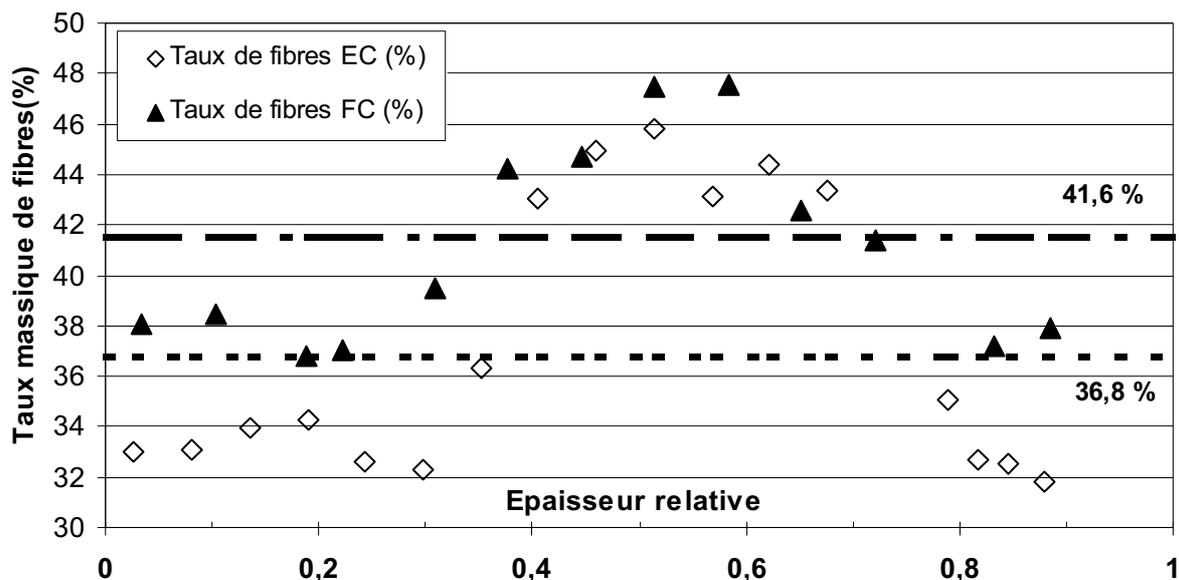


Figure 3.7 Variation du taux massique de fibres dans l'épaisseur d'éprouvettes prélevées en entrée et en fond de pièces moulées par injection (PA66FV40D12 $T_{matière} = 310^{\circ}\text{C}$)

L'accumulation des fibres à cœur a déjà été mise en évidence par TOLL et ANDERSSON [TOL93] sur des pièces moulées par injection en PA66 renforcé de 30% en masse de fibres de verre longues de 10 mm. Ces auteurs notent un taux volumique de fibres de 23% dans la zone centrale (environ 20% de l'épaisseur totale) et de 15% dans les zones latérales pour un taux volumique nominal de 16%. SPAHR et al [SPA90] relèvent également cette répartition du taux volumique de fibres sur du polypropylène renforcé de fibres de verre longues pour différents taux nominaux. Cependant ces deux études se basent sur des mesures de taux volumique de fibres à partir d'analyse d'image de surface polie d'échantillon. Or, cette méthodologie est discutable car elle ne prend pas en compte les effets d'orientation des renforts. En effet, la probabilité d'interception d'une fibre avec un plan de coupe dépend de son orientation tout comme la surface interceptée, et ce d'autant plus que le rapport de forme de la fibre est important. Selon le plan de découpe considéré, le taux volumique de fibres apparent semble différent. Dans le cas de la présente étude, la calcination des différentes tranches du matériau permet de s'affranchir de ces erreurs.

L'absence de phase de maintien modifie peu le profil de répartition massique des fibres dans l'épaisseur comme le montre la Figure 3.8. L'accumulation des fibres de verre au cœur de la pièce moulée apparaît dès la fin de la phase de remplissage. La pression de maintien entraîne une légère diminution de l'épaisseur relative de la couche centrale associée à une faible augmentation du taux moyen des zones de peau moins riches en fibres. Son effet est cependant faible sur le phénomène de ségrégation dans l'épaisseur.

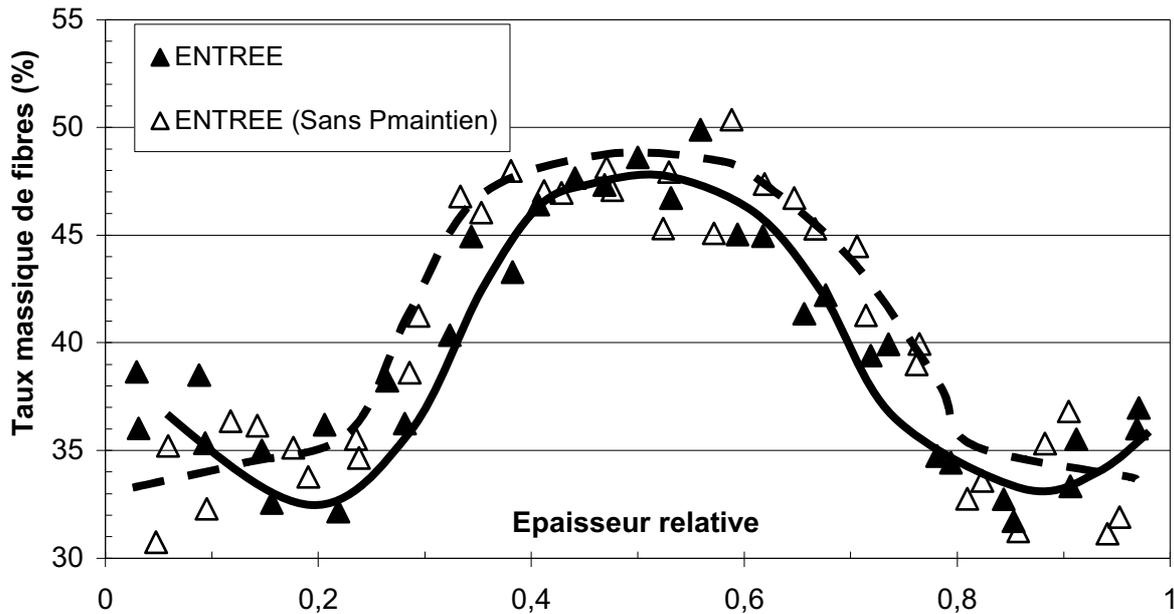


Figure 3.8 Répartition massique des fibres dans l'épaisseur en entrée de pièce. Influence de la phase de maintien (PA66FV40D12 $T_{matière} = 310^{\circ}\text{C}$).

L'augmentation du débit d'injection de $83 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à $237 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ modifie le profil de répartition des fibres dans l'épaisseur par une augmentation du taux massique de fibres en extrême surface où il devient proche du taux nominal. De plus, le taux massique de fibres à cœur augmente. Cependant, la température d'injection possède une influence plus marquée sur l'amplitude de l'hétérogénéité entre la zone de peau et celle de cœur (Figure 3.9). L'écart du taux massique de fibres dans l'épaisseur est de l'ordre de 20% entre les zones de peau et la zone de cœur pour une température d'injection de 325°C . Cet écart s'établit autour de 12% en masse seulement dans le cas d'une température d'injection de 310°C (Figure 3.9).

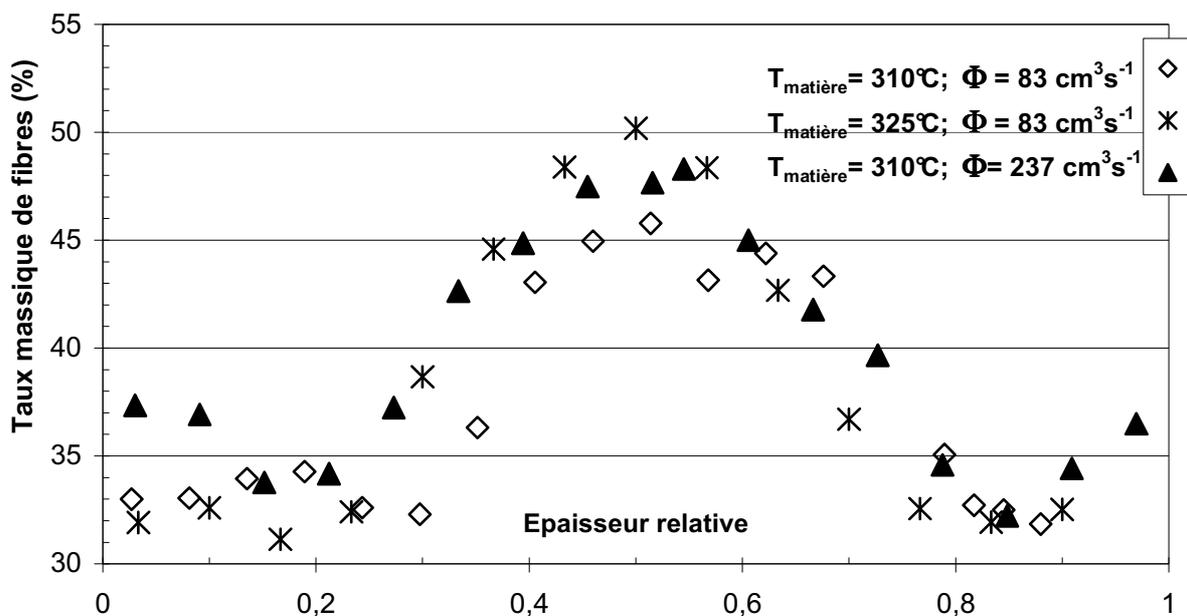


Figure 3.9 Répartition massique des fibres dans l'épaisseur en entrée de pièce. Influence du débit d'injection et de la température matière (PA66FV40D12)

Dans l'ensemble des pièces en PA66 renforcé de fibres de verre longues moulées par injection, il apparaît une ségrégation des fibres dans l'épaisseur. Les zones de peau présentent des taux massiques en fibres inférieurs au taux massique nominal de 40%, tandis que la zone de cœur concentre les fibres avec des taux qui peuvent aller jusqu'à 55% en masse. La répartition des renforts fibreux est symétrique par rapport au plan médian de la pièce qui se répartit en 3 couches. Les couches de peau où le taux massique de fibres, proche du taux nominal à la surface de l'échantillon, diminue jusque 35% sur une épaisseur relative de 0,25 à 0,3. La zone de cœur présente un taux quasi constant sur une épaisseur relative de l'ordre de 0,2 à 0,3. La concentration en fibres y est supérieure et dépend essentiellement de la **température du polymère**. L'épaisseur de la zone de cœur déterminée sur les micrographies est de 770 μm , soit 26% de l'épaisseur. Les zones intermédiaires présentent une augmentation continue du taux de fibres jusqu'à la zone de cœur.

En somme, l'étude de la répartition massique des fibres lors du moulage par injection de polyamide renforcé de fibres de verre longues a mis en évidence une ségrégation importante des fibres, le long de l'axe d'écoulement, transversalement à l'axe d'écoulement en fond de pièce et dans l'épaisseur de la pièce. Les écarts de concentration peuvent atteindre un taux massique de 20%. La température d'injection est le paramètre d'injection possédant la plus grande influence. La température d'outillage et le débit d'injection présentent une influence moindre. La pression de maintien n'a qu'une influence réduite.

Il convient maintenant de déterminer l'origine et de décrire le mécanisme de ségrégation des fibres lors du moulage par injection des matériaux renforcés de fibres de verre longues.

3.1.2 Origine de la ségrégation et mécanismes associés

Différentes hypothèses permettant d'expliquer les origines et les facteurs d'influence de l'hétérogénéité de répartition des fibres sont ici considérées.

La reproductibilité du phénomène et son ampleur sur les plaques moulées dans les mêmes conditions et le contrôle des granulés permettent d'éliminer l'hypothèse d'une variation du taux de fibres dans les granulés.

Le taux massique de fibres le long de purges d'injection réalisées dans les conditions du cycle d'injection présente des variations de l'ordre de 2% du taux massique moyen des granulés GFL de 40,1%. De plus, ces variations ne correspondent pas aux variations du taux de fibres dans la plaque. Donc, bien que la purge possède une hétérogénéité du taux de fibres non négligeable, cela ne peut expliquer les variations beaucoup plus importantes observées le long de la pièce, aussi bien dans la partie centrale, dans la largeur, ou dans l'épaisseur, quelles que soient les conditions de plastification (contre-pression et vitesse de rotation de la vis). Par conséquent, **la phase de plastification lors du moulage n'est pas à l'origine de la répartition massique fortement hétérogène des fibres** dans les pièces injectées en polyamide renforcé de fibres de verre longues.

La ségrégation intervient donc postérieurement à cette phase. Il convient par conséquent de s'intéresser à l'écoulement de la matière lors du remplissage du moule.

3.1.2.1 Etude du remplissage

Lors du remplissage, le front de matière s'enrichit progressivement en fibres de verre (Figure 3.10) s'accompagnant d'un appauvrissement des zones situées en amont

(Figure 3.11). La zone la plus riche en fibres se situe au centre du front de matière. Les zones latérales et en arrière du front de matière sont moins riches en fibres qu'au centre. L'accumulation des fibres au niveau du front de matière s'accroît avec la longueur d'écoulement.

Il est à noter que l'arrivée du front de matière au niveau de l'obstacle tangentiel (volume injecté $\approx 80 \text{ cm}^3$) provoque une perturbation du taux local à la position 1 qui se répercute ensuite à la position 2 visible sur la Figure 3.11.

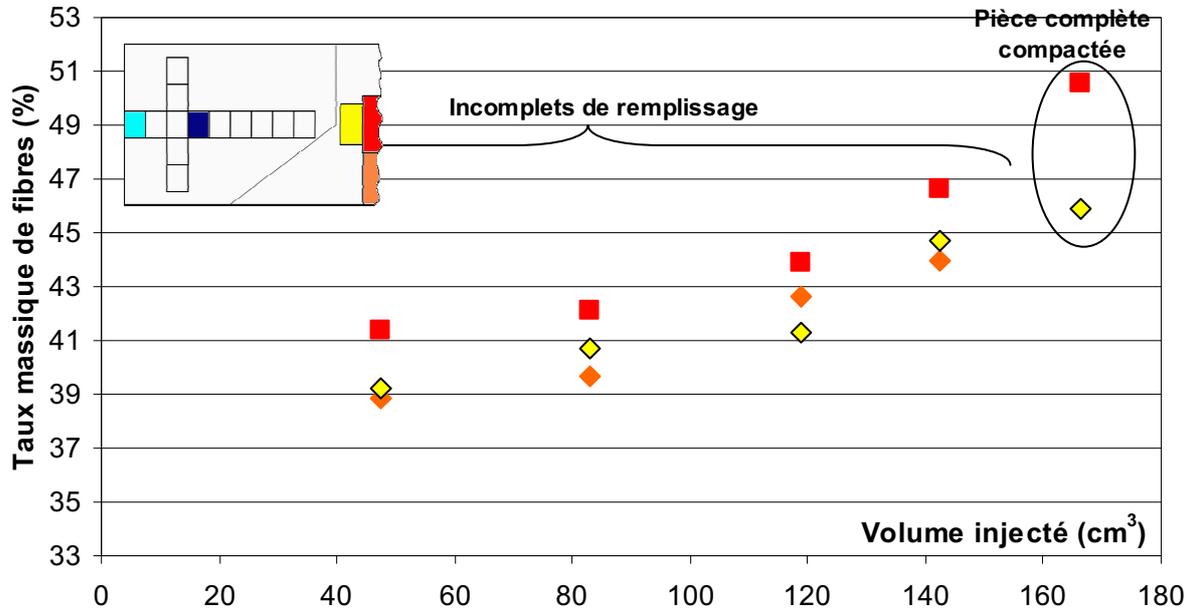


Figure 3.10 Evolution du taux massique de fibres au front de matière selon l'axe transversal (axe 2) et en arrière du front au cours du remplissage (PA66FV40D12; $T_{matière} = 325^\circ\text{C}$)

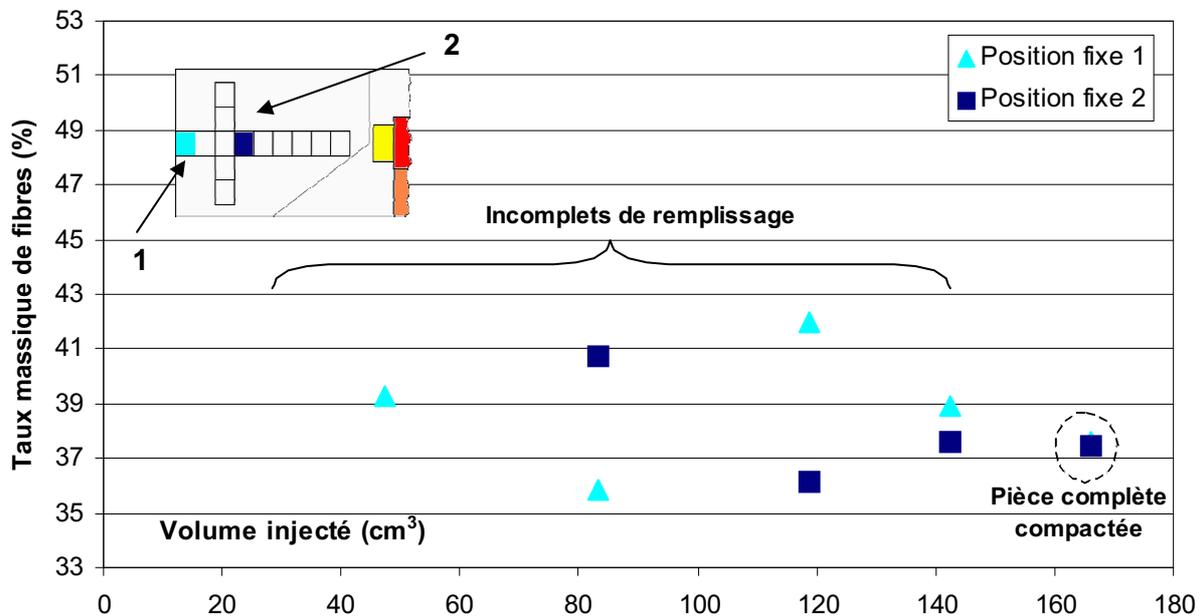


Figure 3.11 Evolution du taux massique de fibres de positions "fixes" de la pièce au cours du remplissage (PA66FV40D12; $T_{matière} = 325^\circ\text{C}$)

L'évolution du taux de porosité au niveau des positions fixes 1 et 2 au cours du remplissage de l'empreinte est représenté sur la Figure 3.12. Le taux de porosité correspond à la proportion de vide de l'échantillon. Il est défini par l'Equation 2.10 au Chapitre 2.

Le volume de porosité décroît constamment lors du remplissage pour tendre vers une valeur proche de zéro à l'issue de la phase de maintien. Il témoigne de l'augmentation locale de la pression lors du remplissage permettant ainsi le compactage de la gaine solide et de la matière fondue. Des mesures de densité ne permettent donc pas de rendre compte des hétérogénéités locales de distribution de fibres au sein des incomplets de remplissage (Figure 3.13).

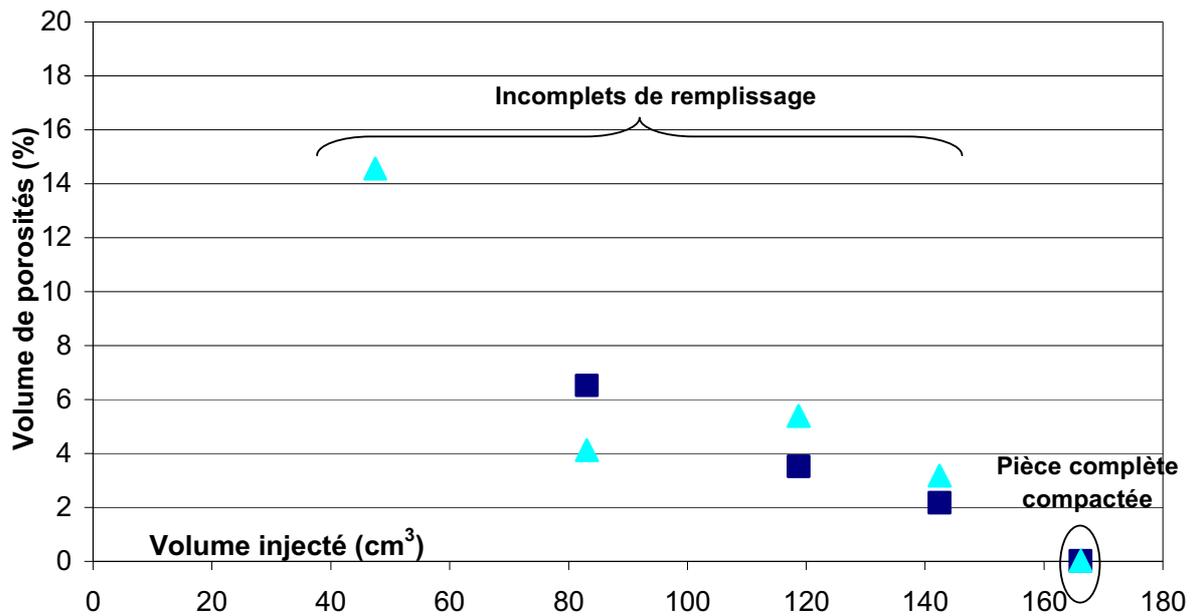


Figure 3.12 Evolution du taux de porosités de positions "fixes" de la pièce au cours du remplissage (PA66FV40D12, $T_{matière} = 325^{\circ}\text{C}$)

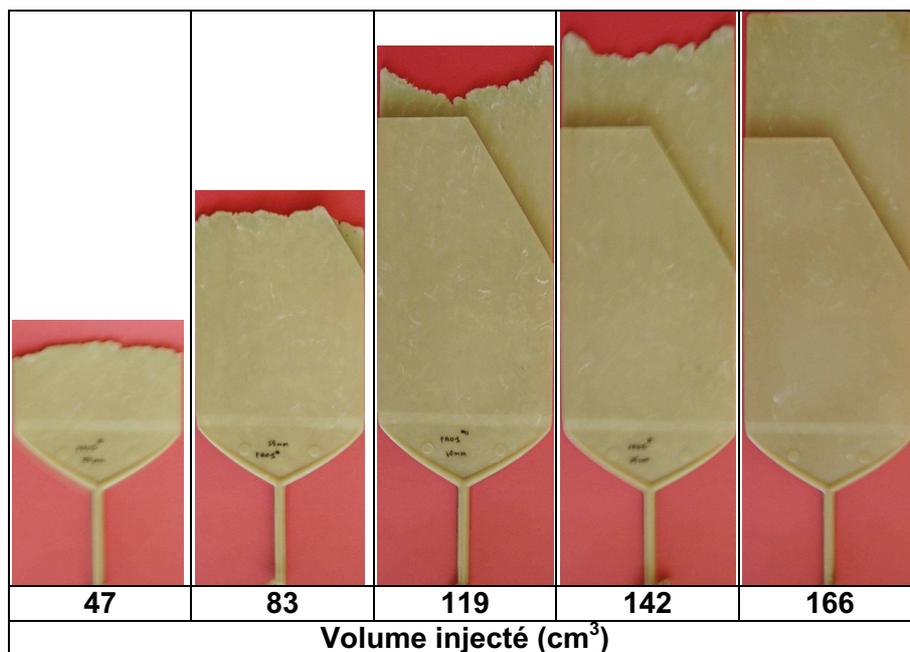


Figure 3.13 Incomplets de remplissage (PA66FV40D12).

Ainsi, il a été montré que la phase de remplissage est à l'origine du phénomène de ségrégation par un enrichissement progressif du front de matière au détriment des zones situées en amont. Ce constat est réalisé à partir de mesures du taux massique de fibres et non de densités du composite, qui évoluent en fonction du compactage.

L'accumulation des fibres longues au niveau du front de matière lors du remplissage permet d'interpréter l'allure de la répartition massique des fibres le long de la pièce alimentée par **double nappe** présentée à la Figure 3.5. Chacun des fronts de matière s'enrichit progressivement en fibres. Quand les composantes radiales du front se rejoignent au niveau de l'axe médian, la ligne de recollement fige les fibres. Le taux de fibres au niveau du front est conservé. Au cours du remplissage, le front de matière continue à s'enrichir en fibres, la concentration en fibres au niveau de la ligne de soudure évolue donc progressivement comme l'indique la Figure 3.14.

Dans le cas de l'alimentation par **nappe simple**, l'écoulement au niveau du front de matière possède une composante radiale plus importante que dans le cas de l'alimentation avec la nappe de référence. Il est plus étendu et réparti, dans un premier temps, les fibres sur les côtés de la pièce. Il en résulte des écarts de répartition le long de l'axe médian moins prononcés, visibles sur la Figure 3.5, avec une pièce plus homogène dans sa première partie correspondant à un écoulement radial marqué.

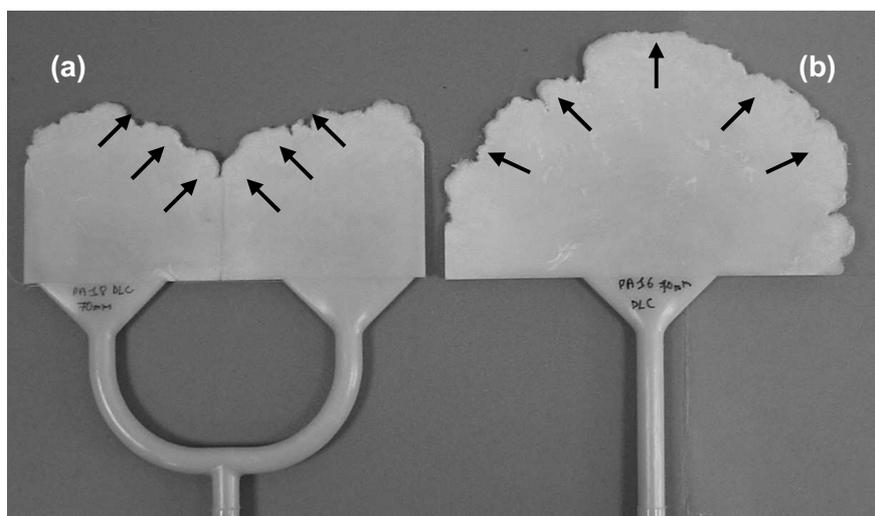


Figure 3.14 Ecoulement lors de la première phase du remplissage dans le cas de l'alimentation en double nappe (a) et nappe simple (b).

La répartition des renforts à chaque extrémité de la pièce dans le cas de l'alimentation centrale, s'explique également par le fait que le front de matière s'enrichit en fibres. Dans ce cas, la séparation en deux fronts permet un transport des fibres à chaque extrémité de la pièce. La répartition est quasiment symétrique (Figure 3.6), ce qui témoigne d'une faible influence de la présence des obstacles sur la répartition des fibres.

L'origine de la ségrégation des fibres ayant été identifiée et attribuée à la phase de remplissage, il reste maintenant à s'intéresser aux mécanismes locaux susceptibles de générer le transport de fibres lors l'écoulement de la matière durant le remplissage.

3.1.2.2 Mécanisme local de ségrégation

Dans le cas de pièces thermoplastiques renforcées de fibres de verre courtes, plusieurs études ont montré l'existence d'une couche diluée en surface. Elle est attribuée à l'effet de bord. L'écoulement de cisaillement généré entre les parois du moule lors du

remplissage de l'empreinte provoque une rotation périodique de la fibre dans le plan de cisaillement avec un temps de séjour dans la direction d'écoulement plus important que dans la direction perpendiculaire [VIN84]. Pour une fibre située à une distance inférieure à $L_f / 2$ de la paroi, il apparaît, au cours de la rotation de la fibre, une interaction avec la paroi qui expulse la fibre et crée une zone d'exclusion appauvrie en fibres comme le montre le schéma de la Figure 3.15.

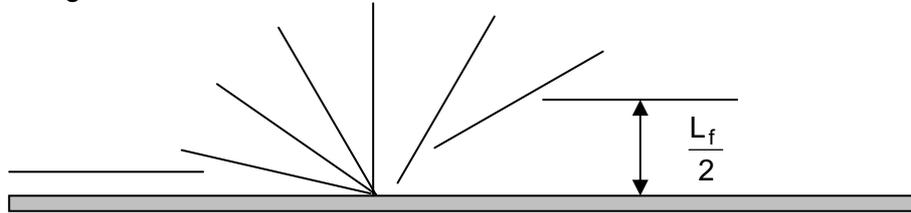


Figure 3.15 Influence de la paroi sur une fibre dans un écoulement de cisaillement. Effet de bord

Cependant, comme le remarque THOMASSON, dans le cas de fibres longues, la distance entre les parois est généralement du même ordre de grandeur, voire inférieure, à celle des fibres. Cette situation engendre un blocage des fibres entre les deux parois et par la suite flexion ou rupture de la fibre. L'analyse de ce cas n'a pas été traitée dans le cadre de cette étude [THO97]. Elle apparaît pourtant primordiale dans l'étude de la rhéologie des polymères chargés de fibres de verre longues. On verra par la suite, que si la dégradation du renfort est importante, il reste une population importante de fibres de longueur supérieure à la distance entre les parois.

Cette partie s'efforcera donc de définir quels sont les mécanismes par lesquels un enrichissement de la zone de cœur est possible et de les justifier dans le cadre de la présente étude.

Les fibres de longueur résiduelle inférieure à la distance entre parois peuvent subir le phénomène d'effet de bord décrit ci-dessus. Il peut en résulter un appauvrissement en fibres dans une zone dépendant de la longueur résiduelle, si l'on considère que l'encombrement induit par les fibres longues n'influe pas sur ce phénomène. On assiste alors à un enrichissement de la zone de cœur au détriment de la zone de peau. Ce phénomène a été observé par ailleurs dans le cas de l'injection de PET GFL, avec en outre une diminution de la longueur résiduelle des fibres de la peau vers le cœur [CIL05]. Cependant, il ne permet pas d'expliquer l'enrichissement progressif du front de matière par les zones situées en amont. L'effet de bord engendre une répartition différente des fibres du matériau initial dans l'épaisseur de la pièce uniquement.

Les mécanismes permettant de prendre en compte un enrichissement du front de matière par un appauvrissement des zones situées en amont sont suggérés à la Figure 3.16. La progression du front de solidification lors du remplissage entraîne le figeage de la matrice autour d'une extrémité de la fibre. Il s'exerce alors une force résultante liée à l'écoulement sur la partie de la fibre non enchâssée. Un moment de flexion est ainsi créé. Il engendre soit la rupture de la fibre, soit son déchaussement.

La rupture de la fibre dépend de la force qui s'applique sur celle-ci (et ainsi du débit local), de la surface présentée au flux (diamètre, angle d'orientation par rapport à l'écoulement, longueur enchâssée) et de la résistance en flexion de la fibre.

L'extraction de la fibre par déchaussement dépend des différences de propriétés thermiques entre la fibre et la matrice. En effet, le gradient de température s'établit de manière différente dans les fibres et dans la matrice. La fibre de verre possède une

diffusivité thermique supérieure à celle de la matrice PA66 (Tableau 3.1). Une simulation numérique réalisée au moyen du logiciel FEMLAB (Comsol) montre que le régime de température s'établit de manière plus rapide dans la fibre de verre que dans la matrice. Lors du refroidissement, dans un premier temps le flux de chaleur progresse plus lentement dans la fibre que dans la matrice puis dès que l'isotherme dans la matrice atteint le plan médian de la fibre, la progression du flux de chaleur dans la fibre s'inverse et accélère la progression de l'isotherme.

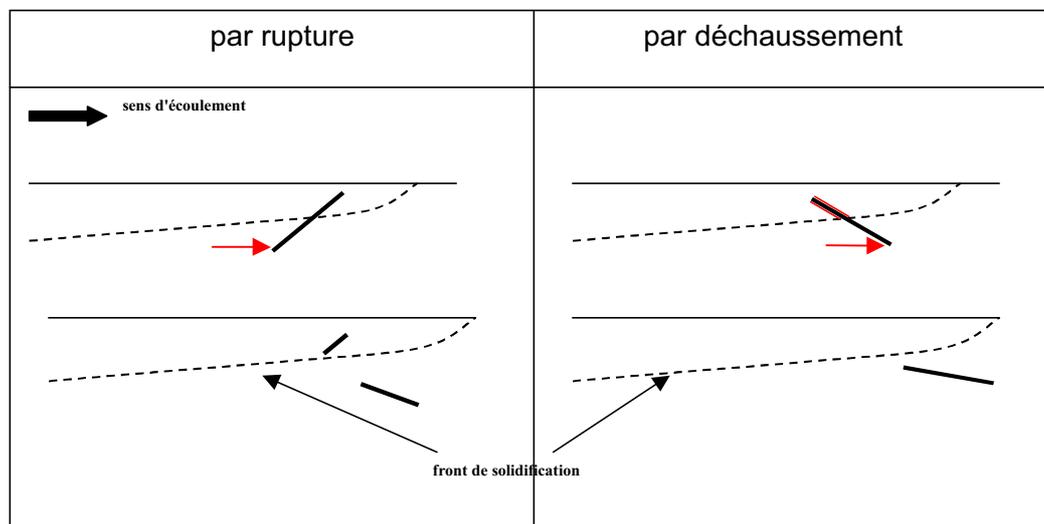


Figure 3.16 Mécanismes locaux d'enrichissement du front de matière

La Figure 3.17 présente l'évolution de l'isotherme correspondant à la solidification de la matrice au cours d'un refroidissement à partir d'une surface. Dans un premier temps, la fibre, dont la majorité de sa surface se situe dans la partie fondue (zone chaude), ralentit la progression de la solidification de la matrice à sa périphérie. L'environnement immédiat de la fibre est ainsi formé de polymère fondu. La fibre n'est pas solidaire de la matrice. Le déchaussement est possible pendant cette première phase. Ensuite, dès que le front de solidification entoure plus de la moitié du volume de la fibre, le flux thermique s'inverse. Le front de solidification progresse plus rapidement autour de la fibre que dans le reste de la matrice. Une gaine solide solidaire de la partie déjà solidifiée se forme autour de la fibre. La possibilité de déchaussement de la fibre est moins grande.

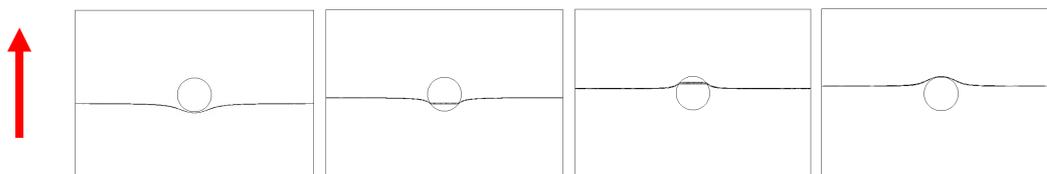


Figure 3.17 Evolution du front de solidification autour d'une fibre. Modélisation pour une matrice PA66 et fibre de verre au moyen du logiciel FEMLAB

Ce phénomène est géré par la différence de diffusivité thermique entre la fibre et la matrice PA66. Toutefois, la qualité du contact entre la fibre et la matrice (état de surface, pression, affinité chimique) peut générer une isolation thermique plus ou moins importante entre ces deux phases qui n'est pas prise en compte dans ce cas. Le phénomène de fusion n'a pas non plus été pris en compte. L'hypothèse suivant laquelle **un déchaussement des fibres lors du remplissage était possible** par la comparaison des propriétés thermiques des deux phases, devient alors réaliste. Ce phénomène reste à vérifier dans le cas des composites moulés par injection. De fait, des observations sur des incomplets de remplissage au niveau de la zone supposée de déchaussement ($\epsilon_r \approx 0,2$) montrent des traces pouvant être attribuées au déchaussement de fibres (Figure 3.18) qui diffèrent de manière

importante des porosités (Figure 3.19). Ces dernières se situent en effet dans la partie centrale (épaisseur relative $e_R=0,5$) et présentent des dimensions plus importantes. Cependant, le polissage nécessaire à l'obtention de ces clichés de microscopie optique (Figures 3.18 et 3.19) peut être soupçonné d'être à l'origine des déchaussements observés. Diverses zones d'un incomplet de remplissage ont donc été analysées en tomographie X (méthode non destructive). Malheureusement, la résolution de l'appareil ($\sim 15\mu\text{m}$) n'a pas permis de conclure quant à la présence de traces de déchaussements de fibres dans l'échantillon. Les clichés et reconstruction tomographiques (analyses réalisées au centre de recherche de Hutchinson) sont présentés aux Figures 3.20, 3.21 et 3.22. La présence de porosités dans la zone de cœur est clairement mise en évidence.

	Conductivité thermique λ ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Masse volumique ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Chaleur spécifique massique C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Diffusivité thermique ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
Polyamide ⁽¹⁾	0,22	950	2750	$8,2\cdot 10^{-8}$
Fibre de verre E ⁽²⁾	0,84	2600	750	$4,3\cdot 10^{-7}$
Fibre de carbone ⁽²⁾	10	1800	1000	$5,6\cdot 10^{-6}$

(1) à l'état fondu

(2) à 23°C (valeur supposés constantes dans la gamme de température utilisée)

Tableau 3.1 Propriétés thermiques de la matrice et des fibres utilisées lors de la simulation de refroidissement au moyen du logiciel FEMLAB.

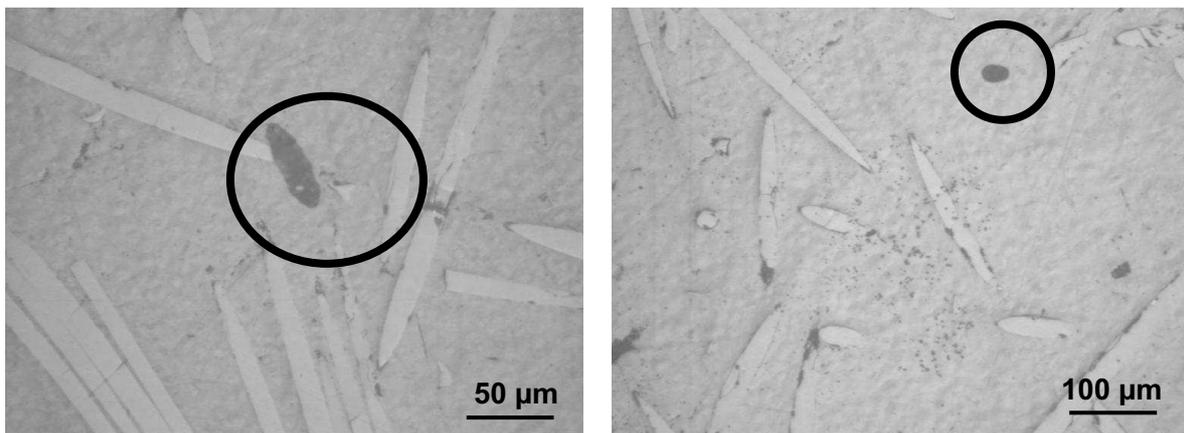


Figure 3.18 Micrographies d'incomplet de remplissage dans le plan $(\vec{1}; \vec{2})$ ($e_R = 0,2$). Traces de déchaussement de fibres.

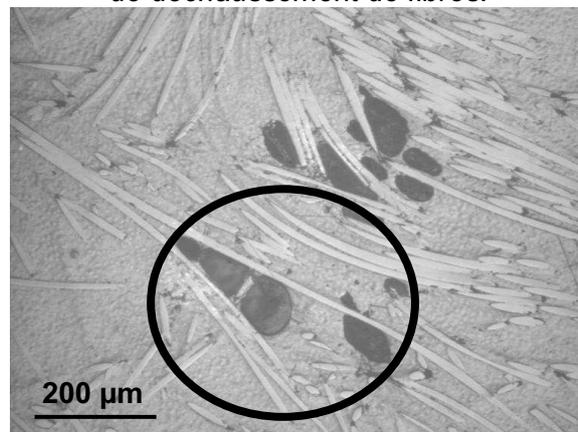


Figure 3.19 Micrographies d'incomplet de remplissage $(\vec{1}; \vec{2})$ ($e_R = 0,5$). Présence de porosités.

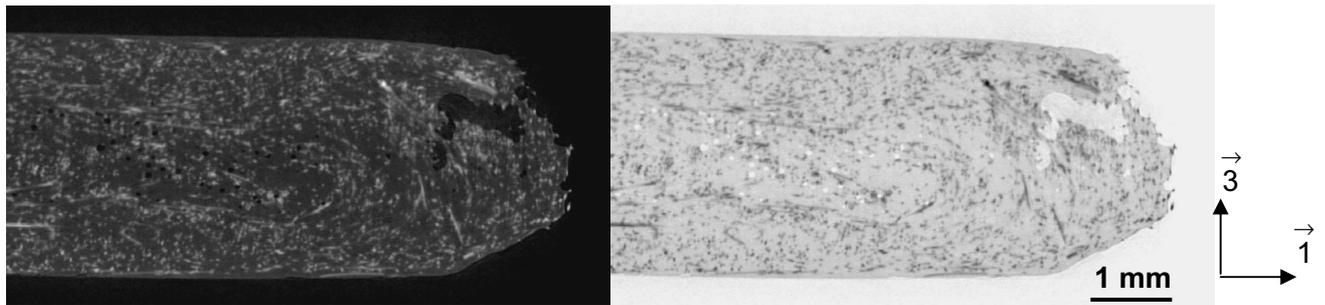


Figure 3.20 Coupe tomographique d'un incomplet de remplissage et son négatif (image de droite)

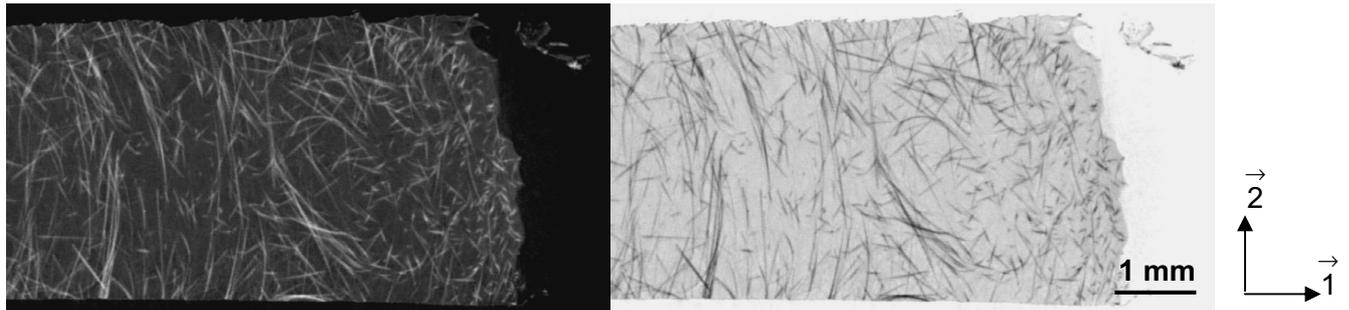


Figure 3.21 Reconstruction tomographique du cliché présenté à la Figure 3.20 et son négatif ($e_R = 0,25$)

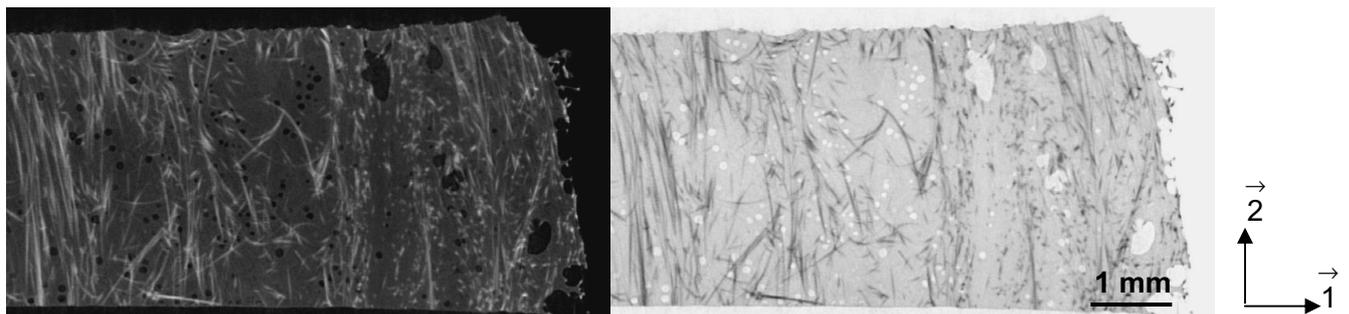


Figure 3.22 Reconstruction tomographique du cliché présenté à la Figure 3.20 et son négatif ($e_R = 0,50$)

L'hypothèse du déchaussement des fibres semble toutefois confirmée au regard des effets des paramètres du procédé de transformation, puisque l'effet de ségrégation augmente lorsque la température du polymère ou du moule augmente, c'est à dire lorsque les vitesses de progression du front de solidification dans l'épaisseur diminuent.

3.1.3 Evolution de l'hétérogénéité en fonction du matériau

3.1.3.1 Evolution avec le taux initial de fibres

La Figure 3.23 présente la répartition massique des fibres pour les formulations PA66FV40D12, PA66FV10D12 et PA66FV55D12. Quel que soit le taux nominal de fibres des granulés GFL considéré dans une gamme allant de 10% à 55% en masse, la répartition massique dans l'épaisseur présente une allure identique (répartition de type gaussien). En effet, en considérant le taux relatif de fibres représenté par le rapport entre le taux local et le taux nominal, la répartition massique est similaire (Figure 3.24).

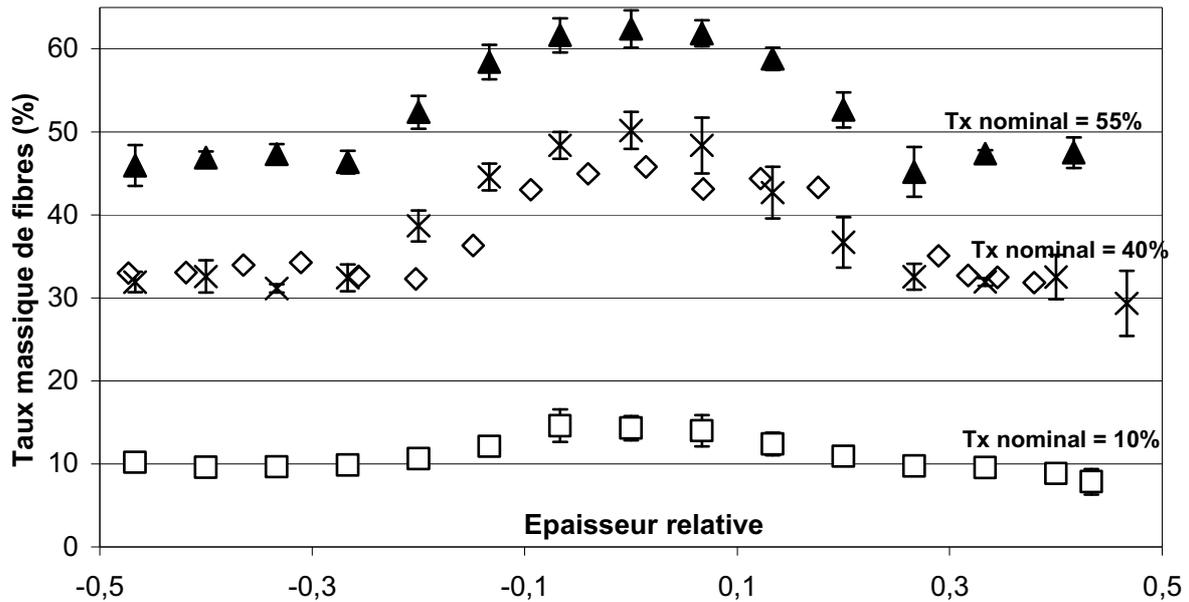


Figure 3.23 Répartition massique des fibres dans l'épaisseur. Influence du taux nominal de fibres des granulés GFL.

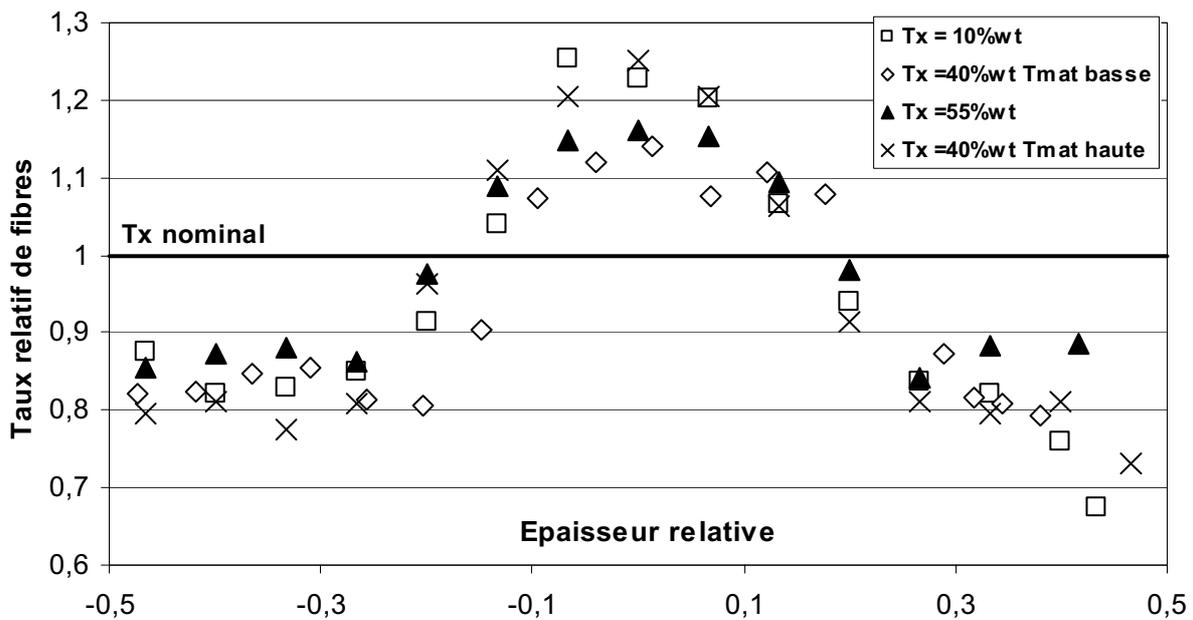


Figure 3.24 Profil de répartition massique des fibres dans l'épaisseur. Influence du taux nominal de fibres des granulés GFL.

3.1.3.2 Evolution avec la longueur initiale de fibres : Cas des fibres courtes

A titre de comparaison, la répartition massique des fibres est déterminée dans le cas de fibres de verre courtes (PA66FVC40). Au préalable, il est à noter que les conditions d'injection sont différentes de celles utilisées dans le cas du moulage des formulations renforcées de fibres de verre longues. La température matière lors de l'injection est de l'ordre de 285°C. Cela correspond à un niveau de viscosité beaucoup plus faible que pour les formulations à fibres longues à la même température.

Dans le sens longitudinal, les valeurs du taux massique de fibres sont comparées avec la formulation PA66FV40D12 à la Figure 3.25. Pour une position donnée, la dispersion du taux de fibres est beaucoup moins marquée. La pièce est nettement plus homogène avec un taux massique moyen dans l'axe médian de $39,0 \% \pm 0,1\%$. En fond de plaque, il apparaît également une légère accumulation de fibres avec $39,6\%$. Cet écart demeure extrêmement faible en comparaison du phénomène de ségrégation longitudinale observé avec les fibres longues.

Cela témoigne d'un phénomène de ségrégation des fibres de renforts **accentué** lors de l'injection de fibres longues. Dans le cas du moulage par injection de grappes d'éprouvettes en polypropylène renforcé de 30% en masse de fibres de verre courtes, TANCREZ note que les taux de fibres à l'intérieur d'une même grappe sont relativement homogènes mais qu'à l'intérieur de chaque éprouvette, il existe une variation faible mais systématique du taux de fibres dans le sens longitudinal. Les taux de fibres sont en effet toujours plus élevés côté fond que côté seuil d'alimentation d'environ $+ 0,5\%$ (passant de $29,35\%$ à $29,85\%$ en masse) pour les éprouvettes de type ISO1 [TAN94].

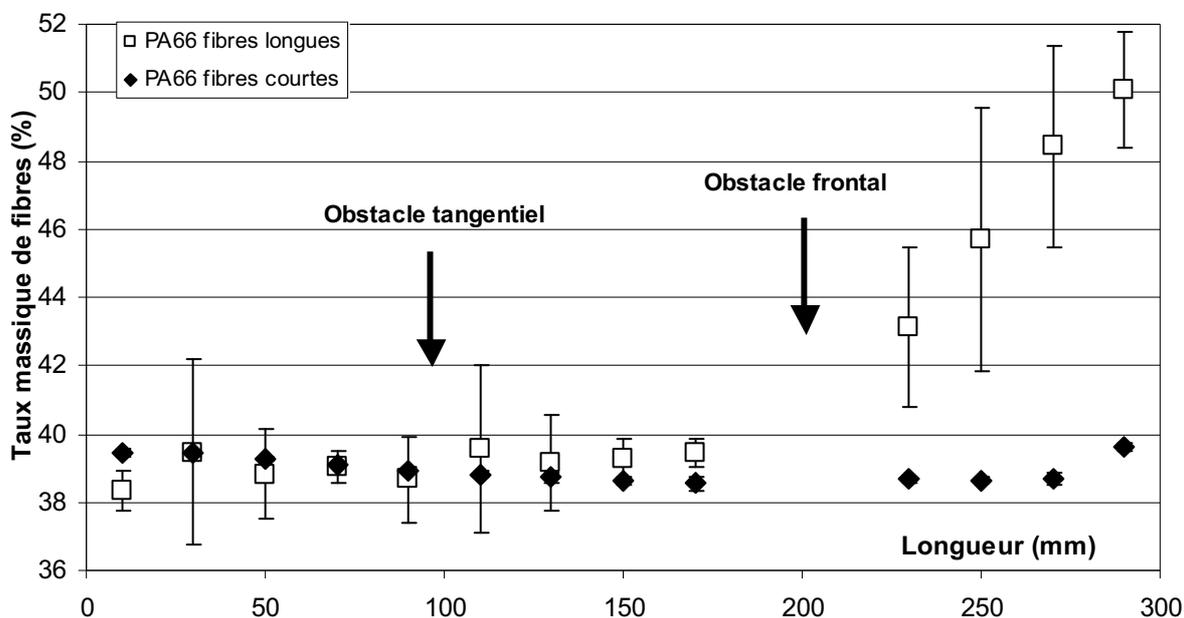


Figure 3.25 Répartition massique longitudinale des fibres.
Influence de la longueur initiale des fibres.

La répartition des fibres dans l'épaisseur de pièces moulées par injection en PA66FVC40 est présentée à la Figure 3.26. Le profil de répartition diffère de celui observé dans le cas des fibres longues: un taux relativement constant est noté dans l'ensemble de l'épaisseur avec une légère augmentation dans la zone centrale. De plus, l'écart maximal entre les différents taux est globalement de 9% (vrai pour 25 valeurs sur 26).

L'épaisseur de la zone centrale a été déterminée de manière plus précise par micrographie optique. Elle est de l'ordre de $330 \mu\text{m}$ et correspond à environ 10% de l'épaisseur de l'échantillon.

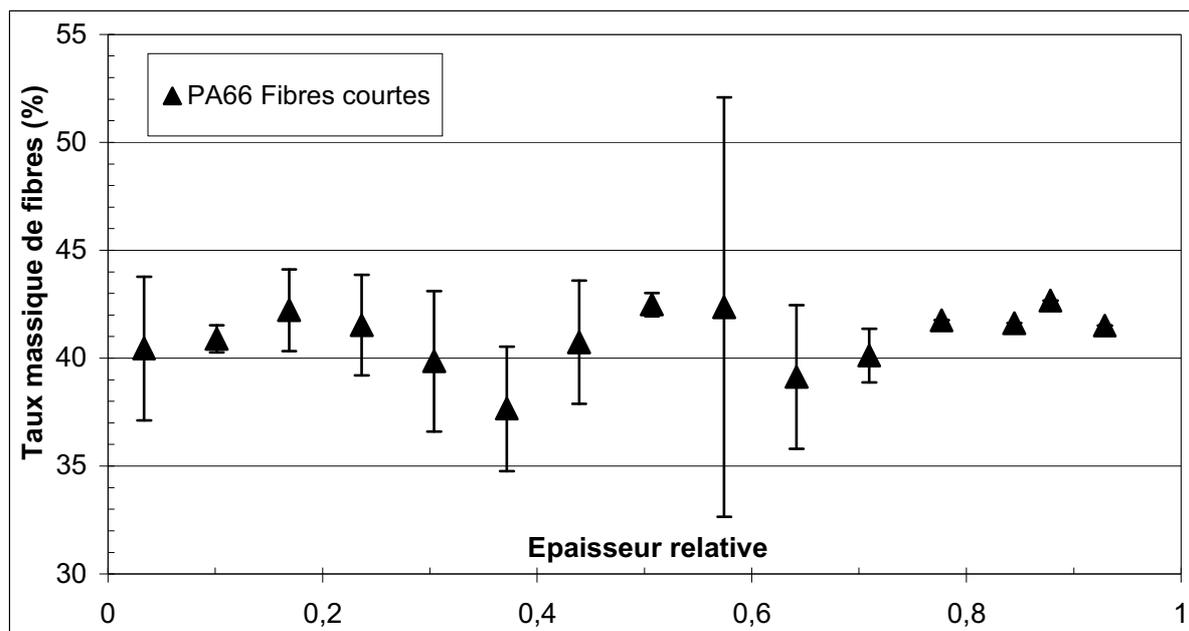


Figure 3.26 Répartition massique des fibres dans l'épaisseur en entrée de pièce. Cas des fibres de verre courtes (PA66FVC40).

3.1.4 Bilan

Dans cette partie, ont été mis en évidence d'importants phénomènes de ségrégation des fibres dans des pièces moulées par injection en polyamide PA66 renforcé de fibres de verre longues. Les fibres s'accumulent dans l'axe et le plan médians, et surtout, en fond de pièce. L'étude d'incomplets obtenus dans des conditions stabilisées de moulage a montré l'enrichissement progressif en fibres du front de matière lors du remplissage, au détriment des zones situées en amont. Si les accidents géométriques dans l'empreinte (tangentiels et frontal) génèrent une modification locale de l'écoulement, ils ne sont pas à l'origine de la ségrégation des fibres dans la plaque. Leur influence sur la répartition massique des fibres n'a pas pu être clairement quantifiée mais demeure faible. D'autres études sur des composites thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues ont souligné cette accumulation des fibres en fond d'empreinte, quelle que soit la géométrie de la pièce : plaque plane [TOL93], [ORE96], [LAF07] ou pièce de type industrielle présentant courbure et rétrécissement [ORE96].

Les paramètres d'injection les plus influents sur la ségrégation des fibres le long de la pièce sont la **température matière d'injection** et la **température du moule**. La ségrégation est d'autant plus marquée que ces températures sont élevées. La viscosité du polymère fondu apparaît comme un bon marqueur de la ségrégation, quel que soit le taux de fibres nominal dans les granulés.

La forme du seuil d'injection modifie également la répartition massique des fibres le long de la pièce. L'évolution de la ségrégation s'explique par l'enrichissement progressif du ou des fronts de matière (cas de la **nappe double**) lors du remplissage. La géométrie locale dans l'empreinte influence la répartition des fibres par la modification de l'écoulement.

L'obstacle tangentiels permet le ralentissement du front de matière, et ajoute une composante de déplacement du front de matière perpendiculaire au front d'écoulement dans la première phase de remplissage.

L'enrichissement en fibres du front de matière provient d'un phénomène permettant la rupture et/ou le déchaussement des fibres lors du remplissage à l'interface entre la gaine solide et la veine fluide. La température d'injection, la température du moule et le débit d'injection ont, dans ce cas, une influence déterminante de par le rôle que ces paramètres qui jouent sur la viscosité du matériau et la cinétique de refroidissement.

La phase de plastification, caractérisée par la vitesse de rotation de la vis, la contre pression et la taille du matelas, n'a pas d'influence sur la ségrégation (dans la plage de paramètres utilisés, permettant de garantir un compromis optimal entre dispersion et dégradation des renforts [LAF07]). De même, la phase de maintien participe peu à cette ségrégation. En effet, il est apparu que le transport des fibres s'effectue principalement **lors de la phase dynamique de remplissage**.

Dans le cas de fibres possédant un rapport de forme beaucoup plus faible (désignation "fibres courtes"), le phénomène de ségrégation est nettement moins prononcé. Seule une légère accumulation de renforts est détectée en fond de pièce ; de plus la distribution dans l'épaisseur est plus homogène. Le mécanisme local de ségrégation dans l'épaisseur tient compte de la longueur des fibres et s'interprète par les enchevêtrements de fibres entraînant leur rupture et/ou le déchaussement, ainsi que par la cinétique de refroidissement autour des fibres entraînant principalement leur déchaussement.

3.2 Orientation des fibres

3.2.1 Orientation dans la plaque

L'orientation des fibres est décrite, dans un premier temps, à l'aide du tenseur d'ADVANI [ADV87] en Entrée et en Fond de pièce. Les valeurs de la composante a_{11} en fonction de l'épaisseur relative e_R de l'échantillon sont reportées sur la Figure 3.27. La composante a_{22} correspond au complémentaire de la composante a_{11} . Le profil d'orientation en entrée de pièce se décompose en 5 couches élémentaires :

- Deux couches de peau où l'orientation des fibres dans la direction d'écoulement est fortement marquée ($0,70 < a_{11} < 0,90$); elles représentent chacune 20% de l'épaisseur de la pièce et sont attribuées à l'écoulement de cisaillement et à l'effet fontaine.
- Une zone de cœur d'une épaisseur de 20% où les fibres sont orientés transversalement ($a_{22} \approx 0,65$) à cause d'un cisaillement nul au niveau de la partie médiane.
- Enfin deux zones intermédiaires où les fibres passent d'une orientation perpendiculaire à une orientation parallèle à l'écoulement.

En fond de plaque, le profil d'orientation ne présente plus que 3 couches avec les deux couches de peau où les fibres sont alignées suivant la direction d'écoulement de la même manière qu'en entrée de plaque. Cependant les zones centrale et intermédiaires d'alignement transversal disparaissent au profit d'une zone d'orientation aléatoire. On n'assiste plus à une réorientation des fibres initialement perpendiculaires à l'écoulement mais à une distribution aléatoire des fibres dans l'écoulement due aux accidents frontal et tangentiel qu'elles rencontrent. Cela apparaît clairement sur les histogrammes d'orientation dans le plan d'écoulement en peau et à cœur pour les échantillons EC et FC (cf Chapitre 2 §3.8) présentés à la Figure 3.28.

La structure d'orientation apparaît symétrique aussi bien en Entrée qu'en Fond de plaque. Elle sera considérée comme telle par la suite, tout en sachant que localement la structure peut parfois être différente.

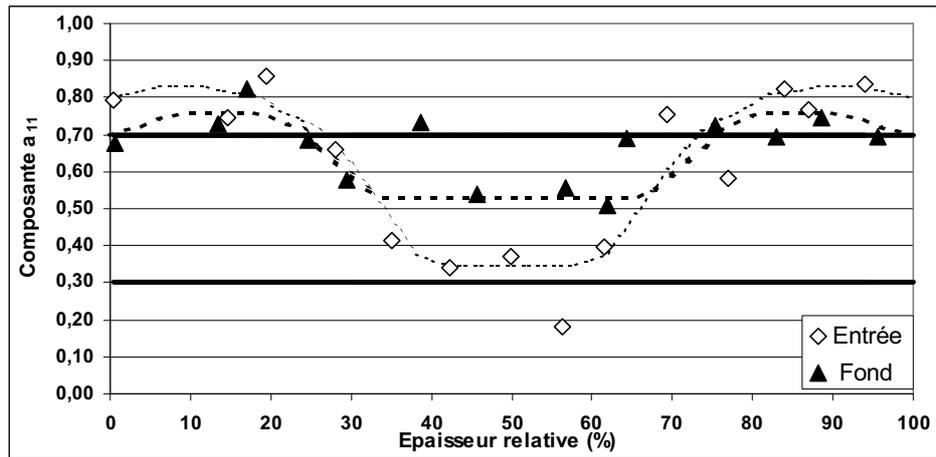


Figure 3.27 Profil d'orientation a_{11} (direction d'écoulement) dans l'épaisseur de pièces moulées en PA66FV40D12 en position Entrée et Fond.

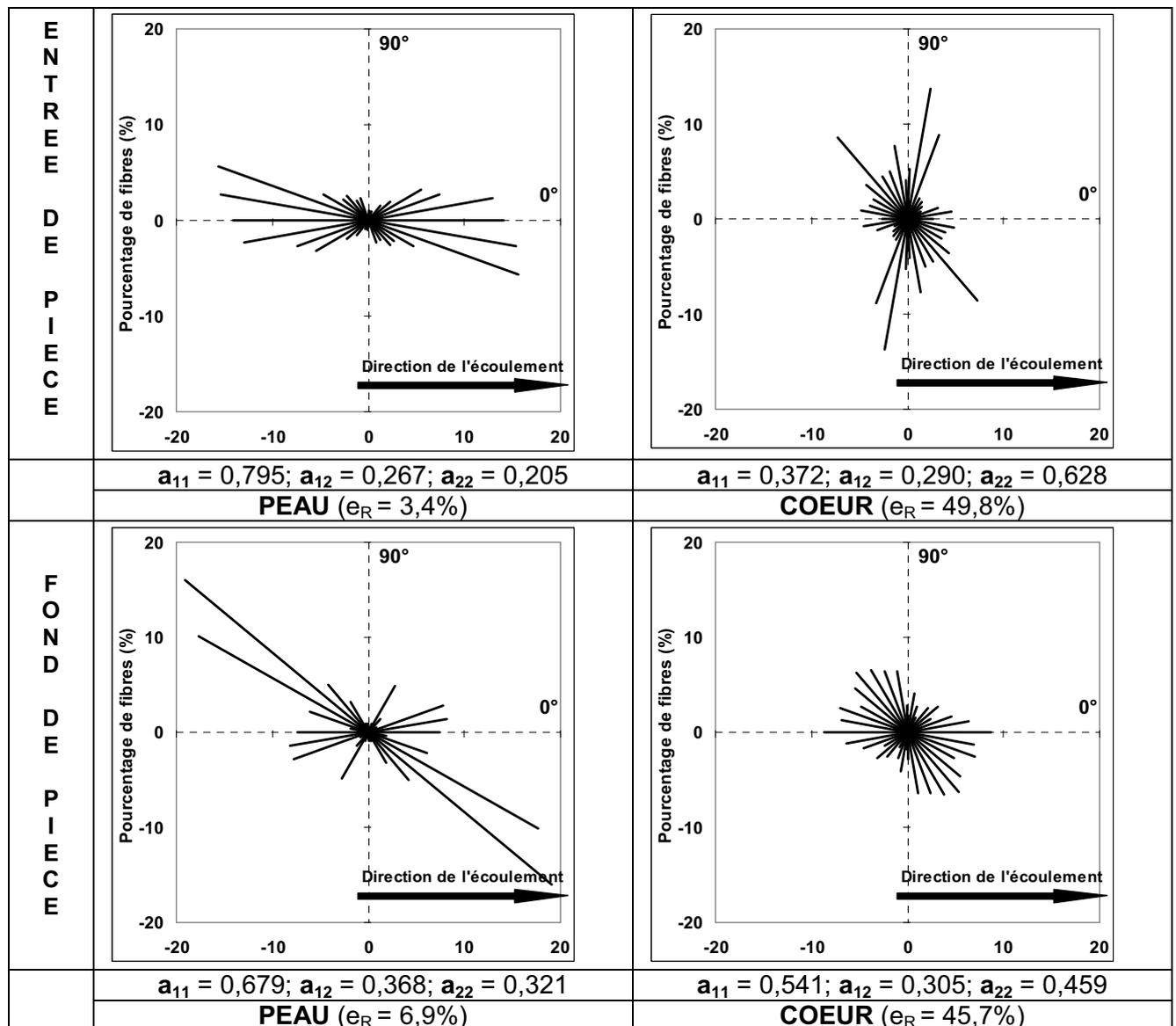


Figure 3.28 Histogrammes d'orientation en peau et en cœur d'une pièce injectée en PA66FV40D12 au centre de la plaque en position Entrée (EC) et Fond (FC).

3.2.2 Evolution de l'orientation

3.2.2.1 Influence de la température d'injection

L'influence de la température sur l'orientation des fibres est mise en évidence en comparant deux conditions d'injection en entrée de plaque à la position EC de prélèvement. Les Figures 3.29 et 3.30 représentent le profil d'orientation (coefficients a_{11} et a_{22}) pour les deux conditions. Les courbes de tendance sont représentées en supposant l'échantillon symétrique par rapport au plan médian ($e_R = 0,5$).

Le profil à température d'injection élevée montre une orientation perpendiculaire des fibres plus marquée dans la zone centrale. En revanche, l'épaisseur relative des couches apparaît peu affectée par la température de la matière lors de l'injection.

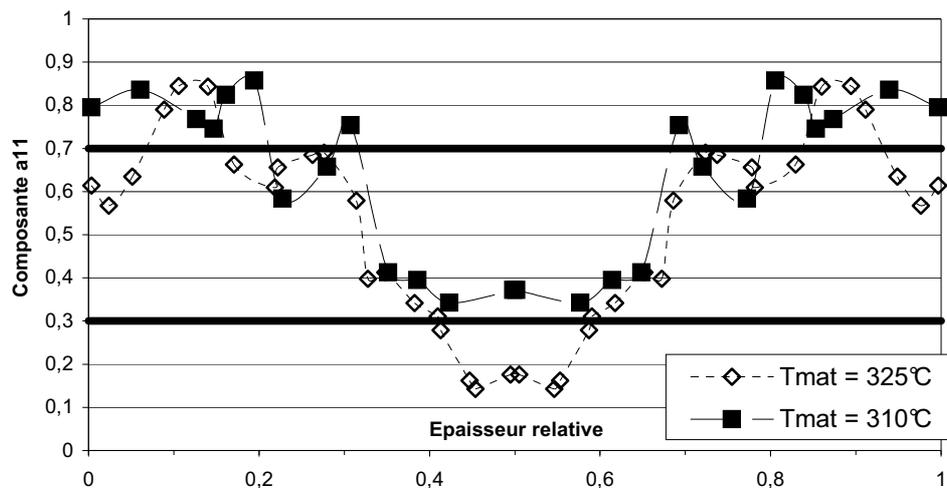


Figure 3.29 Profil d'orientation a_{11} (direction d'écoulement) dans l'épaisseur de pièces moulées en PA66FV40D12 en position Entrée. Influence de la température d'injection.

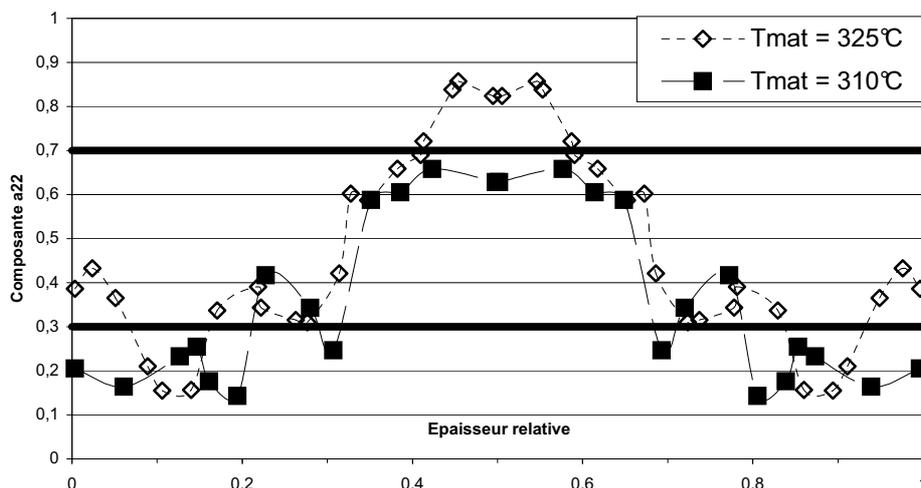


Figure 3.30 Profil d'orientation a_{22} (direction transversale) dans l'épaisseur de pièces moulées en PA66FV40D12 en position Entrée. Influence de la température d'injection.

3.2.2.2 Influence du taux initial de fibres

La Figure 3.31 présente l'évolution dans l'épaisseur de la composante a_{11} du tenseur d'orientation des pièces moulées avec les taux de fibres nominaux extrêmes (10% et 55% en masse). Les conditions d'injection sont celles définies au chapitre 2.

Les pièces possédant le taux de fibres le plus faible (10% en masse) présentent une orientation faiblement marquée. La zone de peau présente une légère orientation suivant la direction d'écoulement alors que l'orientation dans les zones intermédiaires et de cœur est essentiellement aléatoire ($0,4 < a_{11} < 0,6$).

Les pièces moulées à partir de la formulation PA66FV55D12 présentent un profil d'orientation plus proche de ceux observés avec la formulation de référence PA66FV40D12 décrits précédemment (paragraphe 3.2.1) avec une orientation marquée en peau, parallèle à la direction d'écoulement, et transversale à cœur.

Toutefois, cette comparaison ne présente pas un caractère général. En effet, on a vu au paragraphe 3.2.2.1, que les paramètres d'injection, et notamment la température d'injection, modifiaient de manière significative le profil d'orientation. Or, les paramètres d'injection sont différents pour les deux formulations extrêmes considérées. Néanmoins, il apparaît que pour l'ensemble des formulations considérées l'allure des profils reste similaire.

On notera que les formulations à taux massiques de fibres de 55% et 40% PA66FV55D12 et PA66FV40D12 ($T_{\text{injection}} = 325^{\circ}\text{C}$) ont été moulées avec des paramètres d'injection identiques. Il apparaît que l'augmentation du taux nominal de fibres diminue leur orientation transversale dans la zone de cœur. L'encombrement supplémentaire engendré ne permet pas une réorientation efficace, perpendiculairement à l'écoulement, des fibres en sortie de buse.

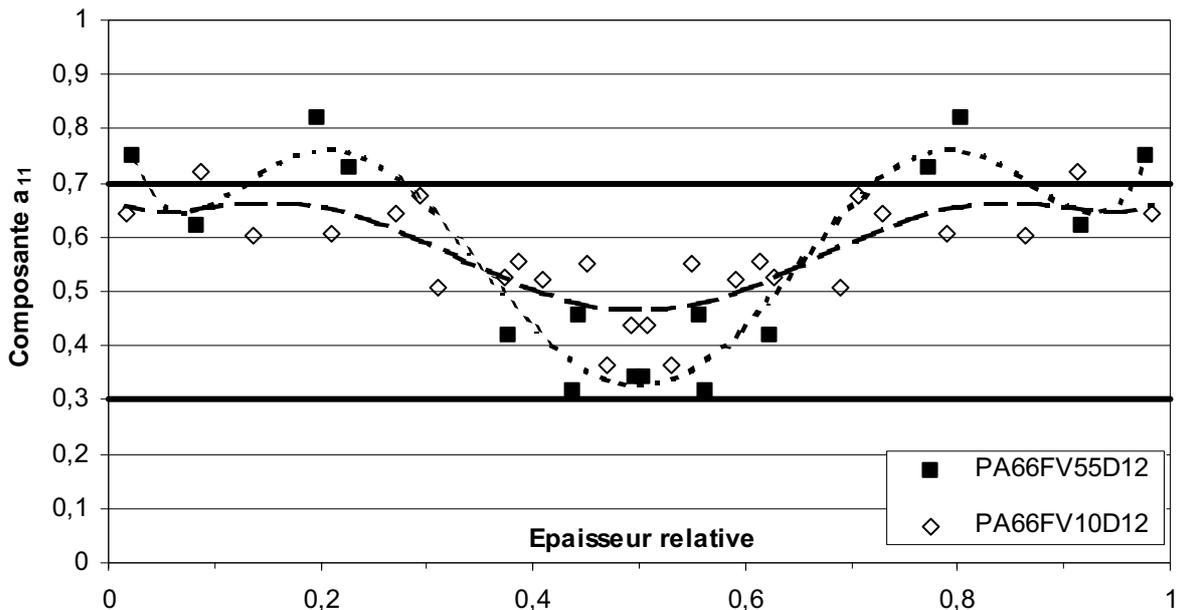


Figure 3.31 Profil d'orientation a_{11} (direction d'écoulement) dans l'épaisseur de pièces moulées en PA66 en position Entrée. Influence du taux de fibres.

3.3 Longueur résiduelle des fibres

3.3.1.1 Evolution de la longueur résiduelle des fibres au cours du moulage

La distribution des longueurs de fibres est mesurée en position respectivement Entrée et Fond de plaque au niveau des éprouvettes EC et FC. Les Figures 3.32 et 3.33 représentent respectivement les histogrammes de la longueur des fibres en fonction du pourcentage du nombre total et du volume total de fibres. Les longueurs moyennes en nombre et en poids sont reportées dans le Tableau 3.2.

La plastification du matériau dans la vis entraîne une dégradation importante des fibres. En effet, si la purge conserve des fibres de longueur proche de la longueur initiale (12mm), le taux de dégradation du renfort est important. Plus de 84% des fibres initialement présentes dans le granulé subissent au moins une rupture (seuil pris à 10 mm).

Le remplissage de l'empreinte provoque des dégradations supplémentaires des fibres. Il ne reste quasiment plus de fibres de longueur proche de la longueur initiale. Les longueurs moyennes de fibres diminuent avec la longueur d'écoulement et/ou la présence des obstacles tangentiel et frontal. Toutefois, l'objectif de préserver les fibres de longueur supérieure à 1 mm est atteint car, si la proportion de fibres de longueur inférieure au millimètre est d'environ 68% et 71%, la proportion volumique (influençant directement les propriétés mécaniques) chute à 20% en entrée de pièce et 22% en fond de pièce (Figure 3.33).

La variation importante de longueur de fibres entre la purge et les différentes positions dans la pièce montre que la phase de plastification, même si elle génère un grand nombre de rupture de fibres, n'a pas, dans le cas de cette étude, totalement dégradé les fibres. La notion de moulage par injection de fibres de verre longues garde alors tout son sens. Est ainsi confirmée la pertinence de l'étude effectuée sur les conditions de plastification par LAFRANCHE et al [LAF07], en particulier quant à l'existence possible d'un compromis entre dispersion et préservation de l'intégrité des fibres.

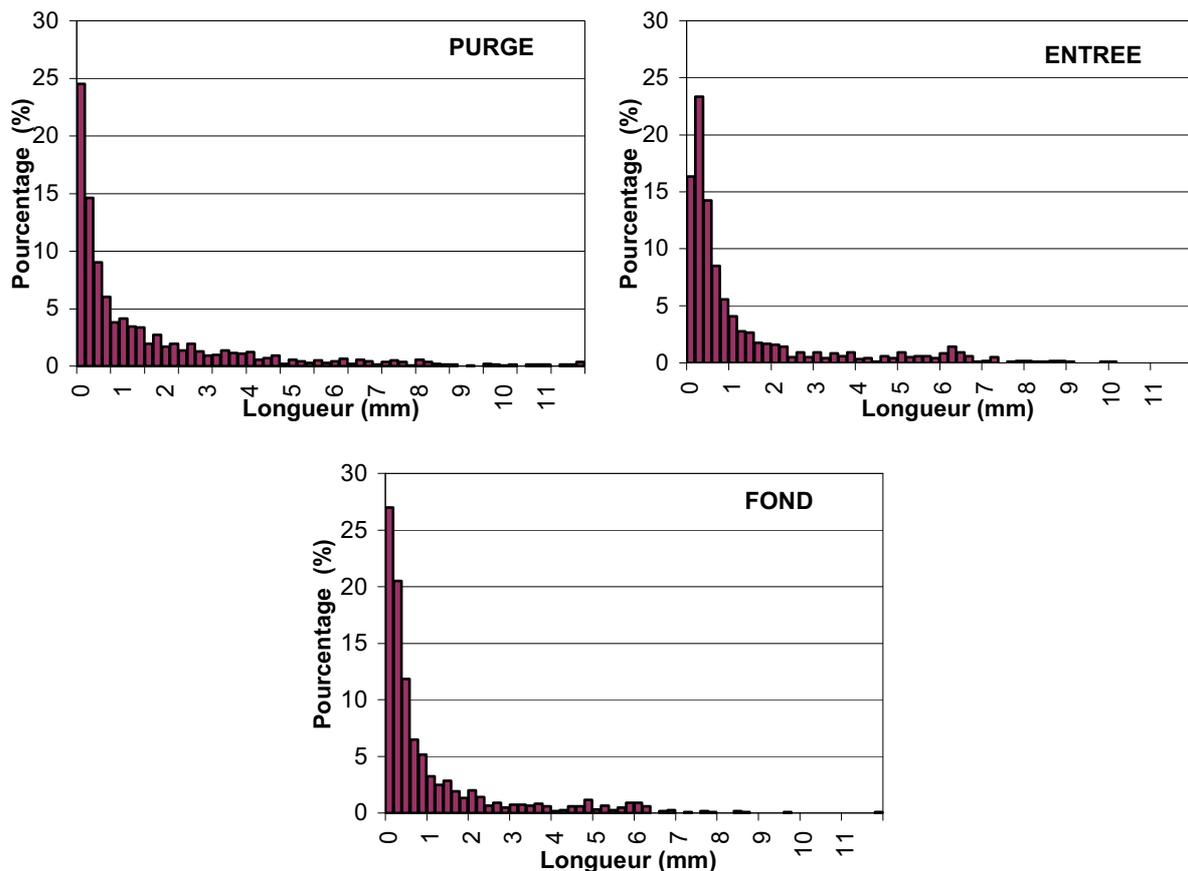


Figure 3.32 Histogrammes de la longueur de fibres en fonction du pourcentage du nombre total de fibres en positions Entrée et Fond de pièces moulées en PA66FV40D12.

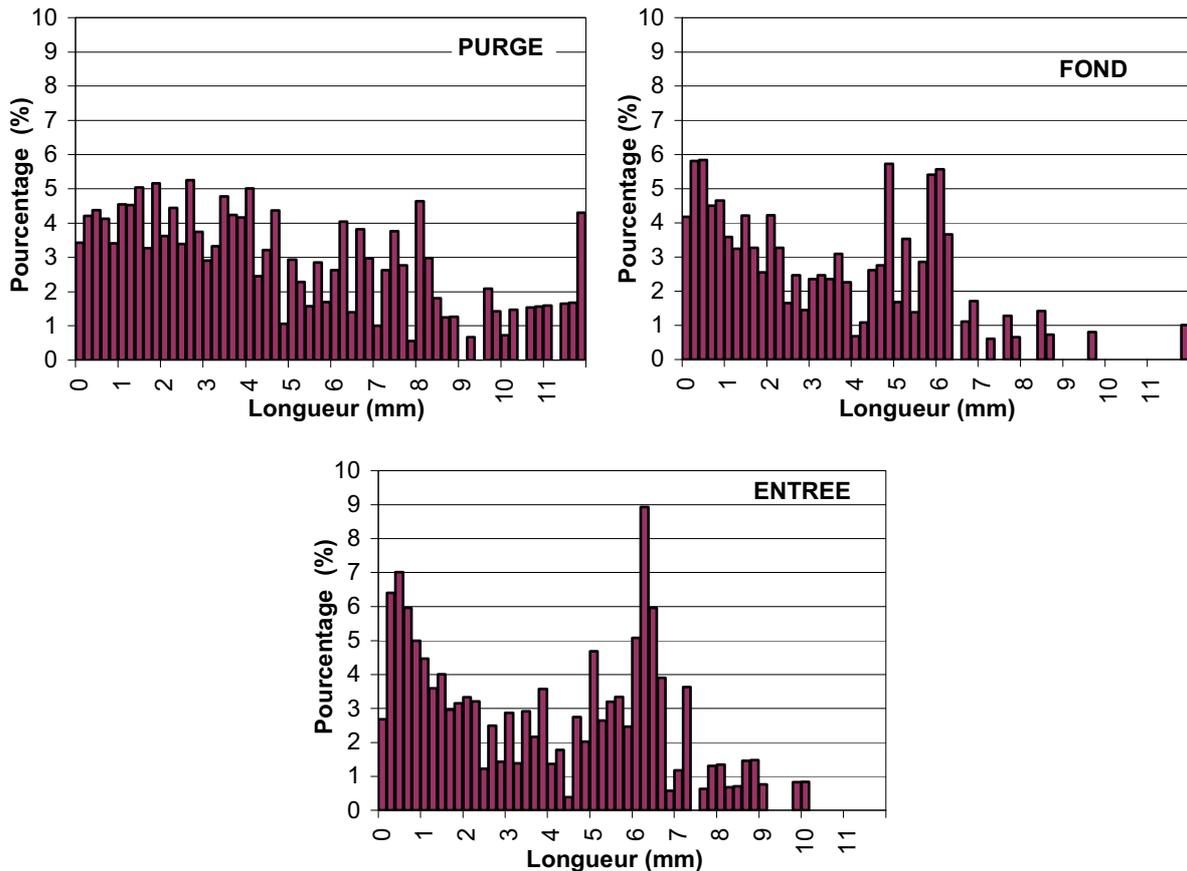


Figure 3.33 Histogrammes de la longueur de fibres en fonction du pourcentage du volume total de fibres en positions Entrée et Fond de pièces moulées en PA66FV40D12.

	PA66FV40D12		
	PURGE	ENTREE	FOND
Longueur moyenne en nombre (mm)	1,657	1,338	1,137
Longueur moyenne en poids (mm)	4,697	3,886	3,433
Rapport de forme moyen L/d	138	111	95

Tableau 3.2 Longueurs des fibres dans la purge et la pièce moulée en PA66FV40D12

3.3.1.2 Influence du taux de fibres

La longueur résiduelle des fibres dans les pièces moulées par injection en PA66 GFL diminue lorsque le taux nominal de fibres dans les granulés GFL augmente (Tableau 3.3). La zone intermédiaire de cisaillement est le siège de la dégradation la plus importante des fibres. La zone de cœur présente a contrario les longueurs résiduelles de fibres les plus élevées. Il apparaît que le taux de cisaillement rencontré lors du remplissage par les fibres influence directement leur longueur résiduelle. Au cœur du matériau, le taux de cisaillement est faible et provoque une faible dégradation des fibres issues de la buse. De plus, dans cette zone, subsistent des paquets de fibres peu dispersés et ayant subi une faible dégradation témoignant des faibles taux de cisaillement mis en jeu.

Zone	Taux massique nominal (%)	L_n (mm)	L_p (mm)
Peau ⁽¹⁾	10	1,482	3,466
	40	1,139	3,281
	55	1,800	3,718
Intermédiaire ⁽¹⁾	10	1,341	3,137
	40	1,214	3,911
	55	0,539	2,127
Cœur ⁽¹⁾	10	2,522	5,134
	40	1,348	3,483
	55	2,567	4,780
Echantillon ⁽²⁾	10	1,806	4,191
	40	1,237 / 1,338⁽³⁾	3,578 / 3,886⁽³⁾
	55	1,119	3,608

⁽¹⁾ mesure obtenue par dissolution progressive

⁽²⁾ mesure obtenue par calcination de l'ensemble de l'échantillon

⁽³⁾ condition d'injection différente

Tableau 3.3 Longueurs résiduelles des fibres en Entrée de pièces moulées en PA66 GFL renforcé de fibres de verre longues. Influence du taux nominal de fibres dans les granulés GFL.

3.3.1.3 Influence du diamètre initial des fibres

Les longueurs résiduelles des fibres des formulations avec fibres de diamètres de 12 et 17 μ m PA66FV40D12 et PA66FV40D17, injectées dans des conditions identiques, sont présentées dans le Tableau 3.4. Il apparaît que le diamètre nominal des fibres affecte de manière importante leur longueur résiduelle dans la pièce. En effet, dans toutes les zones considérées, l'augmentation du diamètre des fibres induit un accroissement de leur longueur résiduelle. Des travaux menés par THOMASON sur des fibres de longueur inférieure (longueur initiale = 4 mm) et des conditions de plastification plus contraignantes révèlent également cette tendance: pour des fibres d'un diamètre allant de 10 μ m à 17 μ m, la longueur résiduelle en poids croît continûment de 550 μ m à 790 μ m [THO99]. La longueur résiduelle des fibres résulte de la dégradation des fibres au cours du processus de plastification et du remplissage.

Cette augmentation de la longueur résiduelle semble confirmer dans une certaine mesure l'hypothèse faite par MOGUEDET concernant la dégradation des fibres lors de la plastification dans l'ensemble vis-fourreau (modèle en extrusion) [MOG05]. Cet auteur suppose que la fibre est essentiellement dégradée lors de la plastification à l'interface solide/liquide par la création d'un moment de flexion exercé sur la fibre ancrée, d'un côté dans le lit solide et soumise de l'autre côté à l'écoulement du polymère fondu. La rupture de la fibre est alors gouvernée par la contrainte maximale admissible qui dépend directement du diamètre de celle-ci. Il prévoit une augmentation de 25% de la longueur moyenne en poids et de près de 45% de la longueur moyenne en nombre lorsque le diamètre des fibres passe de 10 à 20 μ m. Ces résultats sont directement comparables avec ceux obtenus sur les purges. Il apparaît que les écarts entre les deux formulations sont encore plus importants (+40% et +120%). Cependant le sens et l'ampleur de cette variation sont cohérents et indiquent une prise en compte des bons paramètres physiques lors de la modélisation.

Enfin, sachant que les propriétés mécaniques en dépendent, il est important de s'intéresser au rapport de forme de la fibre, L/d . Il s'établit ici en moyenne autour de 107 et 184, respectivement pour les formulations PA66FV40D12 et PA66FV40D17, avec à nouveau un avantage à utiliser les fibres du diamètre le plus élevé.

ZONE	Diamètre (μm)	L_n (mm)	L_p (mm)
Purge ⁽²⁾	12	1,562 / 1,657⁽³⁾	4,732 / 4,697⁽³⁾
	17	3,457	6,569
Peau ⁽¹⁾	12	1,139	3,281
	17	3,966	6,834
Intermédiaire ⁽¹⁾	12	1,214	3,911
	17	2,029	3,705
Cœur ⁽¹⁾	12	1,348	3,483
	17	4,735	6,684
Echantillon ⁽²⁾	12	1,237 / 1,338⁽³⁾	3,578 / 3,886⁽³⁾
	17	3,128	5,732

⁽¹⁾ mesure obtenue par dissolution progressive

⁽²⁾ mesure obtenue par calcination de l'ensemble de l'échantillon

⁽³⁾ conditions d'injections différentes

Tableau 3.4 Longueurs résiduelles des fibres en Entrée de pièce moulées en PA66 GFL renforcé de 40% en masse de fibres de verre longues. Influence du diamètre des fibres.

3.4 Cristallinité

Trois échantillons par position sont prélevés au niveau des éprouvettes de flexion EC et FC sur les pièces injectées. Les taux de cristallinité moyens sont respectivement de $32,3\% \pm 1,2\%$ et $38,6 \pm 3,0\%$ pour les échantillons EC et FC. Cependant, cet écart est faible et entaché d'une incertitude importante liée aux faibles masses utilisées, donc à la représentativité de l'échantillonnage.

Le profil de cristallinité dans l'épaisseur est quasiment constant. On distingue une légère diminution du taux de cristallinité (2,8 %) dans une zone située entre 750 et 1000 μm de la surface. Cela est attribué à la phase de maintien [TRO87]. En effet, l'application de la pression de maintien réduit la mobilité des chaînes macromoléculaires et diminue la réorganisation cristalline. Dès que le seuil est figé, les macromolécules de polymère retrouvent une mobilité plus importante et le refroidissement se poursuit dans les zones non figées (cœur de la pièce) avec une réorganisation cristalline plus importante.

La structure sphérolitique du matériau a été mise en évidence par microscopie optique (Figure 3.34). Elle n'a cependant pas fait l'objet d'une étude quantitative du fait de la difficulté d'obtenir de façon régulière des clichés faisant apparaître de manière aussi nette les sphérolites. De plus, elle apparaît d'autant plus que le taux de fibres est élevé. Cette structure sphérolitique n'a pas pu être observée sur le matériau renforcé de 10% en masse de fibres de verre longues. En revanche, une attaque chimique, à l'aide d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'éthanol, a révélé la présence de contraintes internes importantes représentatives des contraintes de frottement de la matrice autour des fibres (Figure 3.35), contraintes révélées par l'apparition de microfissures (stress cracking) au droit des fibres de verre.

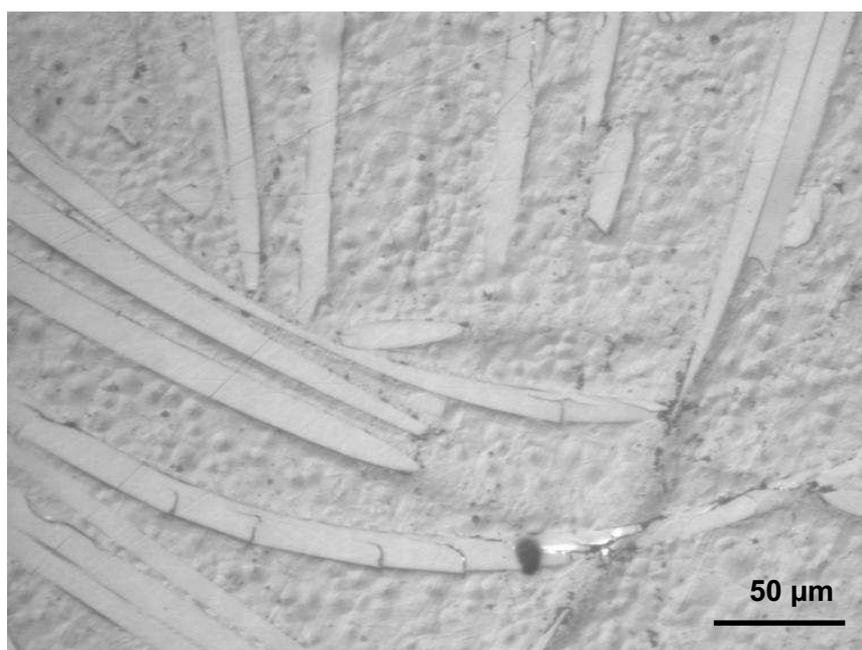


Figure 3.34 Structure sphérolitique de la matrice PA66FV40D12

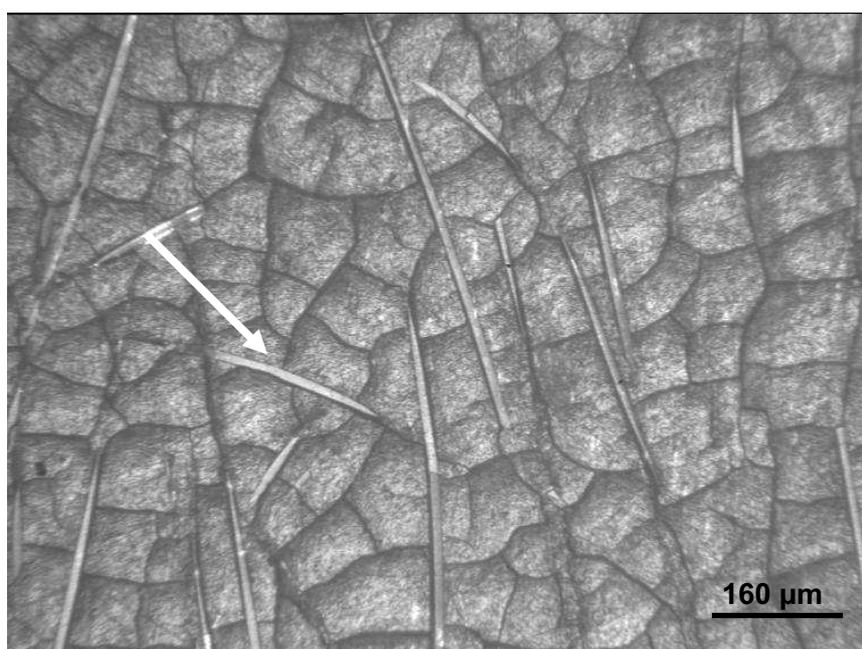


Figure 3.35 Fissuration de la matrice PA66FV40D12 par attaque chimique, révélation de l'existence de contraintes internes de frettage.

3.5 Conclusion

L'analyse de la microstructure des thermoplastiques (PA66) renforcés de fibres de verre longues a révélé certaines particularités qui n'apparaissent pas, ou de manière moins prononcée, dans le cas des matériaux thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes.

La particularité la plus remarquable demeure la ségrégation des fibres dans les trois dimensions de la pièce. Les zones d'accumulation de fibres ont été identifiées comme étant celles correspondant aux fin d'écoulement et cœur de la pièce. La viscosité du matériau fondu, et au-delà les facteurs influençant la viscosité (température et débit), apparaît comme étant le paramètre directeur de la ségrégation. Ont été également proposés des mécanismes

au niveau local permettant de comprendre la ségrégation des fibres au cours du remplissage de l'empreinte.

L'orientation des fibres a également été décrite en fonction des conditions d'injection et du taux de fibres.

L'étude de la longueur résiduelle des fibres dans l'épaisseur du matériau a mis en évidence des zones sensibles de dégradation des fibres. La plastification demeure la phase critique de la dégradation. Toutefois, l'écoulement de cisaillement provoque une dégradation supplémentaire lors du remplissage. De plus, il apparaît que l'augmentation du diamètre des fibres entraîne un accroissement de la longueur résiduelle et du rapport de forme moyen.

La cristallinité est peu influencée dans la plage de paramètres considérée au cours de cette étude. Elle ne sera donc pas prise en compte dans la modélisation de la microstructure du matériau. Elle intervient de manière implicite dans les propriétés de la matrice.

Les chapitres suivants sont consacrés au comportement mécanique en flexion, instantané puis en fluage, des matériaux PA66 GFL moulés par injection. Un lien entre caractéristiques microstructurales et performances mécaniques sera logiquement établi, et des modèles de prévision du comportement mécanique proposés en conséquence.

Chapitre 4. COMPORTEMENT MECANIQUE INSTANTANE

Ce chapitre aborde le comportement mécanique instantané des pièces injectées en polyamides renforcés de fibres de verre longues. Il s'intéresse d'abord aux phénomènes de reprise d'humidité des polyamides et leurs effets sur le comportement mécanique. L'influence des paramètres d'injection sur le module et la contrainte maximale de flexion est ensuite étudiée pour la formulation de référence (PA66FV40D12) dont les conditions de moulage sont reprises dans le Tableau 2.4, Chapitre 2. L'influence de la géométrie du seuil d'alimentation et sa position sont également soulignées. Enfin, la mise en place de modèles décrivant la microstructure du matériau permet de proposer un modèle prédictif pour chaque propriété mécanique.

4.1 Influence de la reprise d'humidité

Plusieurs études ont mis en évidence l'importance de la reprise d'humidité dans le cas des polyamides renforcés de fibres de verre et son impact sur le comportement mécanique [AKA94], [VAL87]. L'eau absorbée par les polyamides joue le rôle de plastifiant. Elle provoque ainsi une diminution de la rigidité de la matrice et de la contrainte maximale admissible. L'allongement à rupture est en revanche augmenté. Dans des conditions accélérées de reprise d'humidité, AKAY montre l'influence de l'usinage (échantillons avec ou sans peau) et de la longueur du renfort sur la reprise d'humidité de polyamides renforcés ou non. Le comportement mécanique en traction, à l'équilibre, est modifié avec une diminution du module allant de 20% à 60%, respectivement, pour le composite et la matrice non renforcée par rapport à l'état appelé sec. La contrainte maximale de traction chute dans tous les cas d'environ 35% [AKA94].

L'importance de la diminution des caractéristiques mécaniques avec la reprise d'humidité dans le cas du PA66 nous conduit à quantifier la cinétique de reprise d'humidité, ainsi que son impact sur le comportement mécanique.

Le taux massique d'humidité de l'ensemble des échantillons est déterminé par pesée ainsi que par la méthode de titration Karl-Fischer.

La Figure 4.1 présente l'évolution temporelle du taux massique d'humidité au cours du conditionnement dans des conditions normales (23°C, 50% HR) d'échantillons de PA66FV40D12 prélevés en entrée et en fond de pièce. L'évolution est identique pour les deux échantillons et les courbes sont quasiment superposables quand les données sont pondérées de la valeur de la masse de PA66 (après détermination du taux de fibres par calcination). Les taux massiques de fibres de ces échantillons étant respectivement en entrée et en fond de pièce de 37,6% et 43,4%. L'absorption d'humidité par le composite est contrôlée par l'absorption d'humidité de la matrice PA66. Elle présente une évolution de type Fickien avec une diminution progressive de la cinétique de reprise d'humidité.

Après 240 jours de conditionnement, il apparaît que les échantillons n'atteignent toujours pas leur état d'équilibre. Le taux d'humidité se situe alors autour de 1,26% rapporté à la masse de PA66.

Le coefficient de diffusion apparent est déterminé à partir de la pente initiale de la courbe du taux massique d'humidité en fonction de la racine carrée du temps suivant la relation de Fick unidimensionnelle et sans prise en compte des effets de bord :

$$D = \pi \cdot \frac{h^2}{16} \cdot \left(\frac{d \left(\frac{M_t - M_i}{M_\infty - M_i} \right)}{d\sqrt{t}} \right)_{t=0}^2 \quad \text{Eq. 4.1}$$

avec D, coefficient de diffusion (mm^2s^{-1})
 h, épaisseur (mm)
 M_t , masse de l'échantillon au temps t
 M_i , masse initiale de l'échantillon
 M_∞ , masse de l'échantillon saturé
 t, temps de conditionnement (s)

Les coefficients de diffusion pour chacune des deux positions sont très proches. Il en est de même pour la quantité d'humidité absorbée rapportée à la masse de PA66 durant l'essai (Tableau 4.1).

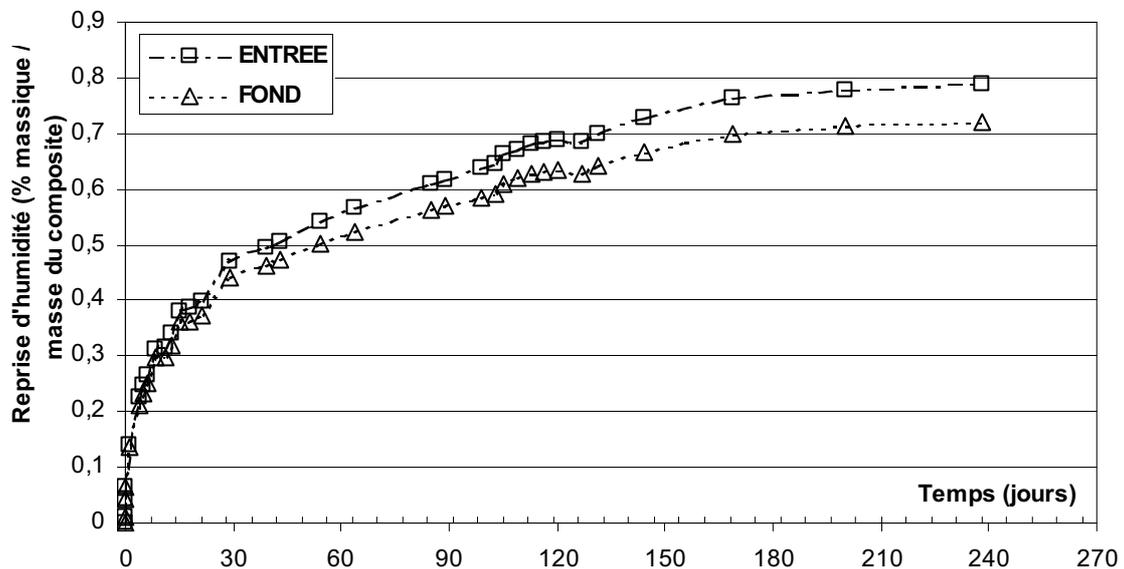


Figure 4.1 Reprise d'humidité d'échantillons préalablement étuvés sous vide à 80°C durant 24h de PA66FV40D12 moulés par injection prélevés en entrée et en fond de pièce.

	ENTREE	FOND
Taux de reprise d'humidité (% par rapport à masse du composite)	0,798	0,731
Taux de reprise d'humidité maximal (% par rapport à masse de matrice)	1,255	1,264
Coefficient de diffusion ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	$3,9 \cdot 10^{-7} \pm 0,7 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7} \pm 0,8 \cdot 10^{-7}$

Tableau 4.1 Paramètres de reprise d'humidité d'échantillons (60*25*3 mm) en PA66FV40D12.

L'étude de l'influence de la reprise d'humidité sur les propriétés mécaniques est menée sur des éprouvettes de flexion moulées dans un moule grappe comportant 4 empreintes (ISO1, ISO1/2, barreaux choc et fléchissement sous charge), sur une presse KM80-160E. Trois matériaux sont étudiés: la matrice PA66 servant de matrice de recouvrement des matériaux GFL, une formulation de PA66 renforcée de 40% en masse de fibres de verre courtes et la formulation GFL de référence désignée PA66FV40D12. Les éprouvettes sont caractérisées en flexion après différents temps de conditionnement. Avant

chaque essai mécanique, l'éprouvette est pesée afin d'en déterminer le taux massique de reprise d'humidité.

Le module de flexion de la matrice PA66 diminue proportionnellement avec la quantité d'eau absorbée. La chute est importante : elle représente 980 MPa pour 1% de reprise d'humidité, soit environ 35% du module à l'état sec (Figure 4.2). Les propriétés mécaniques des composites sont également affectées par la reprise d'humidité. Cependant, dans le cas d'une faible reprise d'humidité (< 0,2% de la masse de matrice PA66), le module de flexion demeure d'abord constant pour ensuite suivre un affaiblissement analogue à celui de la matrice pure. La chute du module de flexion du composite à 1% d'humidité est alors de 1600 MPa, soit 17% par rapport au module "sec", pour le composite renforcé de fibres longues PA66FV40D12 et de 2800 MPa, soit environ 27% par rapport au module "sec", pour le composite renforcé de fibres courtes.

L'évolution de la contrainte maximale de flexion est identique à celle du module (non représentée ici) avec une diminution de la contrainte par rapport à l'état "sec", à 1% d'humidité, de 7,8% pour le cas des renforts longs et de 16,5% pour le cas des renforts courts. La perte des propriétés mécaniques de flexion lors de la reprise d'humidité est donc moins importante dans le cas des composites renforcés de fibres de verre longues par rapport aux composites renforcés de fibres de verre courtes.

Cependant, la perte de propriétés mécaniques des composites ne se réduit pas à une diminution du module de la matrice. En effet, en considérant que la fibre de verre n'est pas altérée par la présence d'humidité, la diminution du module de flexion des deux matériaux composites (fibres courtes: -2800 MPa ou fibres longues: -1600 MPa) est plus importante que celle la matrice PA66 sans fibres (-980 MPa). Il semble, par conséquent, que l'interface fibre-matrice est également affectée par la présence d'humidité et engendre une dégradation supplémentaire des propriétés des composites par rapport à l'état "sec".

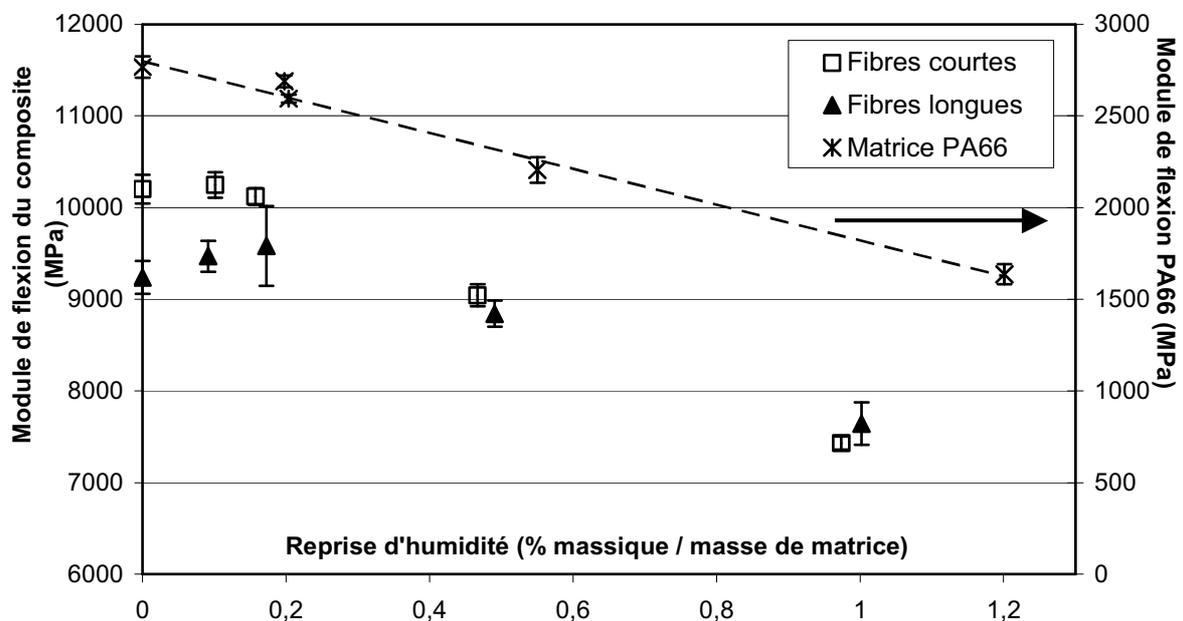


Figure 4.2. Evolution du module de flexion avec la reprise d'humidité pour la matrice non renforcée (PA66), renforcée de 40% en masse de fibres verre courtes et de 40% en masse de fibres de verre longues (PA66FV40D12).

Il apparaît également que le module à l'état sec du composite renforcé de fibres courtes est supérieur à celui du composite renforcé de fibres longues. Cela peut s'expliquer d'abord par une orientation plus marquée des fibres courtes dans l'écoulement, notamment

dans l'écoulement de cisaillement, puisqu'elles présentent une mobilité importante du fait même de leurs faibles longueurs. Ensuite, du fait de la géométrie de l'empreinte et des seuils (éprouvette de 85x10x4 mm), les fibres longues présentent des dégradations importantes induites par des interactions élevées entre-elles (longueur moyenne en nombre 0,702 mm contre 1,338 mm dans la plaque) et avec le milieu environnant (moule, matrice).

Pour la suite de l'étude, les caractéristiques mécaniques des échantillons sont déterminées suivant les recommandations de la norme NF EN ISO 291 c'est à dire après un mois de conditionnement (23°C, 50% HR). Le taux d'humidité se situe alors entre 0,44% et 0,47% rapporté à la masse de composite pour chacune des positions de prélèvement (Figure 4.1) soit autour de 0,78% par masse de PA66. Les séries d'éprouvettes dont le taux d'humidité est fortement éloigné de cette valeur moyenne sont systématiquement écartées de l'analyse. Le contrôle est réalisé par la méthode de titration de l'humidité Karl-Fischer. De plus, pour s'affranchir de toute dispersion liée à la capabilité du procédé, la mesure des propriétés mécaniques entre les différentes formulations ou conditions d'injection, s'effectue pour des séries d'éprouvettes moulées lors de la même campagne de moulage.

4.2 Influence des conditions d'injection

Une première série d'essais a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres d'injection sur les propriétés mécaniques de flexion pour chaque position de prélèvement (Entrée et Fond). Les tendances observées sont en accord avec l'étude de LAFRANCHE et al. [LAF05, LAF07]. Les paramètres d'influence principaux sont les températures du polymère et d'outillage ainsi que le débit d'injection. Ils font, par conséquent, l'objet d'une attention particulière dans cette section.

4.2.1 Influence de la température du polymère sur le comportement mécanique en flexion

La variation de la température du polymère est obtenue par modification des températures du fourreau (Tableau 4.2). Les propriétés mécaniques de flexion à température ambiante (23°C et 50 %HR) déterminées dans le sens longitudinal (1) et transversal (2) de la plaque (et donc ici de l'écoulement du polymère) sont reportées dans les Tableaux 4.3 et 4.4.

Température de mise en œuvre mesurée (°C)	Zone 1 (alimentation)	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Buse
310°C	310	310	310	310	295
325°C	320	325	335	335	320

Tableau 4.2 Températures de consigne du groupe de plastification et températures mesurées du polymère

Les propriétés mécaniques en fond de pièce sont toujours supérieures à celles en entrée de pièce. L'écart maximal de performances (module ou contrainte) s'établit autour de 25% dans le cas d'une sollicitation longitudinale, mais se réduit à 11% dans le cas d'une sollicitation transversale. En outre, les propriétés chutent très significativement dans le sens transversal, impliquant alors une forte anisotropie du matériau (rapport des propriétés dans le sens longitudinal sur celles dans le sens transversal).

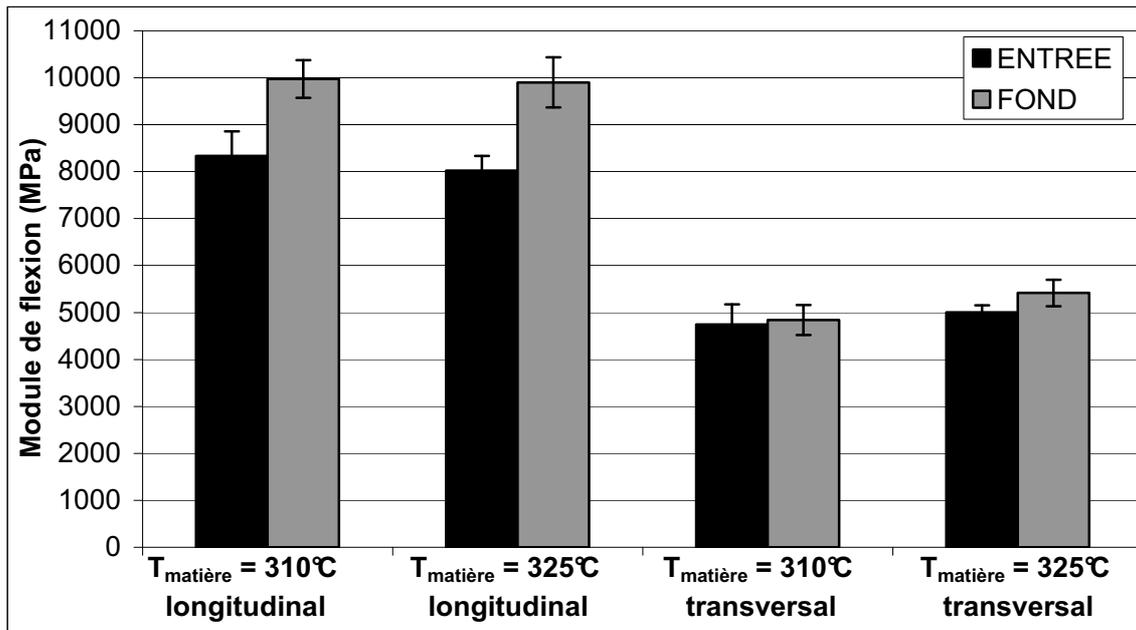


Figure 4.3 Variation du module de flexion dans le sens longitudinal et transversal en entrée et en fond de pièce (PA66FV40D12) : Influence de la température du polymère.

L'augmentation de la température du polymère lors du moulage par injection n'engendre pas de variation réellement significative du module (Figure 4.3) ou de la contrainte maximale (Figure 4.4) lors de sollicitations dans le sens longitudinal, compte tenu de la dispersion des mesures.

Les propriétés dans le sens transversal sont en revanche augmentées de manière plus significative respectivement de 5,3% et de 12,6% en entrée de pièce pour le module et la contrainte maximale, et de 12% et 4,6% en fond de pièce.

Une augmentation de 15°C de la température du polymère permet de réduire l'anisotropie de la pièce. En effet, le degré d'anisotropie s'établit pour la température matière basse et la température matière haute à, respectivement, 1,75 et 1,60 pour le module de flexion, 1,55 et 1,35 pour la contrainte maximale de flexion.

SOLLICITATION	POSITION	MODULE DE FLEXION (MPa)		Variation $T_{\text{haute}} / T_{\text{basse}}$ (%)
		$T_{\text{matière}} = 310^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{matière}} = 325^{\circ}\text{C}$	
Longitudinale (1)	Entrée	8330 ± 530	8020 ± 310	→ (- 3,7%)
	Fond	9970 ± 400	9900 ± 530	→ (- 0,7%)
Transversale (2)	Entrée	4750 ± 430	5000 ± 150	↗ (+ 5,3%)
	Fond	4840 ± 320	5420 ± 280	↗ (+ 12,0%)

Tableau 4.3 Module de flexion dans le sens longitudinal et transversal en entrée et en fond de pièce (PA66FV40D12) : Influence de la température du polymère.

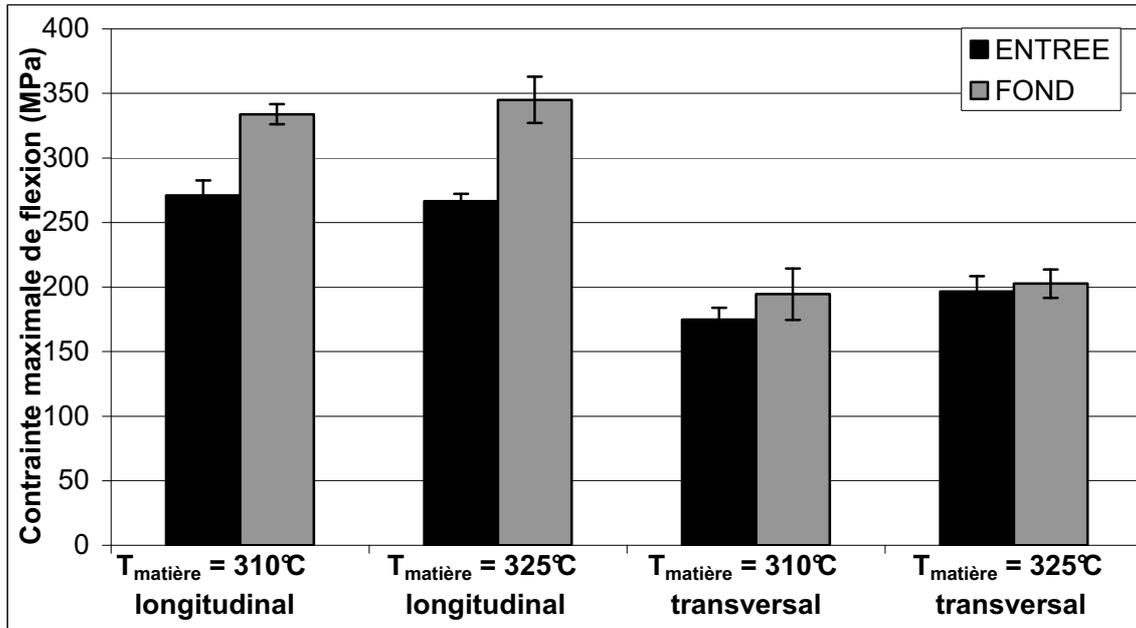


Figure 4.4 Variation de la contrainte maximale de flexion dans le sens longitudinal et transversal en entrée et en fond de pièce (PA66FV40D12) : Influence de la température du polymère.

SOLLICITATION	POSITION DANS LA PIÈCE	CONTRAİNTE MAXIMALE DE FLEXION (MPa)		Variation T_{haute} / T_{basse} (%)
		$T_{matière} = 310^{\circ}\text{C}$	$T_{matière} = 325^{\circ}\text{C}$	
Longitudinale (1)	Entrée	271 ± 11	266 ± 6	→ (- 1,8%)
	Fond	334 ± 8	345 ± 18	→ (+ 3,3%)
Transversale (2)	Entrée	175 ± 9	197 ± 12	↗ (12,6%)
	Fond	194 ± 20	203 ± 11	↗ (4,6%)

Tableau 4.4 Contrainte maximale de flexion dans le sens longitudinal et transversal en entrée et en fond de pièce (PA66FV40D12) : Influence de la température du polymère.

En conclusion, l'augmentation de la température du polymère lors de l'injection entraîne une augmentation significative des propriétés en flexion (module et contrainte maximale) dans le sens transversal, induisant de ce fait une diminution de l'anisotropie de la pièce. Le module et la contrainte maximale de flexion restent néanmoins dans ce sens, très nettement inférieures au sens de l'écoulement. Cet effet a une origine identifiée. Le facteur d'orientation moyen dans le sens transversal (direction 2) augmente en effet passant de 0,291 pour une température polymère basse à 0,381 pour une température de polymère haute (Tableau 4.15). Cet accroissement de l'orientation étant essentiellement situé en peau (+46%), les propriétés de flexion, sensibles aux couches externes, s'en trouvent augmentées.

4.2.2 Influence de la température d'outillage sur le comportement mécanique

La température d'outillage agit de plusieurs manières lors du moulage. Pour le moulage par injection de pièces en polymères renforcés de fibres de verre longues, il est souvent recommandé par les fournisseurs de matière d'utiliser une température d'outillage la plus élevée possible afin de limiter les pertes de charge, de diminuer ainsi le niveau de pression exercée sur la matière et limiter la dégradation du renfort. Cependant, la température d'outillage conditionne la durée de refroidissement qui représente, en règle générale, une part majoritaire du temps de cycle du moulage. D'un point de vue industriel, il demeure important de tendre vers une réduction du temps de cycle et donc de travailler avec des températures d'outillage les plus faibles possibles.

L'influence de la température d'outillage sur les propriétés mécaniques de flexion est résumée au Tableau 4.5. Les températures réelles à la surface du moule en début de cycle correspondent à celles préconisées par le fournisseur (entre 80°C et 120°C).

En abaissant la température d'outillage de 110°C à 70°C, une augmentation de la différence entre le module de flexion en entrée et en fond de pièce est observée systématiquement, quelle que soit la température du polymère lors de la mise en œuvre et quel que soit le sens de sollicitation. Pour la contrainte maximale de flexion, l'écart est également accentué, mais l'amplitude est beaucoup plus faible. La diminution de la température d'outillage provoque une **augmentation de la dispersion des propriétés mécaniques de flexion entre l'entrée et le fond de pièce et par conséquent de l'hétérogénéité du composite**. Ce phénomène ne semble pas lié à un phénomène d'orientation des fibres, car le sens de sollicitation en flexion (longitudinal et transversal) n'influe pas sur le sens de variation des propriétés ni même sur leur amplitude. La dégradation des fibres ne peut pas non plus l'expliquer à elle seule, car, si en entrée de pièce les propriétés mécaniques diminuent avec la diminution de la température d'outillage, en fond de pièce ces dernières augmentent dans une même proportion. Une baisse éventuelle de la longueur résiduelle des fibres entraînerait une diminution de l'efficacité du renfort et des propriétés mécaniques, comme le suggère le modèle établi par COX [COX52].

	T _{moule} consigne / réelle	Module de flexion (MPa)	Variation T _{moule} faible / T _{moule} élevée	Contrainte de flexion	Variation T _{moule} faible / T _{moule} élevée
Longitudinal (1) T _{matière} = 310°C	100 / 110	8330 ± 530 (E) 9970 ± 400 (F)	↘ 3,6% (E)	271 ± 11 (E) 334 ± 8 (F)	→ 0,7% (E)
	60 / 71	8030 ± 120 (E) 10010 ± 320 (F)	→ 0,4% (F)	273 ± 7 (E) 343 ± 15 (F)	↗ 2,7% (F)
Longitudinal (1) T _{matière} = 325°C	100 / 113	8020 ± 310 (E) 9900 ± 530 (F)	↘ 2,1% (E)	266 ± 6 (E) 345 ± 18 (F)	→ 1,5% (E)
	60 / 76	7850 ± 350 (E) 10160 ± 490 (F)	↗ 2,6% (F)	270 ± 14 (E) 348 ± 18 (F)	→ 0,8% (F)
Transversal (2) T _{matière} = 325°C	100 / 113	5000 ± 150 (E) 5420 ± 280 (F)	↘ 3,0% (E)	197 ± 12 (E) 203 ± 11 (F)	→ 0,4% (E)
	60 / 76	4850 ± 280 (E) 5600 ± 210 (F)	↗ 3,3% (F)	189 ± 8 (E) 210 ± 15 (F)	↗ 3,4% (F)

Tableau 4.5 Propriétés mécaniques de flexion dans le sens longitudinal et transversal en entrée (E) et fond (F) de pièce (PA66FV40D12) : Influence de la température d'outillage.

Sur des polypropylènes renforcés de fibres de verre courtes, TANCREZ [TAN94] a introduit les notions de fretage de la matrice autour des fibres pour expliquer les variations de propriétés mécaniques en fonction des températures de moulage (polymère et outillage).

Il montre qu'en première approximation que la contrainte radiale de compression (P) de la matrice sur les fibres à l'interface dépend de la différence de température entre le moule et une température de référence (température de mi-cristallisation du polymère) :

$$P \approx cste \cdot (T_0 - T) \cdot (\alpha_f - \alpha_m) \cdot E_m \quad \text{Eq 4.2}$$

où :

T_0 est la température de référence de mi-cristallisation

T est la température du moule

α_f et α_m sont les coefficients de dilatation linéaire de la fibre et de la matrice

E_m est le module d'Young de la matrice

avec

$$\tau_u \approx \mu_f \cdot P \quad \text{Eq 4.3}$$

où

τ_u est la contrainte interfaciale de cisaillement

μ_f est le coefficient de frottement fibre/matrice

La contrainte à appliquer pour obtenir le déchaussement des fibres est d'autant plus élevée que τ_u est grande ou que la longueur des fibres est importante. Plus la température du moule est faible, plus la contrainte radiale de compression est élevée, plus la valeur de la contrainte de cisaillement interfaciale qui gouverne le déchaussement des fibres l'est également, et, par conséquent, plus les propriétés mécaniques sont élevées [GER98]. Ceci est confirmé en fond de la pièce (Tableau 4.5).

A contrario à faible vitesse de refroidissement (moule chaud), les fibres peuvent avoir un effet nucléant ; les modifications structurales de la matrice dans des zones localisées au voisinage de l'interface se traduisent par une capacité moindre à relaxer les contraintes internes par déformation plastique et à favoriser la microcraquelure et la fissuration. La déformation plastique décroît avec l'augmentation des contraintes internes. En position entrée de la pièce, le module augmente avec la température du moule (contrainte constante donc déformation plastique plus faible)

TANCREZ a également montré que les contraintes de frettage dépendaient des taux de fibres. Le rôle des contraintes de frettage n'est pas encore clairement défini dans l'endommagement des composites thermoplastiques renforcés de fibres coupées, d'autant plus que leurs orientations ne sont pas prises en compte.

4.2.3 Influence du débit d'injection sur le comportement mécanique

Les Figures 4.5 et 4.6 représentent l'influence du débit d'injection sur les propriétés mécaniques en flexion du matériau. L'augmentation du débit d'injection améliore les performances, que ce soit pour le module ou pour la contrainte maximale de flexion lors d'une sollicitation longitudinale, et ce quelle que soit la position de prélèvement (Entrée ou Fond). L'augmentation du débit vers la valeur limite haute (i.e. $237 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) de la plage de transformation a pour effet, d'augmenter faiblement les propriétés en entrée de pièce et les diminuer en fond de pièce.

Quelle que soit la température d'injection, il semble exister une valeur limite vers les hauts débits qui permette d'optimiser les propriétés, notamment le module, et de s'affranchir des effets de la température, et ce, quelle que soit la position de mesure.

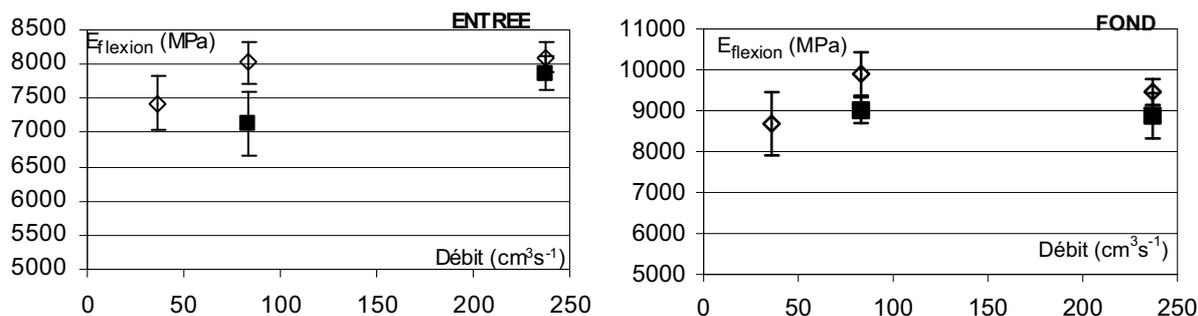


Figure 4.5 Influence du débit d'injection sur le module de flexion en Entrée et Fond de pièces PA66FV40D12 (Température polymère : ■ 310°C, ◇ 325°C)

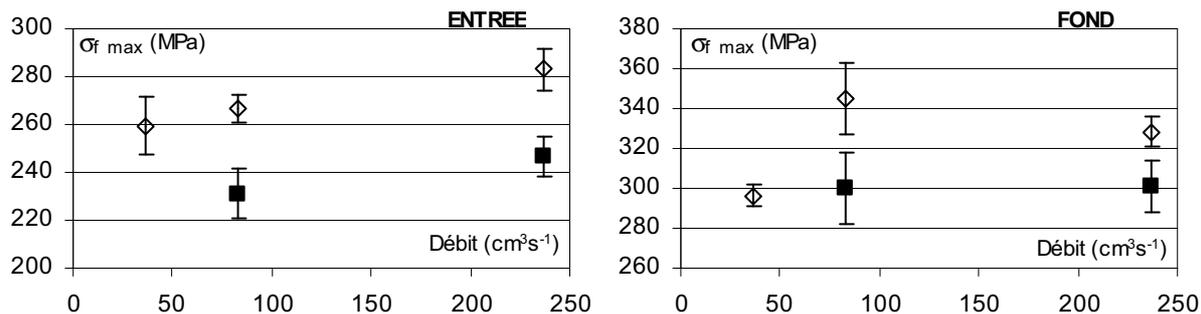


Figure 4.6 Influence du débit d'injection sur la contrainte maximale de flexion en Entrée et Fond de pièces PA66FV40D12 (Température polymère : ■ 310°C, ◇ 325°C).

L'effet de la vitesse de remplissage de l'empreinte se combine avec celui de la température du polymère. Ce dernier paramètre affecte en effet les hétérogénéités de distribution des fibres le long de l'axe d'écoulement, en les accentuant notamment fond de plaque (augmentation du taux de fibres) lorsque la température augmente (Figure 3.4), d'où des propriétés mécaniques supérieures.

Comme on le verra plus loin Tableau 4.14, le taux relatif (rapport du taux mesuré/taux initial du granulé) de fibres augmente lorsque le débit augmente (de 0,83 à 0,90) sur les deux couches externes orientées, ce qui accroît le renforcement des composites. L'augmentation du débit accroît également l'orientation des fibres dans l'axe d'écoulement et l'épaisseur de la couche orientée [LAF05].

Le point optimum où les propriétés de flexion évoluent peu ou plus est fixé par le temps de remplissage de l'empreinte et par les épaisseurs des couches externes orientées dans le sens de l'écoulement. Pour des temps de remplissage très courts, la variation de l'épaisseur des couches de paroi orientées et fixées par la cristallisation de la matrice, devient négligeable puisque les vitesses de refroidissement gouverné par la température des parois de l'outillage restent identiques.

4.3 Influence de la géométrie du seuil d'alimentation

L'empreinte de l'outillage permet de disposer de trois seuils d'alimentation de type queue de carpe : **Nappe (N)**, **Nappe simple (NS)** et **Nappe double (ND)**. Ces alimentations sont décrites par la Figure 2.4.

Le moule offre également de la possibilité d'injecter la matière au centre de l'empreinte par un canal cylindrique divergent (carotte de diamètre variant de 5 mm à 12 mm Figure 2.4) perpendiculaire au plan de joint (**alimentation centrale**). On utilise alors une

presse à injecter de type Krauss Maffei (KM) dont les caractéristiques sont définies dans les Tableaux 2.2 et 2.3. Dans ce cas, la transposition des conditions d'injection entre les deux presses s'effectue grâce aux valeurs spécifiques définies par le Tableau 4.2 Chapitre 2.

Les enregistrements des profils de pression pour les différents seuils d'alimentation sont reportés sur la Figure 4.7. La pression hydraulique nécessaire pour assurer le débit d'injection augmente significativement lors de l'injection avec les alimentations en nappe simple et en double nappe. La présence d'un divergent réduit (Nappe simple) et d'une séparation de flux (Double nappe) entraînent un allongement du parcours dans le canal de distribution cylindrique. Cela a pour effet d'augmenter la perte de charge entre la sortie de buse et l'entrée dans l'empreinte.

Les différents profils de pression dans l'empreinte (capteurs situés en entrée, au milieu et en fond) permettent de déterminer les temps de passage du front de matière devant les capteurs, les pressions générées lors du moulage ainsi que les temps de figeage. Les niveaux et le profil des pressions pour les alimentations nappe simple et nappe double sont semblables. En revanche, le profil de pression dans l'empreinte de l'alimentation nappe double présente le niveau le plus bas. Le taux de compactage est donc le plus faible.

Le profil de température est superposable pour ces trois modes d'alimentations et ne fera donc pas l'objet d'une attention particulière. Par conséquent, en première analyse, seuls les effets de la pression vont conditionner la morphologie et les propriétés liées.

Ainsi, le type de nappe permet de diminuer la perte de charge au niveau de l'alimentation et donc d'appliquer des pressions spécifiques moins élevées sur la matière. Cela permet également de préserver l'intégrité des renforts fibreux, mais aussi de limiter le transfert de charge dans l'empreinte afin d'assurer un bon compactage du matériau lors de la phase de maintien. La forme et les dimensions du seuil d'alimentation utilisé lors de l'injection de matériaux thermoplastiques renforcés de fibres de verre longues sont primordiales, car elles conditionnent l'orientation et la dégradation du renfort, les hétérogénéités et les anisotropies de la pièce.

Le comportement mécanique de flexion est étudié à 23°C et 50% HR en fonction du seuil d'alimentation utilisé. Les valeurs de module de flexion et de contrainte maximale sont regroupées dans les Tableaux 4.6 et 4.7.

En alimentation dans le plan de joint (presse de type DK), le moulage génère une variation importante des propriétés de flexion (module et contrainte maximale) entre l'entrée et le fond de pièce quel que soit le seuil d'alimentation. L'effet est d'autant plus remarquable lors d'une sollicitation dans le sens longitudinal de la pièce. Le module de flexion en fond de pièce est de 23,4% à 31,7% plus important dans le sens longitudinal qu'en entrée de pièce. Dans le sens transversal, l'augmentation se situe entre 1,6% et 14,2%. La contrainte maximale de flexion suit la même évolution.

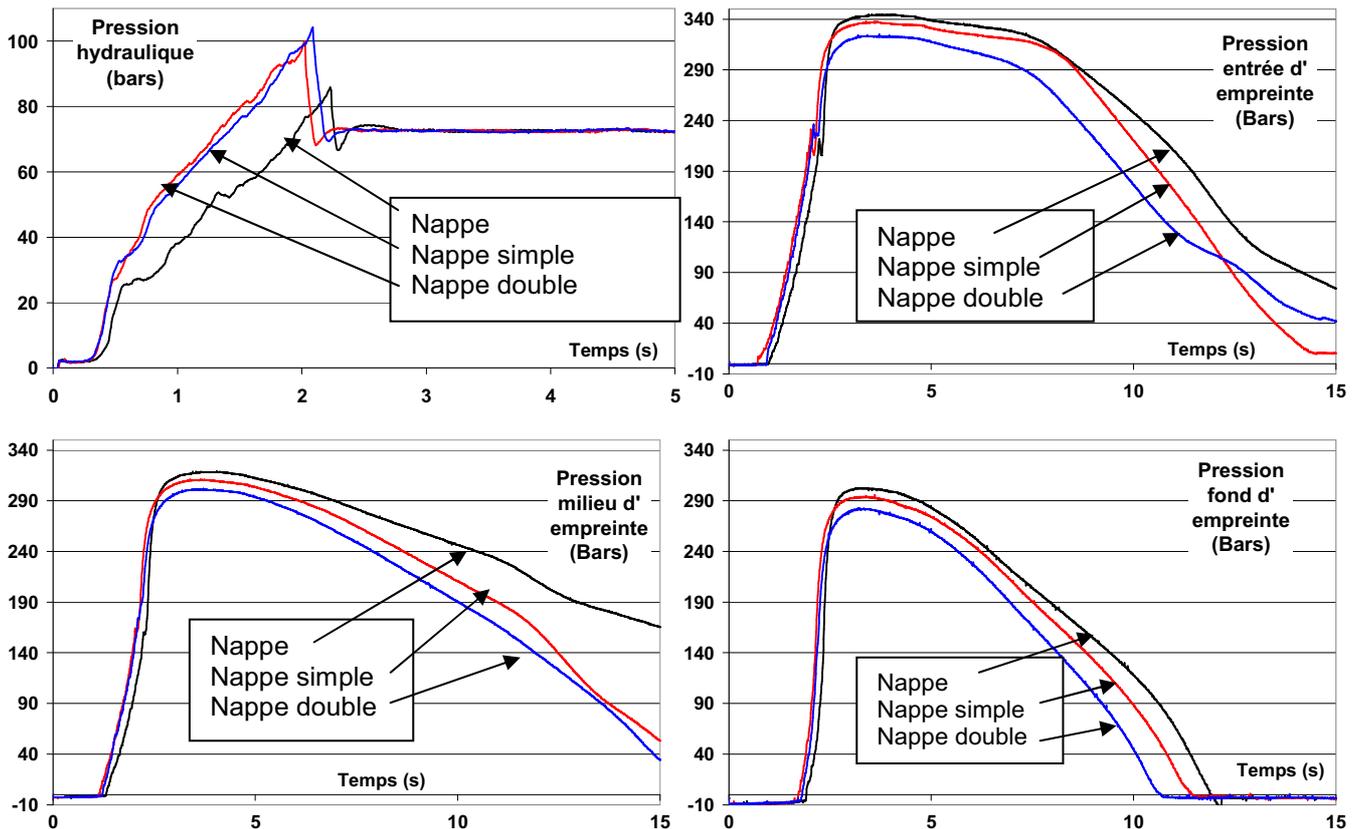


Figure 4.7 Evolution des pressions hydraulique et polymère dans l'empreinte lors du moulage par injection de pièces en PA66FV40D12. Influence du seuil d'alimentation.

Dans le cas de l'alimentation centrale par carotte (presse de type KM), par convention, la localisation du prélèvement des éprouvettes est conservée même si les termes d'entrée et de fond de pièce ne sont plus appropriés du fait du remplissage simultané de deux parties de la pièce. Les propriétés mécaniques de flexion sont identiques de chaque côté de la pièce, « entrée et fond », malgré la dissymétrie de remplissage provoquée par les obstacles tangentiel et frontal. Il semblerait par conséquent que les accidents géométriques ne soient pas seuls responsables des hétérogénéités mesurées entre les deux extrémités de la pièce dans le cas d'alimentations dans le plan de joint.

SOLLICITATION	POSITION DANS LA PIÈCE	MODULE DE FLEXION (MPa)			
		Nappe	Nappe simple	Nappe double	alimentation centrale
Longitudinale (1)	Entrée	8020 ± 310	6910 ± 370	7580 ± 330	7100 ± 290
	Fond	9900 ± 530	9100 ± 520	9660 ± 210	7220 ± 270
Transversale (2)	Entrée	5000 ± 150	5670 ± 180	4370 ± 50	
	Fond	5420 ± 280	5760 ± 610	4990 ± 340	

Tableau 4.6 Module de flexion dans les sens longitudinal et transversal en position Entrée et Fond de pièces en PA66FV40D12 : Influence des seuils d'alimentation.

SOLLICITATION	POSITION DANS LA PIÈCE	CONTRAİNTE MAXIMALE DE FLEXION (MPa)			
		Nappe	Nappe simple	Nappe double	alimentation centrale
Longitudinale (1)	Entrée	266 ± 6	243 ± 13	266 ± 7	255 ± 9
	Fond	345 ± 18	327 ± 3	346 ± 6	259 ± 10
Transversale (2)	Entrée	197 ± 12	220 ± 10	141 ± 11	
	Fond	203 ± 11	227 ± 13	169 ± 16	

Tableau 4.7 Contrainte maximale de flexion dans les sens longitudinal et transversal en position Entrée et Fond de pièces en PA66FV40D12. : Influence des seuils d'alimentation.

L'alimentation « ponctuelle », « **Nappe simple** », entraîne une augmentation des propriétés de flexion en sollicitation transversale par rapport à l'axe de la pièce. L'écoulement est extensionnel radial de type divergent à la sortie de la nappe et induit donc une orientation perpendiculaire au sens d'écoulement plus marquée. En fond de pièce, les propriétés mécaniques sont plus proches de celles obtenues avec une alimentation de type « **Nappe** ».

Dans le cas de la « **Nappe double** », les propriétés mécaniques chutent dans le sens transversal par rapport à l'alimentation de référence (Nappe). Les propriétés dans le sens longitudinal sont conservées. La formation d'une ligne de recollement dans l'axe de la plaque fragilise fortement le matériau, la ligne de recollement étant directement sollicitée dans le cas de la flexion transversale.

4.4 Influence des paramètres liés au matériau

4.4.1 Influence de la longueur initiale des fibres

L'augmentation de la longueur initiale de la fibre de verre de 10 mm à 25 mm dans le cas du PA66 utilisé par LAFRANCHE a induit une augmentation importante de la longueur moyenne en poids en sortie de buse (avant entrée dans le moule) en passant respectivement de 7,21 mm à 11,11 mm. Cet accroissement de la longueur moyenne reste toutefois modéré dans la pièce en entrée (de 4,46 mm à 5,20 mm) et nulle en fond (de 3,94 mm à 3,88 mm) [LAF05]. Les hétérogénéités locales sont accrues par la présence d'agglomérats de fibres et de porosités du composite. Les propriétés mécaniques ne sont pas améliorées par cette modification de longueur initiale de fibres en raison de la dégradation plus importante des fibres pendant le remplissage de l'empreinte. La longueur résiduelle ne varie donc pas suffisamment pour conclure sur sa contribution aux propriétés mécaniques.

L'orientation est affectée par cette modification de longueur initiale du fait même des encombrements et des interactions entre les fibres elles-mêmes et le milieu (matrice, moule). La structure de type 5 ou 7 couches se résume en deux couches externes épaisses d'orientation aléatoire et une couche de cœur non orientée [LAF07].

Cette étude a conclu que l'augmentation de la longueur initiale n'apportait que peu d'intérêt dans le moulage par injection du fait même des longueurs résiduelles dans la pièce obtenues après transformation. L'augmentation de la longueur initiale des fibres dans le granulé n'a d'intérêt que pour des modes de transformation par injection-compression ou extrusion-compression (remplissage moule non fermé), et ne sera donc pas prise en considération pour la suite de l'étude. La comparaison se bornera à une comparaison classique, fibres longues (longueur résiduelle > à 1 mm) et fibres courtes.

SOLLICITATION	POSITION DANS LA PIECE	Contrainte (MPa)		Module (MPa)	
		Fibres Longues	Fibres courtes	Fibres Longues	Fibres courtes
Longitudinale (1)	Entrée	266 ± 6	241 ± 2,2	8020 ± 310	8922 ± 154
	Fond	345 ± 18	303 ± 9	9900 ± 530	9678 ± 287
Transversale (2)	Entrée	197 ± 12	128 ± 2,5	5000 ± 150	3894 ± 58
	Fond	203 ± 11	144 ± 2,7	5420 ± 280	3659 ± 48

Tableau 4.9 Contrainte maximale et module de flexion dans les sens longitudinal et transversal en position Entrée et Fond de pièces en PA66FV40D12. : Influence de la longueur des fibres (fibres courtes).

Les fibres courtes améliorent l'homogénéité de volume des pièces moulées (Chapitre 3 § 3.1.3.2, Figures 3.25 et 3.26), mais augmentent l'anisotropie comme le montre le Tableau 4.8. Ceci s'explique par une orientation plus marquée dans le sens de l'écoulement, due à la mobilité des fibres courtes [GER98].

4.4.2 Influence du taux massique initial en fibres

Le module et la contrainte maximale de flexion augmentent avec le taux massique (taux massique initial) de fibres dans la pièce (Figures 4.8 et 4.9). L'augmentation des propriétés ne suit pas une règle de proportionnalité, en particulier pour le taux de fibres le plus faible car les valeurs mesurées doivent être pondérées de l'orientation du renfort, notamment en peau, qui affecte directement les rigidités et résistances.

Ainsi, pour le taux le plus faible (10% en masse), les orientations des couches de peaux, intermédiaires et de cœur sont aléatoires et varient peu (Tableau 4.15), ce qui explique des propriétés sensiblement identiques dans les deux sens de sollicitation. A l'inverse, pour les deux autres cas (40% et 55% en masse), l'orientation est nettement plus marquée en peau qu'à cœur comme on le verra plus loin (Tableau 4.15). Ce sont des matériaux fortement anisotropes.

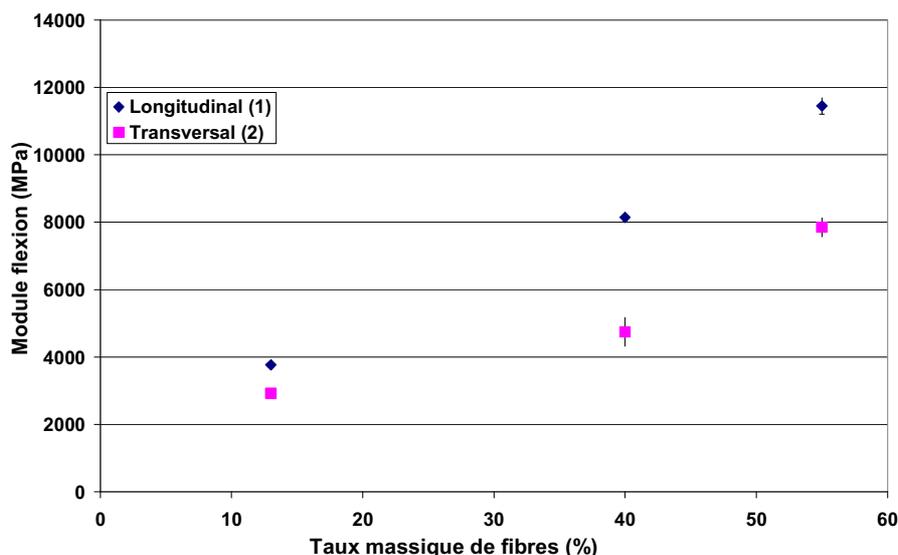


Figure 4.8 Influence du taux massique de fibres sur le module de flexion en Entrée de pièce.

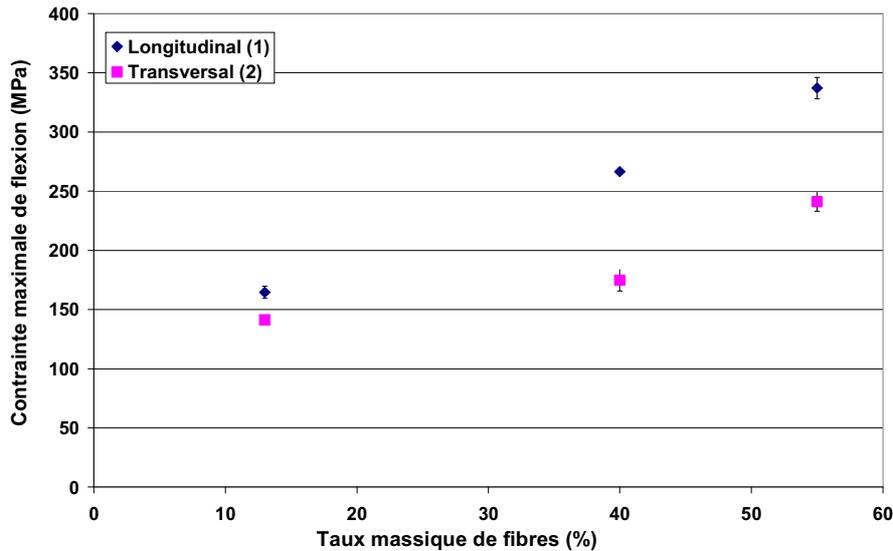


Figure 4.9 Influence du taux massique de fibres sur la contrainte maximale de flexion en Entrée de pièce.

4.4.3 Influence du rapport de forme des fibres (longueur/diamètre)

La modification du rapport de forme initial des fibres de 1000 à 706 (passage d'un diamètre de 12 microns à 17 microns) a peu d'effet sur les propriétés de flexion des composites (Figures 4.10 et 4.11).

Après moulage, les rapports de forme résiduels de fibres, respectivement de 323 pour le diamètre 12 microns et 337 pour le diamètre 17 microns (calcul en longueur moyenne en poids, Tableau 3.4), sont en effet peu différents l'un de l'autre ce qui explique la faible différence mesurée entre les performances mécaniques des deux composites. Par ailleurs la mesure de la répartition de diamètres dans les granulés confectionnés à partir de fibres de verre de 17 μm présente une répartition gaussienne centrée sur une valeur moyenne de 17,24 μm avec des diamètres pouvant aller de 11 à 22 μm (écart type : 1,75 μm). Cette dispersion mesurée sur le diamètre de la fibre de verre ne permet pas de tirer des conclusions claires quant à l'influence de ce paramètre.

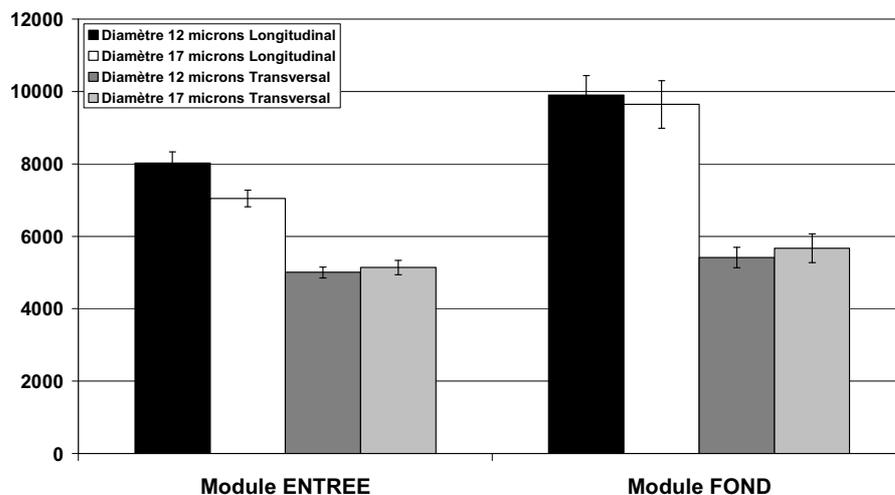


Figure 4.10 Influence du rapport de forme initial sur le module de flexion

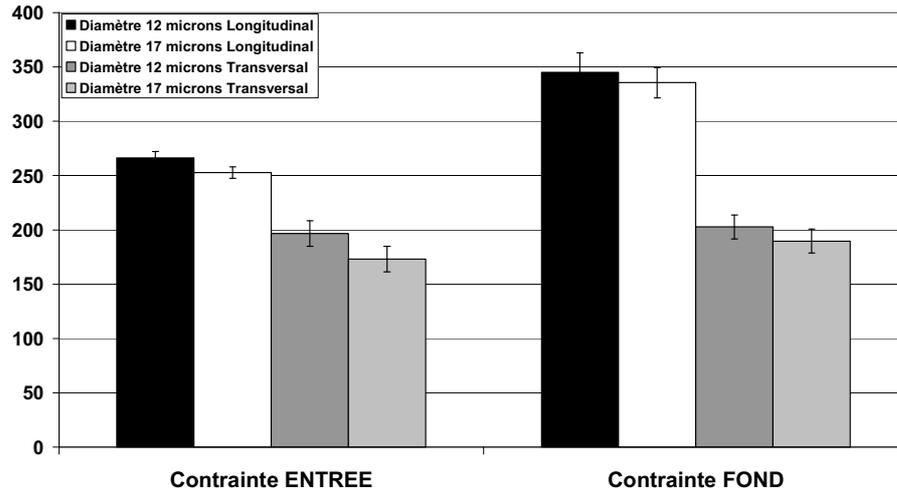


Figure 4.11 Influence du rapport de forme initial sur la contrainte maximale de flexion.

4.4.4 Bilan

Une analyse expérimentale approfondie a mis en évidence l'influence des paramètres d'injection, de la géométrie des seuils d'alimentation, de la position du seuil d'injection et des paramètres du matériau (longueur et taux initial de fibres, rapport de forme) sur le comportement mécanique en flexion des pièces composites en polyamide PA66 renforcé de fibres de verre longues. Les variations de propriétés mesurées (module et contrainte maximale) ont été confrontées à la microstructure de ces composites.

Les variations de ces paramètres liés selon le cas à la construction de l'outillage, à la mise en œuvre, au choix du matériaux, entraînent des modifications morphologiques importantes des pièces moulées. Ces résultats ont permis de conforter ceux déjà obtenus pour un autre polyamide (PA66 Celstran® de Ticona) et un autre matériau GFL (PET Twintex® de Vetrotex International) [LAF05, LAF07, CIL 05]. Cela signifie que, pour un cadre bien défini de la transformation des GFL (tolérances des paramètres du procédé, longueur d'écoulement, position et géométrie des seuils, nature et composition initiale de la matrice), il est possible de prédire l'évolution de la structure du composite (hétérogénéités, anisotropie) de manière simplifiée mais exploitable, et, par voie de conséquence, les propriétés mécaniques résultantes.

Il est désormais nécessaire de mettre en place des modèles prédictifs de propriétés instantanées en flexion à partir de la structure des composites provenant de la banque de données établie lors des analyses précédentes. Ces prédictions des propriétés instantanées (modules et contraintes) serviront par la suite à alimenter des modèles prédictifs de durée de vie en température sous charge permanente (fluage).

4.5 Modèles prédictifs des propriétés en flexion

L'objectif est, dans cette section, de mettre en place et de valider la robustesse d'un modèle permettant de décrire le comportement mécanique en flexion des matériaux GFL à matrice polyamide 66. Ce modèle se base sur les structures types établies pour la répartition massique, l'orientation et la longueur des fibres. Plusieurs voies sont envisagées pour construire ce modèle, soit en élaborant un modèle simplifié analytique qui tient compte de l'ensemble des variables d'entrée du procédé (matériau, process...), soit en élaborant un modèle plus ou moins complexe qui s'établit à partir des microstructures résultantes.

4.5.1 Description d'un modèle analytique

Il s'agit de mettre en place un modèle analytique de prédiction des modules et des contraintes maximales à partir des conditions d'injection définies par la fenêtre de moulage du PA66 renforcé de fibres de verre longues (Chapitre 3) et des paramètres du matériau tels que la longueur initiale, le diamètre et le taux massique initial des fibres.

Partant de l'hypothèse qu'il existe dans ce cadre bien défini du moulage une relation linéaire entre les propriétés mécaniques de flexion et les paramètres du procédé (process, matériau), le modèle analytique à 6 paramètres (15 conditions) prend alors la forme :

$$[PM] = A_1 \cdot P_1 + A_2 \cdot P_2 + \dots + A_i \cdot P_i + A_0 \quad \text{Eq. 4.4}$$

où $[PM]$ = propriété mécanique calculée (module ou contrainte maximale)
 P_i = paramètres variables et A_i = constantes

Les coefficients des modèles analytiques sont présentés dans les tableaux 4.9 et 4.10 pour les modules de flexion en position entrée et en fond d'empreinte dans la direction de l'écoulement (direction 1) pour une alimentation en **Nappe**. Les Tableaux 4.11 et 4.12 représentent les résultats pour la contrainte maximale de flexion.

Paramètre	T° moule	Débit d'injection	T° polym	Longueur initiale des fibres	Diamètre des fibres	Taux massique initial de fibres	Constante
A_i	7,22	0,55	-21,19	-54,08	-143,22	190,42	9062,90
Gamme de variation	50 ; 100 °C	36 ; 237 Cm ³ s ⁻¹	280 ; 330 °C	0,27 ; 12 mm	12 ; 18 µm	11,5 ; 55 wt%	
Poids relatif en valeur	361	113	-1059	-635	-859	8283	
Niveau d'influence	(5)	(6)	(2)	(4)	(3)	(1)	
Données statistiques	R ² = 0,974		Estimation de l'écart type : 444 MPa				

Tableau 4.9 Coefficients du modèle analytique pour le calcul du module de flexion dans le sens longitudinal en position Entrée de pièces en PA66GFL.

Paramètre	T° moule	Débit d'injection	T° polym	Longueur initiale des fibres	Diamètre des fibres	Taux massique initial de fibres	Constante
A_i	-8,28	0,10	-22,57	76,27	31,51	226,25	7368
Gamme de variation	50 ; 100 °C	36 ; 237 Cm ³ s ⁻¹	280 ; 330 °C	0,27 ; 12 mm	12 ; 18 µm	11,5 ; 55 wt%	
Poids relatif en valeur	-414	21	-1128	895	189	6448	
Niveau d'influence	(4)	(6)	(2)	(3)	(5)	(1)	
Données statistiques	R ² = 0,979		Estimation de l'écart type : 473 MPa				

Tableau 4.10 Coefficients du modèle analytique pour le calcul du module de flexion dans le sens longitudinal en position Fond de pièces en PA66GFL.

A l'exception du taux massique initial de fibres, qui gouverne bien entendu majoritairement les propriétés du composite, la température d'injection du polymère reste le paramètre d'influence prépondérant sur le module de flexion de la pièce. Elle intervient en grande partie sur l'orientation du renfort lors de la phase de remplissage de l'empreinte. Pour cette analyse, l'effet de la longueur des fibres est à prendre avec précaution, tant pour le module que pour la contrainte maximale, puisqu'il s'agit plutôt d'une comparaison fibres longues/fibres courtes.

Paramètre	T° moule	Débit d'injection	T° polym	Longueur initiale des fibres	Diamètre des fibres	Taux massique initial de fibres	Constante
A_i	-0,0061	0,0699	-0,1459	1,7781	-2,4261	4,0826	157,32
Gamme de variation	50 ; 100 °C	36 ; 237 $\text{Cm}^3 \text{s}^{-1}$	280 ; 330 °C	0,27 ; 12 mm	12 ; 18 μm	11,5 ; 55 wt%	
Poids relatif en valeur	-0,3	14,4	-7,3	20,9	-14,6	177,6	
Niveau d'influence	(6)	(4)	(5)	(2)	(3)	(1)	
Données statistiques	$R^2 = 0,990$		Estimation de l'écart type : 6,3 MPa				

Tableau 4.11 Coefficients du modèle analytique pour le calcul de la contrainte maximale de flexion dans le sens longitudinal en position Entrée de pièces en PA66GFL.

Paramètre	T° moule	Débit d'injection	T° polym	Longueur initiale des fibres	Diamètre des fibres	Taux massique initial de fibres	Constante
A_i	-0,3451	0,0364	-0,4183	3,5757	-1,6001	5,9846	192,17
Gamme de variation	50 ; 100 °C	36 ; 237 $\text{Cm}^3 \text{s}^{-1}$	280 ; 330 °C	0,27 ; 12 mm	12 ; 18 μm	11,5 ; 55 wt%	
Poids relatif en valeur	-17,2	7,3	-20,9	41,9	-9,6	170,6	
Niveau d'influence	(4)	(6)	(3)	(2)	(5)	(1)	
Données statistiques	$R^2 = 0,969$		Estimation de l'écart type : 16,0 MPa				

Tableau 4.12 Coefficients du modèle analytique pour le calcul de la contrainte maximale de flexion dans le sens longitudinal en position Fond de pièces en PA66GFL.

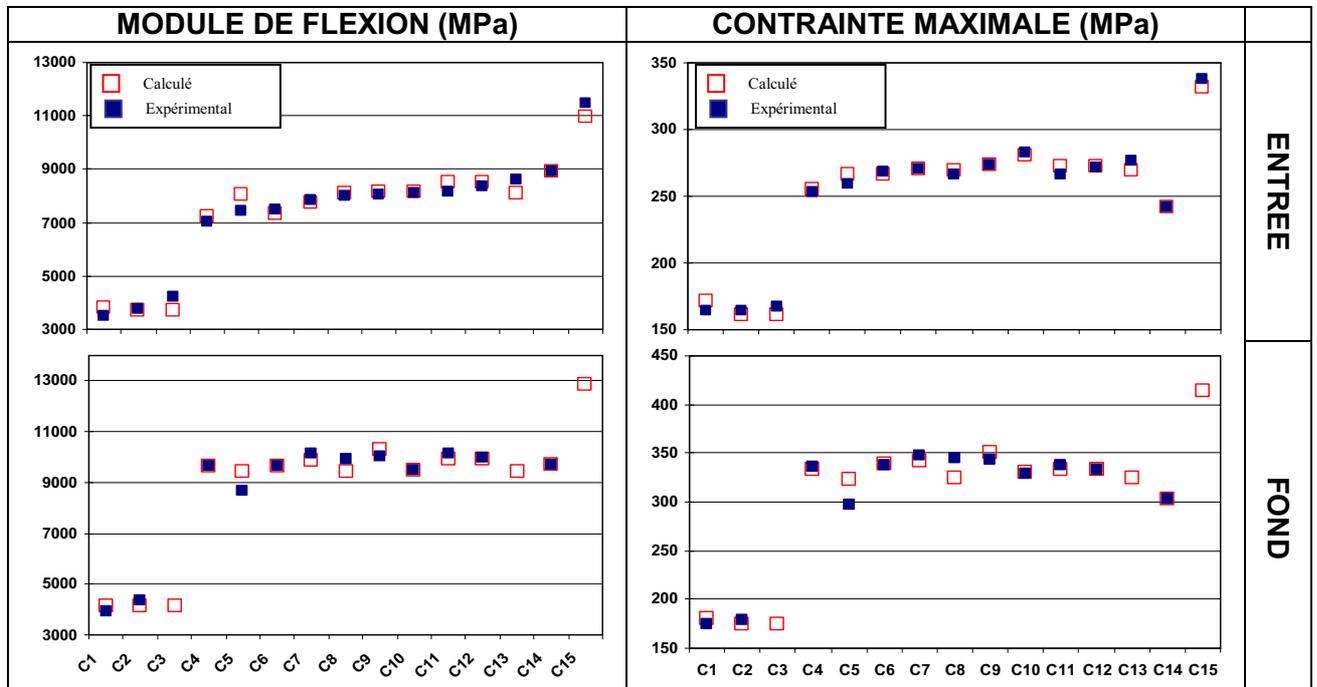


Figure 4.12 Confrontation des résultats issus des modèles analytiques (module et contrainte de flexion) avec l'expérimentation PA66 GFL pour différentes combinaison de paramètres de moulage et/ou matériaux (Tableau 4.13)

Condition	Formulation	Paramètres d'injection	Observations
C1	PA66FV10D12	température polymère haute	
C2	PA66FV10D12	température polymère basse	campagne 1
C3	PA66FV10D12	température polymère basse	Vérification C2
C4	PA66FV40D17	température polymère basse	
C5	PA66FV40D12	température polymère haute / débit d'injection bas	
C6	PA66FV40D17	température polymère haute	
C7	PA66FV40D12	température polymère haute / température outillage basse	
C8	PA66FV40D12	température polymère haute	
C9	PA66FV40D12	température polymère basse / température outillage basse	
C10	PA66FV40D12	température haute / débit d'injection haut	
C11	PA66FV40D12	température polymère basse	campagne 1
C12	PA66FV40D12	température polymère basse	Vérification C11
C13	PA66FV40D12	température haute	
C14	PA66FVC40	température polymère basse	
C15	PA66FV55D12	température haute	

Tableau 4.13 Nomenclature et conditions d'injection des différentes combinaisons (Figure 4.12)

La concordance entre les calculs et l'expérimentation est satisfaisante comme l'indique la Figure 4.12 pour différentes configurations (paramètres de moulage, paramètres matériaux). Toutefois, les modèles dépendent de la géométrie de la pièce et de l'alimentation. Ils ne tiennent pas compte des paramètres réels du matériau (longueurs résiduelles des fibres, viscosité...) et des interactions entre les paramètres. Il est par conséquent nécessaire de généraliser le modèle en tenant compte de la structure locale, pour qu'il soit applicable à toute matière et toute pièce. Le modèle sera dit structural.

4.5.2 Description du modèle microstructural simplifié à 5 couches

4.5.2.1 Modèle prédictif du module de flexion

Le modèle n°1 est basé sur un découpage dans l'épaisseur de l'échantillon en 5 couches symétriques par rapport au plan moyen de la pièce. Il suffit donc de connaître 3 couches pour le définir.

Les propriétés mécaniques d'une couche sont évaluées à partir du module d'Young d'un composite unidirectionnel E_L dépendant du module d'Young de la fibre (E_f) et de la matrice (E_m) (Chapitre.1 §1.3.3). Le module est pondéré par un facteur lié à l'orientation des fibres η_o et un autre lié à la longueur résiduelle des fibres η_l suivant la relation [VUK94]:

$$E_L = E_{\text{couche}} = \chi_f \cdot \eta_o \cdot \eta_l \cdot E_f + (1 - \chi_f) \cdot E_m \quad \text{Eq. 4.5}$$

avec χ_f , taux volumique de fibres dans la couche

η_o , facteur d'orientation de la couche (compris entre 0 et 1)

η_l , facteur d'efficacité de la longueur des fibres de la couche (compris entre 0 et 1)

E_f , module d'Young des fibres de verre

E_m , module d'Young de la matrice PA66 (fonction de la reprise d'humidité)

et

$$\eta_l = 1 - \frac{l_c}{2 \cdot l_f} \quad \text{Eq. 4.6}$$

où l_f est la longueur de fibre et l_c est la longueur critique définie par :

$$l_c = r_f \cdot \frac{\sigma_{rf}}{\tau_u} \quad \text{Eq. 4.7}$$

avec σ_f la contrainte à la rupture des fibres et τ_u la contrainte de cisaillement à l'interface due à la friction matrice/fibre.

Les modules de d'Young et de flexion du composite sont obtenus à partir de la relation suivante :

$$E_{\text{composite}} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i \cdot E_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad \text{Eq. 4.8}$$

Pour le module d'Young $W_i=1$, pour le module de flexion, $W_i = (e_i * z_i^2 + \frac{e_i^3}{12})$ Eq. 4.9

avec e_i , épaisseur de la couche i
 z_i , côte de la couche i par rapport à la référence

Répartition massique des fibres dans l'épaisseur :

Quels que soient les matériaux injectés (PA66 de 10% à 55% en masse de fibres de verre) et les conditions d'injection, la répartition massique dans l'épaisseur du composite (Figure 4.13) peut se décrire de la manière suivante :

- Une couche de peau d'épaisseur constante représentant 25% de l'épaisseur totale. Le taux massique y étant constant, le seul paramètre nécessaire à la description de cette couche est **le taux massique relatif en peau, $t_{r \text{ peau}}$** (rapport taux mesuré localement/taux initial du granulé).
- Une couche de cœur, centrée sur le plan moyen du composite, d'épaisseur également constante représentant 10% de l'épaisseur totale. Le taux massique de fibres dans cette couche peut être aussi considéré constant. le seul paramètre nécessaire à la description de cette couche est **le taux massique relatif en cœur, $t_{r \text{ cœur}}$** .
- Deux zones intermédiaires, d'épaisseurs constantes représentant chacune 15% de l'épaisseur totale. Le taux massique augmente progressivement de la zone de peau à la zone de cœur. Le taux moyen de cette couche est par conséquent directement calculé à partir des deux grandeurs précédentes.

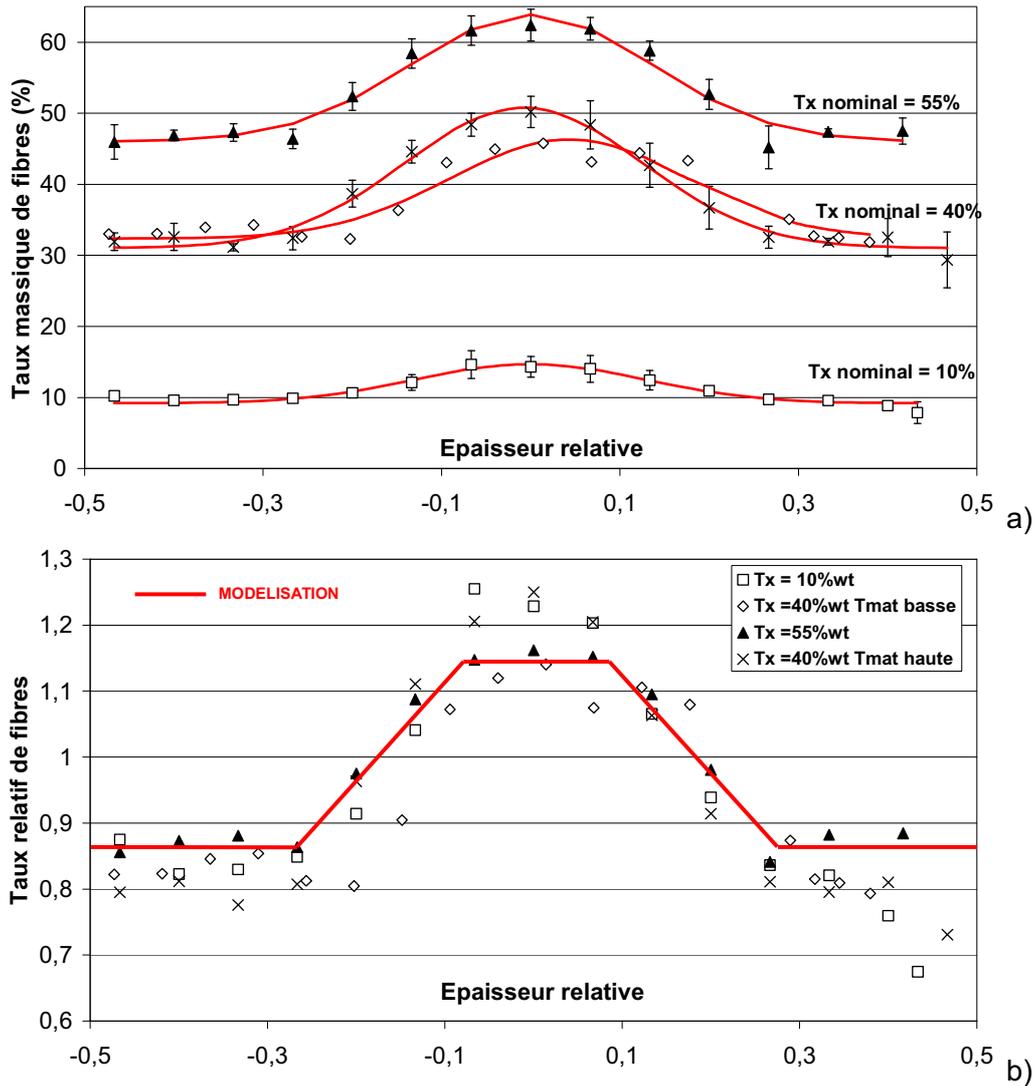


Figure 4.13 Profil de répartition du taux massique de fibres dans l'épaisseur des composites : données expérimentales (a), données du modèle 1 (b).

La structure modèle de répartition massique des fibres dans l'épaisseur est décrite à l'aide de ces trois paramètres (Tableau 4.14) et du **taux massique initial de fibres, t_n**

	MATERIAU	PA66FV10D12	PA66FV40D12	PA66FV40D12	PA66FV40D12	PA66FV55D12
M O D E L E 1	Taux massique nominal t_n	11,6 %	40,1% $T_{matière}$ basse	40,1% $T_{matière}$ haute	40,1% Débit injection haut	53,7 %
	Taux relatif peau $t_{r, peau}$	0,84	0,83	0,80	0,89	0,87
	Taux relatif cœur $t_{r, cœur}$	1,23	1,11	1,23	1,21	1,15

Tableau 4.14 Evolution du taux relatif de fibres (rapport taux mesuré/taux initial du granulé), paramètres du modèle n°1 de répartition de fibres.

Orientation des fibres dans l'épaisseur :

Le renforcement de la matrice thermoplastique par des fibres dépend aussi de leur orientation. Afin de prévoir le comportement mécanique des pièces moulées par injection, il est nécessaire de mettre en place un modèle permettant de décrire l'orientation des fibres, mais aussi l'efficacité de leur renforcement par rapport à une direction de sollicitation donnée.

Si le tenseur d'orientation avec ses composantes dans les axes de la pièce permet de définir les orientations préférentielles des fibres, le facteur d'orientation, quant à lui, caractérise l'efficacité du renforcement des fibres orientées dans une direction différente de la direction de sollicitation. Il est déterminé à partir des mesures expérimentales d'orientation à l'aide de la relation :

$$\eta_0 = \sum_i a_i \cdot \cos^4 \theta_i \quad \text{Eq. 4.10}$$

où a_i représente la proportion de fibres faisant un angle θ_i avec la direction considérée.

Le premier modèle d'orientation s'appuie, comme le modèle de répartition massique, sur la segmentation de l'épaisseur de la pièce en 5 zones. La symétrie par rapport au plan médian est toujours maintenue et réduit la nécessaire connaissance des paramètres à trois zones. Les épaisseurs respectives des couches sont identiques dans la mesure où il apparaît une bonne concordance entre les profils de répartition massique et d'orientation : la couche d'orientation perpendiculaire à la direction d'écoulement présente un taux massique supérieur au taux nominal.

La description du modèle est donc la suivante :

- une couche de peau d'une épaisseur constante égale à 25 % de l'épaisseur totale. L'efficacité du renforcement par orientation dans cette couche est déterminée par la moyenne du facteur d'orientation η_0 par rapport à une direction choisie.
- une couche intermédiaire d'épaisseur constante égale à 15% de l'épaisseur totale affectée d'un facteur d'orientation constant égal à la moyenne des facteurs d'orientation expérimentaux déterminés dans cette couche.
- une couche de cœur d'épaisseur égale à 10% de l'épaisseur totale affectée d'un facteur d'orientation constant égal à la moyenne des facteurs d'orientation expérimentaux déterminés dans cette couche.

La comparaison entre les données expérimentales et les paramètres pris en compte pour la modélisation est présentée sur la Figure 4.14 pour le sens de l'écoulement (direction 1) et la Figure 4.15 pour le sens perpendiculaire à l'écoulement (direction 2).

Les facteurs d'orientation calculés pour différentes formulations et conditions d'injection suivant l'axe d'écoulement, $\eta_{0(1)}$, et perpendiculairement à l'axe d'écoulement, $\eta_{0(2)}$, sont reportés au Tableau 4.15.

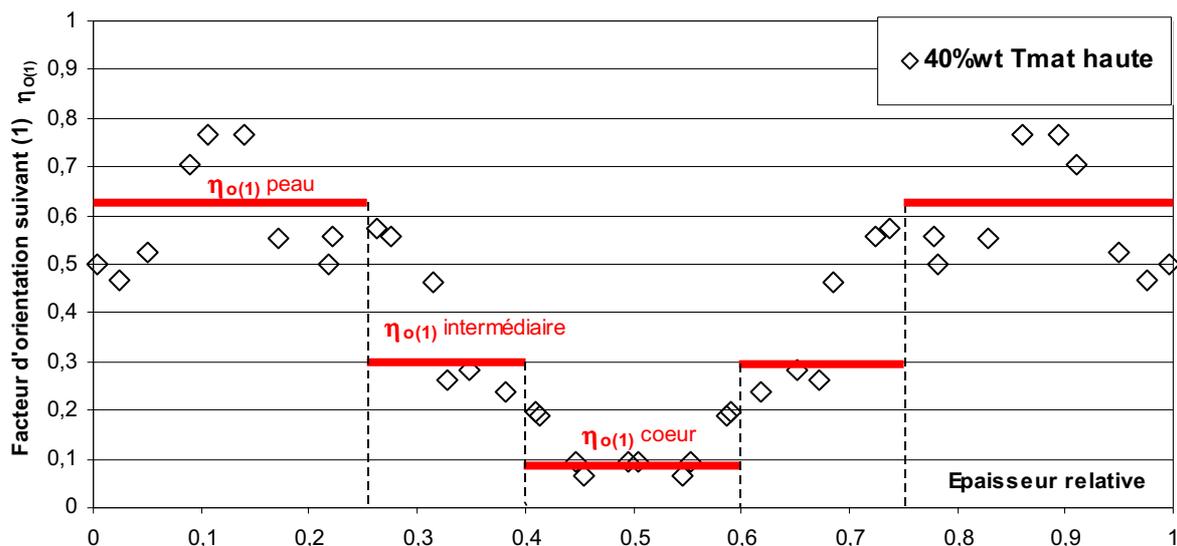


Figure 4.14 Profil du facteur d'orientation dans l'épaisseur par rapport à la direction d'écoulement ($\vec{1}$). Modèle n°1.

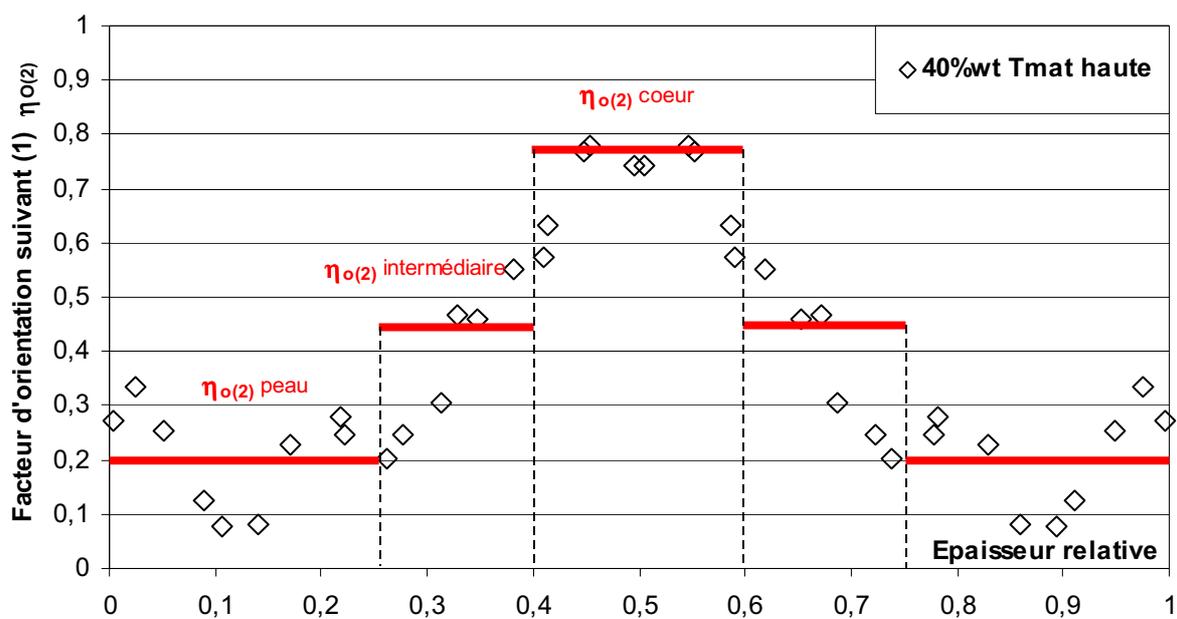


Figure 4.15 Profil du facteur d'orientation dans l'épaisseur par rapport à la direction d'écoulement ($\vec{2}$). Modèle n°1.

La viscosité du matériau influence l'orientation des fibres en peau et à cœur du matériau (Figure 4.16). L'augmentation de la viscosité génère une orientation des fibres suivant la direction d'écoulement plus importante dans la zone de peau. Le facteur d'orientation à cœur présente une dépendance de la viscosité beaucoup plus limitée. Cette dépendance de l'orientation en peau avec la viscosité apparente du matériau, reste à expliciter.

MATERIAU		PA66FV10D12	PA66FV40D12	PA66FV40D12	PA66FV55D12	
Taux massique de fibres		11,6 %	40,1% $T_{matière}$ basse $\Phi : 83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	40,1% $T_{matière}$ haute $\Phi : 83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	53,7 %	
M O D E L E 1	$\eta_{o(1)}$	peau	0,528 $\pm 0,071$	0,667 $\pm 0,097$	0,593 $\pm 0,119$	0,631 $\pm 0,108$
		intermédiaire	0,458 $\pm 0,097$	0,446 $\pm 0,191$	0,396 $\pm 0,153$	0,291 $\pm 0,227$
		cœur	0,330 $\pm 0,084$	0,180 $\pm 0,116$	0,128 $\pm 0,060$	0,245 $\pm 0,055$
		global	0,440	0,501	0,418	0,437
	$\eta_{o(2)}$	peau	0,241 $\pm 0,045$	0,144 $\pm 0,076$	0,211 $\pm 0,093$	0,172 $\pm 0,057$
		intermédiaire	0,294 $\pm 0,053$	0,337 $\pm 0,166$	0,372 $\pm 0,140$	0,450 $\pm 0,200$
		cœur	0,392 $\pm 0,087$	0,574 $\pm 0,119$	0,700 $\pm 0,092$	0,472 $\pm 0,097$
		global	0,308	0,291	0,381	0,324

Tableau 4.15 Valeurs des paramètres du modèle 1 d'orientation.

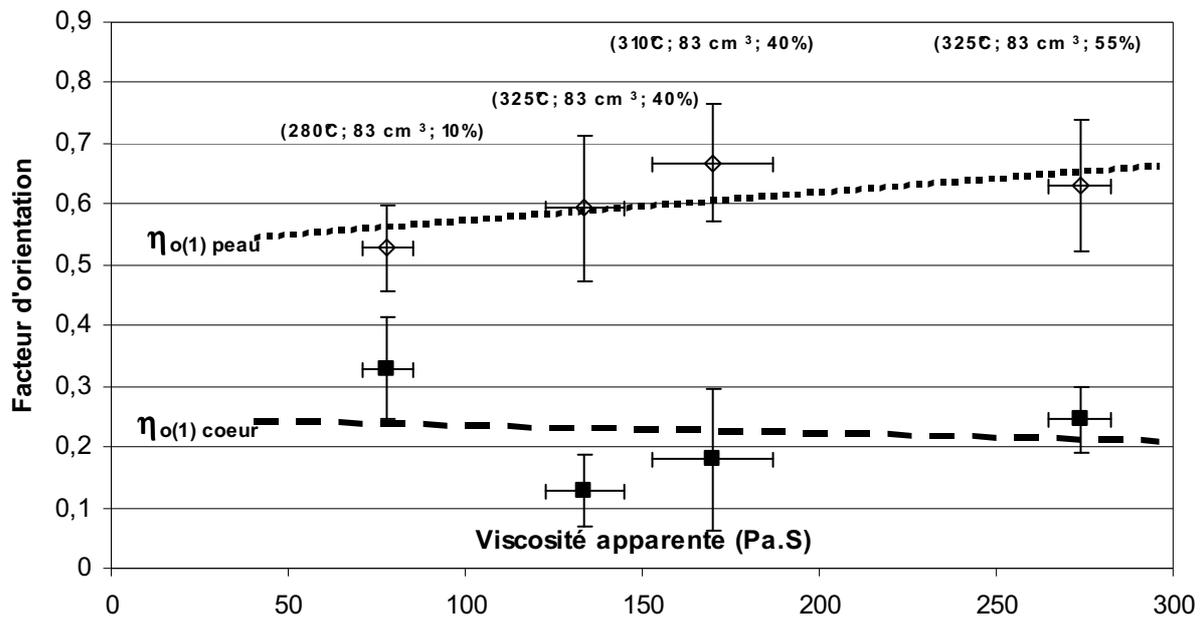


Figure 4.16 Evolution des facteurs d'orientation suivant la direction (1) en peau $\eta_{o(1)_{peau}}$ et à cœur $\eta_{o(1)_{cœur}}$ en fonction de la viscosité apparente du matériau.

La confrontation des résultats du calcul avec les valeurs expérimentales (Tableau 4.16) montre une bonne corrélation dans les sens de l'écoulement lorsque les taux de fibres initiaux sont élevés. Dans le sens transversal, l'écart est un peu plus élevée (6 à 15%), mais reste acceptable compte tenu des écarts types de la mesure (de $\pm 3\%$ à $\pm 6\%$). Pour les taux les plus faibles (10 % en masse dans ce cas), l'erreur commise dépasse les 20% que ce soit dans le sens de l'écoulement ou dans le sens transversal, probablement provoqué par une

erreur d'appréciation de la répartition massique des fibres dans l'épaisseur qui s'écarte un peu plus du chemin conventionnel défini (Figure 4.13).

Taux nominal massique de fibres		10 %	40% Tinjection basse	40% Tinjection haute	55%
Module longitudinal de flexion (MPa)	Expérimental	4240 ± 150	8330 ± 530	8020 ± 310	11450 ± 240
	MODELE 1	(-25,2%)	(+5,4%)	(=)	(-7,7%)
Module transversal de flexion (MPa)	Expérimental	2928 ± 90	4746 ± 430	5004 ± 150	7850 ± 280
	MODELE 1	(+38%)	(+13,1%)	(-6,9%)	(+15,1%)

Tableau 4.16 Confrontation calcul / expérience pour le modèle n°1 prédictif du module de flexion

4.5.2.2 Modèle prédictif de la contrainte de flexion

La détermination micromécanique de la contrainte de flexion peut, en première approche, s'effectuer selon une méthode dérivée de celle de KELLY et TYSON [KEL65b] établie en traction lorsque le transfert de charge fibre/matrice s'effectue par glissement. Ce modèle distingue trois contributions (Chapitre 1 § 1.3.3) : celle des fibres de longueur sous-critique, celle des fibres de longueur sur-critique et celle de la matrice.

Soit:

$$\sigma_c = \left\{ \sum_i \frac{\tau_u \cdot l_i \cdot \chi_{fi}}{d} + \sum_j \sigma_{uf} \cdot \chi_{fj} \cdot \left(1 - \frac{\sigma_{uf} \cdot d}{4 \cdot \tau_u \cdot l_j} \right) \right\} + (1 - \chi_f) \cdot \sigma'_m \quad \text{Eq 4.11}$$

où

τ_u est la contrainte de cisaillement interfaciale (25-30 MPa [THO00])

l_i et l_j sont les longueurs de fibres inférieures et supérieures à l_c (longueur critique)

χ_{fi} et χ_{fj} sont les taux volumiques correspondantes aux fibres de longueur l_i et l_j

σ'_m est la contrainte supportée par la matrice au moment de la rupture des fibres

d est le diamètre de la fibre

σ_{uf} est la contrainte supportée par les fibres au moment de la rupture du composite.

Cette valeur est déterminée expérimentalement (1750 MPa ± 250 pour un PA66 [THO00]) et prend compte de l'endommagement des fibres au cours de la mise en oeuvre (niveau de contraintes élevé lors de l'injection). La valeur de contrainte à la rupture de la fibre est ainsi plus faible que celle déterminée sur des fibres de verre "vierges" (3200 MPa)

$$\sigma_{uf} = E_f \cdot \varepsilon_{uc} \quad \text{Eq 4.12}$$

avec :

E_f module de la fibre

ε_{uc} déformation du composite à σ_{max}

Ainsi, à partir de la loi de comportement de la matrice PA66 (déterminée expérimentalement), de la déformation des composites à la contrainte maximale de flexion, des longueurs moyennes en nombre dans la zone de peau qui supporte la majeure partie de

la contrainte, de la longueur critique calculée à partir des valeurs expérimentales déterminées par Thomason [THO00] (Eq 4.7), il est possible de calculer l'évolution de la contrainte de flexion avec le taux de fibres (Tableau 4.17)

Taux massique de fibres		10 %	40% Tinjection basse	40% Tinjection haute	55%
Contrainte maximale de flexion (MPa)	Modèle 1 Longitudinal	91 (-46%)	235 (-13%)	205 (-23%)	319 (-5%)
	Expérimental Longitudinal	167 ± 5	271 ± 12	266 ± 6	337 ± 9
	Modèle 1 Transversal	73 (-48%)	88 (-49%)	105 (-47%)	115 (-52%)
	Expérimental Transversal	141 ± 3	175 ± 9	197 ± 12	241 ± 8

Tableau 4.17 Confrontation calcul / expérience pour le modèle n°1 ; prédictif de la contrainte maximale de flexion

D'une manière générale le modèle sous-estime systématiquement la contrainte maximale, et ce d'autant plus dans le sens transversal. Les faibles taux de renforcement apparaissent là encore largement en dehors du champ d'application des modèles.

4.5.2.3 Bilan

En ce qui concerne l'estimation du module, le modèle n°1 développé donne satisfaction à l'exception des taux les plus faibles.

Pour la contrainte maximale de flexion, l'adaptation d'un modèle micromécanique basé sur des essais de traction au cas plus complexe de la flexion associant des contraintes normales de traction et de compression sur les couches externes à des contraintes de cisaillement, n'est en revanche pas satisfaisante.

Toujours sur la base de ce modèle 1, il est possible d'établir des corrélations linéaires entre le module et la contrainte maximale de flexion et ce, quels que soit la construction de l'outillage (taille et position de l'alimentation, forme de la pièce (en évaluant une pièce de type demi-réservoir ou éprouvette) ou son épaisseur, le taux de dilution initial, le diamètre initial des fibres ou encore la position de mesure et les conditions de transformation (Figures 4.17 et 4.18). Cette corrélation est directement liée à nature de la matrice, comme le montre la droite parallèle obtenue avec le polypropylène (Figure 4.18).

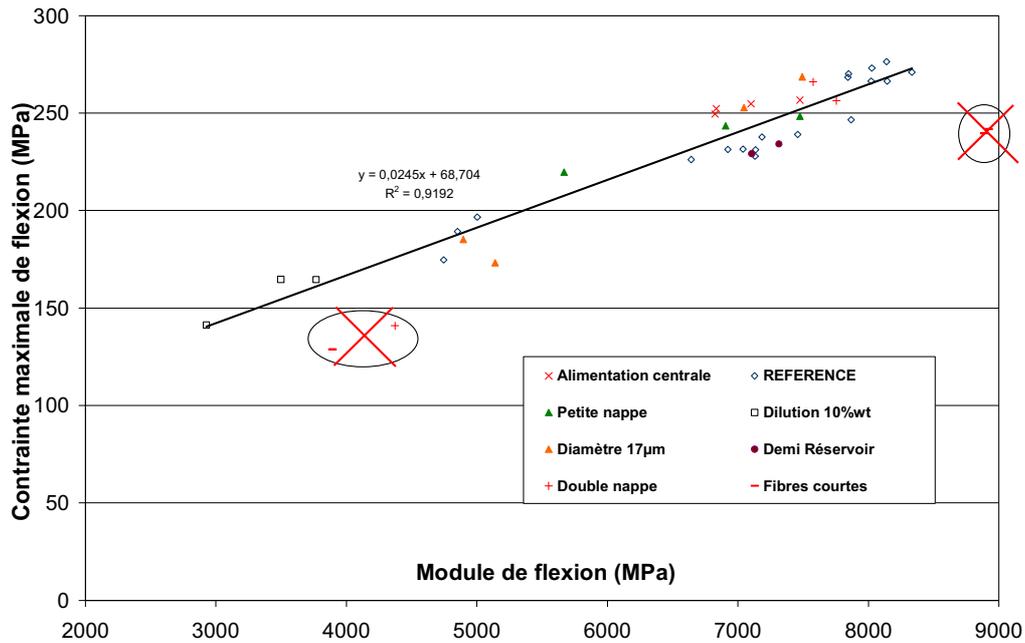


Figure 4.17 Corrélation entre le module et la contrainte maximale de flexion : Influence des géométries de la pièce et de l'alimentation, du facteur de forme et du taux de dilution. Matériaux utilisés (base PA66): PA66FV10D12, PA66FV40D12 (référence), PA66FVD17, PA66FVC40

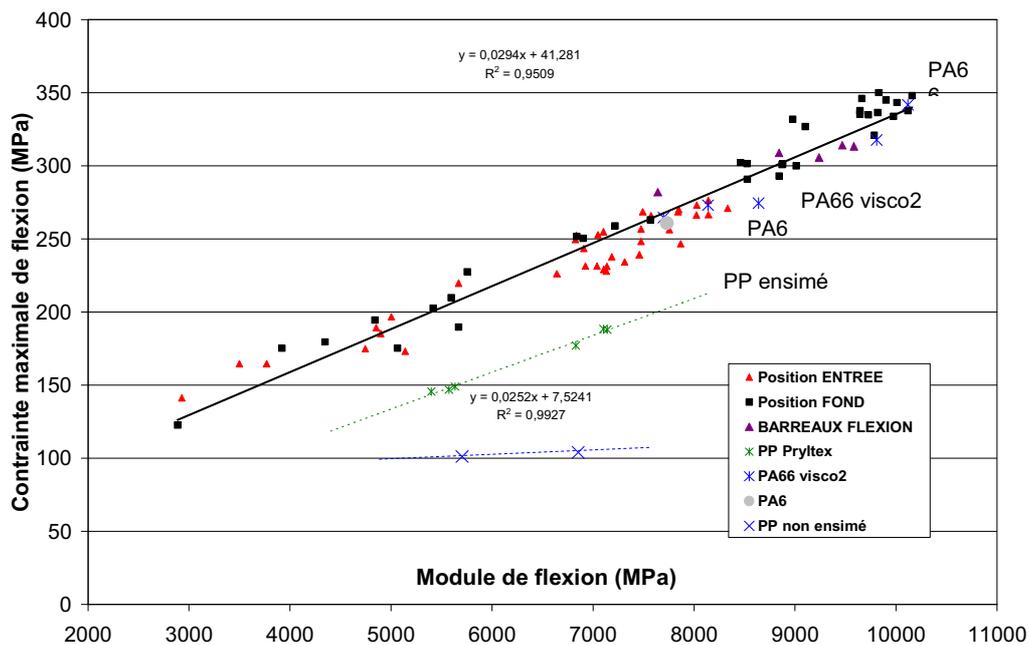


Figure 4.18 Corrélation entre le module et la contrainte maximale de flexion : Influence de la géométrie de la pièce, de la position des prélèvements, des matériaux et des conditions de moulage. Matériaux utilisés: PA66FV40D12 (référence), PA66FV10D12, PA66FV40D17, PA66V2FV40D12, PA66FVC40 PA6FV40D12, PPFV40D17AC (Pryltex) et PPFV40D17SC.

Il existe par conséquent une nette corrélation entre ces deux grandeurs, quels que soient la position de prélèvement, les conditions d'injection (températures, débit), le taux massique de fibres (10% à 55%), la position et la géométrie des seuils d'alimentation (nappe, nappe simple, alimentation centrale), la forme de la pièce et son épaisseur (plaque avec accidents de formes, éprouvettes, pièce de type demi-réservoir). Seuls les cas de la nappe double (solicitation transversale) et des composites à renforts courts s'éloignent de la ligne de corrélation. Ces deux cas particuliers présentent une diminution de la contrainte

maximale de flexion en raison de la présence d'une ligne de recollement dans la cas de l'alimentation en nappe double et de renforts de taille sous-critique dans le cas des composites renforcés de fibres courtes. Avec le calcul initial du module de flexion, et quelques essais de caractérisation ponctuelle sur éprouvettes, il est alors possible de prédire avec pertinence la contrainte maximale de flexion qui servira ensuite à alimenter les modèles de fluage.

Afin d'améliorer les précisions du calcul, il est toutefois possible de développer des modèles plus adaptés à l'évaluation de ces grandeurs (module et contrainte maximale de flexion). Ce développement abordé ici (§4.5.3), même si, en première approche, le modèle n°1 pourrait donner satisfaction pour des taux de renforcement supérieurs ou égaux à 30%.

4.5.3 Description du modèle microstructural évolué discrétisé dans l'épaisseur

4.5.3.1 Modèle de répartition massique des fibres dans l'épaisseur :

Le modèle n°2 décrit l'épaisseur du composite (en position Entrée) à l'aide d'une loi de type gaussien. En effet, cette loi permet une description correcte de tous les profils de répartition déterminés expérimentalement (influence du procédé, du matériau). De plus, chaque paramètre possède un sens physique:

$$tx = tx_0 + a \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x - x_0}{b}\right)^2\right) \quad \text{Eq. 4.13}$$

avec : tx , taux massique local de fibres (%)

tx_0 , taux massique local de fibres au point d'abscisse $x = -0,5$ et $x = 0,5$, c'est à dire en peau.

a , amplitude du pic (variation entre les taux minimal et maximal, i.e. ici différence entre le taux à cœur et le taux en peau).

b , demi-largeur du pic à mi-hauteur, indicateur de l'épaisseur de la zone de cœur.

x_0 , abscisse de symétrie de la fonction.

Ce modèle comporte quatre paramètres. Or, si l'on considère la valeur des paramètres déterminés par régression pour les différentes formulations ou conditions d'injection au Tableau 4..18, il apparaît que les valeurs de x_0 sont toujours très proches de 0, ce qui signifie que **la structure est symétrique par rapport au plan moyen**. Dans un seul cas, la valeur de x_0 s'éloigne légèrement de zéro (à 0,0428), ce qui décale le centre de symétrie de 4,28% de l'épaisseur du composite. Ce décalage n'est pas significatif et est imputable à la technique expérimentale utilisée.

Par ailleurs, les valeurs de b sont très proches. L'écart type des valeurs de b déterminées est inférieur à 4,4% de la valeur moyenne de b . Cet écart type est, de plus, inférieur aux écarts types déterminés pour une même série. La valeur de b est quasiment constante, quelle que soit la formulation ou les conditions d'injection utilisées : **l'épaisseur des différentes couches est donc quasiment constante**.

Ce modèle permet de confirmer les deux hypothèses utilisées dans le modèle 1. De plus, si interviennent formellement quatre paramètres, il apparaît que dans les configurations de moulage utilisées (géométrie de l'empreinte, vis), seuls deux paramètres, **le taux aux extrémités (peaux) tx_0** et **l'amplitude a** , sont influencés de manière significative par la modification de la formulation ou des conditions d'injection. Ces deux paramètres reflètent, comme dans le cas du modèle 1, les variations entre le taux local en peau et le taux local à cœur. Il est donc possible de retenir également un troisième paramètre dans le cas du modèle 2, à savoir le **taux massique nominal** de fibres (tx_n).

MATERIAU	PA66FV10D12	PA66FV40D12	PA66FV40D12	PA66FV40D12	PA66FV55D12
Taux massique initial de fibres	11,6 %	40,1% $T_{\text{matière basse}}$ $\Phi : 83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	40,1% $T_{\text{matière haute}}$ $\Phi : 83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	40,1% $T_{\text{matière basse}}$ $\Phi : 237 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	53,7 %
a (amplitude)	5,5113 $\pm 0,437$	13,9628 $\pm 1,1866$	19,773 $\pm 0,8071$	13,8218 $\pm 1,3535$	17,8726 $\pm 1,2406$
b (demi-largeur du pic à mi-hauteur)	0,1284 $\pm 0,0139$	0,1331 $\pm 0,0171$	0,1328 $\pm 0,0074$	0,121 $\pm 0,0158$	0,1355 $\pm 0,0132$
x_0 (abscisse de symétrie)	-0,0007 $\pm 0,0106$	0,0428 $\pm 0,0121$	-0,0077 $\pm 0,0056$	0,0 147 $\pm 0,0125$	0,0007 $\pm 0,0093$
tx_0 (taux massique en peau)	9,1865 $\pm 0,2727$	32,3558 $\pm 0,8604$	31,0194 $\pm 0,5218$	35,9329 $\pm 0,7813$	45,987 $\pm 0,8907$
Coefficient de corrélation R^2	0,97	0,96	0,99	0,94	0,97
Erreur type d'estimation	0,59	1,75	1,10	1,92	1,64

Tableau 4.18 Evolution des paramètres du modèle n°2 pour la répartition massique des fibres dans l'épaisseur.

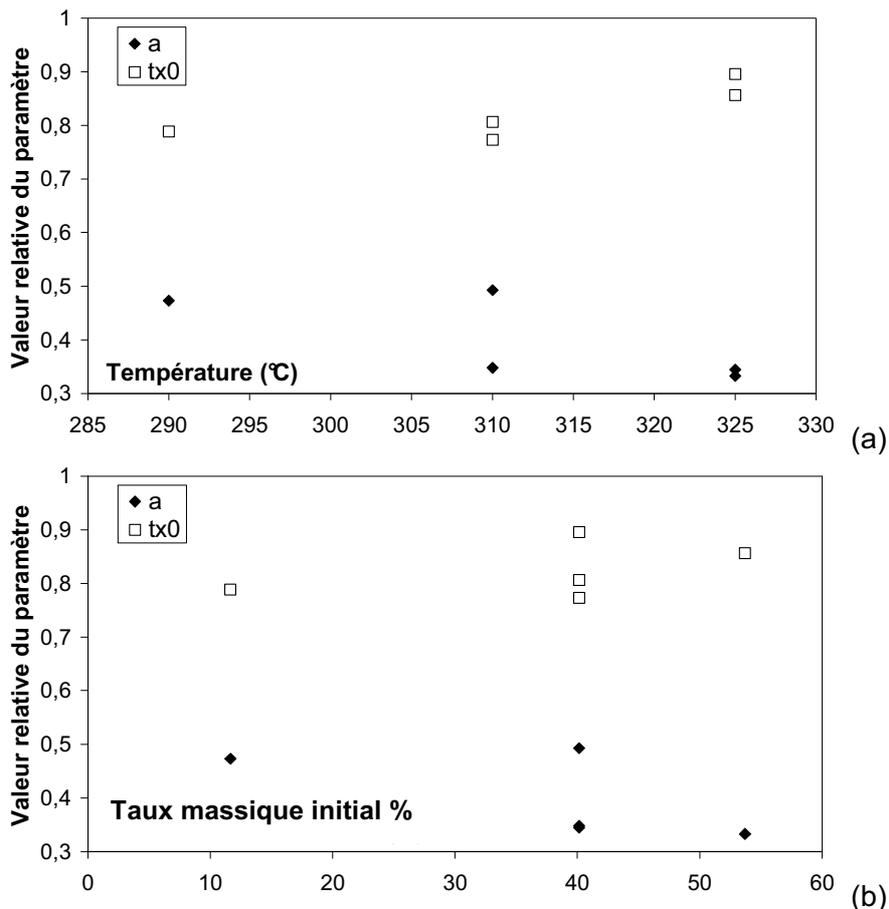


Figure 4.19 Evolution des paramètres a et tx_0 en fonction de la température (a) et du taux massique nominal (b).

Les paramètres du modèle de répartition massique des fibres de verre dans l'épaisseur du matériau ne sont pas directement corrélés entre eux mais semblent directement liés au taux massique initial de fibres et à la température d'injection (Figure

4.19). Une des propriétés intrinsèques d'un matériau influencée à la fois par la température et le taux de renforts pourrait être la viscosité.

Les Figures 4.20 et 4.21 montrent l'évolution des caractéristiques de répartition massique des fibres avec la viscosité apparente du matériau déterminée à l'aide de la méthode exposée au Chapitre 2 § 2.3.7

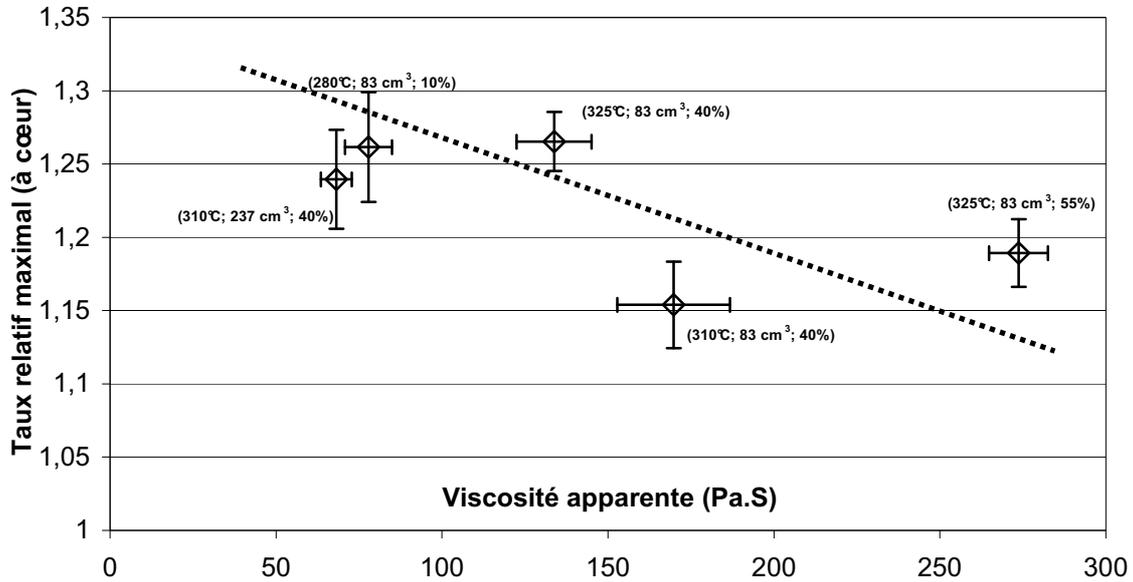


Figure 4.20 Evolution du taux relatif de renforts à cœur ($\frac{(tx_0 + a)}{tx_n}$) avec la viscosité apparente du matériau lors du moulage.

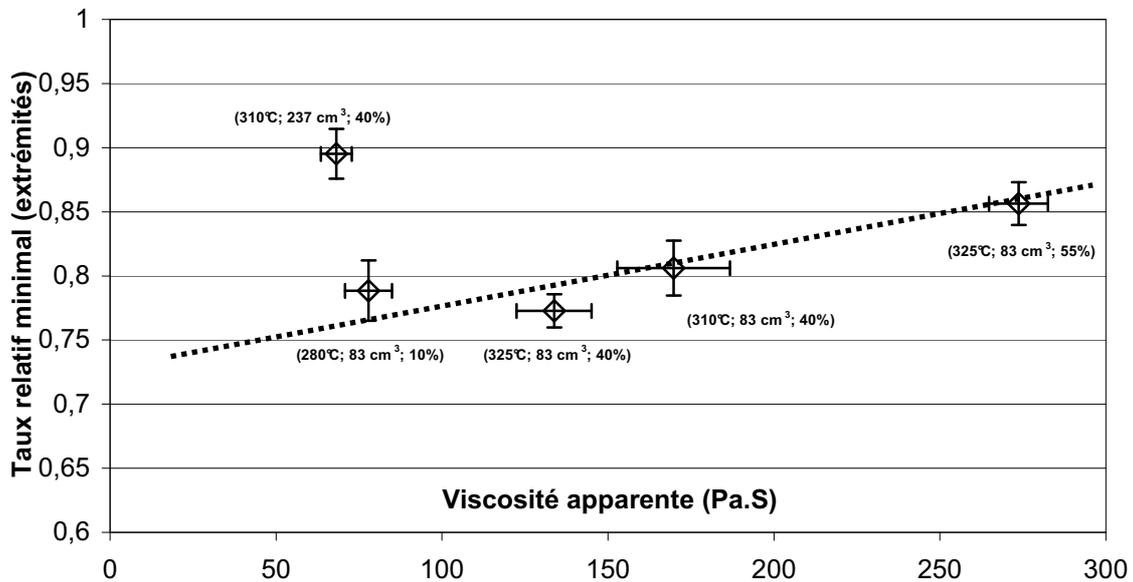


Figure 4.21 Evolution du taux relatif de renforts en peaux ($\frac{tx_0}{tx_n}$) avec la viscosité apparente du matériau lors du moulage.

Les taux massiques relatifs en peau ($\frac{tx_0}{tx_n}$) et à cœur ($\frac{(tx_0 + a)}{tx_n}$) présentent une corrélation avec la viscosité apparente pour différents taux massiques nominaux (de 10% à 55%), températures matière (280°C à 325°C) et débit d'injection (83 cm³ à 237 cm³). Le phénomène de ségrégation diminue lorsque la viscosité du matériau augmente. La diminution de l'hétérogénéité est reflétée par l'augmentation du taux massique aux extrémités (Figure 4.21) et la diminution du taux massique à cœur (Figure 4.20). Une exception notable est à signaler toutefois pour le taux relatif en peaux dans le cas du débit d'injection élevé. En effet, dans ce cas, le profil de répartition massique dans l'épaisseur présente une singularité aux extrémités avec un taux de renforts en surface proche du taux initial, qui reste à expliquer.

Ce modèle n°2 de répartition massique des fibres de verre permet de décrire la structure particulière dans l'épaisseur des pièces en position Entrée en PA66 renforcé de fibres de verre longues moulées par injection. La viscosité du matériau fondu apparaît comme le facteur d'influence de la ségrégation des renforts observée entre les zones de peau et de cœur. Plus la viscosité est faible, plus l'hétérogénéité entre le cœur et la surface est importante. Cela conforte le mécanisme proposé de ségrégation de fibres lors du remplissage car celui-ci est dépendant de la température du matériau et de la notion d'encombrement des fibres (taux initial).

4.5.3.2. Modèles d'orientation des fibres

La seconde approche adoptée pour la description de l'orientation des fibres dans l'épaisseur du matériau est schématisée à la Figure 4.22. Elle s'inspire de l'analogie proposée par HALPIN et KARDOS qui assimilent un composite quasi-isotrope à une succession de plis unidirectionnels [HAL78] (Figure 4.23).

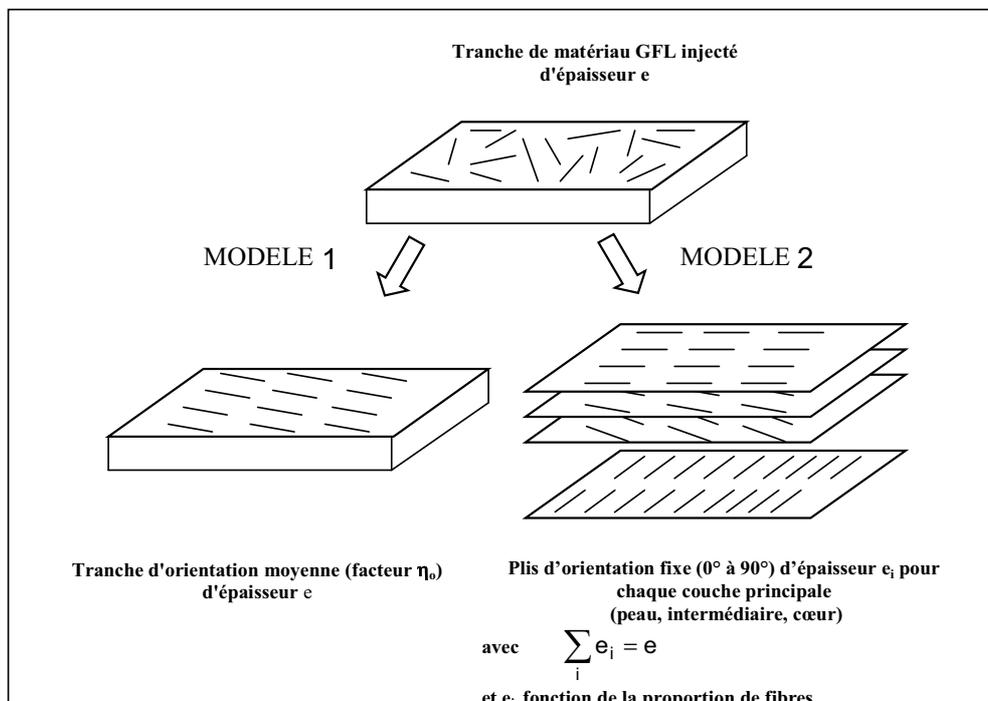


Figure 4.22 Schéma des modèles d'orientations utilisés dans le modèle n°2 par rapport au modèle n°1.

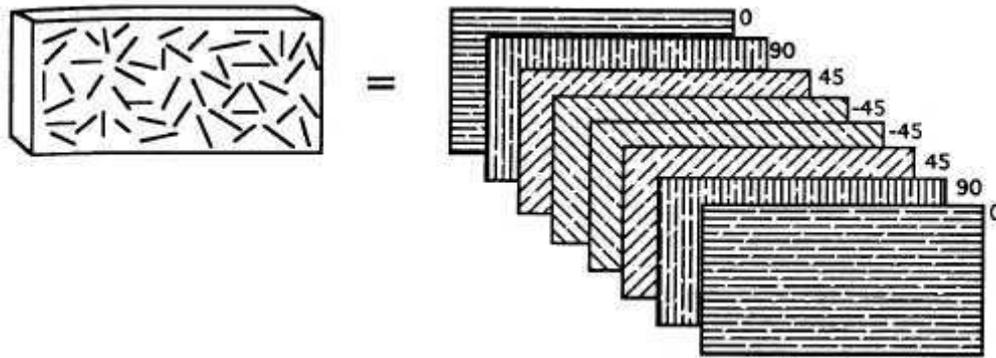


Figure 4.23 Analogie d'un composite isotrope renforcé de fibres avec un stratifié $[0/90/\pm 45]_s$, proposé par Halpin et Kardos [HAL78]

Dans la présente étude, la pièce est toutefois découpée en plis unidirectionnels présentant une épaisseur variable (à la différence de l'approche HALPIN-KARDOS). De plus, au vu de la répartition hétérogène du taux de fibres dans l'épaisseur, un découpage principal est effectué constituant 3 zones, une zone de peau, une zone intermédiaire et une zone de cœur (symétrie par rapport au plan moyen). Pour chacune de ces zones, l'épaisseur de chaque pli d'orientation θ est proportionnelle à la proportion de fibres d'orientation comprise entre $(\theta - 5^\circ)$ et $(\theta + 5^\circ)$. La représentation du stratifié nécessite en outre de définir la séquence d'empilement des plis, importante dans le cas d'une sollicitation en flexion.

Chaque condition de moulage ou de formulation ne sera pas détaillée en terme d'épaisseurs relatives de chaque pli, car la comparaison n'est pas pertinente du fait du nombre important de plis.

Des constats d'ordres généraux sur cette méthode d'investigation peuvent être formulés pour l'ensemble des échantillons :

- A partir de la base de données expérimentales de mesure d'orientation des fibres, il est possible de reconstruire l'histogramme d'orientation, de calculer les différentes composantes du tenseur d'orientation et le facteur d'orientation par rapport à n'importe quelle direction (par simple ajout de l'angle de rotation).
- La répartition des orientations des fibres est symétrique par rapport au plan médian de la plaque. Une **définition symétrique et équilibrée** de la structure stratifiée s'impose alors.
- L'ordre de l'empilement amène un choix supplémentaire à aborder ultérieurement.

Ce modèle n°2 permet une définition beaucoup plus rigoureuse de l'orientation des fibres au sein du matériau. Il ne permet, cependant, pas de suivre l'évolution de paramètres particuliers du fait du nombre important de valeurs d'entrées (disponibles directement à partir des valeurs expérimentales). Il donne accès en outre à la répartition des contraintes au sein du matériau lors d'une sollicitation mécanique.

4.5.3.3 Modèle microstructural évolué et bilan

A partir des définitions de la répartition massique des fibres dans l'épaisseur (Tableau 4 18) et de la description de l'orientation des fibres par plis e_i d'orientations η_i , le protocole de calcul est le suivant :

- Description de chaque couche principale (Figure 4.24) avec affinement par itération

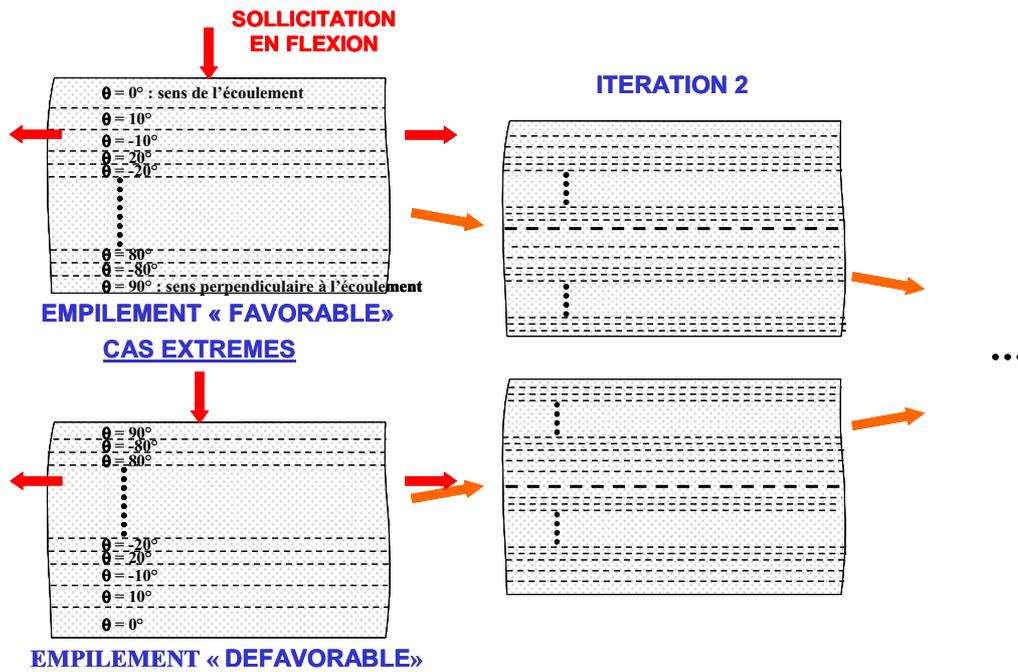


Figure 4.24 Définition de la structure composite multicouche

- Calcul du module de flexion (Figure 4.25)

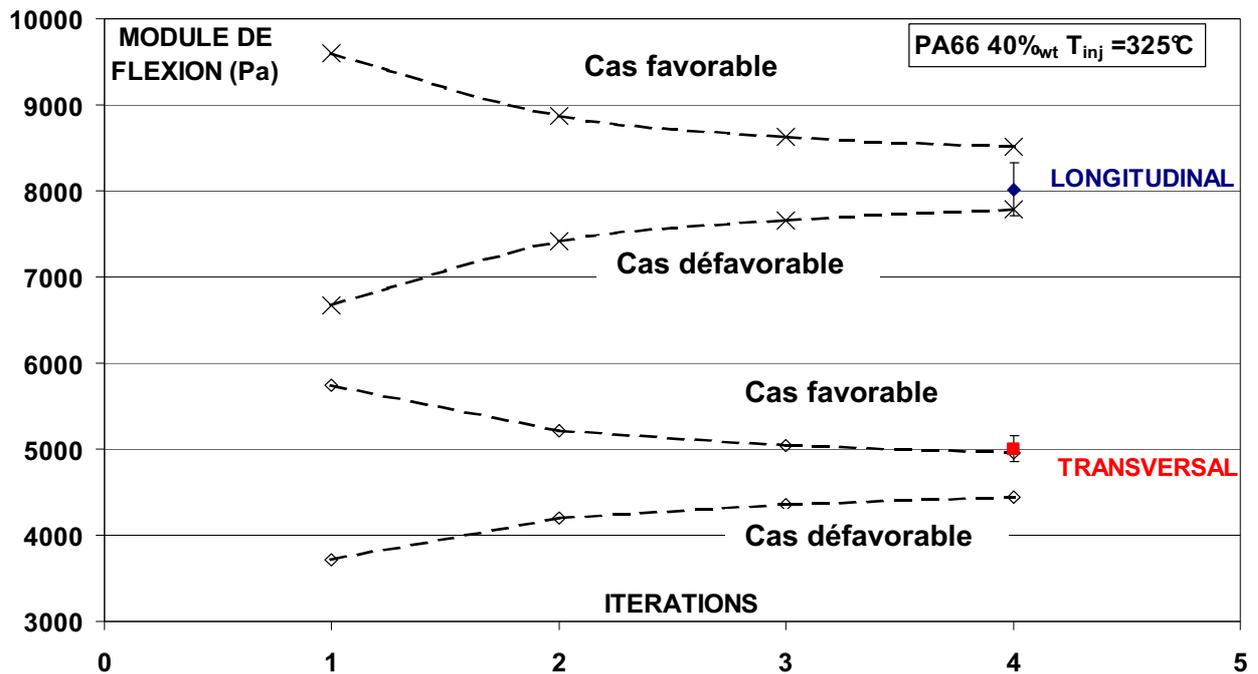


Figure 4.25 Calcul des modules de flexion PA66FV40D12 dans le sens longitudinal et transversal par itération successive d'affinement de structure.

- Détermination des contraintes de flexion par méthode inverse (Figure 4.26)

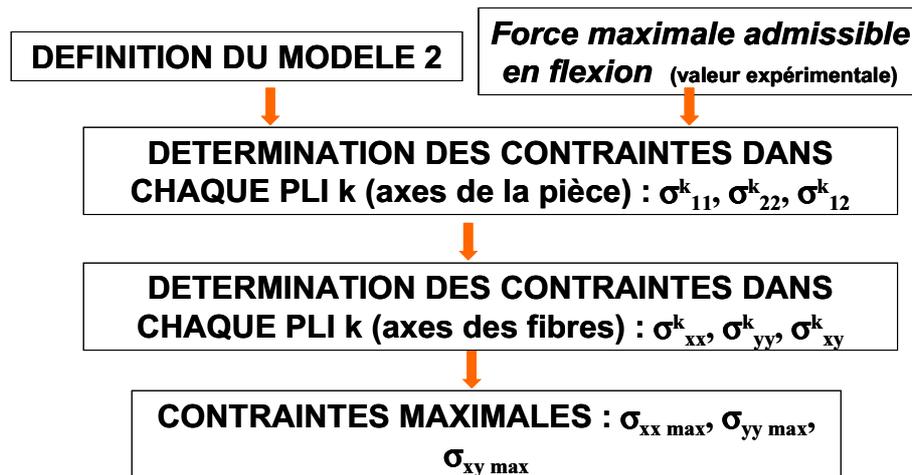


Figure 4.26 Calcul des contraintes de flexion par méthode inverse. (1,2) repère lié à la pièce ; (x,y) repère lié au pli k ; 1 sens longitudinal (direction de l'écoulement) ; 2 sens transversal ; x sens des fibres ; y sens perpendiculaire aux fibres

L'utilisation d'une description plus rigoureuse et proche de la réalité de la structure composite des pièces injectées en matériaux GFL permet d'améliorer considérablement la précision du calcul (Tableau 4.19). L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'il n'existe actuellement aucun code de calcul commercial capable de prédire avec précision la structure du composite (orientation et taux de fibres locaux). Il faut donc passer par une caractérisation expérimentale longue de cette structure pour accéder à la précision désirée, ce qui ôte de fait tout intérêt même au modèle dont la vocation est la prédiction évitant l'expérimentation poussée.

Taux massique de fibres nominal		10 %	40% Tinjection basse	40% Tinjection haute	55%
Module longitudinal de flexion (MPa)	Expérimental	4240 ± 150	8330 ± 530	8020 ± 310	11450 ± 240
	MODELE 2	(-6,8%)	(+6,7%)	(+1,6%)	(-12,3%)
Module transversal de flexion (MPa)	Expérimental	2928 ± 90	4746 ± 430	5004 ± 150	7850 ± 280
	MODELE 2	(-9,5%)	(+8,3%)	(-6,1%)	(+14,4%)

Tableau 4.19 Confrontation calcul / expérience pour le modèle n°2 prédictif du module de flexion

4.5.4 Validation des modèles structuraux simplifiés de prévision

La validation sur la pièce industrielle se fait à partir du modèle n°1 (moins complexe). Il s'agit de vérifier la possibilité de généralisation du modèle à une pièce de plus grande dimension, d'épaisseur et de géométrie différentes moulée avec le même matériau.

La pièce est un demi-réservoir (Figure 4.27), injecté en PA66FV40D12, aux conditions standard d'injection donnant les meilleures propriétés sur la plaque (Tableau 2.4, Chapitre 2). La transposition des paramètres de fabrication se fait par l'utilisation de grandeurs physiques spécifiques (débits, pressions spécifiques, vitesse circonférentielle de la vis...).

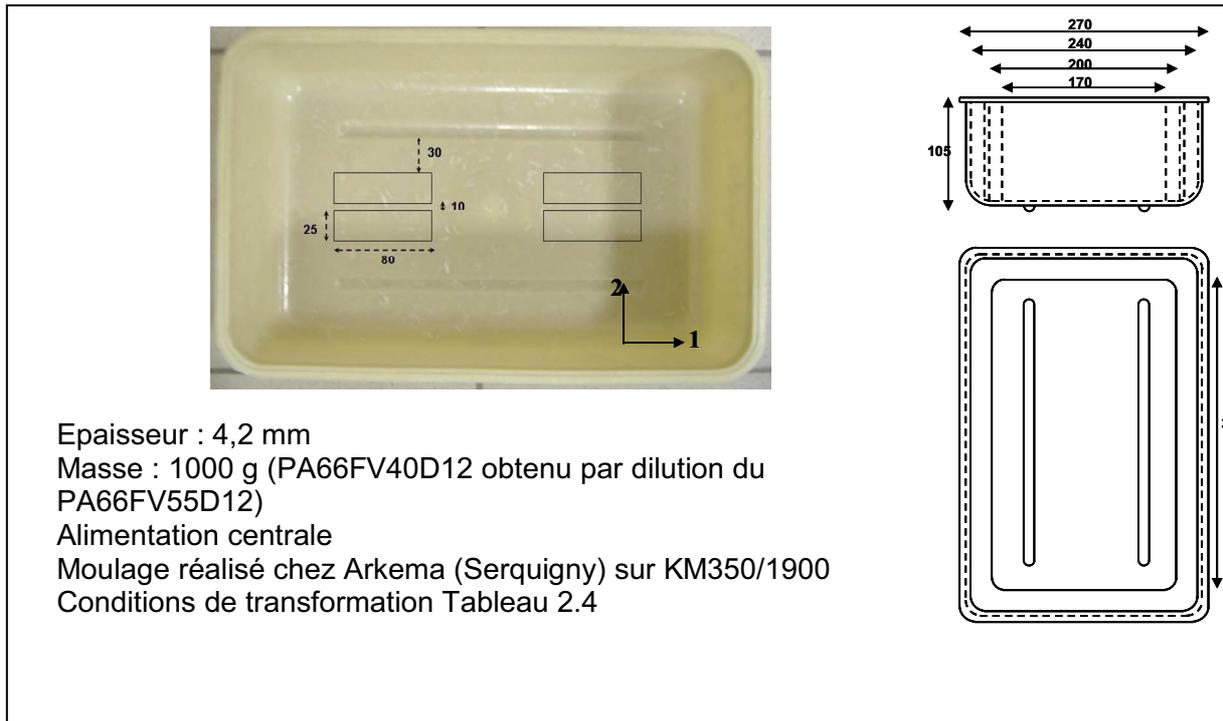
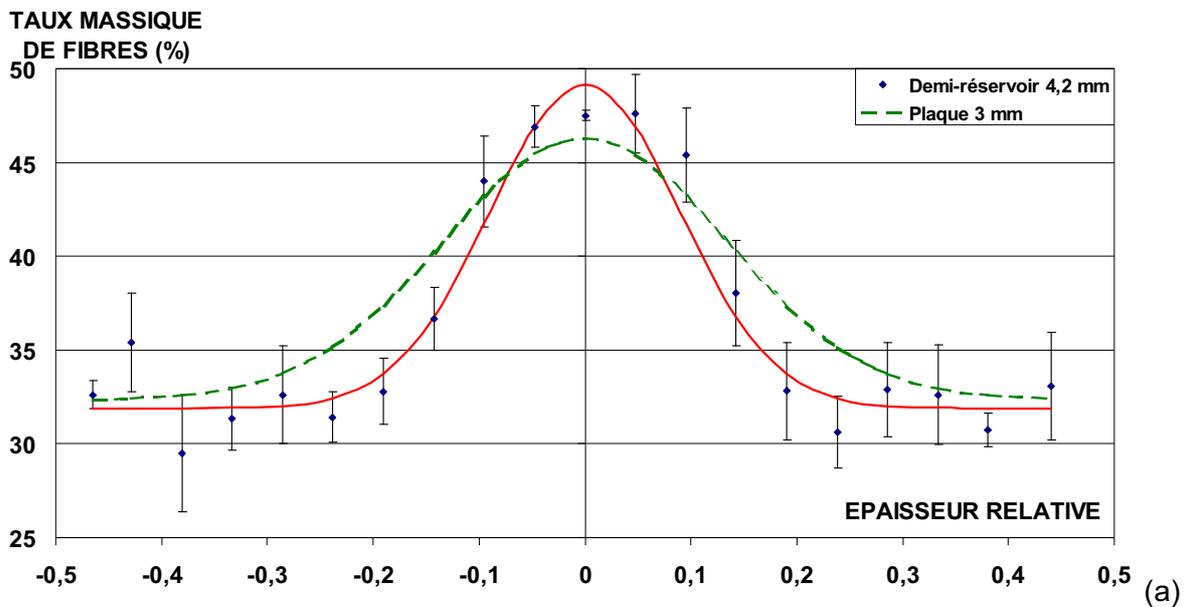
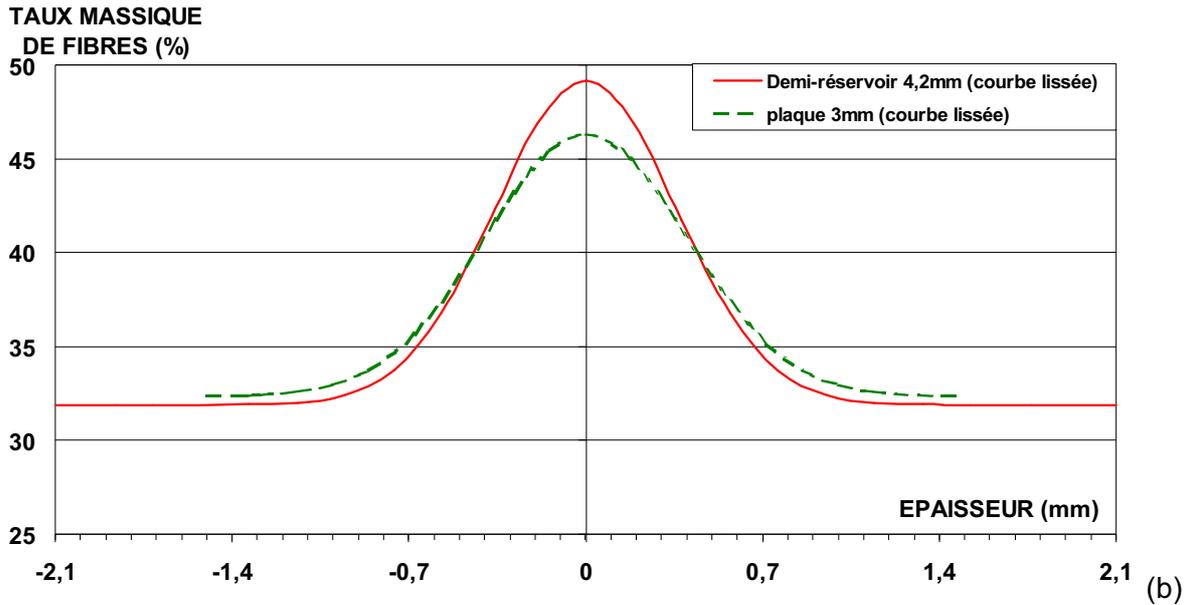


Figure 4.27 Géométrie de la pièce industrielle et schéma de prélèvement des éprouvettes.

- Répartition du taux massique de fibres dans l'épaisseur des pièces :

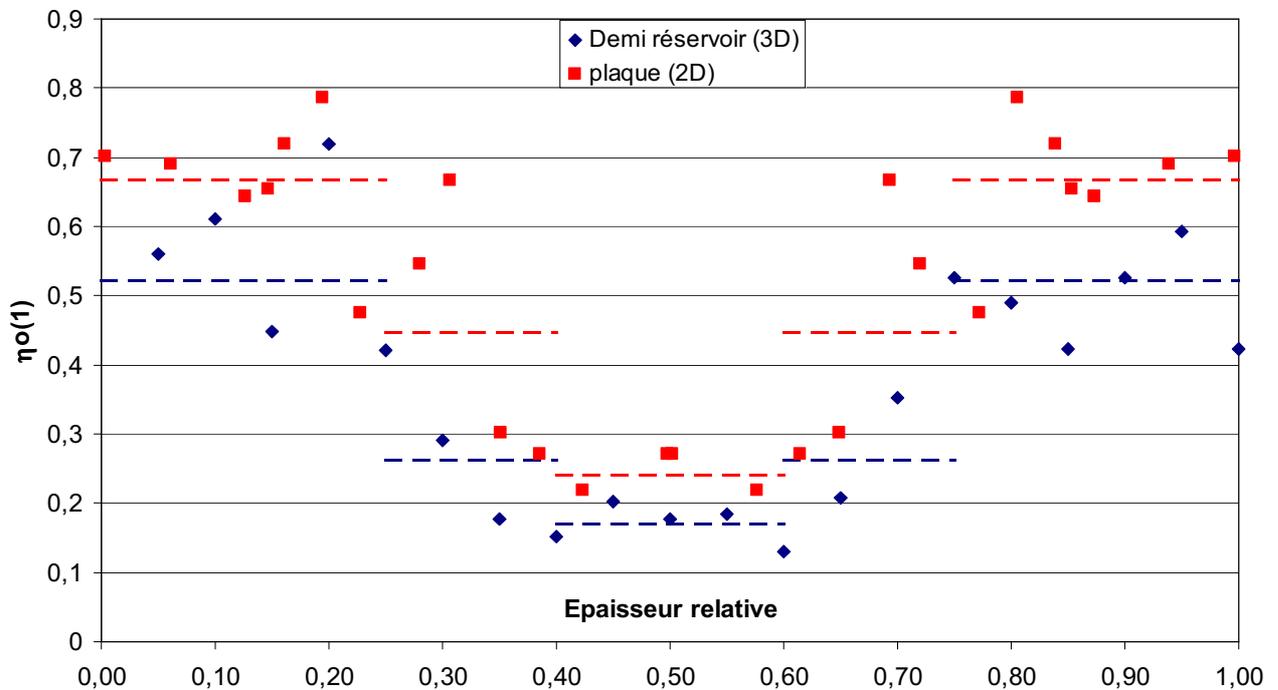
En augmentant l'épaisseur de la pièce de 3 à 4,2 mm, la distribution du renfort est peu affectée, l'accumulation au centre est supérieure mais l'épaisseur relative de la couche est plus faible comme le montre la Figure 4.28 (a). En revanche, en épaisseur absolue (Figure 4.28 (b)), la courbe du demi-réservoir et celle de la plaque coïncident (seules les couches externes sont plus épaisses).





- Orientation des fibres dans l'épaisseur des pièces :

La répartition des orientations de fibres dans l'épaisseur des pièces peut être considéré identique couche par couche pour le demi-réservoir et la plaque en terme d'épaisseur de couches. Seules les couches orientées de surface présentent une orientation plus marquée sur la plaque comme l'illustre la Figure 4.29.



- Résultats du calcul avec le modèle 1 :

Les calculs du module et de la contrainte maximale de flexion dans le sens longitudinal par les modèles de type 1 montrent une bonne corrélation avec l'expérience (Tableau 4.20). Les modèles peuvent donc être généralisés à une pièce industrielle.

Module de flexion longitudinal (MPa)		Contrainte maximale de flexion (MPa)	
Expérimental	7110 ± 210	Expérimental	229 ± 14
Modèle 1	6760	Relation : $\sigma_{\max}=f(E_{\text{flexion}})$	240
Ecart	-5%	Ecart	-4,8%

Tableau 4.20 Confrontation calcul / expérience pour le modèle n°1 sur demi-réservoir

4.5.5 Conclusion

En conclusion de cette section consacrée à la construction d'un modèle de prédiction du module et de la contrainte maximale de flexion dans le but d'alimenter ultérieurement (Chapitre 5) des modèles prévisionnels de déformation en fluage et en température, on retiendra que :

- ✓ Les modèles analytiques obtenus à partir des conditions de transformation variant dans une fenêtre de moulage déterminée par une expérimentation, conduisent à une bonne corrélation entre l'expérience et le calcul, mais sont limités à une géométrie de pièce et d'alimentation et ne tiennent pas compte des paramètres réels du matériau (taux de fibres local, longueurs résiduelles des fibres, orientation des fibres ...)
- ✓ Les modèles structuraux simplifié (**Modèle 1**) qui permettent de « découper » la pièce selon l'épaisseur en cinq couches de taux et d'orientations de fibres corrigées des effets de viscosité liés aux paramètres de moulage donnent une bonne estimation du module de flexion, du moins pour des taux supérieurs à 30% en masse. L'excellente corrélation entre le module de flexion et la contrainte maximale de flexion, quel que soit le paramètre variable (moule, matériau, procédé), permet d'accéder par le calcul à cette grandeur avec une très bonne précision ($\pm 5\%$). Ce modèle a été validé sur une pièce industrielle de géométrie différente de la plaque prototype et moulée dans des conditions identiques (d'où l'importance du respect des fenêtres de transformation).
- ✓ Enfin, un modèle structural plus évolué (**Modèle 2**) basé sur une répartition gaussienne du taux de fibres dans l'épaisseur de la pièce et sur une définition multi-couches des orientations de fibres dans l'épaisseur, conduit à augmenter la précision de l'évaluation des modules, contraintes maximales (traction, flexion), et donne en outre accès à la répartition de contraintes dans l'épaisseur lors du chargement (théorie des stratifié). Ce modèle n'est pas, pour l'instant, utilisable en l'état puisqu'il est nécessaire de connaître avec précision la distribution de taux et d'orientation des fibres dans chaque couche, obtenue dans ce cas par mesure expérimentale longue et fastidieuse. Cette approche ne trouvera son intérêt qu'à partir du moment où un code de calcul commercial sera en mesure de prédire avec précision les taux et orientations locaux des fibres longues dans les pièces injectées.

Chapitre 5. COMPORTEMENT MECANIQUE **EN FLUAGE EN TEMPERATURE**

Ce chapitre aborde le comportement mécanique à long terme en température de pièces injectées en polyamides renforcés de fibres de verre longues. Il s'intéresse d'abord aux aspects du vieillissement thermique de la matrice polyamide et de l'évolution des propriétés instantanées associées. Est ensuite étudié le comportement au fluage en température et, notamment, l'aspect prévisionnel à partir du modèle de Findley en introduisant les données calculées des modèles analytiques des propriétés instantanées définis au Chapitre 4.

5.1 Comportement mécanique instantané en température

La transition vitreuse du PA66 se situe autour de 80°C à l'état "sec". Cependant l'humidité absorbée lors du conditionnement joue un rôle de plastifiant et diminue la température de transition autour de 40°C. C'est dans cette gamme de température, de 23°C à 50°C, que les chutes du module et de la contrainte maximale de flexion sont les plus élevées sur le matériau PA66FV40D12 (1% d'humidité) aussi bien en Entrée qu'en Fond de pièce. La diminution est toutefois limitée, respectivement, à 17% et à 13% (Figures 5.1 et 5.2). Le module et la contrainte maximale de flexion n'évoluent quasiment plus entre 100°C et 130°C.

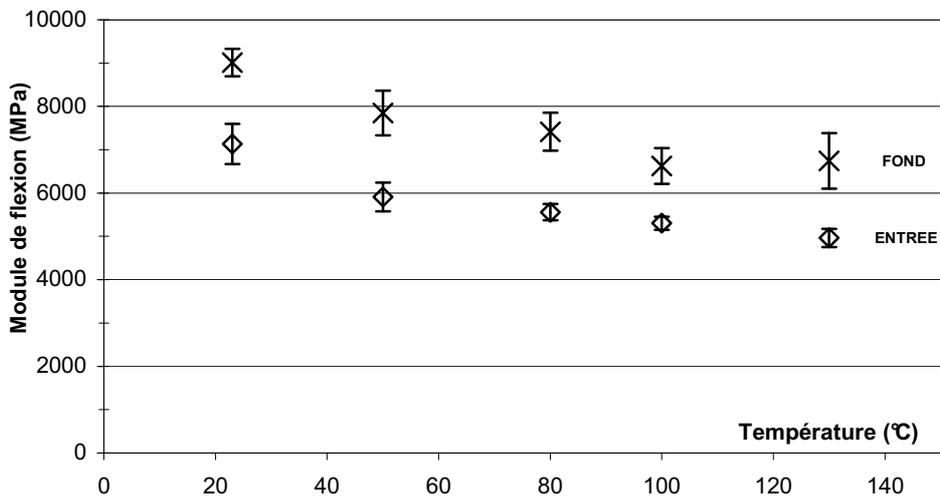


Figure 5.1 Evolution du module de flexion du PA66FV40D12 (1% d'humidité) avec la température

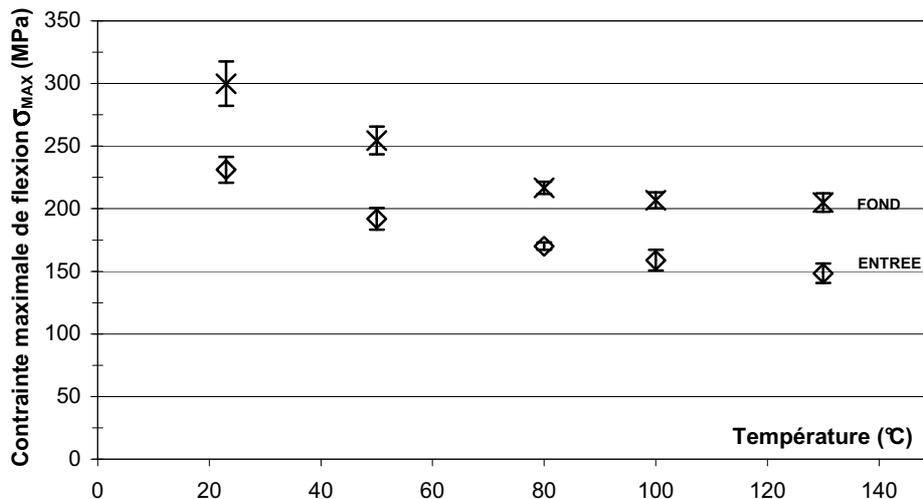


Figure 5.2 Evolution de la contrainte maximale de flexion (1% d'humidité) avec la température du PA66FV40D12.

La baisse des propriétés mécaniques avec la température est d'autant plus marquée que le taux nominal massique de fibres est faible. Entre 23°C et 130°C, la diminution des propriétés atteint 52%, 46% et 44% pour les éprouvettes prélevées en position Entrée et moulés par injection à partir des formulations PA66FV10D12, PA66FV40D12 et PA66FV55D12 (Figure 5.3). La sensibilité à la température du composite est logiquement d'autant moins importante que la proportion de la matrice est faible.

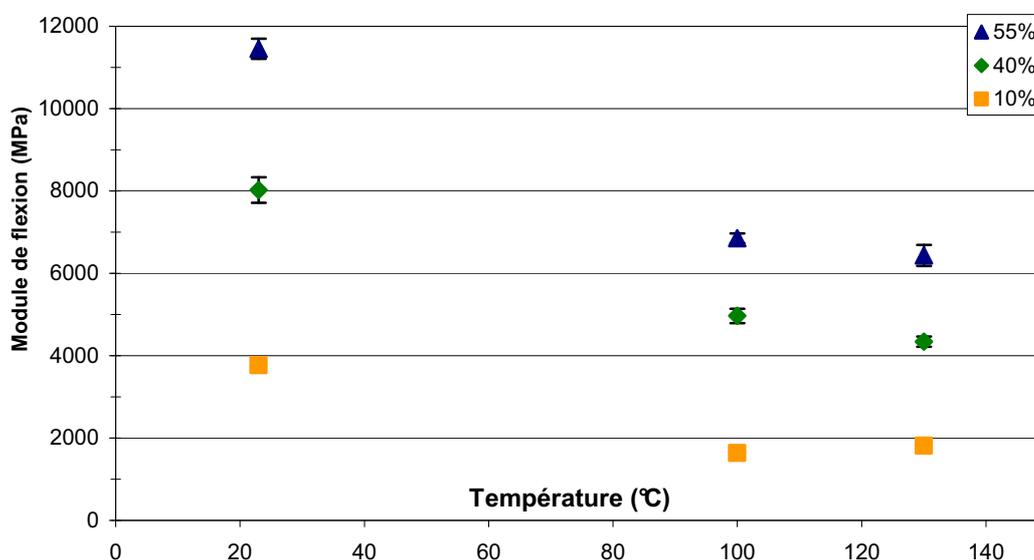


Figure 5.3 Evolution du module de flexion en entrée de pièce avec la température pour différents taux massiques de fibres (10, 40 et 55% PA66GFL)

5.2 Phénomène de vieillissement par thermodégradation

Au delà de la température de transition vitreuse, le polyamide 66 peut subir différents phénomènes de modification physico-chimiques qui dépendent de l'atmosphère dans lequel se situe l'échantillon. Il est par conséquent important de se préoccuper de l'effet d'un éventuel vieillissement thermique du matériau venant se superposer à l'effet du chargement mécanique en fluage

5.2.1 Position du problème de vieillissement thermique

Les études concernant la dégradation des polyamides sont abondantes. Cependant, il apparaît qu'un grand nombre de cas traite de la dégradation dans des conditions particulières (dans l'eau, dans divers acides, sous divers rayonnement (UV, IR,...)) ou dans le cas de températures proches des températures ultimes du matériau par le biais d'analyses thermogravimétriques couplées à différents analyseurs (RMN, chromatographe,...). Seules sont pertinentes dans le cadre du présent travail, les études concernant les gammes de température visées pour l'utilisation future du matériau GFL (100 à 150°C) dans l'air, ou une atmosphère proche. Cependant, la plupart des mécanismes de dégradation sont décrits pour des températures élevées. Ils seront vérifiés ici dans la mesure du possible compte tenu des effets cinétiques.

GIJSMAN et al. s'intéressent à la thermo-dégradation, sous une atmosphère d'oxygène pour des températures comprises entre 145°C et 165°C, de barreaux de polyamides moulés par injection. La viscosité relative globale (peau + cœur) des échantillons de PA46 augmente au cours du vieillissement (de 0 à 7 jours) à 165°C sous O₂ malgré une

diminution très nette de la viscosité relative en surface. Par suppression de cette couche de surface, ces auteurs montrent que la résistance en traction du cœur du matériau augmente, alors que celle de l'échantillon complet diminue significativement lorsque le temps de vieillissement augmente. Ils suggèrent donc un double mécanisme de dégradation du PA66 sous atmosphère oxydante [GIJ95] :

- une post-réaction de polycondensation à cœur sous l'effet de la température (en atmosphère confinée) entraînant une augmentation de la masse molaire moyenne.
- la dégradation en surface du polyamide par oxydation de la chaîne macromoléculaire et formation de différents produits de dégradation mises en évidence par chromatographie. Ce phénomène est gouverné par la diffusion de l'oxygène dans le polymère.

La dégradation entraîne, de manière générale, la diminution de la résistance en traction, surtout dans le cas d'échantillons de faibles épaisseurs : fibres PA66 (diamètre moyen 170 μm) [BER05] ou films minces (épaisseur 50 μm). Cette diminution des propriétés mécaniques est directement liée à la dégradation de la matrice: GRÖNING et HAKKARAINEN identifient 18 composés de dégradation à la suite de la mise sous air à 100°C pendant 1200h d'échantillons de feuilles de PA66 de 200 μm d'épaisseur [GRÖ01]. Ces composés se forment à la suite de la scission des chaînes macromoléculaires. Ils correspondent soit à des dérivés cycliques imides, soit à des dérivés de type pyridine (notamment la pyrrole provoquant le jaunissement du matériau), soit à des fragments de chaînes de quelques unités monomères, soit à des dérivés de cyclopentanone.

S'agissant de l'évolution à cœur du matériau, d'autres auteurs [ALL77, HOL00] suggèrent qu'elle est due à des phénomènes de réticulation entre chaînes (cross-linking) plus qu'à des phénomènes de post-condensation. Ces deux hypothèses entraînent une augmentation de la masse molaire moyenne dans cette zone de l'échantillon. Il en résulte, comme par exemple dans le cas de photooxydation de films de PA66, initialement une augmentation de la viscosité relative, puis une diminution rapide due à la scission des macromolécules [ALL84].

De plus, la présence d'humidité dans l'atmosphère de vieillissement accélère le phénomène de dégradation lors du vieillissement thermique par hydrolyse (réaction inverse de la condensation Figure 5.4). En séparant les différents effets par l'emploi d'atmosphère d'Argon, BERNSTEIN et al. montrent un effet de synergie entre l'hydrolyse de fibres de PA66 et ses propriétés mécaniques. Ces auteurs ont mis en évidence l'importance des conditions de stockage, à la fois la température et l'atmosphère, sur la modification physico-chimique et mécanique de fibres de polyamides 66 [BER05].

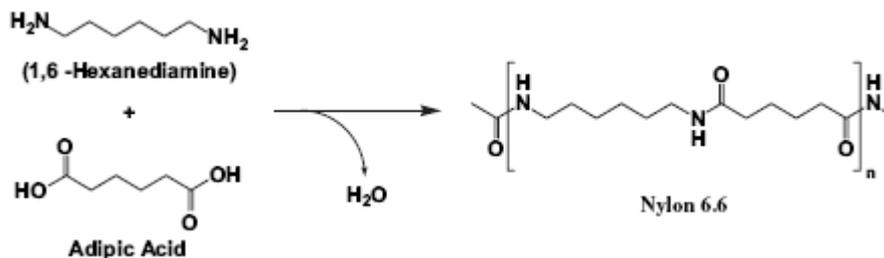


Figure 5.4 Réaction de polycondensation du PA66.

Les deux types de dégradation présentant un intérêt dans le cadre de la présente étude sur les PA66 sont :

- **la dégradation thermo-oxydante** : Les effets thermiques liés à la présence d'une atmosphère oxydante (cas de l'utilisation sous air à température élevée) produisent une dégradation des polyamides et la formation d'un nombre important de sous produits.
- **l'hydrolyse** : C'est le propre des polymères obtenus par polycondensation, comme les polyamides. Ainsi, la présence d'humidité (utilisation dans l'eau ou sous atmosphère normale) provoque un déplacement de l'équilibre de la réaction de polycondensation. L'hydrolyse constitue la réaction inverse. En présence de molécules d'eau, l'équilibre thermodynamique entraîne une fragmentation de la macromolécule de PA66. La réaction d'hydrolyse est d'autant plus rapide que la présence d'eau est importante et la température élevée.

Les effets de la dégradation des polymères, sont en général de différents ordres :

- **Un changement de structure chimique** : Les conditions climatiques constituent une dégradation de type oxydante ayant pour conséquence de produire des groupements hydroperoxydes, hydroxydes ou carbonyles et des réticulations (cross-linking) qui peuvent être détectés par spectroscopie infrarouge, UV et RMN.
- **Une modification de la surface** : La plupart des dégradations de type oxydante a lieu à la surface du matériau polymère du fait des processus d'oxydation qui sont plus intenses à la surface en raison d'une plus grande disponibilité de l'oxygène et d'une température élevée. Ainsi, une couche extérieure cassante (fragile) se forme à la surface du polymère qui peut être observée en microscopie optique ou électronique. Le jaunissement et le brunissement sont liés à la formation de pyrrole lors de la dégradation thermique. Les pyrroles sont formées à la suite de l'oxydation de l'hexaméthylène diamine.
- **Une fragilisation** : De nombreux processus de dégradation entraînent une fragilisation des polymères
- **Une génération de radicaux libres** : Presque tous les processus de dégradation sont des réactions de type radicalaire et génèrent des radicaux libres.
- **Une modification de la masse molaire moléculaire** : La diminution de la masse molaire moléculaire en raison de la scission des chaînes macromoléculaires est souvent observée lors de la dégradation des polymères. Des mesures de viscosité en solution et de chromatographie liquide peuvent être utilisées pour la quantifier.
- **Une diminution des propriétés mécaniques** : La modification de la structure chimique et la scission des chaînes macromoléculaires provoquent une altération des propriétés mécaniques du matériau polymère dégradé.
- **Une diminution de la transparence** : Une diminution, voire une disparition, de la transparence d'un matériau polymère peut être observées à la suite de processus de dégradation.

5.2.2 Etude de la thermo-dégradation

Lors des premiers essais de fluage en température, il est apparu, au cours du temps, un jaunissement puis un brunissement des échantillons de polyamide 66 renforcés de fibres de verre longues. La coloration est provoquée par une augmentation des groupes carboxyliques et la diminution des groupes amines avec la formation de pyrrole. Cette dégradation thermo-oxydante modifie la morphologie de la matrice polyamide et induit notamment des scissions de chaînes macromoléculaires qui diminuent sa tenue aux sollicitations mécaniques. Il est par conséquent important de mesurer l'impact de ce vieillissement thermo-mécanique des éprouvettes sollicitées en fluage pour accéder aux niveaux de contraintes relatives réellement appliqués au cours du temps lors de ces essais.

Des éprouvettes utilisées pour les essais de fluage sont placées dans la même enceinte d'essai que les éprouvettes sollicitées, à une température de 130°C. Les essais sur la matrice pure sont effectués sur des granulés placés dans des coupelles aluminium dans l'enceinte thermo-régulée.

Le premier indicateur de dégradation d'une matrice thermoplastique est sa variation de viscosité. La viscosité intrinsèque (indice IV) diminue en effet avec la diminution de la masse moléculaire du polymère. C'est une grandeur facilement mesurable par des mesures de viscosité en solution dans l'acide formique pour le PA (Chapitre 2 § 2.3.6).

Les mesures montrent une augmentation rapide de la viscosité dans les premières heures de recuit (80h), puis une décroissance progressive avec un brunissement de plus en plus important du polymère. La chute de l'indice de viscosité n'indique pas de stabilisation après 500 h d'exposition à 130°C (Figure 5.5). L'allure de la courbe montre la compétition entre deux phénomènes, une scission des chaînes macromoléculaires qui entraîne une diminution de la viscosité et une réticulation de ces mêmes chaînes induisant une augmentation de viscosité du polymère [HOL00].

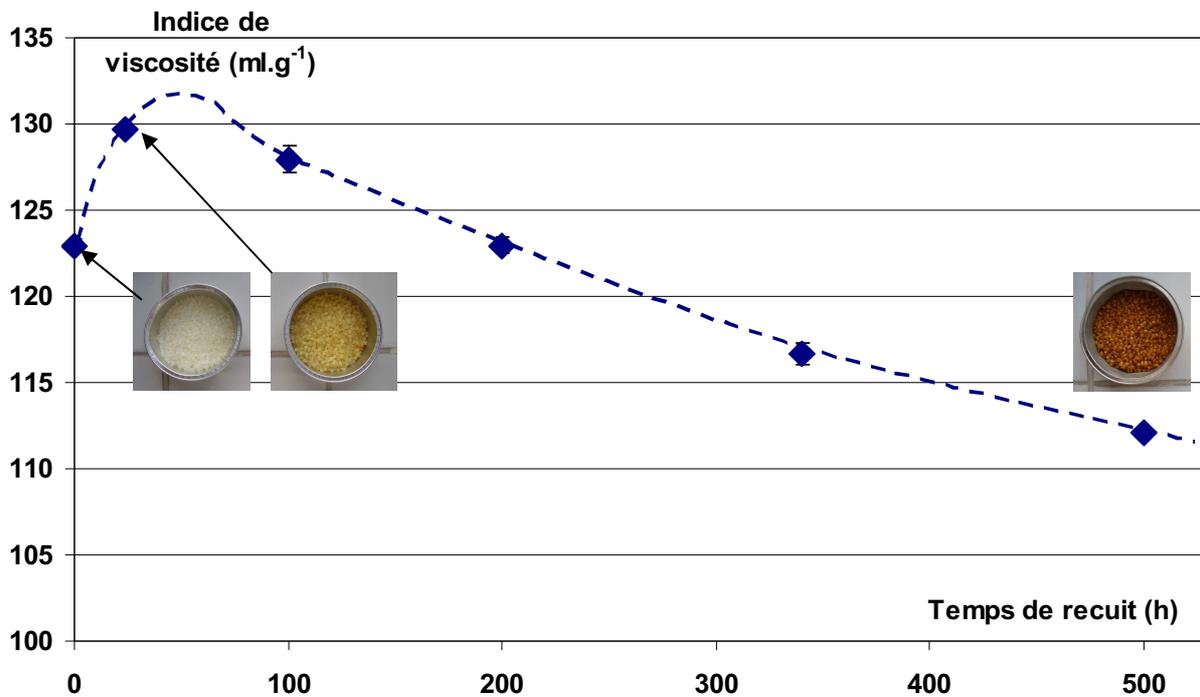


Figure 5.5 Evolution de l'indice de viscosité de la matrice PA66 avec la durée de vieillissement à 130°C sous air

Au début du phénomène de dégradation, il se produit des scissions des chaînes macromoléculaires donnant des segments de petites tailles qui vont ensuite se greffer (cross-linking) sur les chaînes principales. L'indice de viscosité augmente avec la réticulation. Lorsque la dégradation est plus importante, aux temps longs, les chaînes principales sont plus courtes et la réticulation finit par disparaître, donc l'IV diminue. HOLLAND et HAY [HOL00] ont conclu que le pontage se réalise au niveau des atomes d'azote en créant des doubles liaisons C=N (Figure 5.2). La comparaison du spectre infrarouge d'une matrice non dégradée avec celui d'une matrice dégradée permet de mettre en évidence ce phénomène

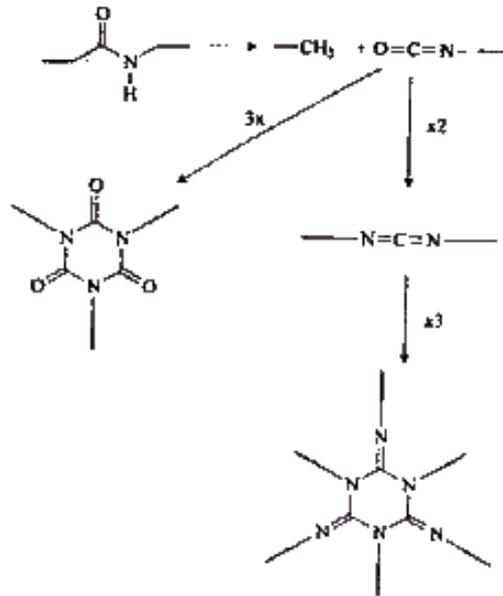


Figure 5.6: Mécanisme de dégradation de PA6-6 à 280°C sous atmosphère neutre [HOL00]

Après dilution et filtration des fibres de verre, les mesures sont répétées sur un polyamide 66 renforcé de fibres de verre longues (PA66FV40D12) après moulage par injection. L'indice de viscosité de la matrice augmente après transformation (Figure 5.7). Par conséquent, le moulage par injection entraîne une modification physico-chimique de la matrice PA66, caractérisée par une augmentation de la masse molaire moléculaire moyenne. L'augmentation de la viscosité se poursuit ensuite avec le temps d'exposition, que ce soit à la température de 100°C ou à la température de 130°C. Ce phénomène continue d'être marqué jusqu'à 2000h de vieillissement. En revanche, il n'est pas noté de diminution représentative du phénomène de scission, comme semble l'indiquer le brunissement toujours progressif à la surface de la pièce moulée en polyamide 66 renforcé de fibres de verre longues (Figure 5.8)

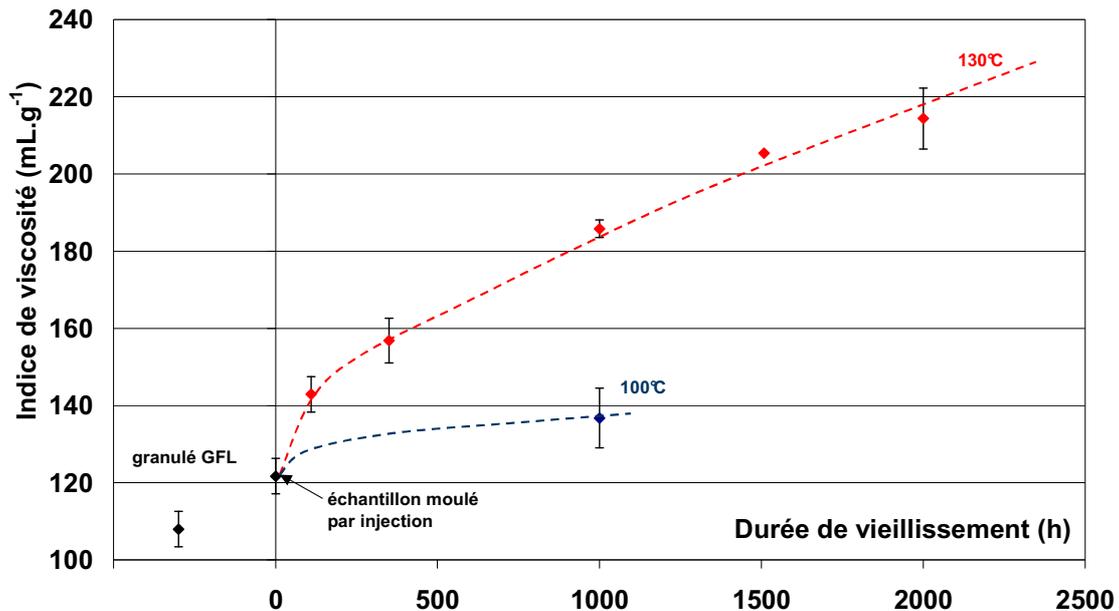


Figure 5.7 : Evolution de l'indice de viscosité avec le temps de vieillissement à 100°C et 130°C de pièces moulées par injection (PA66FV40D12) .

A partir de ces observations, il est possible d'émettre une hypothèse selon laquelle la compétition entre la scission et la réticulation du polyamide est gouvernée par un phénomène de diffusion de l'atmosphère oxydante vers le cœur du matériau. Cette diffusion est tributaire de la structure du polymère (structure cristalline liée au compactage) et/ou à la présence des fibres qui augmentent les temps de diffusion (thermo-dégradation différente en surface qu'à cœur). Il semble avéré que le brunissement de l'éprouvette est différent selon que la matrice comporte des fibres ou non (Figure 5.8) et qu'il existe un gradient de viscosité de la peau vers le cœur de l'éprouvette montrant que la dégradation progresse vers le cœur de l'échantillon, comme l'illustre la Figure 5.9.

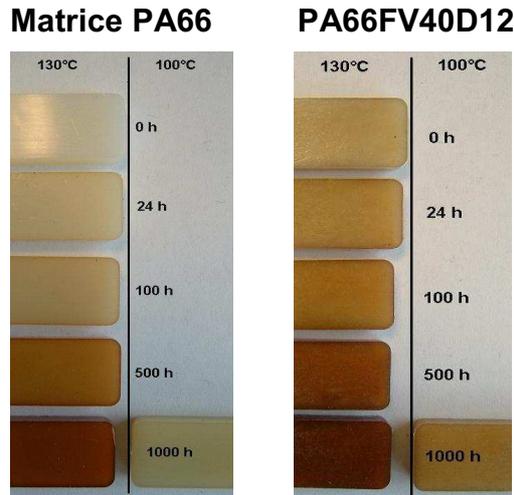


Figure 5.8 Eprouvettes après différents temps de vieillissement à 100°C et 130°C

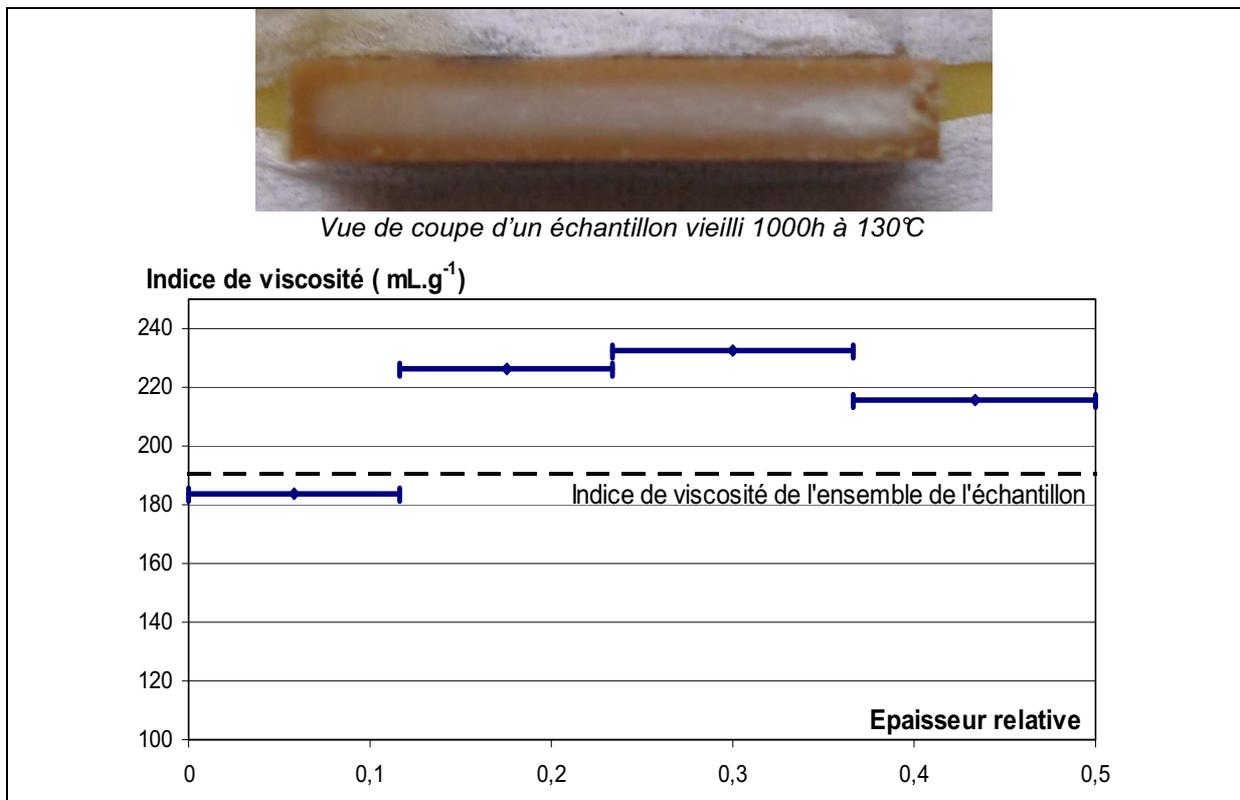


Figure 5.9 Indice de viscosité dans l'épaisseur d'une éprouvette vieillie 1000h à 130°C

Entre ensuite en jeu un deuxième phénomène lié à la géométrie de l'échantillon. Dans une sphère que représente le granulé (diamètre 3 mm), le volume oxydé progresse

plus rapidement que dans une plaque de même dimension (3 mm) (Figure 5.10). Enfin, le troisième critère qui entre en ligne de compte dans la dégradation de la plaque injectée renforcée de fibres de verre, est la présence, de par le mode d'élaboration du granulé, d'une seconde matrice d'imprégnation du roving (Chapitre 2 §2.1).

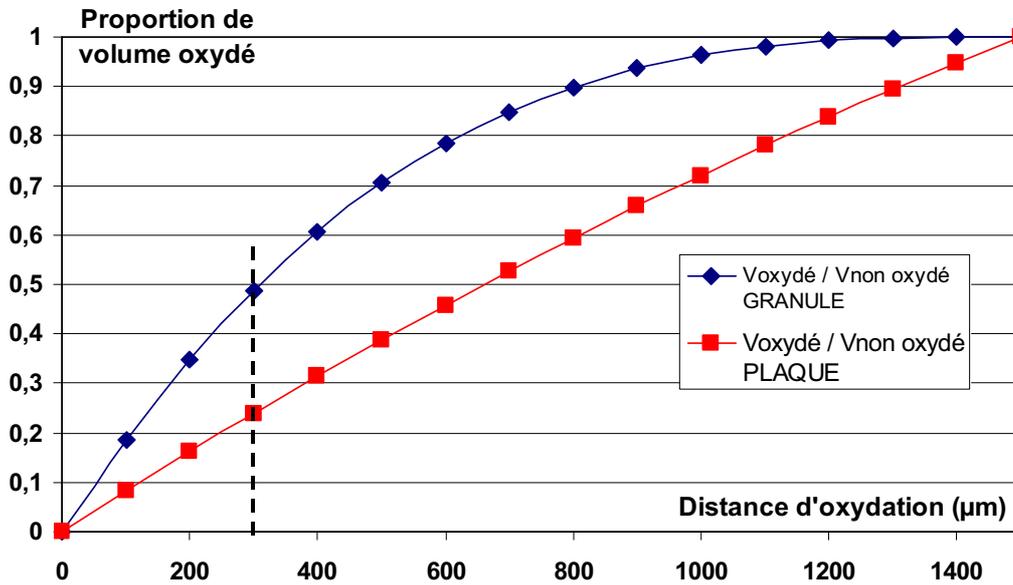


Figure 5.10 Influence de la géométrie de l'échantillon sur la dégradation de la matrice PA

5.2.3 Incidence de la thermo-dégradation sur les propriétés mécaniques

Le module de flexion augmente de près de 20% après 1000 heures de vieillissement de la matrice PA66 à 130°C, correspondant à la phase de réticulation (augmentation de IV) (Figure 5.7). Le module chute ensuite rapidement lorsque le mécanisme de scission se met en place et prend le pas sur la réticulation. Il y a apparition de microfissures après 100 h de vieillissement à 130°C lors de la sollicitation en flexion (Figure 5.11).

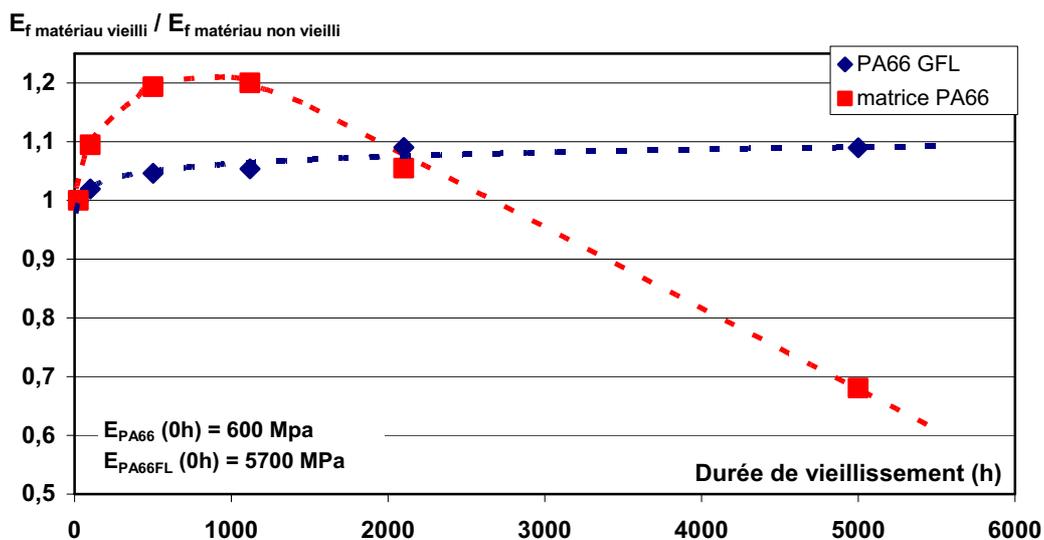


Figure 5.11 Evolution du module de flexion du matériau GFL (PA66FV40D12) et de la matrice PA66 non renforcée avec la durée de vieillissement sous air à 130°C

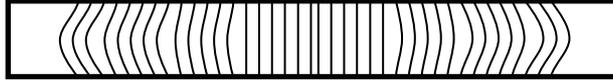


Figure 5.12 Schéma des microfissures développées, lors de l'essai de flexion, sur la face en traction d'une éprouvette en PA66 à partir de 100h de vieillissement à 130°C

Pour le matériau composite (PA66FV40D12), le module de flexion augmente d'environ 5% après 1000 heures de vieillissement à 130°C et tandis que la contrainte maximale de flexion s'accroît de 2,5% environ (Figure 5.13). La contrainte maximale de flexion atteint 106,3% de la contrainte maximale initiale au bout de 5000h de vieillissement. Là encore, il existe une corrélation entre la mesure de la viscosité (Indice IV) et les propriétés mécaniques.

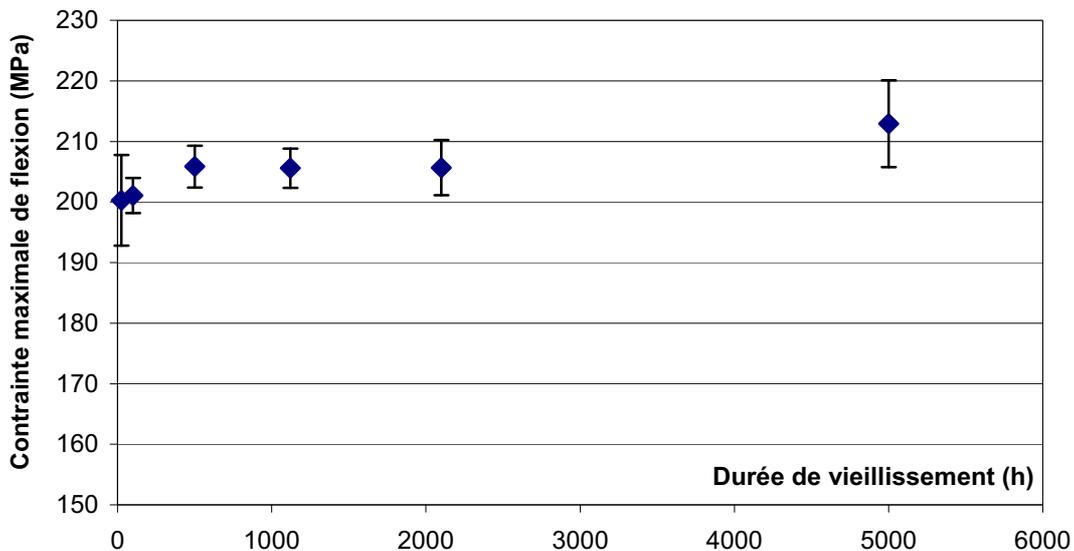


Figure 5.13 Evolution de la contrainte maximale de flexion du matériau GFL (PA66FV40D12) avec la durée de vieillissement sous air à 130°C

Compte tenu de ces modifications importantes des propriétés avec le temps de vieillissement thermique, il apparaît donc nécessaire de prendre en compte cette évolution lors des essais de fluage à travers l'élasticité non recouvrable et l'augmentation de rigidité.

5.2.4 Bilan

Les essais en température avec le polyamide 66 renforcé ou non de fibres de verre coupées, posent le problème du vieillissement thermique de la matrice. Ce vieillissement thermique s'accompagne d'une potentielle dégradation des propriétés mécaniques (modules et résistances).

Lors de cette étude sur la thermo-dégradation, il a été mis en évidence que :

- Le mécanisme de dégradation de la matrice polyamide seule faisait apparaître dans les premières heures un phénomène de scission/réticulation des chaînes entraînant une augmentation de l'indice de viscosité et des propriétés en flexion. Le mécanisme de scission prend ensuite le pas sur la réticulation, les propriétés de flexion chutent rapidement après 1000 heures d'exposition à 130°C.
- Ces mécanismes de dégradation sont gouvernés par un phénomène de diffusion sur des éprouvettes en polyamide 66 renforcé de fibres de verre longues (PA66FV40D12) dû à la

présence des fibres. Les propriétés de flexion tendent à augmenter jusqu'à 2000 heures de vieillissement avant d'atteindre un palier. Aucune perte de propriétés n'a été enregistrée jusqu'à 5000 heures d'exposition à 130°C.

5.3 Modélisation du comportement mécanique en fluage

La figure 5.14 illustre l'allure des courbes de fluage en flexion à 23°C déterminées expérimentalement.

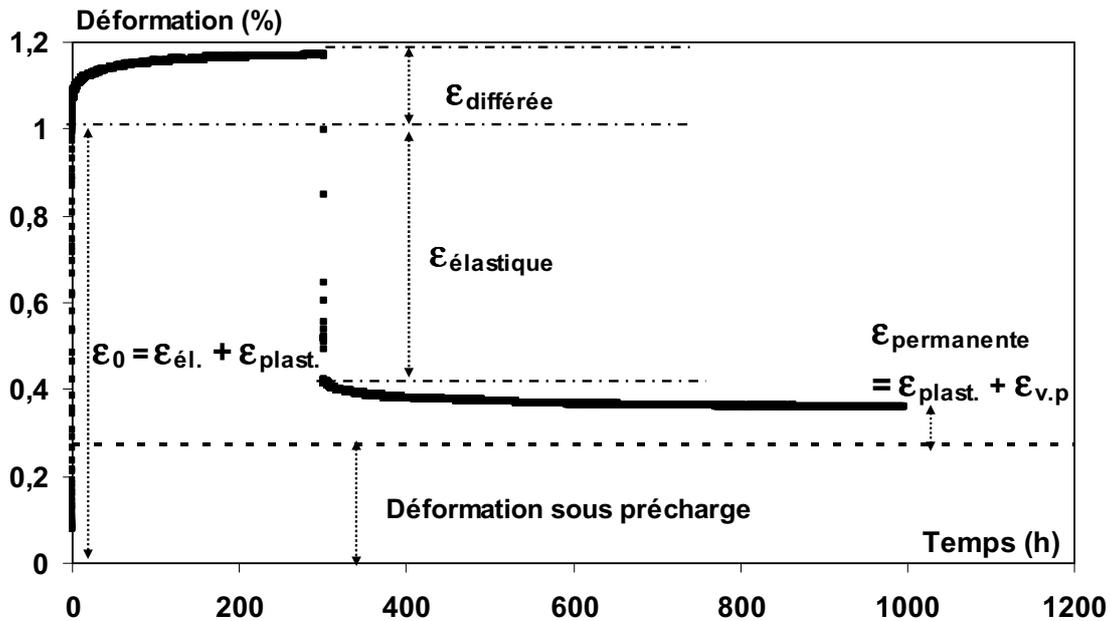


Figure 5.14 Courbe type expérimentale de fluage en flexion (PA66FV40D12)

La modélisation du comportement thermo-mécanique en fluage se base sur l'utilisation du modèle de Findley (Chapitre. 1, §1.4.2) où la déformation avec le temps de sollicitation est exprimée par la relation :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + M \cdot t^n \quad \text{Eq 5.1}$$

avec :

ε_0 la déformation instantanée et $M \cdot t^n$ la déformation différée

où $M : f(\sigma, T)$ et $n : f(T)$, T étant la température et σ le niveau de contrainte

La détermination des coefficients $M(\sigma)$ et du coefficient n est effectuée par la méthode des moindres carrés sur l'ensemble des courbes de fluage d'échantillons identiques.

5.3.1 Déformation instantanée en fluage

Par inversion des courbes contrainte/déformation enregistrées lors d'essais de flexion des éprouvettes (Figure 5.15), il est possible d'exprimer l'évolution de la contrainte par rapport à la contrainte maximale par une loi du second degré :

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\max}} = (A \cdot \varepsilon_0^2 + B \cdot \varepsilon_0 + C) \cdot \chi_f^D \quad \text{Eq 5.2}$$

$$\varepsilon_0 = f\left(\frac{\sigma}{\sigma_{\max}}; \chi_f\right) \quad \text{Eq 5.3}$$

où

f fonction non explicitée provenant de l'équation 5.2

σ = contrainte appliquée

σ_{max} = contrainte maximale admissible

ε_0 = déformation instantanée

χ_f = taux volumique de fibres

A, B, C, D = constantes

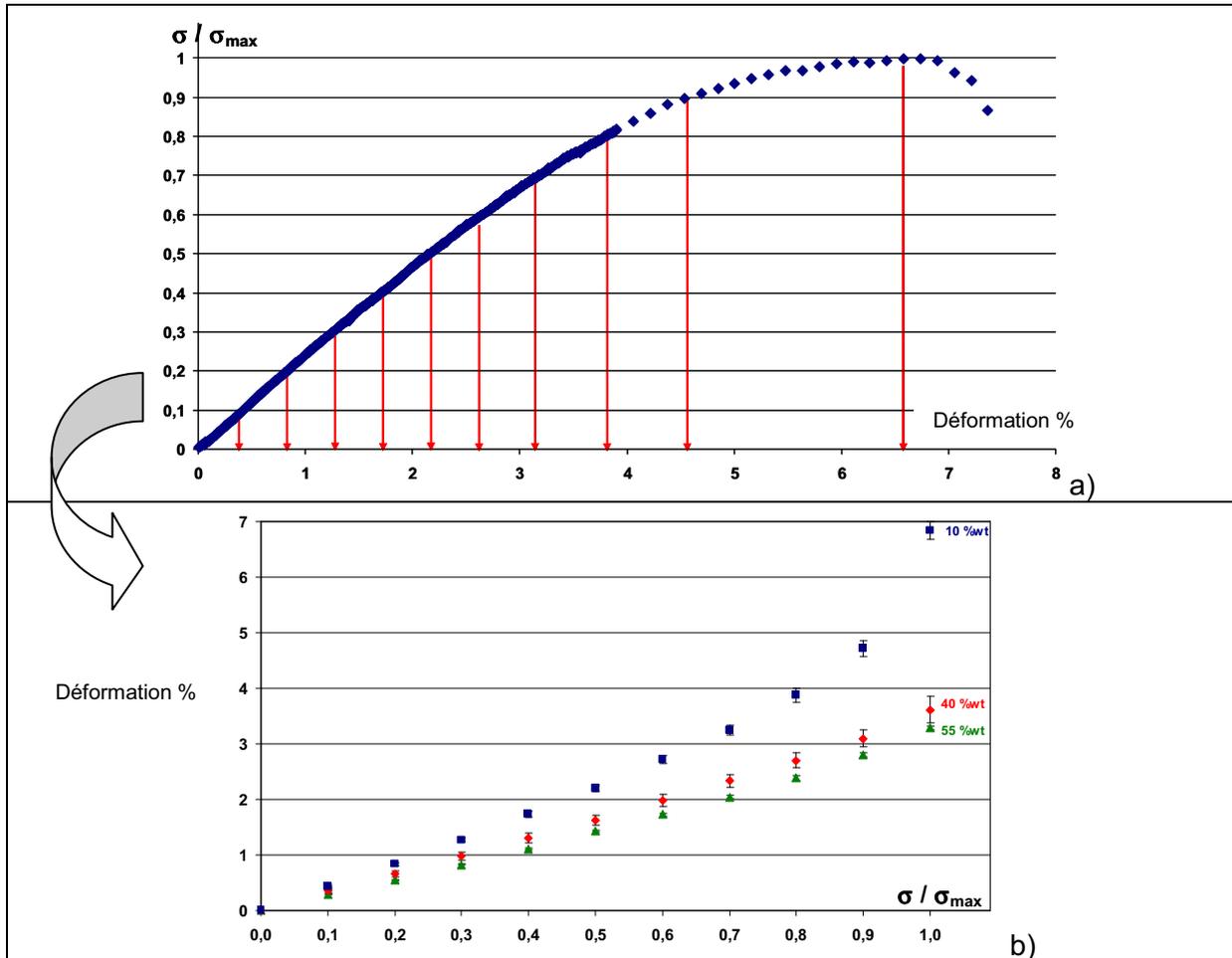


Figure 5.15 Détermination de la loi de déformation en fonction de la contrainte appliquée : (a) courbe type du (PA66FV40D12) à 100 °C ; (b) influence du taux initial de fibres.

Les coefficients de la loi de puissance sont ensuite calculés pour chaque température (Tableau 5.1). Les composantes A et C liées à la réponse sont très faibles par rapport à la composante B. Ainsi l'évolution du coefficient B avec la température (Figure 5.16) caractérise d'un point de vue physique la diminution de rigidité avec l'augmentation de la température. Le coefficient D (relatif à la fraction volumique de fibres) rend compte d'un point de vue physique de la sensibilité thermique de la matrice et de son impact sur la réponse mécanique du composite.

		A	B	C	D
Température °C	23	-0,008072	0,190169	-0,108410	0,159644
	100	-0,007436	0,154614	-0,006212	0,222992
	130	-0,006323	0,146822	-0,004670	0,227188

Tableau 5.1 Coefficients de la loi puissance pour le calcul de la déformation instantanée ε_0 du PA66 GFL

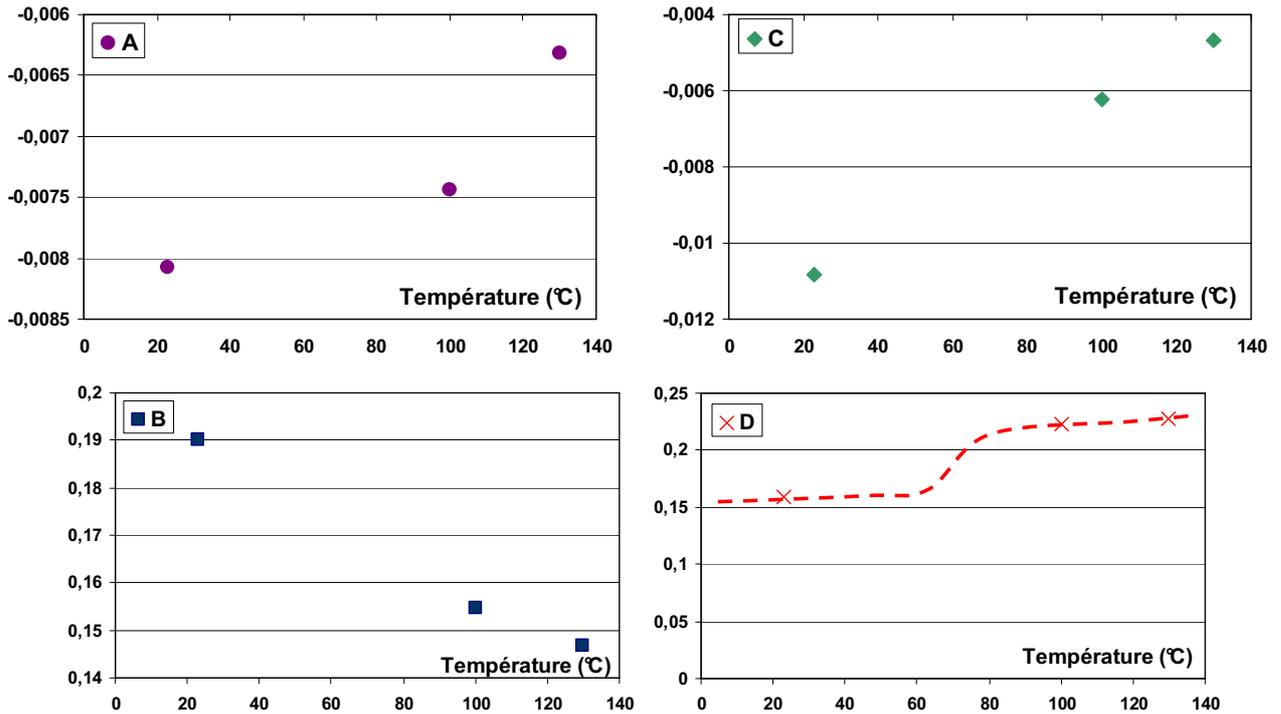


Figure 5.16 Evolution des paramètres A, B C et D en fonction de la température.

Ainsi, la connaissance des 4 coefficients A, B, C et D permet le calcul de la déformation instantanée ϵ_0 résultant de l'application quasi-instantanée d'une charge permanente (première étape du fluage), quels que soient la température et le taux nominal de fibres et la température. La comparaison avec la valeur mesurée expérimentalement lors d'essais de fluage en flexion est présentée à la Figure 5.17. La concordance calcul/expérience est satisfaisante.

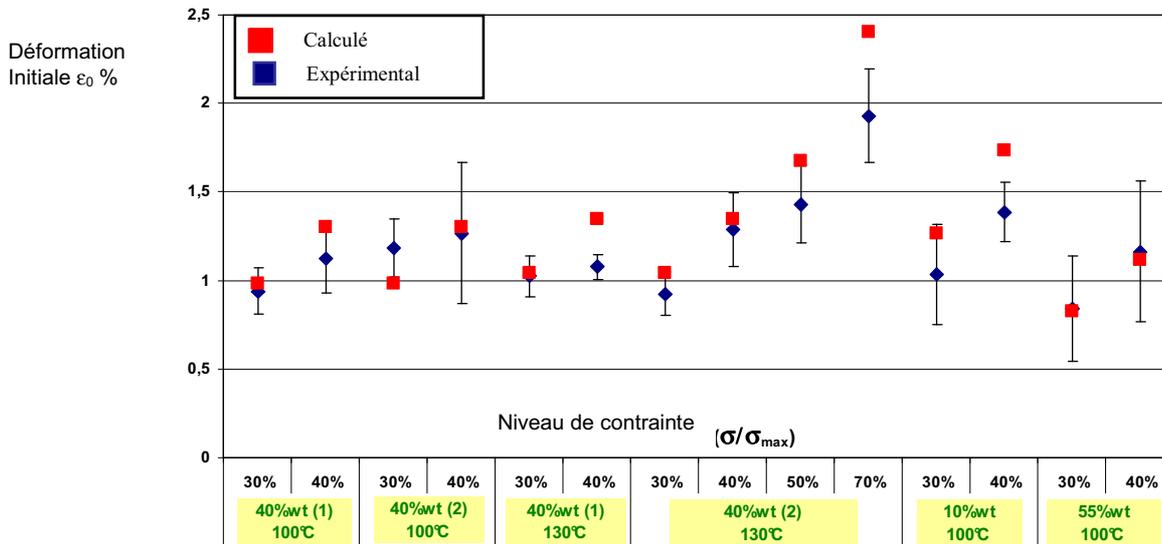
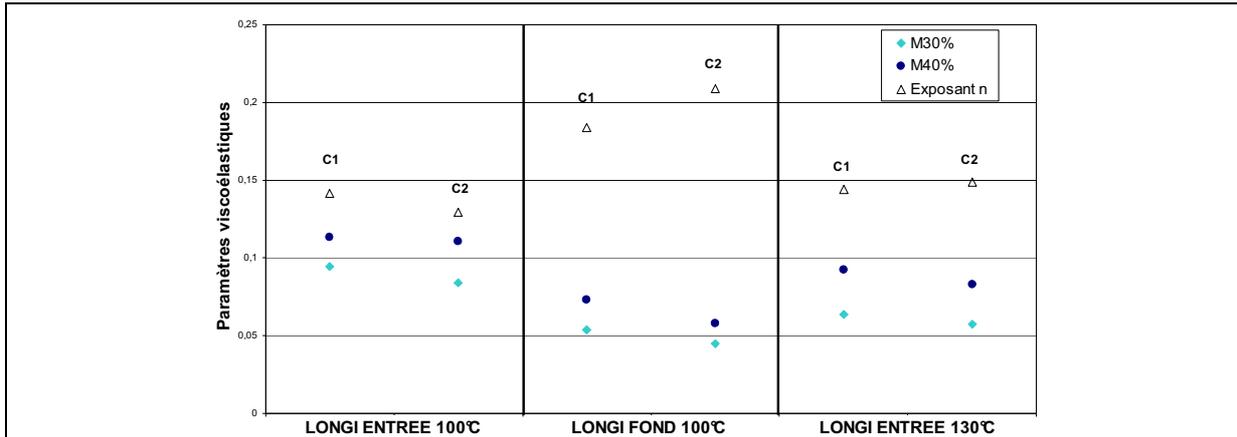


Figure 5.17 Confrontation calcul / expérience pour la déformation instantanée en fluage ϵ_0

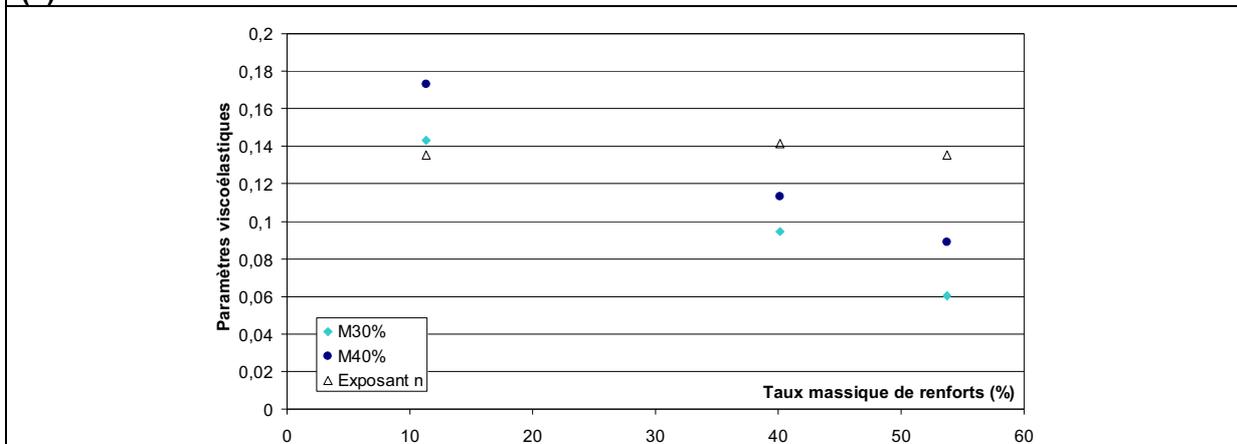
5.3.2 Déformation différée en fluage

La variation des paramètres viscoélastiques (M , n) avec les paramètres du procédé (process, matériau) et des conditions de mesure (position de mesure, température d'essai), est résumée sur la Figure 5.18. Cette étude montre :

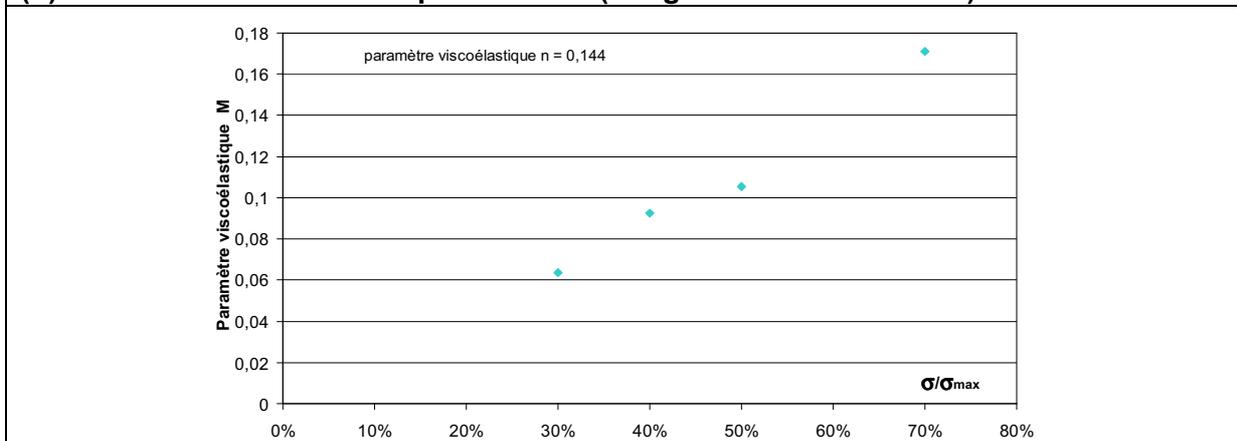
- L'invariance des paramètres viscoélastiques avec les paramètres du procédé d'injection, temps, pressions, températures (conditions C1 ou C2 Tableau 4.13 Chapitre 3, Figure 5.18 (a)).
- Une diminution du paramètre viscoélastique M avec l'augmentation du taux massique de verre, n restant constant (Figure 5.18 (b)).
- Une augmentation du paramètre viscoélastique M avec le niveau de contrainte appliqué (Figure 5.18 (c))
- Une influence significative de la direction de sollicitation (dépendance vis à vis de l'orientation des fibres), Figure 5.18 (d)
- Une dépendance des paramètres viscoélastiques avec la longueur résiduelle des fibres (Figure 5.18 (e)).



(a) Incidence des conditions de transformation



(b) Incidence du taux massique de fibres (Longitudinal entrée 100°C)



(c) Incidence du taux de chargement (Longitudinal entrée 130°C)

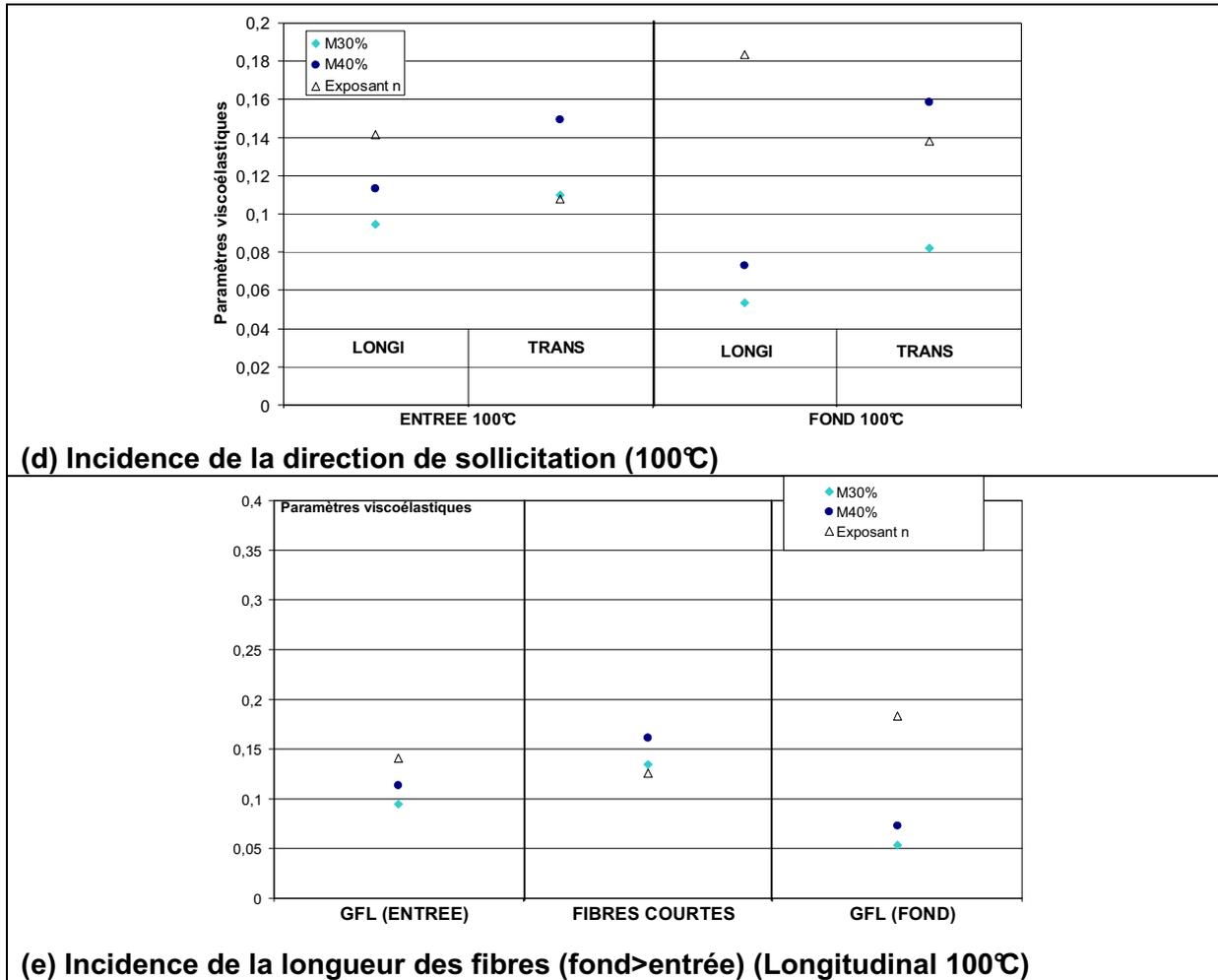


Figure 5.18 Influence des paramètres du procédé et/ou de mesure sur les paramètres viscoélastiques M et n ($\sigma/\sigma_{max} = 30\%$ et $\sigma/\sigma_{max} = 40\%$)

Il est à noter que les paramètres viscoélastiques (M , n) intègrent à la fois, la composante viscoélastique de la matrice, la réponse du réseau de fibres longues à la sollicitation mécanique ainsi que la rigidification progressive liée au vieillissement thermique du matériau (§ 5.2.1). La quantification des différentes composantes n'a pas fait l'objet d'une étude spécifique dans le cadre de ces travaux. En effet, l'étude de la composante relative à la dégradation de la matrice nécessiterait d'engager des essais spécifiques de fluage sous atmosphère inerte, sortant du cadre du présent programme de recherche.

Sur cette base, le calcul prévisionnel du comportement des GFL polyamides 66 peut alors s'établir selon le schéma suivant :

1. Evaluation du module de flexion par un modèle microstructural à cinq couches (Modèle 1)
2. Calcul de la contrainte maximale de flexion (σ_{max}) à partir de la relation qui la relie au module
3. Calcul de la déformation instantanée ϵ_0 pour un taux de chargement donné σ/σ_{max}
4. Calcul des paramètres viscoélastiques (M, n) pour la déformation différée

Les deux premières étapes définissent les propriétés instantanées (module et contrainte maximale), les deux suivantes, les propriétés en fluage (déformation en fonction du temps).

5.3.3 Résultats du calcul prévisionnel du comportement en fluage

Les résultats des calculs, confrontés aux valeurs expérimentales, sont présentés sur les Figures 5.19, 5.20 et 5.21 pour des taux massique de fibres nominaux de 10%, 40% et 55% en termes de module de flexion instantané (a), contrainte maximale instantanée de flexion (b) et déformations en fluage ϵ_0 , $\epsilon_{différée}$ et ϵ_{totale} (c).

Les résultats du calcul de déformation en fluage montrent une bonne corrélation avec l'expérience pour des taux fibres moyens. Il subsiste en revanche des écarts pour les extrêmes dus à une sur-évaluation (55% en masse) ou une sous-évaluation (10% en masse) du module de flexion provoquée par une définition moins précise de la microstructure des composites correspondants, notamment pour des taux de fibres en masse faibles. Toutefois, compte tenu des écart-types de mesure, l'évaluation par les modèles prévisionnels du comportement en fluage reste en adéquation avec la réalité. On notera en particulier que les écarts entre calcul et expérience relevés sur la déformation totale en fluage sont imputables essentiellement à la prévision de la déformation initiale instantanée, celle de la déformation différée étant très satisfaisante.

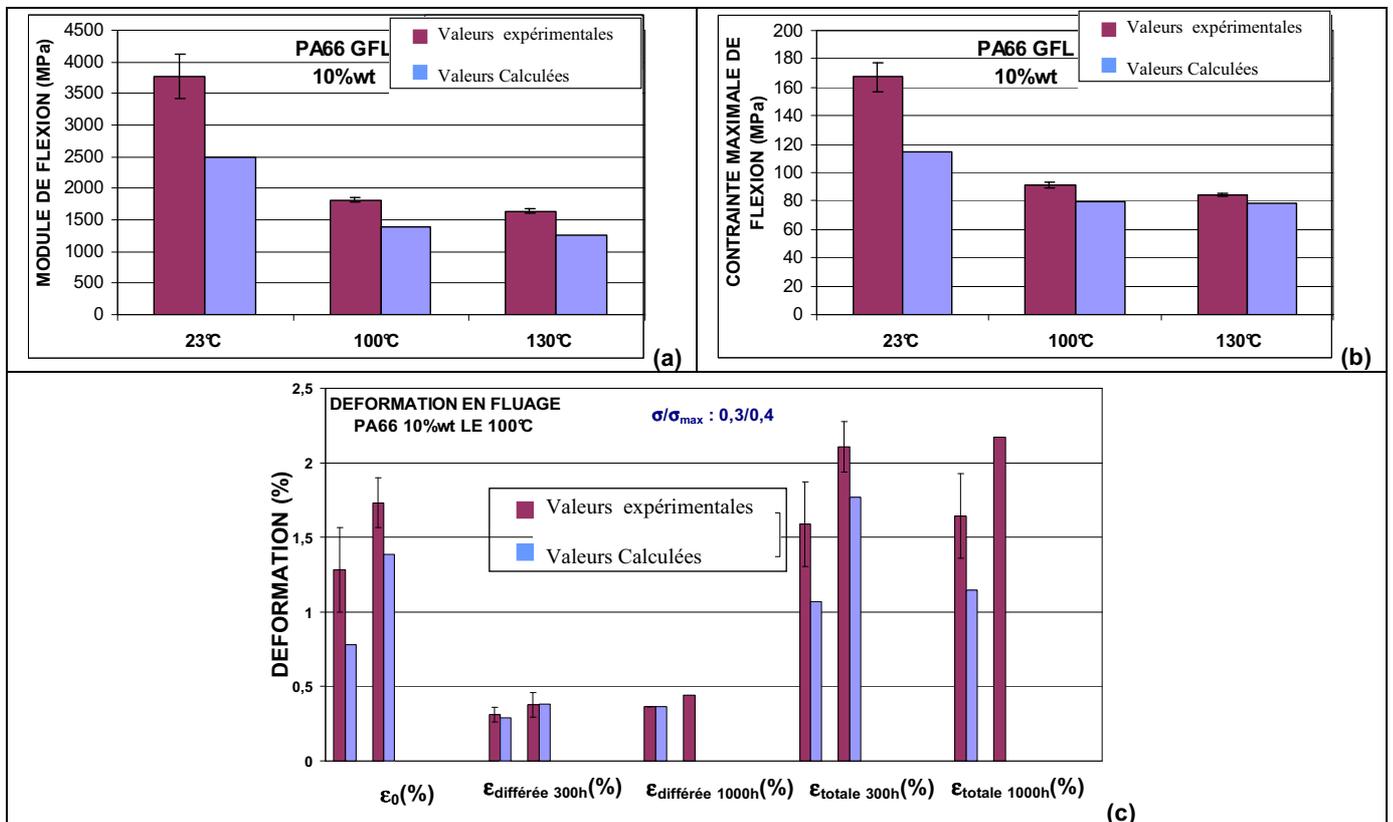


Figure 5.19 Confrontation calcul / expérience pour le comportement en fluage (c) à partir des données calculées du module de flexion (a) et de la contrainte maximale de flexion (b) du PA66FV10D12.

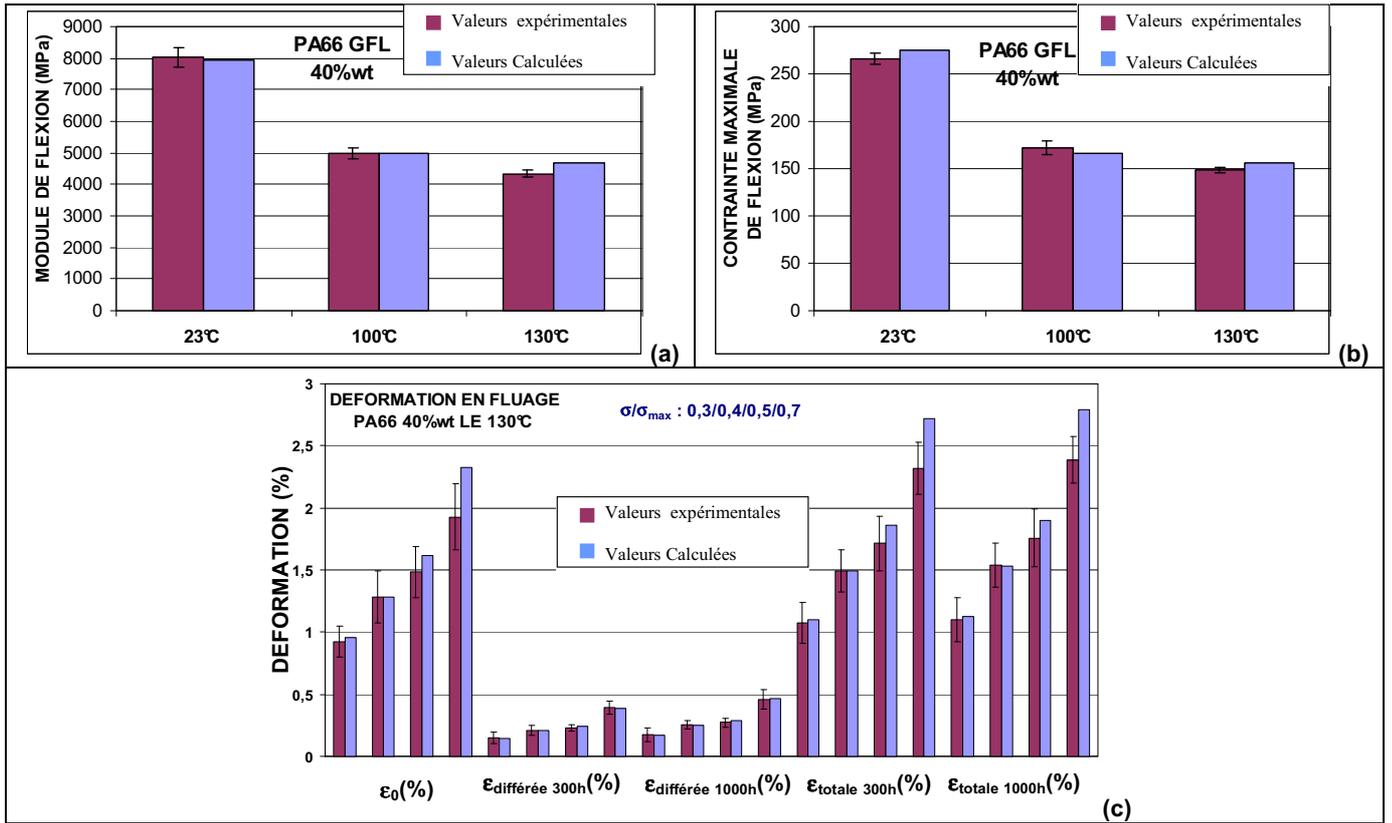


Figure 5.20 Confrontation calcul / expérience pour le comportement en fluage (c) à partir des données calculées du module de flexion (a) et de la contrainte maximale de flexion (b) du PA66FV40D12.

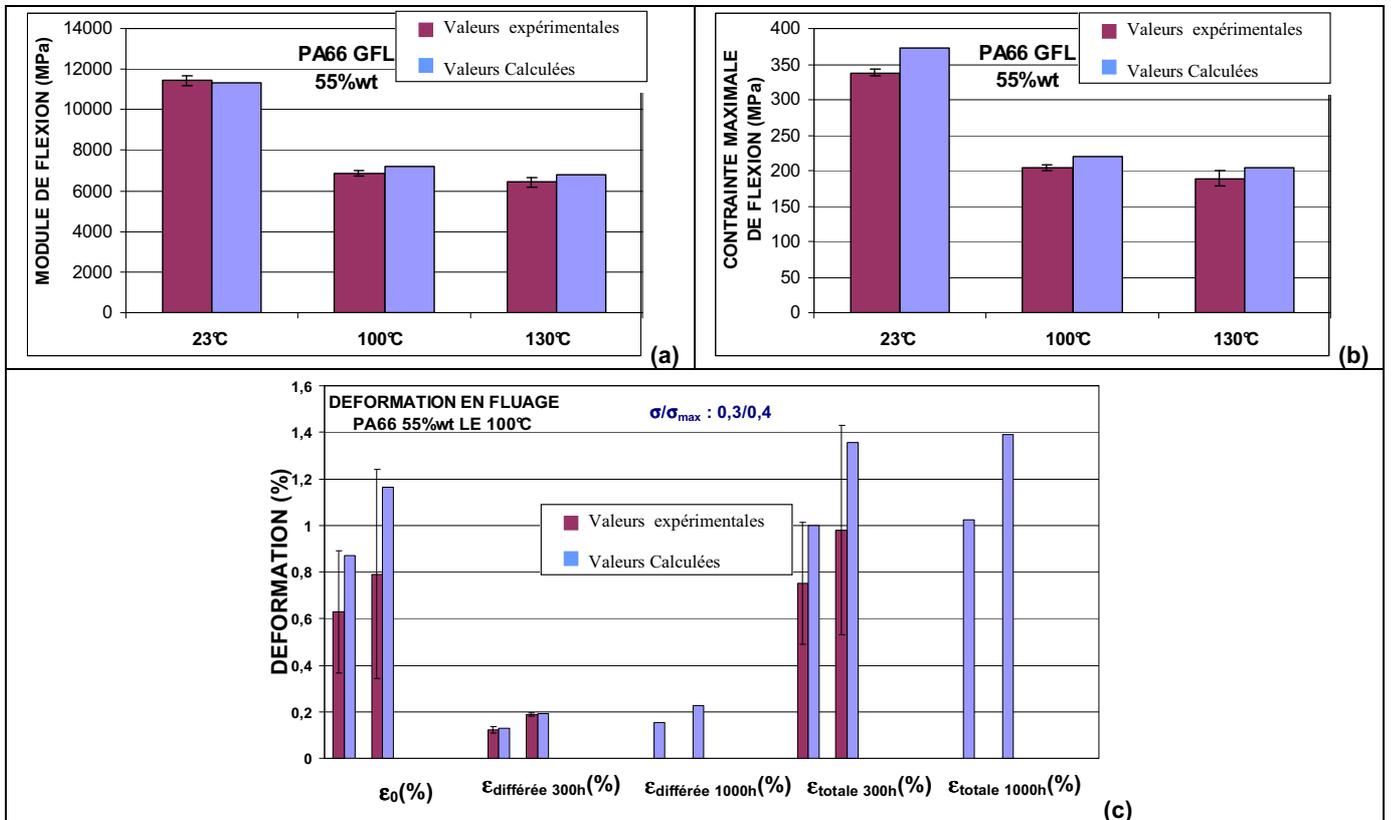


Figure 5.21 Confrontation calcul / expérience pour le comportement en fluage (c) à partir des données calculées du module de flexion (a) et de la contrainte maximale de flexion (b) du PA66FV55D12.

5.4 Conclusion sur la prévision du comportement au fluage en température

La modélisation du comportement en fluage de polyamides 66 renforcés de fibres de verre longues passe d'abord par une bonne appréciation des propriétés instantanées en flexion (module et contraintes maximales). A partir des données calculées de la contrainte maximale de flexion et du module obtenues du modèle simplifié (modèle n°1) développé au chapitre 4, il a donc été possible de prédire le comportement au fluage, en température, de polyamides 66 renforcés de fibres de verre longues.

On a montré que l'analyse du comportement au fluage en température, du fait même de la température, doit impérativement prendre en considération le vieillissement thermique de la matrice afin de corriger au cours du temps les niveaux relatifs de chargement réellement appliqués. En effet, il a été montré que les propriétés instantanées des composites augmentent d'environ 5% durant les 1000 premières heures pour se stabiliser ensuite. Ce comportement diffère de celui de la matrice pure qui montre une décroissance des propriétés de flexion au delà de 1000 heures, provoquée par des scissions de chaînes macromoléculaires majoritaires par rapport à la réticulation. Dans le cadre de travaux futurs, l'étude du comportement au fluage sous atmosphère inerte devant être envisagée, afin de permettre la différenciation des composantes viscoélastiques du fluage.

Le comportement au fluage en température (déformations différées) a ensuite été modélisé en ayant recours au modèle de Findley. Les coefficients viscoélastiques de ce modèle (M , n permettant de calculer la déformation différée) ont été déterminés par la méthode des moindres carrés à partir d'une banque de données expérimentales. La déformation instantanée en fluage a quant à elle été estimée directement à partir d'essais instantanés de flexion sur la base d'une loi puissance.

Les résultats des calculs sont en bonne adéquation avec les valeurs expérimentales et les quelques divergences notés aux taux de fibres extrêmes (10% et 55%) restent acceptables compte tenu de la dispersion des mesures expérimentales.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette étude était de contribuer à la maîtrise et à l'optimisation de l'anisotropie et de l'hétérogénéité des composites à matrice thermoplastique polyamide renforcée de fibres de verre longues (PA66 GFL), en étudiant notamment l'effet des paramètres de transformation dans les différentes phases élémentaires de plastification et d'écoulement, et de la conception des outillages (taille et position des seuils). La finalité industrielle était d'optimiser des potentialités de ces composites, notamment lors de sollicitations statiques en fluage en température.

Un premier volet s'est attaché particulièrement à analyser la microstructure du matériau PA66 GFL moulé par injection. Certaines particularités qui n'apparaissent pas, ou de manière moins prononcée, dans le cas des matériaux thermoplastiques renforcés de fibres de verre courtes ont été révélées. La particularité la plus remarquable demeure la ségrégation des fibres dans les trois dimensions de la pièce. Les zones d'accumulation de fibres ont été identifiées comme étant celles correspondant aux fins d'écoulement et cœur de la pièce. La viscosité du matériau fondu, et au-delà les facteurs influençant la viscosité (température et débit), apparaît comme étant le paramètre directeur de la ségrégation. Ont été également proposés des mécanismes au niveau local permettant de comprendre la ségrégation des fibres au cours du remplissage de l'empreinte. L'orientation des fibres a également été décrite en fonction des conditions d'injection et du taux de fibres. L'étude de la longueur résiduelle des fibres dans l'épaisseur du matériau a mis en évidence des zones sensibles de dégradation des fibres. La plastification est la phase critique de la dégradation. Toutefois, l'écoulement de cisaillement provoque une dégradation supplémentaire lors du remplissage. De plus, il apparaît que l'augmentation du diamètre des fibres entraîne un accroissement de la longueur résiduelle et du rapport de forme moyen.

Un deuxième volet s'est focalisé sur le comportement mécanique en flexion, instantané, des matériaux PA66 GFL moulés par injection, afin d'établir un lien entre caractéristiques microstructurales et performances mécaniques et de mettre en place des modèles de prévision du comportement mécanique en flexion (module et contrainte maximale). Trois types de modèles ont été étudiés afin de prédire ces grandeurs. Le premier modèle considéré est de type analytique, obtenu à partir des conditions de transformation. Il conduit à une bonne corrélation entre l'expérience et le calcul, mais se limite à une géométrie de pièce et d'alimentation et ne tiennent pas compte des paramètres réels du matériau (taux de fibres local, longueurs résiduelles des fibres, orientation des fibres ...). Un deuxième modèle de type structural, a été développé. Il repose sur un découpage de la pièce selon l'épaisseur en cinq couches de taux et d'orientations de fibres, donne une bonne estimation du module de flexion, du moins pour des taux supérieurs à 30% en masse. L'excellente corrélation entre le module de flexion et la contrainte maximale de flexion, quel que soit le paramètre variable (moule, matériau, procédé), permet d'accéder par le calcul à cette grandeur avec une très bonne précision. Ce modèle a été validé sur une pièce industrielle moulée dans des conditions identiques aux plaques de référence. Un troisième type de modèle, plus évolué, structural, est basé sur une répartition gaussienne du taux de fibres dans l'épaisseur de la pièce et sur une définition multicouches des orientations de fibres dans l'épaisseur. Il conduit à augmenter la précision de l'évaluation des modules, contraintes maximales (traction, flexion), et donne en outre accès à la répartition de contraintes dans l'épaisseur lors du chargement (théorie des stratifié). Ce dernier modèle n'est toutefois pour l'instant pas utilisable en l'état, puisqu'il est nécessaire de connaître avec précision la distribution de taux et d'orientation des fibres dans chaque couche, obtenue dans ce cas par mesure expérimentale longue et fastidieuse. Cette approche présentera un intérêt que lorsque les codes commerciaux de simulation des écoulements de polymères renforcés dans les moules d'injection seront en mesure de prédire avec précision les taux et orientations locaux des fibres longues dans les pièces injectées.

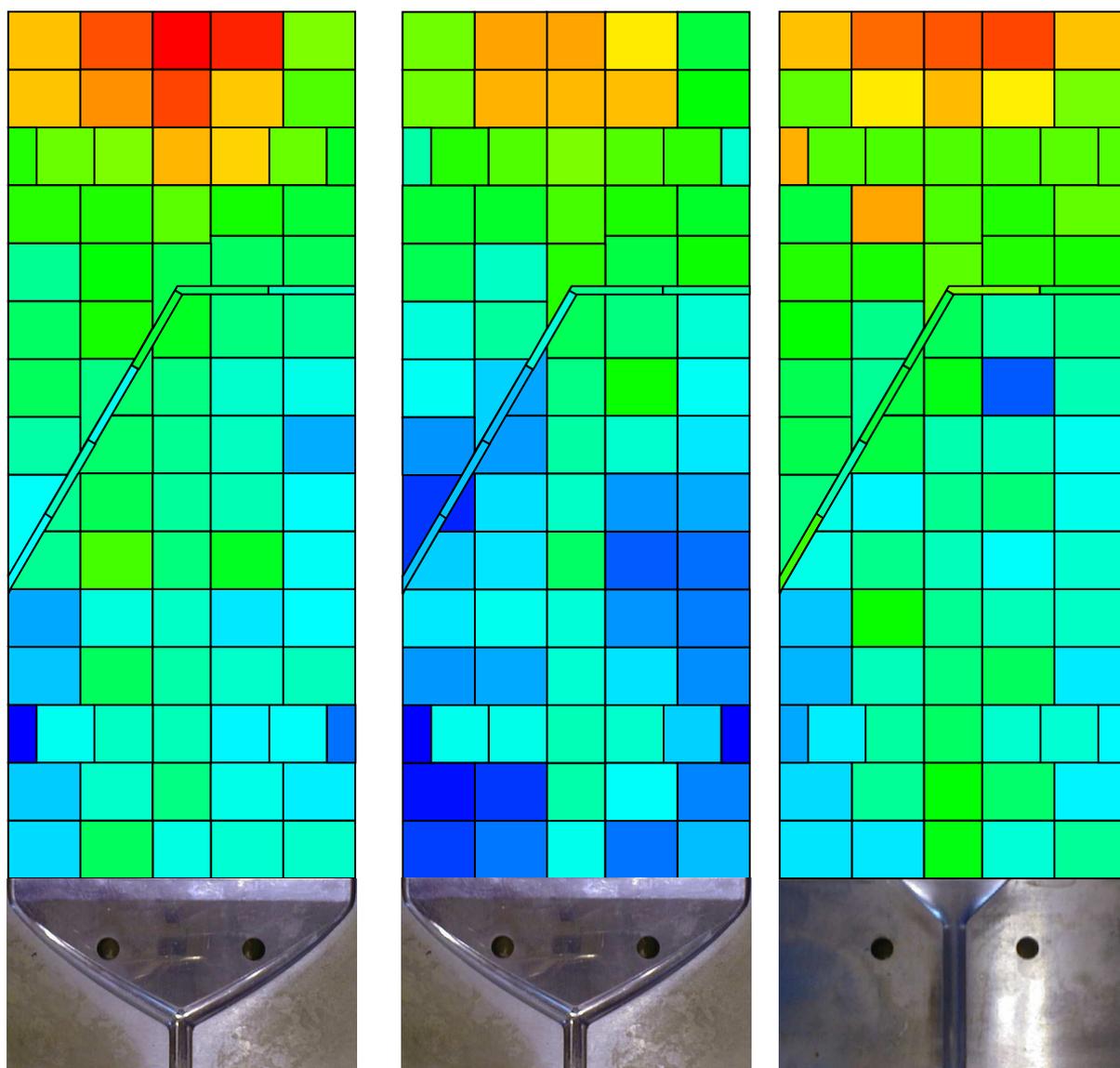
Un troisième volet s'est enfin intéressé au comportement en fluage. Il a montré que ce type d'étude, du fait même de la température, doit impérativement considérer le vieillissement thermique de la matrice. En effet, les propriétés instantanées des composites augmentent d'environ 5% durant les 1000 premières heures d'exposition à la température en raison d'un phénomène de dégradation/réticulation de la matrice pour se stabiliser ensuite. La modélisation du comportement au fluage en température a été ensuite réalisée en utilisant le modèle de Findley. Les coefficients viscoélastiques de ce modèle conduisant à la prévision de la déformation différée ont été déterminés à partir d'une banque de données expérimentales relativement limitée. La déformation instantanée en fluage a été quant à elle estimée à partir d'essais instantanés de flexion. La corrélation calcul/expérience ainsi obtenue est satisfaisante. Les quelques divergences notées aux taux de fibres extrêmes (10% et 55% en) restent acceptables compte tenu de la dispersion des mesures expérimentales.

Les **perspectives** de l'étude sont de deux ordres :

- Sur le plan technologique, il est intéressant de généraliser les résultats de l'étude et notamment l'utilisation des modèles de prédiction de caractéristiques instantanées et à long terme sous chargement statique (fluage) à des pièces plus complexes afin d'en apprécier la robustesse. Il sera également intéressant de développer des modèles micromécaniques de prévision de la contrainte maximale de flexion de type Kelly-Tyson déjà développés en traction, qui puissent l'estimer de façon plus précise et plus systématique, quel que soit le taux de renforcement.
- Sur le plan scientifique, il paraît primordial de développer des codes de calcul permettant de prédire avec précision, dès la conception de la pièce et de l'outillage, la structure composite obtenue après moulage en intégrant les anisotropies et hétérogénéités locales engendrées lors de l'écoulement des GFL dans les outillages. Au delà de la prévision des orientations locales de fibres, objet de développements actuels au sein de plusieurs équipes de recherche et éditeurs de codes sur le plan international (aux USA, en France, en Allemagne entre autres), la prévision des taux locaux de fibres intégrant le phénomène de ségrégation mis en évidence mériterait surtout une attention spécifique.

ANNEXE 1 : Répartition massique des fibres dans des pièces en polyamides renforcés de fibres de verre longues

Les taux massiques pour chaque position sont déterminés sur une seule plaque. Sauf indication contraire, le matériau utilisé est le polyamide de référence PA66FV40D12.

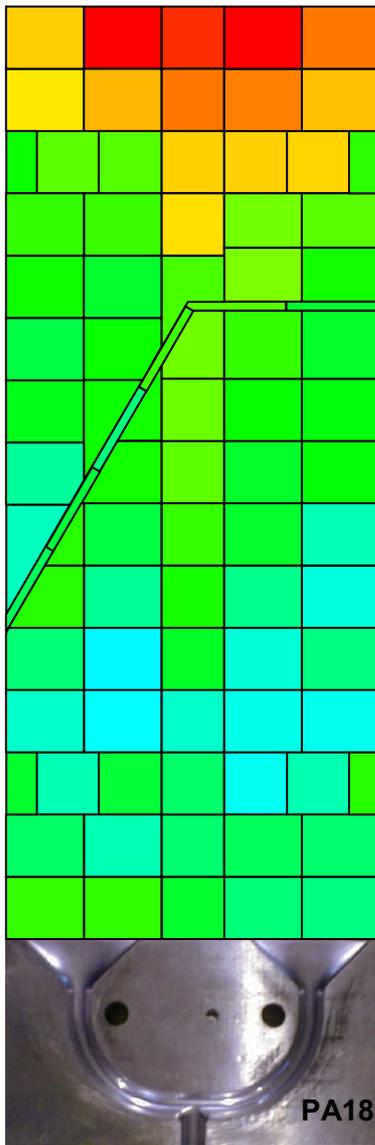


Alimentation **grande nappe**
T matière = 320-325°C

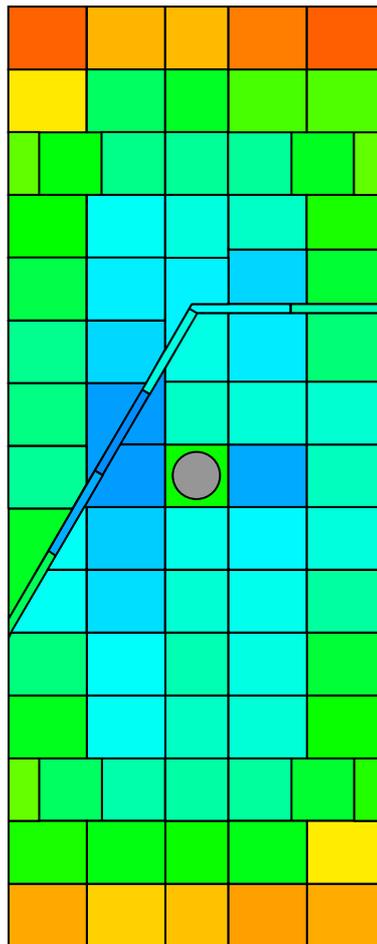
Alimentation **grande nappe**
T matière = 305-310°C

Alimentation **petite nappe**
T matière = 320-325°C

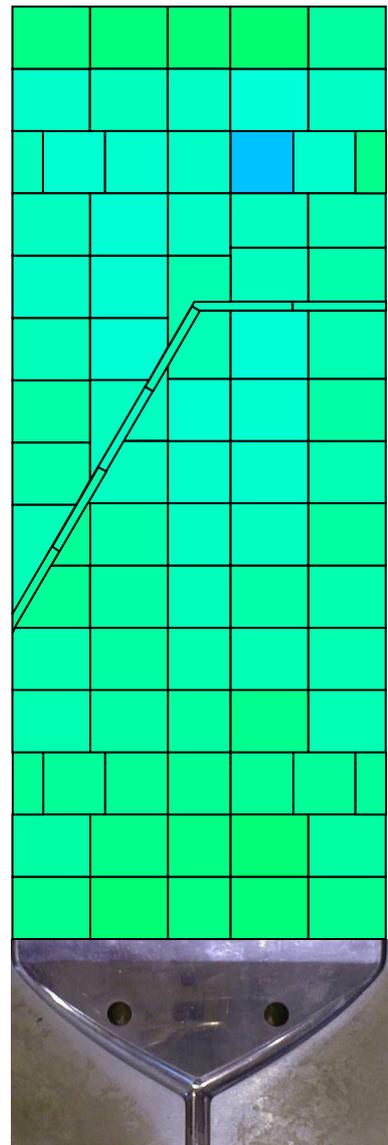




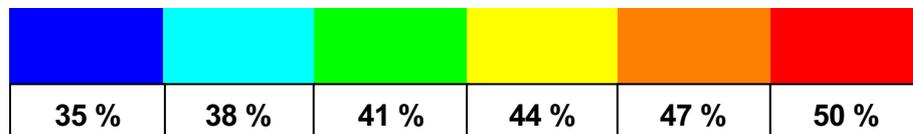
Alimentation **double nappe**
T matière = 320-325°C

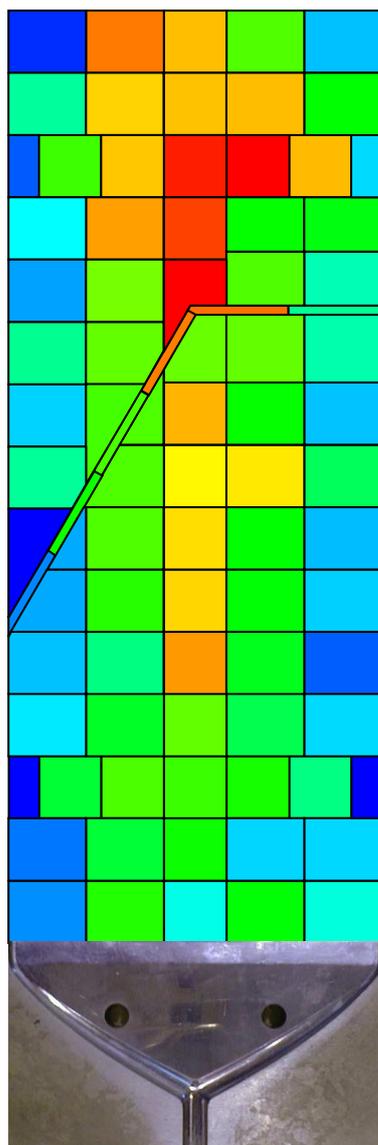


Alimentation **centrale (KM)**
T matière = 305-310°C



Alimentation **grande nappe**
PA66FVC40 (fibres courtes)
T matière = 285°C





Alimentation **grande nappe**
PA66FV10D12
T matière = 280-285°C

					
10 %	10,9 %	11,7 %	12,6 %	13,4 %	14,3 %

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ADV87] S.G. ADVANI, C.L. TUCKER III, "The use of tensor to describe and predict fibre orientation in short fiber composites", *Journal of Rheology*, 31, 8 , p.p. 751-784 , 1987.
- [AKA94] M. AKAY, "Moisture absorption and its influence on the tensile properties of glass-fibre reinforced polyamide 6,6", *Polymers and Polymer Composites*, 2, 6, pp 349-354, 1994.
- [AKA95] M. AKAY, D.F. O'REGAN, R.S. BAILEY, "Fracture toughness and impact behaviour of glass-fibre-reinforced polyamide 6,6 injection mouldings", *Composites Science and Technology*, 55, pp 109-118, 1995.
- [ALL77] N. S. ALLEN, J. F. McKELLAR and D. WILSON, "Luminescence and degradation of nylon polymers: Part I: Photo-oxidation processes involving phosphorescent species", *J. Photochemistry*, 6, p 337-348, 1977.
- [ALL84] N. S. Allen, "Thermal and photo-chemical oxidation of nylon 6,6: Some aspects of the importance of α,β -unsaturated carbonyl groups and hydroperoxides", *Polymer Degradation. Stability.*, 8, issue 1, p 55, 1984.
- [AUG87] J.M. AUGL, "Non linear creep effects of physical aging, temperature and moisture of an epoxy resin", *Journal of Rheology*, 31, 1, pp 1-36, 1987.
- [BAI91] R. BAILEY, B. RZEPKA, "Fibre orientation mechanisms for injection molding of long fibre composites", *Intern. Polymer Processing*, VI,1, pp 35-41, 1991.
- [BAY91] R.S. BAY, C.L. TUCKER III, "Stereological measurement and error estimates for three-dimensional fiber orientation", *Polymers Engineering and Science*, 32 , 4 , p.p. 240-253 , 1991.
- [BER05] R. BERNSTEIN, D.K. DERZON, K.T. GILLEN, "Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis", *Polymer Degradation and Stability*, 88, pp 480-488, 2005.
- [BER06] A. BERGERET, P. KRAWCZAK, "Liaison renfort/matrice: Modélisation de l'interface", *Techniques de l'Ingénieur*, AM5306 et Doc.AM5308, 4-2006
- [BIJ95] H. BIJSTERBOSCH, R.J. GAYMANS, "Polyamide 6 – Long glass fiber injection moldings", *Polymer Composites*, 16, 5, pp363-369, October 1995
- [BOW72] W.H. BOWER, M.G. BADER, "On the reinforcement of thermoplastics by perfectly aligned discontinuous fibres", *Journal of Materials Science*, 7, pp 1315-1321, 1972.
- [BRI81] P.F. BRIGHT, M.W. DARLINGTON, "The structure and properties of GF reinforced PP injection moldings", *Plastic and Rubber Institute Conference*, London 1980.
- [CEY96] O. CEYSSON, "Caractérisation du comportement en fluage de matériaux composites carbone/époxyde. Etude de l'endommagement", *Thèse de Doctorat*, Ecole Centrale de Lyon, 1996.
- [CHO95] K.Y. CHOI, S.G. LEE, J.H. LEE, J. LIU "Morphology and dynamic mechanical properties of nylon 66/ poly(Ether Imide) blends", *Polymer Engineering and Science*, 35, 20, pp 1643-1651, 1995.
- [CIL05] L. CILLERUELO MAYORDOMO, "Analyse des relations mise en oeuvre/structure/propriétés mécaniques du PET renforcé de fibres de verre longues", *Thèse de Doctorat*, Université de Lille1/ Ecole des Mines de Douai, 2005.
- [CLA99] R.L. CLARK, R.G. KANDER, B.B. SAUER, "Nylon 66/poly(vinyl pyrrolidone) reinforced composites: 1. Interphase microstructure and evaluation of fiber-matrix adhesion", *Composites, Part A* 30, 1, pp 27-36, 1999.
- [COX52] H. L. COX, "The elastic and strength of paper and other fibrous materials. *Bristish Journal Applied Physics*, 3, pp 72-79, 1952.
- [CZI93] T. CZIGANY, J. KARGER-KOCSIS , " Comparison of failure mode in short and long glass fiber-reinforced injection-molded polypropylene composites by acoustic emission" , *Polymer Bulletin* , 31 , 4 , p.p. 495-501 , 1993.
- [EBE01] C. EBERHARDT, A. CLARKE, "Fibre-orientation measurements in short-glass-fibre composites. Part I: automated, high-angular-resolution measurements by confocal microscopy", *Composites Science and Technology*, 61, 10, pp 1389-1400, 2001.
- [FIN76] W. FINDLEY, J.S. LAI, K. ONARAN, "Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials", *Dover Publications*, 1976 New York.

- [FUJ77] M. FUJIYAMA, H. AWAYA, S. KIMURA S. "Mechanical anisotropy in injection molded polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, 21, pp 3291-3309, 1977.
- [GER98] P. GERARD , "Maîtrise et optimisation de l'anisotropie et de l'hétérogénéité des composites à matrices thermoplastiques, renforcés de fibre de verre courtes" , Thèse de doctorat , Université de Lille 1/ Ecole des Mines de Douai, 1998.
- [GIJ95] P. GIJSMAN, D. TUMMERS, K. JANSSEN, "Differences and similarities in the thermooxidative degradation of polyamide 46 and 66", *Polymer Degradation and Stability*, 49, pp 121-125, 1995.
- [GLE01] K. GLEIK, "Extrusion/compression of long fiber thermoplastic composites", ANTEC 2001, Conference proceedings. Dallas, USA, 6th-10th May, 2001, paper 506.
- [GÖS06] U. GÖSCHEL, W. LUTZ, and N.C. DAVIDSON , "The influence of a polymeric nucleating additive on the crystallisation in glass fibre reinforced polyamide 6 composites", *Composites Science and Technology*, 67, pp 2606-2615, 2007
- [GOT98] S. R. GOTTGREU , "Injection compression molding of long glass fibre reinforced polypropylene" , *Journal of Materials Processing and Manufacturing science*, Vol. 107, 5, p.p. 611-618 , 1998.
- [GRÖ01] M. GRÖNING M. HAKKARAINEN, "Headspace solid-phase microextraction. A tool for new insights into the long term thermo oxidation mechanisms of polyamide 6.6", *Journal of Chromatography, A*, 932, pp 1-11, 2001.
- [GUP89] V.B GUPTA, R.K. MITTAL, P.K. SHARMA, "Some studies on glass fiber-reinforced polypropylene. Part I: Reduction in fiber length during processing", *Polymer Composites* 10, 1, pp 8-15, 1989.
- [GUP93] M. GUPTA, K.K. WANG, "Fiber orientation and mechanical properties of short-fiber-reinforced injection-molded composites: simulated and experimental results", *Polymer Composites*, 14, 5, pp 367-382, 1993.
- [HAD02] M. HADID, S. RECHAK, A. ZOUANI, "Empirical nonlinear viscoelastic model for injection molded thermoplastic composite", *Polymer Composites*, 23, 5, pp 771-778, 2002.
- [HAF00] R. HAFELLNER , "Injection moulding long fibres" , *Kunststoffe* , 90 , 3 , p.p. 7-9 , 2000
- [HAL78] J.C. HALPIN, J.L. KARDOS, "Strength of discontinuous reinforced composites: I. Fibre reinforced composites", *Polymer Engineering & Science*, 18,6, pp 496-504, 1978.
- [HAS04] A. HASSAN, R. YAHYA,, A.H. YAHAYA, A.R.M. TAHIR, P.R. HORNSBY, "Tensile, impact and fiber length properties of injection-molded short and long glass fiber-reinforced polyamide 6,6 composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 23, 9, pp 969-986, 2004.
- [HOL00] J. B HOLLAND and J. N HAY "Thermal degradation of nylon polymers" *Polymer International*, 49, pp 943-948, 2000.
- [HUN95] C.F. HUNG, Y.K. SHEN, "Numerical simulation of fiber orientation in injection mold filling", *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 22, 6, pp 791-802, 1995.
- [KAL75] G. KALISKE, H. SEIFERT , "The extend to which fibre breakdown can be influenced when injection molding glass fibre reinforced thermoplastics" , *Plaste und Kautschuk* , 22 , 9 , p.p. 739-741 , 1975.
- [KAM89] M.R. KAMAL, P. SINGH, "The distribution of fibre phase properties in injection molded short glass fiber composites", ANTEC, Conference Proceedings, New York, USA, p 240, 1st – 4th may 1989
- [KAR95] J. KARGER-KOCSIS, T. HARMIA, T. CZIGANY , "Comparison of the fracture and failure behavior of polypropylene composites reinforced by long glass fibers and by glass mats" , *Composites Science and Technology* , 54 , 3 , p.p. 287-298 , 1995.

- [KEL65a] A. KELLY, W.R. TYSON, "Tensile properties of fibre-reinforced metals : copper/tungsten and copper/molybdenum", *Journal. Mech. Phys. Solids*, 13, 3-4, p.p. 329-350, 1965.
- [KEL65b] A. KELLY, W.R. TYSON, "Tensile properties of fibre-reinforced metals", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13, 6, pp 329-338, 1965.
- [KEN86] S. KENIG, "Fiber orientation development in molding of polymers composites", *Polymer Composites*, 7, 1, p.p. 50-55, 1986.
- [KIM96] H.C. KIM, L.W. GLENN, C.S. ELLIS, D.E. MILLER, "Creep behavior of long glass fiber reinforced thermoplastics", *Antec'96, Conference proceedings, Indianapolis USA*, pp 2541-2545, 1996.
- [LAF05] E. LAFRANCHE, P. KRAWCZAK, J.P. CIOLCZYK, J. MAUGEY, "Injection Moulding of Long Glass Fiber Reinforced Polyamide 66 : Processing Conditions/Microstructures/Flexural Properties Relationship", *Advances in Polymer Technology*, 24, 2, p.p. 114-131, 2005.
- [LAF07] E. LAFRANCHE, P. KRAWCZAK, JP CIOLCZYK, J. MAUGEY, "Injection moulding of long glass fibre reinforced polyamide 6-6 : guidelines to improve flexural properties", *eXPRESS Polymer Letters*, 1, 7, pp 456-466, 2007.
- [LAG06] E. LAGARDERE, « Comportement au fluage de structures sandwich thermoplastiques », Université de Lille1/Ecole des Mines de Douai, 2006.
- [LIA99] K. LIAO, C.R. SCHULTHEISZ, D.L. HUNSTON, "Long-term environmental fatigue of pultruded glass-fiber-reinforced composites under flexural loading", *International Journal of Fatigue*, 21, pp485-495, 1999.
- [MAR05] Long fibre reinforcement drives automotive market forward, *Plastics Additives & Compounding* May/June 2005, pp 24-29.
- [MEG05] A. MEGALLY, « Etude et Modéliation de l'orientation des fibres dans les thermoplastiques injectés », Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2005.
- [MET00] M. METTEN, M. CREMER, "Injection moulding of long-fibre-reinforced thermoplastics", *Kunststoffe*, 90, 1, p.p. 35-37, 2000.
- [MOG05] M. MOGUEDET, « Développement d'un outil d'aide à la conception et au fonctionnement d'un ensemble vis-fourreau industriel - Application à l'injection de thermoplastiques chargés fibres de verre longues », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [OBL85] G. OBLIEGO, B. ROLLER, "Injection moulding of glass fibre reinforced polyamides", *Kunststoffe*, 75, 3, p.p. 179-181, 1985.
- [ORE96] D. O'REGAN, M. AKAY, "The distribution of fibre lengths in injection moulded polyamide composite components", *Journal of Materials Processing Technology*, 56, p.p. 282-291, 1996.
- [PAP99a] G.C. PAPANICOLAOU, S.P. ZAOUTSOS, A.H. CARDON, "Further development of a data reduction method for the nonlinear viscoelastic characterization of FRPs", *Composites, Part A* 30, 7, pp 839-848, 1999.
- [PAP99b] G. C. PAPANICOLAOU, S.P. ZAOUTSOS, A.H. CARDON, "Prediction of the non-linear viscoelastic response of unidirectional fiber composites", *Composites Science and Technology*, 59, 9, pp 1311-1319, 1999.
- [PIG80] M.R. PIGGOT, "Load bearing fibre composites", Pergamon Press, 1980. Oxford.
- [PRY] Brochure ATOFINA. PRYLTEX. Conditions d'injection.
- [RAM94] C. RAMESH, A. KELLER, S.J.A. ELTINK, "Studies on the crystallization and melting of nylon 66: 2. Crystallization behaviour and spherulitic morphology by optical microscopy", *Polymer*, 35, 24, pp 5293-5299, 1994.
- [RAN90] S. RANGANATHAN, S.G. ADVANI, "Characterization of orientation clustering in short-fiber composites", *Journal of Polymer Science*, 28, 13, p.p. 2651-2672, 1990.
- [SCH71] R.A. SCHAPERY, "Viscoelastic behaviour and analysis of composite materials : Mechanics of composites materials", G.P. Sendekyj Edition, New York: Academic Press, pp 85-169, 1971.

- [SEG01] E. SEGARD, "Etude expérimentale et théorique de l'influence de la qualité de l'interface fibre/matrice sur le comportement en fluage d'un polypropylène chargé de fibres de verre courtes", Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 2001.
- [SPA90] D.E. SPAHR, K. FRIEDRICH, J.M. SCHULTZ, R.S. BAILEY, "Microstructure and fracture behaviour of short and long fibre-reinforced polypropylene composites", *Journal of Materials Science*, 25, 10, pp 4427-4439, 1990.
- [TAN94] J.P. TANCREZ, "Contribution à l'étude de la fragilité de composites polypropylène-fibre de verre courtes moulés par injection", Thèse de doctorat, Université de Lille 1 / Ecole des Mines de Douai, 1994.
- [THO00] J.L. THOMASON, "The influence of fibre properties on the properties of glass-fibre-reinforced polyamide 6,6", *Journal of Composites Materials*, Vol. 34, No. 2, 2000.
- [THO97] J.L. THOMASON, M.A. VLUG, "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene : 4. Impact properties", *Composites Part A*, 28A, 3, p.p. 277-288, 1997.
- [THO99] J.L. THOMASON, "The influence of fibre properties on the performance of glass-fibre-reinforced polyamide 6,6", *Composites Science and Technology*, 59, 16, pp 2315-2328, 1999.
- [THO01] J.L. THOMASON, "Micromechanical parameters from micromechanical measurements on glass reinforced polyamide 6,6", *Composites Science and Technology*, 61, 14, p.p. 2007-2016, 2001.
- [THO02] J.L. THOMASON, "The influence of fibre length concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP", *Composites Part A*, 33, 12, p.p. 1641-1652, September 2002.
- [THO05] J.L. THOMASON, "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fire content", *Composites*, 36, 7, p.p. 995-1003, 2004.
- [TOL93] S. TOLL, P.O. ANDERSSON, "Microstructure of long- and short-fiber reinforced injection molded polyamide", *Polymer Composites*, 14, 2, p.p. 116-125, 1993.
- [TRO87] J.P. TROTIGNON, J. VERDU, "Skin-Core Structure-Fatigue Behavior Relationships for Injection-Molded Parts of Polypropylene. I. Influence of Molecular Weight and Injection Conditions on the Morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, 34, pp. 1-18, 1987
- [VAL87] D. VALENTIN, F. PARAY, B. GUETTA, "The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced Pa66 composites: a study of the effect of water absorption on their mechanical properties", *Journal of Materials Science*, 22, 1, pp 46-56, 1987.
- [VIN05] M. VINCENT, T. GIROUD, A. CLARKE, C. EBERHARDT, "Description and modelling of fiber orientation in injection molding of fiber reinforced thermoplastics", *Polymer*, 46, 17, pp 6719-6725, 2005.
- [VIN84] M. VINCENT, "Etude de l'orientation des fibres de verre courtes lors de la mise en oeuvre de thermoplastiques chargés", Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1984.
- [VIN87] M. VINCENT, J.F. AGASSANT, J.P. GAZONNET, "Orientation of short glass fibres in injection moulded thermoplastic polymers", *Composites*, 27, 3, p.p. 118-122, 1987.
- [VUK91] T. VU-KHANH, J. DENAULT, « Glass fiber reinforced PBT/PBT blends processing and performance", *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*, Kier Finlayson Ed, Volume 5, CRC Press, p 74, 1994.
- [YEN90] S.C. YEN, F.L. WILLIAMSON, "Accelerated characterization of creep response of an off-axis composite material", *Composite Science and Technology*, 38, 2, pp 103-118, 1990.
- [ZAI02] E. S. ZAINUDIN, S.M. SAPUAN, S. SULAIMAN, M.M.H.M. AHMAD, "Fiber orientation of short fiber reinforced injection molded thermoplastic composites : A review", *Journal of Injection Molding Technology*, 6, 1, pp 1-10, March 2002.

Injection des polyamides renforcés de fibres de verre longues : Relations mise en œuvre/comportement thermomécanique

RESUME

L'objectif de l'étude était d'optimiser, dans le cas de polyamides renforcés de fibres de verres longues, le couple matériau-procédé afin de répondre aux besoins industriels de performances mécaniques et thermo-mécaniques. Dans un premier temps, ont été en particulier étudiés sur une pièce-type reproduisant des géométries caractéristiques de pièces industrielles les mécanismes permettant de comprendre la ségrégation des fibres générée lors du remplissage à l'origine des hétérogénéités locales. Une deuxième partie s'est focalisée sur le comportement mécanique en flexion. Le module et la contrainte maximale ont été prédits à partir de modèles structuraux basés sur la description morphologique multicouche des composites (taux de fibres local, longueur résiduelle des fibres, orientation des fibres...). Les résultats ont été validés sur une pièce industrielle. Enfin, le comportement au fluage en température élevée a été évalué expérimentalement et modélisé (modèle de Findley). La nécessité de prendre en considération le vieillissement thermique de la matrice afin de corriger au cours du temps les niveaux réels de chargement a également été mis en évidence.

Mots-clés : Thermoplastiques renforcés de fibres, moulage par injection, propriétés mécaniques, flexion, fluage, microstructure

Injection moulding of long glass fibre reinforced polyamides : processing conditions/thermo-mechanical behaviour relationship

ABSTRACT

The aim of this project was to optimise the material-process couple in the case of long glass fibre reinforced polyamides, so as to comply with industrial requirements of mechanical and thermo-mechanical performance. The fibre segregation mechanisms occurring during the filling stage of the mould, which govern the local heterogeneities, have been first studied on a prototype part having a shape typical of industrial parts. A second part has focused on the flexural behaviour. The modulus and maximal flexural stress have been estimated from structural models based on the multilayer morphological description (local fibre content, residual fibre lengths, fibre orientations...) of the composites. The results have been validated on an industrial part. Finally, the creep behaviour at high temperature has been experimentally determined and then modelled (Findley's model). The need to take into account the thermal aging of the matrix in order to correct the load level during the loading time has also been pointed out.

Key-words: Fibre-reinforced thermoplastics, injection moulding, mechanical properties, bending, creep, microstructure.
