

50376  
1994  
41

ccoyen.23100.992

50376  
1994  
41

# THESE DE DOCTORAT

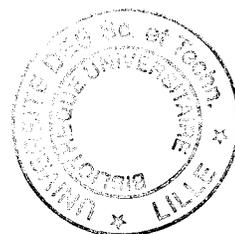
présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

par

**Jean-Pierre TANCREZ**

en vue de l'obtention du titre de DOCTEUR en  
SCIENCES DES MATERIAUX



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA  
FRAGILITE DE COMPOSITES  
POLYPROPYLENE-FIBRES DE VERRE COURTES  
MOULES PAR INJECTION**

soutenue le 18 Janvier 1994 devant le jury composé de

MM	Pierre LEGRAND	Président
	Christian G'SELL	Rapporteur
	Jean-Marc HAUDIN	Rapporteur
	Gérard MESMACQUE	Examineur
	José PABIOT	Examineur
	François RIETSCH	Examineur

# SOMMAIRE

	<i>page</i>
SOMMAIRE	.1.
GLOSSAIRE	.7.
<b><u>INTRODUCTION</u></b>	.13.
<b><u>CHAPITRE I : CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE</u></b>	
.I.A. LES MECANISMES DE DEFORMATION ET DE RUPTURE DANS LES THERMOPLASTIQUES, LA TRANSITION FRAGILE-DUCTILE	.I.5
.I.A.1. La déformation par cisaillement	6
.I.A.2. La déformation par microcraquelures	8
.I.A.3. Mécanismes de déformation plastique spécifiques aux polymères semi-cristallins	11
.I.A.4. La transition fragile-ductile	13
.I.B. LE POLYPROPYLENE	.I.19
.I.B.1. Le polypropylène homopolymère	19
.I.B.1.a. Structures moléculaires et cristallines	19
.I.B.1.b. Synthèse du polypropylène homopolymère	22
.I.B.1.c. Caractéristiques mécaniques du polypropylène homopolymère	23
.I.B.2. Les polypropylènes modifiés choc	24
.I.B.2.a. Les mélanges compatibles monophasés	25
.I.B.2.b. Les mélanges incompatibles polyphasés	26
.I.C. ETUDE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT DES COMPOSITES A FIBRES COURTES	.I.29
.I.C.1. Le transfert de charge fibres-matrice	30
.I.C.1.a. Transfert de charge élastique-élastique, modèle de COX	31
.I.C.1.b. Transfert de charge par glissement, modèle de KELLY-TYSON	32
.I.C.1.c. Transfert de charge élasto-plastique, modèle de PIGOTT	33
.I.C.2. Le module élastique	33
.I.C.2.a. Renfort unidirectionnel, module longitudinal	33
.I.C.2.b. Renfort unidirectionnel, module transversal et de cisaillement	34
.I.C.2.c. Renfort multidirectionnel	35
.I.C.2.d. Comparaison avec les résultats expérimentaux	36
.I.C.3. La contrainte à la rupture	37
.I.C.3.a. Renfort unidirectionnel, résistance longitudinale en traction	37

.I.C.3.b. Renfort unidirectionnel, résistance en traction dans une direction inclinée par rapport à l'axe d'anisotropie	39
.I.C.3.c. Renfort multidirectionnel	40
.I.C.3.d. Comparaison avec les résultats expérimentaux	41
.I.C.4. La tenacité	42
.I.C.4.a. Approches microstructurales	43
.I.C.4.b. Approche semi-empirique de K.FRIEDRICH	47
.I.C.5. Conclusion	48
.I.D. PARTICULARITES STRUCTURALES DES COMPOSITES A FIBRES COURTES ET MATRICE SEMI-CRISTALLINE	.I.49
.I.D.1. Orientation des fibres	49
.I.D.2. Interface fibres-matrice	50
.I.D.3. Mécanismes de rupture spécifiques aux composites à fibres courtes	52
.I.E. OBJECTIFS, PARAMETRES ET PLAN DE L'ETUDE	.I.55
.I.E.1. Objectifs	55
.I.E.2. Paramètres de l'étude	56
.I.E.2.a. Composition des matériaux	56
.I.E.2.b. Conditions de mise en oeuvre	57
.I.E.2.c. Conditions de sollicitation	58
.I.E.3. Références des matériaux	58
.I.E.4. Plan de l'étude	59
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I</i>	.I.61

## **CHAPITRE II : CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATERIAUX**

.II.A. CARACTERISATION DES MATERIAUX AVANT INJECTION	.II.3
.II.A.1. Matrices	3
.II.A.2. Ensimages	4
.II.A.3. Fibres	5
.II.A.3.a. Contrôle des taux de fibres dans les granulés	5
.II.A.3.b. Contrôle des longueurs de fibres dans les granulés	6
.II.A.4. Interactions fibres-matrice, cristallisation	9
.II.A.4.a. Analyse Enthalpique Différentielle	9
.II.A.4.b. Observation microscopique	15
.II.A.4.c. Conclusion	16
.II.B. INJECTION DES EPROUVETTES	.II.17
.II.B.1. Paramètres d'injection	17
.II.B.2. Homogénéité des éprouvettes injectées	20

.II.C. CARACTERISATION STRUCTURALE DES EPROUVETTES INJECTEES	.II.23
.II.C.1. Cristallinités	23
.II.C.1.a. Analyse Enthalpique Différentielle	24
.II.C.1.b. Observation microscopique	28
.II.C.2. Orientation des fibres	32
.II.C.3. Longueurs des fibres	41
.II.C.4. Particularités visco-élastiques	46
.II.C.5. Défauts de structure: Porosités	52
.II.C.6. Défauts de structure: Microfissures	59
.II.C.6.a. Caractéristiques générales	59
.II.C.6.b. Histoire thermo-mécanique des composites injectés	60
.II.C.6.c. Contraintes internes étendues à toute la zone de coeur	68
.II.C.6.d. Contraintes internes localisées au voisinage des fibres	75
.II.D. CONCLUSIONS	.II.81
<i>PHOTOGRAPHIES DU CHAPITRE II</i>	.II.83
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II</i>	.II.91

## **CHAPITRE III : RESISTANCE INSTANTANEE**

.III.A. COMPORTEMENT EN TRACTION	.III.5
.III.A.1. Résultats, Caractérisation fractographique	5
.III.A.1.a. Homopolymère non renforcé	5
.III.A.1.b. Copolymère non renforcé	7
.III.A.1.c. Composites, ensimage AVEC agent de couplage	8
.III.A.1.d. Composites, ensimage SANS agent de couplage	12
.III.A.2. Influences des différents paramètres	15
.III.A.2.a. Influence de la température du moule	15
.III.A.2.b. Influence de la nature de la matrice	16
.III.A.2.c. Influence de la nature de l'ensimage	17
.III.A.3. Bilan et interprétation des essais de traction	19
.III.B. COMPORTEMENT AU CHOC	.III.25
.III.B.1. Résultats de choc Charpy	26
.III.B.1.a. Homopolymère non renforcé	28
.III.B.1.b. Copolymère non renforcé	29
.III.B.1.c. Composites, ensimage AVEC agent de couplage	30
.III.B.1.d. Composites, ensimage SANS agent de couplage	31
.III.B.2. Influences des différents paramètres	32
.III.B.2.a. Influence de la présence des fibres	32
.III.B.2.b. Influence de la nature de la matrice	33
.III.B.2.c. Influence de la nature de l'ensimage	35

.III.B.2.d. Influence de la température du moule	36
.III.B.2.e. Influence de la zone de prélèvement	37
.III.B.3. Comparaison avec les essais de choc traction	39
.III.C. CONCLUSIONS	.III.43
<i>PHOTOGRAPHIES DU CHAPITRE III</i>	.III.45
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III</i>	.III.53

## **CHAPITRE IV : INITIATION ET PROPAGATION DE FISSURES**

.IV.A. CONCEPTS ET METHODES DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE	.IV.5
.IV.A.1. Mécanique Elastique Linéaire de la Rupture	6
.IV.A.1.a. Critère de contrainte	6
.IV.A.1.b. Critère énergétique	6
.IV.A.1.c. Déformation plastique en tête de fissure	7
.IV.A.1.d. Détermination expérimentale de la tenacité	8
.IV.A.1.e. Propagation stable ou instable de fissure	11
.IV.A.2. Mécanique Elasto-Plastique de la Rupture	12
.IV.A.2.a. Courbe de Résistance à la fissuration	12
.IV.A.2.b. Concept de Specimen Strength Ratio	14
.IV.A.2.c. Concept d'intégrale J	15
.IV.A.2.d. Ouverture en fond de fissure	17
.IV.A.3. Application de la mécanique de la rupture aux matériaux composites	17
.IV.B. COMPORTEMENT EN SOLLECITATION QUASI-STATIQUE	.IV.19
.IV.B.1. Procédures expérimentales	19
.IV.B.2. Comportements macroscopiques	23
.IV.B.2.a. Homopolymère non renforcé	23
.IV.B.2.b. Copolymère non renforcé	24
.IV.B.2.c. Composites, ensimage AVEC agent de couplage	25
.IV.B.2.d. Composites, ensimage SANS agent de couplage	26
.IV.B.3. Mécanismes microscopiques d'endommagement et de rupture dans les composites PP+30%FVC	28
.IV.B.4. Analyse du comportement par la Mécanique Elastique Linéaire de la Rupture	35
.IV.B.4. Analyse du comportement par la Mécanique Elasto-Plastique de la Rupture	40
.IV.C. COMPORTEMENT EN SOLLECITATION DYNAMIQUE	.IV.47
.IV.C.1. Caractérisation de l'initiation et de l'instabilité	47
.IV.C.2. Caractérisation de la propagation	53
.IV.C.2.a. Principe de la méthode et procédure expérimentale	53
.IV.C.2.b. Détermination du mode de propagation	55

.IV.C.2.c. Energie de propagation	58
.IV.D. CONCLUSIONS	.IV.65
<i>PHOTOGRAPHIES DU CHAPITRE IV</i>	.IV.69
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV</i>	.IV.79

## **CHAPITRE V : SYNTHESE, CONCLUSION**

.V.A. SYNTHESE	.V.3
.V.A.1. Manifestations de la fragilité des composites PP+30%FVC	4
.V.A.2. Particularités structurales des composites PP+30%FVC	5
.V.A.3. Mécanismes de rupture et de fragilisation	8
.V.A.3.a. Rupture en sollicitation lente et en présence d'une fissure	8
.V.A.3.b. Rupture en sollicitation lente d'une éprouvette injectée non entaillée	10
.V.A.3.c. Influence des conditions de sollicitation sur les processus de rupture des composites PP+30%FVC	11
.V.A.4. Caractéristiques à la rupture des composites PP+30%FVC	12
.V.A.5. Influences des différents paramètres de l'étude	13
.V.A.5.a. Composition des composites	13
.V.A.5.b. Paramètres d'injection	13
.V.B. CONCLUSION	.V.15.
.V.B.1. Augmentation de la tenacité des composites PP+30%FVC moulés par injection	15
.V.B.2. Axes de recherche	19
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V</i>	.V.21

## **CHAPITRE VI : ANNEXES**

.VI.A. LES CRITERES DE PLASTICITE	.VI.3
.VI.B. CALCUL DES LONGUEURS DE FIBRES	.VI.7
.VI.B.1. Méthodes de mesure	7
.VI.B.2. Quantification de l'erreur systématique	9
.VI.B.3. Corrections à effectuer	10
.VI.C. DETERMINATION DE L'ORIENTATION DES FIBRES	.VI.13
.VI.C.1. Visualisation de l'orientation	13

.VI.C.2. Influence de l'inclinaison des fibres par rapport au plan de coupe	14
.VI.C.3. Représentation quantitative de l'orientation	15
.VI.D. VARIATIONS DES TAUX DE FIBRES LORS DE L'INJECTION	.VI.17
.VI.E. VARIATIONS DES LONGUEURS DE FIBRES LORS DE L'INJECTION	.VI.25
.VI.E.1. Variations en fonction des conditions d'injection	25
.VI.E.2. Influences sur les caractéristiques mécaniques	27
.VI.F. VARIATIONS DU TAUX DE VIDE A COEUR EN FONCTION DES CONDITIONS D'INJECTION	.VI.33
.VI.G. CONTRAINTES DUES AU FRETTAGE DES FIBRES PAR LA MATRICE	.VI.37
.VI.H. MECANIQUE DE LA RUPTURE	.VI.41
.VI.H.1. Relation entre $G_{IC}$ et Energie à l'instabilité	41
.VI.H.2. Procédures expérimentales	42
.VI.H.2.a. Détermination de la longueur de fissure dans les éprouvettes CT	42
.VI.H.2.b. Détermination du taux de restitution d'énergie G dans le cas des éprouvettes CT	44
.VI.H.2.c. Calcul du facteur de calibration d'énergie en choc Charpy	45
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI</i>	.VI.41.

# GLOSSAIRE

## Abréviations :

PP :	poly(propylène).
iPP, sPP, aPP :	poly(propylène) isotactique, syndiotactique, atactique.
PP-FVC :	composites poly(propylène)-fibres de verre courtes.
PP+30%FV:	composites poly(propylène) + 30% ( <i>en poids</i> ) de fibres de verre.
PE :	poly(éthylène).
EPR :	élastomère éthylène-propylène ( <i>Ethylene Propylene Rubber</i> ).
PS :	poly(styrène).
PC :	poly(carbonate).
PMMA :	poly(méthacrylate de méthyle).
SAN :	styrène acrylo nitrile.
PVC :	poly(chlorure de vinyle).
PSU :	poly(sulfone).
PPO :	poly(oxyphénylène).
PETP :	poly(téréphtalate d'éthylène)
POM :	poly(oxyméthylène).
PEEK :	poly(etheretherketone).
AED :	Analyse Enthalpique Différentielle.
LEFM :	Mécanique Elastique-Linéaire de la Rupture ( <i>Linear Elastic Fracture Mechanics</i> ).
PYFM :	Mécanique Elasto-Plastique de la Rupture ( <i>Post Yield Fracture Mechanics</i> ).
CT :	Compact Traction, ( <i>essai normalisé sur</i> ) éprouvette de traction entaillée.
SENB :	Single Edge Notch Bend, ( <i>essai normalisé sur</i> ) éprouvette de flexion entaillée.
CTOD :	Ouverture en fond de fissure.

## Analyse des contraintes:

$\sigma$  ;  $\varepsilon$  : contrainte; déformation.

$\bar{\sigma}$  ;  $\bar{\varepsilon}$  : tenseur des contraintes; des déformations.

$\sigma_I$ ,  $\sigma_{II}$ ,  $\sigma_{III}$  : contraintes principales associées aux directions principales I , II , III .

$\varepsilon_I$ ,  $\varepsilon_{II}$ ,  $\varepsilon_{III}$  : déformations principales associées aux directions principales I , II , III .

$\sigma_s = \frac{1}{3} \cdot (\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III})$     contrainte hydrostatique.

$\varepsilon_s = \frac{1}{3} \cdot (\varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III}) = \frac{\Delta V}{V}$     déformation hydrostatique.

$\bar{\sigma}_s = \sigma_s \cdot \bar{I}$  ;  $\bar{\varepsilon}_s = \varepsilon_s \cdot \bar{I}$  : composante sphérique du tenseur des contraintes; des déformations.

- $\bar{\sigma}_d ; \bar{\varepsilon}_d$  : composante déviatorique du tenseur des contraintes ; des déformations.  
 $P_h$  : Pression hydrostatique.  
 $\sigma_n$  : contrainte normale (*à un plan de cisaillement par exemple*).  
 $\tau ; \tau_{oct}$  : contrainte de cisaillement ; contrainte de cisaillement octaédrale.  
 $\tau_c ; \tau_{co}$  : contrainte de cisaillement critique ; idem en absence de contrainte normale.  
 $\phi ; \mu = \tan(\phi)$  : angle ; coefficient de friction interne.

### **Fibres:**

- $X_{f,p} ; X_{f,v}$  : taux de fibres en poids ; en volume.  

$$L_n = \frac{\sum_i l_i \cdot n_i}{\sum_i n_i} ; L_l = \frac{\sum_i l_i^2 \cdot n_i}{\sum_i l_i \cdot n_i}$$
 : longueurs moyennes en nombre ; en longueur  
 $disp1 = \frac{L_l - L_n}{L_n} ; disp2 = \frac{\text{écart-type}}{L_n}$  : dispersités 1 & 2.  
 $r_f$  : rayon des fibres.  
 $s_f = \frac{l_f}{2 \cdot r_f}$  : facteur de forme.  
 $l_c$  : longueur critique.  
 $Lr_n = \frac{L_n}{l_c} ; Lr_l = \frac{L_l}{l_c}$  : longueurs moyennes relatives en nombre ; en longueur.  
 $f_o$  : fonction d'orientation.

### **Caractéristiques des fibres, de la matrice, des composites:**

#### **Indices :**

- $^*_y ; ^*_r$  : caractéristique \* au seuil d'écoulement (*yield point*) ou à la rupture.  
 $^*_{PP} ; ^*_m ; ^*_v ; ^*_f ; ^*_c$  : caractéristique \* du PP, de la matrice, du verre, des fibres ou du composite.  
 $^*_L ; ^*_T ; ^*_\theta$  : caractéristique \* dans la direction Longitudinale, Transverse ou faisant un angle  $\theta$  avec une direction de référence.  
*exemple:*  $\sigma_{r.c.\theta}$  : contrainte à la rupture d'un composite dans une direction faisant un angle  $\theta$  avec une direction de référence (*direction d'injection par exemple*).

#### **Caractéristiques mécaniques:**

- $\sigma$  : contrainte normale (*traction-compression*).  
 $\tau$  : contrainte de cisaillement.

- $\varepsilon$  : déformation.  
 $E_x$  : module d'Young du matériau  $x$  .  
 $G_x$  : module de cisaillement du matériau  $x$  .

**Caractéristiques micro-mécaniques:**

- $a$  : paramètre d'adhésion fibres-matrice (*modèle de PIGOTT*).  
 $\mu_f$  : coefficient de friction entre fibres et matrice (*modèle de PIGOTT*).  
 $\tau_d$  : contrainte de rupture de l'interface fibres-matrice (*debonding*).  
 $\tau_f$  : contrainte de frottement à l'interface fibres-matrice.  
 $\tau_u$  : contrainte de cisaillement maximale admissible (*ultime*) par l'interface fibres-matrice (*modèle de KELLY-TYSON*).  
 $P_o$  : contrainte radiale de frettage des fibres par la matrice.

**Caractéristiques physiques:**

- $\rho_x$  : masse volumique (*i.e: densité*) du matériau  $x$  .  
 $\alpha_x$  : coefficient de dilatation linéaire du matériau  $x$  .  
 $k_x$  : conductivité thermique du matériau  $x$  .  
 $C_{p,x}$  : capacité calorifique du matériau  $x$  .  
 $b_x = \sqrt{k_x \cdot C_{p,x} \cdot \rho_x}$  : effusivité thermique du matériau  $x$  .  
 $a_x = \frac{k_x}{\rho_x \cdot C_{p,x}}$  : diffusivité thermique du matériau  $x$  .  
 $X_v$  : taux de vide, de porosité.

**Cristallinité:**

- $X_c$  : taux de cristallinité.  
 $T_f; T_c$  : température de fusion ; de cristallisation.  
 $\Delta H_f; \Delta H_c$  : enthalpie de fusion ; de cristallisation.  
 $\Delta H_{f,o}; \Delta H_{c,o}$  : enthalpie de fusion ; de cristallisation d'un polymère fictif totalement cristallin.  
 $\rho_{cr}; \rho_{am}$  : masse volumique (*i.e: densité*) moyenne de la phase cristalline; de la phase amorphe.

$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{crist}$  ;  $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{crist}$  : retrait linéaire; volumique dû à la cristallisation.

$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\Delta T}$  ;  $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\Delta T}$  : retrait linéaire; volumique dû à une variation de température  $\Delta T$  sans changement de phase.

## **Transitions, spectroscopie mécanique:**

$T_g$  : température de transition vitreuse.

$E'$  ;  $E''$  : module de conservation ; de perte.

$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$  ;  $\delta = \arctan\left(\frac{E''}{E'}\right)$  : facteur de perte ; angle de perte (*d'amortissement*).

## **Notion de Tenacité:**

$W_{r,s}$  : énergie de rupture d'une éprouvette ramenée à l'unité de surface de rupture.

$W_{r,a}$  : énergie de rupture à l'amorçage.

$W_r$  : énergie de rupture "vraie".

$W_d$  : énergie de rupture de l'interface fibre-matrice (*debonding*).

$W_s$  : énergie de frottement, de glissement, après rupture de l'interface (*sliding*).

$W_p$  : énergie d'extraction des fibres (*pull-out*).

$W_{dpm}$ ,  $w_m$  : énergie dissipée par déformation plastique de la matrice, densité d'énergie de déformation plastique de la matrice.

$\gamma_f$ ,  $\gamma_m$  : énergies de rupture fragile des fibres, de la matrice.

$h_{pz}$ ,  $h_{dz}$  : épaisseur de la zone endommagée (*process zone*), de la zone de dissipation (*modèle de LAUKE*).

$\alpha$  : proportion de la surface de rupture où la matrice est rompue de manière fragile (*modèle de LAUKE*).

$M = a + n.R$  "facteur d'efficacité microstructurale" (*modèle de FRIEDRICH*).

$R$  : "paramètre de renforcement effectif" (*modèle de FRIEDRICH*).

$a$ ,  $n$  : paramètres du modèle de FRIEDRICH.

## **Mécanique de la Rupture:**

$K$  : facteur d'intensité de contrainte (LEFM).

$K_q$  : facteur d'intensité de contrainte "à vérifier" (*i.e: dont la validité en tant que critère de rupture en LEFM n'est pas démontrée*).

$K_{c1}$ ,  $K_{c2}$  : facteur d'intensité de contrainte critique en déformation plane (1), en contrainte plane (2) (LEFM).

$K_{Ic}$  : facteur d'intensité de contrainte critique en mode I et déformation plane (LEFM).

$G$ ,  $G_{Ic}$  : taux de restitution d'énergie élastique, idem à l'amorçage en mode I et déformation plane (LEFM).

$K_R$ ,  $G_R$ ,  $J_R$  : résistance (*que le matériau oppose à*) la fissuration, variable avec l'avancée de fissure  $\delta a$  (PYFM),

$J$ ,  $J_{Ic}$  : intégrale J de RICE, idem à l'amorçage en mode I et déformation plane (PYFM).

- $r_d$  : rayon, extension de la zone plastique,
- $a, a_{phys}, a_{eff}$  : longueur (physique ou effective) de fissure,
- $W, B$  : largeur, épaisseur de l'éprouvette,
- $W-a$  : longueur du ligament restant,
- $u$  : déplacement (*du point d'application de la force*),
- $X_{init}$  : caractéristique  $X$  à l'initiation (*i.e. à l'amorçage*) de la fissure,
- $X_{inst}$  : caractéristique  $X$  à l'instabilité,
- $X_c$  : caractéristique  $X$  à un instant "critique",
- $C\left(\frac{a}{W}\right)$  : compliance (*d'une éprouvette*),
- $\Phi\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{C}{\left(dC/d\left(\frac{a}{W}\right)\right)}$  : facteur de calibration d'énergie,
- $G_{c-init}$  : taux de restitution d'énergie nécessaire à l'initiation (*d'une fissure*),
- $G_{c-prop}$  : taux de restitution d'énergie nécessaire à la propagation (*d'une fissure*),
- $R_S$  : Specimen Strength Ratio (norme ASTM E399-81).



# INTRODUCTION

Les besoins sans cesse croissants de l'Industrie en matériaux devant satisfaire à des exigences de plus en plus sévères et souvent antagonistes: facilité et rapidité de mise en oeuvre, coût modéré, caractéristiques mécaniques élevées, résistance aux agressions chimiques et thermiques, aptitude au recyclage, etc... ont conduit au développement spectaculaire d'un certain nombre de matériaux parmi lesquels on trouve les composites à matrice thermoplastique et fibres courtes

En Europe occidentale, la demande totale en thermoplastiques renforcés de fibres courtes est passée de 150.000 tonnes en 1986 à environ 210.000 tonnes en 1992. On prévoit 240.000 tonnes pour 1995 [1].

Différentes technologies permettent la mise en oeuvre de ces composites mais c'est le moulage par injection qui est le procédé le plus largement utilisé.

Le moulage par injection, outre le fait qu'il est parfaitement adapté à la production en grande série, permet la réalisation, en une seule étape, de pièces compliquées pouvant intégrer de multiples fonctions. Cet avantage est particulièrement bien exploité dans la construction automobile.

Actuellement, le marché des thermoplastiques renforcés de fibres courtes est dominé par les polyamides et par les polypropylènes (*respectivement 150.000 et 50.000 tonnes en 1992*), les fibres de renfort étant des fibres de verre dans l'immense majorité des cas.

Ce sont les composites à matrice polypropylène (PP) qui, ces dernières années, ont présenté les taux de croissance les plus élevés, en particulier dans le secteur de l'automobile où l'on a observé une progression spectaculaire de l'utilisation de ces matériaux à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de l'habitacle ainsi que sous le capot moteur [2].

Le PP est, déjà à l'état non renforcé, un matériau très utilisé industriellement du fait de ses nombreuses qualités:

- facilité de production et de mise en oeuvre.
- prix raisonnable.
- bonnes caractéristiques mécaniques dues en grande partie à sa nature semi-cristalline.
- inertie chimique rendant son emploi possible même en milieu corrosif.

Parmi ses défauts, on peut citer une certaine fragilité de l'homopolymère à basse température. Ce défaut peut être en grande partie éliminé en utilisant des mélanges constitués d'une matrice PP homopolymère à l'intérieur de laquelle est finement dispersée une phase élastomérique.

Le fait de renforcer le PP grâce à des fibres de verre courtes permet de lui apporter un certain nombre de qualités supplémentaires tout en conservant l'essentiel de ses qualités initiales.

Parmi les apports positifs liés au renforcement par des fibres de verre courtes, on peut noter la plus grande stabilité dimensionnelle des pièces injectées due à la limitation des retraits et post-retraits ainsi que l'augmentation des caractéristiques mécaniques, notamment de la rigidité et des contraintes admissibles, surtout à haute température.

Ces améliorations des caractéristiques mécaniques sont malheureusement souvent accompagnées d'une réduction considérable de la déformation à la rupture et donc d'une fragilisation du matériau. Ceci pouvant entraîner une diminution sensible de l'énergie de rupture et de la tenacité.

---

**Le but de ce travail est l'étude de la fragilité de composites polypropylène-fibres de verre courtes (PP-FVC) moulés par injection et ceci dans la zone de température de fragilité de la matrice.**

Il est bon de préciser un certain nombre de termes, d'objectifs et de limites du sujet.

- Par fragilité, comportement fragile ou rupture fragile, on entend rupture sans déformation plastique macroscopique importante du matériau ou encore rupture ne consommant qu'une énergie relativement faible.
- L'étude de la fragilité implique:
  - Le choix pertinent d'un certain nombre de caractéristiques mécaniques permettant de représenter et de quantifier le plus finement possible le comportement à la rupture.
  - La caractérisation des mécanismes microstructuraux de déformation et d'endommagement conduisant à un comportement de type fragile plutôt qu'à un comportement de type ductile.
  - Le suivi de l'évolution de ces caractéristiques mécaniques et de ces mécanismes microstructuraux en fonction d'un certain nombre de paramètres (*composition du matériau, conditions de sollicitation, etc...*) choisis à l'avance.
- Nous nous intéresserons spécifiquement au cas des composites PP-FVC moulés par injection. Ceci signifie que nous essayerons de mettre en évidence les relations pouvant exister entre
  - Les paramètres technologiques d'élaboration (*temps, températures et pressions*)
  - Les microstructures résultantes dans les pièces injectées
  - Les mécanismes d'endommagement et de rupture du matériau
  - Les caractéristiques mécaniques à la rupture qui en découlent.

- Nous avons situé cette étude dans la zone de température de fragilité de la matrice. En effet, dans le domaine des déformations proches de la rupture, les polymères thermoplastiques présentent une température de transition dite température de fragilité correspondant, dans la phase amorphe, au passage d'un comportement ductile à un comportement fragile. Nous explorerons donc systématiquement au cours de ce travail une plage de température centrée sur la température de fragilité de la matrice et suffisamment large pour que nous puissions passer du cas d'une matrice potentiellement fragile à celui d'une matrice potentiellement ductile.

Le chapitre qui va suivre va nous permettre:

- de faire le point sur l'état des connaissances sur lesquelles nous nous appuyerons pour essayer de mener à bien ce travail.
- de préciser le contexte dans lequel il s'inscrit.
- d'en choisir enfin les objectifs précis ainsi que les paramètres principaux.

---

Références:

[1] G.F.C.BARRET: European Plastic News; Septembre 1992; p50-53.

[2] Ph.DESFILHES: Plastiques Modernes et Elastomères; Juillet-Aout 1992; p58-63.



# CHAPITRE I .

## CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

.I.A. LES MECANISMES DE DEFORMATION ET DE RUPTURE DANS LES THERMOPLASTIQUES, LA TRANSITION FRAGILE-DUCTILE	.I.5
.I.A.1. La déformation par cisaillement	6
.I.A.2. La déformation par microcraquelures	8
.I.A.3. Mécanismes de déformation plastique spécifiques aux polymères semi-cristallins	11
.I.A.4. La transition fragile-ductile	13
.I.B. LE POLYPROPYLENE	.I.19
.I.B.1. Le polypropylène homopolymère	19
.I.B.1.a. Structures moléculaires et cristallines	19
.I.B.1.b. Synthèse du polypropylène homopolymère	22
.I.B.1.c. Caractéristiques mécaniques du polypropylène homopolymère	23
.I.B.2. Les polypropylènes modifiés choc	24
.I.B.2.a. Les mélanges compatibles monophasés	25
.I.B.2.b. Les mélanges incompatibles polyphasés	26
.I.C. ETUDE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT DES COMPOSITES A FIBRES COURTES	.I.29
.I.C.1. Le transfert de charge fibres-matrice	30
.I.C.1.a. Transfert de charge élastique-élastique, modèle de COX	31
.I.C.1.b. Transfert de charge par glissement, modèle de KELLY-TYSON	32
.I.C.1.c. Transfert de charge élasto-plastique, modèle de PIGOTT	33
.I.C.2. Le module élastique	33
.I.C.2.a. Renfort unidirectionnel, module longitudinal	33
.I.C.2.b. Renfort unidirectionnel, module transversal et de cisaillement	34
.I.C.2.c. Renfort multidirectionnel	35
.I.C.2.d. Comparaison avec les résultats expérimentaux	36
.I.C.3. La contrainte à la rupture	37
.I.C.3.a. Renfort unidirectionnel, résistance longitudinale en traction	37

.I.C.3.b. Renfort unidirectionnel, résistance en traction dans une direction inclinée par rapport à l'axe d'anisotropie	39
.I.C.3.c. Renfort multidirectionnel	40
.I.C.3.d. Comparaison avec les résultats expérimentaux	41
.I.C.4. La tenacité	42
.I.C.4.a. Approches microstructurales	43
.I.C.4.b. Approche semi-empirique de K.FRIEDRICH	47
.I.C.5. Conclusion	48
.I.D. PARTICULARITES STRUCTURALES DES COMPOSITES A FIBRES COURTES ET MATRICE SEMI-CRISTALLINE	.I.49
.I.D.1. Orientation des fibres	49
.I.D.2. Interface fibres-matrice	50
.I.D.3. Mécanismes de rupture spécifiques aux composites à fibres courtes	52
.I.E. OBJECTIFS, PARAMETRES ET PLAN DE L'ETUDE	.I.55
.I.E.1. Objectifs	55
.I.E.2. Paramètres de l'étude	56
.I.E.2.a. Composition des matériaux	56
.I.E.2.b. Conditions de mise en oeuvre	57
.I.E.2.c. Conditions de sollicitation	58
.I.E.3. Références des matériaux	58
.I.E.4. Plan de l'étude	59
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I</i>	.I.61

# **.I. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE**

Avant de définir de manière plus précise les objectifs, les paramètres et le plan de cette étude de la fragilité des composites PP-FVC moulés par injection, nous allons essayer de faire une synthèse des données sur lesquelles nous nous appuyerons par la suite pour réaliser ce travail.

Dans le cas qui nous intéresse ici, les fibres de renfort sont des fibres de verre que nous pouvons considérer comme parfaitement élastiques et fragiles quelles que soient la température et la vitesse de sollicitation. Une transition de comportement (*fragile-ductile*) du composite ne peut venir que d'une transition correspondante de la matrice et/ou de l'interface(phase) entre fibres et matrice.

Nous commencerons donc par faire le point sur les mécanismes de déformation plastique et de rupture dans les thermoplastiques semi-cristallins et sur l'influence qu'un certain nombre de paramètres peuvent avoir sur leur transition fragile-ductile (*cf §.I.A.*).

Nous compléterons ceci par un inventaire des particularités du PP homopolymère et des PP modifiés choc (*cf §.I.B.*).

De nombreuses études ont été réalisées dans le but d'expliquer, de modéliser, de prévoir le comportement mécanique des composites à fibres courtes. Nous ferons le point de la situation en nous intéressant tout particulièrement au comportement à la rupture (*cf §.I.C.*).

Nous verrons à cette occasion que la modélisation du comportement à la rupture des composites à fibres courtes et en particulier de ceux moulés par injection, est singulièrement compliquée par l'existence de particularités micro-structurales spécifiques à ces matériaux (*cf §.I.D.*).



# .I.A. LES MECANISMES DE DEFORMATION ET DE RUPTURE DANS LES THERMOPLASTIQUES, LA TRANSITION FRAGILE-DUCTILE

## Remarque préliminaire:

*Il est souvent difficile, quand on étudie la déformation des polymères thermoplastiques au voisinage ou après le seuil d'écoulement (yield-point), de distinguer clairement la part de la déformation visco-élastique (réversible) de celle de la déformation plastique vraie (irréversible) et ceci d'autant plus que ces deux types de déformation sont toujours observés simultanément et que la déformation plastique est bien souvent visco-plastique.*

*Par traitement thermique au dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), il est souvent possible, de recouvrer partiellement la déformation rémanente d'une éprouvette déformée au voisinage de  $T_g$  [1].*

*Il faut d'ailleurs distinguer le cas des thermoplastiques amorphes de celui des semi-cristallins: Pour les amorphes, l'existence de forces d'origine entropique fait que le recouvrement à haute température peut parfois être complet [2] ce qui n'est pas le cas des semi-cristallins.*

*Dans la suite de ce chapitre, par souci de simplification, nous emploierons systématiquement le terme de "déformation plastique" en englobant à la fois la déformation recouvrable à haute température et celle qui ne l'est pas.*

---

On observe, dans les thermo-plastiques, deux mécanismes de déformation plastique fondamentalement différents l'un de l'autre: la déformation par cisaillement (*shear bands, shear yielding*) et celle par microcraquelures (*crazes, crazing*).

- La déformation par **cisaillement** se produit à volume sensiblement constant [3] et elle est plutôt associée à un **comportement ductile** du polymère.
- La déformation par **microcraquelures** est un processus cavitationnel, toujours accompagné d'une dilatation [4]. La formation de microcraquelures est plutôt associée à un **comportement fragile** du polymère car elle est à la fois un mode de déformation plastique locale et une première étape dans le processus de rupture.

Dans les thermoplastiques semi-cristallins comme le PP, on peut également observer certains **mécanismes de déformation plastique spécifiques aux phases cristallines**.

## **.I.A.1. La déformation par cisaillement :**

### **Caractéristiques générales:**

La déformation par cisaillement a été observée pour la première fois en 1963 par WHITNEY [5] lors d'essais de compression sur du PS.

Le cisaillement correspond au développement d'une déformation plastique dans les plans pour lesquels la contrainte de cisaillement ou la contrainte de cisaillement octaédrale sont maximales [5,6]. Ces plans de cisaillement sont orientés approximativement à 40-45° des deux directions principales associées respectivement à la contrainte principale la plus élevée et à la plus faible .

La déformation peut être localisée dans des bandes de glissement très minces (*p.ex: le PS*) ou dans des bandes épaisses et diffuses (*p.ex: le PMMA*). [7] Pour certains polymères, on observe des comportements intermédiaires. Dans le cas des semi-cristallins en particulier, ce degré de localisation dépend du taux de cristallinité [3].

Les bandes de glissement diffuses sont en fait constituées d'une multitude de bandes extrêmement fines (*épaisseur voisine de 50nm*) [8,9]. Elles sont inclinées à 45° de la direction de sollicitation comme prévu par les critères classiques de TRESCA et de VON MISES (*cf Annexe N°.VI.A.: Les critères de plasticité*).

Lors d'essais de compression, les bandes localisées sont quant-à elles inclinées à environ 38° par rapport à la direction de sollicitation, la déformation locale y est très élevée (*taux d'élongation de l'ordre de 2-2,5* ) et leur épaisseur reste souvent faible (*0,5 à 1µm*) [10].

Une déformation par cisaillement en bandes très localisées peut conduire à un comportement relativement fragile car les points d'intersection de ces bandes sont des zones de fortes concentrations de contraintes pouvant être des points d'amorçage de microcraquelures, de fissures et donc de la rupture [9,11].

Lorsque le cisaillement se produit dans des bandes diffuses, la déformation locale y est beaucoup plus faible que dans le cas des bandes très localisées [12,13]. Par contre la déformation macroscopique est beaucoup plus élevée que dans le cas des bandes localisées et le comportement est nettement ductile.

BOWDEN [7] et WU & LI [14] ont montré que les grandes vitesses de déformation favorisent le cisaillement par bandes très localisées au détriment de celui par bandes diffuses.

### **Critères de déformation par cisaillement :**

AINBINDER & al [15] ont été parmi les premiers à mettre en évidence, lors d'essais de traction sur des thermoplastiques amorphes et semi-cristallins, une

augmentation du module élastique  $E$  et surtout de la contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma_y$  lorsque la pression hydrostatique  $P_h$  est augmentée<sup>1</sup>.

BOWDEN & al [16] et WHITNEY & al [17] ont observé sur de nombreux thermoplastiques amorphes que  $\sigma_y$  n'avait pas la même valeur en traction et en compression. Ils ont suggéré que  $\sigma_y$  dépendait de  $P_h$  ou de la contrainte normale  $\sigma_n$  s'exerçant sur les plans de cisaillement. Ils en ont donc conclu que les critères de plasticité de TRESCA et VON MISES couramment utilisés pour les métaux n'étaient pas directement applicables aux polymères.

Ces résultats ont été confirmés par HAWARD & al [18] qui ont vérifié que  $\sigma_y$  était plus élevée en compression qu'en traction et SARDAR & al [19] qui ont vérifié que  $\sigma_y$  augmentait avec  $P_h$ . Il fallait donc trouver un critère de plasticité adapté au comportement des polymères et rendant compte de la dépendance de  $\sigma_y$  vis-à-vis de  $P_h$  et de  $\sigma_n$ .

WHITNEY & al [17] ont vérifié sur des polymères amorphes (PS, PC, PMMA) que l'orientation des bandes de glissement est conforme à ce que permet de prévoir le critère de COULOMB (cf §.VI.A.) et que, en accord avec ce critère, la contrainte de cisaillement critique  $\tau_c$  varie linéairement avec  $\sigma_n$ .

LI & WU ont utilisé avec le PS un critère de plasticité à trois paramètres dans lequel la contrainte critique de cisaillement  $\tau_c$  dépend de  $\sigma_n$  et de  $P_h$  :

$$\tau_c = \tau_{co} - \mu \cdot \sigma_n + \beta \cdot P_h \equiv \tau_{co} - \mu \cdot \sigma_n - \beta \cdot \sigma_s \quad \{\text{I.A.1.1.}\}$$

STERNSTEIN & al [20] et BOWDEN & al [21] ont quant-à eux utilisé successivement un critère de TRESCA modifié puis un critère de VON MISES modifié (cf §.VI.A.).

D'autres études [22-25] ont confirmé la dépendance de  $\sigma_y$  vis-à-vis de  $P_h$  et de  $\sigma_n$  et le fait que les variations de volume sont extrêmement faibles lors d'une déformation par cisaillement.

Le critère de plasticité qui a été proposé est du type VON MISES modifié avec un coefficient de friction  $\mu$  dépendant de la température et de la vitesse de sollicitation:

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \left\{ (\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2 \right\}^{1/2} = \tau_{co} - \mu \cdot \sigma_n \quad \{\text{I.A.1.2.}\}$$

Les valeurs de  $\tau_{co}$  et de  $\mu$  ont été mesurées ou inventoriées pour les polymères les plus courants par RADCLIFFE [26] et BROWN [27,28] .

<sup>1</sup> Dans un solide soumis à une pression hydrostatique  $P_h$ , les contraintes principales sont:  $\sigma_I = \sigma_{II} = \sigma_{III} = -P_h$ . La composante hydrostatique ou partie sphérique du tenseur des contraintes  $\bar{\bar{\sigma}}$  est  $\bar{\bar{\sigma}}_s = \sigma_s \cdot \bar{\bar{I}}$  avec  $\sigma_s = (1/3) \cdot (\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}) = -P_h$

matériau	référence	critère utilisé	Valeurs extrapolées à 0°K	
			$\tau_{co}$ (GPa)	$\mu$
PS	[29]	TRESCA modifié	0,11	0,25
PE(HD)	[30]	VON MISES modifié	0,12	0,038
PP	[31]	VON MISES modifié	0,068	0,12

SAVADORI a récemment analysé un certain nombre de résultats concernant le PP homopolymère [32]. Il en a conclu qu'à +20°C:

- pour des valeurs élevées de  $P_h$  ( $0,3MPa < P_h$ ), la phase amorphe a un comportement vitreux et le PP suit un critère de type VON MISES modifié.
- pour les valeurs plus faibles de  $P_h$ , la phase amorphe a un comportement caoutchoutique et bien que  $\sigma_y$  varie linéairement avec  $P_h$ , le choix du critère de plasticité est plus délicat.

## .I.A.2. La déformation par microcraquelures :

### Caractéristiques générales:

Les microcraquelures sont le résultat d'un processus de déformation plastique au cours duquel, sous l'effet d'une contrainte de traction et de concentrations locales de contraintes dues à des micro-défauts de structure et après une première étape de désenchevêtrement des macromolécules les plus sollicitées [33] il y a formation et multiplication de microvides à l'intérieur du polymère [1].

Les microcraquelures ont fait l'objet de très nombreux articles de synthèse [3,34-36]. Elles ont été observées dans:

- des polymères amorphes à l'état vitreux (PS, SAN, PMMA, PVC, PSU, PPO, PC...).
- certains polymères semi-cristallins (PE, PP, PETP, POM)
- certains thermo-durcissables (polyépoxydes [37], phénoplastes [38])

Les microcraquelures ressemblent grossièrement à des microfissures planes partiellement remplies de fibrilles formées de chaînes macromoléculaires très étirées et joignant les deux faces opposées [39,40]. Les microcraquelures présentent un certain nombre de caractéristiques tout à fait particulières:

- Elles sont toujours planes et orientées orthogonalement à la direction principale associée à la contrainte principale de traction la plus élevée [1].
- L'intérieur des microcraquelures est, comme nous l'avons dit précédemment, partiellement rempli de fibrilles très étirées, toutes parallèles les unes aux autres et séparées par des microcavités [41,42].
- La densité à l'intérieur des microcraquelures est environ moitié de celle du polymère non déformé [43] et l'indice de réfraction est également plus faible. Les faces des microcraquelures sont de ce fait très réfléchissantes, ce qui les rend facilement identifiables dans les polymères transparents.

- Les nombreuses fibrilles joignant les faces opposées des microcraquelures leur confèrent une tenue en traction proche de celle du matériau non déformé. Elles peuvent, de ce fait, présenter des extensions latérales relativement importantes (*quelques mm*). Leur épaisseur, par contre, reste toujours limitée (*de l'ordre du  $\mu\text{m}$* ).
- Le mécanisme de déformation par microcraquelures est un mécanisme cavitationnel accompagné d'une augmentation du volume apparent du matériau. Il est, de ce fait, favorisé par l'existence d'une triaxialité de contraintes.

Pour le PP, les microcraquelures ont une morphologie tout à fait comparable à celle observée dans les polymères amorphes et elles se propagent de manière trans-sphérolitique et non inter-sphérolitique [44].

### Critères d'apparition des microcraquelures

Une idée communément admise est que les microcraquelures se forment uniquement sous contrainte hydrostatique d'expansion.

STEINSTEIN & ONGCHIN [45] ont été les premiers, lors d'essais sur du PMMA dans un champ de contraintes biaxiales, à proposer un critère empirique de formation de microcraquelures sous la forme:

$$\boxed{|\sigma_I - \sigma_{II}| = A(t, T) + \frac{B(t, T)}{\sigma_I + \sigma_{II}}} \quad \{\text{I.A.2.1.}\}$$

avec  $\sigma_I$  et  $\sigma_{II}$  les deux contraintes principales et  $A(t, T)$  et  $B(t, T)$  deux paramètres caractéristiques du matériau dépendants du temps (*ou de la vitesse de sollicitation*) et de la température.

En fait, comme l'a montré WARD [46], ce critère est délicat à interpréter sur le plan physique car, dans le cadre des essais de STEINSTEIN & ONGCHIN, ce n'est pas  $|\sigma_I - \sigma_{II}|$  mais  $|\sigma_I - \sigma_{III}|$  qui représente le cisaillement maximum.

OXBOROUGH & BOWDEN [47] ont généralisé ce critère pour un champ de contraintes triaxiales et ont suggéré que l'apparition des microcraquelures se produit lorsqu'une déformation principale ( $\varepsilon_I$  *par exemple*) atteint une valeur critique  $\varepsilon_c$  dépendant de la contrainte hydrostatique  $\sigma_s = (1/3) \cdot (\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III})$ . Ce critère s'écrit donc:

$$\boxed{\varepsilon_I = \frac{1}{E} \cdot [\sigma_I - \nu \cdot (\sigma_{II} + \sigma_{III})] = C(t, T) + \frac{D(t, T)}{\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}}} \quad \{\text{I.A.2.2.}\}$$

avec  $E$  et  $\nu$  le module d'Young et le coefficient de Poisson, et  $C(t, T)$  et  $D(t, T)$  deux paramètres caractéristiques du matériau dépendants du temps (*ou de la vitesse de sollicitation*) et de la température.

Ce critère implique que  $\varepsilon_I$  deviendrait infini pour  $\sigma_s = 0$  c'est-à-dire que l'apparition de microcraquelures ne serait possible que pour  $\sigma_s$  strictement positive. Un certain nombre de résultats expérimentaux vont à l'encontre de ceci:

DUCKETT, WARD & al [48] et KITAGAWA [49] ont montré que des microcraquelures pouvaient apparaître lors d'essais de torsion pour lesquels la contrainte hydrostatique  $\sigma_s$  était nulle.

BAER & al [22] ont montré que la déformation par microcraquelures peut se produire même lorsque la contrainte hydrostatique  $\sigma_s$  est négative ou nulle <sup>2</sup>. Ils ont suggéré que les microcraquelures apparaissent lorsqu'une contrainte principale de traction atteint une valeur critique (*positive*)  $\sigma_c = \sigma_{co} - \sigma_s$  avec  $\sigma_s$  la contrainte hydrostatique et  $\sigma_{co}$  la contrainte principale critique en absence de contrainte hydrostatique.

Pour expliquer l'apparition de microcraquelures même lorsque la contrainte hydrostatique macroscopique  $\sigma_s$  est négative, KRAMER [50] a émis l'hypothèse qu'au voisinage de défauts d'origines diverses, il puisse exister des concentrations de contraintes rendant le tenseur local des contraintes très différent de celui qui est appliqué macroscopiquement.

On peut également citer l'approche plus physique d'ARGON & al [51,52] qui décompose l'apparition des microcraquelures en deux étapes successives:

- **Initiation** de microporosités à partir de défauts de structure, sous l'effet de la **composante déviatorique** locale  $\bar{\sigma}_d = \bar{\sigma} - \sigma_s \cdot \bar{I}$  du tenseur des contraintes et ceci grâce à un processus activé thermiquement. La taille  $\beta$  de la porosité évolue linéairement en fonction du temps:

$$\beta = \beta_o^* \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta G}{kT} = \left(\frac{A}{s} + B\right) \cdot \sigma_y \quad \{I.A.2.3.\}$$

$s$  est fonction de  $\sigma_s$ , de  $\bar{\sigma}_d$  et de la concentration de contraintes induite par le défaut.

- **Croissance** et stabilisation de ces microporosités sous forme de microcraquelures. Cette dernière étape nécessiterait obligatoirement une **composante hydrostatique** locale d'expansion du tenseur des contraintes.

ARGON a montré que si la composante hydrostatique locale du tenseur des contraintes est suffisamment élevée, c'est le critère d'initiation qui gouverne l'apparition des microcraquelures.

### Microcraquelures et rupture fragile:

Le développement de microcraquelures est à la fois un mode de déformation plastique et souvent une première étape dans le processus de rupture fragile des polymères.

En effet, lorsque dans les microcraquelures, les fibrilles atteignent un taux d'étirement critique il y a rupture de ces fibrilles et dégénérescence des microcraquelures en microfissures. En tête des microfissures ainsi créées, ceci provoque une augmentation

<sup>2</sup> Rappelons que  $\sigma_s < 0$  en compression hydrostatique

simultanée de la triaxialité locale de contraintes (*ce qui favorise le développement de nouvelles microcraquelures*) et du facteur de concentration de contraintes (*ce qui facilite leur dégénérescence et donc la propagation des fissures*).

La masse moléculaire moyenne en nombre ( $\bar{M}_n$ ) et le taux d'enchevêtrement sont deux paramètres qui, au moins dans les thermoplastiques amorphes, ont une influence très importante sur le développement et la stabilité des microcraquelures:

- Le taux d'étirement critique et la contrainte maximale que peuvent supporter les fibrilles croissent avec  $\bar{M}_n$  [33]. De plus, en dessous d'une valeur critique de la masse moléculaire, il ne peut pas y avoir formation de microcraquelures stables et on observe alors un comportement très fragile [53].
- Le taux d'étirement critique des fibrilles augmente également avec le taux d'enchevêtrement [54]. D'après d'autres auteurs, c'est la masse moléculaire entre enchevêtrements qui est le paramètre déterminant [55].

A l'intérieur des microcraquelures, le polymère étiré sous forme de fibrilles est certes soumis à une déformation plastique très importante (*taux d'étirement de quelques centaines de %*) mais, comme cette déformation plastique est extrêmement localisée, la déformation macroscopique apparente du matériau reste toujours très faible même lorsque les fibrilles ont atteint leur taux d'extension critique et que des microfissures commencent à s'initier.

### **.I.A.3. Mécanismes de déformation plastique spécifiques aux polymères semi-cristallins :**

Une grande partie des données figurant ci-après est extraite d'un article de synthèse de J-M HAUDIN sur les mécanismes de déformation dans les polymères semi-cristallins [56].

L'étude de la déformation plastique des polymères semi-cristallins est un sujet particulièrement complexe et cette complexité est due en premier lieu à leur morphologie.

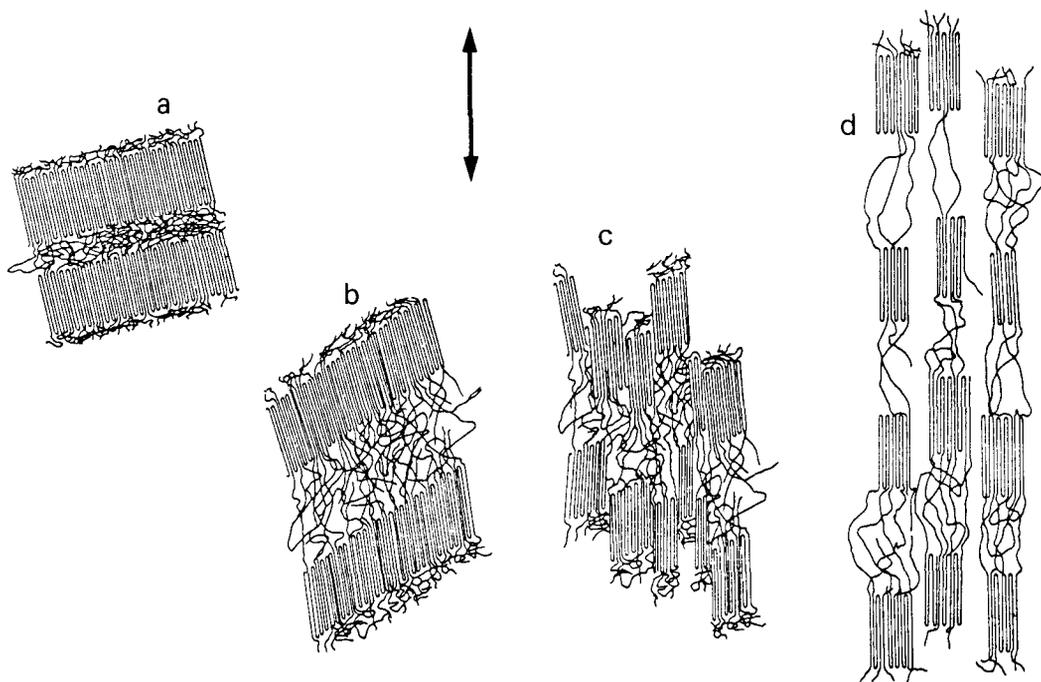
Après cristallisation à partir de l'état fondu, on observe l'apparition de surstructures cristallines généralement sphérolitiques. Ces sphérolites sont constitués de fines lamelles cristallines disposées radialement, séparées les unes des autres par de minces zones amorphes mais reliées entre elles par des chaînes macromoléculaires traversant ces zones amorphes. A l'intérieur des lamelles cristallines les macromolécules sont repliées sur elles-mêmes, les boucles de repliement étant repoussées dans les zones amorphes séparant les lamelles (*cf fig N°.I.A.3.1-a.*).

Les différents mécanismes apparaissant successivement lors de l'étirement plastique de polymères semi-cristallins sont les suivants:

- ① Dans un premier temps la déformation, qui est au moins partiellement réversible, ne touche que les zones amorphes séparant les lamelles cristallines. Deux modes de déformation sont susceptibles d'apparaître: le glissement et la séparation interlamellaires (*cf fig N°.I.A.3.1-b.*).

- ② Dans un deuxième temps, la déformation affecte les lamelles cristallines proprement dites. Les mécanismes de déformation à l'intérieur des lamelles sont alors, à quelques réserves près, assez comparables à ceux observés dans d'autres types de cristaux (*métalliques par exemple*). On peut expérimentalement observer des mécanismes de:
- glissement (*sur un plan obligatoirement parallèle aux chaînes macromoléculaires*),
  - maclage (*peu fréquent dans le cas du PP, hormis dans les monocristaux [57]*),
  - transformation de phase apparentée à la transformation "martensitique" observée dans les métaux (*p.ex: transformation de la phase triclinique  $\gamma$  du PP en une phase monoclinique  $\alpha$* ).
- Ces mécanismes de déformation ne détruisent pas l'ordre cristallin mais ne font que le modifier. Le glissement, qui est le mécanisme prépondérant, entraîne une rotation des chaînes macromoléculaires dont l'orientation se rapproche de la direction d'étirement (*cf fig N°.I.A.3.1-b.*).
- ③ Si l'on poursuit l'étirement, on observe alors un processus de destruction (*partielle*) des lamelles cristallines et d'apparition de fibrilles à l'intérieur desquelles subsistent de petits blocs de chaînes repliées, reliés entre-eux par des chaînes amorphes intra-fibrillaires. Ce processus de fibrillation est spécifique aux polymères (*cf fig N°.I.A.3.1-c & d.*).
- ④ PETERLIN [58] propose une dernière étape de déformation avant la rupture: élongation de la structure fibrillaire par glissement des micro-fibrilles les unes par rapport aux autres, étirement des chaînes de liaison intra-fibrillaire et déplieement des chaînes dans les blocs cristallins.

Fig N°.I.A.3.1.: Etapes successives de la déformation des lamelles cristallines (*d'après SCHULTZ [59]*) . a: état non déformé; b: extension des chaînes de liaison dans la phase amorphe, glissement et rotation des chaînes dans les lamelles; c: destruction des lamelles, transformation en blocs plus petits de chaînes repliées; d: alignement des blocs cristallins dans la direction d'étirage.

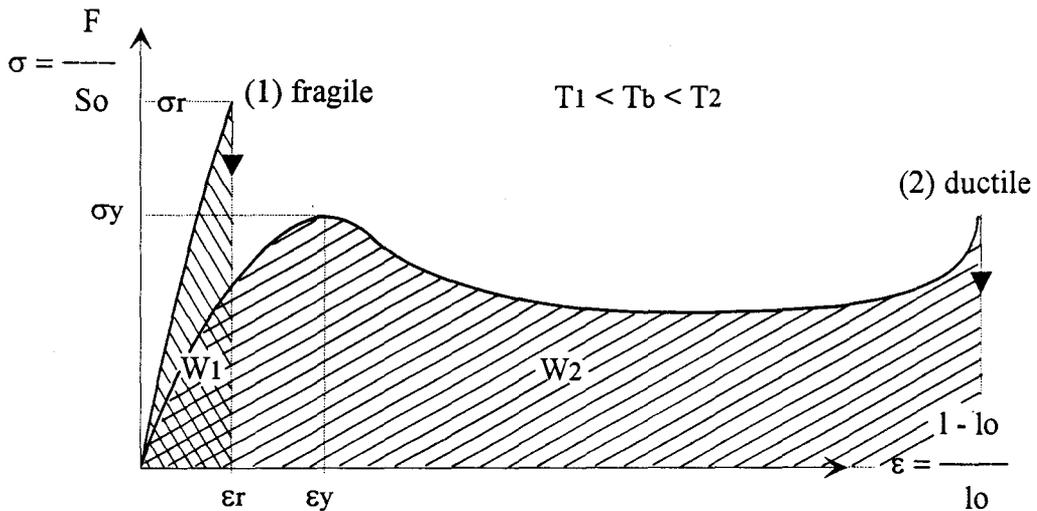


Tout ceci est encore compliqué par le fait qu'à l'intérieur de chaque sphérolite, le mode de déformation des lamelles radiales dépend de leur orientation par rapport à la direction de sollicitation et donc de leur position dans le sphérolite. Les zones équatoriales des sphérolites par rapport à la direction d'étirement se déforment par exemple plus vite que les calottes.

## I.A.4. La transition fragile-ductile :

Tous les polymères thermoplastiques présentent une transition de comportement au voisinage d'une température ( $T_b$ ) qui est appelée température de transition fragile-ductile ou température de fragilité (*brittleness*) du polymère. De fragile en dessous de  $T_b$ , le comportement devient ductile au dessus de  $T_b$  (cf fig N°.I.A.4.1.).

Fig N°.I.A.4.1.: Courbes contrainte-déformation en traction typiques d'un comportement fragile (1) et d'un comportement ductile (2).



Pour mieux préciser la notion de comportement fragile ou ductile, on peut utiliser 3 définitions qui ne sont d'ailleurs pas rigoureusement équivalentes:

- Forme de la courbe contrainte-déformation: Le comportement est ductile lorsque la rupture se produit pour une déformation élevée (*typiquement:  $10\% < \epsilon_r$* ) avec passage préalable par un seuil d'écoulement ( $\epsilon_y, \sigma_y$ ). A l'opposé, le comportement est fragile lorsque la rupture se produit avant le seuil d'écoulement et pour une déformation faible.
- Travail fourni pour amener l'éprouvette à rupture: Il est beaucoup plus élevé dans le cas d'une rupture ductile que dans celui d'une rupture fragile ( $W_1 \ll W_2$ ).
- Apparence de la surface de rupture: Pas de déformation plastique visible sur la surface de rupture lorsque celle-ci est de type fragile.

Dans le cas des métaux, la transition fragile-ductile a été souvent interprétée comme étant une compétition entre 2 phénomènes supposés indépendants: la rupture fragile et l'écoulement plastique [60].

De la même manière, pour les thermoplastiques, on peut interpréter cette transition comme une compétition entre les 2 mécanismes de déformation plastique décrits au début de ce chapitre:

- celui par microcraquelures considéré, comme nous l'avons vu précédemment, comme étant la première étape vers une rupture de type fragile se produisant lorsque  $\sigma = \sigma_r$ .
- celui par cisaillement, associée à un écoulement plastique du polymère se produisant lorsque  $\sigma = \sigma_y$  [61].

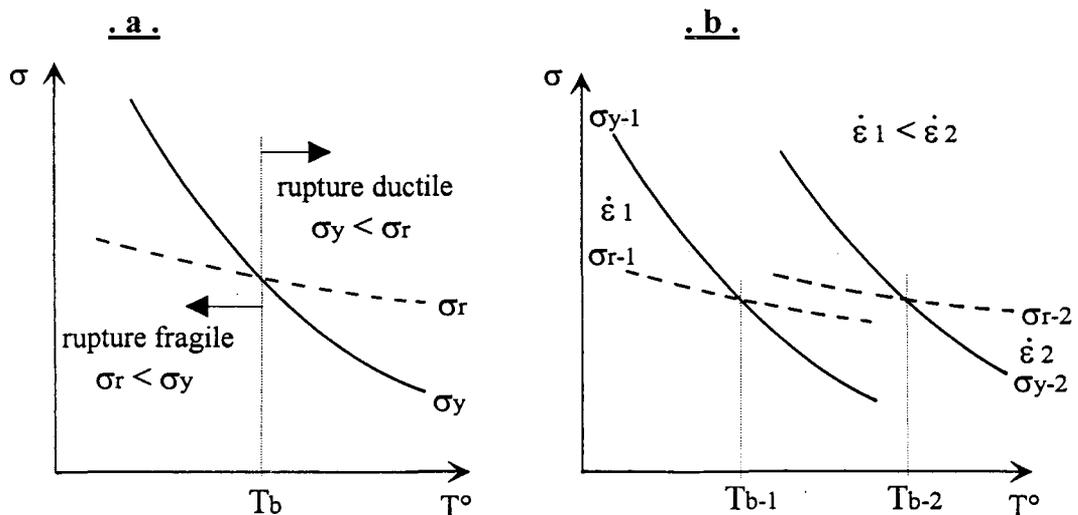
Le mécanisme qui l'emporte est celui qui est associé à la contrainte la plus faible: Si  $\sigma_y < \sigma_r$ , le comportement est de type ductile. Si au contraire  $\sigma_r < \sigma_y$ , il est de type fragile.

L'apparition des microcraquelures et la déformation par cisaillement sont tous deux des phénomènes activés thermiquement mais qui présentent des dépendances différentes vis-à-vis d'un certain nombre de paramètres: température, vitesse de sollicitation, forme du champ de contraintes, etc... La transition fragile-ductile est donc elle aussi dépendante de ces mêmes paramètres.

### Influence de la température :

Si on représente les variations de  $\sigma_r$  et de  $\sigma_y$  avec la température, on s'aperçoit que  $\sigma_r$  et  $\sigma_y$  diminuent toutes deux lorsque la température augmente mais que  $\sigma_y$  le fait beaucoup plus vite que  $\sigma_r$  (cf fig N°.I.A.4.2-a.). Pour le PMMA par exemple, entre  $-180^\circ\text{C}$  et  $+20^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_r$  est divisée par 2 alors que  $\sigma_y$  est divisée par 10 [62,63].

Figs N°.I.A.4.2.a & b.: Evolutions typiques de  $\sigma_r$  et de  $\sigma_y$  en fonction a. de la température et b. de la vitesse de sollicitation.



A basse température (*i.e.*  $T^{\circ} < T_b$ ), on voit que  $\sigma_r$  est inférieure à  $\sigma_y$  et que le comportement est fragile. A haute température par contre (*i.e.*  $T_b < T^{\circ}$ ), on voit que  $\sigma_r$  est supérieure à  $\sigma_y$  et que le comportement devient ductile. La température de fragilité est celle correspondant au point d'intersection des 2 courbes (*i.e.*  $\sigma_r = \sigma_y$ ).

### **Influence de la vitesse de sollicitation :**

Lorsque l'on augmente la vitesse de sollicitation ( $\dot{\epsilon}$ ), les 2 courbes ( $\sigma_r = f(T^{\circ})$  et  $\sigma_y = f(T^{\circ})$ ) ainsi que leur point d'intersection ( $T_b$ ) sont décalés vers les températures plus élevées (*cf fig N°.I.A.4.2-b.*).

On remarque que  $\sigma_r$  est beaucoup moins affectée que  $\sigma_y$  par la variation de la vitesse de sollicitation. Ceci a été vérifié expérimentalement sur le PP [44].

Parfois, du fait de la faible conductivité thermique des polymères, l'augmentation de la vitesse de sollicitation peut provoquer une transition isotherme→adiabatique accompagnée d'un échauffement du matériau et de l'apparition paradoxale d'une ductilité [64]. Ce phénomène, qui peut être particulièrement important lors d'essais de choc, peut parfois provoquer des évolutions surprenantes de l'énergie de rupture en fonction de la vitesse de sollicitation [65].

### **Influence de la "structure" du polymère :**

Nous avons vu que la masse moléculaire ( $\overline{M}_n$ ), le taux d'enchevêtrement et la masse moléculaire entre enchevêtrements ont une influence très importante sur le développement et la stabilité des microcraquelures.

Ces paramètres ont donc également une influence sur la transition fragile-ductile: Dans les thermoplastiques amorphes, par exemple, une augmentation de la masse moléculaire (*et/ou de la masse moléculaire entre enchevêtrements*) entraîne une augmentation de  $\sigma_r$  et donc une diminution de  $T_b$  et une plus grande tendance à la ductilité.

Dans les thermoplastiques semi-cristallins comme le PP, l'augmentation du taux de cristallinité entraîne une augmentation de  $\sigma_y$ , une augmentation de  $T_b$  et donc une plus grande fragilité [66].

Au contraire, l'incorporation de plastifiants entraîne une diminution de  $\sigma_y$ , une augmentation de  $T_b$  et une plus grande ductilité [67].

### **Influence de la forme du champ de contraintes :**

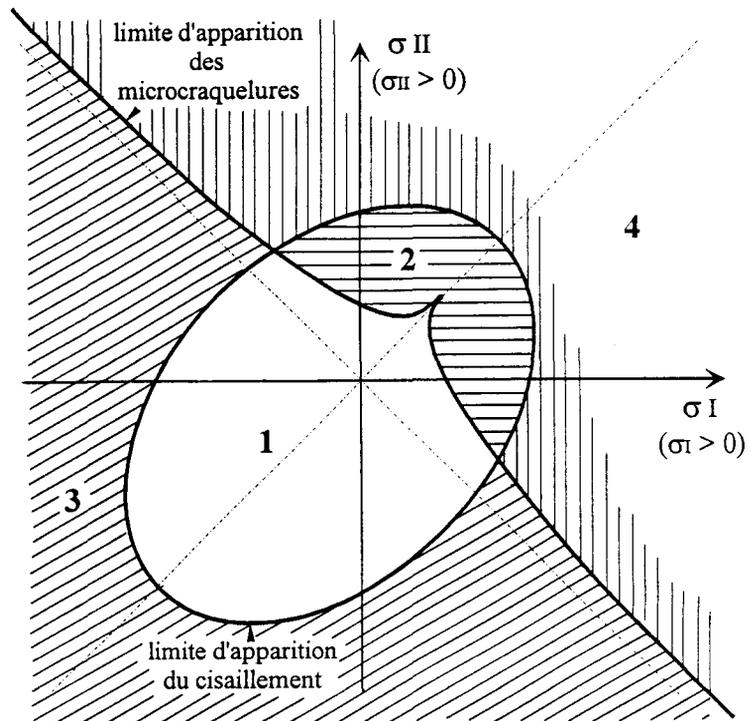
Nous avons vu précédemment que les critères d'apparition des microcraquelures et de déformation par cisaillement ne sont pas identiques.

Si, dans le cas par exemple du PMMA [68], on représente graphiquement ces deux critères dans un espace des contraintes principales à 2 dimensions (*cf fig N°.I.A.4.3.*), on voit que celui-ci est divisé en 4 zones:

- zone N°1: comportement élastique,
- zone N°2: apparition de microcraquelures→comportement fragile,
- zone N°3: déformation par cisaillement sans microcraquelures→comportement ductile,
- zone N°4: coexistence de microcraquelures et de bandes de cisaillement. Ceci va provoquer des interactions complexes entre les 2 types de phénomènes pouvant suivant les cas, se traduire par un comportement ductile, fragile ou semi-ductile. On peut toutefois remarquer qu'il y a de fortes chances pour que le matériau se rompe de

manière fragile au cours du chargement lorsque le point représentatif (de coordonnées  $\sigma_I$  et  $\sigma_{II}$ ) arrivera dans la zone N°2, c'est à dire avant d'arriver dans la zone N°4.

Fig N°.I.A.4.3.: Représentation graphique des critères d'apparition des microcraquelures et de déformation par cisaillement dans le cas du PMMA.



En schématisant, on voit donc qu'une triaxialité de contraintes (*i.e.* une contrainte hydrostatique  $\sigma_s = (1/3) \cdot (\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III})$  positive) favorise plutôt un comportement fragile alors qu'au contraire, l'application d'une pression hydrostatique (*i.e.* une contrainte hydrostatique  $\sigma_s = -P_h$  négative) favorise un comportement ductile.

### Influence de la présence d'une entaille :

Le phénomène de fragilisation en présence d'une entaille lors d'une sollicitation en traction est bien connu dans le cas des métaux. Il en est de même pour les polymères.

Deux types d'explications ont été proposés pour expliquer le phénomène:

- En fond d'entaille le champ de contraintes de traction est fortement modifié et on voit apparaître une triaxialité de contraintes favorisant l'apparition de microcraquelures en particulier dans le cas où la contraction latérale est impossible (*i.e.* en état de déformation plane).
- OROWAN a quant-à lui suggéré qu'en présence d'une entaille,  $\sigma_y$  est multipliée par un facteur supérieur à 1 [60]. Ce facteur multiplicatif est compris entre 2,6 et 3,0 pour OROWAN et de l'ordre de 1,7 pour PARKER [69]. OROWAN a proposé de classer les polymères de la manière suivante:
  - $\sigma_r < \sigma_y$  : matériau fragile même non entaillé,
  - $\sigma_y < \sigma_r < 3 \cdot \sigma_y$  : matériau ductile si non entaillé et fragile si entaillé,

- $3 \cdot \sigma_y < \sigma_r$  : matériau ductile même entaillé.

VINCENT a vérifié expérimentalement que ce classement est assez proche de la réalité [70].

### Transition fragile-ductile et mécanique de la rupture :

L'approche de la transition fragile-ductile qui a été développée jusqu'ici suppose implicitement que la rupture fragile puisse être caractérisée par une contrainte critique ( $\sigma_r$ ) considérée comme étant une caractéristique intrinsèque du matériau.

Nous avons vu cependant que la présence d'une entaille provoque généralement un abaissement de  $\sigma_r$  et donc une fragilisation.

Pour compléter cette analyse de la transition fragile-ductile, il nous faut maintenant l'aborder sous l'angle de la mécanique de la rupture et admettre qu'un matériau réel contient toujours des défauts (*microfissures, porosités, etc...*) provoquant des concentrations de contraintes dans leur voisinage et que la rupture s'initie systématiquement à partir de ces défauts.

Ceci signifie que, dans des conditions de sollicitation déterminées,  $\sigma_r$  n'est pas vraiment une caractéristique intrinsèque du matériau mais qu'elle dépend à la fois de certaines caractéristiques du matériau supposé parfait et des défauts qui s'y trouvent effectivement.

Si on considère par exemple le cas d'une plaque infinie soumise à une contrainte de traction  $\sigma = \sigma_o$  et dans laquelle se trouve une fissure de longueur  $2 \cdot a_o$  (cf figure ci-contre), on sait que, en tête de fissure, le facteur d'intensité de contraintes est:

$$\boxed{K_I = \sigma_o \cdot \sqrt{\pi \cdot a_o}} \quad \{I.A.4.1.\}$$

et que la rupture fragile se produira lorsque  $K_I$  atteindra une valeur critique ( $K_{Ic}$ ) qui, elle, est une caractéristique intrinsèque du matériau. On voit donc que la rupture se produira lorsque:

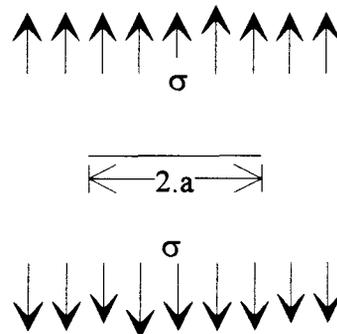
- Soit, pour une longueur de fissure constante ( $2 \cdot a_o$ ), la contrainte appliquée ( $\sigma$ ) atteindra une valeur critique qui est la contrainte à la rupture effective du matériau:

$$\boxed{\sigma_r = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi \cdot a_o}}} \quad \{I.A.4.2.\}$$

- Soit, pour une contrainte appliquée constante ( $\sigma_o$ ), la longueur de fissure atteindra une longueur critique ( $2 \cdot a_c$ ) telle que:

$$\boxed{a_c = \frac{1}{\pi} \cdot \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_o} \right)^2} \quad \{I.A.4.3.\}$$

Supposons que la contrainte au seuil d'écoulement du matériau soit  $\sigma_y$ ,



- Si  $a < \frac{1}{\pi} \cdot \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2$ , la contrainte appliquée  $\sigma$  atteindra la valeur  $\sigma_y$  avant que  $K_I$  ne devienne égal à  $K_{Ic}$  et le matériau se déformera de manière ductile.
- Si, au contraire,  $\frac{1}{\pi} \cdot \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 < a$ ,  $K_I$  atteindra la valeur critique  $K_{Ic}$  avant que  $\sigma$  ne soit égale à  $\sigma_y$  et le matériau rompra de manière fragile.

On voit donc que, toutes choses étant égales par ailleurs, une simple évolution de la géométrie des défauts présents dans le matériau peut provoquer le passage d'un comportement ductile à un comportement fragile ou le contraire.

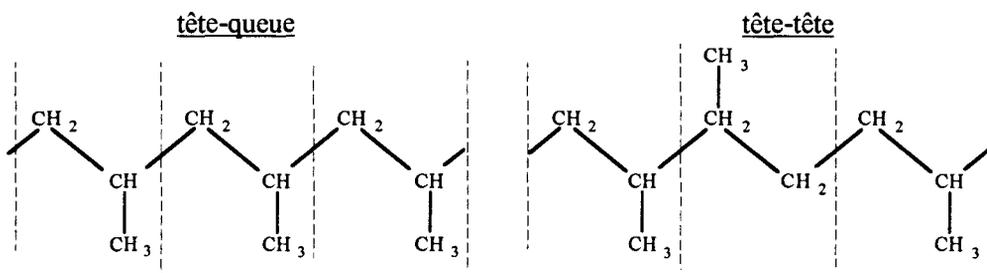
Nous reviendrons plus en détail sur l'utilisation de la mécanique de la rupture comme outil d'analyse du comportement ultime au cours du chapitre N°IV.

## I.B. LE POLYPROPYLENE

### I.B.1. Le Polypropylène Homopolymère :

#### I.B.1.a. Structures moléculaires et cristallines :

Le polypropylène (PP) est obtenu par polyaddition du propylène  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ . L'ouverture de la double liaison permet, par polymérisation, la création d'une chaîne macromoléculaire linéaire par enchaînement tête-queue. L'enchaînement tête-tête, qui est l'isomère de position, n'est jamais observé.



Dans l'espace, les liaisons simples covalentes du carbone forment un tétraèdre. Si on représente la chaîne sous la forme d'un zig-zag planaire (*chaîne étendue dans un plan*), les groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ) et les atomes d'hydrogène peuvent être positionnés d'un côté ou de l'autre du plan de la chaîne principale.

Les différents arrangements ainsi obtenus sont des isomères de position stériques ou stéréo-isomères.

- Si tous les groupements méthyle sont situés du même côté de la chaîne, le PP est dit **isotactique** (iPP).
- S'ils sont situés, de manière régulière, alternativement de part et d'autre de ce plan, le PP est dit **syndiotactique** (sPP).
- Dans le cas d'une configuration au hasard de ces groupes méthyle, le PP est **atactique** (aPP).

Ce sont les conditions de polymérisation et les catalyseurs utilisés qui déterminent de manière irréversible la tacticité du polymère synthétisé. Du fait de leur régularité stérique, seuls l'iPP et le sPP sont susceptibles de cristalliser contrairement à l'aPP qui reste toujours amorphe.

La synthèse du sPP, qui fut polymérisé pour la première fois dans les années 60 [71] nécessite des conditions de polymérisation et des catalyseurs tout à fait particuliers [72]. De ce fait, il reste plus une curiosité de laboratoire qu'un produit

industriel et ses propriétés physiques ont fait l'objet d'études beaucoup moins nombreuses [73] que celles de l'iPP.

Industriellement, on cherche surtout à produire de l'iPP en limitant au maximum la proportion de aPP obligatoirement amorphe et qui possède des caractéristiques mécaniques très médiocres.

La chaîne linéaire principale du PP est constituée de liaisons Carbone-Carbone de type  $\sigma$  qui autorisent une rotation interne autour de la liaison C-C. La chaîne peut donc adopter diverses configurations. En pratique, une chaîne isolée tendra à adopter la configuration la plus stable, c'est-à-dire celle correspondant à l'énergie potentielle la plus faible.

Dans le cas de l'iPP, du fait de l'encombrement stérique des groupes méthyle, la conformation la plus stable n'est pas le zig-zag planaire mais celle en hélice  $2 \times 3/1$  (3 motifs monomères à 2 carbones dans la chaîne principale par pas d'hélice) où les groupements méthyle sont tous dirigés vers l'extérieur de la chaîne et font entre-eux un angle de  $120^\circ$  par projection sur un plan orthogonal à l'axe de l'hélice [74,75]. Deux types de chaînes énantiomorphes peuvent exister et possèdent la même énergie potentielle: ce sont les hélices  $2 \times 3/1$  de types Droit et Gauche.

Dans le cas du sPP, la conformation la plus stable est celle en hélice  $4 \ 2/1$ . Une conformation en zig-zag planaire, moins stable, a également été mise en évidence [76].

Comme nous l'avons dit précédemment, la stéréo-régularité des iPP et sPP permet aux chaînes ayant adopté une conformation en hélice de se disposer régulièrement dans l'espace, parallèlement les unes aux autres et donc au matériau de cristalliser partiellement.

Les nombreuses études relatives aux différentes phases cristallines de l'iPP ont été récemment inventoriées par S.BRUCKNER [77].

L'iPP peut cristalliser suivant 3 types de réseaux. Les paramètres de maille proposés diffèrent beaucoup suivant les auteurs mais les valeurs de densité sont moins controversées. A titre de comparaison celle de la phase amorphe de l'iPP est située entre 0,850 et 0,854 suivant les déterminations [78].

•**Type  $\alpha$**  (structure **monoclinique**):  $a=0,660$  à  $0,669$  nm;  $b=2,078$  à  $2,096$  nm;  $c=0,649$  à  $0,651$  nm;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=98,2^\circ$ ;  $d=0,932$  à  $0,942$  g/cm<sup>3</sup> (selon détermination)[79,80]. C'est la structure qui a la plus grande stabilité, chaque chaîne est en contact avec trois chaînes énantiomorphes et deux chaînes isomorphes adjacentes. Cette structure, qui est la plus courante, et la seule bien caractérisée dans l'iPP, peut être obtenue aussi bien à partir de l'état fondu que de solutions.

•**Type  $\beta$**  (structure **hexagonale**):  $a=b=1,274$  nm;  $c=0,635$  nm;  $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=120^\circ$ ;  $d=0,92$  g/cm<sup>3</sup> [81]. Cette structure, qui apparaît à partir de l'état fondu entre  $110$  et  $132^\circ\text{C}$  est métastable. Elle se transforme au dessus de  $130^\circ\text{C}$  en structure monoclinique  $\alpha$ . Différents facteurs favorisent son apparition: un gradient thermique, un cisaillement, certains agents nucléants (sels d'Ag et de Na, acides iso & téréphtalique).

•**Type  $\gamma$  (structure triclinique)**: C'est la moins connue des structures décrites pour l'iPP. Les paramètres de maille diffèrent beaucoup suivant les auteurs. La densité est d'environ **0,934 g/cm<sup>3</sup>**. La structure triclinique est favorisée par un refroidissement lent et une pression élevée. Suivant les modes de cristallisation, elle peut être stable ou métastable. C'est-à-dire que, comme la phase  $\beta$ , elle est susceptible, dans certaines conditions de se transformer en phase  $\alpha$ .

Le **sPP (chaîne en hélice 4x2/1)** cristallise dans le système **orthorhombique**: a=1,45nm; b=0,56nm; c=0,74nm; d=**0,93g/cm<sup>3</sup>** [82]. LOTZ & al [83] proposent une autre maille élémentaire elle aussi orthorhombique: a=1,45nm; b=1,12nm; c=0,74nm.

La morphologie typique des cristaux d'iPP est la lamelle de chaînes repliées (*épaisseur: 10 à 50nm; largeur: 100 à 800nm; longueur: 3 à 10 $\mu$ m*). Comme nous l'avons dit précédemment (*cf §.I.A.3.*), les sphérolites d'iPP, sont constitués de lamelles cristallines toujours associées à un certain pourcentage de phase amorphe.

Les centres des sphérolites sont formés de réseaux complexes de lamelles ou **quadrites** décrits dans les cas de cristallisation à partir de solutions diluées [84] ou à partir de l'état fondu [85]. Ces quadrites sont constitués de lamelles entrecroisées et formant entre-elles un angle d'environ 81°. KHOURY [84] d'une part et PADDEN & KEITH d'autre part [85] ont proposé deux modèles de formation de ces quadrites, basés tous deux sur la croissance épitaxiale de nouvelles lamelles sur les surfaces de repliement des lamelles déjà existantes.

Les quadrites dégèrent ensuite en sphérolites en cours de cristallisation. Cette dégénérescence est expliquée par des variations de concavité ou de convexité du quadrite.

La biréfringence<sup>1</sup> des sphérolites est liée à l'arrangement des lamelles cristallines qui les constituent. En régime de cristallisation isotherme, plus la température de cristallisation est élevée et plus l'épaisseur des lamelles, le diamètre moyen des sphérolites et le taux de cristallinité sont élevés.

Comme le montre le tableau ci-après, la cristallisation de l'iPP peut conduire à cinq types différents de sphérolites: trois constitués de lamelles de phase  $\alpha$  et deux constitués de lamelles de phase  $\beta$  [86,87]

phase	type	biréfringence	T° de cristallisation
$\alpha$	I	faiblement positive	T°<134°C
$\alpha$	II	faiblement négative	138°C<T°
$\alpha$	mixte	mixte	134°C<T°<138°C
$\beta$	III	fortement négative	110°C<T°<132°C
$\beta$	IV	négative	128°C<T°<132°C

<sup>1</sup> Par convention, la biréfringence est dite négative si l'indice de réfraction selon la direction radiale est inférieur à celui selon la direction tangentielle

Tous les sphérolites formés au dessus de 132°C et la majorité de ceux formés en dessous de cette température sont constitués de lamelles de phase  $\alpha$ . Certaines de ces lamelles ont une orientation radiale, les autres ont une orientation grossièrement tangentielle.

La faible biréfringence positive des sphérolites de type I viendrait de la légère prédominance des lamelles tangentielles et, à l'inverse, la faible biréfringence négative des sphérolites de type II viendrait de la prédominance des lamelles radiales. On peut également rencontrer des sphérolites dits "mixtes" dans lesquels, en lumière polarisée, on observe des anneaux de biréfringence positive et négative correspondant à des alternances d'orientations plutôt tangentielles ou radiales des lamelles.

Par cristallisation à une température inférieure à 132°C, après trempe rapide, on trouve, parmi les sphérolites de phase  $\alpha$ , des sphérolites de phase  $\beta$ .

Dans les sphérolites de phase  $\beta$ , les lamelles sont radiales et les surfaces de repliement des chaînes sont parallèles aux directions radiales, les axes des chaînes étant tangentiels [88,89].

Dans le cas des sphérolites de type III, les lamelles sont parfaitement rectilignes. Ceci se traduit par une forte biréfringence négative et un contraste uniforme en lumière polarisée.

Dans le cas des sphérolites de type IV, par contre, les lamelles sont vrillées et les directions des axes optiques varient le long du rayon ce qui se traduit par un aspect "annelé" et une biréfringence négative plus faible que pour les sphérolites de type III.

### **.I.B.1.b. Synthèse du Polypropylène homopolymère :**

Comme le rappelle G.MARIE [90], c'est en 1953 que K.ZIEGLER et ses collaborateurs ont réalisé la synthèse du polyéthylène (PE) linéaire de haut poids moléculaire [91-93] et c'est une année plus tard que G.NATTA découvrit le premier système catalytique capable d'amorcer la polymérisation stéréo-spécifique des alpha-oléfines [94].

Par la suite, les travaux de NATTA et de ses collaborateurs [95,96] ont montré que le meilleur système catalytique était composé d'un organo-aluminium et d'une variété cristalline du  $TiCl_3$ .

Depuis cette époque la synthèse des polyoléfines a fait des progrès considérables. Les plus récents d'entre-eux ont été inventoriés par T.SIMONAZZI & al [97].

Le terme générique "Polypropylène" désigne maintenant une famille extrêmement large de polymères ayant des propriétés physiques très diverses déterminées par le type de catalyseur employé et les conditions de polymérisation.

Les catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA actuellement employés permettent d'atteindre quatre objectifs majeurs:

- Production de polymères ayant exactement les distributions de masses moléculaires (*polydispersités*) visées au départ.
- Contrôle précis de la stéréo-régularité des polymères synthétisés, ceci permettant la suppression de l'étape de séparation de la phase atactique.

- Activité très élevée réduisant la teneur en résidus de catalyse et permettant la suppression de l'étape de lavage du polymère.
- Production de polymères multiphasés directement lors de la polymérisation (*Nous reviendrons sur ce dernier point lorsque nous aborderons le cas des PP modifiés choc*).

Certaines technologies autorisent même le contrôle de la granulométrie du PP en sortie de réacteur, ce qui permet de passer directement de la synthèse à la transformation finale (*extrusion, injection....*).

### .I.B.1.c. Caractéristiques mécaniques du PP homopolymère :

L'iPP est un polymère semi-cristallin. Ceci signifie que ses caractéristiques thermo-mécaniques vont dépendre du taux de cristallinité et de la température d'essai et notamment de la situation de celle-ci par rapport à deux températures de référence qui sont :

- La **température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la phase amorphe<sup>2</sup>**. Pour l'iPP, celle-ci est située suivant les auteurs et la méthode de détermination entre  $-10^{\circ}\text{C}$  [98] et  $+20^{\circ}\text{C}$  [99]. Lorsque le PP contient un pourcentage non négligeable d'aPP, il faut de plus tenir compte de la transition vitreuse de la phase atactique amorphe située entre  $-20$  et  $0^{\circ}\text{C}$  suivant les méthodes de détermination. La phase amorphe sera vitreuse et fragile au dessous de  $T_g$ , molle et caoutchoutique au dessus de  $T_g$ .
- La **température de fusion de la phase cristalline (et le taux de cristallinité)** qui dépend(*ent*) de l'histoire thermo-mécanique du matériau et notamment de la température de cristallisation. Pour un iPP moulé par injection ou extrudé, le point de fusion est habituellement situé aux environs de  $+160$  à  $+165^{\circ}\text{C}$ . Cette valeur élevée de la température de fusion associée à des taux de cristallinité relativement importants (*50 à 65% en moyenne*) expliquent la bonne tenue mécanique de l'iPP jusqu'à des températures de l'ordre de  $+100^{\circ}\text{C}$  [98,99].

Le tableau ci-dessous extrait de [99] récapitule les principales qualités et défauts du PP homopolymère isotactique :

Qualités	Défauts
inertie chimique	susceptibilité à l'oxydation
non toxique	combustible
faible densité	difficilement imprimable
excellent équilibre des propriétés mécaniques thermiques et électriques	mauvaise compatibilité avec d'autres polymères
bonne tenue à haute température	<b>fragilité à basse température</b>
résistance à l'abrasion et à la rayure	formage difficile
aspect, brillance	collage difficile
prix	transparence médiocre

<sup>2</sup> La température de transition vitreuse dépend de la méthode de détermination et notamment de la vitesse (ou de la fréquence) de sollicitation.

Les qualités et les défauts de l'iPP sont directement liés à la structure chimique de sa molécule (*polyoléfine saturée*), à la stéréo-régularité de ses chaînes et à son caractère semi-cristallin:

- L'inertie chimique est due au fait que la chaîne est constituée uniquement de Carbone et d'Hydrogène sans double liaison.
- Les bonnes propriétés électriques et diélectriques sont dues au caractère non polaire de la molécule.
- La sensibilité aux ultra-violets et à l'oxydation est liée à l'existence des carbones tertiaires.
- La médiocre transparence est due à la diffusion de la lumière par les sphérolites.
- Ses bonnes propriétés mécaniques sont essentiellement dues aux groupements méthyle qui favorisent les interactions entre chaînes, surtout lorsque celles-ci sont alignées dans les lamelles cristallines.
- En contre-partie, cette structure le rend plus fragile à basse température car les chaînes ne peuvent pas glisser les unes sur les autres comme dans le cas du PE par exemple [99].

Cette fragilité marquée de l'iPP Homopolymère à basse température a conduit au développement de **copolymères** au sens strict du terme<sup>3</sup> et de **mélanges**<sup>4</sup> à base d'iPP ayant pour objet d'améliorer le comportement à la rupture à basse température et lors de sollicitations rapides tout en conservant l'essentiel des qualités de base de l'iPP. Industriellement, ces matériaux sont souvent dénommés "**Polypropylènes modifiés choc**".

## I.B.2. Les Polypropylènes modifiés choc :

Comme pratiquement tous les thermoplastiques, l'iPP a servi de base à diverses modifications (*copolymérisation, greffage, mélange, etc...*) visant à l'amélioration de telle ou telle caractéristique jugée insuffisante: fluidité à l'état fondu, transparence, etc...

Etant donné le sujet de notre étude, nous nous intéresserons exclusivement aux modifications visant à améliorer les caractéristiques au choc et à basse température de l'iPP et donc à augmenter sa tenacité.

Ces modifications peuvent être effectuées à différents stades de l'élaboration du polymère et grâce à différentes technologies:

- synthèse de copolymères séquencés ou statistiques,
- incorporation d'une phase caoutchoutique par mélange mécanique à l'état fondu,
- adjonction de cette phase caoutchoutique non pas mécaniquement après polymérisation mais au cours de la polymérisation.

---

<sup>3</sup> Association de différents monomères sur une **même chaîne** macromoléculaire.

<sup>4</sup> Conformément aux recommandations du G.F.P, nous emploierons plutôt le terme de mélange que celui d'alliage de polymères.

En simplifiant, on peut répartir les PP modifiés choc en 2 familles différant l'une de l'autre par leurs micro-structures ainsi que par les mécanismes responsables de l'augmentation de tenacité. Nous pouvons distinguer:

- d'une part ceux qu'en première analyse on peut assimiler à des mélanges compatibles monophasés<sup>5</sup>,
- d'autre part ceux qui sont des mélanges incompatibles polyphasés.

### **.I.B.2.a. Les mélanges compatibles monophasés:**

L'augmentation de tenacité à basse température est due au fait que la température de transition vitreuse ( $T_{g,xy}$ ) d'un mélange compatible de 2 polymères "x" et "y" est intermédiaire entre celle du polymère "x" ( $T_{g,x}$ ) et celle du polymère "y" ( $T_{g,y}$ ).

Différentes équations ont été proposées pour prévoir la valeur de  $T_{g,xy}$  à partir de  $T_{g,x}$ , de  $T_{g,y}$  et de la composition du mélange:

- Loi des mélanges:

$$T_{g,xy} = X_{v,x} \cdot T_{g,x} + (1 - X_{v,x}) \cdot T_{g,y}$$

- Equation de FOX:

$$\frac{1}{T_{g,xy}} = \frac{X_{m,x}}{T_{g,x}} + \frac{1 - X_{m,x}}{T_{g,y}}$$

- Equation de GORDON-TAYLOR:

$$T_{g,xy} = \frac{X_{m,x} \cdot T_{g,x} + k \cdot (1 - X_{m,x}) \cdot T_{g,y}}{X_{m,x} + k \cdot (1 - X_{m,x})}$$

( $X_{v,x}$  et  $X_{m,x}$  sont respectivement les fractions volumique et massique en polymère "x";  $k$  est une constante ajustable ne dépendant pas de  $X_{m,x}$ ).

Il est donc possible, en réalisant un mélange compatible ou un copolymère statistique à base par exemple, de propylène ( $T_{g,PP} \approx 0^\circ C$ ) et d'éthylène ( $T_{g,PE} \approx -110^\circ C$ ), d'obtenir un PP modifié dont la température de transition vitreuse et celle de fragilité pourront être très inférieures à celles de l'iPP.

### **Les copolymères statistiques PP-PE :**

Dans ces copolymères, de petites quantités de monomères éthylène sont dispersées statistiquement dans les chaînes PP lors de la synthèse. Ceci perturbe l'organisation des chaînes PP et provoque:

- une diminution du taux de cristallinité, de la taille des sphérolites, de la température de transition vitreuse<sup>6</sup>, de la température de fragilité et de la rigidité,
- une augmentation de la transparence, de la souplesse et de la résistance au choc.

Ces copolymères statistiques sont essentiellement destinés à la réalisation de films extrudés puis bi-orientés mais ils connaissent également un certain succès dans le domaine de l'injection du fait de leur transparence et de leur résistance au choc. Leur principal inconvénient est leur manque de rigidité.

<sup>5</sup> L'emploi du terme "monophasé" est en toute rigueur un peu abusif car un PP homopolymère est en fait constitué de plusieurs phases discernables du point de vue de leur structure cristallographique. Mais elles sont chimiquement identiques et imbriquées si étroitement les unes dans les autres que nous pouvons assimiler ce polymère à un matériau monophasé par opposition au cas d'un PP dans lequel sont dispersés des nodules d'élastomère dont les caractéristiques physicochimiques sont là très différentes de celles de la matrice.

<sup>6</sup> Suivant une loi des mélanges comme indiqué auparavant.

### **Les copolymères séquencés PP-PE :**

Ce ne sont pas ici des motifs monomères éthylène qui sont incorporés aux chaînes PP lors de la synthèse mais des séquences de PE linéaire. Pour certains auteurs il s'agit d'un véritable séquençage (*i.e.* des séquences différentes sur une même chaîne macromoléculaire), pour d'autres il ne s'agit que d'un mélange intime de chaînes PP et PE.

Comme dans le cas des copolymères statistiques, on observe une importante diminution de la rigidité et l'amélioration de la résistance au choc, due essentiellement à la diminution de la température de transition vitreuse du mélange, est insuffisante pour la plupart des applications.

### **.I.B.2.b. Les mélanges incompatibles polyphasés :**

La deuxième phase ajoutée à la matrice PP est toujours un élastomère et pour être efficace, elle doit être dispersée sous forme de minuscules nodules grossièrement sphériques.

Ces derniers se comportent à la fois comme des sites privilégiés d'apparition de microcraquelures et de bandes de cisaillement ainsi que comme des obstacles à la croissance en taille et à la dégénérescence de ces microcraquelures en microfissures conduisant à une rupture fragile. Les bandes de cisaillement peuvent également constituer des obstacles efficaces empêchant la croissance en taille et la dégénérescence des microcraquelures.

Les travaux réalisés sur les thermoplastiques amorphes ont montré que la taille des nodules et leur dispersion sont des paramètres déterminants pour l'efficacité du renforcement [100]. La déformation par microcraquelures est favorisée par des tailles de nodules de l'ordre du micron alors que celle par cisaillement l'est par des tailles sensiblement plus faibles.

Pour que la dispersion d'une phase élastomérique dans une matrice PP entraîne une augmentation effective de la tenacité à basse température, il faut impérativement que les règles suivantes soient respectées [101]:

- Dispersion d'une quantité suffisante de phase élastomérique dans la matrice,
- Existence d'une interaction chimique et/ou physique permettant d'assurer un certain transfert des contraintes, une certaine cohésion à l'interface entre les 2 phases différentes.
- Adéquation de la granulométrie de la phase élastomérique aux processus spécifiques de déformation de la matrice. Une distribution assez large de la taille des nodules est parfois préférable à une distribution rigoureusement unimodale.

L'élastomère peut être soit incorporé à une matrice PP déjà existante par mélange mécanique à l'état fondu, soit synthétisé "in situ" c'est-à-dire pendant la polymérisation de la matrice.

### **Ajout d'élastomère à la matrice PP par mélange mécanique :**

L'élastomère (*polyisobutylène, polybutadiène, butyl, etc...*) est incorporé à la matrice PP à l'état fondu, la plupart du temps dans une extrudeuse bi-vis.

Le principal avantage de cette méthode est qu'elle offre une grande souplesse dans le choix de la composition et de la quantité de phase élastomérique et dans celui des

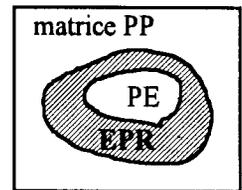
conditions thermo-mécaniques de mélange qui conditionnent la distribution en taille des nodules. Tout ceci permet de véritablement optimiser le renforcement de la matrice PP.

Au nombre des inconvénients on peut noter que:

- Le mélange à l'état fondu est souvent une opération délicate et coûteuse,
- Parallèlement à l'augmentation de la tenacité, on constate une nette diminution de la rigidité,
- La compatibilité à l'interface reste généralement très médiocre.

On peut éliminer en grande partie les 2 derniers inconvénients en utilisant un mélange ternaire PP+PE+élastomère éthylène-propylène (*Ethylene-Propylene Rubber: EPR*).

Ces mélanges présentent en effet une excellente résistance au choc à basse température et une rigidité relativement proche de celle de la matrice PP à température ambiante. Ceci est dû au fait que les nodules élastomériques sont constitués d'une enveloppe souple EPR entourant un noyau central rigide en PEHD semi-cristallin (*cf fig ci-contre*).



Un inconvénient de cette méthode est que, lorsque le PE représente 50% et plus de l'élastomère, la structure noyau-PE+enveloppe-EPR peut disparaître et céder la place à un réseau interpénétré qui ne présente plus le moindre avantage sur le plan de la tenue au choc à basse température [102].

Un autre inconvénient est que cette méthode nécessite toujours une opération de mélange à l'état fondu délicate et coûteuse. Il a donc été envisagé de réaliser cette structure triphasée directement lors de la polymérisation.

### **Synthèse d'EPR lors de la polymérisation de la matrice PP:**

Le propylène, l'éthylène et les catalyseurs indispensables sont introduits dans le(s) réacteur(s) et ce sont les conditions de température et de pression qui conditionnent les polymérisations successives des trois types de chaînes (*PP, PE et EPR*) [103].

Du fait de la durée de vie relativement courte des sites actifs, dans la grande majorité des cas, les chaînes des différents types ne sont pas liées chimiquement entre elles par des liaisons covalentes [102-104].

Le mélange ainsi réalisé a une morphologie tout à fait comparable à celle obtenue lors d'un mélange à l'état fondu avec des avantages substantiels au niveau du coût de production et de la cohésion à l'interface nodules-matrice [103].

Ici aussi, la dispersion des nodules d'EPR+PE dépend de l'histoire thermo-mécanique du matériau [104]. De nombreux travaux ont montré que l'addition d'EPR aux inclusions de PE augmente la dispersion des nodules et leur adhésion à la matrice PP [102]. Pour l'expliquer, certains invoquent les valeurs d'énergies interfaciales [102] d'autres une certaine miscibilité des phases amorphes [105].

Une limitation de cette méthode peut venir du fait que la composition de l'EPR formé "in situ" est moins facilement ajustable que dans le cas d'un EPR issu d'un procédé de polymérisation spécifiquement adapté à la production d'élastomère seul.

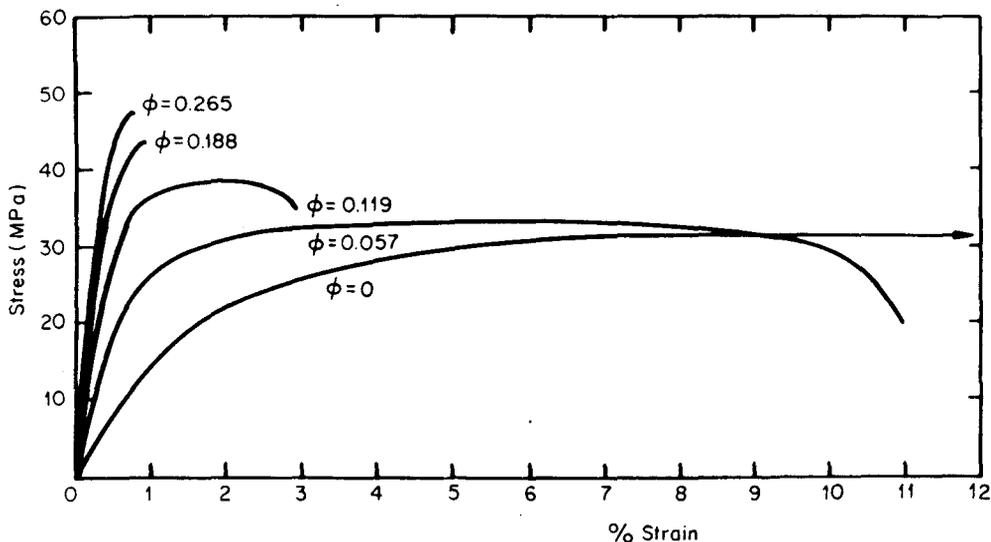


## .I.C. ETUDE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT DES COMPOSITES A FIBRES COURTES

Une des observations essentielles que l'on peut effectuer à l'occasion du renforcement d'une matrice organique ductile par des fibres rigides est que l'augmentation du taux de fibres entraîne certes une augmentation importante de la rigidité du matériau mais qu'il n'en est pas forcément de même pour la contrainte à la rupture.

De plus, la déformation et le travail à la rupture chutent rapidement quand le taux de fibres augmente, le composite devenant fragile et incapable de se déformer plastiquement (*cf fig N°.I.C.1.*).

Fig N°.I.C.1.: Evolution des courbes contrainte-déformation en traction de composites PP-fibres de carbone en fonction du taux volumique de fibres (*d'après R.A.WEISS, 1980.*).



De nombreux modèles ont été proposés afin de décrire, d'expliquer le comportement et d'essayer de prévoir les caractéristiques mécaniques des matériaux composites.

Ces tentatives de modélisation ont porté sur les caractéristiques suivantes, classées par ordre de complexité croissante:

- le module élastique ou module d'Young ( $E$ ).
- la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ).
- la tenacité.

Dans le cadre de ce travail sur la fragilité, nous sommes plutôt concernés par les notions de contrainte et d'énergie de rupture, mais l'essentiel des tentatives de modélisation réalisées jusqu'à ce jour a plutôt porté sur la prévision du module que sur celle du comportement à la rupture.

On peut schématiquement répartir les composites en 3 groupes de matériaux:

- ① ceux à fibres continues,
- ② ceux à fibres courtes
- ③ ceux à renfort non fibrillaire: plaquettes et particules équi-axes.

Le cas des composites à fibres courtes qui nous intéresse ici est le plus difficile à traiter car:

- On ne peut plus, comme dans ① considérer que les fibres sont infiniment longues et que les états de contrainte et de déformation sont les mêmes en tous points des fibres.
- On doit, par rapport à ③ tenir compte de l'orientation des fibres et de leur facteur de forme<sup>1</sup>.

Ce cas est d'autant plus complexe à aborder qu'en général, comme nous le verrons plus loin, dans les composites réels, on observe à la fois une distribution des longueurs et des orientations de fibres par rapport à la direction de sollicitation et d'importantes variations de ces orientations suivant les zones considérées à l'intérieur d'une même pièce injectée.

Nous n'allons pas passer ici en revue tous les modèles, toutes les théories du renforcement applicables aux composites à fibres courtes. Nous nous bornerons simplement à exposer les principaux modèles susceptibles de nous aider par la suite à:

- établir, au moins sur le plan qualitatif, une corrélation entre les caractéristiques mécaniques macroscopiques d'une part et celles micro-mécaniques<sup>2</sup> et microstructurales<sup>3</sup> d'autre part,
- interpréter telle ou telle évolution du comportement macroscopique en termes d'évolution des mécanismes microstructuraux à l'origine de ce comportement.

Nous allons commencer par rappeler quels sont les principaux modèles visant à expliquer les mécanismes de transfert de charge entre matrice et fibres dans ces composites.

## .I.C.1. Le transfert de charge fibres-matrice :

Considérons un composite unidirectionnel constitué d'une matrice renforcée de fibres courtes plus rigides que cette dernière et toutes orientées parallèlement à une même direction appelée **axe d'anisotropie** du composite.

---

<sup>1</sup> facteur de forme d'une fibre = rapport longueur/diamètre.

<sup>2</sup> contrainte de cisaillement maximale admissible par l'interface, coefficient de friction fibre-matrice, contrainte de frottement des fibres par la matrice, etc....

<sup>3</sup> fonctions de répartition en orientation et en longueur des fibres, taux de cristallinité, etc....

Quand, dans cette direction, le composite est soumis à une elongation moyenne  $\epsilon_c$ , le renforcement, c'est-à-dire l'augmentation de la rigidité et éventuellement de la contrainte maximale admissible par le matériau, provient du fait qu'il s'opère un transfert de contraintes de la matrice vers les fibres par l'intermédiaire de contraintes de cisaillement s'exerçant à l'interface fibres-matrice.

Ce transfert de charge peut avoir différentes origines et être modélisé de différentes façons (cf Tab N° I.C.1.1.).

Tableau N° I.C.1.1. : Différents cas de transfert de charge

Transfert de charge	évolutions de $\sigma_f$ et $\tau$ quand $\epsilon_c$ 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)			

**I.C.1.a. Transfert de charge élastique-élastique, modèle de COX :**

COX [108] a calculé les variations des contraintes de cisaillement à l'interface ( $\tau$ ) et des contraintes de traction dans les fibres ( $\sigma_f$ ) lorsque fibres et matrice présentent toutes deux un comportement linéairement élastique et que l'adhésion à l'interface est parfaite. Ce "Shear-lag model" qui est surtout utilisé dans le calcul du module, lorsque la

matrice est suffisamment rigide ou lorsque les déformations sont suffisamment petites, conduit aux résultats suivants:

- **La contrainte de traction** qui s'exerce dans une fibre de module  $E_f$ , de longueur  $l_f$  et de rayon  $r_f$  est nulle aux extrémités de la fibre et maximale en son milieu où elle vaut :

$$\sigma_{f,\max} = E_f \cdot \varepsilon_c \cdot \left[ 1 - \frac{1}{\cosh \left( A \cdot \frac{l_f}{r_f} \right)} \right] \quad \{ .I.C.1.a.1. \}$$

avec:  $A = \sqrt{\frac{G_m}{2 \cdot E_f \cdot \log_e \left( \frac{R}{r_f} \right)}} \quad (G_m \text{ est le module de cisaillement de la}$

matrice et  $R$  est la distance moyenne entre 2 fibres parallèles plus proches voisines,  $\frac{R}{r_f} \approx \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3} \cdot X_{f,v}}}$  dans un réseau hexagonal, avec  $X_{f,v}$  =taux volumique de fibres ).

- **La contrainte de cisaillement à l'interface** est nulle au milieu de la fibre et maximale à ses extrémités où elle vaut:

$$\tau_{\max} = \varepsilon_c \cdot E_f \cdot A \cdot \tanh \left( A \cdot \frac{l_f}{r_f} \right) \quad \{ .I.C.1.a.2. \}$$

### .I.C.1.b. Transfert de charge par glissement, modèle de KELLY & TYSON :

KELLY & TYSON [109] ont calculé les variations des contraintes de cisaillement à l'interface et des contraintes de traction dans les fibres lorsque ces dernières sont linéairement élastiques, que la matrice est ductile et que l'adhésion entre fibres et matrice est nulle.

Le transfert de charge matrice→fibre se fait alors uniquement dans 2 zones proches des extrémités des fibres, de longueur  $l_\tau = \frac{E_f \cdot \varepsilon_c \cdot r_f}{2 \cdot \tau_u}$  où la contrainte de cisaillement à l'interface est due uniquement à la friction entre fibres et matrice<sup>4</sup> et a une valeur constante  $\tau_u$ .

Dans la partie médiane des fibres, les déformations des fibres et de la matrice sont identiques à celle macroscopique du composite ( $\varepsilon_c$ ), la contrainte de cisaillement est nulle et la contrainte de traction est égale à:  $\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_c$

KELLY et TYSON ont introduit la très importante notion de **longueur critique**:

<sup>4</sup> Cette friction entre fibres et matrice peut être due par exemple aux contraintes résiduelles de compression apparaissant dans la matrice lors du refroidissement suivant l'injection.

$$l_c = r_f \cdot \frac{\sigma_{r.f}}{\tau_u} \quad \{\text{I.C.1.b.1.}\}$$

ou  $\sigma_{r.f}$  est la contrainte à la rupture des fibres.

Si on augmente la déformation  $\epsilon_c$  jusqu'à rupture, celle-ci se produira par:

- rupture en cisaillement de l'interface ou de la matrice pour les fibres de longueur sous-critique ( $l_f < l_c$ ).
- rupture des fibres pour celles de longueur sur-critique ( $l_c < l_f$ ).

### I.C.1.c. Transfert de charge élasto-plastique, modèle de PIGOTT :

Le modèle de PIGOTT [110] est une combinaison de celui de COX et de celui de KELLY & TYSON. Il rend bien compte du comportement des composites dans lesquels la matrice a un comportement élasto-plastique :

- Dans la zone médiane de la fibre, fibre et matrice ont un comportement linéairement élastique tant que la contrainte de cisaillement à l'interface ( $\tau$ ) est inférieure à la contrainte de cisaillement au seuil d'écoulement de la matrice ( $\tau_{y.m}$ ). Dans cette zone, c'est l'analyse de COX qui prévaut.
- En dehors de la zone médiane, près des extrémités de fibres, la matrice a un comportement plastique, le transfert de charge se fait par glissement et la contrainte de cisaillement à l'interface est constante et égale à:  $\tau = a \cdot \tau_{m.y}$  où "a" est un paramètre d'adhésion compris entre 0 et 1 et rendant compte de la qualité de l'adhésion entre fibres et matrice. Dans le cas des composites à matrice métallique où l'adhésion est parfaite, "a" est égal à 1. Dans celui des composites à matrice organique où l'adhésion est imparfaite, "a" est inférieur à 1. L'analyse des contraintes est alors assez comparable à celle de KELLY & TYSON.

## I.C.2. Le module élastique :

Pour prévoir de manière précise quel sera le module d'un composite à fibres courtes, il est indispensable de savoir comment s'effectue le transfert de charge matrice → fibres et quelles sont les caractéristiques du renfort (*longueurs, orientations*).

Les nombreux modèles mis au point pour prévoir le module de matériaux poly-phasés dans lesquels le renfort se présente sous l'aspect de particules sensiblement équi-axes ne sont pas directement utilisables lorsque celui-ci est fibrillaire.

### I.C.2.a. Renfort unidirectionnel, module longitudinal :

Dans le cas d'un composite unidirectionnel renforcé de **fibres continues**, le module longitudinal ( $E_{c.L}$ ) s'obtient grâce à une simple règle des mélanges en faisant l'hypothèse que les déformations sont uniformes [111] (*modèle parallèle, moyenne de VOIGT*):

$$E_{c.L} = E_f \cdot X_{f.v} + E_m \cdot (1 - X_{f.v}) \quad \{\text{I.C.2.a.1.}\}$$

( $E_f$  et  $E_m$  sont les modules respectifs des fibres et de la matrice).

Dans le cas où les fibres ont toutes la même longueur  $l_f$ , COX a proposé la forme suivante pour le module longitudinal:

$$E_{c.L} = \eta_l \cdot E_f \cdot X_{f.v} + E_m \cdot (1 - X_{f.v}) \quad \{.I.C.2.a.2.\}$$

$\eta_l$  est un facteur de correction de longueur de fibres compris entre 0 et 1. Si l'on suit le modèle de transfert de charge élastique-élastique de COX, il vaut:

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\left(A \cdot \frac{l_f}{r_f}\right)}{\left(A \cdot \frac{l_f}{r_f}\right)} \quad \{.I.C.2.a.3.\}$$

Le facteur "A" a la même valeur que précédemment (cf eq. I.C.1.a.1.).

Ce modèle devenant inutilisable pour les fibres très courtes, KRENCHER [112] a proposé la forme suivante pour le facteur de correction de longueur de fibres:

$$\eta_l = 1 - \frac{l_c}{2 \cdot l_f} \quad \{.I.C.2.a.4.\}$$

ou  $l_c$  est la longueur critique précédemment définie.

FUKUDA & CHOU [113] ont, eux aussi, repris par la suite l'analyse de COX pour l'adapter au cas des fibres courtes.

Nous citons un dernier modèle théorique: le "Self Consistent Model" que HALPIN & TSAI [114] ont développé à partir des travaux de HILL [115] et de HERMAN [116]. Ils proposent la solution générale suivante:

$$M_c = M_m \cdot \frac{1 + \alpha \cdot B \cdot X_{f.v}}{1 - B \cdot X_{f.v}} \quad \text{avec:} \quad B = \frac{\left(\frac{M_f}{M_m}\right) - 1}{\left(\frac{M_f}{M_m}\right) + \alpha} \quad \{.I.C.2.a.5.\}$$

Les termes  $M$  peuvent représenter les modules longitudinaux, transversaux ou de cisaillement de la matrice, des fibres ou du composite.

Les valeurs du facteur " $\alpha$ " ont été répertoriées par NIELSEN [117] :

- dans le cas du module longitudinal  $E_L$  :  $\alpha = (l_f / r_f)$
- dans le cas du module transversal  $E_T$  :  $\alpha = 2$
- dans le cas du module de cisaillement  $G$  :  $\alpha = 1$ .

### **.I.C.2.b. Renfort unidirectionnel, module transversal et de cisaillement:**

Nous venons de voir que les équations de HALPIN & TSAI permettent de calculer le module transversal et celui de cisaillement.

Ces modules pour lesquels l'influence de la matrice est prépondérante, peuvent aussi être calculés grâce à une règle des mélanges basée sur un modèle série (*uniformité de contraintes, modèle de REUSS*) [118]:

$$\frac{1}{E_{c.T}} \approx \frac{X_{f.v}}{E_f} + \frac{(1 - X_{f.v})}{E_m} \quad \text{et} \quad \frac{1}{G_c} \approx \frac{X_{f.v}}{G_f} + \frac{(1 - X_{f.v})}{G_m} \quad \{.I.C.2.b.1.\}$$

Ce calcul conduit à des valeurs assez éloignées de la réalité et qui sont en fait des limites inférieures du module transversal et de celui de cisaillement.

Signalons pour terminer les modèles proposés par PUCK [119] et CHOW [120] et qui donnent des valeurs assez comparables à celles obtenues à partir des équations de HALPIN & TSAI.

Le module  $E_{c.\theta}$  du composite unidirectionnel suivant une direction faisant un angle  $\theta$  avec l'axe d'anisotropie peut, en première approximation, s'écrire:

$$\frac{1}{E_{c.\theta}} \cong \frac{1}{E_{c.L}} \cdot \cos^4 \theta + \frac{1}{G_c} \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta + \frac{1}{E_{c.T}} \cdot \sin^4 \theta \quad \{.I.C.2.b.2.\}$$

### .I.C.2.c. Renfort multidirectionnel :

Dans le cas où les fibres ne sont pas toutes orientées dans la même direction, on peut utiliser au moins 3 approches différentes pour calculer le module du composite:

① On peut, comme KRENCHER [112] et COX [108], évaluer l'efficacité du renforcement par les fibres dans chaque direction et moyenner ceci sur l'ensemble du composite. Dans le cas d'un composite à fibres courtes ayant toutes la même longueur  $l_f$  et pour lequel le transfert de charge s'effectue suivant le modèle de COX, l'équation N° .I.C.2.a.2. devient:

$$E_c = \eta_o \cdot \eta_l \cdot E_f \cdot X_{f.v} + E_m \cdot (1 - X_{f.v}) \quad \{.I.C.2.c.1.\}$$

$\eta_o$  est un facteur d'orientation égal à:

$$\eta_o = \sum_i a_i \cdot \cos^4 \theta_i$$

(  $a_i$  représente la proportion de fibres faisant l'angle  $\theta_i$  avec la direction dans laquelle on calcule le module ;  $\sum_i a_i = 1$  ).

Si les fibres n'ont pas toutes la même longueur, on peut soit utiliser la longueur moyenne en nombre dans l'équation .I.C.2.c.1, soit moyenner le module sur la totalité de la population de fibres.

② On peut également, comme HALPIN & KARDOS [121] considérer que le composite est formé de la superposition de plis fictifs unidirectionnels. On calcule le module du composite en moyennant les contributions des différents plis:

$$E_c = \sum_i a_i \cdot E_i \quad \text{avec} \quad \sum_i a_i = 1 \quad \{.I.C.2.c.2.\}$$

(  $a_i$  représente la proportion de fibres faisant l'angle  $\theta_i$  avec la direction dans laquelle on calcule le module,  $E_i$  est le module du pli fictif constitué par ces fibres).

JERINA & al [122] ont montré que cette approche est bien adaptée aux cas où les fibres sont toutes parallèles à un même plan.

③ On peut enfin comme BRODY & WARD [123], considérer que le composite est formé par la juxtaposition de sous-domaines dénommés "agrégats" à l'intérieur desquels les fibres sont continues et parfaitement alignées. Le module du composite est obtenu en moyennant ceux des différents sous-domaines grâce à des modèles utilisés classiquement pour les matériaux polyphasés [124-130]. Signalons que cette dernière approche conduit à des calculs particulièrement lourds et que les résultats expérimentaux sont plus proches de ceux prévus en supposant une continuité de contrainte (*modèle de REUSS*) qu'en supposant une continuité de déformation (*modèle de VOIGT*).

### .I.C.2.d. Comparaison avec les résultats expérimentaux:

Les différents modèles précédemment évoqués prévoient que la rigidité d'un composite à fibres courtes dépend de la fraction volumique de fibres et de leurs distributions en longueur et en orientation ainsi que du mode de transfert de charge à l'interface.

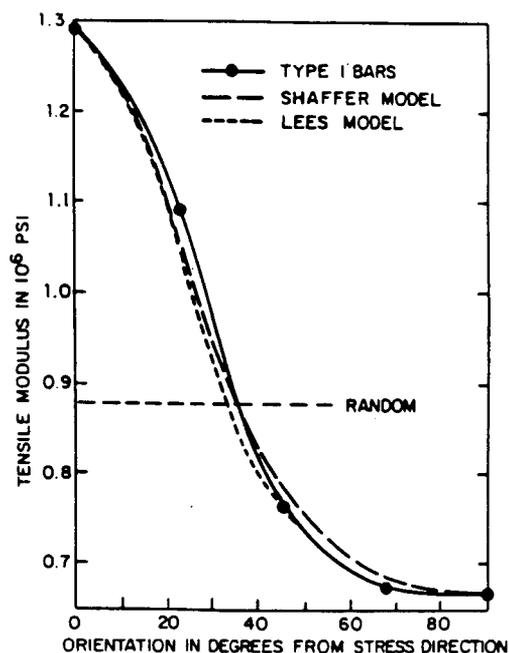
La grande difficulté qu'il y a à comparer les valeurs expérimentales du module (*et des autres caractéristiques mécaniques*) aux valeurs théoriques réside en grande partie dans le fait qu'il est pratiquement impossible de fabriquer un composite modèle contenant des fibres ayant toutes la même longueur, la même orientation et uniformément réparties dans la matrice.

ANDERSON & LAVENGOOD [131] ont pu néanmoins vérifier l'influence de la longueur des fibres (*cf équations N°.I.C.2.a.2.&3.*) sur la rigidité de composites unidirectionnels Epoxy+FV courtes. Ils ont confirmé le fait que des valeurs du facteur de forme d'au moins 100 à 200 sont indispensables pour obtenir une rigidité proche ( $\approx 90\%$ ) de celle du composite à fibres continues correspondant.

De nombreux travaux [132-134] ont également permis de vérifier la dépendance du module vis-à-vis de l'orientation telle que prévue par l'équation N°.I.C.2.b.2. (*cf fig N°.I.C.2.d.1.*).

Figure N°.I.C.2.d.1.: Anisotropie du module en traction de composites unidirectionnels PBT+FV. (*d'après D.McNALLY [135]*).

On voit que le module est très dépendant de l'orientation des fibres et qu'au voisinage de l'orientation longitudinale ( $\theta=0$ ), une désorientation de quelques degrés peut provoquer une chute importante de celui-ci.



SMITH & al [136] et CHRISTIE & al [137] ont montré quant-à eux que l'anisotropie de rigidité est mieux représentée par la théorie des stratifiés de HALPIN & al que par celles de COX et de KRENCHER.

BLUMENTRITT & al [138,139] enfin ont montré que les valeurs expérimentales du module sont toujours sensiblement plus faibles que celles calculées à partir des modèles de COX, de KRENCHER ou de TSAI & PAGANO [140]. **Ils ont évoqué l'existence de défauts dans les composites pour expliquer cet écart.**

En conclusion, nous dirons que la prévision du module de composites renforcés de fibres courtes est souvent assez délicate, même pour ceux à orientation uniaxiale ou isotrope plane du renfort [118]. Elle est néanmoins possible, à condition toutefois de maîtriser parfaitement à la fois les distributions de longueur et celles d'orientation [141].

Nous allons voir qu'il n'en est pas de même pour le comportement à la rupture pour lequel, comme l'a souligné NIELSEN [142], les équations prévisionnelles sont beaucoup moins évidentes et souvent assez éloignées de la réalité expérimentale.

### **.I.C.3. La contrainte à la rupture :**

La prévision de la contrainte à la rupture d'un matériau est toujours beaucoup plus difficile que celle de son module car:

- La rupture se produit dans un matériau qui a pu évoluer par rapport à son état initial (*déformation plastique, endommagement, etc...*) et lorsqu'un phénomène souvent localisé atteint un seuil critique alors que,
- Le module est quant-à lui représentatif du comportement moyen du matériau dans son état initial.

Pour prévoir le comportement à la rupture, il est donc indispensable de faire un certain nombre d'hypothèses relatives ① aux évolutions structurales susceptibles d'apparaître dans le matériau au cours de la sollicitation, ② à la nature du phénomène qui va entraîner la rupture et ③ au critère de rupture applicable dans le cas particulier considéré.

#### **.I.C.3.a. Renfort unidirectionnel, résistance longitudinale en traction:**

La rupture d'un composite unidirectionnel sollicité en traction dans la direction d'anisotropie peut se produire dans les fibres, dans la matrice ou à l'interface fibres-matrice.

Pour la majorité des composites à matrice thermoplastique, la déformation à la rupture des fibres est plus faible que celle de la matrice. Si on suppose que les fibres sont continues et que l'adhésion avec la matrice est parfaite, la rupture se produira

lorsque la déformation longitudinale du composite sera égale à la déformation à la rupture des fibres. La résistance longitudinale du composite devrait alors être:

$$\sigma_{r.c.L} = X_{f.v} \cdot \sigma_{r.f} + (1 - X_{f.v}) \cdot \sigma'_m \quad \{\text{I.C.3.a.1.}\}$$

(avec:  $\sigma_{r.f}$  la contrainte à la rupture des fibres et  $\sigma'_m$  la contrainte supportée par la matrice au moment de la rupture des fibres).

Dans le cas où le composite unidirectionnel est renforcé de fibres courtes et que le transfert de charge matrice→fibres se fait par glissement suivant le modèle de KELLY-TYSON, la résistance longitudinale théorique du composite a été calculée par BOWYER & BADER [143]. Elle vaut:

$$\sigma_{r.c.L} = \left\{ \sum_{i(l_i < l_c)} \frac{\tau_u \cdot l_i \cdot X_i}{2 \cdot r_f} \right\} + \left\{ \sum_{j(l_j > l_c)} \sigma_{r.f} \cdot X_j \cdot \left( 1 - \frac{l_c}{2 \cdot l_j} \right) \right\} + \left\{ \sigma'_m \cdot (1 - X_{f.v}) \right\} \quad \{\text{I.C.3.a.2.}\}$$

(avec:  $X_i$  et  $X_j$  les taux volumiques de fibres de longueurs  $l_i$  et  $l_j$  et  $\sum_i X_i + \sum_j X_j = X_{f.v}$ ).

Dans l'équation précédente, le premier terme représente la contribution des fibres de longueur sous-critique ( $l_i < l_c$ ), le second représente la contribution des fibres de longueur sur-critique ( $l_j > l_c$ ) et le troisième représente la contribution de la matrice.

PIGOTT [144] a quant-à lui calculé la contrainte à la rupture d'un composite unidirectionnel renforcé de fibres de longueur sur-critique ( $l_c < l$ ) dans un cas d'un transfert de charge élasto-plastique où l'adhésion fibre-matrice est imparfaite ( $a < l$ ):

{I.C.3.a.3.}

$$\sigma_{r.c.L} = \sigma_{r.f} \cdot X_{f.v} + E_m \cdot \varepsilon_{r.f} \cdot (1 - X_{f.v}) - \frac{X_{f.v} \cdot r_f}{l_f} \cdot \left[ \frac{\sigma_{r.f}^2 - \left( \frac{2 \cdot a \cdot \tau_{y.m}}{n} \right)^2}{4 \cdot \mu_f \cdot (P_o + \nu_1 \cdot E_m \cdot \varepsilon_{r.f})} + \frac{2 \cdot a \cdot \tau_{y.m}}{n^2} \right]$$

avec:  $n = \sqrt{2 \cdot \frac{E_f}{E_m} \cdot (1 + \nu_m) \cdot \log_e \left( \frac{\varphi}{X_{f.v}} \right)}$  ( $\varphi$  est un facteur de compacité égal à  $\frac{2\pi}{\sqrt{3}}$

lorsque les fibres sont réparties suivant un réseau hexagonal) et  $\nu_1 = \frac{\nu_m}{1 + \nu_m}$ .

Cette équation est souvent d'une utilisation délicate car de nombreux paramètres micromécaniques sont très difficiles à mesurer expérimentalement. Elle présente néanmoins l'intérêt de mettre en évidence l'effet du frottement existant entre les fibres et la matrice :

- $\mu_f$  est le coefficient de friction entre fibre et matrice,
- $P_o$  est la contrainte radiale de frettage exercée par la matrice sur les fibres et apparaissant lors du refroidissement suivant la mise en oeuvre.

- $(\nu_1 \cdot E_m \cdot \varepsilon_{r.f})$  est la contrainte radiale de frettage exercée par la matrice sur les fibres et apparaissant du fait de la contraction latérale (*de Poisson*) de la matrice lors de la traction.

Disons pour conclure que, comme pour le module, quand la longueur des fibres augmente, la résistance longitudinale d'un composite unidirectionnel à fibres courtes devrait théoriquement croître pour tendre vers celle d'un composite à fibres continues.

### **I.C.3.b. Renfort unidirectionnel, résistance en traction dans une direction inclinée par rapport à l'axe d'anisotropie:**

La résistance d'un composite uniaxial à fibres courtes décroît quand l'angle  $\theta$  entre l'axe d'anisotropie et la direction de traction augmente.

BOWYER & BADER ont tenu compte de cette dépendance de la résistance vis-à-vis de la direction de sollicitation en multipliant par un "facteur d'orientation"  $C_o$  les 2 premiers termes de l'équation N°.I.C.3.a.2. qui prend alors la forme:

$$\sigma_{r.c.\theta} = C_o \cdot \left\{ \sum_{i(l_i < l_c)}^{**} + \sum_{j(l_j > l_c)}^{**} \right\} + \{ \sigma'_m \cdot (1 - X_{f.v}) \} \quad \text{\{I.C.3.b.1.\}}$$

BOWYER & BADER n'ont pas proposé de forme théorique pour leur facteur d'orientation qui est en fait plutôt un facteur d'ajustement aux résultats expérimentaux.

Prévoir la loi de variation de la résistance ( $\sigma_{r.c.\theta}$ ) avec l'angle de sollicitation ( $\theta$ ) est beaucoup moins évident que dans le cas de la rigidité (*cf eq N°.I.C.2.b.2.*)

Cette prévision de l'anisotropie de résistance suppose en effet le choix d'un critère de rupture. Dans le cas des composites à fibres courtes, 2 critères ont été plus particulièrement étudiés:

Le premier, proposé par STOWELL & LIU [145], est un critère de contrainte maximale. Il décrit 3 mécanismes de rupture (*cf fig N°.I.C.3.b.1.*) :

1. Lorsque l'angle  $\theta$  est petit, c'est la résistance des fibres qui contrôle la rupture et:

$$\sigma_{r.c.\theta} = \sigma_{r.c.L} \cdot \sec^2 \theta \quad \text{\{I.C.3.b.2.\}}$$

2. Lorsque l'angle  $\theta$  est grand ( $\theta \approx 90^\circ$ ) la rupture se produit en traction dans la matrice ou à l'interface fibre-matrice et:

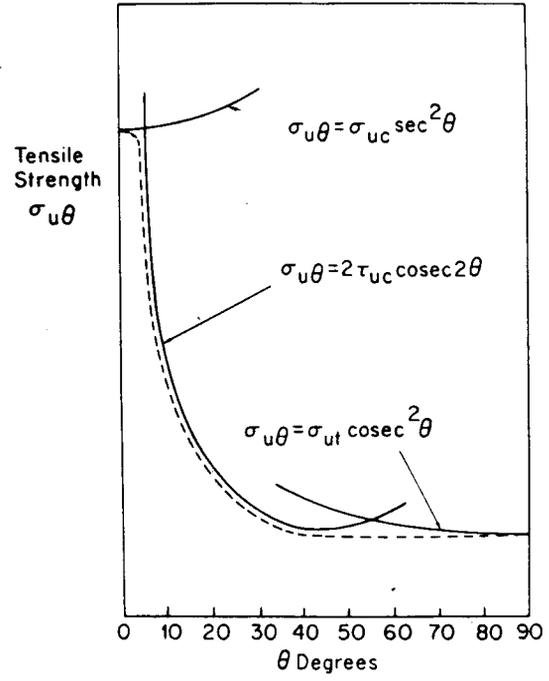
$$\sigma_{r.c.\theta} = \sigma_{r.c.T} \cdot \operatorname{cosec}^2 \theta \quad \text{\{I.C.3.b.3.\}}$$

3. Pour les valeurs moyennes de l'angle  $\theta$ , la rupture se produit en cisaillement dans la matrice ou à l'interface fibre-matrice et:

$$\sigma_{r.c.\theta} = 2 \cdot \tau_{r.c} \cdot \operatorname{cosec}(2\theta) \quad \text{\{I.C.3.b.4.\}}$$

(Dans les équations précédentes,  $\sigma_{r.c.L}$ ,  $\sigma_{r.c.T}$  et  $\tau_{r.c}$  sont les contraintes à la rupture respectivement longitudinale, transversale et en cisaillement du composite).

**Fig N° I.C.3.b.1. : Anisotropie de résistance théorique d'un composite unidirectionnel d'après le critère de STOWELL & LIU.**



Le second critère, proposé par HILL [146] et AZZI & TSAI [147] est un critère énergétique s'appuyant sur le critère de rupture de VON MISES.

$$\frac{1}{\sigma_{r.c.\theta}^2} = \frac{\cos^4 \theta}{\sigma_{r.c.L}^2} + \frac{\sin^4 \theta}{\sigma_{r.c.T}^2} + \left( \frac{1}{\tau_{r.c}^2} - \frac{1}{\sigma_{r.c.L}^2} \right) \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta \quad \{I.C.3.b.5.\}$$

**I.C.3.c. Renfort multidirectionnel:**

Dans le cas où les fibres ne sont pas toutes orientées dans la même direction, on peut, comme pour la rigidité, utiliser une approche comparable à celle de KRENCHEL en évaluant la résistance due aux différentes orientations de fibres puis en moyennant sur l'ensemble du composite.

On peut également, comme HALPIN & KARDOS [148], décomposer le composite en plis fictifs unidirectionnels.

Dans le cas particulier d'une orientation plane et aléatoire des fibres, LEES [132] a moyenné les équations de STOWELL & LIU entre  $\theta=0$  et  $\theta=90^\circ$ . La résistance s'écrit alors:

$$\langle \sigma_{r.c} \rangle = \frac{2 \cdot \tau_{r.c}}{\pi} \cdot \left\{ 2 + \log_e \left( \frac{\sigma_{r.c.L} \cdot \sigma_{r.c.T}}{\tau_{r.c}} \right) \right\} \quad \{I.C.3.c.1.\}$$

Cette idée de moyenner les équations de STOWELL & LIU qui suppose implicitement que les 3 mécanismes de rupture sont indépendants les uns des autres a été vivement contestée par PHILLIPS & HARRIS [149].

### **I.C.3.d. Comparaison avec les résultats expérimentaux:**

Peu de tentatives de corrélation avec les modèles les plus évolués (*p.e. celui de PIGOTT, cf eq N°.I.C.3.a.3.*) ont été réalisées du fait que, comme nous l'avons dit précédemment, ces modèles contiennent un grand nombre de paramètres fort pertinents mais malheureusement difficilement mesurables.

Les résultats expérimentaux ont donc été le plus souvent comparés aux valeurs prévues grâce à des modèles plus simples comme ceux de COX ou de KELLY-TYSON (*cf eq. N°.I.C.3.a.2.*).

Il est impossible de faire ici un bilan complet de ces tentatives de corrélation, nous nous bornerons à essayer de dégager les principales tendances.

L'augmentation de la contrainte à la rupture avec la longueur des fibres et l'adhésion à l'interface a été effectivement vérifiée [150].

L'anisotropie de résistance observée dans des composites unidirectionnels semble bien représentée par les équations de STOWELL & LIU [135,151] bien que, dans certains cas, le critère énergétique de VON MISES semble mieux adapté [151].

La linéarité prévue entre taux de fibres et contrainte à la rupture (*cf eqs N°.I.C.3.a.1-3.*) n'a cependant pas toujours été observée. Cet écart à la linéarité a été attribué au fait que la nature même des mécanismes de rupture peut dépendre du taux de fibres [151,152].

De manière générale, on peut dire que la corrélation entre les valeurs calculées grâce à un modèle théorique et les valeurs expérimentales effectivement mesurées est beaucoup moins bonne dans le cas de la contrainte à la rupture que dans celui du module. Les valeurs mesurées expérimentalement sont toujours beaucoup plus faibles que les valeurs théoriques.

Cet écart entre valeurs théoriques et expérimentales peut, comme nous l'avons dit, être en partie expliqué par:

- d'une part la quasi-impossibilité de fabriquer un véritable composite modèle et
- d'autre part la complexité d'utilisation des modèles théoriques les plus à même de représenter le comportement réel d'un composite à matrice visco-élastique.

D'autres éléments peuvent également expliquer cet écart entre valeurs théoriques et expérimentales:

- Des concentrations de contraintes considérables peuvent exister au niveau des extrémités de fibres qui peuvent ainsi jouer le rôle d'entailles susceptibles d'initier la rupture de la matrice [152].
- La structure de la matrice peut être sensiblement modifiée au voisinage des fibres. Ceci est particulièrement vrai lorsque les fibres sont recouvertes d'un agent de couplage ou lorsque la matrice est de nature semi-cristalline.

Nous reviendrons plus loin sur ces différents points (*cf §.I.D.*).

## I.C.4. La tenacité :

Le terme "tenacité" peut désigner différentes notions qui, bien qu'ayant toutes trait au comportement à la rupture, ne sont pas toutes équivalentes entre elles.

- ① Qualitativement, la tenacité peut représenter la capacité qu'a un matériau soumis à une sollicitation, de dissiper l'énergie fournie par le milieu extérieur sans se rompre de manière fragile.
- ② Quantitativement, la tenacité a d'abord désigné l'énergie de rupture ( $W_{r,s}$ ) mesurée lors d'essais de choc non instrumentés (*Charpy, Isod, Traction*) sur éprouvettes non entaillées. L'expérience a montré que, même ramenée à l'unité de surface de rupture, cette énergie est très dépendante de la géométrie de l'éprouvette et du type de sollicitation et n'est donc pas une caractéristique intrinsèque du matériau.
- ③ Afin de pallier à cet inconvénient, le comportement à la rupture a été par la suite analysé à l'aide des concepts de la mécanique linéaire-élastique de la rupture (LEFM) puis de la mécanique élasto-plastique de la rupture (PYFM). Suivant le niveau de ductilité du matériau, la notion de tenacité est représentée par :
  - Le facteur d'intensité de contrainte critique<sup>1</sup> ( $K_{Ic}$ ) ou le taux critique de restitution d'énergie ( $G_{Ic}$ ) de la LEFM ou par
  - La valeur de l'intégrale J à l'amorçage ( $J_{Ic}$ ) de la PYFM.

Nous reviendrons plus loin (*cf §.IV.A.*) sur ces concepts fondamentaux de la mécanique de la rupture mais il n'est pas inutile de rappeler dès maintenant que ces différentes notions, ces différents paramètres sont liés entre eux :

- $J_{Ic}$  est une extension de  $G_{Ic}$  au cas où le matériau n'est plus linéairement élastique et fragile mais devient élasto-plastique.  $G$  et  $J$  sont tous deux proportionnels à l'énergie de rupture à l'amorçage ( $W_{r,a}$ ) mesurée ici sur éprouvette entaillée :

$$\boxed{G_{I,c} = W_{r,a} \cdot \frac{1}{C \cdot B} \cdot \frac{dC}{da}} \quad \{\text{I.C.4.1.}\} \quad \text{et} \quad \boxed{J_{I,c} = W_{r,a} \cdot \frac{f(a/W)}{B \cdot (W-a)}} \quad \{\text{I.C.4.2.}\}$$

(  $a$ ,  $W$ ,  $B$  et  $C$  sont respectivement la longueur de fissure, la largeur, l'épaisseur et la compliance de l'éprouvette,  $f(a/W)$  est une fonction scalaire de la géométrie de l'éprouvette [153] ).

- $K_{Ic}$  est relié à  $G_{Ic}$  : Dans le cas d'un matériau isotrope linéairement élastique, de module d'Young  $E$  et de coefficient de Poisson  $\nu$ , cette relation s'écrit :

$$\boxed{K_{Ic} = \sqrt{G_{Ic} \cdot E}} \quad \text{en état de contrainte plane} \quad \{\text{I.C.4.3.}\}$$

$$\boxed{K_{Ic} = \sqrt{\frac{G_{Ic} \cdot E}{1-\nu^2}}} \quad \text{en état de déformation plane} \quad \{\text{I.C.4.4.}\}$$

- ④ Disons pour terminer que la tenacité peut également désigner l'énergie de rupture "vraie" du matériau ( $W_r$ ). C'est là une notion plus théorique représentant le travail que, dans des conditions de sollicitation déterminées, le milieu extérieur doit fournir au matériau pour activer les multiples mécanismes microstructuraux aboutissant à sa rupture. En règle générale, il faut analyser prudemment les

<sup>1</sup> *Remarque:* En mécanique de la rupture, on distingue traditionnellement 3 modes de sollicitation: mode I = ouverture; mode II = cisaillement; mode III = anti-plan. Dans toute la suite de ce travail, nous nous intéresserons exclusivement au mode I.

résultats d'un essai car les 3 énergies de rupture  $W_{r,s}$ ,  $W_{r,a}$  et  $W_r$  ne sont pas nécessairement identiques.

Cette notion de tenacité, qui d'un point de vue pratique est une caractéristique très importante d'un matériau, est beaucoup plus difficile à prévoir que le module ( $E$ ) ou la résistance à la rupture ( $\sigma_r$ ). Dans de nombreux composites, les facteurs microstructuraux qui entraînent une augmentation de  $E$  et de  $\sigma_r$ , provoquent également une diminution de la déformation à la rupture ( $\varepsilon_r$ ). Ceci entraîne une évolution difficilement prévisible de  $W_r$  et donc de  $G_{IC}$  ou de  $J_{IC}$  (*Rappelons que  $W_{r,s} \equiv W_{r,a} \approx \frac{1}{2} \cdot (\sigma_r \cdot \varepsilon_r)$  dans le cas linéairement élastique et fragile*).

La situation est encore plus compliquée pour  $K_{IC}$  qui dépend à la fois de  $G_{IC}$  et de  $E$ .

Nous allons maintenant présenter brièvement:

- les principales approches microstructurales visant à quantifier les mécanismes de dissipation d'énergie dont la somme aboutit à l'énergie de rupture "vraie"  $W_r$ .
- L'approche semi-empirique de K.FRIEDRICH dont le but est la prévision de  $K_{IC}$ ,

#### **.I.C.4.a. Approches microstructurales :**

Les approches microstructurales de la tenacité visant à ① répertorier les différents mécanismes de déformation et de rupture possible, ② préciser leurs conditions d'apparition, ③ quantifier les énergies de rupture associées, sont théoriquement les plus prometteuses.

Ce sont en effet celles qui semblent les plus susceptibles de nous aider à établir une corrélation entre d'une part le couple caractéristiques microstructurales du composite de départ-conditions de sollicitation et d'autre part le couple mécanismes microstructuraux effectivement activés lors de la rupture-énergie de rupture mesurée expérimentalement.

Les mécanismes dissipatifs susceptibles d'apparaître dans un composite renforcé de fibres de verre sont les suivants:

##### **. Rupture de l'interface fibre-matrice (debonding) [154] :**

L'énergie de rupture associée a été calculée par HARRIS [155] :

$$W_d = X_{f.v} \cdot \frac{\sigma_d^2 \cdot l_d}{2 \cdot E_f} \quad \{.I.C.4.a.1.\}$$

$\sigma_d$  est la contrainte dans la fibre provoquant le décollement. Elle dépend du frettage des fibres par la matrice, des coefficients de Poisson respectifs de la matrice et des fibres et de la longueur de fibre où l'interface est rompue ( $l_d$ ) [156].

##### **. Frottement entre fibre et matrice dans la zone où l'interface est rompue (post-debonding friction ou sliding) [157]:**

$$W_s = X_{f.v} \cdot \frac{\tau_f \cdot l_d^2 \cdot \Delta \varepsilon}{r_f} \quad \{.I.C.4.a.2.\}$$

$\tau_f$  est la contrainte de cisaillement en friction et  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_f - \varepsilon_m$ .

Il semble que  $W_s$  puisse parfois représenter une part substantielle de l'énergie de rupture dans les composites renforcés de fibres de verre [158,159].

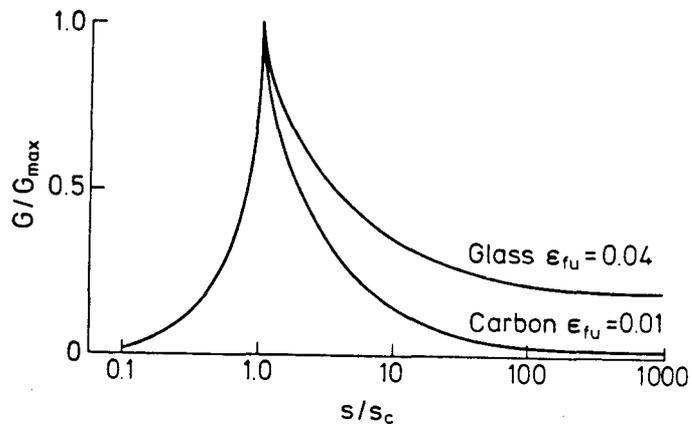
**. Extraction des fibres (fibre pull-out) [109,160,161]:**

L'énergie de pull-out ( $W_p$ ) dépend beaucoup de la longueur des fibres:

- pour celles de taille sous-critique ( $l_f < l_c$ ): 
$$W_p = X_{f,v} \cdot \frac{\tau_f \cdot l_f^2}{12 \cdot r_f} \quad \{.I.C.4.a.3.\}$$
- pour celles de taille sur-critique ( $l_c < l_f$ ): 
$$W_p = X_{f,v} \cdot \frac{\tau_f \cdot l_c^3}{12 \cdot r_f \cdot l_f} \quad \{.I.C.4.a.4.\}$$
- $W_p$  est maximale pour  $l_f = l_c$ : 
$$W_{p,maxi} = X_{f,v} \cdot \frac{\sigma_f \cdot l_c}{12} \quad \{.I.C.4.a.5.\}$$

La variation de  $W_p$  avec  $l_f$  est représentée ci-dessous (cf fig N°.I.C.4.a.1.).

**Fig N° I.C.4.a.1.:**  
variation théorique de l'énergie de pull-out ( $G/G_{max} \equiv W_p/W_{p,maxi}$ ) avec la longueur des fibres ( $s/s_c \equiv l/l_c$ ).  
(d'après PIGOTT [144])



Cette dépendance de  $W_p$  avec  $l_f$  a été vérifiée expérimentalement [162].

**Dans de nombreux cas, l'énergie dissipée par pull-out représente la composante principale de l'énergie de rupture du composite [163,164].**

Etant donné qu'elle est maximale lorsque  $l_f = l_c$ , on voit qu'il est impossible, en jouant uniquement sur  $l_f$ , d'optimiser en même temps la tenacité, la rigidité et la résistance, ces 2 dernières caractéristiques atteignant, comme nous l'avons vu précédemment, leurs valeurs maximales pour des valeurs de  $l_f$  très supérieures à  $l_c$ .

PIGOTT [144] a considérablement affiné le calcul de l'énergie de pull-out dans le cas d'un composite unidirectionnel renforcé de fibres de verre longues. Il a fait notamment les 2 hypothèses suivantes:

1. La contrainte de rupture d'une fibre dépend de sa longueur<sup>2</sup> et suit une loi du type :

$$\sigma_{r,f} = A \cdot l_f^{-m} \quad \{.I.C.4.a.6.\}$$

(A et m sont 2 paramètres dépendant du matériau constituant la fibre)

<sup>2</sup> Plus la fibre est longue, plus la probabilité d'y trouver un défaut entraînant la rupture est élevée

2. La force de frottement entre fibre et matrice dépend (comme dans le cas de la résistance, cf eq N°.I.C.3.a.3.) du coefficient de frottement entre fibre et matrice ( $\mu_f$ ), de la contrainte radiale de frettage de la fibre par la matrice ( $P_o$ ) et des constantes élastiques de la fibre et de la matrice.

Dans le cas de fibres continues, l'énergie dissipée par pull-out devient :

$$W_p = X_{f.v} \cdot \frac{r_f \cdot m^2 \cdot A^2 \cdot P_o}{2 \cdot \mu_f \cdot \left( v_f \cdot A \cdot \frac{E_m}{E_f} - P_o \right)^2} \quad \{.I.C.4.a.7.\}$$

**. Déformation plastique de la matrice [165] :**

$$W_{dpm} = \frac{(1 - X_{f.v})^2 \cdot 2 \cdot r_f \cdot \sigma_m \cdot \varepsilon_m}{X_{f.v}} \quad \{.I.C.4.a.8.\}$$

$\sigma_m$  et  $\varepsilon_m$  sont respectivement la contrainte et la déformation (plastique) supportées par la matrice.

**. Rupture des fibres et de la matrice :**

L'énergie nécessaire à la rupture fragile (i.e: création de nouvelles surfaces) de la matrice et des fibres est :

$$W_s = X_{f.v} \cdot \gamma_f + (1 - X_{f.v}) \cdot \gamma_m \quad \{.I.C.4.a.9.\}$$

$\gamma_f$  et  $\gamma_m$  sont les énergies de rupture fragile des fibres et de la matrice. Généralement  $W_s$  est négligeable devant les autres composantes de l'énergie de rupture du composite.

LAUKE & al. ont étudié le cas de composites à matrice renforcée de fibres de verre courtes de taille sous-critique ( $l_f < l_c$ ) et unidirectionnelles [166-168] . Les phénomènes qui interviennent effectivement lors de la rupture sont :

- La rupture de l'interface fibre-matrice ( $W_d$ ),
- Le frottement entre fibreset matrice dans la zone où l'interface est rompue ( $W_s$ ),
- L'extraction (pull-out) des fibres ( $W_p$ ),
- La rupture ductile de la matrice ( $w_m = \int_0^{\varepsilon_m} \sigma_m \cdot d\varepsilon_m$ ),
- La rupture fragile de la matrice ( $\gamma_m$ ).

L'énergie totale de rupture est:

$$W_r = (W_d + W_s) \cdot \frac{h_{dz}}{l_f} + W_p + (1 - X_{f.v}) \cdot [\alpha \cdot \gamma_m + (1 - \alpha) \cdot h_{pz} \cdot w_m] \quad \{.I.C.4.a.10.\}$$

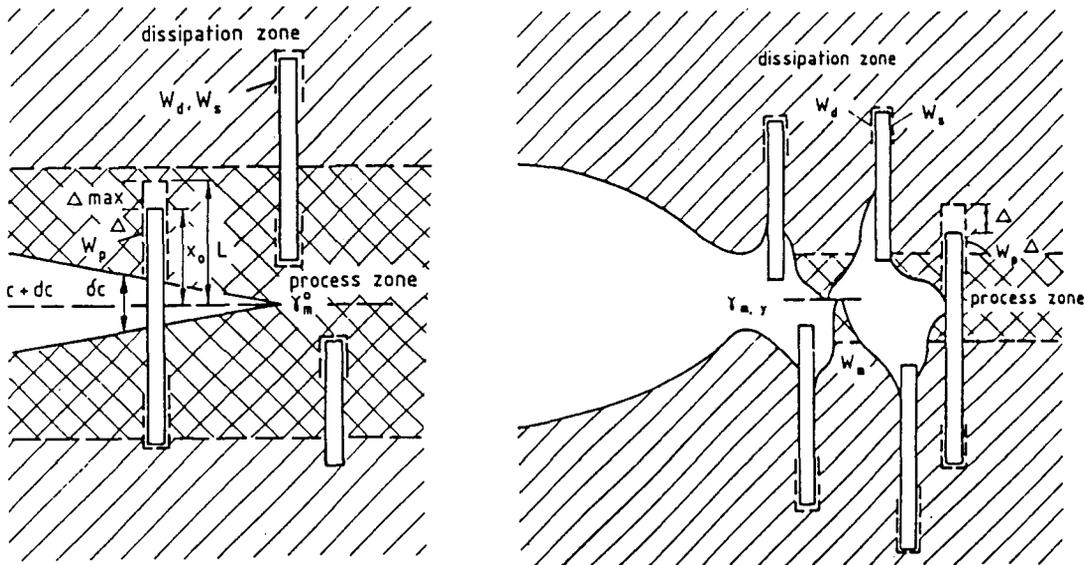
$h_{pz}$  et  $h_{dz}$  sont respectivement les épaisseurs de la zone endommagée (process zone) et de la zone de dissipation (cf fig N°.I.C.4.a.2.).

Le terme  $h_{dz}/l_f$  est justifié par le fait que les ruptures d'interface et les glissements (*distincts du pull-out*) se produisent uniquement au niveau des extrémités de fibres dans la zone de dissipation.

$\alpha$  représente la proportion de la surface de rupture où la matrice est rompue de manière fragile.

$(1-\alpha)$  représente la proportion de la surface de rupture où la matrice est rompue de manière ductile (*sur une épaisseur  $h_{pz}$* ).

Fig N° I.C.4.a.2.: représentation schématique des différents phénomènes dissipatifs intervenant lors de la rupture d'un composite à fibres courtes à matrice fragile (*gauche*) ou ductile (*droite*). (d'après LAUKE [168]).



B.LAUKE a observé sur des composites unidirectionnels que:

- en cas de rupture fragile de la matrice, les phénomènes dissipatifs essentiels sont ceux liés à l'interface (*termes en  $W_d$ ,  $W_s$  et surtout  $W_p$  de l'équation I.C.4.a.10.*) et l'énergie de rupture a tendance à augmenter avec l'adhésion à l'interface.
- en cas de rupture ductile de la matrice, le phénomène dissipatif essentiel est la déformation plastique de la matrice (*terme en  $w_m$* ) et l'énergie de rupture a alors tendance à diminuer lorsque l'adhésion à l'interface croît.
- il n'est toutefois pas possible de donner une règle générale de variation de l'énergie de rupture avec l'adhésion à l'interface.

Il faut d'ailleurs à cette occasion, bien faire la différence entre contrainte de rupture de l'interface et contrainte de frottement après rupture (*respectivement  $\tau_d = \tau_{y,m}$  et  $\tau_f = a \cdot \tau_{y,m}$  dans le modèle de PIGOTT*). LAWRENCE & al. [169,170] ont montré qu'une augmentation de la contrainte de frottement  $\tau_f$  entraînait une augmentation de l'énergie dissipée par pull-out bien plus importante qu'une augmentation équivalente de la contrainte de rupture  $\tau_d$ .

Nous pouvons remarquer que, comme dans le cas de la contrainte à la rupture, ces modèles microstructuraux sont en fait délicats à utiliser dans le cadre d'une prévision ou d'une analyse quantitative de l'énergie de rupture d'un composite car ils font appel à de nombreux paramètres micromécaniques très difficiles à mesurer expérimentalement.

Ils ont de plus été développés uniquement dans le cas de composites modèles unidirectionnels où les fibres sont parallèles à la direction de sollicitation. La situation est beaucoup plus compliquée dans le cas de composites réels où les fibres ont une orientation aléatoire ou sont inclinées par rapport à la direction de sollicitation et au plan de rupture. Les modèles précédemment décrits peuvent alors uniquement aider à prévoir ou à expliquer qualitativement les principales tendances observées.

### **.I.C.4.b. Approche semi-empirique de K.FRIEDRICH :**

K.FRIEDRICH [171] est parti de l'idée que la variation de la tenacité ( $K_{Ic}$ ) d'un polymère provoquée par l'incorporation de fibres renforçantes est surtout fonction de la tenacité du polymère de départ ( $K_{Ic.m}$ ) et d'un certain nombre d'effets microstructuraux liés aux fibres et à l'interface fibres-matrice.

Il a donc exprimé la tenacité du composite ( $K_{Ic.c}$ ) sous la forme:

$$\boxed{K_{Ic.c} = M \cdot K_{Ic.m} \quad \text{avec:} \quad M = a + n \cdot R} \quad \{.I.C.4.b.1.\}$$

- " $M$ " est un "facteur d'efficacité micro-structurale",
- " $R$ " est un "paramètre de renforcement effectif" calculé à partir des taux et des orientations de fibres et grâce à un certain nombre de paramètres ajustables pour que le graphe  $K_{Ic.c}/K_{Ic.m} = f(R)$  soit une droite,
- " $a$ " (ordonnée à l'origine de la droite  $K_{Ic.c}/K_{Ic.m} = f(R)$ ), est un facteur rendant compte de l'état de contrainte à l'intérieur de la matrice et qui doit, en principe, refléter les changements de la tenacité de la matrice imputables à la présence des fibres,
- " $n$ " (pente de la droite  $K_{Ic.c}/K_{Ic.m} = f(R)$ ), est un "coefficient d'absorption d'énergie" qui est positif lorsque les nouveaux mécanismes de dissipation d'énergie liés à l'ajout de fibres font plus que compenser la diminution des phénomènes dissipatifs liés à la matrice (cas des matrices moyennement ductiles: PEEK, PPS,... ou peu ductiles: PET,...) et négatif dans le cas contraire (cas des matrices très ductiles: PC, PTFE,...).

En travaillant sur des familles de composites réalisés à partir d'une même matrice et présentant des valeurs de " $R$ " très différentes<sup>3</sup>, K.FRIEDRICH & al. [172-174] ont essayé d'établir un lien entre les paramètres déterminés expérimentalement (" $a$ " et " $n$ "), les caractéristiques microstructurales du composite, les conditions de sollicitation et les mécanismes de rupture.

Ils ont montré que la variation de tenacité d'un composite pouvait être assez souvent représentée par une loi du type  $K_{Ic.c} = (a + n \cdot R) \cdot K_{Ic.m}$  et que les variations des paramètres " $a$ " et " $n$ " observées d'une matrice à une autre pouvaient être interprétées à

<sup>3</sup> C'est à dire présentant des taux et/ou des orientations de fibres très différent(e)s.

**posteriori** en termes de variations des mécanismes microstructuraux de déformation et de rupture.

On peut toutefois rappeler que le paramètre  $K_{Ic}$  n'a de véritable sens physique que lorsque le matériau étudié (*composite ou matrice non renforcée*) a un comportement linéaire-élastique et fragile [175]. Les auteurs ont d'ailleurs remplacé par la suite le symbole  $K_{Ic}$  par  $K_q$  ( $q \equiv \text{questionnable} \equiv \text{"à vérifier"}$ ) pour bien montrer qu'il subsiste des incertitudes quant-à la signification exacte du "facteur d'intensité de contrainte" ( $K$ ) déterminé expérimentalement [172].

En toute rigueur, cette approche semi-empirique semble donc plus adaptée à l'étude des composites dont la matrice est déjà linéairement élastique et fragile à l'état non renforcé.

### **.I.C.5. Conclusion :**

La rigidité, la résistance et la tenacité des composites à fibres courtes dépendent des caractéristiques géométriques des fibres (*longueurs et orientations*) ainsi que des caractéristiques (micro)mécaniques des différentes composantes du matériau (*matrice, fibres, interface et éventuelle interphase*).

Les modèles qui sont, à priori, les plus séduisants sont ceux qui reposent sur une approche microstructurale du comportement. Ils sont arrivés à maturité uniquement dans le cas de l'analyse de la rigidité.

En ce qui concerne la résistance et plus encore la tenacité, leur emploi est rendu très délicat par le grand nombre de paramètres à prendre en compte et par l'extrême difficulté (*voire l'impossibilité*) de déterminer expérimentalement les caractéristiques (micro)mécaniques de certaines composantes du matériau.

Les caractéristiques de l'interface et de l'éventuelle interphase telles que les énergies de décohésion (*debonding*), les contraintes de cisaillement ultimes, les coefficients et les contraintes de friction, etc... sont en outre très dépendantes des conditions de mise en oeuvre. Pour être réaliste, leur détermination expérimentale devrait idéalement être effectuée sur un composite réel ou éventuellement sur un composite modèle mis en oeuvre de la même façon que le composite réel, ce qui est pratiquement impossible.

Nous voyons donc que beaucoup de travail reste encore à accomplir dans le domaine de la modélisation, de la prédiction du comportement à la rupture des composites à fibres courtes.

## **.I.D. PARTICULARITES STRUCTURALES DES COMPOSITES A FIBRES COURTES ET MATRICE SEMI-CRISTALLINE**

Dans le sous-chapitre précédent, nous avons évoqué le fait qu'un certain nombre de particularités structurales spécifiques aux composites à fibres courtes compliquent singulièrement leur étude ainsi que les tentatives de modélisation de leur comportement mécanique, en particulier celui à la rupture (*cf § .I.C.3.d.*).

Parmi ces particularités structurales jouant un rôle déterminant au niveau des caractéristiques mécaniques, on peut citer notamment :

- l'orientation des fibres, le plus souvent hétérogène à l'intérieur d'une pièce moulée par injection,
- l'éventuel développement de structures particulières à l'interface fibres-matrice dans les composites à matrice semi-cristalline,
- les mécanismes de rupture spécifiques aux composites à fibres courtes.

### **.I.D.1. Orientation des fibres :**

Nous avons vu que, dans un matériau composite, l'orientation du renfort est un des paramètres principaux conditionnant les caractéristiques mécaniques. Rappelons brièvement quels sont les principaux résultats que l'on peut trouver dans la littérature et qui permettent d'expliquer l'origine de cette orientation.

De très nombreuses études ont porté sur l'observation, la modélisation et la prévision de l'orientation des fibres courtes tout d'abord dans des écoulements stationnaires puis dans les pièces injectées [176-179].

En ce qui concerne les écoulements stationnaires, les observations principales peuvent être synthétisées de la manière suivante:

- En cisaillement, les fibres ont un mouvement de rotation périodique de  $\pi$  autour de leur centre de gravité mais avec un temps de séjour prépondérant dans la direction de l'écoulement ce qui se traduit par une orientation préférentielle des fibres parallèlement à cette direction d'écoulement. L'orientation est d'autant plus marquée que le taux de cisaillement et la durée d'application de ce cisaillement sont élevés [179].
- Dans un écoulement élongationnel positif (*p.ex: passage dans un convergent*), les fibres adoptent une position d'équilibre stable parallèle à la direction d'écoulement [179-181].
- Inversement, dans un écoulement élongationnel négatif (*p.ex: passage dans un divergent*), les fibres adoptent une position d'équilibre stable perpendiculaire à la direction d'écoulement [179,182].

- Lorsque cisaillement et élongation<sup>1</sup> coexistent, le taux d'élongation, même faible, joue un rôle prépondérant par rapport au taux de cisaillement [179].

Dans le cas des pièces injectées, l'étude est compliquée par les phénomènes thermiques induits par l'importante différence de température existant entre le polymère fondu et le moule et par le fait que les écoulements ne sont pas stationnaires.

Il est courant d'observer une structure "stratifiée", c'est à dire une variation de l'orientation des fibres avec la localisation dans l'épaisseur de la pièce [183,184]. En écoulement unidirectionnel, il est classique de distinguer 5 couches parallèles aux parois du moule [185]:

- deux couches de peau relativement fines avec une orientation "au hasard" des fibres parallèlement à la surface.
- deux couches intermédiaires avec une orientation préférentielle parallèle à la direction de l'écoulement (*longitudinale*).
- une couche de coeur avec une orientation préférentielle perpendiculaire à la direction de l'écoulement (*transverse*).

L'orientation "au hasard" de la peau est due au figeage rapide de la matrice au contact de la paroi froide du moule.

L'orientation longitudinale dans la zone intermédiaire est due aux contraintes de cisaillement élevées qui existent dans cette partie de l'éprouvette qui est de ce fait souvent appelée zone de cisaillement (*shear zone*).

Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer l'orientation transverse dans la zone de coeur:

- conservation dans toute la zone de coeur de l'orientation transverse induite après le passage du seuil d'injection (*effet de divergent*) [182].
- "effet fontaine" au niveau du front de matière fondue [186].
- contrainte quasi-statique élevée apparaissant pendant la phase de maintien [187].

Le paramètre le plus important conditionnant l'orientation des fibres dans une pièce injectée est incontestablement la géométrie du moule<sup>2</sup> [188] mais cette orientation dépend également de la vitesse et de la température d'injection, de la température du moule et de la nature de la matrice [177,189].

## I.D.2. Interface fibres-matrice :

Nous savons que les caractéristiques mécaniques du PP non renforcé et en particulier celles à la rupture dépendent des structures cristallines qui s'y développent. FRIEDRICH par exemple, a établi une corrélation entre la taille des sphérolites et la résistance à l'impact du PP [190]. KATHEN [191] et SHI & al [192] ont suggéré que la présence de phase  $\beta$  hexagonale augmente la résistance à l'impact alors que MURPHY & al [193] suggèrent qu'au contraire, la présence de phase  $\beta$  réduit cette même résistance à l'impact.

---

<sup>1</sup> élongation positive ou négative: convergent ou divergent.

<sup>2</sup> Cette notion de géométrie du moule inclue la localisation et la forme des seuils d'injection.

En ce qui concerne les composites, il est clair que la structure physique et la nature chimique de l'interface fibres-matrice jouent un rôle déterminant au niveau des caractéristiques physiques et mécaniques [194-197].

Dans les composites à matrice semi-cristalline en particulier, les caractéristiques mécaniques de l'interface et donc celles du composite, dépendent étroitement de la structure cristalline de la matrice au voisinage immédiat des fibres.

Une amélioration spectaculaire des performances peut souvent être observée dans le cas extrême où les structures cristallines croissent orthogonalement à la surface du renfort, formant ce qui est communément appelé une **structure transcristalline** [198-201].

L'apparition de cette transcristallinité est due au fait que certaines fibres et/ou certains traitements de surface de celles-ci peuvent provoquer une nucléation intense à l'interface et que la grande densité de sites de nucléation rend alors impossible l'extension latérale des structures cristallines et autorise seulement leur croissance colonnaire [202,203].

Faisons le point de la situation dans le cas des composites à matrice PP:

#### **Dans le cas du PP renforcé de charges minérales non fibreuses :**

On peut citer les travaux de McGENITY & al [204] qui ont montré que la nature chimique des charges et leur traitement de surface affectent les cinétiques de nucléation et de cristallisation ainsi que la proportion de phase  $\beta$  et qu'il existe une corrélation entre ces facteurs et la résistance à l'impact du matériau.

HUTLEY & al [205] et RILEY & al [206] ont eux aussi observé une bonne corrélation entre la température de début de cristallisation et la résistance à l'impact dans du PP renforcé de diverses charges minérales.

RYBNIKAR [207], enfin, a montré que sur certaines charges minérales, la croissance cristalline du PP s'apparente à une véritable épitaxie au sens cristallographique du terme.

#### **Dans le cas des composites PP + fibres autres que le verre:**

AVELLA & al [208,209] ont mis en évidence l'effet nucléant des fibres aramide et carbone dans le PP et le fait que l'existence d'une importante transcristallinité se traduit par une excellente adhésion à l'interface et un allongement à la rupture extrêmement réduit.

Cet effet nucléant et l'apparition de structures transcristallines dans les composites à matrice PP et fibres aramide, PA, carbone a également été étudié par CAMPBELL & al [210] et TAN & al [211].

Citons enfin CHABERT & al [212] qui ont mis en évidence cette transcristallinité dans le cas des fibres de jute.

#### **Dans le cas des composites PP + fibres de verre:**

De nombreux travaux [213-215] et notamment ceux de CHABERT & al [212,216-218] ont montré que le pouvoir nucléant des fibres de verre est insuffisant pour provoquer spontanément l'apparition d'une transcristallinité mais que en présence de contraintes de cisaillement à l'interface fibres-matrice, cette transcristallinité peut apparaître.

CHABERT & al [216,217] ont montré que cette structure transcristalline peut être formée des 2 formes cristallographiques principales du PP:  $\alpha$  et/ou  $\beta$  suivant la température de cristallisation et la contrainte de cisaillement.

TAI & al [219] ont quant à eux évoqué la coexistence de sphérolites de phases  $\alpha$  et/ou  $\beta$  sur et au voisinage des fibres suivant les conditions de cristallisation.

MISRA & al [220,221] ont étudié les caractéristiques mécaniques de composites PP-FVC et ils ont montré que l'apparition de transcristallinité et la diminution de taille des sphérolites se traduit par une augmentation des caractéristiques mécaniques et notamment de la résistance à la rupture.

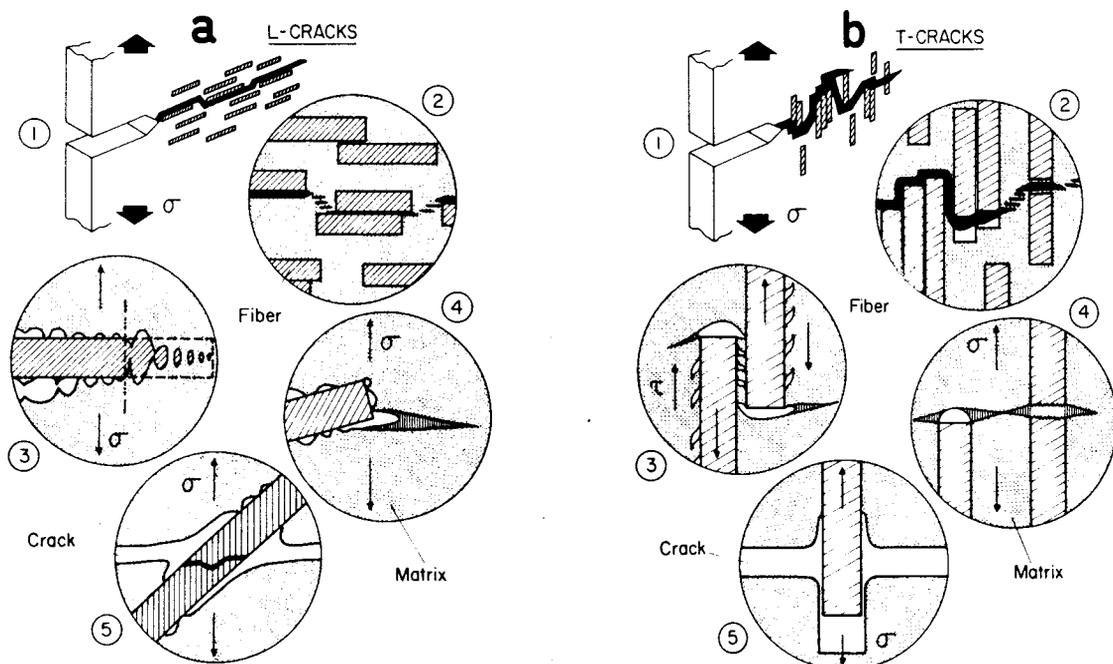
On voit donc que, dans certaines conditions, des structures transcristallines sont susceptibles d'apparaître dans les composites PP-FV et qu'elles peuvent effectivement avoir une influence sensible sur le comportement à la rupture.

### .I.D.3. Mécanismes de rupture spécifiques aux composites à fibres courtes :

FRIEDRICH et KARGER-KOCSIS ont fait récemment une synthèse des mécanismes de rupture possibles dans les composites à matrice thermoplastique renforcée de fibres courtes [222].

Dans le cas d'un composite modèle unidirectionnel, il faut distinguer le cas où la rupture se propage parallèlement aux fibres et celui où elle se propage orthogonalement aux fibres.

Fig N° .I.D.3.1-a & b: Mécanismes de rupture dans les composites à matrice thermoplastique renforcée de fibres courtes unidirectionnelles .a. rupture parallèle aux fibres, .b. rupture orthogonale aux fibres. D'après FRIEDRICH & KARGER-KOCSIS [222].



Dans le cas où la rupture se propage parallèlement aux fibres (*cf fig N°.I.D.3.1-a: L-cracks*), la tendance générale est que la rupture se produit plutôt par propagation d'une fissure peu ramifiée et relativement rectiligne ①.

Les mécanismes de rupture généralement rencontrés sont:

- L'initiation de craquelures aux extrémités de fibres ④,
- La coalescence de craquelures ou de microfissures entre les extrémités de fibres ②,
- L'apparition de vides autour des fibres par rupture de l'interface fibre-matrice ou de l'interphase ③,
- La décohésion le long des fibres désorientées et la rupture éventuelle de ces fibres en flexion ⑤.

Dans le cas où la rupture se propage orthogonalement aux fibres (*cf fig N°.I.D.3.1-b: T-cracks*), la tendance générale est que la rupture se produit plutôt par propagation d'une fissure parfois ramifiée et ayant souvent un profil en zig-zag ①.

Les mécanismes de rupture généralement rencontrés sont:

- La formation de craquelures et de microfissures aux extrémités et aux points de rupture de fibres ③ et ④ ainsi que le long des interfaces où l'adhésion est bonne au moment où démarre le pull-out ③,
- La propagation de craquelures et de fissures joignant les extrémités et les points de rupture de fibres ②,
- La décohésion entre matrice et fibres et l'extraction de celles-ci lorsque l'adhésion à l'interface est mauvaise ⑤.

On voit donc que les extrémités de fibres peuvent jouer un rôle majeur dans l'initiation et la propagation de craquelures ou/et de microfissures dans la matrice.

Ce sont CURTIS & al. [223] qui, les premiers, ont mis en évidence le fait que la rupture de la matrice s'amorce préférentiellement au niveau des extrémités de fibres. Ceci a été, par la suite, confirmé expérimentalement dans de nombreux types de composites à fibres courtes: PET-FVC, PPS-FVC, PPS-FCC, PEEK-FVC, PEEK-FVC [222,224,225], PA-FVC [226-229], PS-FVC [230], etc....

On peut comprendre ce comportement assez facilement grâce au "Shear lag model" de COX qui, dès 1952, a montré que les contraintes de cisaillement à l'interface sont maximales aux extrémités de fibres (*cf §.I.C.1.a*).

Par la suite, un certain nombre de travaux théoriques [231-233] et expérimentaux [234-236] ont montré que les concentrations de contraintes aux extrémités de fibres sont en fait beaucoup plus élevées que celles calculées par COX.



# **.I.E. OBJECTIFS, PARAMETRES ET PLAN DE L'ETUDE**

## **.I.E.1. Objectifs :**

Le but de ce travail est l'étude de la fragilité de composites à matrice PP et fibres de verre courtes moulés par injection et ceci pour une gamme de températures encadrant la température de fragilité de la matrice.

Nous savons que les caractéristiques mécaniques d'un matériau et en particulier les caractéristiques à la rupture mesurées lors d'un essai sur éprouvette normalisée ou sur pièce industrielle réelle dépendent de nombreux paramètres fixés et contrôlés plus ou moins librement par les différents opérateurs humains intervenant tout au long de la "vie" du matériau.

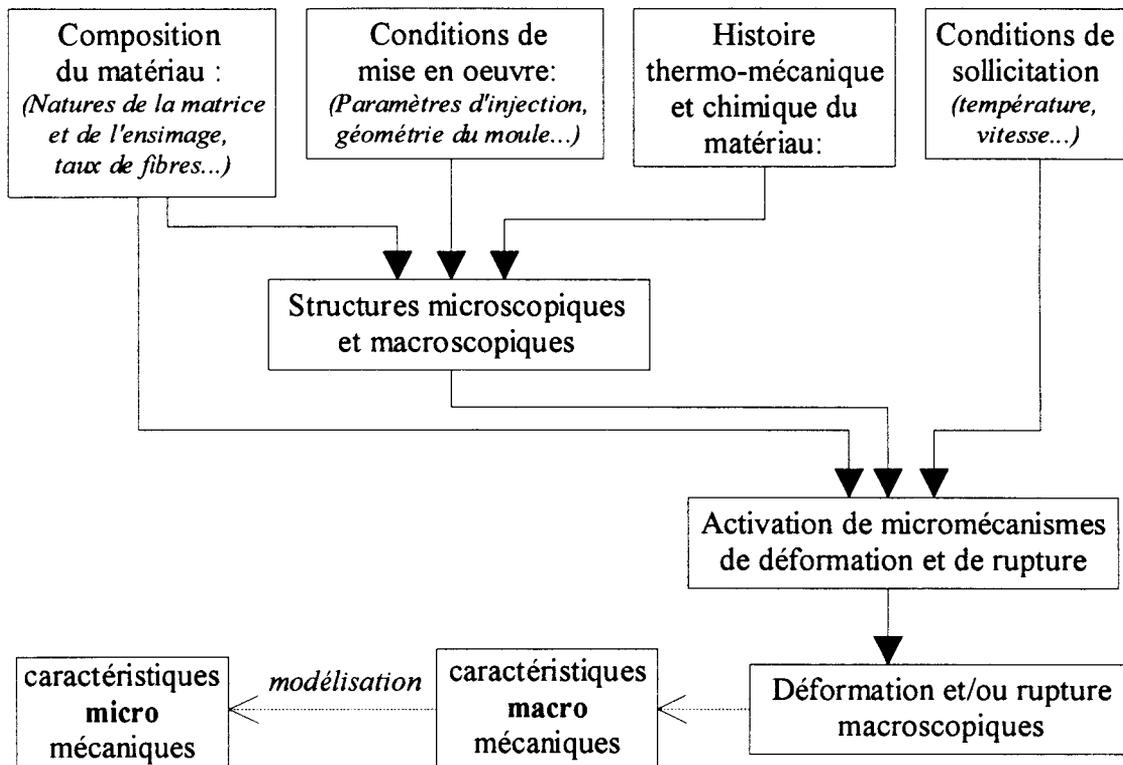
Ces paramètres que l'on peut qualifier de "*déterministes*" peuvent être regroupés en quatre groupes principaux classés chronologiquement de la manière suivante:

1. la composition du matériau.
2. les conditions de mise en oeuvre.
3. l'histoire thermo-mécanique et chimique du matériau due à l'action du milieu extérieur entre l'instant de la mise en oeuvre et celui de l'essai (*vieillessement*).
4. les conditions de sollicitation lors de l'essai.

Un certain nombre d'étapes intermédiaires prenant en compte les particularités structurales du matériau permettent de comprendre comment on peut tenter de passer de ces quatre groupes principaux de paramètres déterministes aux caractéristiques macro et micro-mécaniques mesurées lors d'un essai. Cette démarche logique est précisée dans l'organigramme figurant à la page suivante (*cf Fig N° I.E.1.1*).

Précisons tout de suite que, par rapport à cet organigramme général qui nous servira de fil conducteur dans toute la suite de ce travail, nous n'avons pas abordé l'étude du vieillissement des composites PP-FVC et l'influence de ce vieillissement sur leur comportement à la rupture.

**Fig N° I.E.1.1 : Relations causales entre les paramètres déterministes et les caractéristiques mécaniques d'un matériau**



Notre étude a donc essentiellement pour objectifs de:

- Caractériser les mécanismes microscopiques de déformation et de rupture conduisant à un comportement fragile des composites PP+FVC moulés par injection.
- Préciser quel(le)s sont les microstructures existant dans les pièces injectées et les paramètres (*compositions, conditions d'injection et de sollicitation*) favorisant l'activation de tels mécanismes de fragilisation.
- Préciser leur influence sur les caractéristiques mécaniques à la rupture et donc quantifier cette notion de fragilité.

## .I.E.2. Paramètres de l'étude:

### .I.E.2.a. Composition des matériaux:

Les caractéristiques mécaniques des composites PP+FVC peuvent, à priori, dépendre d'un nombre important de paramètres de composition liés

- à la matrice PP: Masses moléculaires, isotacticité, modifications chimiques des chaînes (*fonctionnalisation à l'acide maléique, etc...*), incorporation d'agents nucléants, de plastifiants, de chaînes macromoléculaires étrangères (*notamment PE*), de nodules élastomériques, etc.....

- aux fibres de verre: type de verre, taux de fibres et composition de l'ensimage.

Nous avons choisi d'étudier:

- **deux matrices PP différentes** fournies par la Société D.S.M: Une matrice iPP Homopolymère et un "mélange" PP+PE+EPR constitué d'une phase continue iPP dans laquelle est dispersée une phase élastomérique constituée de micro-nodules de PE+EPR. A basse température, ce mélange présente, a priori, une ductilité plus élevée que celle de l'homopolymère seul.

Remarque:

*Conformément à la dénomination en vigueur chez D.S.M, nous appellerons "Copolymère" le mélange PP+PE+EPR tout en sachant que:*

- *En toute rigueur, cette terminologie est impropre car, comme nous l'avons vu précédemment (cf §.I.B.2.b.), ce type de matériau est en fait un mélange de chaînes distinctes: PP, PE & EPR qui, en général, ne sont pas liées chimiquement entre elles par des liaisons covalentes.*
- *L'utilisation industrielle de cette terminologie est expliquée par le fait que ce mélange est réalisé "in situ", grâce à une technologie ayant beaucoup de points communs avec celle utilisée lors de la synthèse d'un véritable copolymère ce qui explique l'utilisation courante, dans le monde industriel, du terme "Copolymère" pour des mélanges de ce type.*

- **deux types d'ensimages différents** fournis par la Société VETROTEX: L'un comportant un agent de couplage fibres-matrice, l'autre ne comportant pas cet agent de couplage. Le premier ensimage permet une adhésion bien meilleure entre fibres et matrice que le second.

En ce qui concerne les **taux de fibres**, nous nous sommes limités à l'étude:

- de composites contenant 30% en poids de fibres de verre **E**
- des polymères non renforcés correspondants.

### **.I.E.2.b. Conditions de mise en oeuvre:**

Le moulage par injection a été le moyen de mise en oeuvre principalement utilisé lors de cette étude.

#### **• Paramètres liés à l'ensemble vis-fourreau:**

Dans un premier temps, nous avons sélectionné un ensemble de paramètres d'injection standard (*températures, pressions, vitesses...*) nous permettant d'obtenir une bonne reproductibilité et une dégradation limitée des fibres lors de la fabrication des éprouvettes

Ces paramètres standard ont été utilisés pour la quasi-totalité des éprouvettes injectées.

La **température d'injection** et la **pression de maintien** ont cependant été parfois modifiées de façon relativement ponctuelle afin de réaliser de courtes séries d'éprouvettes visant à préciser l'influence spécifique de certains paramètres et particularités structurales.

• **Paramètres liés au moule:**

Deux températures de moule ont été retenues: +20 et +50°C. Ces deux températures correspondent approximativement aux deux extrêmes que l'on peut rencontrer industriellement lors de l'injection de PP ou de PP+FVC en conditions standard.

L'utilisation de différents types d'éprouvettes nous a également amenés à utiliser plusieurs types de moules (*plaques carrées, barreaux allongés...*) différant notamment par leur forme, leur épaisseur et la géométrie des seuils d'injection.

**.I.E.2.c. Conditions de sollicitation:**

Le paramètre principal étudié ici est la température de sollicitation. Nous avons exploré de manière quasi-systématique la plage de température allant de -70 à +80°C.

L'influence de la vitesse de sollicitation a également été étudiée mais de manière plus ponctuelle et moins systématique que pour la température.

Les résultats expérimentaux ont également montré que la présence d'une entaille provoquant une concentration et une triaxialité de contraintes avait une influence déterminante sur le comportement des matériaux renforcés ou non de fibres. Nous avons pris en compte cet aspect des choses lors de la caractérisation du comportement par la mécanique de la rupture.

**.I.E.3. Références des matériaux:**

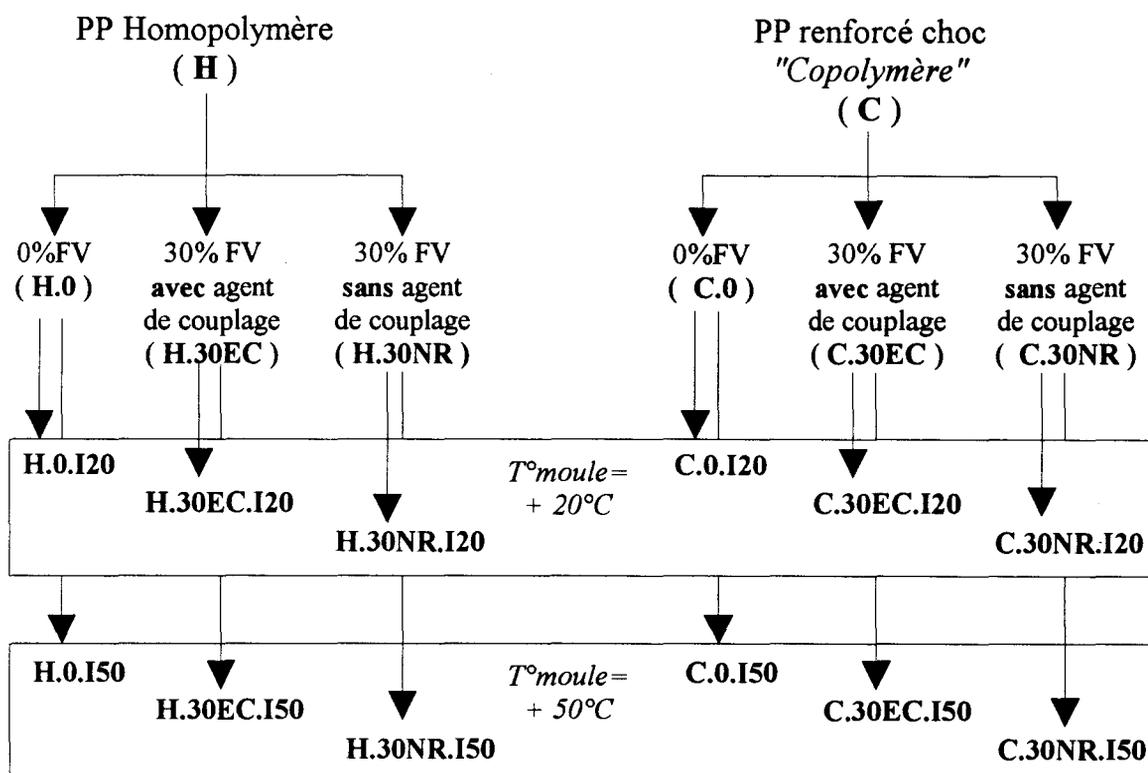
Pour repérer rapidement les différents matériaux utilisés, nous avons utilisé un système de références alpha-numériques composées de trois blocs de chiffres et lettres séparés par un point:

- Le premier indique la nature de la matrice:  
H : iPP Homopolymère  
C : mélange PP+PE+EPR ("Copolymère")
- Le second bloc indique le taux de fibres et la nature de l'ensimage:  
0 : 0% de FV matrice non renforcée.  
30EC : 30% en poids de FVC ensimées avec agent de couplage (EC≡Ensimage Commercial)  
30NR : 30% en poids de FVC ensimées sans agent de couplage (NR≡ensimage Non Référencé).
- Le troisième bloc précise les conditions de mise en oeuvre:  
I20 : Injection en conditions standard dans un moule à +20°C.  
I50 : Injection en conditions standard dans un moule à +50°C.

Par exemple, la référence H.30NR.I20 désigne un composite à matrice Homopolymère renforcée de 30% de fibres ensimées sans agent de couplage et injecté dans un moule à +20°C.

Les douze matériaux standard que nous avons utilisés sont présentés dans l'organigramme ci-après.

Figure N° I.E.3.1 : Références des matériaux standard



### I.E.4. Plan de l'étude:

Le plan de cette étude s'efforce de respecter à la fois l'ordre chronologique suivi lors de sa réalisation et l'organigramme décrit lors de la définition des objectifs (cf fig N° I.E.1.1).

Le **Chapitre II**, qui est le premier de l'étude expérimentale, a pour objet de caractériser le plus précisément possible les micro et les macro-structures existant dans les différents types d'éprouvettes que nous avons injectées.

Nous nous intéresserons tout particulièrement au rôle fragilisant que peuvent avoir certaines microstructures, certains défauts spécifiques aux pièces moulées par injection.

Nous verrons que la maîtrise des caractéristiques microstructurales des matériaux injectés suppose préalablement une connaissance relativement fine des matériaux de départ ainsi qu'un excellent contrôle des différents phénomènes thermo-mécaniques se déroulant lors du processus d'injection.

Dans le **Chapitre III**, nous nous efforcerons de caractériser la résistance instantanée des différents matériaux en sollicitation lente et rapide. Nous compléterons la caractérisation mécanique du comportement par une étude fractographique des mécanismes de rupture.

Nous verrons que le processus de rupture des composites PP-FVC peut être décomposé en 2 étapes successives: initiation d'un endommagement et/ou d'une

fissure puis propagation stable ou instable de cet endommagement et/ou de cette fissure.

Nous verrons dans le **Chapitre IV** que la mécanique de la rupture et surtout la mécanique élasto-plastique de la rupture (PYFM) sont des outils précieux permettant de quantifier séparément les 2 étapes précédemment décrites du processus de rupture.

Ici aussi, nous compléterons la caractérisation mécanique par une étude microscopique des mécanismes d'endommagement et de rupture.

Nous ferons dans le **Chapitre V** une synthèse des principaux résultats décrits dans les 3 chapitres précédents et nous nous efforcerons d'en donner une interprétation cohérente.

Signalons enfin que de nombreux résultats, techniques expérimentales et méthodes de calcul obtenus ou utilisés dans cette étude ont été regroupés en annexe dans le **Chapitre VI**.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

## **.I.A. LES MECANISMES DE DEFORMATION ET DE RUPTURE DANS LES THERMOPLASTIQUES, LA TRANSITION FRAGILE-DUCTILE**

- [1] A.J.KINLOCH & R.J.YOUNG: "Fracture behavior of Polymers"; Applied Science Publishers Ltd; (1983).
- [2] J.PEREZ: "Deformation models in glasses" p267 dans "Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials"; B.ESCAIG & Ch G'SELL Eds. ; Les Editions de Physique; (1982).
- [3] C.B.BUCKNALL: "Toughened plastics"; Applied Science Publishers Ltd; Materials Science Series; (1977).
- [4] C.B.BUCKNALL: Adv. Polym. Sci; Vol 27; p 121; (1978).
- [5] W.WHITNEY: Jl. of Appl. Phys.; Vol 34; p 3633; (1963).
- [6] P.B.BOWDEN & S.RAHA: Phil. Mag.; Vol 22; N°177; p 463; (1970).
- [7] P.B.BOWDEN: Phil. Mag.; Vol 22; N°177; p 455; (1970).
- [8] J.C.M.LI: "Shear yielding and shear bands" dans "Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials"; B.ESCAIG & Ch G'SELL Eds. ; Les Editions de Physique; (1982).
- [9] J.B.C.WU, J.C.M.LI: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 11; p 434; (1976).
- [10] A.S.ARGON, R.D.ANDREWS, W.WHITNEY: Jl. of Appl. Phys. ; Vol 39; p1899; (1968)
- [11] K.FRIEDRICH, J.K.SCHEAFFER: Jl.of Mat. Sci. ; Vol 14; p 480; (1979).
- [12] E.J.KRAMER: Jl. of Macromol. Sci.; Vol B10; p 191; (1974).
- [13] E.J.KRAMER: Jl. of Polym. Sci. and Polym. Phys. ; Vol 13; p 509; (1975).
- [14] J.B.C.WU, J.C.M.LI: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 11; p 445; (1976).
- [15] S.B.AINBINDER, M.G.LAKA, I.Y.MAJORS: Mekhanika Polimerov ; Vol 1; p 65; (1965).
- [16] P.B.BOWDEN, J.A.JUKES: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 3; p 183; (1968).
- [17] W.WHITNEY, R.D.ANDREWS: Jl. of Polym. Sci. ; Vol C16; p 2981; (1967).
- [18] R.N.HAWARD, B.M.MURPHY, E.F.T.WHITE: Jl. of Polym. Sci. ; part A2; Vol 9; p 801; (1971).
- [19] D.SARDAR, S.V.RADCLIFFE, E.BAER: Polym. Eng. Sci. ; Vol 8; p 290; (1968).
- [20] S.S.STERNSTEIN, L.ONGCHIN, A.SILVERMAN: Appl. Polym. Symp. ; Vol 7; p 175; (1968).
- [21] P.B.BOWDEN, J.A.JUKES: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 7; p 52; (1972).
- [22] K.MATSUSHIGI, S.V.RADCLIFFE, E.BAER: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 10; p 833; (1975).
- [23] D.R.MEARS, K.D.PAE, J.A.SAUER: Jl. of Appl. Phys. ; Vol 40; p 4229; (1969).
- [24] S.RABINOWITZ, I.M.WARD, J.S.C.PARRY: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 5; p 29; (1970).
- [25] J.S.HARRIS, I.M.WARD, J.S.C.PARRY: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 6; p 110; (1971).
- [26] S.V.RADCLIFFE p191 dans "Deformation and fracture of high polymers"; H.H.KAUSCH, J.A.HASSEL & R.I.JAFFEE Editors; PLENUM Press, New-York ;(1973).
- [27] N.BROWN: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 18; p 2241; (1983).

- [28] N.BROWN: "Yield behavior of polymers" p103 dans "Failure of plastics" de W.BROSTOW & R.D.CORNELIUSSEN; HANSER Publishers (1986)
- [29] J-P.CAVROT, J.HAUSSY, J-M.LEFEBVRE, B.ESCAIG: Mater. Eng. and Sci. ; Vol 36; p 95; (1978).
- [30] E.KAMEI, N.BROWN: Jl. of Polym. Sci. Phys. ; Vol 21; (1983).
- [31] H.G.OLF, A.PETERLIN: Jl. of Polym. Sci. Phys. ; Vol 12; p 2209; (1974).
- [32] A.SAVADORI: Material und technik ; Vol 4; p 212; (1985).
- [33] H.H.KAUSCH: "Polymer Fracture" p 285 ; Polymer/Properties and Applications, Tome 2 ; Springer-Verlag Editors (1978)
- [34] S.RABINOWITZ, P.BEARDMORE: Crit. Rev. Macromol. Sci. ; Vol 1; p 1; (1972).
- [35] D.HULL:"Deformation and fracture of high polymers" p171; Ed. H.H.KAUSCH, J.A.HASSEL & R.I.JAFFEE; Plenum Press, New-York (1973)
- [36] A.M.DONALD, E.J.KRAMER: Jl. of Appl. Polym. Sci. ; Vol 27; p 3729; (1982).
- [37] J.LILLEY, D.G.HOLLOWAY: Phil. Mag. ; Vol 8; p215; (1973).
- [38] B.J.MACNULTY: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 6; p 1070; (1971).
- [39] P.BEAHAN, M.BEVIS, D.HULL: Phil. Mag. ; Vol 24; p 1267; (1971).
- [40] R.P.KAMBOUR: Jl of Polym. Sci.-Macromol. Review ; Vol 7; p 1; (1973).
- [41] R.P.KAMBOUR: Polymer; Vol 5; p 143; (1964).
- [42] C.B.BUCKNALL, R.R.SMITH: Polymer; Vol 6; p 437; (1965).
- [43] R.P.KAMBOUR: Nature, Vol 195; p 1299; (1962).
- [44] B.Z.JANG D.R.UHLMANN, J.B.VANDERSAND: Polym. Eng. and Sci. ; Vol 25; p 98; (1985).
- [45] S.S.STEINSTEIN, L.ONGCHIN: Am. Chem. Soc. Polym. Prep. ; Vol 10; p 1117; (1969).
- [46] I.M.WARD: "Mechanical properties of solid polymers" p 417 ; John WILEY & sons Ltd; (1983).
- [47] R.J.OXBOROUGH, P.B.BOWDEN: Phil. Mag. ; Vol 28; p 547; (1973).
- [48] R.A.DUCKETT, B.C.GOSWAMI, L.S.A.SMITH, I.M.WARD, A.M.ZIHLIF: British Polym. Jl. ; Vol 10; p 11; (1978).
- [49] M.KITAGAWA: Jl.of Polym. Sci. and Polym. Phys. ; Vol 14 ; p 2095; (1976).
- [50] E.J.KRAMER: "Microscopic and molecular fundamentals on crazing" dans Crazing in Polymers, Advances in Polymer Science; Springer Verlag Editors (1983).
- [51] A.S.ARGON, J.G.HANNOOSH: Phil. Mag. ; Vol 36; p 1195; (1977).
- [52] A.S.ARGON, J.G.HANNOOSH, M.M.SALAMA: Fracture; Vol 1; p 445; (1977).
- [53] E.J.KRAMER: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 14; p 1381; (1978).
- [54] A.M.DONALD, E.J.KRAMER: Jl. of Mat. Sci. ; Vol 16; p 2967 & 2977 ; (1981).
- [55] R.N.HAWARD, H.E.DANIELS, L.R.G.TREOLAR: Jl. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.; Vol 16; p 1169; (1978).
- [56] J-M HAUDIN: "Plastic deformation of semi-crystalline polymers"; p 291-311 dans "Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials"; B.ESCAIG & Ch G'SELL Editeurs; Les Editions de Physique; France; (1982).
- [57] P.CERRA, D.R.MORROW, J.A.SAUER: Jl. Macromol. Sci.; Vol B3; p 33; (1969).
- [58] A.PETERLIN: Jl. Mater. Sci. ; Vol 6; p 490; (1971).
- [59] J-M SCHULTZ: p 496-499 dans "Polymer Materials Science"; Prentice & Hall; Englewood-Cliffs; (1974).
- [60] E.OROWAN: Rept.Prog.Phys.; Vol 12; p 185; (1949).
- [61] I.M.WARD: "Mechanical properties of solid polymers"; p 432; John Wiley & sons Eds.; (1971).

- [62] P.I.VINCENT: Polymer; Vol 1; p 425; (1960).
- [63] P.I.VINCENT: Plastics; Vol 26; p 141; (1961).
- [64] I.M.WARD: "Mechanical properties of solid polymers"; p 426; John Wiley & sons Eds.; (1971).
- [65] T.VU-KHAHN: "Analyse et caractérisation par la mécanique de la rupture de la résistance au choc des polymères"; Thèse de Docteur-Ingénieur; Université de Technologie de Compiègne; (1982).
- [66] P.J.PHILLIPS, J.PATEL: Polym.Eng. & Sci.; Vol 18; p 12; (1978).
- [67] N.BROWN, I.M.WARD: Jl. Mater. Sci.; Vol 18, p 1405, (1983).
- [68] A.M.DONALD, E.J.KRAMER: Jl. Mater. Sci.; Vol 17; p 1871; (1982).
- [69] E.R.PARKER: "Brittle behaviour of engineering structures"; John WILEY Ed.; New York; (1957).
- [70] P.I.VINCENT: Plastics; Vol 29; p 79; (1964).

### **.I.B. LE POLYPROPYLENE**

- [71] J.BORR Jr, E.A.YOUNGMANN; Jl. Polym. Sci.; Part.A-1; Vol 4; p 1861; (1966).
- [72] J.A.EWEN, R.L.JOHNS, A.RAZAVI, J.D.FERRARA; Jl. of Am. Chem. Soc.; Vol 110; p 6255; (1988).
- [73] S.HAFTKA, K.KONNECKE; Jl. of Macr. Sci. Phys.; Vol B30; N°4; p 319-334; (1991).
- [74] G.NATTA, P.CORRADINI, P.GANIS: Makromol. Chem. ; Vol 39; p 238; (1960).
- [75] G.NATTA, P.CORRADINI, M.CESARI: Nuovo Cimento Rend. ; Vol 21; p 24; (1956).
- [76] G.NATTA, P.CORRADONI, P.GANIS: Jl. of Polym. Sci.; Vol 58; p 1191; (1962).
- [77] S.BRUCKNER, S.V.MEILLE, V.PETRACCONI, B.PIROZZI: Prog. Polym. Sci.; Vol 16; p 361; (1991).
- [78] B.WUNDERLICH: "Macromolecular Physics"; Academic Press; New York; (1973).
- [79] G.NATTA, P.CORRADINI: Nuovo Cimento Suppl.; Vol 15; p 40; (1960).
- [80] A.TURNER-JONES, J.M.AIZLEWOOD, D.R.BECKETT: Makromol. Chem.; Vol 75; p 134; (1964).
- [81] H.D.KEITH, F.D.PADDEN, N.M.WALTER, H.W.WYCOFF: Jl. of Appl. Phys.; Vol 30; p 1485; (1959).
- [82] P.CORRADINI, G.NATTA, P.GANIS, P.A.TENUSSI: Jl. of Polym. Sci.; Part C; Vol 16; p 2477; (1967).
- [83] B.LOTZ, A.J.LOVINGER, E.CAIS: Macromolecules; Vol 16; p 702; (1989).
- [84] F.KOURY: Jl. Res. Nat. Bur. Std.; Vol 70A; p 29; (1966).
- [85] F.J.PADDEN, H.D.KEITH: Jl of Appl. Physics ; Vol 44; p 1217; (1973).
- [86] D.R.NORTON, A.KELLER: Polymer; Vol 26; p 704; (1985).
- [87] F.J.PADDEN, H.D.KEITH: Jl. of Appl. Phys.; Vol 30; p 1479; (1959).
- [88] F.L.BINSBERGEN, B.G.M.DE-LANGE: Polymer; Vol 9; p 23; (1968).
- [89] P.H.GEIL: "Polymer Single Crystals"; Wiley Interscience; p 266; New-York; (1963).
- [90] G.MARIE: p 133, Chapitre 4; Vol 4 de "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires"; editeur: GFP (1986).
- [91] K.ZIEGLER: Brevet Belge N°533.362 (priorité Allemande du 16.Nov.53)
- [92] K.ZIEGLER, E.HOLZKAMP, H.BREIL, H.MARTIN: Angew. Chem. ; Vol 67; p 426 & 541; (1955).
- [93] K.ZIEGLER: Bull. Soc. Chim. France; Vol 1; p 1; (1955).
- [94] G.NATTA, P.PINO, G.MAZZANTI: US Patent N° 3.112.300; 26.Nov.1963; priorité du 8 Juin 1954.
- [95] G.NATTA, P.PINO, G.MAZZANTI, P.LONGI: Grazz. Chim. Ital.; Vol 87; p 549; (1957).
- [96] G.NATTA, P.PINO, G.MAZZANTI, P.LONGI: Grazz. Chim. Ital.; Vol 87; p 570; (1957).
- [97] T.SIMONAZZI, G.CECCIN, S.MAZZULO: Prog. Polym. Sci.; Vol 16; p 303; (1991).

- [98] J-P TROTIGNON, J. VERDU, M. PIPERAUD, A. DOBRACZYNSKI: "Précis de Matières Plastiques"; AFNOR, NATHAN; p 45; (1986).
- [99] M. JAYET: Chapitre 5; Vol 4 de "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires"; editeur: GFP (1986).
- [100] Ch. WROTECKI: "Relations entre la morphologie de la phase dispersée et les propriétés mécaniques dans les polystyrènes choc"; Thèse de Doctorat; Université de Technologie de Compiègne.
- [101] G. KROTKINE: "Mélange de polyoléfines"; Chap 8; p 211; Vol 6 de "Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires"; Ed. G.F.P; (1986).
- [102] F.C. STEHLING, T. HUFF, C.S. SPEED: JI. Appl. Polym. Sci.; Vol 26; p 2693; (1981).
- [103] D.S.M. Communication personnelle.
- [104] P. PENTICE, E. PAPAPOSTOLOV, J.G. WILLIAMS: Multicomponent Polymer Materials; N°211; Advances in Chemistry Series; Washington; Amer. Chemical Soc.; p 325; (1986).
- [105] C.B. BUCKNALL: "Toughened Plastics"; Appl. Sci. Pub. Ltd.; LONDON; (1977).
- [106] K.C. DAO: Polymer; Vol 25; p 1527-1533; (1984).
- [107] L.D'ORAZIO, R. GRECO, E. MARTUSCELLI, G. RAGOSTA: Polym. Eng. Sci.; Vol 23; N°9; p 489-497; (1983).

### **.I.C. ETUDE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT DES COMPOSITES A FIBRES COURTES**

- [108] H.L. COX: Brit. JI. of Appl. Phys.; Vol 3; p72-79; (1952).
- [109] A. KELLY & W.R. TYSON: JI. Mech. Phys. Solids; Vol 13; p 329-350; (1965).
- [110] M.R. PIGOTT: "Load bearing fibre composites"; Pergamon Press; Oxford; (1980).
- [111] L.J. BROUTMAN, R.H. KROCK: "Modern Composite Materials"; Addison Wesley Reading; Massachusetts; (1967).
- [112] H. KRENCHER: "Fibre reinforcement"; Akademisk Forlag; Copenhagen; (1964).
- [113] H. FUKUDA, T.W. CHOU: Fibre Sci. & Technol.; Vol 15; p 243; (1981).
- [114] J.C. HALPIN: JI. Compos. Mater.; Vol 3; p 732; (1969).
- [115] R. HILL: JI. Mech. Phys. Solids; Vol 13; p 189; (1965).
- [116] J.J. HERMAN: "The elastic properties of fibre reinforced materials when the fibres are aligned"; Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser B Phys. Sci. B 70-1; (1967).
- [117] L.E. NIELSEN: "Mechanical properties of polymer and composites"; Vol 1/2; Marcel DEKKER Inc.; New York; (1974).
- [118] M.J. FOLKES: "Short Fibre reinforced thermoplastics"; Research Studies Press; John WILEY & Sons; p 14; (1982).
- [119] A. PUCK, H. WURTINGER: "Forschungsberichte des Landes Nordrheinwestfalen N°1253"; Westdeutscher Verlag Koln U. Opladen; (1953).
- [120] T.S. CHOW: JI. Mater. Sci.; Vol 15; p 1873; (1980).
- [121] J.C. HALPIN, J.L. KARDOS: Polym. Eng. & Sci.; Vol 18; p 496-504; (1978).
- [122] K.L. JERINA, J.C. HALPIN, L. NICOLAIS: Ing. Chim. Ital.; Vol 9; p 94-102; (1973).
- [123] H. BRODY, I.M. WARD: Polym. Eng. & Sci.; Vol 11; p 139-151; (1971).
- [124] Z. HASHIN, S. SHTRIKMAN: JI. Mech. Phys. Solid; Vol 11; p 127; (1963).
- [125] T.J. HIRSCH: JI. Amer. Conc. Inst.; Vol 59; p 427; (1962).
- [126] M. TAKAYANAGI, S. NEMURA, S. MINAMI: JI. Polym. Sci.; Vol 5C; p 113; (1964).

- [127] G.KRAUS, K.W.ROLLMANN: "Multicomponent Systems"; F.GOULD Ed.; American Chemical Society; New York; (1971).
- [128] U.J.COUNTO: Mag.Concr.Res.; Vol 16; p 129; (1964).
- [129] B.PAUL: Trans.Amer.Inst.Mech.Eng.; Vol 36; p 218; (1960).
- [130] T.S.CHOW: Jl.Polym.Sci.Polym.Phys.; Vol 16; p 959; (1978).
- [131] R.M.ANDERSON, R.E.LAVENGOOD: S.P.E.Journal; Vol 4; p 20-26; (1968).
- [132] J.K.LEES: Polym.Eng.& Sci.; Vol 8; p 195-201; (1968).
- [133] R.E.LAVENGOOD: Polym.Eng.& Sci.; Vol 12; p 48-52; (1972).
- [134] F.RAMSTEINER: Composites; Vol 1; p 65; (1981).
- [135] D.McNALLY: Polym.Plast.Technol.Eng.; Vol 8; N°2; p 101-154; (1977).
- [136] G.R.SMITH, M.W.DARLINGTON, D.McCAMMOND: Jl.Strain Analysis; Vol 13; p 221; (1978).
- [137] M.A.CHRISTIE, M.W.DARLINGTON, D.McCAMMOND, G.R.SMITH: "Creep anisotropy of short fibre reinforced thermoplastics"; Proceedings of 3rd Int.Conf.on Composite Materials; Paris 1980; "Advances in Composite materials"; A.R.BUNSELL & al. Ed.; Pergamon Press; Oxford.
- [138] B.F.BLUMENTRITT, B.T.VU, S.L.COOPER: Polym.Eng.& Sci.; Vol 14; p 633-640; (1974).
- [139] B.F.BLUMENTRITT, B.T.VU, S.L.COOPER: Polym.Eng.& Sci.; Vol 15; p 428-436; (1975).
- [140] S.W.TSAI, N.J.PAGANO: "Composite Materials Workshop"; Tsai-Halpin-Pagano Eds.; Technomic Publishing Co.; Stamford Connecticut; (1968).
- [141] D.VIGNERON: "Mécanique du renforcement et mécanismes de rupture dans les polyamides renforcés par fibres courtes"; Thèse de Docteur-Ingénieur; Université de Technologie de Compiègne; (1983).
- [142] L.E.NIELSEN: Jl.Compos.Mater.; Vol 1; p 100; (1967).
- [143] W.H.BOWYER, M.G.BADER: Jl.Mater.Sci.; Vol 7; p 1315-1321; (1972).
- [144] M.R.PIGOTT: "Failure processes in fiber composites"; p 443-462 dans "Failure of plastics"; W.BROSTOW & R.D.CORNELIUSSEN Ed.; Hanser Publishers; (1986).
- [145] E.Z.STOWELL, T.S.LIU: Jl.Mech.Phys.Solids; Vol 9; p 242-260; (1961).
- [146] R.HILL: Proc.Roy.Soc.; Vol A193; p 281-297; (1948).
- [147] V.D.AZZI, S.W.TSAI: Exp.Mechanics; Vol 5; p 283-288; (1965).
- [148] J.C.HALPIN, J.L.KARDOS: Polym.Eng.& Sci.; Vol 18; p 496-504; (1978).
- [149] D.C.PHILLIPS, B.HARRIS: "The strength, toughness and properties of polymer composites"; Polymer Engineering Composites; Chap 2; M.O.W.RICHARDSON Ed.; Appl.Sci. Publ.; Barking; Essex; (1977).
- [150] M.MIWA, T.OHSAWA, K.TAHARA: Jl.Appl.Polym.Sci.; Vol 25; p 795; (1980).
- [151] F.RAMSTEINER, R.THEYSOHN: Composites; Vol 8; N°2; p 111-119; (1979).
- [152] P.T.CURTIS, M.G.BADER, J.E.BAILEY: Jl. of Mat.Sci.; Vol 13; p 377-390; (1978).
- [153] Norme ASTM E813-81: " $J_{Ic}$  a measure of fracture toughness"; Annual Book of ASTM Standards; part 10; p 810-828; (1981).
- [154] J.O.OUTWATER, M.C.MURPHY: Proc. 24th Conf. SPI; paper 11C; (1969).
- [155] B.HARRIS: Metal.Sci.; Vol 14; p 351; (1980).
- [156] Y.C.GAO, Y.W.MAI, B.COTTERELL: Jl. Appl. Math. Phys.; Vol 39; p 550; (1988).
- [157] A.KELLY: Proc. Roy. Soc. London ; Vol A319; p 95; (1970).
- [158] P.W.R.BEAUMONT, P.D.ANSTICE: Jl. Mater. Sci. ; Vol 15; p 2691; (1980).
- [159] M.MUNRO, C.P.Z.LAI: Jl. Mater. Sci.; Vol 23; p 3129; (1988).
- [160] A.H.COTTRELL: Proc. Roy. Soc. London; Vol A282; p 2; (1964).

- [161] A.KELLY: Proc. Roy. Soc. London; Vol A319; p 33; (1970).
- [162] R.E.ALFRED, D.M.SCHUSTER: Jl.Mat.Sci.; Vol 8; p 245; (1973).
- [163] A.G.ATKINS: Jl. Mater. Sci. ; Vol 10; p 819; (1975).
- [164] B.HARRIS, J.MORLEY, D.C.PHILLIPS: Jl. Mater. Sci. ; Vol 10; p 2050; (1975).
- [165] A.S.TETELMAN: "Fracture process in fibre composite materials"; ASTM STP 460; p 473; (1969).
- [166] B.LAUKE, B.SCHULTRICH: Compos. Sci. & Technol. ; Vol 26; p 37; (1986).
- [167] B.LAUKE, W.POMPE: Compos. Sci. & Technol. ; Vol 31; p 25; (1988).
- [168] B.LAUKE: Jl. Polym. Eng. ; Vol 11; N° 1-2; p 104-151; (1992).
- [169] P.LAWRENCE: Jl.Mater.Sci.; Vol 7; p 1; (1972).
- [170] V.LAWS, P.LAWRENCE, R.W.NURSE: Jl. Phys. D: Appl. Phys.; Vol 6; p 523; (1973).
- [171] K.FRIEDRICH: Compos. Sci. & Technol.; Vol 22; p 43-74; (1985).
- [172] J.KARGER-KOCSIS, K.FRIEDRICH: Plast.& Rubb.Proc.& Appl.; Vol 8; p 91-104; (1987).
- [173] H.VOSS, K.FRIEDRICH: Jl.Mater.Sci.letters; Vol 5; p 568; (1986).
- [174] J.KARGER-KOCSIS, K.FRIEDRICH: Compos.Sci.Technol.; Vol 32; p 293; (1988).
- [175] J.G.WILLIAMS: "Fracture Mechanics of Polymers"; Ellis Horwood Ltd.; (1987).

#### **.I.D. PARTICULARITES STRUCTURALES DES COMPOSITES A FIBRES COURTES ET MATRICE SEMI-CRISTALLINE.**

- [176] M.W.DARLINGTON, P.L.McGINLEY: Jl.of Mat.Sci.; Vol 10; p 906-910; (1975).
- [177] M.W.DARLINGTON, P.L.McGINLEY, G.R.SMITH: Jl.of Mat.Sci.; Vol 11; (1976).
- [178] M.W.DARLINGTON, B.K.GLADWELL, G.R.SMITH: Polymer; Vol 18; (1977).
- [179] M.VINCENT: "Etude de l'orientation des fibres de verre courtes lors de la mise en oeuvre de thermoplastiques chargés"; Thèse de Docteur-Ingénieur; Ecole des Mines de Paris; (1984).
- [180] L.NICOLAIS, L.NICODEMO, P.MASI, A.T.DIBENEDETTO: Polym.Eng.& Sci.; Vol 19; p 1046; (1979).
- [181] R.J.CROWSON, M.J.FOLKES, P.F.BRIGHT: Polym.Eng.& Sci.; Vol 20; p925; (1980).
- [182] P.F.BRIGHT, R.J.CROWSON, M.J.FOLKES: Jl.of Mat.Sci.; Vol 13; (1978).
- [183] G.KALISKE, F.MEYER: Plast.& Kaut.; Vol 22; p 496-498; (1975).
- [184] D.McNALLY: Polym.& Plast.Technol.&Eng.; Vol 8; N°2; p 101-154; (1977).
- [185] U.BARALDI, J.F.LUCARELLI, A.FOUARGE: Jl.of Polym.Eng.; Vol 11; N°1-2; p 1-37; (1992).
- [186] Z.TADMOR: Jl.Appl.Polym.Sci.; Vol 18; p 1753; (1974).
- [187] J.C.MALZAHN, J.M.SCHULTZ: Comp.Sci.& Technol.; Vol 25; p 187-192; (1986).
- [188] P.F.BRIGHT, M.W.DARLINGTON:"The structure and properties of GF reinforced PP injection mouldings"; Plastics & Rubber Institute Conference "Moulding of Polyolefins"; London; Nov 1980.
- [189] P.F.BRIGHT, M.W.DARLINGTON: Plast.& Rub.Proc.& Appl.; Vol 1; (1981).
- [190] K.FRIEDRICH: Prog.Colloid.Polym.Sci.; Vol 64; p103; (1978).
- [191] W.KATHEN: Ger.Offen DE 3 443 599 A1 ; (1986).
- [192] G.SHI, J.ZHANG, H.JIN: Ger.Offen DE 3 610 544 ; (1986)
- [193] M.W.MURPHY, K.THOMAS, M.J.BEVIS: Plast.Rubber.Process.Appl.;Vol 9; p 3; (1988).
- [194] J.L.KARDOS: Jl.of Adhesion; Vol 5; p 119; (1973).
- [195] J.L.KARDOS, F.S.CHANG, T.L.TOLBERT: Polym.Eng.Sci.; Vol 13; p 455; (1973).

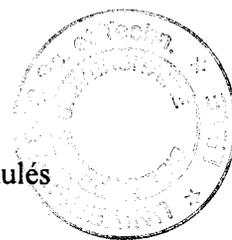
- [196] Y.LEE, R.S.PORTER: Polym.Eng.Sci.; Vol 26; p 633; (1986).
- [197] W.LEE, G.S.SPRINGER: JI of Compos.Mater.; Vol 21; p 1017; (1987).
- [198] C.N.VELISARIS, J.C.SEFERIS: Polym.Eng.Sci.; Vol 26; p 1574; (1986).
- [199] D.J.BLUNDELL, R.A.CRICK, B.FIFE, J.PEACOCK, A.KELLER, A.WEDDON: JI of Mater.Sci.; Vol 24; p 2057; (1989).
- [200] A.M.CHATTERJEE, F.P.PRICE, S.NEWMAN: JI.Polym.Sci.;Polym. Phys.Ed.;Vol 13; p 2369; (1975).
- [201] A.M.CHATTERJEE, F.P.PRICE, S.NEWMAN: JI.Polym.Sci.;Polym. Phys.Ed.;Vol 13; p 2391; (1975).
- [202] B.WUNDERLICH: Macromolar Physics.; Vol 2; Academic Press; New-York (1976).
- [203] M.J.FOLKES, S.T.HARDWICK: JI. of Mater.Sci.Letters; Vol 3; p 1071; (1984).
- [204] P.M.Mc GENITY, J.J.HOOPER; C.D.PAYNTER, A.M.RILEY, C.NUTBEEM, N.J.ELTON, J.M.ADAMS: Polymer; Vol 33; N°24; p 5215-5224; (1992).
- [205] T.J.HUTLEY, M.DARLINGTON: Polymer Communications; Vol 26; p 264; (1985).
- [206] A.M.RILEY, C.D.PAYNTER, P.M.McGENITY, J.M.ADAMS: Plast.Rubber.Process.Appl.;Vol 14; p 85; (1990).
- [207] F.RYBNIKAR: JI of Appl.Polym.Sci.; Vol 42; p 2727-2737; (1991).
- [208] M.AVELLA, G.D.VOLPE, E.MARTUSCELLI, M.RAIMO: Polym.Eng.Sci.; Vol 32; N° 5; p 376-382; (1992).
- [209] M.AVELLA, G.D.VOLPE, E.MARTUSCELLI, M.RAIMO: Polym.Eng.Sci.; Vol 32; N° 5; p 383-391; (1992).
- [210] D.CAMPBELL, M.M.QAYYUM: JI.of Polym.Sci.,Polym.Phys.Ed.;Vol 18; p 83; (1980).
- [211] J.K.TAN, T.KITANO, T.HATAKEYAMA: JI.of Mater.Sci.; Vol 25; p 3380; (1990).
- [212] E.DEVAUX, B.CHABERT: Polymer Communications; Vol 31; p 391; (1990).
- [213] A.MISRA, B.L.DEOPURA, S.F.XAVIER, F.D.HARTLEY, R.H.PETERS: Die Angewandte Makromolekulare Chemie; Vol 113; p 113-120; (1983).
- [214] D.G.GRAY: JI.of Polym.Sci.,Polym.Letters Ed.; Vol 12; p 645; (1974).
- [215] M.OULAD.BOUYAHYA.IDRISSI: "Contribution à l'étude de la cristallisation du polypropylène. Influence de la présence de fibres de verre"; Thèse; LYON (1983).
- [216] E.DEVAUX, B.CHABERT: Polymer Communications; Vol 32; N° 15; p 464-468; (1991).
- [217] E.DEVAUX, D.SAGE, B.CHABERT: "Transcristallinité du PP en présence de FV, aspects cinétiques et morphologiques"; JEPO 18; EVREUX 1990.
- [218] B.CHABERT, M.OULAD.BOUYAHYA.IDRISSI: Composites; N°5; p 49-55; Sept-Oct 1984.
- [219] H-J.TAI, W-Y.CHIU, L-W.CHEN, L-H.CHU: JI.of Appl.Polym.Sci.; Vol 42; p 3111-3122; (1991).
- [220] A.MISRA, D.TYAGI, S.F.XAVIER: Proceedings of Nuclear Physics and Solid State Physics Symposium; NEW DEHLI 1980.
- [221] S.F.XAVIER, D.TYAGI, A.MISRA: Polym.Composites; Vol 3; p 88; (1982).
- [222] K.FRIEDRICH, J.KARGER-KOCSIS: "Fractography and failure mechanisms of unfilled and short fiber reinforced semi-crystalline thermoplastics"; Chap 11, p 437-494 dans "Fractography and failure mechanisms of polymers and composites"; Anne C. ROULIN-MOLONEY Ed. , Elsevier Applied Sci.; 1989.
- [223] P.T.CURTIS, M.G.BADER, J.E.BAILEY: JI. Mater. Sci. ; Vol 13; p 377; (1978).
- [224] K.FRIEDRICH, J.KARGER-KOCSIS: Plast. & Rub. Proc. & Appl.; Vol 8; p 91; (1987).
- [225] K.FRIEDRICH: Compos. Sci. & Technol.; Vol 22; p 43; (1985).
- [226] J.KARGER-KOCSIS: Composites; Vol 21; N°3; p 243; (1990).
- [227] N.SATO, T.KURAUCHI, S.SATO, O.KAMIGAITO: JI. Mater. Sci. Letters; Vol 2; p 188; (1983).
- [228] N.SATO, T.KURAUCHI, S.SATO, O.KAMIGAITO: JI. Mater. Sci. ; Vol 19; p 1145; (1984).

- [229] N.SATO, T.KURAUCHI, S.SATO, O.KAMIGAITO: Fracture Mechanics; 16<sup>th</sup> Symposium; ASTM STP 868; p 493-503; M.F.KANNINEN & A.T.HOOPER Eds.; ASTM; Philadelphia; USA; 1985.
- [230] N.S.CHOI, K.TAKAHASHI: Colloid & Polym. Sci. ; Vol 270; N°7; p 659; (1992).
- [231] G.E.SMITH, A.J.M.SPENCER: Jl. Mech. Phys. Solids; Vol 18; p 81; (1970).
- [232] Y.TERMONIA: Jl. Mater. Sci.; Vol 22; p 504; (1984).
- [233] N.S.CHOI, K.TAKAHASHI: Compos. Sci. & Technol. ; Vol 43; p 237; (1992).
- [234] W.R.TYSON, R.J.DAVIES: Brit. Jl. Appl. Phys.; Vol 16; p 199; (1965).
- [235] C.GALIOTIS, R.J.YOUNG, P.H.J.YEUNG, D.N.BATCHELOR: Jl. Mater. Sci. ; Vol 19; p 3640; (1984).
- [236] I.M.ROBINSON, R.J.YOUNG, C.GALIOTIS, D.N.BATCHELOR: Jl. Mater. Sci. ; Vol 22; p 3642; (1987).

# CHAPITRE II .

## CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATERIAUX

.II.A. CARACTERISATION DES MATERIAUX AVANT INJECTION	II.3
.II.A.1. Matrices	3
.II.A.2. Ensimages	4
.II.A.3. Fibres	5
.II.A.3.a. Contrôle des taux de fibres dans les granulés	5
.II.A.3.b. Contrôle des longueurs de fibres dans les granulés	6
.II.A.4. Interactions fibres-matrice, cristallisation	9
.II.A.4.a. Analyse Enthalpique Différentielle	9
.II.A.4.b. Observation microscopique	15
.II.A.4.c. Conclusion	16
.II.B. INJECTION DES EPROUVETTES	II.17
.II.B.1. Paramètres d'injection	17
.II.B.2. Homogénéité des éprouvettes injectées	20
.II.C. CARACTERISATION STRUCTURALE DES EPROUVETTES INJECTEES	II.23
.II.C.1. Cristallinités	23
.II.C.1.a. Analyse Enthalpique Différentielle	24
.II.C.1.b. Observation microscopique	28
.II.C.2. Orientation des fibres	32
.II.C.3. Longueurs des fibres	41
.II.C.4. Particularités visco-élastiques	46
.II.C.5. Défauts de structure: Porosités	52
.II.C.6. Défauts de structure: Microfissures	59
.II.C.6.a. Caractéristiques générales	59
.II.C.6.b. Histoire thermo-mécanique des composites injectés	60
.II.C.6.c. Contraintes internes étendues à toute la zone de coeur	68
.II.C.6.d. Contraintes internes localisées au voisinage des fibres	75



.II.D. CONCLUSIONS	.II.81
<i>PHOTOGRAPHIES DU CHAPITRE II</i>	.II.83
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II</i>	.II.91

## .II.A. CARACTERISATION DES MATERIAUX AVANT INJECTION

Nous allons maintenant essayer de caractériser le plus précisément possible les différents matériaux de base avant de les mouler par injection.

Nous nous intéresserons en particulier aux matrices, aux fibres (*taux et longueurs*), aux cinétiques de cristallisation et aux structures cristallines pour chacun des six matériaux de départ, renforcés ou non.

***Remarque:***

*Certaines caractéristiques des matrices et des ensimages ne nous ont pas été indiquées par les partenaires industriels ou nous l'ont été mais avec mention de leur caractère confidentiel. Il ne nous sera donc pas possible de les présenter ici et/ou de les utiliser par la suite pour interpréter certains résultats expérimentaux.*

### .II.A.1. Matrices:

Le PP Homopolymère est, comme son nom l'indique, constitué exclusivement de chaînes PP. Son isotacticité est supérieure à 99,5%.

Le "Copolymère" est quant-à lui constitué de 86% de PP (*d'isotacticité supérieure à 99,5%*), de 3% de PE et de 11% d'EPR.

Comme nous l'avons vu précédemment (*cf §.I.B.2.b.*), le PE et l'EPR forment en principe des nodules grossièrement sphériques d'environ 1 micron de diamètre dispersés dans la matrice PP homopolymère. L'EPR, qui joue le rôle d'agent compatibilisant entre le PE et le PP, se trouve en position périphérique et entoure un noyau formé de PE.

Cet Homopolymère et ce "Copolymère" ont été choisis car, tout en ayant des masses moléculaires et des viscosités à l'état fondu assez comparables, ils présentent, à l'état non renforcé, des comportements à la rupture très différents surtout à basse température ou en choc.

Leurs caractéristiques technologiques principales sont indiquées dans le tableau ci-après.

Tableau N° II.A.1.1 : Caractéristiques des deux PP utilisés<sup>1</sup>

	Homopolymère	"Copolymère"
<b>Masses Moléculaires</b>		
Mn	40.000	40.200
Mw	140.000	192.000
Mz	363.000	1.013.000
Mw/Mn	3,49	4,76
<b>Melt Flow Index<sup>2</sup> ( dg/min )</b>		
230°C & 21,6N	17	14
230°C & 50N	58	60
190°C & 50N	24	23
<b>Résistance au choc CHARPY<sup>3</sup> ( mJ/mm<sup>2</sup> )</b>		
à +23°C	3,0	9,2
à 0°C	/	5,5
à -20°C	/	4,7
à -40°C	/	3,5
<b>Caractéristiques en traction à +23°C<sup>4</sup></b>		
contrainte au seuil $\sigma_y$ ( MPa )	35	27
contrainte à la rupture $\sigma_r$ ( MPa )	24	20
allongement à la rupture : $( \Delta l / l )_r$ ( % )	500	600
<b>Module d'élasticité en flexion<sup>5</sup></b>		
E ( MPa )	1700	1450

## II.A.2. Ensimages:

Après filage à chaud, les fibres de verre E qui ont un diamètre d'environ 14 $\mu$ m passent dans un bac contenant les différents constituants de l'ensimage en suspension aqueuse et elles sont ensuite égouttées puis séchées.

Les deux ensimages utilisés contiennent les mêmes constituants de base: agents mouillants, lubrifiants, anti électro-statiques, collants, etc... Ils ne diffèrent que par le fait que l'un d'entre eux contient un agent de couplage spécifique au système PP-FV et que l'autre ne contient pas cet agent de couplage.

L'agent de couplage est composé de deux constituants: un aminosilane et un PP modifié (*i.e.*: greffé, fonctionnalisé) à l'anhydride maléique<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> Informations d'origine D.S.M.

<sup>2</sup> Selon Normes ISO 1133 ; ASTM D1238 ; DIN 53745

<sup>3</sup> Selon Normes ISO R179 ; DIN 53453

<sup>4</sup> Selon Normes ISO R527 ; ASTM D638 ; DIN 53455

<sup>5</sup> Selon Normes ISO R178 ; ASTM D790 ; DIN 53457

<sup>6</sup> Communication personnelle VETROTEX.

Pour qu'un agent de couplage de ce type soit pleinement efficace, il faut que:

- Les molécules d'aminosilane se fixent par liaisons covalentes à la surface des fibres de verre et entre elles en formant des groupements siloxanes [1] et que:
- Tout en gardant une certaine proportion de leurs groupements fonctionnels chimiquement liés aux groupements amines, les chaînes de PP modifié diffusent partiellement à chaud (*lors des opérations d'extrusion ou d'injection*) à l'intérieur de la matrice PP. Formant ainsi une zone d'interdiffusion, une interphase chimique, au contact immédiat des fibres [2].

### **.II.A.3. Fibres:**

Après filage, ensimage et séchage, les fibres longues ont été coupées à 4,5mm, incorporées à chaud aux deux matrices PP dans une extrudeuse ( $225^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{fourreau}} \leq 250^{\circ}\text{C}$  ;  $T_{\text{filière}} = 210^{\circ}\text{C}$ ) puis, après refroidissement, les extrudats ont été granulés à 4,5 mm.

Nous avons contrôlé les taux de fibres ainsi que les répartitions en longueurs dans les granulés avant injection.

#### **.II.A.3.a. Contrôle des taux de fibres dans les granulés:**

Dix valeurs de taux de fibres ont été mesurées sur des échantillons d'environ 10 à 12 grammes<sup>7</sup> de granulés pour chacun des 4 composites de départ.

Le calcul des taux de fibres a été réalisé par pesée sur balance METTLER AE160 ( $160\text{g} \pm 0,1\text{mg}$ ) avant et après pyrolyse de la matrice dans un four à  $550^{\circ}\text{C}$  pendant 2H.

La dispersion des taux de fibres mesurés est relativement importante. Ceux-ci sont en fait compris dans une fourchette allant de 28 à 31,3% (*cf Fig N°II.A.3.a.1.*).

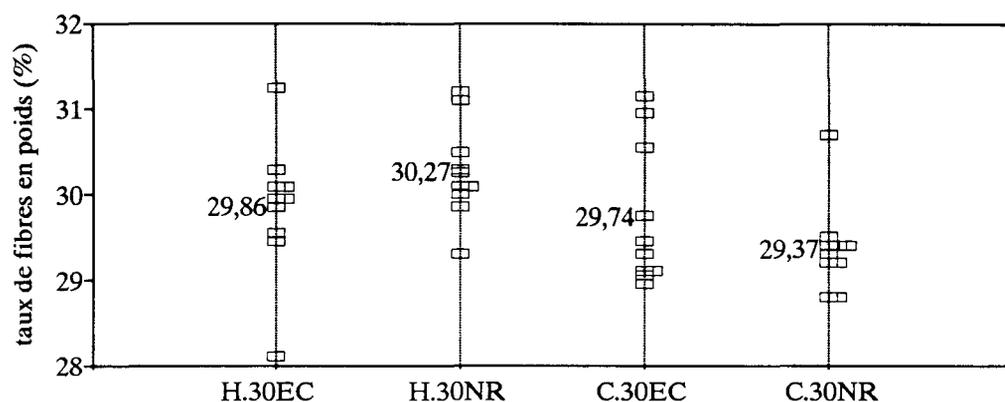
Ces mesures de taux de fibres seront également effectuées sur les éprouvettes injectées.

Nous verrons alors que les dispersions observées au niveau des éprouvettes dépendent beaucoup des paramètres d'injection (*températures, vitesses, pressions, géométries*) et que le malaxage qui se produit lors de la plastification précédant la phase d'injection proprement dite est un facteur important d'homogénéisation de la matière.

---

<sup>7</sup> Ceci correspond à peu près à la masse d'une éprouvette haltère ISO1

**Fig N° II.A.3.a.1 : Taux de fibres mesurés dans les granulés avant injection**



### **II.A.3.b. Contrôle des longueurs de fibres dans les granulés:**

Les fibres extraites de la matrice après pyrolyse ont permis le tracé des histogrammes de répartition en longueur pour chacun des quatre composites de départ. Nous avons, pour cela, utilisé une méthodologie décrite en annexe (cf *Annexe VI.B.*).

Les histogrammes relatifs à H.30EC et H.30NR sont reportés ci-après (cf *figs N° II.A.3.b.1 & 2*).

**Fig N° II.A.3.b.1 : Histogramme de répartition en longueur des fibres dans les granulés en H.30EC (avant injection)**

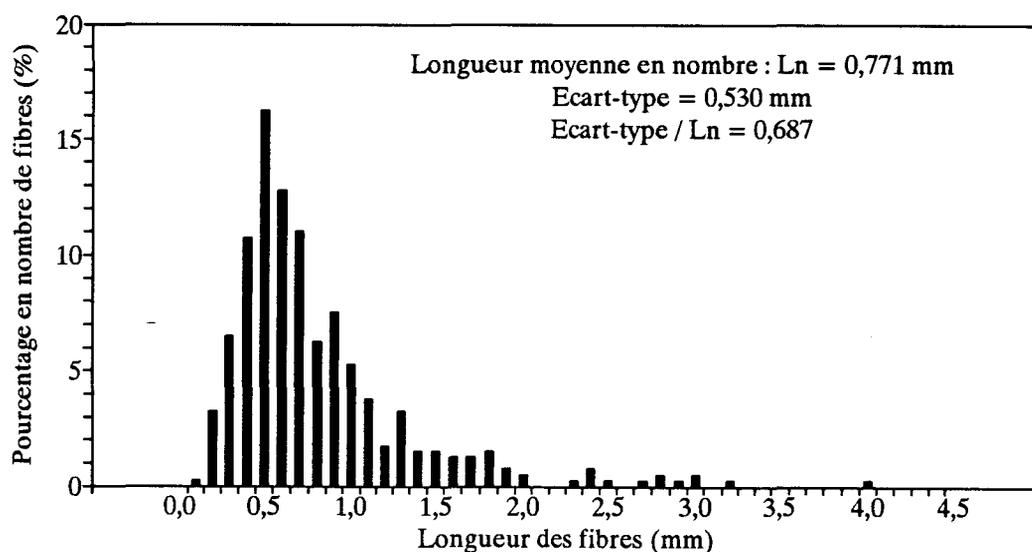
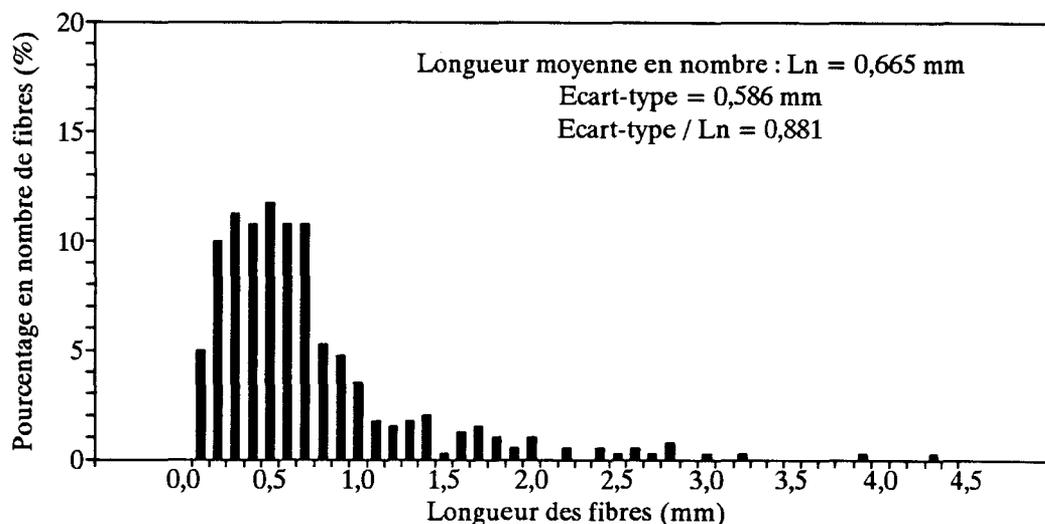


Fig N° II.A.3.b.2 : Histogramme de répartition en longueur des fibres dans les granulés en H.30NR (avant injection)



Nous remarquons que ces répartitions diffèrent l'une de l'autre à la fois par leurs valeurs moyennes et par leurs écarts types.

Nous avons, à l'instar de ce qui est pratiqué pour les masses moléculaires, représenté les populations de fibres par leurs longueurs moyennes

en nombre: 
$$L_n = \frac{\sum_i l_i \cdot n_i}{\sum_i n_i} \quad \{.II.A.3.b.1.\}$$

en longueur: 
$$L_l = \frac{\sum_i l_i^2 \cdot n_i}{\sum_i l_i \cdot n_i} \quad \{.II.A.3.b.2.\}$$

ou  $n_i$  est le nombre de fibres de longueur  $l_i$

Nous avons également utilisé deux autres paramètres représentant quant-à eux l'étalement des histogrammes de répartition en longueur. Nous les avons nommés:

dispersité N°1: 
$$disp1 = \frac{L_l - L_n}{L_n} \quad \{.II.A.3.b.3.\}$$

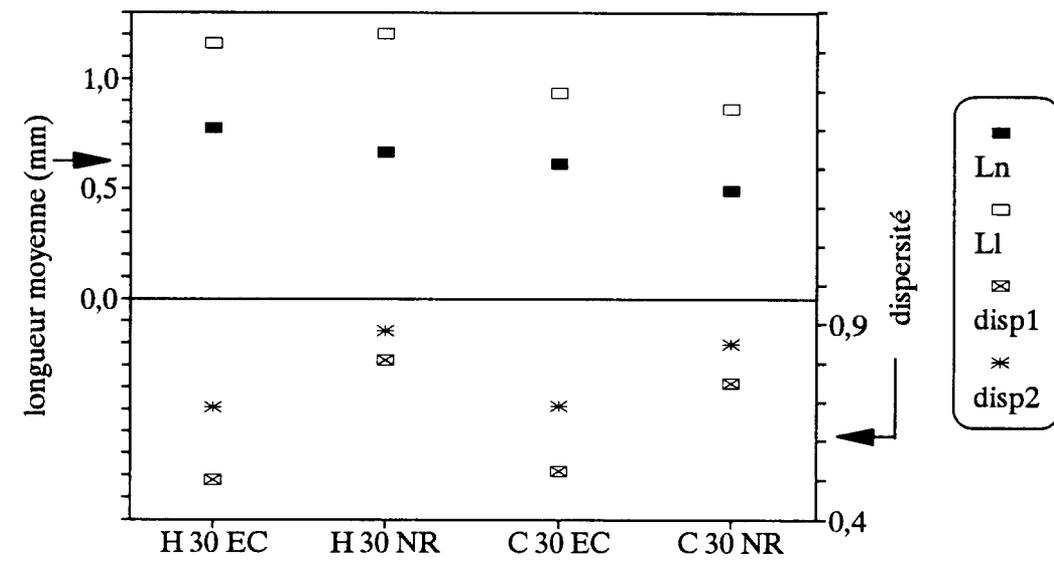
et dispersité N°2: 
$$disp2 = \frac{Ecart-type}{L_n} \quad \{.II.A.3.b.4.\}$$

Les valeurs de ces différents paramètres sont reportées dans le tableau N° II.A.3.b.3 et sur le graphe N° II.A.3.b.4.

**Tableau N° II.A.3.b.3 : Paramètres caractéristiques des longueurs de fibres présentes dans les granulés avant injection**

	H.30EC	H.30NR	C.30EC	C.30NR
$L_n$ (mm)	0,771	0,665	0,614	0,494
$L_l$ (mm)	1,157	1,202	0,936	0,864
disp1	0,501	0,808	0,524	0,749
disp2	0,687	0,881	0,691	0,850

**Fig N° II.A.3.b.4 : Paramètres caractéristiques des longueurs de fibres présentes dans les granulés avant injection**



$L_n$ : longueur moyenne en nombre ;  $L_l$ : longueur moyenne en longueur  
 disp1: dispersité N°1 ( $(L_l - L_n) / L_n$ )  
 disp2: dispersité N°2 (écart-type /  $L_n$ )

Nous remarquons que les longueurs moyennes avant injection diffèrent très sensiblement d'un matériau à un autre, notamment entre H.30EC et H.30NR et que les paramètres disp1 et disp2 mettent tous les deux en évidence les mêmes tendances: la dispersité semble relativement indépendante de la nature de la matrice mais dépend par contre de la présence de l'agent de couplage dans l'ensimage.

Dans la suite de l'étude, nous caractériserons les populations de fibres présentes dans les éprouvettes injectées principalement grâce à leurs longueurs moyennes en nombre  $L_n$  et aux valeurs du paramètre disp1.

Nous ne nous attarderons pas maintenant à essayer d'expliquer l'origine de telle ou telle tendance observée au niveau des longueurs de fibres présentes dans les granulés. Il sera beaucoup plus utile de le faire pour les éprouvettes injectées.

## II.A.4. Interactions Fibres-Matrice, Cristallisation :

Nous avons vu dans le chapitre précédent que, dans certaines conditions, des structures transcristallines sont susceptibles d'apparaître dans les composites à matrice PP et qu'elles peuvent avoir une influence non négligeable sur les caractéristiques mécaniques (cf §.I.D.2.). Il est donc indispensable, à l'occasion de la caractérisation des matériaux avant injection, d'essayer de préciser quelles modifications structurales et en premier lieu quelles modifications des structures cristallines, les fibres ensimées avec et sans agent de couplage sont susceptibles de provoquer dans chacune des matrices.

Nous avons utilisé deux approches complémentaires:

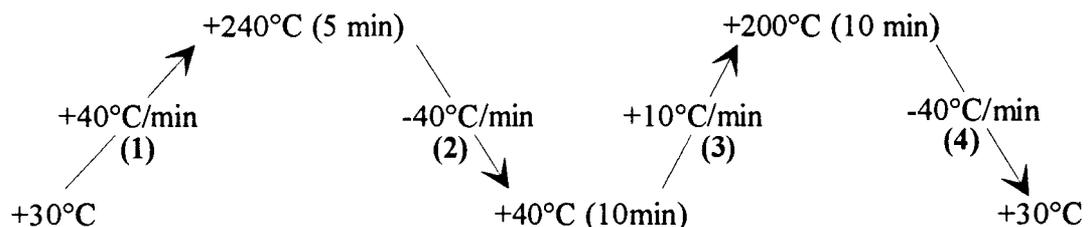
- L'analyse enthalpique différentielle (AED).
- L'observation microscopique.

### II.A.4.a. Analyse Enthalpique Différentielle :

Nous avons utilisé un appareil DSC7 PERKIN ELMER pour étudier la cristallisation anisotherme des 6 matériaux de départ.

Nous avons choisi de nous placer dans des conditions anisothermes car le but de cette caractérisation n'est pas de valider un modèle théorique mais plus simplement d'essayer de comprendre l'origine des modifications structurales susceptibles d'apparaître dans les éprouvettes injectées.

Les échantillons de 15 à 20 mg ont tous suivi, sous balayage d'azote, le cycle thermique de référence ci dessous:



Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude du thermogramme de cristallisation (2) puis à celui de fusion (3) (cf fig N° II.A.1.a.1.).

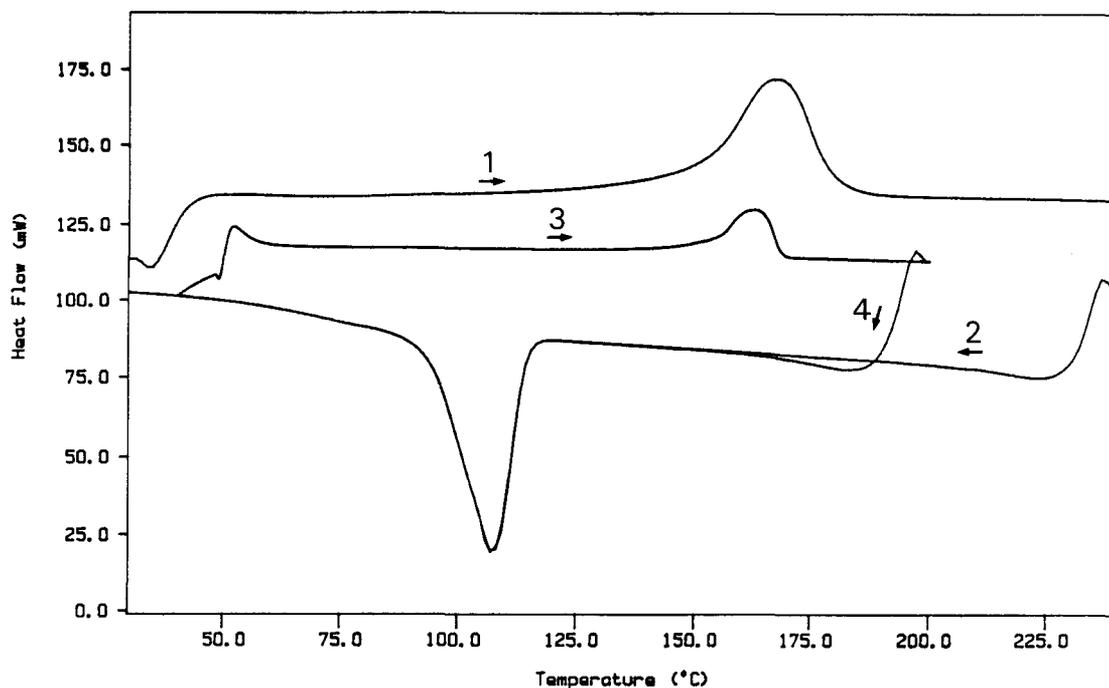
Ce cycle a été choisi pour les raisons suivantes:

- Le maintien à 240°C pendant 5 minutes simule grossièrement les conditions de fusion lors de l'injection<sup>8</sup>.
- La vitesse de descente de -40°C/min (2) est la vitesse maximale effectivement contrôlable avec un appareil de type DSC7 non équipé d'un dispositif particulier de refroidissement. Elle reste cependant très inférieure aux vitesses de refroidissement existant réellement dans certaines zones des pièces injectées.
- La vitesse de montée de +10°C/min (3) est la plus adaptée à l'étude de la fusion du PP.
- Le maintien à +200°C pendant 10 minutes correspond aux conditions de fusion que nous avons utilisées par la suite, lors des observations sur platine chauffante. L'expérience montre en effet que les thermogrammes de cristallisation correspondant

<sup>8</sup> Les températures d'injection seront comprises entre 230 et 240°C.

aux phases (2) et (4) sont parfaitement superposables (cf fig N° II.A.1.a.1.) et que ces conditions (+200°C × 10 min) sont suffisantes pour éliminer toute trace des structures cristallines pré-existantes.

Fig N° II.A.4.a.1: Cycle thermique de référence, échantillon 20mg H.30EC.



Les valeurs de l'enthalpie de fusion proposées pour le PP totalement cristallin varient considérablement suivant les auteurs et les méthodes de détermination: 63 à 260 J/g d'après WUNDERLICH [3].

On peut cependant noter que les valeurs les moins sujettes à controverse se situent dans la fourchette 138-150 J/g:

138 J/g : J.G.FATOU [4]

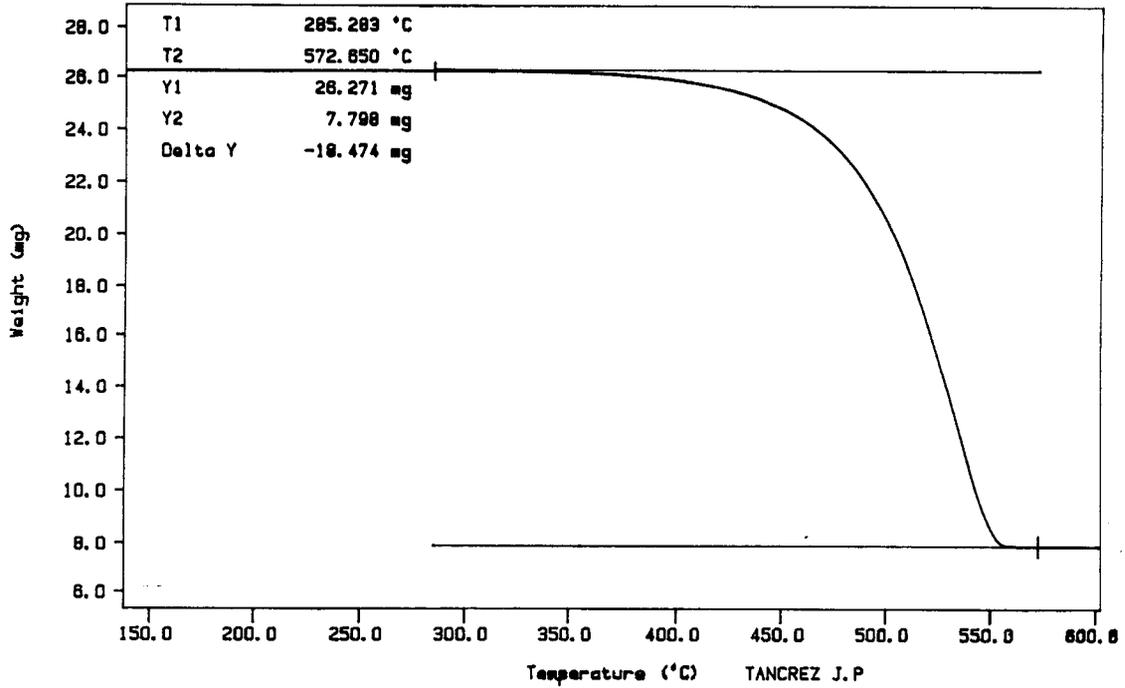
147 J/g : B.MONASSE [5]

149,3 J/g : C.SMADJA [6]

Nous avons, pour notre part, retenu la valeur de 147 J/g déterminée par B.MONASSE. Celle-ci sera utilisée pour calculer les taux de cristallinité à la fois dans l'homopolymère et dans le copolymère puisque ce dernier est en fait constitué d'une matrice PP homopolymère dans laquelle sont dispersés des nodules biphasés PE+EPR.

Afin de calculer correctement les taux de cristallinité, nous avons systématiquement mesuré les masses de polymère effectivement présent dans nos différents matériaux renforcés par pyrolyse dans une thermo-balance TGA7 PERKIN ELMER. Cette pyrolyse a été effectuée sous flux d'azote puis d'oxygène entre +30 et +600°C à la vitesse de +25°C/min (cf Fig N° II.A.1.a.2.).

Fig N° II.A.1.a.2: perte de masse sous azote, H.30EC; 24,8mg



### Températures de cristallisation :

Nous avons relevé les températures correspondant au début de la cristallisation et celles correspondant au maximum du pic.

On voit (*cf fig & tableau N° II.A.4.a.3*) que l'effet nucléant des fibres et de l'agent de couplage est nettement mis en évidence, en particulier dans C.30EC.

Tableau N° II.A.4.a.3.: Températures de cristallisation anisotherme à -40°C/min

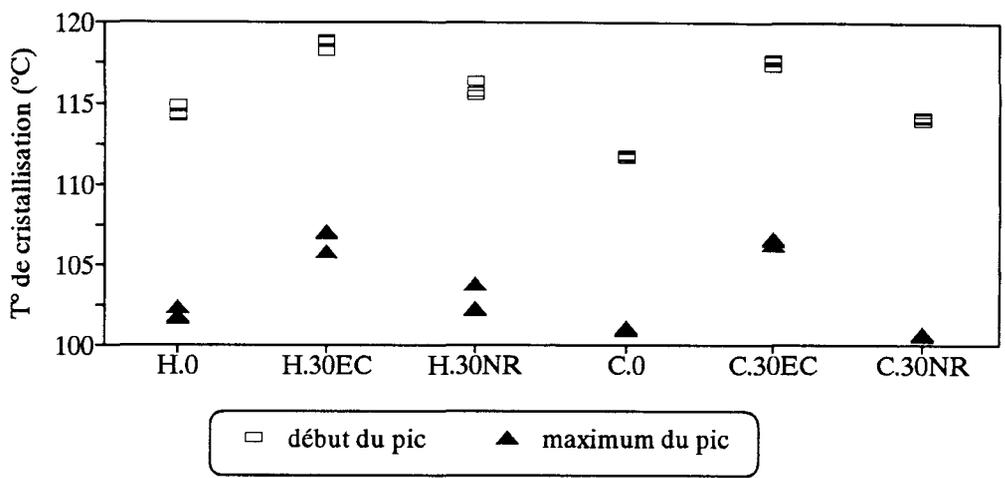
	H.0	H.30EC	H.30NR	C.0	C.30EC	C.30NR
début de la cristallisation	114,5°C	118,6°C	117,6°C	111,7°C	117,5°C	114,1°C
maximum du pic	102,0°C	106,7°C	102,8°C	101,0°C	106,4°C	100,4°C

On peut en particulier remarquer que la température de début de cristallisation est décalée d'environ 4 à 6 °C vers le haut pour tous les matériaux contenant des fibres, indépendamment de la nature de l'ensimage, alors que la température correspondant au maximum du pic n'est décalée d'environ 5,5°C vers le haut que pour les composites dont les fibres sont recouvertes de l'agent de couplage.

On voit donc que les fibres ensimées avec et sans agent de couplage ont:

- le même effet en ce qui concerne le début de la cristallisation et cet effet dépend de la nature de la matrice:  $\approx +4^\circ\text{C}$  pour matrice homopolymère,  $\approx +6^\circ\text{C}$  pour matrice copolymère.
- un effet différent en ce qui concerne la suite de la cristallisation: seuls les composites dont l'ensimage contient l'agent de couplage ont l'ensemble de leur pic décalé vers les températures plus élevées.

**Fig N° II.A.4.a.3. : Températures de cristallisation anisotherme à -40°C/min**



**Forme des thermogrammes de fusion :**

Nous avons reporté ci-après les thermogrammes de fusion de H.0, C.0 et H.30EC cristallisés à -40°C/min.

Signalons tout de suite que les thermogrammes de fusion de H.30NR, C.30EC et C.30NR sont tout à fait comparables à celui de H.30EC.

**Fig N° II.A.4.a.4. : Thermogramme de fusion de H.0 cristallisé à -40°C/min**

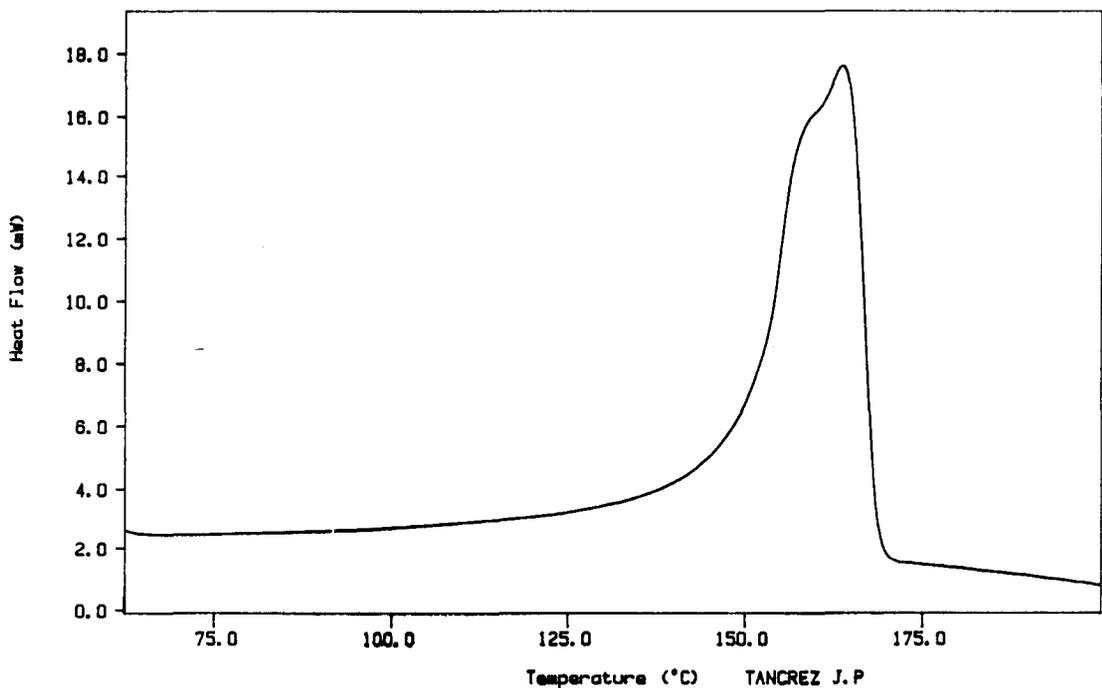


Fig N° II.A.4.a.5.: Thermogramme de fusion de C.0 cristallisé à -40°C/min

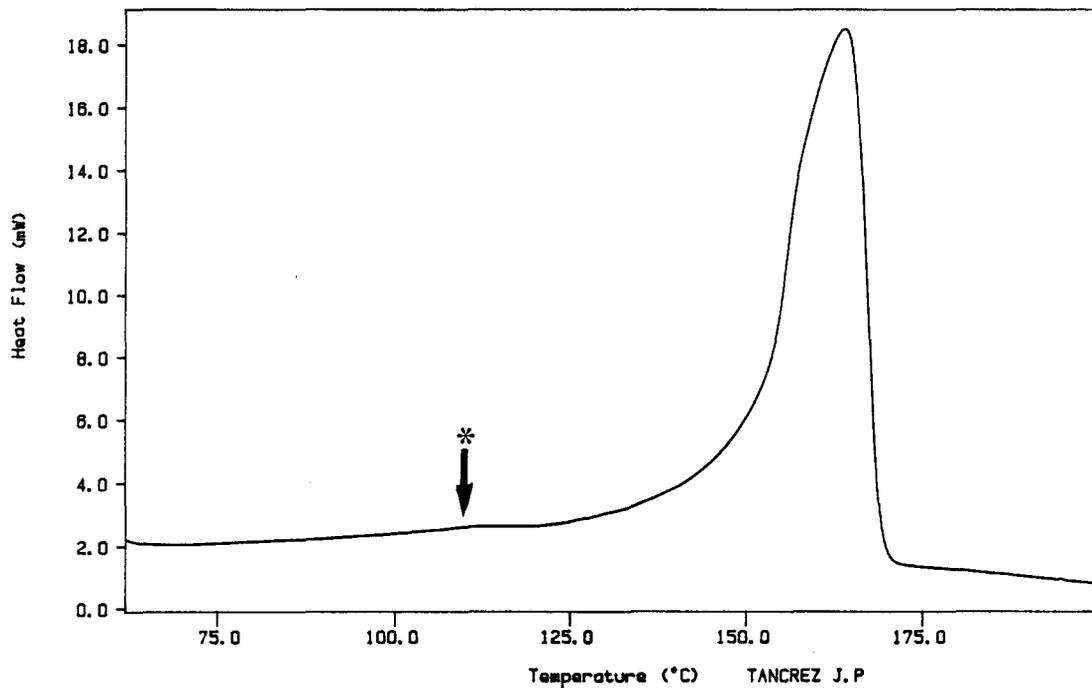
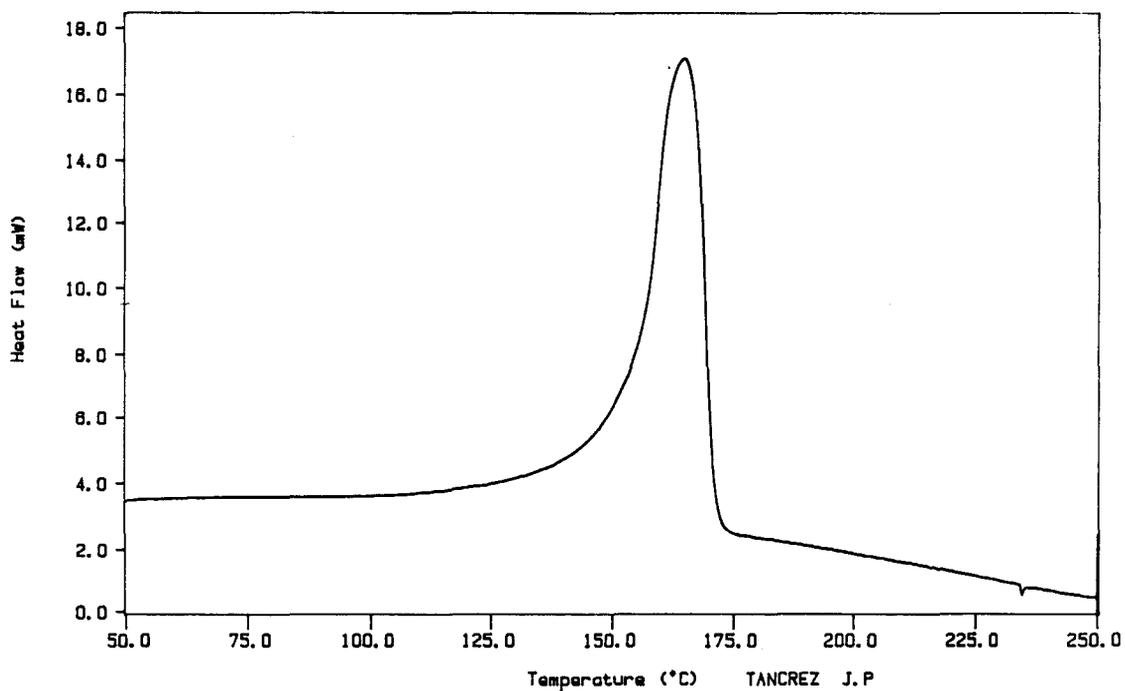


Fig N° II.A.4.a.6.: Thermogramme de fusion de H.30EC cristallisé à -40°C/min



Le thermogramme de fusion de H.O (*cf fig N°.II.A.4.a.4*) est formé d'un pic principal dont le maximum est situé à +164°C et d'un pic secondaire, partiellement intégré dans le précédent et dont le maximum est centré sur +160°C.

Le thermogramme de fusion de C.O (*cf fig N°.II.A.4.a.5*) est quant à lui formé d'un pic unique dont le maximum est situé à +164°C. On distingue un très léger renflement (\*) vers 111-112°C correspondant à la fusion de la phase cristalline PE, en principe située au centre des micronodules PE+EPR.

Le thermogramme de fusion de H.30EC (*cf fig N°.II.A.4.a.6*) est, comme ceux de tous les matériaux renforcés, constitué d'un pic unique dont le maximum est situé vers 165°C.

Les formes des thermogrammes de fusion ne présentent donc pas de différences importantes et inattendues d'un matériau à un autre. En particulier, on ne retrouve pas au niveau des températures de fusion les tendances observées avec celles de cristallisation: Aux incertitudes expérimentales près, les températures correspondant au maximum et à la fin du pic de fusion sont comparables pour les 6 matériaux de départ.

### Taux de cristallinité :

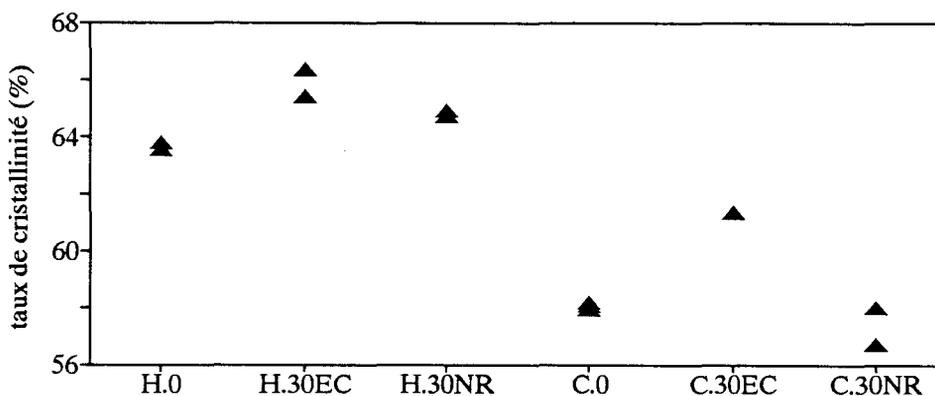
Nous avons calculé les taux de cristallinité rapportés à la masse totale de polymère (*PP+PE+EPR pour le copolymère*) à partir des enthalpies de fusion du PP mesurées sur les thermogrammes précédents.

On observe (*cf fig et tableau N° .II.A.4.a.7*) que:

- Les taux de cristallinité sont, de manière logique plus élevés dans les matériaux à matrice homopolymère que dans ceux à matrice copolymère qui ne contiennent en principe que 86% de PP. On peut toutefois remarquer que, si on ramène ces taux de cristallinité à la masse de PP homopolymère théoriquement présent dans la matrice, ils sont alors systématiquement plus élevés dans les matériaux à matrice copolymère. Notons que ceci est dû, au moins en partie au fait que, pour les matériaux à matrice copolymère, le pic de fusion du PE est intégré dans la mesure de l'aire du pic de fusion du PP.
- L'effet nucléant des fibres ensimées sans agent de couplage est limité (*H.30NR*) voire inexistant (*C.30NR*) alors que celui des fibres ensimées avec agent de couplage est très nettement apparent, surtout dans C.30EC. Ceci est cohérent avec ce que nous avons observé pour les températures correspondant aux maxima des pics de cristallisation.

Tableau N°.II.A.4.a.7.: Taux de cristallinité dans les matériaux cristallisés à -40°C/min

taux de cristallinité moyen	H.O	H.30EC	H.30NR	C.O	C.30EC	C.30NR
ramené à la masse totale de polymère	63,7%	65,9	64,8	58,1	61,4	57,4
ramené à la masse (théorique) de PP	63,7	65,9	64,8	67,6	71,4	66,7
évolution par rapport à matrice seule	0	+2,2%	+1,1%	0	+3,3%	-0,7%

Fig N° .II.A.4.a.7.: Taux de cristallinité dans les matériaux cristallisés à  $-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 

### **.II.A.4.b. Observation microscopique :**

Nous avons suivi la cristallisation isotherme des 6 matériaux de départ en lumière polarisée transmise sur un microscope JENAPOL U équipé d'une platine chauffante METTLER FP82.

Le but de ces observations était l'étude essentiellement qualitative de la cristallisation afin de mieux comprendre et interpréter les tendances mises en évidence dans le paragraphe précédent.

Les échantillons ont été fondus entre lame et lamelle, maintenus à  $+200^{\circ}\text{C}$  pendant 10 minutes puis la température a été abaissée le plus rapidement possible ( $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) jusqu'à la température de cristallisation choisie:  $+130^{\circ}\text{C}$ .

Nous avons choisi cette température car des essais préalables réalisés en AED ont montré qu'à cette température, la cristallisation se déroule en un laps de temps raisonnablement court:  $\approx 5\text{min}$  à  $+120^{\circ}\text{C}$ ;  $\approx 45\text{min}$  à  $+130^{\circ}\text{C}$ ;  $\approx 550\text{min}$  à  $+140^{\circ}\text{C}$ .

L'épaisseur de polymère comprise entre lame et lamelle était d'environ  $30\mu\text{m}$  ce qui, pour les composites, correspond à la superposition de 2 couches de fibres (*de diamètre  $\approx 14\mu\text{m}$* ).

Nous avons observé les phénomènes suivants:

- Dans tous les matériaux, les structures sont sphérolitiques à biréfringence nettement positive<sup>9</sup>. Aucune structure transcristalline n'apparaît ici.
- Dans tous les composites on observe une densité plus importante de germes de cristallisation aux extrémités et aux intersections de fibres ainsi que sur les nombreux fragments (*poussières*) de verre présents dans la matrice.
- Dans les composites dont l'ensimage contient l'agent de couplage, on observe que les germes apparaissent aussi sur les fibres, ailleurs qu'aux extrémités et aux intersections.

<sup>9</sup> Par convention la biréfringence est dite positive si l'indice de réfraction dans la direction radiale est supérieur à celui dans la direction tangentielle.

Cette apparition de germes sur les fibres est très hétérogène: la densité de germes qui reste toujours modérée, peut varier sur une même fibre et d'une fibre à une autre.

- A cette température de cristallisation, la vitesse de croissance des sphérolites<sup>10</sup> semble indépendante de la présence des fibres et de la nature de l'ensimage.
- Le fait que la densité de germes soit plus élevée dans les composites et en particulier dans ceux dont l'ensimage contient l'agent de couplage, se traduit par des tailles de sphérolites un peu plus faibles et des temps de cristallisation un peu plus courts<sup>11</sup> en moyenne dans les composites.
- Pendant la deuxième moitié de la cristallisation, on observe (*cf photo N°.II.A.4.b.1*) l'apparition de vides entre des groupes de sphérolites et ceci presque exclusivement dans les matériaux composites. On peut attribuer ceci au fait que l'augmentation de densité qui accompagne la cristallisation provoque un retrait microscopique important (*cf §.II.C.6.b.*) qui n'est pas accompagné d'un retrait macroscopique équivalent notamment du fait que, pour les composites, l'écartement entre lame et lamelle ne peut varier ce qui occasionne un déficit de matière fondue en fin de cristallisation.

#### **.II.A.4.c. Conclusion :**

Les différents résultats et observations des 2 paragraphes précédents sont cohérents entre eux et avec ceux obtenus par d'autres chercheurs dans des conditions sensiblement équivalentes [7-11].

On voit en particulier que, dans ces conditions de cristallisation qui ne sont pas comparables à celles existant réellement dans les pièces injectées, à aucun moment n'apparaissent de structures transcristallines.

Les modifications structurales imputables aux fibres ensimées sans agent de couplage sont extrêmement limitées. Elles concernent surtout la phase de nucléation mais la cristallinité globale du matériau reste tout à fait comparable à celle de la matrice correspondante non renforcée.

L'effet de l'agent de couplage est quant-à lui plus nettement marqué: sa présence entraîne une évolution sensible des températures et des cinétiques globales de cristallisation ainsi que des taux de cristallinité.

On peut rapprocher ceci de l'hypothèse émise par E.DEVAUX et B.CHABERT selon laquelle l'effet nucléant de certaines fibres, de certaines surfaces, serait dû à l'existence d'enchevêtrements macromoléculaires au voisinage immédiat des fibres [7].

Nous voyons ici que l'agent de couplage, qui contient effectivement des chaînes de PP modifié dont le rôle est d'établir une liaison physique entre la matrice et les fibres par interdiffusion et établissement de noeuds d'enchevêtrement avec les chaînes PP de la matrice, a un effet tout à fait sensible sur les processus de nucléation.

---

<sup>10</sup> Vitesse de croissance  $\equiv dr/dt$  avec  $r$ : rayon et  $t$ : temps

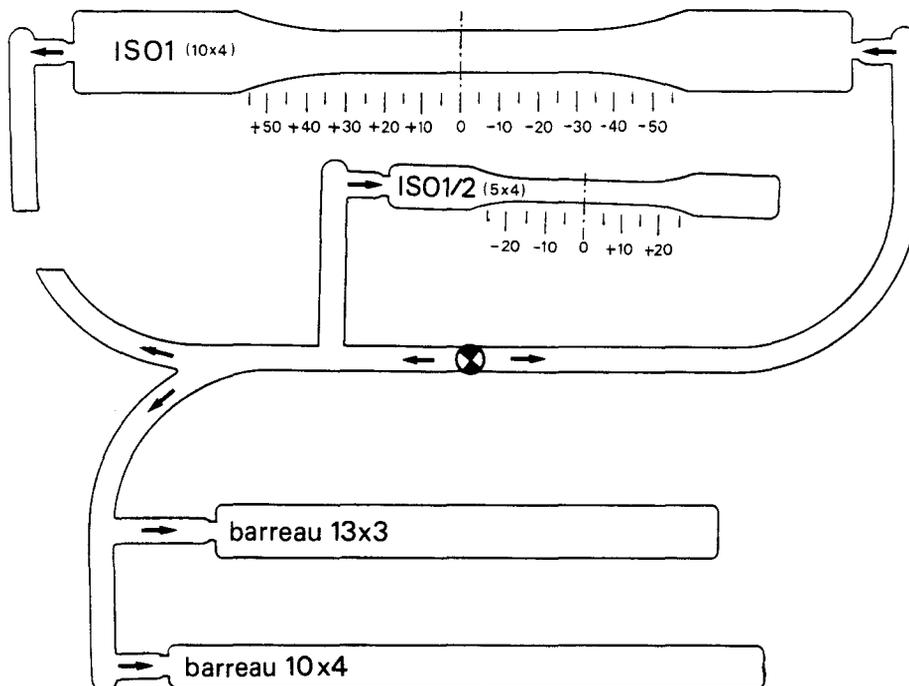
<sup>11</sup> A 130°C: cristallisation complète en  $\approx 45$  min pour H.O et en  $\approx 15$  à 20 min pour H.3OEC.

## .II.B. INJECTION DES EPROUVETTES

### .II.B.1. Paramètres d'injection

Les 12 matériaux de l'étude (cf §.I.E.3.) ont été injectés dans un moule grappe comportant 4 empreintes (cf fig N°.II.B.1.1.) monté sur une presse Billion H280/90tonnes instrumentée de manière à pouvoir suivre les variations de température et de pression à l'intérieur de l'outillage pendant toute la durée du cycle d'injection.

Fig N°.II.B.1.1: Moule grappe (cotes en mm)



Des essais préalables nous avaient permis de sélectionner une gamme de paramètres d'injection standard utilisables avec tous les matériaux qu'ils soient ou non renforcés de fibres (cf Tableau N°.II.B.1.2.).

Les travaux de KARIAN & SCHEIRER [12] sur l'optimisation des conditions d'injection du PP nous ont en particulier suggéré qu'une température d'injection d'environ 230°C était un bon compromis permettant d'injecter correctement à la fois les PP vierges et ceux renforcés de 30% de fibres de verre.

**Tableau N° II.B.1.2 : Paramètres standard utilisés pour l'injection dans le moule grappe.**

Vis	diamètre :	38mm
	vitesse :	50 T/min
Fourreau: profil de température	zone1 (alimentation):	180°C
	zone2 :	200°C
	zone3 :	220°C
	zone4 :	230°C
	zone5 (buse):	230°C
Température effective de la matière injectée:		236 à 237°C
Température du moule:		20 et 50°C
contre pression :		20bars
vitesse d'injection :		9,1cm <sup>3</sup> /sec
temps de remplissage du moule :		4,4sec
pression & temps de maintien :		800bars.15sec
temps de refroidissement :		40sec
durée totale d'un cycle :		72sec

Ces paramètres ont été retenus car ils permettent d'assurer à la fois:

- un malaxage et une homogénéisation corrects de la matière fondue,
- une dégradation thermique à priori limitée de la matrice [13,14] et une attrition raisonnable des fibres,
- l'absence de défauts visibles (*défauts de surface, bulles, retraits trop importants, gauchissements, etc...*) pour tous les matériaux,
- une bonne homogénéité des caractéristiques (*dimensions, masses*) pendant toute la durée de l'injection d'une série d'éprouvettes.

Des séries d'environ 250 grappes ont été injectées dans ces conditions standard pour chacun des 12 matériaux de l'étude.

Des séries plus courtes ont également été injectées dans des conditions non standard afin d'étudier en particulier l'influence des conditions d'injection sur les longueurs de fibres (*cf Annexes, §.VI.E*) et certains défauts de structure (*cf Annexes, §.VI.F*).

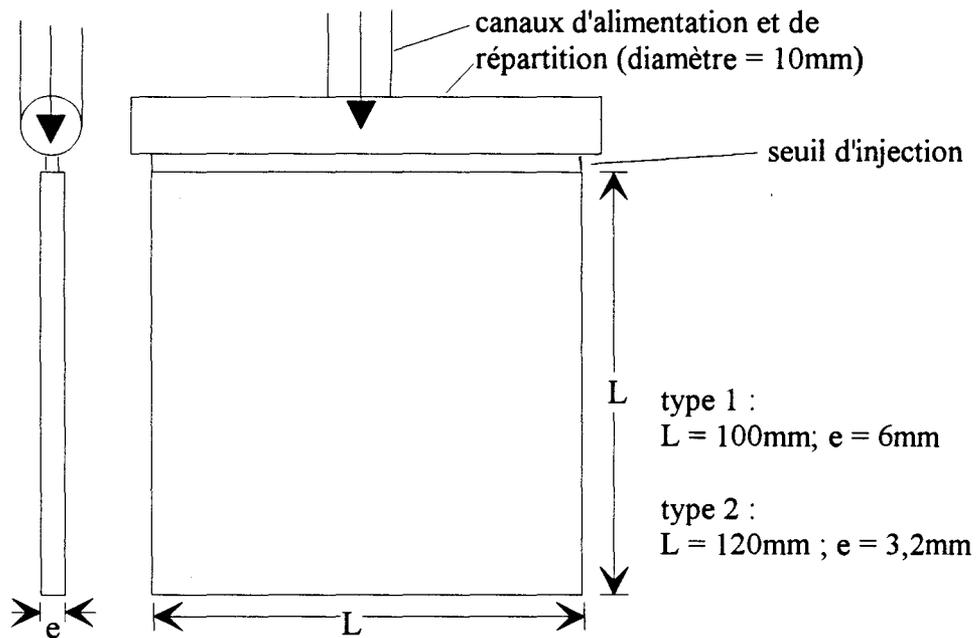
Le moule grappe a permis d'injecter simultanément 4 éprouvettes:

- une éprouvette haltère type ISO1: longueur totale: 200mm; longueur de la partie centrale calibrée: 65mm; section de la partie centrale: 10×4mm. Ces éprouvettes ont été utilisées pour l'étude de la résistance instantanée en traction (*cf §.III.A.*).
- une éprouvette haltère type ISO1/2: longueur totale: 100mm; longueur de la partie centrale calibrée: 32mm; section de la partie centrale: 5×4mm. Ces éprouvettes ont été surtout utilisées pour l'étude du comportement en choc traction (*cf §.III.B.*).
- un barreau de section 13×3,2mm et de longueur 130mm. Ces barreaux ont servi à l'étude des caractéristiques mécaniques dynamiques (*cf §.II.C.4.*) ainsi qu'à l'étude des caractéristiques à la rupture en choc Charpy sur éprouvettes entaillées (*cf §.IV.D.*).
- un barreau de section 10×4mm et de longueur 154mm. Ces barreaux ont servi à l'étude du comportement en choc Charpy sur éprouvettes non entaillées (*cf §.III.B.*).

Par la suite, 2 types de plaques carrées (*cf fig N°.II.B.1.3.*) ont été injectés au Centre de Recherches D.S.M de Geleen (NL) afin de réaliser un certain nombre d'essais complémentaires:

- traction à basse vitesse (*cf §.IV.B.*) et à grande vitesse (*cf §.IV.C.1.*) sur éprouvettes entaillées type "Compact Traction" (CT) pour les plaques de 100×100×6mm.
- choc polyaxial et choc Charpy sur éprouvettes entaillées (*cf §.IV.C.2.*) pour les plaques de 120×120×3,2mm.

Figure N°.II.B.1.3 : géométrie des 2 types de plaques injectées



Les granulés ont été préalablement séchés à 45°C avant d'être injectés dans un moule plaque à 2 empreintes monté sur une presse de marque Engel. Les paramètres d'injection étaient les suivants:

Vis	diamètre :	50mm
	vitesse :	50 T/min
Fourreau: profil de température	zone1 (alimentation):	220°C
	zone2 :	230°C
	zone3 :	240°C
	zone4 :	240°C
	zone5 (buse):	240°C
Température du moule:		50°C
vitesse d'injection :		39,4cm <sup>3</sup> /sec
temps de remplissage du moule :		4,2sec
pression & temps de maintien :		600bars.40sec
temps de refroidissement :		35sec
durée totale d'un cycle :		87sec

## .II.B.2. Homogénéité des éprouvettes injectées :

Comme l'a souligné récemment WENSKUS [15], la pesée des pièces injectées est, avec le contrôle dimensionnel, le moyen le plus simple pour vérifier rapidement l'homogénéité d'une production.

Lorsque ce contrôle est effectué immédiatement après chaque cycle d'injection, il peut même permettre de corriger en temps réel les paramètres permettant de résorber un éventuel début de dérive.

Dans le cas particulier des polymères renforcés de fibres de verre dont la masse volumique ( $\rho_v$ ) est plus élevée que celle de la matrice ( $\rho_m$ ), toute variation  $dX_{f,v}$  du taux volumique de fibres se traduit par une variation  $dM = V \cdot (\rho_v - \rho_m) \cdot dX_{f,v}$  de la masse de la pièce ( $V$  en est le volume).

Nous avons donc pesé toutes les grappes, éprouvettes et plaques injectées<sup>1</sup> et nous avons mesuré les taux de fibres d'un certain nombre d'entre elles.

Cette étude systématique est détaillée en annexe (cf §.VI.D.). Nous exposerons simplement ici les principaux résultats obtenus:

- Lorsque les températures (*fourreau, moule*) sont parfaitement stables et que les cycles d'injection se succèdent d'une manière parfaitement régulière dans le temps, la pesée des grappes ou des éprouvettes injectées est effectivement un moyen rapide et efficace de contrôle de la stabilité des taux de fibres à l'intérieur du matériau car toute variation de la masse est linéairement reliée à une variation du taux de fibres.
- Le malaxage qui se produit dans le système vis-fourreau joue un rôle extrêmement important dans l'homogénéisation du matériau fondu.
- Des phénomènes de formation puis de résorption d'agglomérats de fibres peuvent apparaître à l'intérieur de la buse d'injection. Ils entraînent une fluctuation anarchique des taux de fibres: Lors des cycles correspondant à la formation de ces agglomérats, les taux de fibres relevés dans le matériau injecté chutent de manière importante ( $X_{f,p}=30\% \rightarrow X_{f,p}=26\%$ ). A l'opposé, lors des cycles correspondant à l'élimination de ces agglomérats, les taux de fibres augmentent ( $X_{f,p}=30 \rightarrow X_{f,p}=32\%$ ).
- Cette variation anarchique des taux de fibres entraîne corrélativement une variation des caractéristiques mécaniques, notamment du module et de la contrainte à la rupture (cf Tab N°.II.B.1.4.).

Tableau N° .II.B.1.4 : Variations des caractéristiques mécaniques induites par des fluctuations accidentelles des taux de fibres dans C.30EC.I20

taux de fibres (en poids)	26,0%	30%	31,8%
module (GPa)	5,55±0,05	6,35±0,05	6,80±0,05
contrainte à la rupture (MPa)	58±1	61,5±1	63,5±1

- Nous avons pu, en modifiant la géométrie de la buse, l'état de surface de sa face intérieure et sa régulation thermique, éliminer en grande partie ces fluctuations anarchiques des masses et des taux de fibres.

<sup>1</sup> Ces pesées ont été effectuées:

- en temps réel, c'est à dire dès la sortie du moule, pour toutes les grappes et éprouvettes injectées à l'Ecole des Mines de Douai.
- en différé, c'est à dire environ une semaine après injection, pour les plaques injectées chez D.S.M.

- Les taux de fibres mesurés sont toujours très homogènes à l'intérieur d'une même grappe (cf Tab N°.II.B.1.5.).

Tableau N°.II.B.1.5 : Taux de fibres mesurés à l'intérieur d'une grappe type en H.30NR.I50.

Localisation		Tx de fibres (±0,05%)
<b>canaux d'alimentation</b>		<b>29,50%</b>
<b>épreuve de traction ISO1</b>	<i>tête coté seuil d'injection</i>	29,35%
	<i>partie centrale</i>	29,75%
	<i>tête coté fond</i>	29,85%
	<b>moyenne</b>	<b>29,65%</b>
<b>barreau 10×4×154mm</b>	<i>moitié coté seuil d'injection</i>	29,45%
	<i>moitié coté fond</i>	29,65%
	<b>moyenne</b>	<b>29,55%</b>

On remarque toutefois qu'apparaît, et ceci de manière absolument systématique, une variation du taux de fibres dans le sens longitudinal à l'intérieur de chaque éprouvette. et en particulier pour les éprouvettes ISO1. Des phénomènes de ségrégation longitudinale tout à fait comparables ont été observés par R.P.HEGLER & al. dans des éprouvettes injectées chargées de particules et de fibres de verre [16,17]. Les auteurs ont observé que ces inhomogénéités de répartition dépendent essentiellement des géométries respectives du moule et des charges mais ils n'en ont pas proposé d'interprétation.

- La pesée systématique de toutes les éprouvettes et l'établissement de lois de corrélation fiables entre masses et taux de fibres nous a permis non seulement d'améliorer l'homogénéité des séries d'éprouvettes mais surtout de **prévoir la valeur du taux de fibres à l'intérieur de chaque éprouvette**, nous permettant ainsi de constituer des lots d'éprouvettes en matériaux différents mais rigoureusement identiques du point de vue de leurs taux de fibres. **Ceci nous a permis d'éliminer une cause majeure de dispersion des résultats expérimentaux.**

Nous savons qu'après la mise en oeuvre, les caractéristiques structurales, physiques et mécaniques des thermoplastiques sont susceptibles d'évoluer dans le temps.

Les différents mécanismes non chimiques (*transferts de phases, diffusion, relaxations de contraintes internes, développement de défauts, etc...*) à l'origine de cette évolution sont regroupés sous le terme générique de **vieillesse physique** (*physical ageing*).

La majeure partie des études qui ont été réalisées dans le passé ont porté sur les polymères amorphes [18,19] mais plus récemment, les chercheurs se sont intéressés au cas plus complexe des polymères semi-cristallins [20-22].

Dans le cas particulier du PP, YUE & MSUYA ont montré que la vitesse de refroidissement pendant la mise en oeuvre a plus d'effet sur le vieillissement ultérieur que le taux de cristallinité proprement dit [23].

Pour CHEN & WHITE, le vieillissement physique du PP est accompagné d'une augmentation de densité et la présence de charges comme des fibres de verre ralentit cette densification [24].

TROTIGNON & VERDU ont quant à eux observé que, dans le cas du PP non renforcé, le développement de contraintes internes dues à des réarrangements dans la phase amorphe peut jouer un rôle important dans le vieillissement physique et après injection, les caractéristiques mécaniques (*module et contrainte au seuil*) évoluent dans le temps de façon non monotone et se stabilisent au terme d'environ 3 semaines de vieillissement à température ambiante [25].

Compte tenu de ces différentes observations, **nous avons stocké les éprouvettes injectées pendant une durée d'au moins 4 semaines à +23°C avant toute caractérisation mécanique.**

## **.II.C. CARACTERISATION STRUCTURALE DES EPROUVETTES INJECTEES**

Nous avons déjà, dans le chapitre précédent, abordé la caractérisation structurale des éprouvettes lorsque nous avons évoqué la nécessité de mettre au point des méthodes simples nous permettant de réguler puis de contrôler rapidement et efficacement les taux de fibres

- d'un lot d'éprouvettes à un autre de composition différente,
- entre les grappes d'un même lot,
- entre les différentes éprouvettes d'une même grappe,
- et à l'intérieur d'une même éprouvette.

Nous allons maintenant pousser plus loin cette caractérisation structurale en nous intéressant plus particulièrement à 3 paramètres dont nous connaissons le rôle important sur le plan des caractéristiques mécaniques: la **crystallinité** de la matrice, les **orientations** et les **longueurs de fibres**.

Nous caractériserons également les éprouvettes en **spectroscopie mécanique**. Les spectres d'amortissement peuvent en effet fournir des renseignements précieux sur certaines particularités microstructurales des matériaux et faciliter l'interprétation de certaines transitions de comportement macroscopique qui seront mises en évidence par la suite (*cf §.III.*).

Nous terminerons ce chapitre en évoquant la présence d'un certain nombre de défauts de structure à l'intérieur des pièces injectées. Les 2 principaux sont les **porosités** et les **microfissures**. Nous essayerons d'en déterminer les origines ainsi que les incidences sur les caractéristiques mécaniques, notamment celles à la rupture.

### **.II.C.1. Cristallinités :**

De la même manière que pour les matériaux avant injection (*cf § .II.A.4.*), nous avons caractérisé la cristallinité des éprouvettes injectées par AED et par microscopie.

Cette caractérisation systématique a porté essentiellement sur les éprouvettes injectées dans le moule grappe. Des contrôles effectués sur les 2 types de plaques injectées ont fait apparaître des tendances générales tout à fait comparables à celles relevées sur les éprouvettes du moule grappe.

### .II.C.1.a. Analyse Enthalpique Différentielle :

Nous avons réalisé, grâce à une micro-scie diamantée BUEHLER<sup>1</sup>, des coupes transverses d'épaisseur 1mm dans la partie centrale des différentes éprouvettes injectées dans le moule grappe.

Des essais préliminaires avaient permis de vérifier que cette méthode de prélèvement ne perturbe absolument pas la structure et que les résultats obtenus sont véritablement représentatifs du matériau injecté.

L'étude systématique en AED a surtout été réalisée sur les éprouvettes de traction ISO1/2 car une coupe transversale de la zone centrale calibrée d'une telle éprouvette est un parallélépipède d'environ 5×4×1mm qui peut être placé directement dans une capsule d'analyse et fournir des résultats représentatifs à coup sûr de la cristallinité moyenne dans cette partie de l'éprouvette.

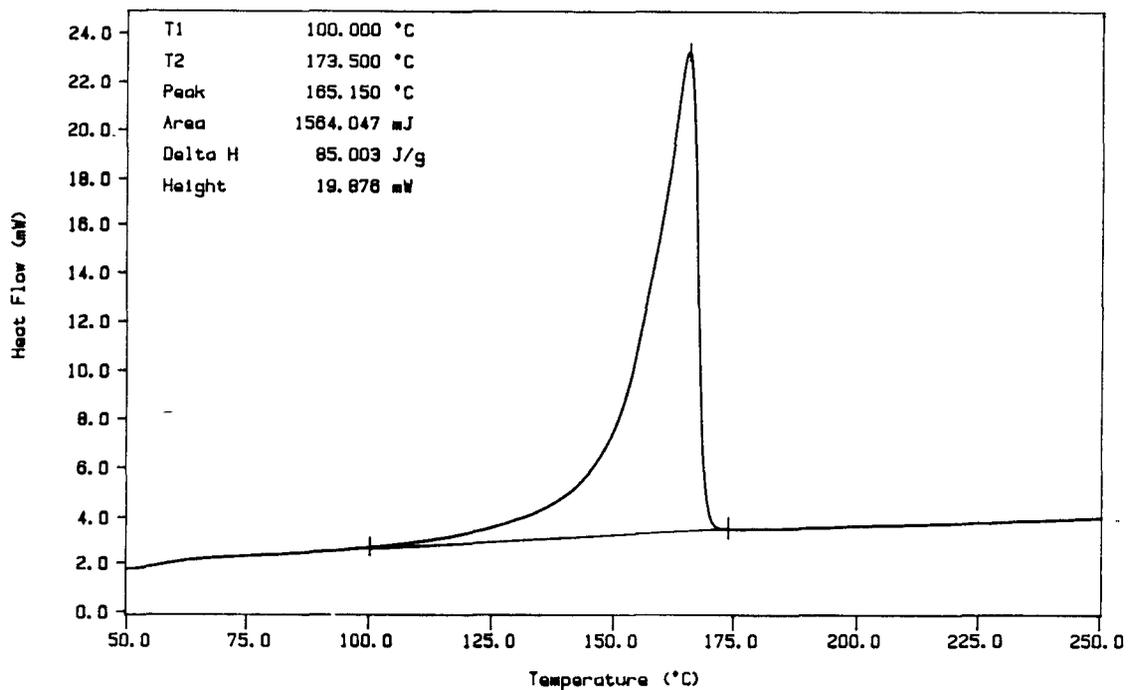
Les résultats obtenus avec les autres éprouvettes du moule grappe sont comparables à ceux que nous présentons ici, obtenus avec les éprouvettes ISO1/2.

Les thermogrammes de fusion ont été réalisés à +10°C/min et dépouillés de la même manière que lors de la caractérisation des matériaux avant injection (cf §.II.A.4.a.).

#### **Forme des thermogrammes de fusion:**

Nous avons reporté ci-après les thermogrammes de fusion de H.0.I50; C.0.I50; H.30EC.I50 et C.30EC.I50 (cf figs N°.II.C.1.a.1. à .II.C.1.a.4.).

Fig N°.II.C.1.a.1.: Thermogramme de fusion de H.0.I50.



<sup>1</sup> diamètre du disque: 100mm; épaisseur: 0,3mm; vitesse: ≈60T/min; lubrifiant: eau.

Fig N° II.C.1.a.2.: Thermogramme de fusion de C.0.I50.

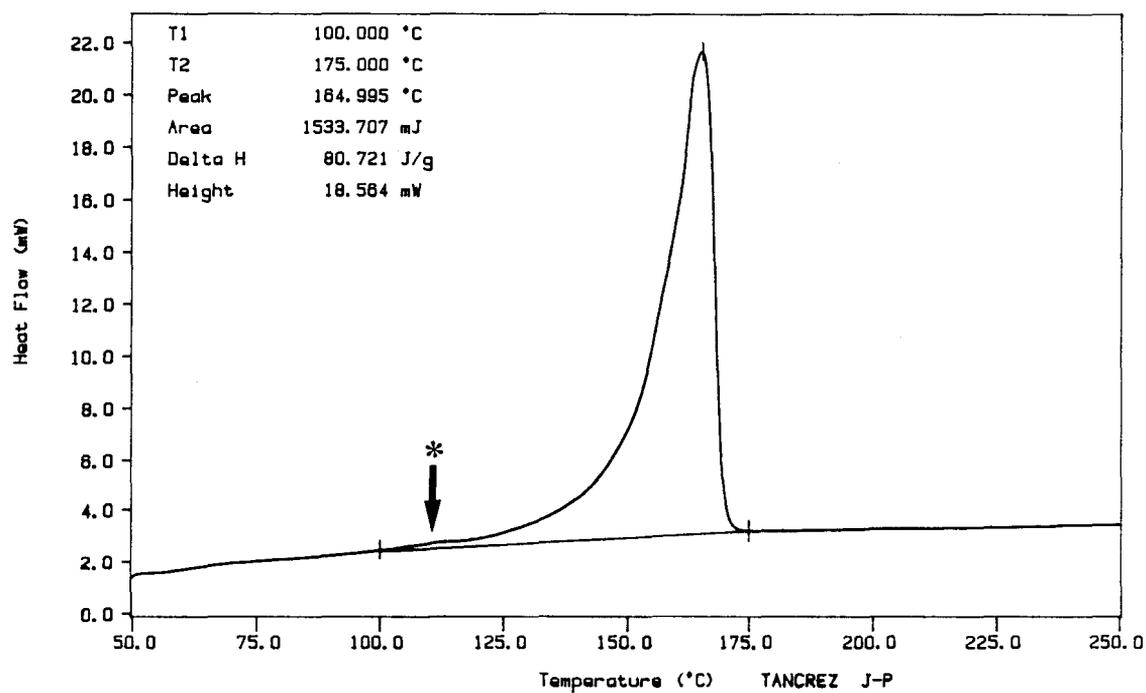


Fig N° II.C.1.a.3.: Thermogramme de fusion de H.30EC.I50.

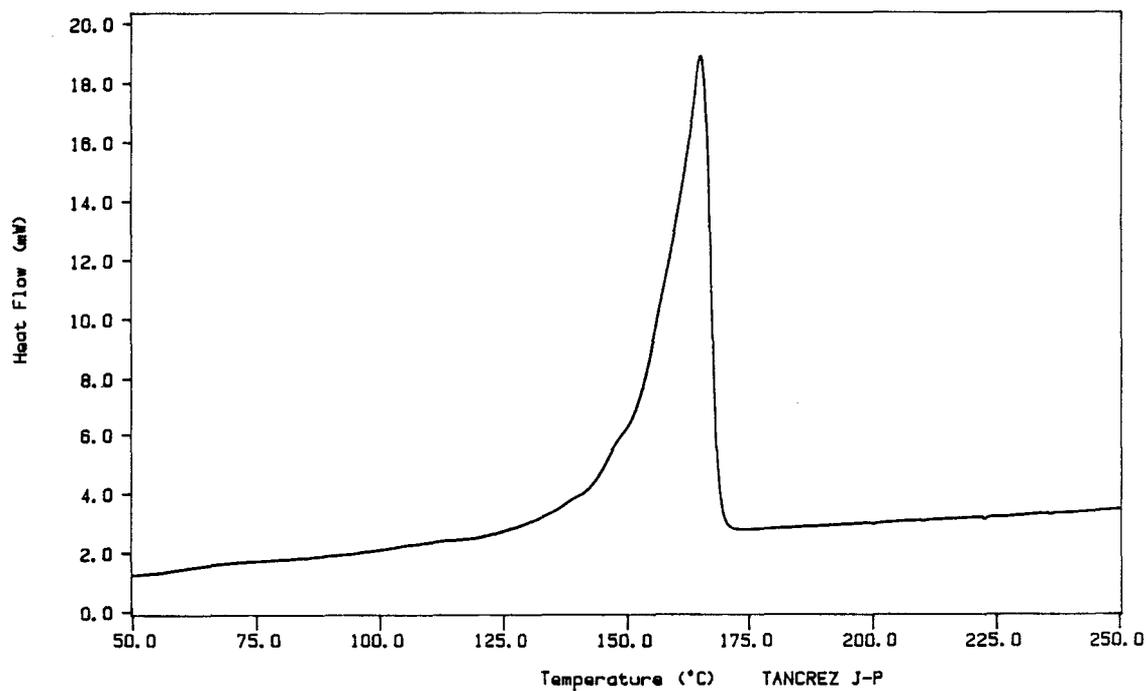
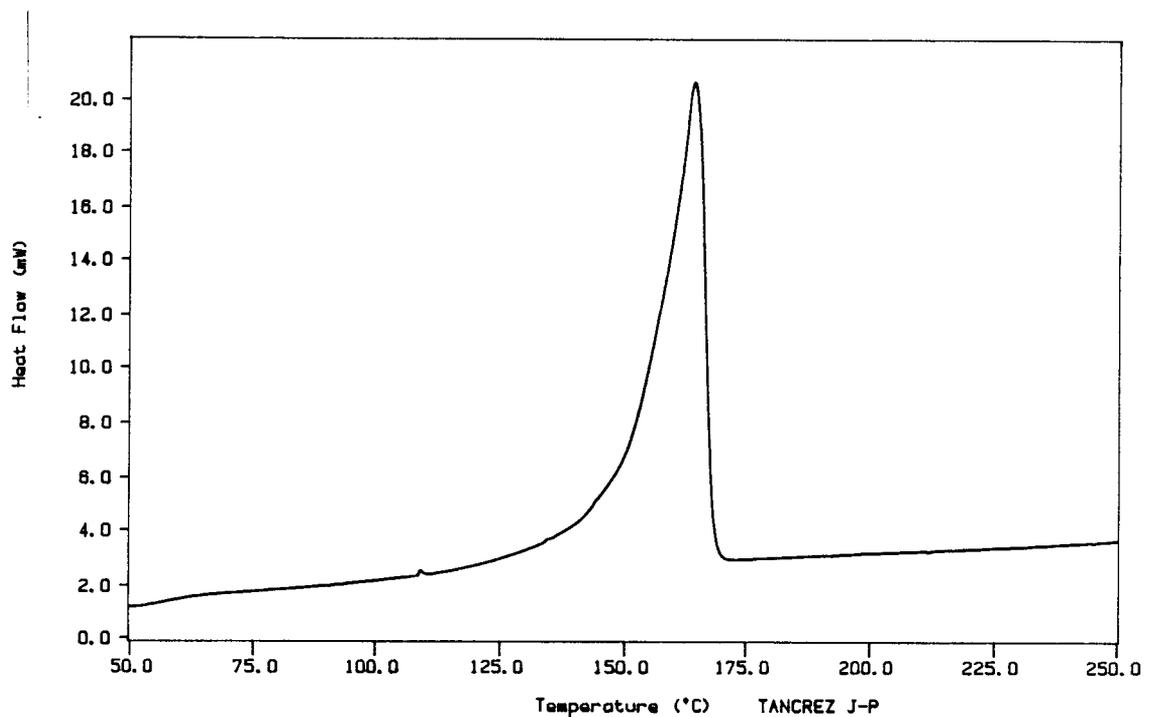


Fig N° II.C.1.a.4.: Thermogramme de fusion de C.30EC.I50.



On remarque immédiatement que ces thermogrammes ont tous la même allure: un pic unique dont le maximum est situé à  $165 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Le renflement associé à la fusion de la phase cristalline PE est, comme dans le cas des matériaux cristallisés à  $-40^\circ\text{C}/\text{min}$  (cf fig N° II.A.4.a.5.) toujours visible vers  $111-112^\circ\text{C}$  sur le thermogramme de fusion de C.0.I50.

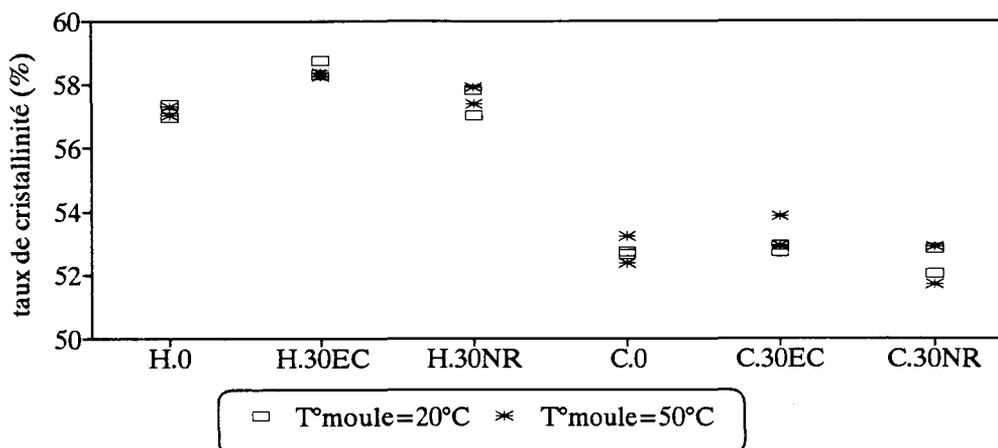
Les thermogrammes de H.30NR.I50, de C.30NR.I50 et des 6 matériaux injectés dans le moule à  $+20^\circ\text{C}$  ont tous cette même allure générale avec un maximum à  $+165^\circ\text{C}$ .

### Taux de cristallinité :

Tableau N° II.C.1.a.5.: Taux de cristallinité moyens dans les éprouvettes ISO1/2

		H.0	H.30EC	H.30NR	C.0	C.30EC	C.30NR
Taux de cristallinité par rapport à la masse totale de polymère	I20	56,7%	58,6	57,4	52,7	52,8	52,4
	I50	57,1	58,3	57,6	52,8	53,0	52,3
Taux de cristallinité par rapport à la masse totale de PP	I20	56,7	58,6	57,4	61,3	61,4	60,9
	I50	57,1	58,3	57,6	61,4	61,6	60,8
évolution par rapport à la matrice non renforcée	I20	0	+1,9%	+0,7%	0	+0,1%	-0,3%
	I50	0	+1,2%	+0,5%	0	+0,2%	-0,5%

Fig N° II.C.1.a.5.: Taux de cristallinité moyens dans les éprouvettes ISO1/2



On remarque (cf fig. et tab. N° II.C.1.a.5.) que:

- Les taux de cristallinité moyens sont pratiquement identiques dans les éprouvettes injectées dans le moule à +20°C (I20) et dans celles injectées dans le moule à +50°C (I50). Ils sont nettement plus faibles (-5,5 à -8,5%) que ceux relevés dans les mêmes matériaux cristallisés à -40°C/min (cf tab N° II.A.4.a.7.). Ceci est dû à la vitesse de refroidissement plus élevée des matériaux injectés.
- Comme lors de la cristallisation à -40°C/min, les taux de cristallinité sont, de manière logique, plus élevés dans les matériaux à matrice homopolymère que dans ceux à matrice copolymère. Si on les ramène à la masse de PP théoriquement présent dans la matrice, ils deviennent alors, comme au paragraphe II.A.4.a., systématiquement plus élevés dans les matériaux à matrice copolymère. Il faut bien entendu faire la même réserve relative à l'intégration du pic de fusion du PE lors de la mesure de l'aire du pic de fusion du PP.
- L'effet des fibres ensimées avec et sans agent de couplage sur le taux de cristallinité global est beaucoup plus faible que celui que nous avons observé pour les matériaux cristallisés à -40°C/min: Il est quasi inexistant pour les composites à matrice copolymère et il est très limité pour ceux à matrice homopolymère. Cette diminution de l'effet nucléant des fibres de verre lorsque la vitesse de refroidissement augmente avait déjà été observée par B.CHABERT & al [26] et H-J.TAI & al [8].

Des essais complémentaires en AED ont été réalisés par la suite sur certaines éprouvettes du moule grappe (cf §.VI.F.).

Ils ont permis en particulier de mettre en évidence des taux de cristallinité très différents en peau et en coeur. Pour une éprouvette ISO1 en H.30EC.I50 injectée dans les conditions standard, ils sont respectivement de

- 72% dans la zone centrale de 1mm d'épaisseur (*≈coeur*)
- 58% en moyenne dans les 2 zones externes restantes de 1,5mm d'épaisseur (*≈peaux*).

## **.II.C.1.b. Observation microscopique :**

### **Méthodes expérimentales:**

L'observation des structures cristallines présentes à l'intérieur d'un polymère moulé par injection ne présente pas de difficultés particulières lorsque celui-ci ne renferme pas de charges minérales dures et cassantes. Il suffit en effet d'effectuer des coupes microtomiques que l'on observe ensuite par microscopie optique en lumière polarisée transmise [27].

C'est le procédé que nous avons utilisé pour les 4 PP non renforcés: H.O.I20, H.O.I50, C.O.I20 & C.O.I50.

En ce qui concerne les composites, la présence des fibres de verre complique singulièrement la situation.

Nous pouvons faire un rapide bilan des techniques expérimentales existantes et des essais que nous avons réalisés.

### **Observation en transmission:**

Il est assez difficile d'imaginer que l'on puisse réaliser des coupes microtomiques de composites PP-FV sans perturber sévèrement la structure de la matrice. C'est pourtant la technique qu'ont employée A.MISRA & al avec ce type de matériau [28,29]. Les tentatives que nous avons effectuées se sont toutes révélées infructueuses même après avoir essayé d'éliminer les fibres de verre proches de la surface par attaque à l'acide fluorhydrique.

D.S.PARKER et A.F.YEE ont quant à eux utilisé avec succès une technique de réalisation de lames minces, classique en pétrographie, sur un certain nombre de composites à matrice thermoplastique [30]. Les essais que nous avons réalisés se sont ici aussi révélés infructueux: Le PP et/ou les fibres de verre se décollaient systématiquement de la lame de verre support lors des dernières phases de l'amincissement.

### **Observation en réflexion**

La technique consiste à polir une face d'un échantillon en PP-FV puis à effectuer une attaque chimique sélective touchant préférentiellement les zones amorphes et laissant intactes les zones cristallines.

Les structures ainsi "révélées" peuvent ensuite être observées

- en microscopie optique: grâce à la technique de contraste interférentiel Nomarski de manière à accentuer le contraste dû au relief qui est très faible.
- en microscopie électronique à balayage (MEB): C.G'SELL & al ont récemment montré qu'on pouvait ainsi effectuer des observation très fines des différents types de sphérolites du PP [31].
- en microscopie électronique par transmission sur répliques de la surface. Nous citons pour mémoire cette technique délicate à mettre en oeuvre<sup>2</sup> mais potentiellement très riche que nous n'avons pas employée. Elle a permis dans le passé, la visualisation de l'organisation des lamelles cristallines à l'intérieur des sphérolites de PP [32,33] et de PE [34-37].

---

<sup>2</sup> Elle nécessite en effet la réalisation de répliques de la surface attaquée.

Du fait que le MEB dont nous disposons ne nous permettait pas d'avoir un contraste topographique suffisant, nous avons observé les composites injectés en contraste Nomarski après les avoir attaqués pendant 4H à +23°C à l'aide d'une solution permanganique élaborée d'après les données trouvées dans la littérature [32,34] et constituée de:

.60% en volume d'acide Phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
.40% en volume d'acide Sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
.0,5% en poids de permanganate de potassium	KMnO <sub>4</sub>

Ce type de solution d'attaque, classique pour les polyoléfines, est souvent utilisé pendant des temps plus courts ( $\approx 1H$ ) mais sous ultra-sons ce qui permet d'accélérer l'attaque et surtout de la rendre plus uniforme.

Nous avons remarqué pour notre part que dans les PP-FV injectés où, comme nous le verrons plus loin existent des contraintes internes et des défauts de structure, l'emploi des ultra-sons peut provoquer l'apparition de défauts nouveaux et/ou l'extension de défauts déjà existants et par là même fausser l'observation. C'est pourquoi nous avons toujours utilisé des techniques de découpe et de polissage "douces" et **systématiquement banni l'usage des ultra-sons.**

### Observations:

L'observation en lumière polarisée de coupes microtomiques transverses<sup>3</sup> réalisées dans la partie centrale d'éprouvettes ISO1 en PP homopolymère non renforcé (H.O.I50) permet de mettre en évidence un gradient de structures sphérolitiques entre le coeur et la peau de l'éprouvette (*cf photo N°.II.C.1.b.1*).

Une observation plus détaillée (*cf photo N°.II.C.1.b.2*) montre que ce gradient de structures est constitué de 6 zones successives repérées de **a** à **f** du coeur vers la peau:

- La zone de coeur (*zone a*) a environ 2mm d'épaisseur. Elle est relativement homogène et est constituée de gros sphérolites de phase  $\alpha$  d'environ 40 à 50 $\mu$ m de diamètre (*cf photo N°.II.C.1.b.3*). Les limites entre les sphérolites sont nettes et dans la majorité des cas rectilignes.
- La zone de peau (*zone f*) a environ 30 $\mu$ m d'épaisseur et ne présente pas de biréfringence visible en microscopie optique. Elle ne doit pas pour autant être considérée comme amorphe. J-P.TROTIGNON & J.VERDU [38,39] ont en effet montré qu'elle est partiellement cristalline mais constituée d'entités trop petites pour être identifiées en microscopie optique.
- Les zones **b**, **c** et **e**, qui sont situées entre les 2 précédentes sont constituées de sphérolites de phase  $\alpha$  très biréfringents dont la taille décroît du coeur (*zone b: diamètre moyen  $\approx 40\mu$ m*) vers la peau (*zone e: diamètre moyen  $\approx 10\mu$ m*).
- On observe enfin une zone sombre (*zone d*) peu biréfringente d'épaisseur 30 à 50 $\mu$ m située à environ 250 $\mu$ m de la peau. On peut expliquer l'existence de cette zone peu biréfringente grâce aux travaux de VERDU & TROTIGNON [38,39] qui ont montré que dans une pièce injectée en PP, le taux de cristallinité local varie en fonction de la distance

---

<sup>3</sup> dimensions: 10x4x0,01mm

à la peau et qu'il existe notamment un minimum relatif de ce taux de cristallinité situé à une profondeur variant avec la pression de maintien ( $300\mu\text{m}$  à  $0\text{MPa}$ ;  $250\mu\text{m}$  à  $11\text{MPa}$ ;  $130\mu\text{m}$  à  $80\text{MPa}$ ) et cohérente avec nos observations. Cette chute locale du taux de cristallinité a été attribuée par les auteurs à l'effet de trempe du pic de pression de maintien conjugué au refroidissement.

Cette stratification transverse des morphologies cristallines dans les pièces injectées en PP a fait l'objet de très nombreux articles qu'il est impossible de tous citer ici. Les principaux ont été récemment répertoriés par FUJIYAMA & WAKINO [40].

L'origine de cette stratification transverse est extrêmement complexe et elle dépend de nombreux paramètres liés au matériau (*masses moléculaires, agents nucléants...*) et aux conditions d'injection (*température, vitesse, pression d'injection; température du moule; pression de maintien; vitesse de refroidissement; géométries...*). Le nombre de zones différentes identifiées dépend des paramètres cités précédemment et varie suivant les auteurs.

Cette apparente disparité est expliquée au moins en partie par le fait que l'identification des différentes zones est assez subjective. Par exemple, TROTIGNON & VERDU n'identifient que 4 zones [39] mais leur zone centrale N°4 intègre en fait ce que nous avons scindé en 3 zones **a**, **b** & **c**.

Il est surtout important de noter que ces morphologies cristallines ont une influence sur les caractéristiques mécaniques du PP injecté, aussi bien pour ce qui est des caractéristiques en sollicitation quasi statique [41,42] que pour celles au choc [43,44] ou même celles en fatigue [45].

---

Dans le cas du Copolymère non renforcé (C.0.I50), on observe la même structure coeur-peau en 6 zones successives (*cf photo N°.II.C.1.b.4*) que pour H.0.I50 avec toutefois les différences suivantes:

- Les limites des sphérolites de phase  $\alpha$  sont beaucoup moins nettes que pour l'homopolymère. Ceci est particulièrement évident dans la zone de coeur.
- De gros sphérolites de phase  $\beta$  (*diamètres: 10 à 80 $\mu\text{m}$* ) très brillants et de biréfringence négative nettement marquée (*cf photo N°.II.C.1.b.5*) sont visibles dans les zones **b** et **c** ainsi qu'à la limite entre la zone de coeur et la zone **b**.
- L'interposition d'une lame d'onde dans le faisceau lumineux transmis révèle la présence des petits nodules PE+EPR (*diamètres: 1 à 3 $\mu\text{m}$ , cf photo N°.II.C.1.b.6*). Ils sont uniformément répartis à l'intérieur et aux frontières des sphérolites et leur absence de biréfringence est due au caractère amorphe de leur couche périphérique EPR.

---

L'observation des PP renforcés de fibres en contraste interférentiel Nomarski sur coupes polies et attaquées chimiquement montre que les structures sphérolitiques y sont assez semblables à celles observées dans les PP non renforcés (*cf photo N°.II.C.1.b.7*). Les gradients de structures cristallines et les diamètres de sphérolites sont en particulier tout à fait comparables.

On peut toutefois noter l'existence de rares structures transcristallines dans le prolongement de certaines fibres situées la plupart du temps dans ce qui correspondrait à la zone c des éprouvettes en PP non renforcé (cf photos N°.II.C.1.b.8 & .II.C.1.b.9).

Il faut remarquer que le polissage puis l'attaque chimique entraînent l'apparition d'un relief relativement important entre les fibres et la matrice. De ce fait, au voisinage des fibres, la surface d'observation n'est pas plane mais présente un relief un peu comparable à un ménisque. Cette particularité associée à la très faible profondeur de champ du microscope optique rend impossible l'observation fine de la matrice au voisinage immédiat des fibres. Les structures transcristallines que nous avons observées étaient de ce fait toujours situées autour ou dans le prolongement de fibres faisant avec le plan de coupe un angle assez faible.

Le fait que ces structures transcristallines aient été observées:

- de manière sporadique,
- surtout dans la zone de l'éprouvette où les contraintes de cisaillement sont en principe les plus élevées,
- indépendamment de la nature de l'ensimage
- non pas directement sur les fibres mais dans le prolongement de certaines d'entre-elles,

confirme que, comme nous l'avions évoqué précédemment (cf §.II.A.4.), leur apparition est surtout liée aux contraintes de cisaillement à l'interface fibres-matrice.

**Nous voyons donc que, hormis la présence de rares zones transcristallines, la présence des fibres de verre ensimées avec ou sans agent de couplage, ne provoque pas de modifications notables des structures cristallines visibles dans la masse de la matrice PP.**

## II.C.2. Orientation des fibres :

Nous avons observé les orientations des fibres dans les éprouvettes injectées par microscopie optique en réflexion sur coupes polies.

Un certain nombre de notions relatives aux erreurs d'interprétation qui peuvent résulter de l'observation des fibres sur coupes polies sont développées en annexe (cf §.VI.C.). Il faut en particulier insister sur le fait que **ce type d'observation conduit à une très importante sous-estimation de la proportion de fibres parallèles au plan de coupe.**

Cette caractérisation qualitative de l'orientation a été complétée lorsque cela était possible et utile par une caractérisation quantitative. Nous avons pour cela utilisé le concept de fonction d'orientation<sup>4</sup> introduit par VINCENT & AGASSANT [46,47]:

$$f_o = \frac{2 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad \text{avec} \quad \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\sum_i n_i \cdot \cos^2 \theta_i}{\sum_i n_i} \quad \{ \text{II.C.2.1.} \}$$

Où  $n_i$  est le nombre de fibres appartenant au plan d'observation et faisant l'angle  $\theta_i$  avec une direction de référence que nous avons pour notre part toujours identifiée à la direction d'injection.

Rappelons que cette fonction d'orientation est égale à +0,5 lorsque toutes les fibres sont parallèles à la direction de référence, 0 lorsque les fibres sont orientées aléatoirement par rapport à cette direction, -0,5 lorsque toutes les fibres lui sont orthogonales.

Les caractéristiques principales et les limites de ce concept de fonction d'orientation et de la méthode expérimentale que nous avons employée sont exposées en annexe (cf §.VI.C.).

Pour présenter les résultats expérimentaux, nous avons regroupé les 6 géométries d'éprouvettes en 3 familles:

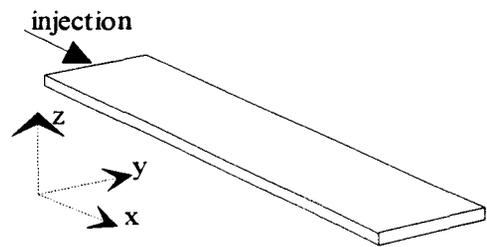
- les barreaux à section constante (*barreaux de 130×13×3,2 & 154×10×4 mm*),
- les éprouvettes de forme haltère (*ISO1 & ISO1/2*),
- les plaques carrées injectées en nappe (*120×120×3,2 & 100×100×6 mm*).

Pour toutes les éprouvettes, les orientations sont indiquées par rapport au même repère de référence xyz (cf schéma ci-après):

### <sup>4</sup> Remarques:

- Certains auteurs comme K.FRIEDRICH et J.KARGER-KOCSIS utilisent ce même concept de fonction d'orientation sans le facteur 1/2 dans l'équation N°.II.C.2.1..  $f_o$  varie alors entre -1 et +1.
- Nous aurions pu également utiliser d'autres "fonctions d'orientation" comme par exemple la fonction de HERMAN-STEIN  $f = (1/2) \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1)$  couramment utilisée pour quantifier l'orientation des chaînes macromoléculaires par dichroïsme I-R.

- x : axe longitudinal et direction d'injection,
- y : largeur de l'éprouvette,
- z : épaisseur de l'éprouvette (3,2 ; 4 ou 6 mm),
- coupe longitudinale : parallèle à xz ,
- coupe transverse : parallèle à yz .



Les histogrammes et les fonctions d'orientation ont toujours été réalisés et calculées à partir d'observations effectuées sur des coupes parallèles au plan xy.

Précisons tout de suite que nous n'avons jamais clairement identifié sur les coupes polies de véritables zones de peau dans lesquelles les fibres seraient orientées aléatoirement et parallèlement à la surface de l'éprouvette (*plan xy*). Nous avons de ce fait, par la suite, appelé "peau" la zone où les fibres ont une orientation plutôt longitudinale par opposition au "cœur" où l'orientation est plutôt transverse.

La caractérisation qualitative de coupes polies par observation microscopique n'a pas révélé d'évolution particulière des orientations avec la nature de la matrice, la présence de l'agent de couplage dans l'ensimage ou la température du moule.

Nous verrons par contre que la caractérisation quantitative par le biais des histogrammes et des fonctions d'orientation a mis en évidence une dépendance de l'orientation dans la zone de peau (*i.e. de cisaillement*) vis-à-vis de la température du moule.

### Barreaux à section constante :

On observe sur une coupe longitudinale réalisée dans la partie centrale ( $\approx 65\text{mm du seuil}$ ) d'un barreau de  $130 \times 13 \times 3,2\text{mm}$  que celui-ci est composé d'une zone de cœur où les fibres semblent avoir une orientation plutôt transverse enserrée entre 2 zones de peau où les fibres ont une orientation plutôt longitudinale (*cf photo N°.II.C.2.1.*).

Les 3 zones précédentes ont sensiblement la même épaisseur et la transition cœur-peau apparaît nettement.

La partie centrale ( $\approx 77\text{mm du seuil}$ ) d'un barreau de  $154 \times 10 \times 4\text{mm}$  présente elle aussi une structure cœur-peau où les trois zones ont sensiblement la même épaisseur ( $\approx 1,3\text{mm}$ ) mais la transition cœur-peau est ici moins nette que dans le cas du barreau de  $130 \times 13 \times 3,2\text{mm}$  (*cf photo N°.II.C.2.2.: coupe longitudinale*).

On note également la présence de porosités affectant une zone d'environ  $0,6\text{mm}$  d'épaisseur. Nous reviendrons plus loin sur ces porosités (*cf §.II.C.5.*) et nous essayerons alors de préciser leur origine ainsi que leur influence sur le comportement à la rupture.

On observe sur une coupe transverse (*cf photo N°.II.C.2.3.*) réalisée au même endroit ( $\approx 77\text{mm du seuil}$ ) que la transition cœur-peau est difficile à situer avec précision et que la densité apparente de fibres dans la zone de peau est beaucoup plus élevée que sur la coupe longitudinale de la photo précédente.

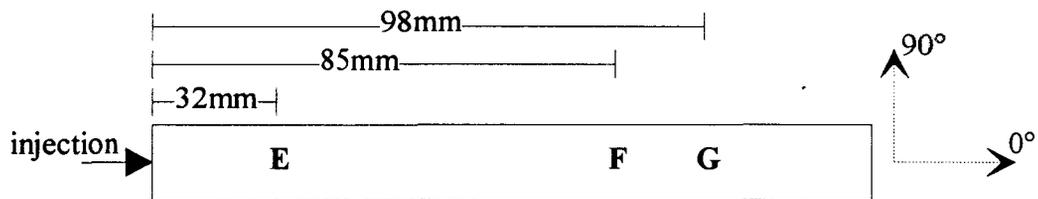
Ceci est parfaitement cohérent avec les remarques faites en annexe sur les erreurs d'interprétation pouvant résulter de l'observation des fibres sur coupes polies (*cf §.VI.C.*) et confirme le fait qu'en peau l'orientation est essentiellement longitudinale.

Si on réalise des coupes longitudinales de ces 2 types de barreaux non plus uniquement dans leur partie centrale mais sur toute leur longueur, on se rend compte qu'immédiatement après le seuil, à cause de l'effet de divergent apparaissant après le passage de celui-ci, l'orientation semble transverse sur toute l'épaisseur (cf photo N°.II.C.2.4.).

En peau, l'orientation devient progressivement longitudinale au fur et à mesure que l'on s'éloigne du seuil, alors qu'en coeur, l'orientation apparemment transverse semble quant-à elle ne pas évoluer.

La caractérisation quantitative permet de préciser ces diverses observations. Nous avons mesuré cette orientation dans 3 zones des barreaux de  $130 \times 13 \times 3,2$ mm. (E, F, G, cf fig N°.II.C.2.1.).

Fig N° II.C.2.1.: zones de mesure de l'orientation dans les barreaux de  $130 \times 13 \times 3,2$ mm.

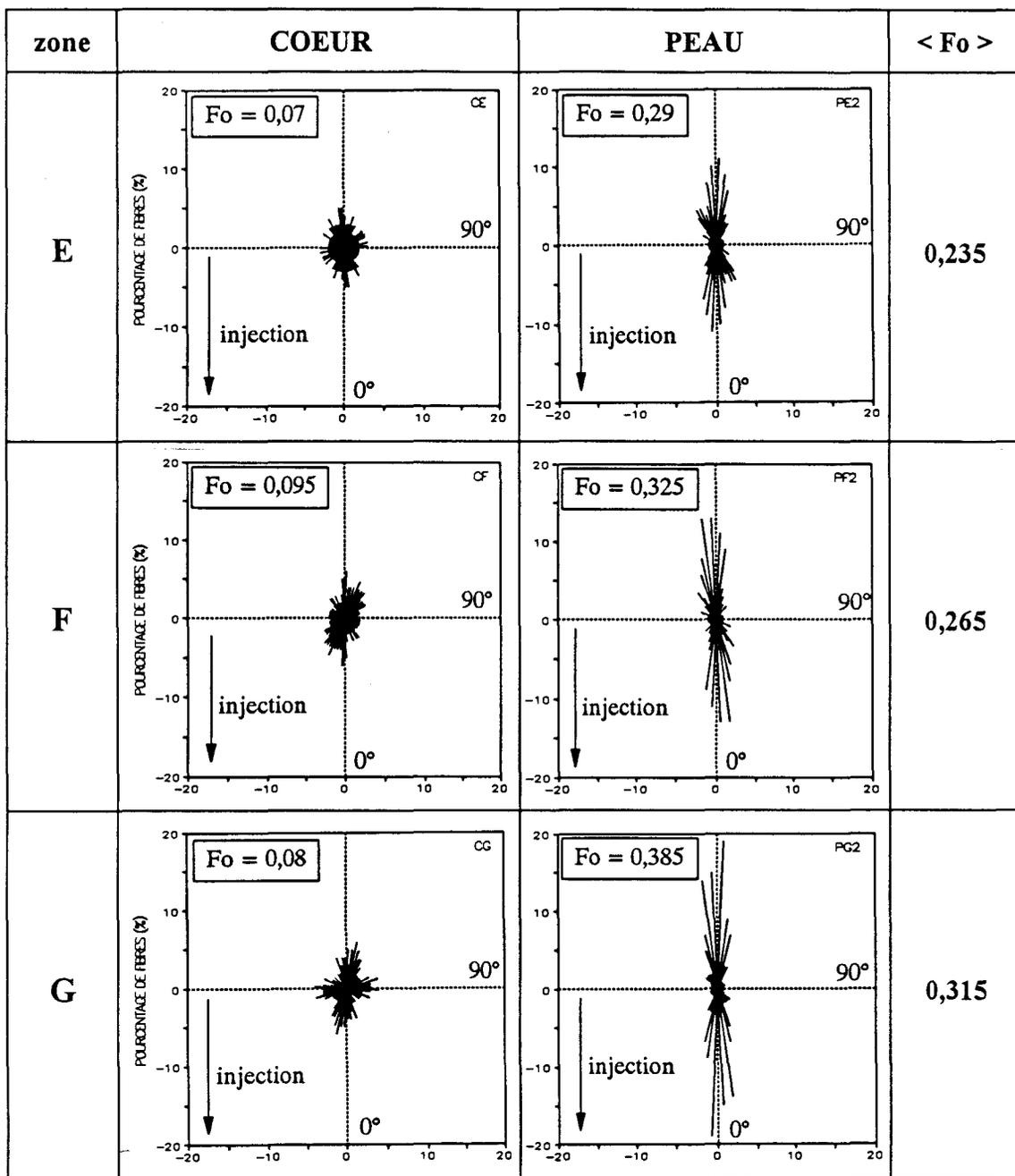


Nous avons reporté ci-après l'évolution des histogrammes polaires d'orientation en peau et en coeur (cf fig N°.II.C.2.2.) et des fonctions d'orientation correspondantes (cf fig N°.II.C.2.3.) avec la distance au seuil d'injection pour des barreaux de  $130 \times 13 \times 3,2$ mm en H.30EC.I20.

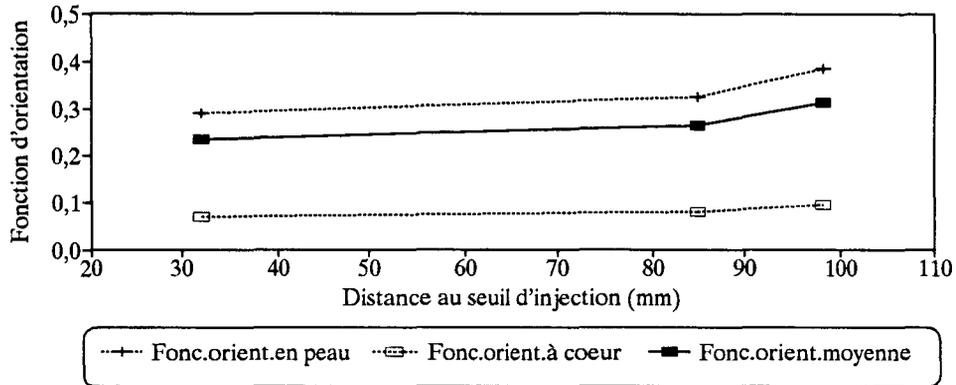
On voit que l'orientation des fibres en coeur est en fait plutôt isotrope que réellement transverse et qu'elle n'évolue que très peu lorsque la distance au seuil d'injection augmente.

En peau par contre, à 32mm du seuil, l'orientation est déjà assez nettement longitudinale et cette tendance se renforce au fur et à mesure que la distance au seuil augmente.

Fig N° II.C.2.2 : évolution des histogrammes d'orientation en peau et en coeur avec la distance au seuil d'injection dans un barreau 130×13×3,2mm



**Fig N° II.C.2.3 :** évolution des fonctions d'orientation en peau et en coeur avec la distance au seuil d'injection dans un barreau 130×13×3,2mm

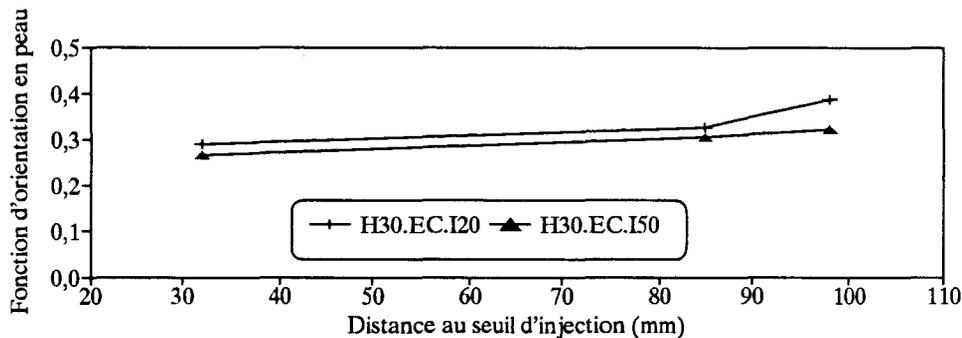


Nous avons caractérisé de la même manière des barreaux de 130×13×3,2mm en H.30EC.I50 c'est à dire injectés cette fois dans un moule à 50°C.

En coeur, aux incertitudes expérimentales près, les orientations sont identiques à celles relevées sur les barreaux en H.30EC.I20 et donc indépendantes de la température du moule.

En peau par contre, l'orientation longitudinale est systématiquement plus marquée pour H.30EC.I20 que pour H.30EC.I50 (cf fig N° II.C.2.4).

**Fig N° II.C.2.4 :** évolution des fonctions d'orientation en peau avec la distance au seuil d'injection dans des barreaux 130×13×3,2mm injectés dans des moules à 20 et 50°C



On voit donc que la température du moule a une influence sur l'orientation des fibres dans la zone de peau.

### Eprouvettes de forme haltère :

Si on compare une coupe longitudinale réalisée dans la partie centrale d'une éprouvette ISO1 de section 10×4mm (cf photo N° II.C.2.5.) à celle d'un barreau 154×10×4mm (cf photo N° II.C.2.2.), on voit que, dans l'éprouvette de traction, l'orientation

longitudinale en peau est plus marquée et que la zone de coeur est beaucoup moins épaisse (0,6mm au lieu de 1,3mm).

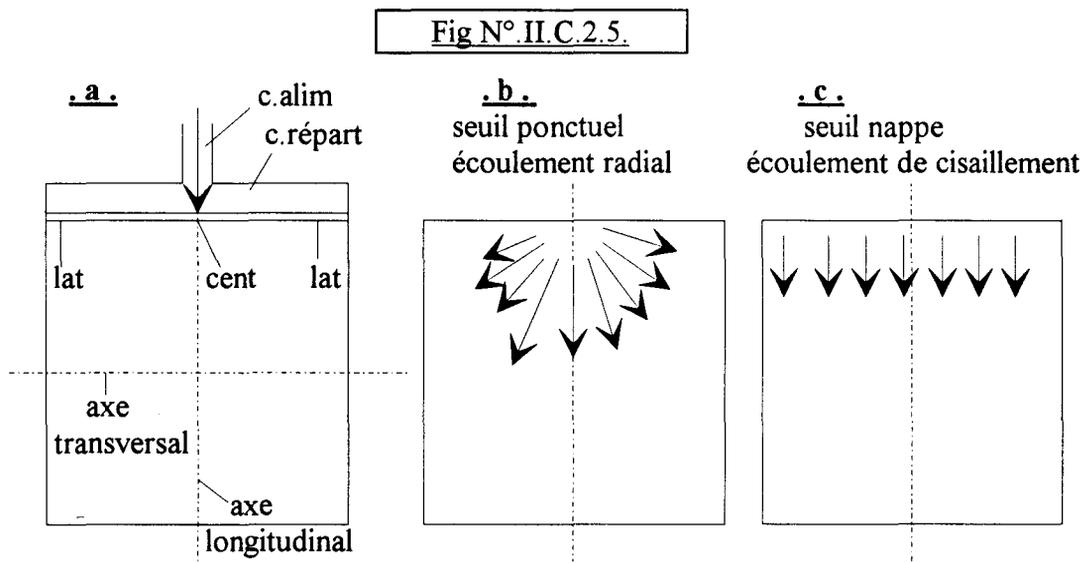
Cette orientation longitudinale plus prononcée est due au convergent (passage d'une section de 20×4 à 10×4mm) précédant la partie centrale observée ici.

Dans la zone de coeur, on retrouve des porosités comparables à celles observées dans les barreaux de 154×10×4mm.

Dans la partie centrale d'une éprouvette ISO1/2 de section 5×4mm, l'orientation semble préférentiellement longitudinale dans toute l'épaisseur, y compris dans la zone de coeur (cf photo N°.II.C.2.6.).

### Plaques carrées :

Les 2 plaques carrées sont injectées en nappe (cf fig N°.II.C.2.5.a.). La matière fondue passe d'abord dans un canal d'alimentation (c.alim) puis un canal de répartition (c.répart) ayant tous deux un diamètre de 10mm avant d'arriver au seuil d'injection.



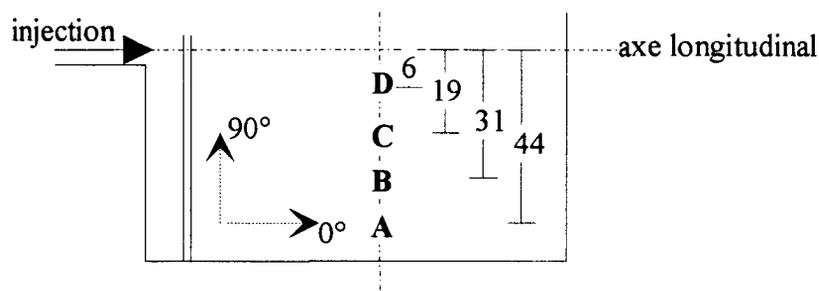
En fait le canal de répartition ne remplit pas parfaitement son rôle et le flux de matière traversant le seuil est plus important dans la partie centrale (cent) que dans les 2 parties latérales (lat). L'écoulement de la matière fondue à l'intérieur du moule est intermédiaire entre un écoulement purement radial associé à un seuil ponctuel (cf fig.II.C.2.5.b.) et un écoulement de cisaillement parfait avec un front de matière rectiligne (cf fig.II.C.2.5.c.).

Dans les plaques de  $120 \times 120 \times 3,2$ mm, on distingue:

- une zone de coeur d'environ 0,8mm d'épaisseur dans laquelle les fibres ont une orientation plutôt orthogonale aux lignes de flux,
- deux zones de peau d'environ 1,2mm d'épaisseur chacune dans lesquelles les fibres ont une orientation plutôt parallèle aux lignes de flux.

Ces différentes orientations apparaissent clairement sur les figures N°.II.C.2.7. et II.C.2.8. sur lesquelles nous avons reporté les histogrammes polaires d'orientation en peau et en coeur et les fonctions d'orientation correspondantes relevés en 4 points (A, B, C, D) de l'axe transversal de plaques de  $120 \times 120 \times 3,2$ mm (cf fig N°.II.C.2.6.).

Fig N°.II.C.2.6.: zones de mesure de l'orientation dans les plaques de  $120 \times 120 \times 3,2$ mm.



Dans les plaques de  $100 \times 100 \times 6$ mm, les lignes de flux sont tout à fait comparables à celles des plaques de  $120 \times 120 \times 3,2$ mm.

Dans la zone de coeur qui occupe à peu près la moitié de l'épaisseur de l'éprouvette, les fibres ont une orientation préférentielle orthogonale aux lignes de flux comparable à celle observée dans la zone de coeur des plaques de  $120 \times 120 \times 3,2$ mm.

Dans les 2 zones de peau par contre, les fibres ont une orientation assez isotrope.

Cette absence d'orientation en peau est vraisemblablement due au fait que, lors du remplissage de l'empreinte, du fait que l'épaisseur est presque 2 fois plus élevée, les contraintes de cisaillement sont beaucoup plus faibles dans les plaques de  $100 \times 100 \times 6$ mm que dans celles de  $120 \times 120 \times 3,2$ mm.

Fig N° II.C.2.7 : évolution des histogrammes d'orientation en peau et en coeur dans une plaque de 120×120×3,2mm

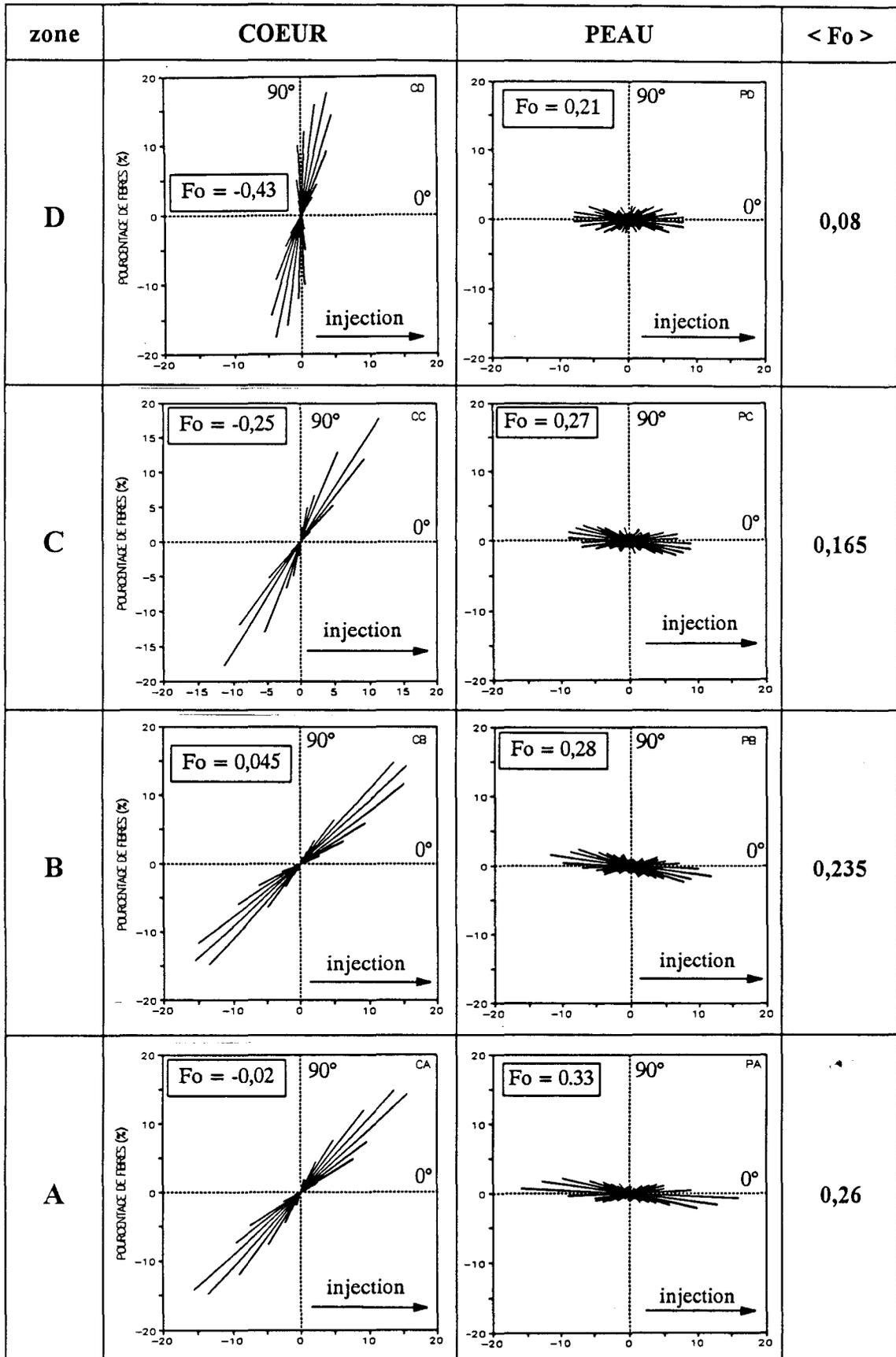
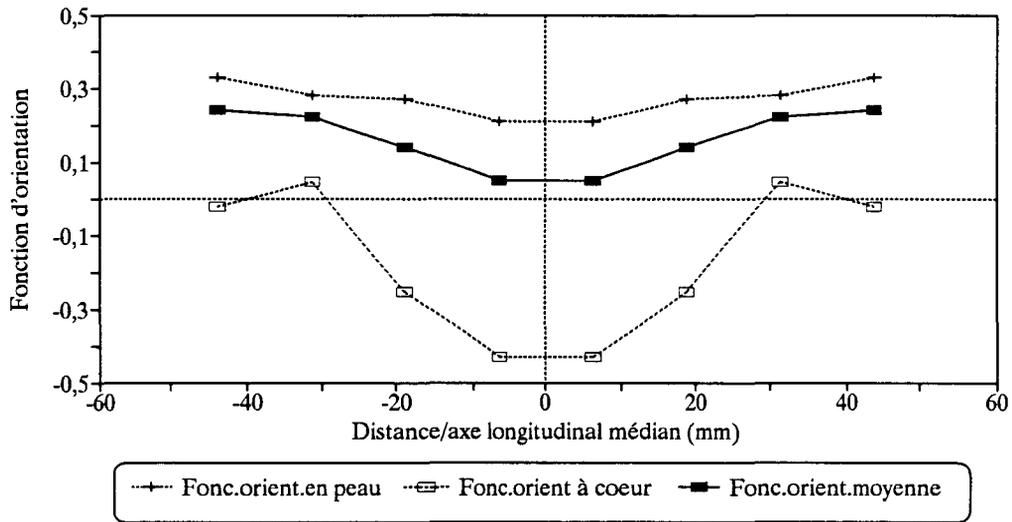


Fig N° II.C.2.8 : évolution des fonctions d'orientation en peau et en coeur dans une plaque de 120×120×3,2mm



On peut donc dire en conclusion que les orientations de fibres dépendent surtout de la géométrie de l'écoulement dans l'empreinte et qu'elles varient fortement d'un type d'éprouvette à un autre et d'un point à un autre à l'intérieur d'une même éprouvette.

On peut assez aisément comprendre l'origine de ces diverses orientations grâce aux notions théoriques de base exposées précédemment (cf §.I.D.1.).

### II.C.3. Longueurs des fibres :

Les populations de fibres présentes dans les éprouvettes injectées dans le moule grappe ont fait l'objet d'une étude systématique comparable à celle qui avait été réalisée sur les granulés (cf § II.A.3.b.) .

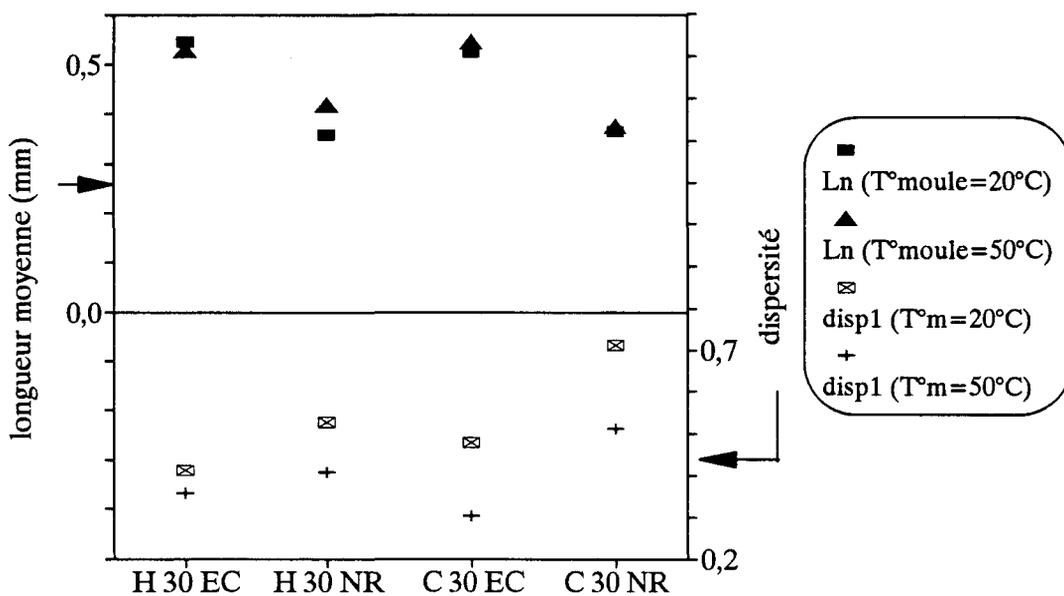
Nous avons vu que les populations de fibres peuvent être caractérisées par leur longueur moyenne en nombre  $L_n$  et par leur dispersité:  $disp1 = (L_l - L_n) / L_n$  .

Les valeurs de  $L_n$  et de  $disp1$  obtenues dans les éprouvettes injectées pour les 4 matériaux renforcés et les 2 températures de moule sont reportées dans le tableau N°II.C.3.1 et le graphe N°II.C.3.2.

**Tableau N°II.C.3.1 : Paramètres caractéristiques des longueurs de fibres dans les éprouvettes injectées dans le moule grappe**

		H.30EC	H.30NR	C.30EC	C.30NR
$L_n$ (mm)	T°moule=+20°C	0,545	0,357	0,525	0,363
	T°moule=+50°C	0,528	0,418	0,544	0,375
$disp1$	T°moule=+20°C	0,411	0,527	0,478	0,711
	T°moule=+50°C	0,356	0,407	0,301	0,512

**Fig N°II.C.3.2 : Paramètres caractéristiques des longueurs de fibres dans les éprouvettes injectées dans le moule grappe**



$L_n$ : longueur moyenne en nombre ;  $L_l$ : longueur moyenne en longueur  
 $disp1$ : dispersité N°1  $(L_l - L_n) / L_n$

On voit que les longueurs moyennes en nombre sont relativement indépendantes de la nature de la matrice et de la température du moule mais qu'elles dépendent par contre fortement de la présence ou de l'absence de l'agent de couplage dans l'ensimage.

La dispersité quant-à elle dépend de la nature de l'ensimage et de la température du moule: Elle est systématiquement plus élevée dans les matériaux injectés dans un moule à +20°C et/ou dont l'ensimage ne comporte pas d'agent de couplage.

Cette dernière tendance, qui avait déjà été observée pour les granulés non encore injectés, est surtout marquée dans le cas des composites à matrice copolymère.

La dépendance de la dispersité vis-à-vis de la température du moule peut surprendre de prime abord quand on se réfère à un certain nombre de travaux [48-52] qui ont montré que lors de l'extrusion ou de l'injection, l'essentiel de la dégradation des fibres se produit dans le système vis-fourreau pendant les toutes premières phases du procédé, en particulier à l'interface polymère solide-polymère fondu [50,51].

KAMAL & al [53] ont quand même mis en évidence le fait que la longueur des fibres après injection dépend certes des paramètres liés au système vis-fourreau mais également de la **géométrie du seuil d'injection**.

Dans notre cas, le moule grappe que nous avons utilisé a des seuils d'injection de dimensions réduites<sup>5</sup>. Le cisaillement intense que subit le matériau lors du passage du seuil doit vraisemblablement entraîner une dégradation des fibres dans la matrice fondue suivant le modèle de flambage de FORGACS & MASON [54].

Dans ce modèle, la dégradation des fibres est directement reliée aux contraintes de cisaillement existant dans la matrice. Or, pour une vitesse d'injection déterminée, ces contraintes sont d'autant plus élevées que la viscosité de la matrice est elle même élevée.

On peut donc raisonnablement imaginer qu'une modification de la température du moule entraîne une modification de la température et de la viscosité de la matrice et donc des processus de dégradation apparaissant au niveau du seuil<sup>6</sup>.

Nous pourrions également envisager de relier cette dépendance de la dégradation des fibres vis-à-vis de la température du moule aux contraintes de cisaillement existant, dans l'empreinte proprement dite, entre le coeur et la peau de la pièce pendant la phase de remplissage et surtout la phase de maintien.

Cette dégradation peut être modélisée soit par un modèle de FORGACS & MASON [54], soit par un modèle de MITTAL & GUPTA [50,51] suivant qu'elle se produit dans une zone où la matrice est totalement fondue ou dans une zone d'interface liquide-solide.

Ici aussi, on sait que les contraintes de cisaillement responsables de la dégradation des fibres dépendent de la vitesse de refroidissement de la peau et donc de la température du moule.

Mais il faut remarquer que, dans le cas des composites PP-FVC, SPAHR & al [55] ont montré que l'on n'observe pas de variations de longueur entre la peau et le coeur d'éprouvettes injectées contrairement à ce qui a été mis en évidence sur d'autres matériaux comme les composites PA-FVC [56]. Cette différence de comportement a été attribuée au profil de vitesses plus aplati dans le cas du PP que dans celui du PA.

---

<sup>5</sup> largeur≈2mm; hauteur≈1mm; longueur≈3mm.

<sup>6</sup> Notons toutefois que le seuil d'injection est une zone où la température du matériau fondu peut évoluer de manière importante sous l'effet de l'autoéchauffement provoqué par le cisaillement intense à cet endroit.

On remarque également (cf fig N°II.C.3.2 ) qu'à ensimages identiques, les longueurs moyennes des fibres sont comparables dans les composites à matrice homopolymère et dans ceux à matrice copolymère alors que dans les granulés ces longueurs moyennes étaient sensiblement différentes (cf fig N°II.A.3.b.4 ).

Ceci peut s'expliquer d'une part en rappelant que les 2 matrices ont été choisies car elles présentent des viscosités tout à fait comparables à l'état fondu et d'autre part en s'appuyant sur les observations de ARROYO & AVALOS [57] qui ont remarqué que la dégradation se produisant lors de l'injection est d'autant plus prononcée que les fibres sont longues.

Il est donc compréhensible que l'on observe une relative uniformisation des longueurs de fibres après injection pour des matériaux dont les matrices ont des comportements comparables à l'état fondu.

Le paramètre ayant l'influence la plus marquée, à la fois sur les longueurs moyennes et sur les dispersités, est donc sans conteste l'ensimage: La présence d'un agent de couplage Aminosilane+PP modifié dans l'ensimage se traduit systématiquement par une augmentation de la longueur moyenne et une diminution de la dispersité.

Nous n'avons pas trouvé une littérature abondante sur les relations pouvant exister entre la nature de l'ensimage et la dégradation des fibres.

On peut citer les travaux de RICHARDS & SIMMS [58] qui évoquent le fait que l'ensimage puisse avoir une influence importante sur la dégradation des fibres de verre lors de l'injection ainsi que la Thèse de H.RENARD [59] dans laquelle l'auteur observe l'existence d'une corrélation entre longueur des fibres et nature de l'ensimage dans des composites PP-FVC pour lesquels l'ensimage des fibres est partiellement constitué de PP greffé avec du méthacrylate de glycidile.

Il faut toutefois noter que, dans ce dernier cas, la corrélation observée entre longueur moyenne des fibres et taux de méthacrylate de glycidile n'est pas très nette, que les longueurs moyennes sont déterminées à partir de populations ne contenant que 150 à 200 fibres et que l'auteur ne propose pas d'interprétation au phénomène observé.

H.RENARD a quand même observé que plus le taux de méthacrylate de glycidile greffé sur les chaînes PP est élevé, plus la viscosité à l'état fondu du PP modifié est elle aussi élevée.

On pourrait supposer que cette augmentation de viscosité puisse provoquer une augmentation de la dégradation des fibres dans la matrice fondue conformément aux prévisions du modèle de FORGACS & MASON déjà évoqué précédemment.

Nous pouvons enfin citer les travaux de RAJ & al [60] qui ont montré que le traitement de surface de fibres de cellulose pouvait faciliter leur dispersion dans une matrice PP.

Or, nous savons que la dégradation des fibres dépend, au moins en partie, des interactions mécaniques pouvant exister entre elles et par voie de conséquence de leur dispersion.

Lorsque les fibres restent très groupées, elles peuvent former des amas relativement isolés les uns des autres et leur dégradation reste alors limitée (*de même d'ailleurs que l'efficacité du renforcement*) [50].

A l'opposé, K.FRIEDRICH & al ont montré grâce à des composites à taux de fibres variables que plus la dispersion des fibres est élevée, plus leur dégradation est faible [55,61,62].

Nous voyons donc que les relations pouvant exister entre la nature de l'ensimage et la dégradation des fibres sont complexes. En tout état de cause, dans le cadre de ce travail, nous nous trouvons confrontés au problème suivant:

La nature de l'ensimage jouant **à la fois** sur la qualité de l'interface et sur la distribution en longueur des fibres, il risque d'être délicat, par la suite, si nous observons une évolution des caractéristiques mécaniques en relation avec la nature de l'ensimage, de faire la part de ce qui est dû à la variation de la qualité de l'interface et de ce qui est dû à la variation de longueur des fibres.

Nous avons essayé, afin de lever cette ambiguïté, de jouer sur les paramètres d'injection dans le but de modifier les processus de dégradation des fibres et d'obtenir, si possible, des composites dans lesquels les longueurs de fibres seraient comparables et relativement indépendantes de la nature de l'ensimage.

Cette démarche qui est décrite en annexe (*cf* §.VI.E.), a certes mis en évidence qu'il était possible d'homogénéiser les caractéristiques des populations de fibres en modifiant certains paramètres liés au système vis-fourreau mais elle présente 2 inconvénients majeurs:

- L'homogénéisation des populations de fibres est obtenue en fait en utilisant pour H.30EC des conditions d'injection<sup>7</sup> particulièrement sévères et de ce fait irréalistes sur le plan industriel.
- Cette dégradation volontairement excessive des fibres présentes dans H.30EC a été accompagnée d'une évolution parfois surprenante des caractéristiques mécaniques. Ce qui laisse supposer que l'augmentation de sévérité des conditions d'injection se traduit non seulement par une modification des longueurs de fibres mais également par d'autres modifications structurales liées à la présence de l'agent de couplage. Modifications que nous ne maîtrisons pas et dont l'étude sortirait du cadre de ce travail.

**Nous avons donc choisi d'injecter tous les matériaux dans les mêmes conditions en sachant que la nature de l'ensimage a une influence à la fois sur la résistance de l'interface et sur la distribution en longueur des fibres.**

Il serait en fait possible et même logique d'intégrer ces 2 notions à priori différentes que sont la résistance de l'interface ( $\tau_u$ ) et la longueur moyenne des fibres dans un paramètre unique que nous pouvons appeler **longueur moyenne relative** (*en nombre ou en longueur*) :

$$\boxed{Lr_n = \frac{L_n}{l_c}} \quad \text{et} \quad \boxed{Lr_l = \frac{L_l}{l_c}} \quad \{.II.C.3.1.\}$$

---

<sup>7</sup> Températures dans la première moitié du système vis-fourreau, Vitesse de rotation de la vis, Niveau de contre-pression.

- $L_n$  et  $L_l$  sont les longueurs moyennes (*en nombre ou en longueur*) de la population de fibres effectivement présentes dans le matériau injecté.
- $l_c$  est la **longueur critique** introduite par KELLY & TYSON (*cf eq N°.I.C.1.b.1.*).

Ces longueurs moyennes relatives  $L_n$  et  $L_l$  permettent de situer les longueurs moyennes (*en nombre ou en longueur*) non pas dans l'absolu mais par rapport à la longueur critique  $l_c$ . Ce qui est beaucoup plus logique sur le plan de l'interprétation du comportement mécanique du composite.

On voit que la présence d'un agent de couplage aminosilane+PP modifié dans l'ensimage provoque à la fois:

- une augmentation des longueurs moyennes  $L_n$  et  $L_l$ .
- et une augmentation de la contrainte de cisaillement  $\tau_u$  donc une diminution de  $l_c$ .

Ces évolutions se traduisent toutes deux par une augmentation des longueurs moyennes relatives ( $Lr_n$  et  $Lr_l$ ) de H.30EC et C.30EC par rapport à celles de H.30NR et C.30NR.

**Nous pouvons donc conclure en disant que:**

- Comme nous l'avons montré en annexe (*cf §.VI.E.*), pratiquement toutes les fibres sont de taille sous-critique, quelle que soit la nature de l'ensimage ou de la matrice.
- Les longueurs moyennes relatives des fibres sont toujours plus élevées dans le cas des composites dont les fibres sont recouvertes d'un ensimage contenant l'agent de couplage aminosilane+PP modifié.

## .II.C.4. Particularités visco-élastiques :

Pour de nombreux polymères, on peut observer une corrélation étroite entre les pics d'amortissement en spectroscopie mécanique ( $\tan(\delta)=f(T^\circ)$ ) et les maxima des courbes de tenacité ( $G_c=f(T^\circ)$ ) [63-66].

VINCENT a toutefois montré que cette corrélation est souvent moins bonne dans le cas des composites que dans celui des polymères non chargés [67].

L'existence d'une telle corrélation a été très débattue et il semble qu'elle ne vienne pas directement des mécanismes d'absorption d'énergie qui sont à l'origine des pics d'amortissement mais que l'existence de ces amortissements viscoélastiques favorise et stabilise des mécanismes additionnels (*crazing, micro-cavitation, etc...*) qui à leur tour vont provoquer une augmentation de l'absorption d'énergie lors de la rupture donc une augmentation de la tenacité [68].

D'autres travaux ont montré que la spectroscopie mécanique peut être un moyen efficace pour mettre en évidence des modifications structurales à l'interface entre une matrice PP et des renforts minéraux rigides [69,70].

Certains ont même évoqué le fait que, dans le cas de composites à renfort minéral, une mauvaise adhésion entre constituants peut entraîner l'apparition d'un pic de frottement spécifique. La spectroscopie mécanique peut alors être un moyen d'étude de la qualité de l'interface à condition toutefois de travailler avec une orientation du renfort telle que celui-ci soit sollicité en cisaillement.

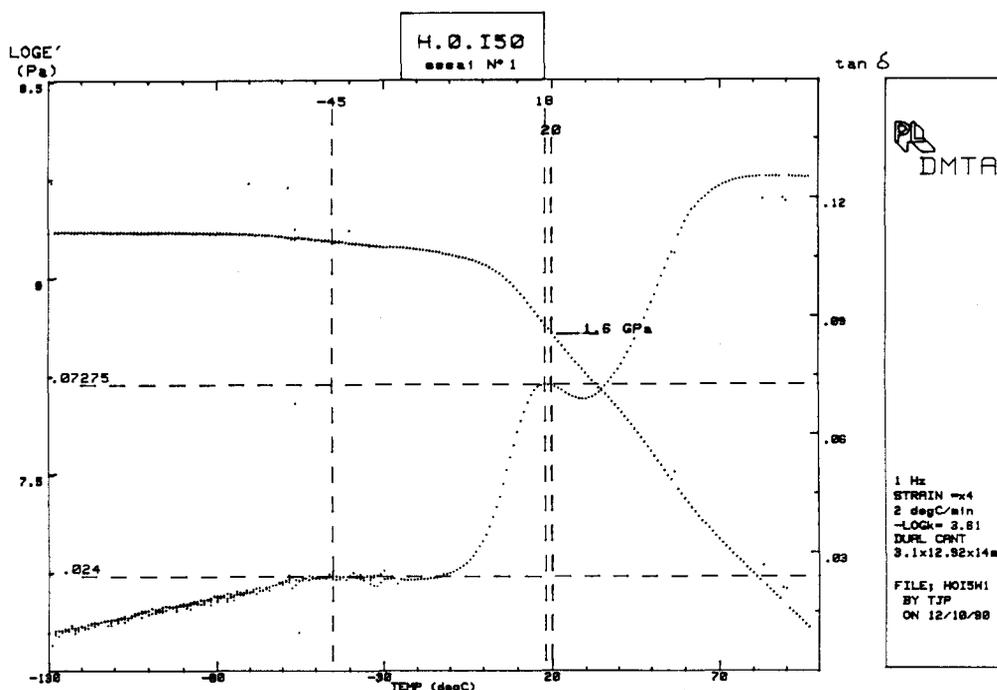
On voit donc que, dans le cadre de cette étude de la fragilité et des mécanismes de fragilisation de composites PP-FVC, la spectroscopie mécanique est une méthode de caractérisation privilégiée des matrices et des interfaces.

Pour notre part, nous avons travaillé avec des éprouvettes tirées des barreaux 13×3×130mm du moule grappe et sollicitées en flexion sur un appareil type D.M.T.A de Polymer Lab. Dans la zone de l'éprouvette la plus sollicitée (*i.e: celle proche de la peau*), les fibres avaient donc une orientation plutôt longitudinale (*cf §.II.C.2.*).

La majeure partie des essais a été réalisée à la fréquence de 1Hz. Des essais complémentaires réalisés à 10 et 100Hz n'ont pas mis en évidence d'autres modifications des spectres d'amortissement qu'un décalage logique et attendu des pics vers les températures plus élevées et une diminution des facteurs d'amortissement surtout sensible à haute température.

Précisons tout de suite que, aux incertitudes expérimentales près, les résultats obtenus sont identiques pour les éprouvettes injectées dans un moule à 20°C et pour celles injectées dans un moule à 50°C.

Fig N° II.C.4.1 : Module de conservation et facteur d'amortissement de H.0



L'examen du spectre d'amortissement de H.0 (cf fig N° II.C.4.1.) nous permet d'identifier les 3 pics classiques du PP que, conformément aux recommandations de l'ASTM [71] nous nommerons  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\alpha$  suivant leur ordre d'apparition.

- La relaxation  $\gamma$  est située vers  $-45^{\circ}\text{C}$ :  
 Cette transition secondaire est associée à des mouvements très localisés dans la phase amorphe. Le pic qui lui est associé est extrêmement aplati et difficilement discernable.
- La relaxation  $\beta$  est située vers  $+18^{\circ}\text{C}$ .  
 Elle est unanimement attribuée à la transition vitreuse de la phase amorphe du PP [72]. Certains auteurs invoquent une double transition impliquant à la fois des zones amorphes non contraintes et d'autres contraintes par les lamelles cristallines [73,74].  
 On sait que la température exacte de cette transition dépend des proportions respectives de iPP et de aPP dans la phase amorphe<sup>1</sup>. La valeur de  $T_g$  de  $+18^{\circ}\text{C}$  que nous relevons est normale, compte tenu de la fréquence de sollicitation (1Hz) et de l'isotacticité élevée de l'homopolymère (cf § II.A.1.).  
 On voit que le module de conservation ( $E'$ ) chute très rapidement lorsque la température devient supérieure à  $0^{\circ}\text{C}$  c'est à dire à la température correspondant au début du pic de transition vitreuse<sup>2</sup>.
- La relaxation  $\alpha$  est située vers  $+70^{\circ}\text{C}$ .

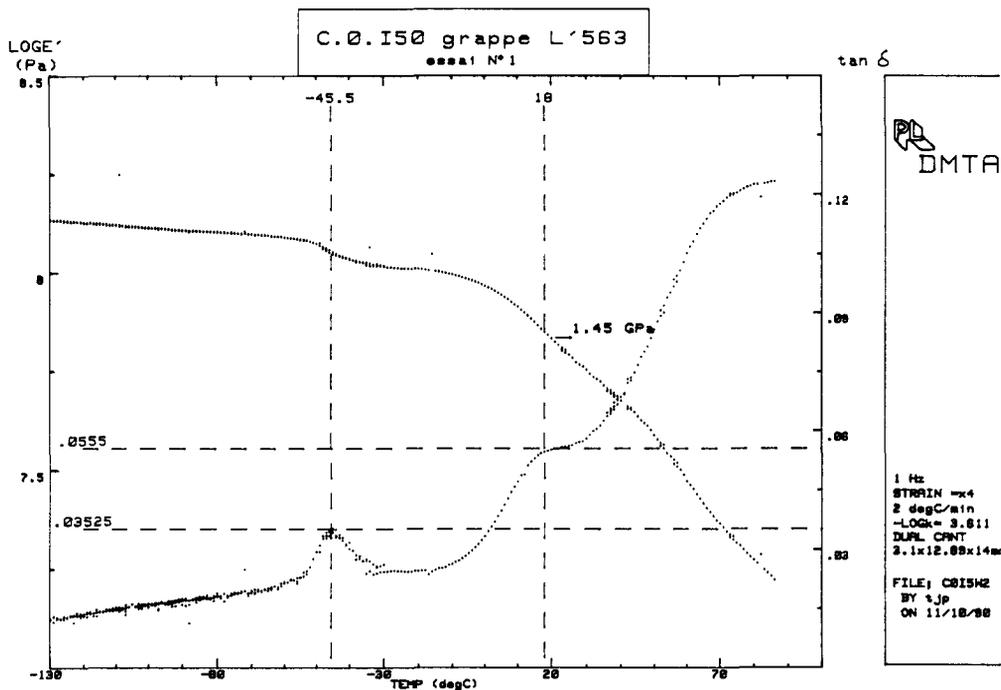
<sup>1</sup> La température de transition vitreuse de l'iPP amorphe est supérieure d'environ  $+20^{\circ}\text{C}$  à celle de l'aPP.

<sup>2</sup> Les valeurs de module fournies par l'appareil utilisé ne sont pas fiables dans l'absolu mais elles permettent de comparer entre eux les matériaux sollicités dans des conditions identiques.

Sa position varie considérablement (+37 à +152°C) suivant les auteurs [75-77] et en fonction de nombreux paramètres (*microstructure, isotacticité, taux de cristallinité, etc...*).

On sait qu'elle n'apparaît qu'en présence de la phase cristalline mais son origine exacte est encore très controversée: processus de cisaillement entre plans cristallins [78-80], transitions de phases cristallines [81], diffusion de défauts [82], etc...

Fig N° II.C.4.2 : Module de conservation et facteur d'amortissement de C.0



Nous voyons sur le spectre d'amortissement de C.0 (*cf fig N° II.C.4.2.*) que:

- vers -45°C, le pic d'amortissement correspondant à la transition vitreuse de l'EPR [83] se superpose au pic  $\gamma$  du PP.
- la chute de module qui se produit au passage de cette transition vitreuse de l'EPR est assez limitée. Ceci a été attribué au fait que le PE présent dans les nodules pourrait agir comme noeuds physiques de l'EPR et lui conférer les mêmes caractéristiques de rigidité qu'à un EPDM réticulé par exemple [84].
- le pic correspondant à la transition vitreuse du PP est moins net que dans les cas de l'homopolymère. La valeur du facteur d'amortissement est plus faible ( $\tan(\delta) = 0,055$  au lieu de 0,073).
- la température de transition vitreuse semble toujours être de +18°C. Elle est moins facile à déterminer précisément qu'avec H.0 car le pic de transition vitreuse est en partie absorbé par le début du pic d'amortissement  $\alpha$ .
- le pic d'amortissement  $\alpha$  qui, dans le cas de C.0, est formé de la superposition des pics  $\alpha$  des phases cristallines du PP et du PE [85] est tout à fait comparable à celui observé avec H.0 ( $\tan(\delta) \approx 0,125$  dans les 2 cas).

En ce qui concerne les composites, on observe, quelle que soit la nature de la matrice ou de l'ensimage, toujours les mêmes évolutions par rapport aux spectres d'amortissement des polymères non renforcés correspondants (cf figs .II.C.4.3.; .II.C.4.4. & .II.C.4.5.):

- On retrouve les mêmes pics mais les valeurs du facteur d'amortissement sont toutes divisées par un facteur voisin de 2 quelle que soit la transition concernée. Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus par L.MACHACEK [86] dans des conditions comparables sur du PP et des composites PP+CaCO<sub>3</sub> (cf Tableau ci-dessous).

		pic $\beta$ ( $\approx +16\pm 2^\circ\text{C}$ )	pic $\alpha$ ( $\approx +70^\circ\text{C}$ )
nos résultats	PP non renforcé	$\tan(\delta)=0,073$	$\tan(\delta)=0,125$
	PP+30%FVC	$\tan(\delta)=0,032$	$\tan(\delta)=0,06$
résultats de	PP non renforcé	$\tan(\delta)=0,075$	$\tan(\delta)=0,12$
	PP+23,1%CaCO <sub>3</sub>	$\tan(\delta)=0,070$	$\tan(\delta)=0,11$
L.MACHACEK	PP+42,2%CaCO <sub>3</sub>	$\tan(\delta)=0,067$	$\tan(\delta)=0,097$

On voit que nos résultats sont identiques aux siens en ce qui concerne le PP non renforcé mais que, par contre, les valeurs du facteur d'amortissement sont beaucoup plus faibles pour les composites renforcés FVC que pour ceux renforcés CaCO<sub>3</sub>.

- On n'observe pas de pic d'amortissement particulier lié à la présence des fibres.
- La présence des fibres de verre entraîne une augmentation du module de conservation E'. Cette augmentation de E' par rapport aux polymères correspondants non renforcés est d'autant plus nette que la température est supérieure à T<sub>g</sub>.
- En présence de fibres de verre, la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> semble déplacée d'environ 2 à 4°C vers les basses températures.

E.MORALES & al [70] ont récemment observé un phénomène comparable sur du PP renforcé de charges minérales et ils l'ont attribué à l'existence, à l'interface avec les charges, de mésophases de morphologies différentes de celle de la matrice.

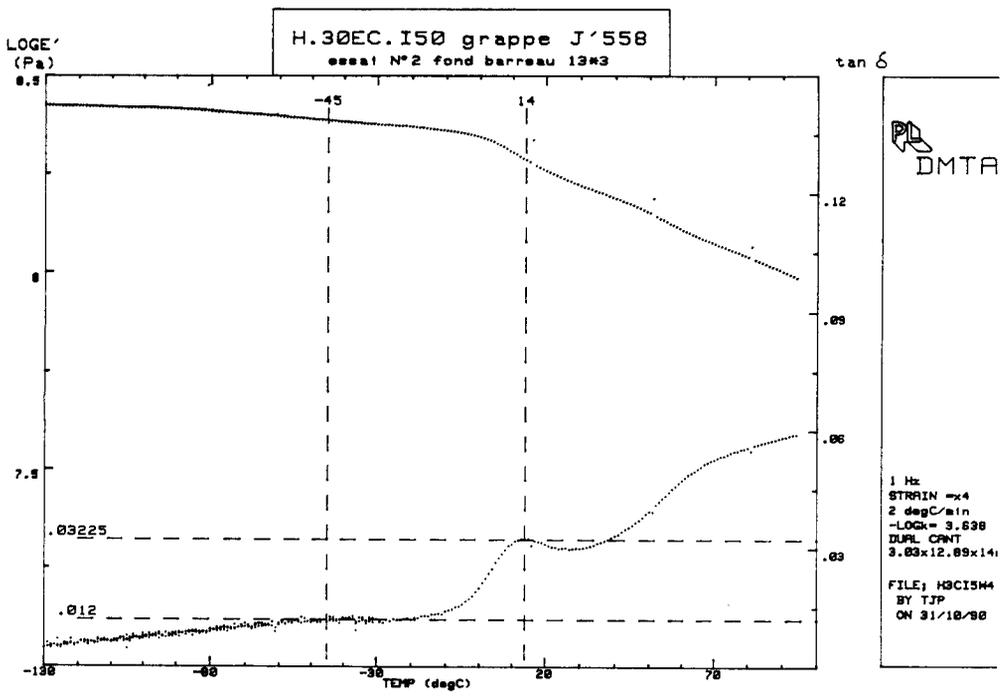
Il faut toutefois remarquer que:

1. Le glissement de T<sub>g</sub> que nous observons est difficile à quantifier avec précision du fait de la forme particulière du pic  $\beta$  en partie absorbé par le début du pic  $\alpha$ .
2. Il semble un peu plus important dans le cas où l'ensimage contient un agent de couplage ( $\approx -4^\circ\text{C}$ ) que dans le cas où il n'en contient pas ( $\approx -2^\circ\text{C}$ ).
3. Il est de toutes façons nettement plus faible que celui qui avait été observé par MORALES & al ( $-5$  à  $-8^\circ\text{C}$ ).

Il n'est pas possible dans notre cas d'affirmer que ce glissement de T<sub>g</sub> est réellement dû à l'existence de mésophases à l'interface fibres-matrice.

Nous aurions peut-être pu lever une partie du doute en utilisant, sur une série de composites à taux de renfort variant entre 0 et 30%, une approche basée sur les travaux de SOUMA [87] et DROSSTE [88]. Mais ceci nous aurait trop éloignés du sujet de l'étude.

**Fig N° II.C.4.3 : Module de conservation et facteur d'amortissement de H.30EC**



**Fig N° II.C.4.4 : Module de conservation et facteur d'amortissement de H.30NR**

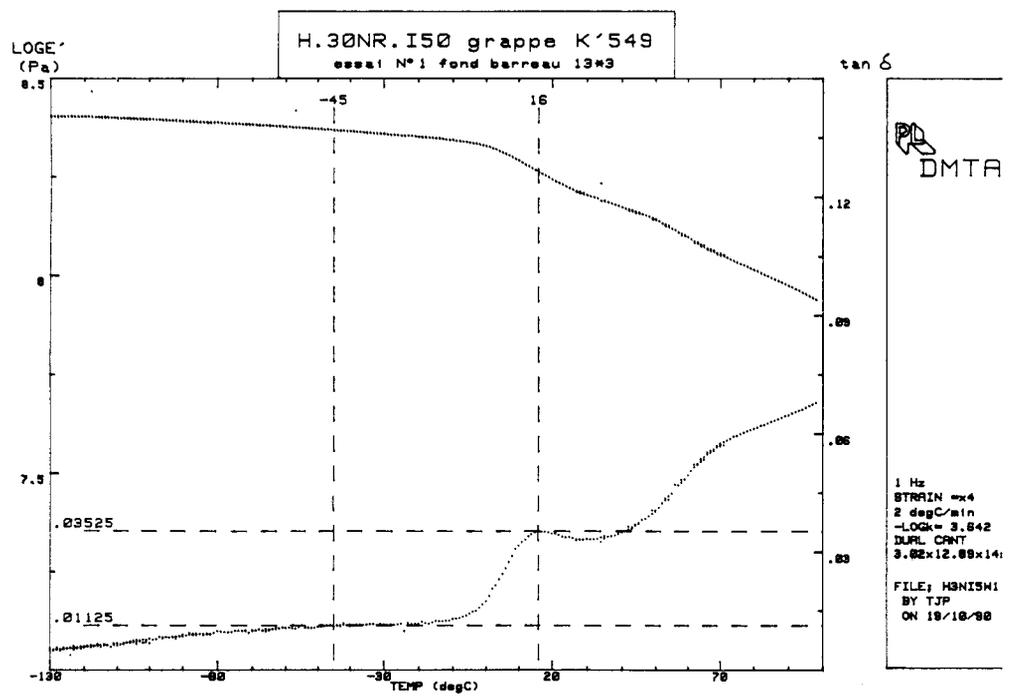
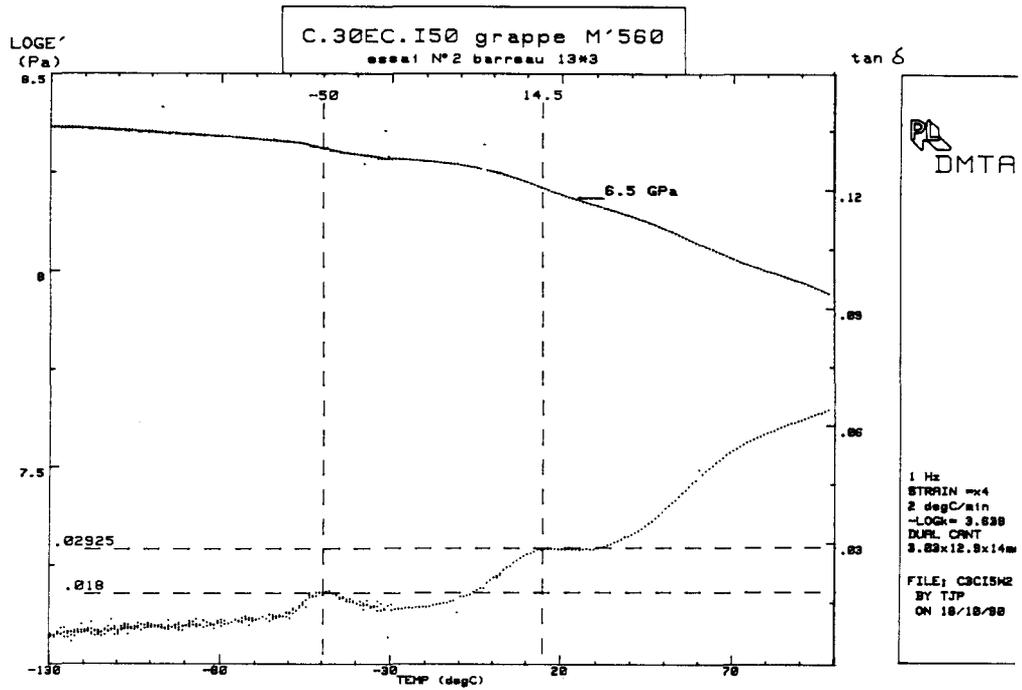


Fig N°.II.C.4.5 : Module de conservation et facteur d'amortissement de C.30EC



## **.II.C.5. Défauts de structure: Porosités :**

Lors de l'étude de l'orientation des fibres (*cf §.II.C.2.*) nous avons pu noter la présence de porosités à l'intérieur de certaines éprouvettes (*cf photos N°.II.C.2.2. à .II.C.2.5.*).

Ces porosités présentent les caractéristiques suivantes:

- Elles apparaissent uniquement dans certains types d'éprouvettes en PP renforcé et ceci indépendamment de la nature de la matrice ou de l'ensimage. Dans les conditions d'injection standard, nous ne les avons jamais observées dans les éprouvettes injectées en PP non renforcé.
- Elles affectent presque exclusivement les barreaux de 154×10×4 mm, les éprouvettes ISO1 (*section 10×4mm*) et les plaques de 100×100×6mm.
- Nous n'en avons pratiquement jamais observé dans les barreaux de 130×13×3,2mm, les éprouvettes ISO1/2 (*section 5×4mm*) ou les plaques de 120×120×3,2mm en PP renforcé.
- Elles n'affectent que la zone de coeur des éprouvettes.
- Elles ont le plus souvent une taille comprise entre 20 et 150µm mais peuvent exceptionnellement atteindre des tailles de l'ordre de 300µm (*cf photo N°.II.C.5.1.*).

Une observation plus détaillée en contraste interférentiel Nomarski après attaque chimique (*cf photo N°.II.C.5.2.*) montre que ces porosités sont en fait des espaces vides situés entre les sphérolites.

Le fait que nous n'ayons jamais observé de telles porosités dans les canaux d'alimentation et qu'elles n'affectent que la zone de coeur des éprouvettes de plus fortes sections nous incite à penser qu'elles sont dues à un manque de polymère fondu en fin de cristallisation comparable à celui qui avait été observé lors de la caractérisation des matériaux avant injection (*cf §.II.A.4.b.*) et que ce déficit de polymère fondu est dû à un bouchage "prématuré" du seuil d'injection pour certaines éprouvettes injectées en PP renforcé.

On peut se demander si ces porosités sont susceptibles, en provoquant l'apparition de zones de concentration de contraintes, de constituer des amorces de rupture et donc d'avoir un effet fragilisant sur les composites injectés.

Pour répondre à cette question, nous avons injecté dans le moule grappe de courtes séries d'éprouvettes en H.30EC.I50 en essayant d'éliminer ces porosités de manière à voir si leur élimination entraînait une amélioration des caractéristiques à la rupture.

Ne pouvant modifier la géométrie des seuils d'injection, nous avons joué sur les paramètres d'injection pour essayer de les éliminer.

Deux températures d'injection ont été retenues: 230°C (*profil de température: 180, 200, 220, 230, 230°C*) et 250°C (*profil de température: 185, 215, 235, 250, 250°C*).

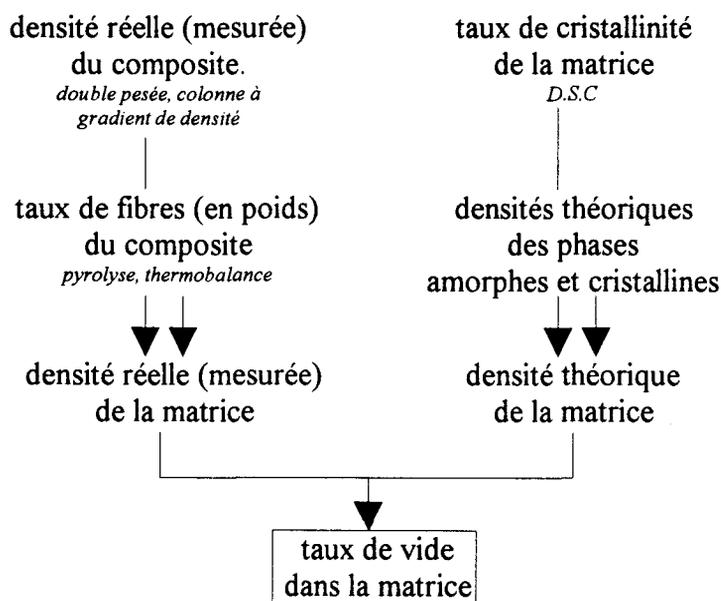
Trois valeurs de la pression de maintien ont été utilisées: 800, 1000 et 1200 bars.

Des essais préliminaires ayant permis de mesurer les temps de bouchage des seuils (14 sec à 230°C & 1200 bars; 16 sec à 250°C & 1200 bars), les durées de maintien ont été fixées respectivement à 16 et 17 secondes pour des températures d'injection de 230°C et 250°C.

Nous avons systématiquement mesuré les densités, les taux de fibres et les taux de cristallinité en coeur et en peau<sup>3</sup> pour chaque valeur de la température d'injection et de la pression de maintien et nous avons calculé les taux de vide à coeur en suivant une méthodologie résumée dans l'organigramme ci-après (cf fig N°.II.C.5.1.) et décrite de manière plus détaillée en annexe (cf §.VI.F.).

Les différents résultats expérimentaux (densités, taux de cristallinité, etc...) obtenus lors des différentes étapes y sont également exposés.

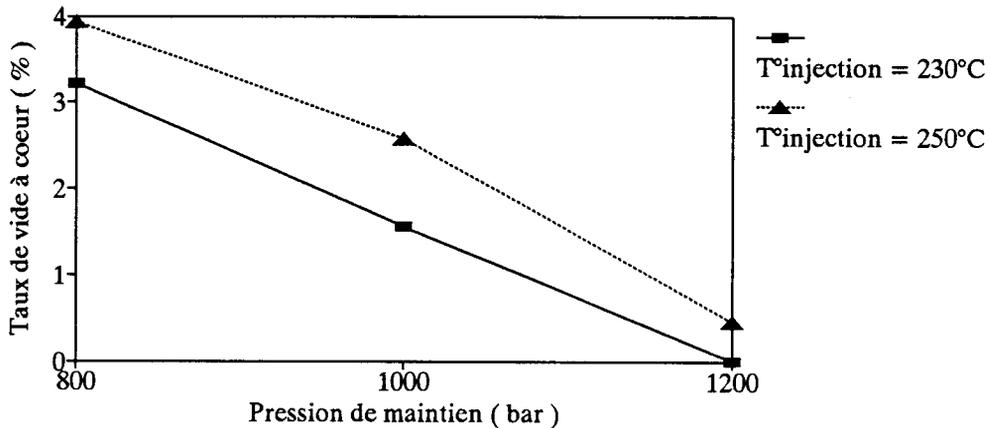
Fig N°.II.C.5.1.: Méthode de calcul du taux de vide à coeur



La modification de la température d'injection et de la pression de maintien permet effectivement de faire varier le taux de vide à coeur (cf fig N°.II.C.5.2.).

<sup>3</sup> Ces mesures ont été réalisées sur les éprouvettes ISO1 de section 10x4mm. Nous appelons ici "coeur" la zone centrale d'1mm d'épaisseur affectée par les porosités et "peaux" les 2 zones externes de 1,5mm d'épaisseur.

Fig N°.II.C.5.2.: Variation du taux de vide à coeur avec les conditions d'injection dans les éprouvettes ISO1 en H.30EC.I50.



On voit que le taux de vide à coeur est systématiquement plus faible pour les éprouvettes injectées à 230°C, qu'il diminue linéairement lorsque la pression de maintien augmente et qu'il s'annule pour une pression de 1200 bars.

Ceci est confirmé par observation microscopique de coupes polies: Le nombre et la taille des porosités diminue au fur et à mesure que la pression de maintien augmente et elles ont totalement disparu lorsque celle-ci est égale à 1200 bars.

Afin de mettre en évidence une éventuelle évolution des caractéristiques à la rupture associée à la disparition des porosités à coeur, nous avons réalisé 3 types d'essais mécaniques, tous à la température de +23°C:

- des essais de traction sur les éprouvettes ISO1 à une vitesse de 2mm/min ce qui correspond à une vitesse de déformation de la partie centrale calibrée de l'éprouvette d'environ  $5,6 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  (3,33% / min). Les valeurs de contrainte-déformation à la rupture et de module d'YOUNG ont été calculées conformément aux normes NF.T51.034 et ASTM.D638M.
- des essais de flexion 3 points sur des éprouvettes de 77×10×4mm prélevées côté seuil d'injection et côté fond dans les barreaux de 154×10×4mm. La vitesse de déplacement de l'appui central était de 2mm/min. Compte-tenu de l'épaisseur des éprouvettes et de la distance entre appuis (64mm=16×épaisseur) ceci correspond à une vitesse de déformation au niveau de la peau de  $1,95 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  (1,17% / min). Les valeurs de contrainte-déformation à la rupture et de module d'YOUNG ont été calculées conformément aux normes NF.T51.001 et ASTM.D790M.
- des essais de choc CHARPY conformément aux normes NF.T51.035 et ASTM.D256 sur des éprouvettes non entaillées de 66×10×4mm prélevées côté seuil d'injection et côté fond dans les barreaux de 154×10×4mm. La vitesse de déplacement du pendule était de 3,85m/sec. Compte-tenu de l'épaisseur des éprouvettes et de la distance entre appuis (40mm=10×épaisseur) ceci correspond à une vitesse de déformation au niveau de la peau de  $57,8 \text{ sec}^{-1}$  (346500% / min).

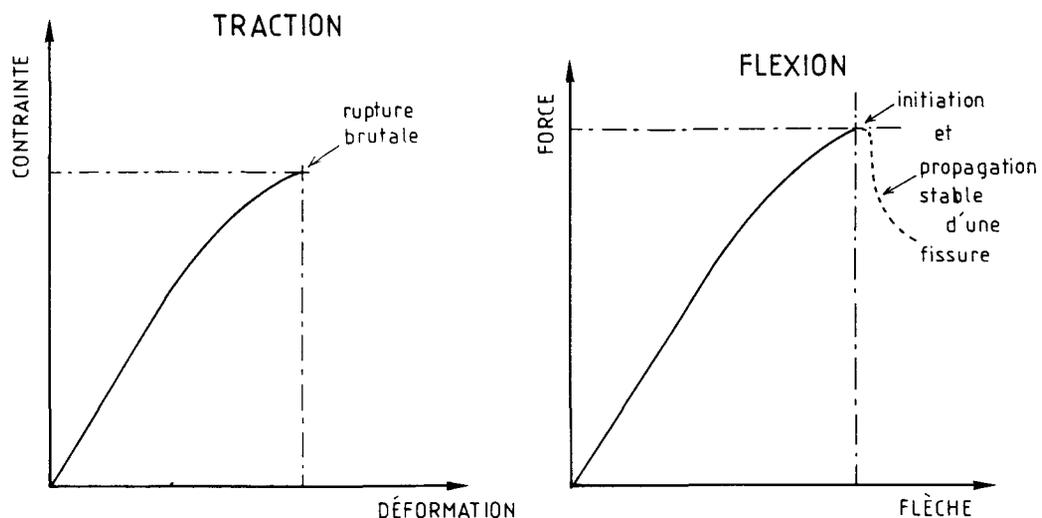
Les essais de traction sont bien entendu plus pertinents que les essais de flexion pour mettre en évidence le rôle joué par la zone de coeur puisqu'en flexion, cette zone de coeur proche de la fibre neutre, n'est pratiquement pas sollicitée.

Ces essais de flexion ont surtout joué le rôle de "témoins" susceptibles de mettre en évidence une éventuelle évolution des caractéristiques mécaniques de la zone de peau risquant de rendre délicate l'interprétation des tendances observées en traction.

Nous ne présenterons ici que les principaux résultats obtenus et nous reporterons sur les graphes qui vont suivre les résultats expérimentaux bruts (*libellés "r.bruts"*) et les valeurs moyennes.

Nous pouvons tout de suite remarquer que, quelles que soient les conditions d'injection, les courbes contrainte-déformation des essais de traction et les courbes force-flèche des essais de flexion ont la même allure générale caractéristique d'un comportement plutôt fragile (*cf fig N°.II.C.5.3.*) et que l'examen macroscopique des éprouvettes confirme cette apparente fragilité.

Fig N°.II.C.5.3.: Allures générales des courbes de traction et de flexion.

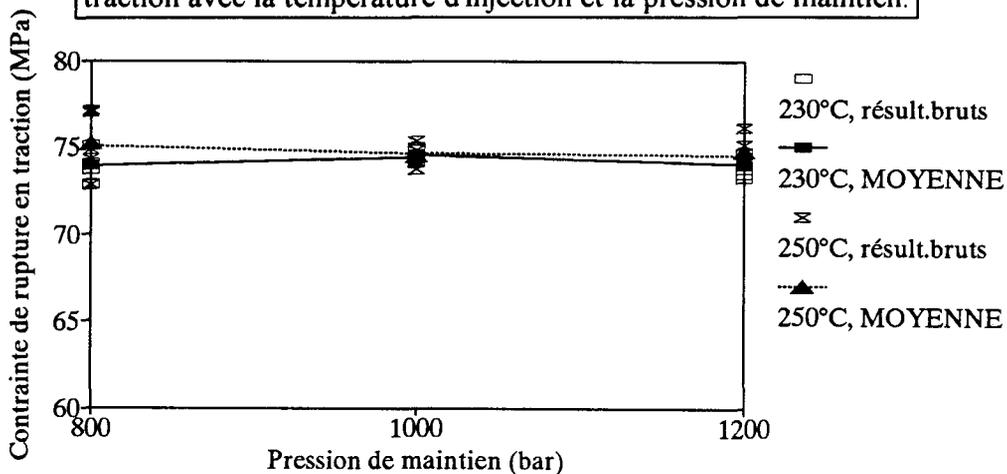


On remarque toutefois qu'un certain écart à la linéarité peut être observé sur les courbes précédentes juste avant la rupture et qu'une différence importante entre les 2 types d'essai apparaît au niveau du mode de rupture:

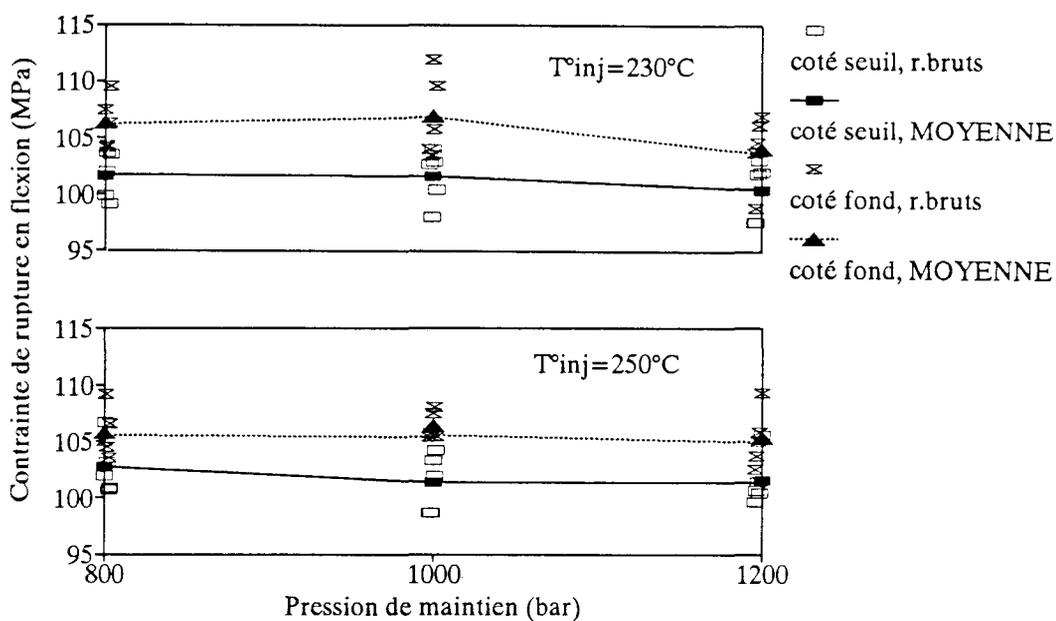
- En traction, la rupture est brutale et instantanée. Par la suite, l'étude en microscopie optique montrera que celle-ci est due à une propagation instable de fissure(s).
- En flexion par contre, la rupture est beaucoup plus lente et progressive. L'observation microscopique montrera que ceci correspond à une propagation stable de fissure(s).

Les différents essais réalisés montrent que les contraintes à la rupture sont pratiquement indépendantes de la température d'injection et de la pression de maintien et donc du taux de porosité à coeur et ceci aussi bien en traction (*cf fig N°.II.C.5.4.*) qu'en flexion (*cf fig N°.II.C.5.5.*).

**Fig N°.II.C.5.4.:** Variations de la contrainte à la rupture en traction avec la température d'injection et la pression de maintien.



**Fig N°.II.C.5.5.:** Variations de la contrainte à la rupture en flexion avec la température d'injection et la pression de maintien.



Les déformations à la rupture sont elles aussi pratiquement indépendantes de la température d'injection et de la pression de maintien et donc du taux de porosité à coeur et ceci aussi bien en traction (*cf fig N°.II.C.5.6.*) qu'en flexion (*cf fig N°.II.C.5.7.*).

Fig N° II.C.5.6.: Variations de la déformation à la rupture en traction avec la température d'injection et la pression de maintien.

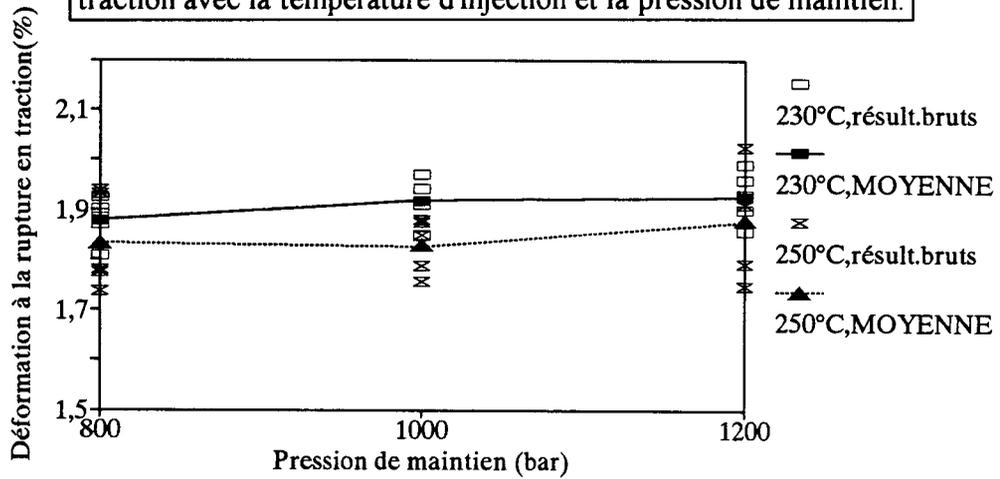
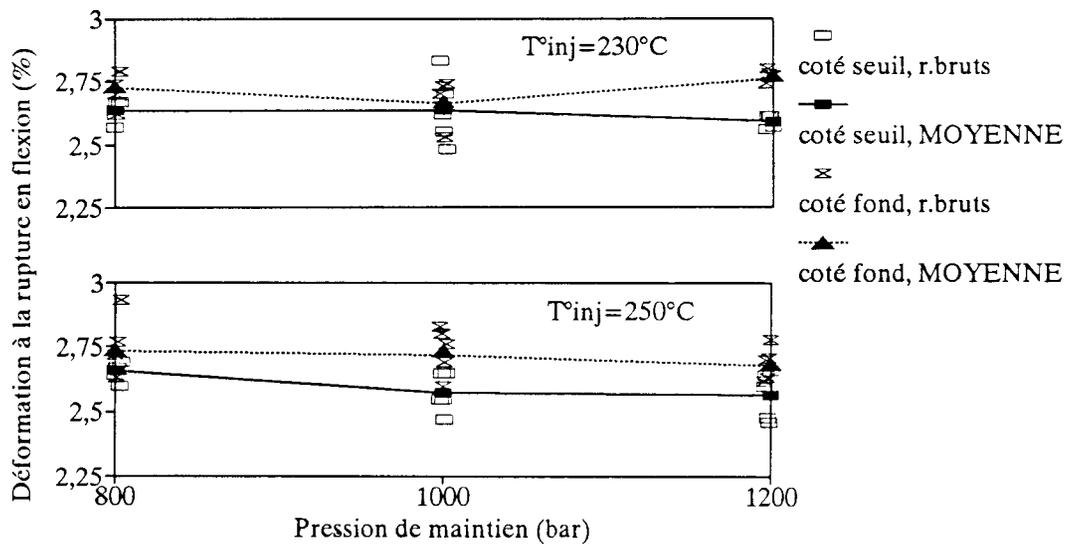


Fig N° II.C.5.7.: Variations de la déformation à la rupture en flexion avec la température d'injection et la pression de maintien.



Tout au plus peut-on noter que la déformation à la rupture en traction est, de façon systématique, un peu plus élevée pour les éprouvettes injectées à 230°C que pour celles injectées à 250°C ( $\approx +3\%$ ). Elle ne dépend pas, par contre, de la pression de maintien qui est quand même le paramètre le plus déterminant du point de vue du taux de porosité.

On remarque également qu'en flexion, les caractéristiques à la rupture (*contrainte & déformation*) sont systématiquement plus élevées (+2,5 à +5%) pour les éprouvettes prélevées côté fond que pour celles prélevées côté seuil d'injection.

Les essais de choc CHARPY ont montré que les énergies de rupture sont elles aussi quasiment indépendantes de la température d'injection et de la pression de

maintien et plus élevées pour les éprouvettes prélevées côté fond que pour celles prélevées côté seuil d'injection.

Nous reviendrons par la suite sur l'origine de ces disparités liées à la zone de prélèvement (*cf* §.III.B. & §.IV.D.).

**En conclusion, nous pouvons donc dire que la modification des paramètres d'injection permet certes de réduire, voire d'annuler, le taux de porosité à coeur mais que ceci ne se traduit pas par la moindre modification du comportement à la rupture.**

**Ces porosités ne semblent donc pas avoir un effet fragilisant particulièrement marqué.**

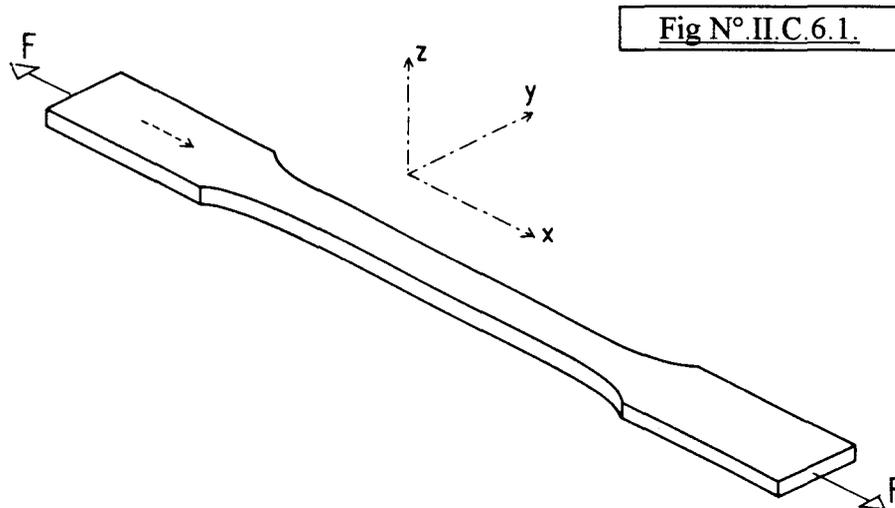
On peut trouver à cela 2 explications :

- Comme nous l'avons vu précédemment (*cf* §.II.C.3.), les fibres présentes dans les composites injectés ont des longueurs moyennes bien supérieures au diamètre de la majorité des porosités. L'observation en microscopie électronique à balayage montre en outre que le réseau de fibres courtes n'est pas interrompu par les porosités (*cf* *photo N°.II.C.5.3*). Les fibres traversant les porosités participent donc presque "normalement" à la transmission des forces s'exerçant sur le composite et limitent de ce fait le rôle des porosités en tant qu'amorces potentielles de rupture.
- L'examen microscopique attentif des composites injectés révèle la présence d'un autre type de défaut: des microfissures sur lesquelles nous allons maintenant nous pencher.

## .II.C.6. Défauts de structure; Microfissures :

Ces microfissures, visibles en microscopie optique sur coupes polies (cf photos N°.II.C.6.1. à II.C.6.4.), présentent un certain nombre de particularités que nous allons répertorier. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux éprouvettes de traction ISO1 et nous repèrerons les directions caractéristiques de ces éprouvettes grâce à un repère de référence  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$  (cf fig N°.II.C.6.1.) avec:

- $\bar{x}$  : axe longitudinal
- $\bar{y}$  : axe transverse (largeur)
- $\bar{z}$  : axe transverse (épaisseur)



### .II.C.6.a. Caractéristiques générales :

- Ces fissures sont présentes dans les éprouvettes avant même que celles-ci aient été soumises à la moindre sollicitation mécanique par le milieu extérieur.
- Elles apparaissent uniquement dans la zone de coeur des éprouvettes et ceci quelles que soient la température d'injection (230 & 250°C) ou la pression de maintien (800, 1000 & 1200 bars). Elles semblent toutefois être d'autant plus nombreuses et de grande taille que le taux de vide est réduit (i.e: la pression de maintien est élevée et la température d'injection est réduite).
- L'observation des autres matériaux montre que ces microfissures affectent la zone de coeur des éprouvettes en PP+30%FV indépendamment de la nature de la matrice ou de l'ensimage. Nous ne les avons par contre jamais observées dans les éprouvettes injectées en PP non renforcé.
- Dans les éprouvettes ISO1, elles présentent toujours les mêmes orientations: Sur les coupes transverses (*// plan  $\bar{y}.\bar{z}$* ) et longitudinales (*// plan  $\bar{y}.\bar{x}$* ), elles apparaissent toujours parallèlement à la direction  $\bar{z}$ . Aucune fissure orthogonale à cette direction n'a été observée. Elles sont également plus nombreuses sur les coupes longitudinales que sur les coupes transverses.
- La présence de ces microfissures est toujours liée à celle de fibres à partir desquelles ou entre lesquelles elles semblent s'être initiées puis développées.

- Quand ces fibres sont parallèles entre elles et regroupées en faisceaux, les microfissures peuvent coalescer et atteindre des longueurs de quelques centaines de microns (cf photos N°.II.C.6.3 & II.C.6.4.). On peut alors observer une décohésion importante entre fibres et matrice dans les directions  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$  (cf photo N°.II.C.6.3.).

Nous avons attribué l'origine de ces microfissures aux contraintes internes d'origine thermique existant dans les éprouvettes en PP+30%FV.

On sait en effet que, dans une pièce injectée, les contraintes internes peuvent en première analyse, être séparées en contraintes induites par le figeage de l'écoulement au passage du front de solidification et en contraintes d'origine thermique.

Ces dernières qui apparaissent de manière progressive au fur et à mesure du refroidissement sont, pour les polymères non renforcés, essentiellement dues au fait que le retrait du coeur est limité par la rigidité de la peau rapidement refroidie au contact du moule. Elles conduisent généralement à un profil grossièrement parabolique de contraintes: compression en peau et traction en coeur.

Un certain nombre de travaux [89,90] ont montré que les paramètres d'injection qui ont le plus d'influence sur le niveau moyen de contraintes internes sont:

- la température d'injection: quand celle-ci augmente, le niveau moyen de contraintes diminue.
- la pression de maintien: quand celle-ci augmente, le niveau moyen de contraintes augmente également.

Ceci est parfaitement en accord avec ce que nous avons nous même observé: Lorsque l'on augmente la température d'injection ( $230 \rightarrow 250^\circ\text{C}$ ) ou lorsque l'on diminue la pression de maintien ( $1200 \rightarrow 1000 \rightarrow 800 \text{ bars}$ ), les fissures observées en coeur ont tendance à diminuer en nombre et en taille sans jamais disparaître toutefois et simultanément, le taux de vide a quant-à lui tendance à augmenter comme nous l'avons vu précédemment.

Nous nous proposons de montrer que, dans les pièces injectées en composites PP+30%FV, ces contraintes internes d'origine thermique peuvent atteindre localement des niveaux particulièrement élevés susceptibles de provoquer l'apparition des microfissures précédemment décrites.

Préalablement, il nous paraît indispensable de préciser un certain nombre de points relatifs à l'histoire thermo-mécanique des composites PP+30%FV que nous avons injectés.

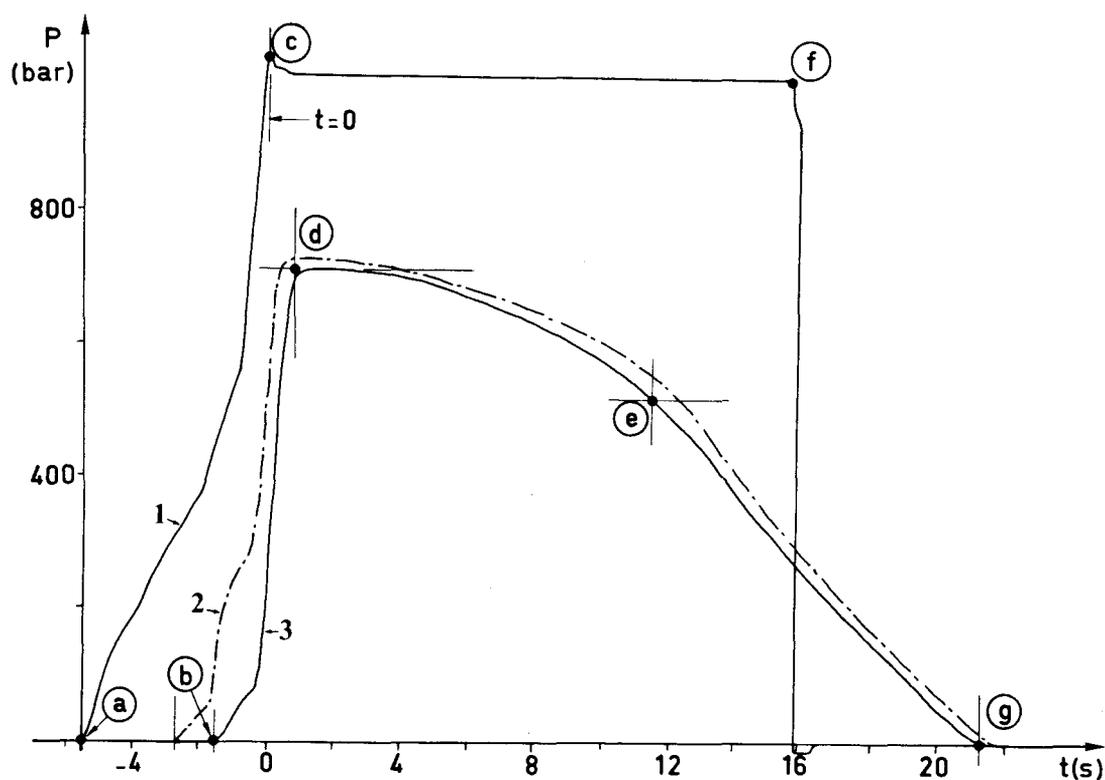
### **.II.C.6.b. Histoire thermo-mécanique des composites injectés:**

Nous avons suivi l'évolution de la pression à l'intérieur du moule grappe au cours d'un cycle d'injection de H.30EC.I50 dans les conditions standard grâce à des capteurs de pression insérés dans le moule à environ:

- 17mm du seuil dans l'empreinte correspondant au barreau de  $154 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ ,
- 35mm du seuil dans l'empreinte correspondant à l'éprouvette ISO1.

- Sur le graphe N° II.C.6.b.1. nous avons reporté les variations de:
- pression hydraulique<sup>1</sup> (courbe N°1),
  - pression matière à la surface du barreau de 154×10×4 mm (courbe N°2),
  - pression matière à la surface de l'éprouvette ISO1 (courbe N°3).

Fig N° II.C.6.b.1.: Variations de pression à l'intérieur du moule grappe lors de l'injection de H.30EC.150 en conditions standard.



Nous avons choisi la commutation entre phase de remplissage et phase de maintien comme origine sur l'axe des temps car c'est un évènement que nous pouvons repérer avec précision et par la suite, nous supposons que le refroidissement du polymère fondu démarre à cet instant.

Nous pouvons repérer un certain nombre de points caractéristiques sur le graphe précédent:

- (a) :  $t = -5,5$  sec;  $P_{\text{hydr.}} = 0$ : début de la phase d'injection.
- (b) :  $t = -1,6$  sec;  $P_{\text{ISO1}} = 0$ : début du remplissage de l'empreinte de l'éprouvette ISO1.
- (c) :  $t = 0$ ;  $P_{\text{hydr.}} = 80$  bars: commutation entre phase de remplissage (*Vitesse de vis = constante*) et phase de maintien (*Pression hydraulique = constante*).
- (d) :  $t = +0,7$  sec;  $P_{\text{ISO1}} = 722$  bars: empreinte ISO1 totalement remplie.

<sup>1</sup> La courbe N°1 relative à la variation de pression hydraulique n'est pas à une échelle correcte du point de vue de l'ordonnée: en phase de maintien (c à f), la pression hydraulique n'est en fait que de 80 bars.

- (e) :  $t = +11,4$  sec;  $P_{ISO1} = 514$  bars: bouchage du seuil de l'ISO1.
- (f) :  $t = +16$  sec;  $P_{ISO1} = 269$  bars: arrêt d'application de la pression de maintien.
- (g) :  $t = +21,3$  sec;  $P_{ISO1} = 0$  : annulation de la pression mesurée en peau.
- $t = +56$  sec: éjection de la grappe.

Nous remarquons que la pression maximale effectivement mesurée à la surface de l'éprouvette ISO1 n'est que de 722 bars alors que la pression de maintien est théoriquement de  $10 \times P_{hydr.} = 800$  bars.

On peut trouver à cela 2 explications: la pression de maintien n'est pas intégralement transmise au coeur de l'éprouvette (*pertes de charge au niveau des canaux d'alimentation et du seuil*) et/ou la pression mesurée au niveau de la peau est plus faible que celle existant réellement au coeur de l'éprouvette.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons supposer qu'à  $t = +21,3$  sec, la pression au niveau de la peau étant nulle, celle au niveau du coeur l'est également ou qu'au moins elle est très réduite et s'annulera rapidement.

Nous n'avons bien entendu pas pu suivre expérimentalement les variations de température à l'intérieur du composite lors du refroidissement.

Mais nous avons essayé de les modéliser en résolvant l'équation de la chaleur et en faisant les hypothèses simplificatrices suivantes:

- Du point de vue de la géométrie, nous avons assimilé l'éprouvette ISO1 (*section 10x4 mm*) à une plaque infinie d'épaisseur 4 mm. Nous supposons donc que les gradients de température et les flux de chaleur dans les directions  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$  sont négligeables devant ceux existant dans la direction  $\bar{z}$ .
- Nous avons supposé qu'à l'instant  $t = 0$  correspondant à la commutation remplissage-maintien, le polymère fondu qui est à la température d'injection ( $+230^\circ\text{C}$ ) est mis instantanément en contact avec le moule réglé à  $+20$  ou  $+50^\circ\text{C}$ .
- Nous n'avons pas tenu compte de l'exothermie liée à la cristallisation.
- C.L.YEN & al ont montré que la **conductivité thermique** ( $k$ ) d'un composite PP+FV est à peu près indépendante de la température mais dépend du taux de fibres et de la pression [91]. Pour un composite PP+30%FV:
  - à 1000 bars:  $k \approx 0,18$  Watts/m. $^\circ\text{C}$ ;
  - à 500 bars:  $k \approx 0,16$  Watts/m. $^\circ\text{C}$ ;
  - à 1 bar:  $k \approx 0,14$  Watts/m. $^\circ\text{C}$ .

La pression variant au cours du temps entre 800 et 0 bar, nous avons effectué les calculs avec la valeur moyenne:  $k_{(moyen.PP+30\%FV)} = 0,156$  Watts/m. $^\circ\text{C}$

- K.H.HSIEH & Y.Z.WANG ont quant-à eux montré que la **capacité calorifique** ( $C_p$ ) d'un composite PP+FV dépend à la fois de la température et de la pression [92]: Pour un composite PP+30%FV:
  - à  $T = +230^\circ\text{C}$  &  $P = 800$  bars:  $C_p = 2,866$  kJ/kg. $^\circ\text{C}$ ;
  - à  $T = +230^\circ\text{C}$  &  $P = 0$  bar:  $C_p = 3,061$  kJ/kg. $^\circ\text{C}$ ;
  - à  $T = +200^\circ\text{C}$  &  $P = 800$  bars:  $C_p = 2,072$  kJ/kg. $^\circ\text{C}$ ;
  - à  $T = +200^\circ\text{C}$  &  $P = 0$  bar:  $C_p = 2,866$  kJ/kg. $^\circ\text{C}$ ;

La température et la pression variant au cours du temps respectivement entre +230 & +20°C et 800 & 0 bar, nous avons effectué les calculs avec la valeur moyenne:

$$C_p(\text{moyen. PP+30\%FV}) = 2,55 \text{ kJ / kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

Ayant fait ces hypothèses, nous pouvons décrire le refroidissement du composite PP+30%FV de la manière suivante:

- 1.** à  $t=0$ , toute la section de l'éprouvette est à une température homogène  $T_o$  égale à la température d'injection (+230°C). La surface de l'éprouvette est mise en contact avec le moule dont la température  $T_{moule}$  est parfaitement régulée (+20 ou +50°C). La température d'interface qui s'établit instantanément aux parois est:

$$T_{int} = \frac{b_{moule} \cdot T_{moule} + b_{comp} \cdot T_o}{b_{moule} + b_{comp}}$$

- $b_{moule}$  et  $b_{comp}$  sont les **effusivités thermiques** du moule et du composite.  
(  $b = \sqrt{k \cdot C_p \cdot \rho}$  avec  $k$ ,  $C_p$  et  $\rho$  respectivement la *conductivité thermique*, la *capacité calorifique* et la *masse volumique*).
- $T_{moule}$  et  $T_o$  sont les températures initiales du moule et du composite.

Dans notre cas, compte-tenu des hypothèses que nous avons faites quant-aux valeurs de  $k$  et  $C_p$  pour un composite PP+30%FV, compte-tenu de la masse volumique  $\rho_{PP+30\%FV} \approx 1,108 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  du composite et de l'effusivité thermique  $b_{moule} \approx 1,25 \cdot 10^4 \text{ J/}^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$  de l'acier dont est constitué le moule, la température d'interface s'établit à:

$$\begin{aligned} T_{int} &= +59,7 \text{ }^\circ\text{C} \text{ pour un moule régulé à } +50^\circ\text{C}, \\ T_{int} &= +31,3 \text{ }^\circ\text{C} \text{ pour un moule régulé à } +20^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

- 2.** On peut considérer que cette température d'interface restera constante pendant un temps  $t_i$  tel que la profondeur de pénétration du front de chaleur est égale à la demi-profondeur  $e=2\text{mm}$  de l'empreinte [93] :

$$t_i = \frac{e^2}{a_{comp}} \quad (\text{avec } a_{comp} = \frac{k}{\rho \cdot C_p} \text{ la diffusivité thermique du composite}).$$

Ce temps  $t_i$  est de 53,2 secondes pour une plaque de 4mm d'épaisseur en PP+30%FV.

Nous pouvons donc considérer que la température d'interface  $T_{int}$  est constante pendant toute la durée de séjour dans le moule.

- 3.** Nous pouvons connaître l'évolution de la température dans l'éprouvette injectée en résolvant l'équation de la chaleur:  $\frac{dT}{dt} = a_{comp} \cdot \Delta T$  où, dans notre cas, le Laplacien

$$\Delta T \text{ se limite à } \Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

La solution exacte de cette équation se présente sous la forme d'une série [94] :

$$T = T_{\text{int}} + 2 \cdot (T_o - T_{\text{int}}) \cdot \sum_{n=0}^{n=+\infty} \frac{(-1)^n}{\pi \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)} \cdot \exp \left[ - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{a_{\text{comp}} \cdot t}{e^2} \right] \cdot \cos \left[ \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{\pi \cdot z}{e} \right]$$

En utilisant une solution très approchée réduite aux 6 premiers termes de la série, nous avons tracé les variations de la température et de la vitesse de refroidissement en fonction du temps et de la distance  $z$  au plan médian dans le cas d'une éprouvette en PP+30%FV injectée à +230°C dans un moule de 4mm d'épaisseur à la température de +50°C (cf fig N°.II.C.6.b.2.).

La position des différentes courbes de refroidissement nous indique que le profil de température dans la section est de forme parabolique et que la température est assez homogène dans la zone de coeur centrée sur le plan médian.

Nous avons fait figurer sur le graphe les temps correspondant théoriquement<sup>2</sup> au bouchage du seuil, à l'annulation de la pression en peau et à l'éjection.

On remarque en particulier qu'au moment de l'annulation de la pression en peau, les températures et les vitesses de refroidissement sont respectivement de:

- +140°C et -3,7°C/sec sur le plan médian,
- +133°C et -3,4°C/sec à 0,5mm de ce plan
- +117°C et -2,6°C/sec à 1,0mm de ce plan.

Rappelons que les essais de cristallisation anisotherme réalisés en AED sur H.30EC avaient montré qu'à une vitesse de refroidissement de -40°C/min (-0,67°C/sec), inférieure donc aux vitesses de refroidissement dans l'éprouvette, la cristallisation débute vers 118,6°C et le maximum du pic est situé vers 106,7°C (cf tableau N°.II.A.4.a.3.).

Ceci signifie que, même si la modélisation du refroidissement n'est pas parfaitement représentative de la réalité (du fait des hypothèses simplificatrices utilisées), il est néanmoins raisonnable de penser que, dans les conditions standard d'injection, la cristallisation de la matrice n'a pas encore commencé dans la zone de coeur de l'éprouvette au moment où la pression en peau s'annule.

**On en peut donc en déduire que: Dans la zone de coeur des éprouvettes injectées en PP+30%FV, la cristallisation se produit en absence de pression de maintien et à des vitesses de refroidissement assez faibles (de l'ordre de -2°C/sec).**

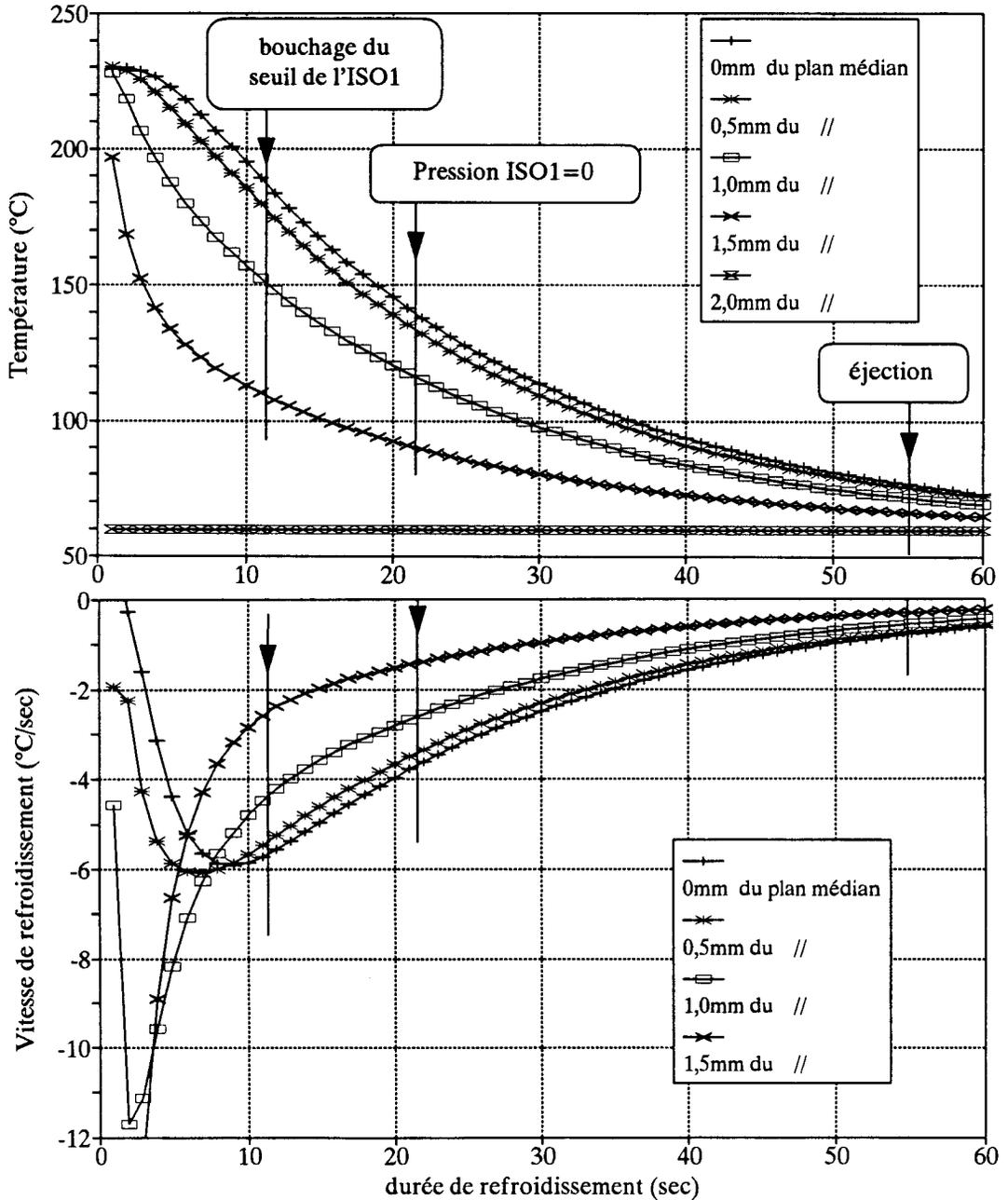
Ceci explique la valeur relativement élevée du taux de cristallinité mesuré à coeur dans les éprouvettes ISO1 en H.30EC.I50 injectées dans les conditions standard ( $X_c=72\%$  dans la zone de 1mm d'épaisseur centrée sur le plan médian, cf fig N°.VI.G.3.).

Le fait de mieux connaître les variations de pression et de température, notamment dans la zone de coeur, va nous permettre de quantifier de manière plus précise le retrait de la matrice PP provoquant l'apparition des contraintes internes d'origine thermique.

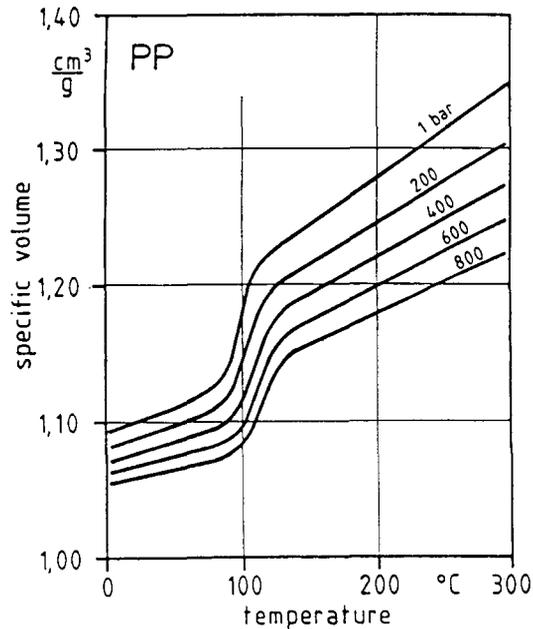
<sup>2</sup> Si on admet l'hypothèse que le refroidissement démarre à la commutation remplissage-maintien.

Nous utiliserons pour cela le diagramme PVT du PP homopolymère établi expérimentalement par E.FLEISCHMANN & J.KOPPELMANN [95] (cf fig N°.II.C.6.b.3.).

Fig N°.II.C.6.b.2.: Modélisation des variations de température et de vitesse de refroidissement avec le temps et la distance au plan médian dans une éprouvette de 4mm d'épaisseur en PP+30%FV injectée à +230°C dans un moule à +50°C.



**Fig N° II.C.6.b.3.:**  
 diagramme PVT du PP  
 homopolymère, établi à  
 une vitesse de  
 refroidissement  
 moyenne de 0,4°C/sec.  
 (d'après  
 E.FLEISCHMANN et  
 J.KOPPELMANN)



Rappelons que FLEISCHMANN & KOPPELMANN ont essayé de calculer les variations de pression à l'intérieur d'un moule et ont constaté l'existence d'un écart parfois important entre le comportement prévu à partir des diagrammes PVT et celui réellement observé sur les pièces injectées.

Ils ont identifié les principales sources d'erreur:

- déformation du moule sous l'effet de pressions particulièrement élevées (1300 bars),
- cristallisation du PP induite par les contraintes de cisaillement,
- vitesses de refroidissement variant considérablement au cours du temps et d'un point à un autre de l'éprouvette.

S'il est vrai que l'application directe des diagrammes PVT au cas de l'injection est limitée, il faut quand même noter que :

- Les écarts observés entre calcul et expérience montrent simplement qu'il est impossible de prévoir le comportement de toutes les zones d'une éprouvette injectée à partir d'un diagramme PVT établi dans des conditions<sup>3</sup> très différentes de celles existant réellement dans ces zones de l'éprouvette.
- Ceci ne remet toutefois pas en cause la valeur intrinsèque de ces diagrammes qui sont pratiquement les seules bases simples sur lesquelles nous puissions nous appuyer pour prévoir, au moins qualitativement, les retraits.
- On peut supposer que le diagramme PVT établi par FLEISCHMANN & KOPPELMANN peut nous permettre de calculer d'une manière relativement correcte le retrait de la matrice PP dans la zone de coeur de nos éprouvettes après bouchage du seuil et annulation de la pression en peau. En effet la déformation du moule est alors nulle, aucune contrainte de cisaillement ne s'exerce en principe dans la zone de coeur, les températures y sont relativement homogènes et les vitesses de refroidissement réduites (mais toujours environ 5 fois plus élevées que celles utilisées lors de l'établissement du diagramme).

<sup>3</sup> gradients de température, cinétiques de refroidissement, champs de contraintes, etc...

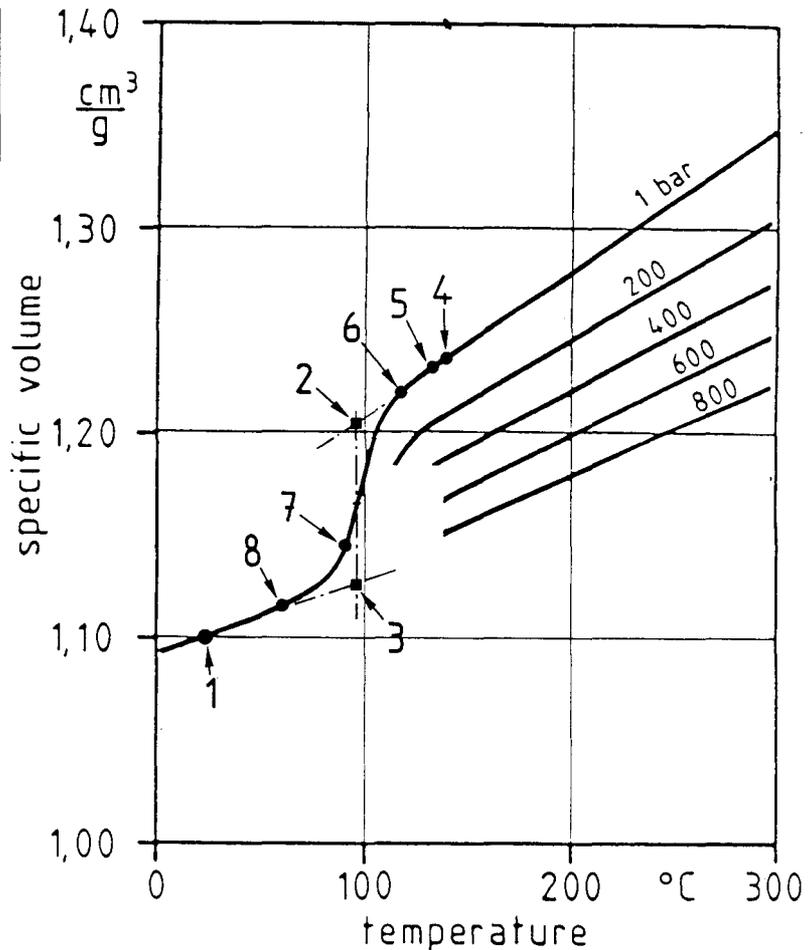
Nous pouvons vérifier cette dernière supposition.

- Le taux de cristallinité  $X_c$  mesuré dans la zone de coeur de 1mm d'épaisseur d'une éprouvette ISO1 en H.30EC.150 injecté dans les conditions standard est de 72%. Compte tenu des masses volumiques moyennes de la phase amorphe et de la phase cristalline ( $\rho_{am}=0,852g/cm^3$  et  $\rho_{cr}=0,935g/cm^3$ , cf §.VI.G.), le volume spécifique calculé<sup>4</sup> de la matrice est donc:

$$V_{spec} = \frac{X_c}{\rho_{cr}} + \frac{(1-X_c)}{\rho_{am}} = 1,099 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Cette valeur est identique à celle relevée au point ① ( $P=1bar$ ,  $T=+23^\circ C$ ,  $V_{spec}=1,10cm^3/g$ ) sur le diagramme PVT (cf fig N°.II.C.6.b.4.).

Fig N°.II.C.6.b.4.:  
Points particuliers  
du diagramme PVT  
du PP.



- Au coeur des éprouvettes injectées, le passage d'un état fondu totalement amorphe ( $X_c=0$ ) à un état partiellement cristallisé ( $X_c=72\%$ ) entraînerait, si la transformation se faisait à  $P=1bar$  et à température constante, une variation relative de volume:

<sup>4</sup> Rappelons qu'il n'est pas possible de mesurer expérimentalement le volume spécifique réel de la matrice dans la zone de coeur du fait de la présence de porosités. Mais nous avons vu (cf §.VI.G.) que, dans les zones ne renfermant pas de porosités, cette méthode de calcul donne des résultats identiques à la mesure expérimentale directe.

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{crist}, \Delta T=0} = \frac{V_{(X_c=0,72)} - V_{(X_c=0)}}{V_{(X_c=0)}} = X_c \cdot \frac{\rho_{am} - \rho_{cr}}{\rho_{cr}} = -6,39\%$$

Une telle transformation isotherme correspond sur le diagramme PVT au passage du point ② ( $P=1\text{bar}$ ,  $T^{\circ}\approx+97^{\circ}\text{C}$ , état fondu,  $V_{\text{spec}.b}=1,2071\text{ cm}^3/\text{g}$ ) au point ③ ( $P=1\text{bar}$ ,  $T^{\circ}\approx+97^{\circ}\text{C}$ , état partiellement cristallisé,  $V_{\text{spec}.c}=1,1278\text{ cm}^3/\text{g}$ ). C'est à dire à une variation relative de volume:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{crist}, \Delta T=0} = \frac{V_{\text{spec}.3} - V_{\text{spec}.2}}{V_{\text{spec}.2}} = -6,57\%$$

qui est très comparable à celle calculée précédemment.

Nous voyons donc que ce diagramme PVT peut nous permettre de suivre correctement les variations de volume spécifique et donc les retraits dans la zone de coeur des éprouvettes injectées mais qu'il conduit à une très légère sur-estimation de ceux liés à la cristallisation. Ceci est logique, compte tenu du fait que les vitesses de refroidissement dans la zone de coeur sont légèrement supérieures à celle utilisée pour réaliser le diagramme.

Ayant précisé les conditions de température et de pression dans lesquelles s'effectue le refroidissement des éprouvettes injectées, nous pouvons maintenant nous intéresser plus directement aux contraintes internes existant dans les composites PP+30%FV.

Les caractéristiques des fissures décrites au début de ce paragraphe:

- visibles uniquement dans la zone de coeur des éprouvettes en PP+30%FV,
- orientées dans des directions bien définies orthogonales aux axes  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$  des éprouvettes,
- toujours développées à partir de fibres ou entre les fibres,

nous suggèrent qu'elles peuvent être provoquées par la superposition de 3 champs de contraintes: Le premier ① affecterait toute la zone de coeur de l'éprouvette. Le deuxième ② et le troisième ③ resteraient quant-à eux localisés au voisinage immédiat des fibres.

Nous allons maintenant essayer de préciser les origines et les ordres de grandeur de ces différents types de contraintes de manière à pouvoir apprécier leurs rôles respectifs dans l'apparition des fissures.

### .II.C.6.c. Contraintes internes étendues à toute la zone de coeur :

Deux raisons, l'une liée au retrait microscopique potentiel de la matrice, l'autre au retrait macroscopique effectif de la pièce injectée font que les contraintes internes d'origine thermique étendues à toute la zone de coeur (de type ①) peuvent atteindre des niveaux particulièrement élevés dans le cas des composites PP+30%FV.

Nous pouvons considérer que les retraits microscopiques qui sont à l'origine des contraintes internes affectant toute la zone de coeur sont ceux qui apparaissent à partir de l'instant où la pression dans l'éprouvette s'annule<sup>5</sup> ( $\approx t = +21,3 \text{ sec}$ ; point "g" de la figure N°.II.C.6.b.1.). A cet instant précis, les cotes extérieures de l'éprouvette sont identiques à celles de l'empreinte c'est à dire que les retraits macroscopiques sont nuls eux aussi.

### **Retrait microscopique potentiel de la matrice :**

Le PP étant un polymère semi-cristallin, le retrait de la matrice lors du refroidissement est dû à la fois à la cristallisation et à la contraction thermique.

Il est de ce fait beaucoup plus élevé que celui d'un polymère amorphe refroidi dans les mêmes conditions. A titre de comparaison, à pression constante de 1bar, la variation relative de volume spécifique entre +140°C<sup>6</sup> et +23°C est de 11,0% pour le PP et de 4,4% pour un polymère amorphe comme le PS.

Nous avons calculé les retraits volumiques potentiels de la matrice dans différentes zones d'une éprouvette de 4mm d'épaisseur (*distance "z" au plan médian = 0,0 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 et 2,0 mm*).

Pour cela nous avons repéré sur la figure N°.II.C.6.b.2 la température existant à ces différentes profondeurs à l'instant où la pression en peau s'annule. Nous avons ensuite reporté les points correspondants<sup>7</sup> sur l'isobare P=1bar de la figure N°.II.C.6.b.4 et calculé les variations relatives de volume spécifique entre ces différents états initiaux et l'état final ( $P=1\text{bar}$ ;  $T=+23^\circ\text{C}$ ; point ① de la figure N°.II.C.6.b.4.).

Nous avons reporté ces valeurs du retrait volumique microscopique potentiel de la matrice  $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{PP}$  sur la figure N°.II.C.6.c.1 en faisant également figurer sur l'axe des ordonnées de droite le retrait linéaire théorique correspondant d'un PP+30%FV :

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{PP+30\%FV} \approx \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{PP} \cdot \left[ (1 - X_{f.v}) \cdot \frac{1}{3} \right]$$

(rappelons que le taux de fibres en volume  $X_{f.v}$  est ici de 13,06%).

Nous voyons que ces retraits potentiels sont beaucoup plus élevés dans la zone de coeur que dans la zone de peau et qu'ils varient brutalement entre  $z=1\text{mm}$  et  $z=1,5\text{mm}$  du fait de la position du front de cristallisation à l'instant où la pression en peau s'annule.

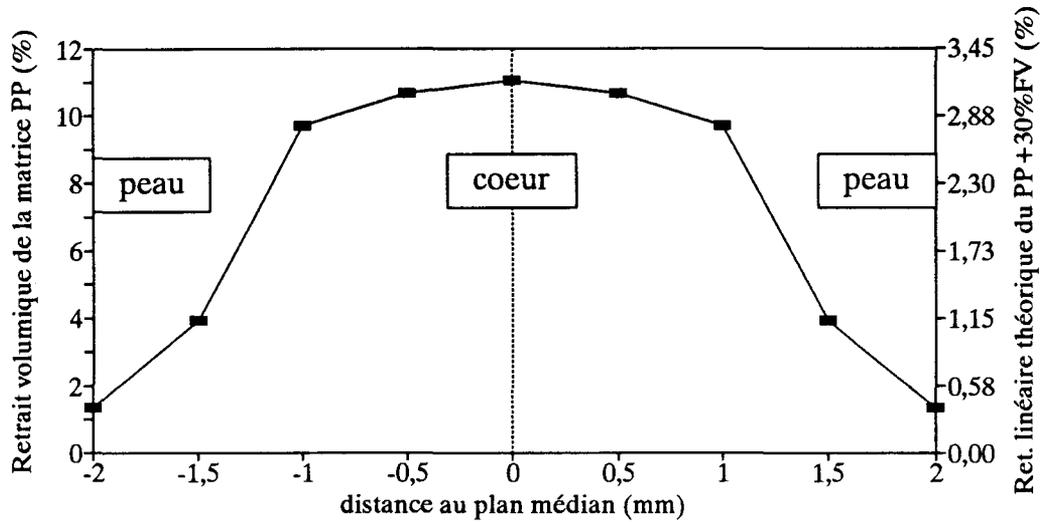
Les contraintes de traction qui apparaissent dans toute la zone de coeur après refroidissement sont dues à l'écart qui existe entre les retraits microscopiques potentiels des matériaux et les retraits macroscopiques réels des pièces injectées.

<sup>5</sup> ou plus exactement devient égale à la pression atmosphérique: 1 bar.

<sup>6</sup> température au coeur d'une éprouvette ISO1 en PP+30%FV à l'instant où la pression en peau s'annule.

<sup>7</sup> Respectivement:  $z=0 \text{ mm}$  (coeur) → point ④ ;  $z=0,5$  → ⑤ ;  $z=1$  → ⑥ ;  $z=1,5$  → ⑦ ;  $z=2$  (peau) → ⑧ .

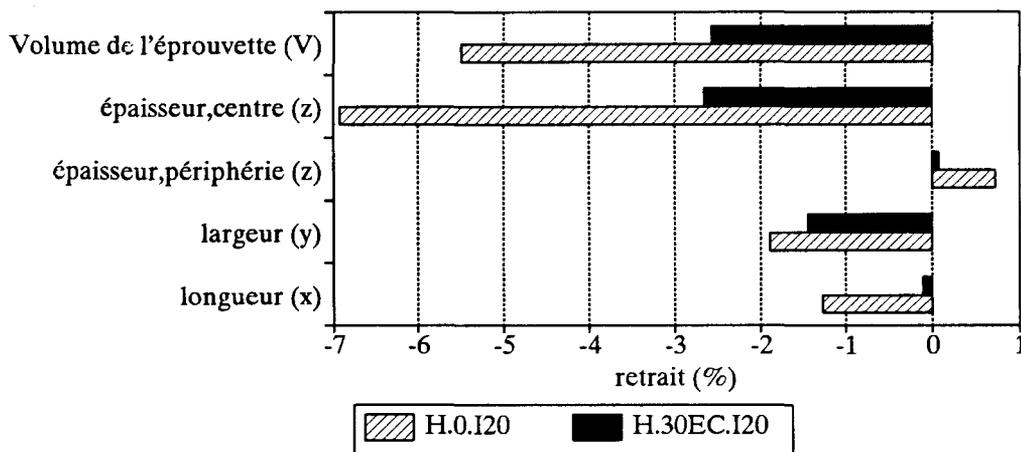
**Fig N° II.C.6.c.1.:** Retraits microscopiques potentiels théoriques de la matrice PP et d'un composite PP+30%FV.



**Retraits macroscopiques :**

Ces retraits macroscopiques mesurés après injection<sup>8</sup> sont plus faibles que les retraits microscopiques potentiels, particulièrement dans le cas des éprouvettes injectées en PP+30%FV (*cf fig N° II.C.6.c.2.*).

**Fig N° II.C.6.c.2.:** Retraits macroscopiques réels après injection pour les barreaux de 154×10×4mm en H.0.I20 & H.30EC.I20.



Cette plus faible valeur du retrait macroscopique est essentiellement due au fait qu'au cours de l'injection, la rigidité de la peau des éprouvettes en PP+30%FV croît beaucoup plus rapidement que celle des éprouvettes en PP non renforcé.

<sup>8</sup> Ecart relatif entre une dimension (longueur, volume) mesurée sur le moule et son homologue mesurée sur une éprouvette injectée après stockage 24H à +23°C.

Comme nous l'avons vu lors de la caractérisation en spectroscopie mécanique (cf §.II.C.4.) et comme nous le vérifierons par la suite (cf §.III.A.), à haute température, le module des composites PP+30%FV est en effet beaucoup plus élevé que celui du PP non renforcé: A  $+60^{\circ}\text{C}^9$ , ce module est d'environ 6,2 GPa pour un composite PP+30%FV alors qu'il n'est que de 0,6 GPa pour un PP non renforcé.

Pour les éprouvettes longues (ISO1, barreaux) ceci est particulièrement vrai dans la direction d'injection: En peau les fibres ont une orientation préférentielle plutôt longitudinale (i.e:  $//\bar{x}$ , cf fig N°.II.C.2.b.2.) ce qui entraîne une augmentation du module en peau dans cette direction et on observe (cf fig N°.II.C.5.b.3.) que, dans cette même direction, le retrait macroscopique est nul pour les composites PP+30%FV alors qu'il est voisin de 1,3% pour les PP non renforcés.

L'absence de fissures orthogonales à la direction  $\bar{z}$  sur les coupes que nous avons observées est liée à l'existence d'un affaissement notable de la peau des éprouvettes dans cette direction (cf fig N°.II.C.6.c.3.).

La flèche est en effet d'environ 55 microns pour chacune des faces dans le cas des éprouvettes ISO1 en PP+30%FV.

Si on ramène cette déformation à l'épaisseur totale de l'éprouvette, ceci correspond à un retrait linéaire d'environ 3%.

On voit que l'affaissement des faces orthogonales à  $\bar{z}$  fait que, dans cette direction, le retrait macroscopique est du même ordre de grandeur que le retrait microscopique potentiel du matériau ce qui se traduit par un niveau plus faible des contraintes internes et une absence de fissures orthogonales à  $\bar{z}$ .

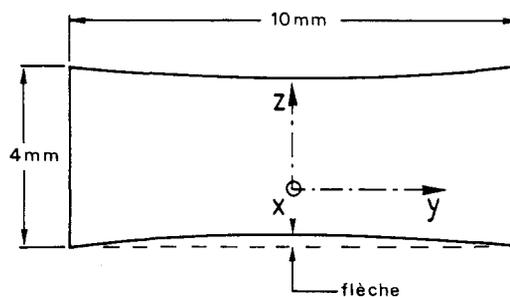
### Estimation de la sévérité du champ de contraintes en coeur :

Dans sa thèse, O.DENIZART a parfaitement mis en évidence l'extrême complexité de la modélisation des contraintes internes dans le cas de l'injection [89].

Même si nous assimilons les composites injectés à des matériaux homogènes et isotropes, il s'avèrerait difficile de calculer les contraintes internes (de type ①) apparaissant dans les différentes zones des éprouvettes, de manière réaliste, à partir des éléments d'analyse dont nous disposons et qui ont été exposés dans les pages précédentes.

Mais la connaissance, même imparfaite, des retraits microscopiques potentiels des matériaux et de ceux macroscopiques, effectifs des éprouvettes permet quand même de mieux apprécier les niveaux de déformation dans la zone de coeur.

Fig N°.II.C.6.c.3.



<sup>9</sup>  $60^{\circ}\text{C}$ : température d'interface dans un moule régulé à  $50^{\circ}\text{C}$ .

Si on admet que le retrait volumique potentiel de la matrice:  $(\Delta V/V)_{PP.coeur} \approx -10,5 \%$  est partiellement compensé par l'apparition d'un taux de vide:  $X_v \approx 3,2 \%$ , le retrait linéaire théorique du composite non contraint devrait être:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{PP+30\%FV.coeur} = \left[ \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{PP.coeur} - X_v \right] \cdot \frac{1}{3} \cdot (1 - X_{f.v}) \approx -2,12 \%$$

- dans la direction  $\bar{x}$ , le retrait effectif est de l'ordre de  $-0,1 \%$ . Cette différence entre retrait linéaire potentiel et effectif "équivalent" à une elongation de la zone de coeur d'environ  $2 \%$  dans cette direction.
- dans la direction  $\bar{y}$ , le retrait effectif est de l'ordre de  $-1,4 \%$ . Cette différence entre retrait linéaire potentiel et effectif "équivalent" à une elongation de la zone de coeur d'environ  $0,7 \%$  dans cette direction.

Nous pouvons rapprocher ces valeurs de celles de la déformation à la rupture mesurées en traction sur des composites PP+30%FV:

- Nous verrons plus loin (cf §.III.A.1.) qu'entre  $+20$  et  $+80^\circ\text{C}$ , la déformation à la rupture d'éprouvettes ISO1 varie entre  $1,8$  et  $2,8 \%$ .
- Dans le cadre d'une étude menée en parallèle à celle-ci [96], nous avons mesuré les déformations à la rupture de PP+30%FV moulés par compression à  $+160^\circ\text{C}$  et refroidis à  $-2^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $\equiv -0,033^\circ\text{C}/\text{sec}$ ). Ces matériaux qui présentent un taux de cristallinité particulièrement élevé ( $X_c = 78\%$ ) ne sont pas affectés par des gradients coeur-peau de contraintes internes de type ❶ mais le sont par contre par des concentrations de contraintes de types ❷ et ❸ au voisinage des fibres. Entre  $+20$  et  $+50^\circ\text{C}$ , leurs déformations à la rupture sont comprises entre  $1,0$  et  $1,5 \%$ .

Nous voyons donc que les écarts entre retraits microscopiques potentiels et retraits macroscopiques effectifs peuvent être assimilés à des elongations du même ordre de grandeur que celles relevées à la rupture.

Devant la complexité qu'il y a à prévoir les contraintes internes dans les pièces injectées, un certain nombre d'auteurs ont essayé de les mesurer expérimentalement [89,90,97].

La méthode la plus couramment utilisée est celle du pelage de couche dont la mise en oeuvre est relativement complexe [89] en particulier dans le cas des polymères renforcés de fibres de verre. On passe des courbures expérimentales aux contraintes internes grâce aux relations de TREUTING & READ établies dans le cadre de l'élasticité linéaire [98].

C.S.HINDLE & al [97] ont mesuré les contraintes internes dans des plaques de  $90 \times 90 \times 3 \text{mm}$  en PP et en PP+20%FV injectées comme nos éprouvettes à  $230^\circ\text{C}$ . Ils ont remarqué que les contraintes sont beaucoup plus élevées et anisotropes dans celles en PP renforcé de fibres de verre que dans celles en PP non renforcé. Les contraintes de traction relevées dans la zone de coeur sont d'environ:

- $20 \text{ MPa}$  parallèlement à la direction d'injection et  $7 \text{ MPa}$  orthogonalement à cette même direction dans les plaques en PP+20%FV,
- $3 \text{ MPa}$  pour les 2 directions dans les plaques en PP non renforcé.

Nous pouvons faire 2 remarques:

- Les auteurs donnent peu d'informations sur la structure de leurs matériaux (*taux de cristallinité, présence d'éventuels défauts de structure, etc...*). Mais, si on suppose que l'apparition des contraintes internes au cours du refroidissement a provoqué l'initiation de microfissures à partir d'un certain niveau de contraintes  $\bar{\sigma}_i$ , il est raisonnable de penser que leur croissance s'est traduite par une certaine relaxation de ces contraintes internes, et qu'elle s'est arrêtée lorsque ces contraintes ont atteint un niveau  $\bar{\sigma}_a$  (avec  $\bar{\sigma}_a < \bar{\sigma}_i$ ). On peut donc penser que les valeurs de contraintes mesurées dans la zone de coeur plusieurs semaines après l'injection correspondent plutôt à la limite inférieure  $\bar{\sigma}_a$  en dessous de laquelle les microfissures cessent de se développer qu'à la limite supérieure  $\bar{\sigma}_i$  au dessus de laquelle les microfissures s'initient.
- Le fait que nos composites aient un taux de fibres  $X_{f,p}$  de 30% (*resp. 20% pour HINDLE & al.*) et que certaines de nos éprouvettes aient des épaisseurs de 4 et de 6mm (*resp. 3mm*) nous incite à penser que le niveau moyen des contraintes dans la zone de coeur de nos éprouvettes doit être sensiblement supérieur à celui mesuré par C.S.HINDLE & al.

Nous pouvons comparer ces valeurs des contraintes internes existant dans la zone de coeur aux contraintes à la rupture de matériaux identiques.

Dans ce but, nous avons reporté sur la figure N°.II.C.6.c.4, les valeurs de la contrainte à la rupture en traction<sup>10</sup> de composites PP+30%FV unidirectionnels pour différentes orientations de la direction de sollicitation.

- Les courbes N°1 et N°2 ont été tracées à partir de résultats obtenus par R.K.MITTAL & V.B.GUPTA lors d'essais à +25°C et +20°C sur des éprouvettes (*référéncées A et A'*) réalisées directement à partir de bandes extrudées d'environ 1mm d'épaisseur [99,100].
- Les courbes N°3 et N°4 ont été obtenues lors d'essais de traction à +23°C et +50°C sur des éprouvettes (*référéncées B*) réalisées à partir de bandes extrudées identiques aux précédentes mais moulées ensuite par compression à +160°C et refroidies à -2°C/min [96].

Comme nous l'avons déjà dit au sujet des déformations à la rupture, ces dernières éprouvettes qui présentent un taux de cristallinité particulièrement élevé ( $X_c = 78\%$ ) ne sont pas affectées par des gradients coeur-peau de contraintes internes de type ❶ mais le sont par-contre par des concentrations de contraintes de types ❷ et ❸ au voisinage des fibres.

MITTAL & GUPTA n'ont pas précisé quel était le taux de cristallinité à l'intérieur de leurs bandes extrudées mais on peut imaginer qu'il devait être voisin de celui que nous avons mesuré dans les nôtres avant compression ( $X_c = 61\%$ ).

Si on compare les caractéristiques mécaniques des différents types d'éprouvettes (*cf tableau ci-après*), on voit que les éprouvettes référencées B ont un taux de cristallinité et un module beaucoup plus élevés que celles référencées A & A' mais

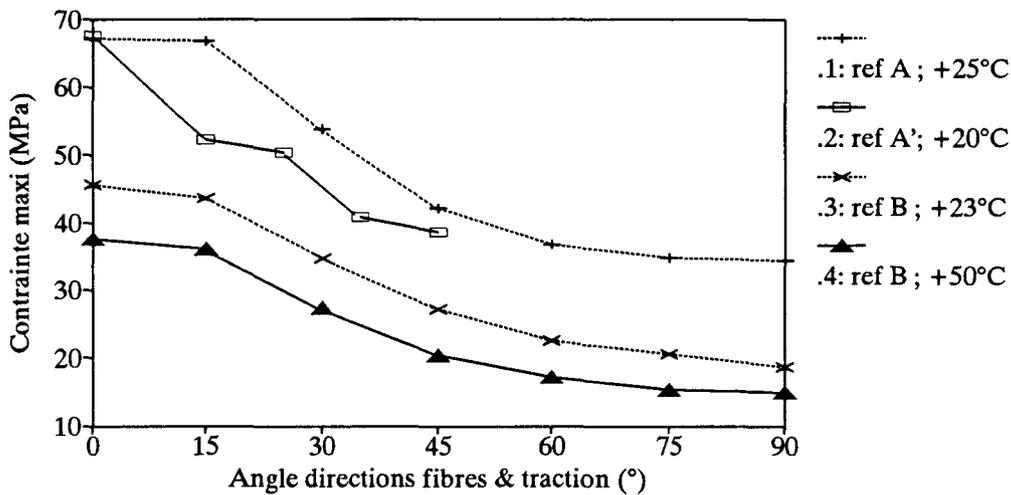
---

<sup>10</sup> Essais réalisés à la vitesse de 1% / min.

qu'elles présentent un comportement plus "fragile": leur déformation à la rupture et par voie de conséquence leurs contraintes à la rupture sont notablement réduites.

ref.	$X_c$	orientation	module	contrainte à la rupture	déformation à la rupture
A & A'	≈61%	$\theta = 0$	$E \approx 3,1 \text{ GPa}$	$\sigma_r \approx 67,1 \text{ MPa}$	$\epsilon_r \approx 5,3 \pm 0,7 \%$
		$\theta = 90^\circ$	$E \approx 1,6 \text{ GPa}$	$\sigma_r \approx 34,3 \text{ MPa}$	//
B	78%	$\theta = 0$	$E \approx 7,9 \text{ GPa}$	$\sigma_r \approx 45,7 \text{ MPa}$	$\epsilon_r \approx 1,0 \pm 0,25 \%$
		$\theta = 90^\circ$	$E \approx 3,7 \text{ GPa}$	$\sigma_r \approx 18,7 \text{ MPa}$	//

Fig N° II.C.6.c.4.: Variations de la contrainte à la rupture en traction avec la direction de sollicitation dans des composites unidirectionnels PP+30%FV.  
ref A: [99] ; ref A': [100] ; ref B: [96] .



On voit sur la figure N° II.C.6.c.4. que la contrainte à la rupture est particulièrement faible lorsque :

- le taux de cristallinité est élevé,
- la sollicitation s'exerce orthogonalement à la direction d'orientation des fibres,
- la température de sollicitation est élevée.

Pendant le refroidissement, ces différents facteurs fragilisants sont réunis dans la zone de coeur des éprouvettes: La température et le taux de cristallinité y sont les plus élevés et les fibres y ont une orientation préférentielle plutôt orthogonale à la direction  $\bar{x}$  dans laquelle s'exerce la contrainte interne de traction la plus importante.

En comparant les ordres de grandeur des contraintes internes mesurées par HINDLE & al et ceux des contraintes à la rupture reportées sur la figure N° II.C.6.c.4., on comprend que ces contraintes internes puissent provoquer l'apparition de microfissures dans la zone de coeur des éprouvettes et en particulier de microfissures orientées orthogonalement par rapport à la direction d'injection.

Voyons maintenant pourquoi ces microfissures sont toujours localisées au voisinage immédiat des fibres.

### II.C.6.d. Contraintes internes localisées au voisinage des fibres :

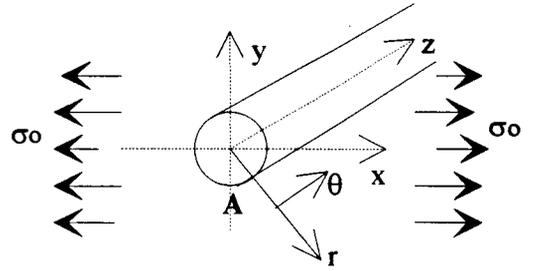
La présence des fibres peut provoquer l'apparition dans la matrice de 2 champs de contraintes internes (types ② et ③) restant localisés à leur voisinage immédiat.

Ils trouvent leurs origines respectives dans l'effet de concentration de contraintes provoqué par certaines fibres assimilées alors à des défauts et dans le frettage des fibres par la matrice, frettage dû à la différence importante entre les retraits respectifs du PP et du verre au cours du refroidissement.

#### Concentrations de contraintes dans la matrice ② :

Considérons une fibre de rayon  $r_f$  orientée orthogonalement à une direction  $\bar{x}$  suivant laquelle on exerce sur la matrice une contrainte de traction  $\sigma_o$  (cf fig ci-contre).

Si la contrainte radiale de traction à l'interface ( $\sigma_{rr}$ ) devient trop élevée, ce dernier peut céder et une décohésion plus ou moins importante apparaît alors entre la fibre et la matrice.



L'empreinte de la fibre dans la matrice devient assimilable à une entaille de forme cylindrique provoquant une concentration de contraintes dans son voisinage immédiat. Le calcul des contraintes dans la matrice est un problème classique d'élasticité [101] qui admet, dans le plan  $\bar{y}\bar{z}$  où les contraintes sont maximales, une solution de la forme :

$$\sigma_{xx} = \sigma_o \cdot \left[ 1 + \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{r_f}{y} \right)^2 + \frac{3}{2} \cdot \left( \frac{r_f}{y} \right)^4 \right] \quad ; \quad \sigma_{yy} = \sigma_o \cdot \frac{3}{2} \cdot \left[ \left( \frac{r_f}{y} \right)^2 - \left( \frac{r_f}{y} \right)^4 \right]$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_o \cdot \alpha \cdot \nu_m \cdot \left[ 1 + 2 \cdot \left( \frac{r_f}{y} \right)^2 \right] \quad ; \quad \text{trace}(\bar{\bar{\sigma}}) = \sigma_o \cdot (1 + \alpha \cdot \nu_m) \cdot \left[ 1 + 2 \cdot \left( \frac{r_f}{y} \right)^2 \right]$$

avec  $\nu_m$  le coefficient de Poisson de la matrice et  $\alpha$  un scalaire compris entre 0 (en état de contrainte plane par rapport au plan  $\bar{x}\bar{y}$ ) et 1 (en état de déformation plane par rapport au plan  $\bar{x}\bar{y}$ ).

On voit que, dans le plan  $\bar{y}\bar{z}$  de la matrice:

- les contraintes  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zz}$  qui sont les contraintes principales sont toutes trois positives
- la plus élevée des trois est  $\sigma_{xx}$  qui est maximale à l'interface (points de coordonnées  $x=0; y=\pm r_f, z$ ) où elle est égale à  $3 \cdot \sigma_o$ .
- C'est également à l'interface que la trace de  $\bar{\bar{\sigma}}$  est maximale et est égale à  $3 \cdot (1 + \alpha \cdot \nu_m) \cdot \sigma_o$ .

Certaines fibres, orientées orthogonalement par rapport aux directions dans lesquelles s'exercent les contraintes internes (de type ①) les plus élevées, peuvent donc

engendrer dans la matrice, au voisinage immédiat de l'interface, à la fois une concentration et une triaxialité positive de contraintes.

Nous avons vu précédemment que cette triaxialité positive de contraintes favorise plutôt la déformation plastique par micro-craquelures que celle par cisaillement et que ces micro-craquelures sont susceptibles de dégénérer en microfissures.

On comprend donc pourquoi, dans la zone de coeur, certaines fibres défavorablement orientées sont des sites privilégiés d'initiation de microfissures.

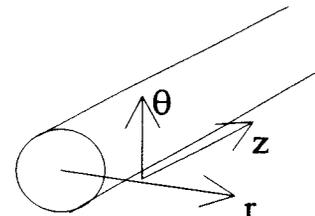
### Fretage des fibres par la matrice ③ :

Une autre cause d'apparition de contraintes résiduelles dans la matrice au voisinage immédiat des fibres est constituée par le fait que, le retrait du verre étant beaucoup plus faible que celui du PP, celles-ci vont être en quelque sorte frettées par la matrice.

Nous avons développé en annexe (cf §.VI.G.) le calcul des contraintes dues à la différence entre les retraits linéaires de la matrice  $\left(\frac{\delta l}{l}\right)_m$  et des fibres  $\left(\frac{\delta l}{l}\right)_f$  dans le cas où les 2 matériaux ont un comportement linéairement élastique.

Le champ de contraintes apparaissant, dans la matrice, autour d'une fibre de rayon  $r_f$ , a pour composantes principales :

$$\sigma_{\theta\theta} = 2 \cdot \frac{\left(\frac{\delta l}{l}\right)_f - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_m}{C} \cdot \left(\frac{r_f}{r}\right)^2 ; \quad \sigma_{rr} = -\sigma_{\theta\theta} ; \quad \sigma_{zz} \approx 0$$



avec :

$$C = \frac{1 + \nu_m}{E_m} + 2 \cdot \frac{1 - \nu_f - 2 \cdot \nu_f^2}{E_f} \quad \text{en état de déformation plane par rapport au plan } \vec{r}\vec{\theta}$$

$$\text{et } C = \frac{1 + \nu_m}{E_m} + 2 \cdot \frac{1 - \nu_f}{E_f} \quad \text{en état de contrainte plane par rapport au plan } \vec{r}\vec{\theta}.$$

( $\nu_m$ ,  $\nu_f$ ,  $E_m$  et  $E_f$  sont les coefficients de Poisson et les modules d'Young de la matrice et des fibres à température ambiante).

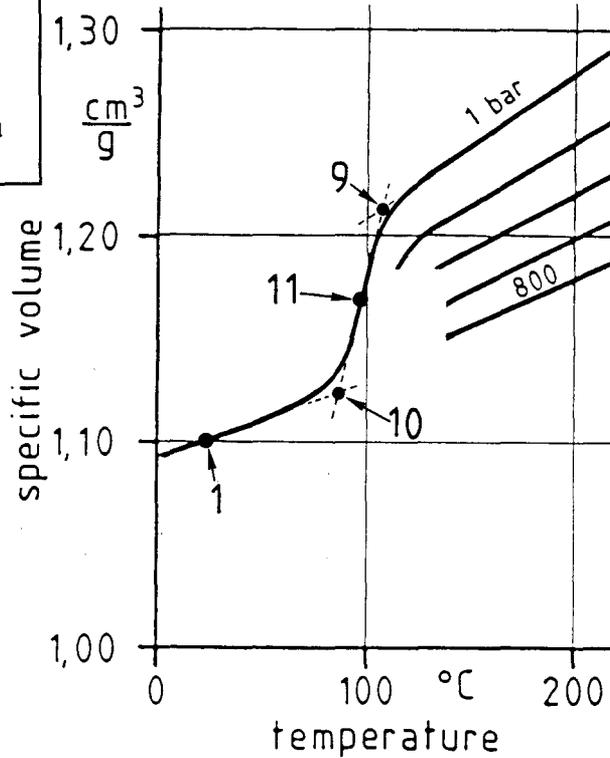
En pratique, pour calculer correctement ces contraintes, il faut savoir à partir de quel moment, au cours du refroidissement, les retraits doivent être comptabilisés.

Les retraits qui sont à l'origine du fretage des fibres par la matrice sont ceux qui apparaissent de manière progressive au cours de la solidification (i.e. de la cristallisation) de cette dernière.

Les prendre en compte dès le début de la cristallisation (point 9, fig.II.C.6.d.1.) ne serait pas réaliste et conduirait à les sur-estimer. Inversement, les prendre en compte uniquement quand celle-ci est terminée (point 10, fig.II.C.6.d.1.) conduirait à les sous-estimer.

Pour calculer les contraintes dues au frettage des fibres par la matrice dans la zone de coeur, nous avons donc mesuré, sur l'isobare 1bar du diagramme PVT, le retrait entre un état initial correspondant à la mi-cristallisation (point 11, fig.II.C.6.d.1.;  $T^{\circ} \approx +97^{\circ}C$ ;  $V_{spec} \approx 1,1698cm^3/g$ ) et un état final correspondant à la température ambiante (point 1, fig.II.C.6.d.1.;  $T^{\circ} \approx +23^{\circ}C$ ;  $V_{spec} \approx 1,10cm^3/g$ ).

Fig N° II.C.6.d.1.:  
diagramme PVT du PP:  
calcul du retrait de la  
matrice PP à l'origine du  
frettage des fibres.



Si la matrice avait un comportement linéairement élastique, ce retrait provoquerait l'apparition dans celle-ci, à température ambiante, d'une contrainte radiale de compression  $\sigma_{rr} \approx -51 \cdot \left(\frac{r_f}{r}\right)^2 MPa$  et d'une contrainte tangentielle de traction

$$\sigma_{\theta\theta} \approx +51 \cdot \left(\frac{r_f}{r}\right)^2 MPa.$$

Nous verrons plus loin (cf §.III.A.1.) qu'à température ambiante et en traction uniaxiale, les contraintes au seuil d'écoulement sont d'environ 25MPa pour H.0 et 20MPa pour C.0.

Ceci signifie que, dans la matrice, les contraintes et/ou les déformations produites par le frettage des fibres sont loin d'être négligeables en particulier au voisinage immédiat de l'interface. Il est cependant difficile d'apprécier de manière précise le rôle exact joué par le frettage sur l'initiation des microfissures.

En effet, pour calculer les contraintes, nous avons dû faire 2 hypothèses discutables: comptabilisation du retrait de la matrice à partir de la mi-cristallisation et comportement linéairement élastique de celle-ci. Ces 2 hypothèses simplificatrices

peuvent éventuellement nous faire douter de la validité des **valeurs** calculées mais elles ne remettent pas en cause la **forme biaxiale** du champ de contraintes:

$$\left( \begin{array}{ccc} \sigma_{rr} = -A \cdot \left( \frac{r_f}{r} \right)^2 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\theta\theta} = -\sigma_{rr} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \approx 0 \end{array} \right) \quad (A: \text{constante positive}) ; \text{trace}(\bar{\sigma}) \approx 0$$

Or nous avons vu (cf §.I.A.) qu'un tel champ de contraintes devrait plutôt favoriser une déformation plastique par cisaillement plutôt que par microcraquelures. Ceci n'est toutefois pas une règle absolue: une déformation par microcraquelures a parfois été observée alors que la contrainte hydrostatique était nulle [102,103] voire même négative [104,105] .

Il est donc difficile de savoir si ces contraintes dues au frettage sont relaxées par une déformation en cisaillement (*deformation plastique*) ou par microcraquelures susceptibles de dégénérer en microfissures.

---

Pour en terminer avec le rôle joué dans l'initiation de fissures par les contraintes internes générées au voisinage immédiat des fibres, disons quelques mots des éventuelles modifications structurales que les fibres et les ensimages peuvent induire dans la zone de la matrice qui se trouve à leur contact.

Nous avons mis en évidence au début de ce chapitre le fait qu'à faible vitesse de refroidissement, les fibres de verre peuvent avoir un effet nucléant, en particulier celles recouvertes de l'ensimage avec agent de couplage (cf §.II.A.4.a.).

Cet effet reste cependant assez modeste: nous avons certes observé une légère augmentation de la densité de germes de cristallisation à la surface des fibres (cf §.II.A.4.b.) mais jamais au point de provoquer l'apparition d'une transcrystallinité<sup>11</sup>.

Il en est de même dans la zone de coeur des éprouvettes: Les vitesses de refroidissement sont suffisamment faibles pour que l'effet nucléant des fibres ne soit pas complètement négligeable mais nous n'y avons jamais observé l'apparition de structures transcrystallines à l'interface.

Ceci ne signifie pas que la présence des fibres et en particulier de celles dont l'ensimage contient un agent de couplage AminoSilane+PPmodifié ne puisse pas provoquer des modifications microstructurales de la matrice dans des zones extrêmement

---

<sup>11</sup> Tout au moins en absence de contraintes de cisaillement à l'interface.

minces localisées au voisinage immédiat de l'interface (*interphase*) et échappant à l'observation microscopique:

- E.DEVAUX et B.CHABERT ont émis l'hypothèse que l'effet nucléant de certaines surfaces serait dû à l'existence d'enchevêtrements macromoléculaires au voisinage immédiat des fibres [7].
- Dans un autre article, B.CHABERT & al.[106] ont passé en revue un certain nombre de théories visant à expliquer la structure et le comportement mécanique de l'interface fibres-matrice. Parmi celles-ci on peut citer:

la théorie de la liaison chimique: Les groupements résinophiles de l'agent de couplage réagissent avec les molécules de polymère entraînant une diminution de l'entropie de conformation des segments polymériques près de la surface de la fibre.

la théorie de la couche contrainte: Les agents de couplage silane et/ou les chaînes de PP modifié diffusent dans la matrice et entraînent un resserrement de la structure du polymère formant un véritable réseau interpénétré.

De telles modifications de la matrice pourraient expliquer l'évolution surprenante des caractéristiques mécaniques avec les conditions d'injection (*cf* §.VI.E.2.) ainsi que le glissement de la transition vitreuse vers les basses températures (*cf* §.II.C.4.). Deux phénomènes qui sont spécifiques aux composites dont les fibres sont recouvertes de l'ensimage avec agent de couplage.

Dans tous les cas, ces modifications microstructurales de la matrice se traduisent par une diminution de la mobilité des chaînes au voisinage immédiat de l'interface et donc par une moindre capacité à relaxer les contraintes internes par déformation plastique en cisaillement et par une plus grande propension à la microcraquelure et à la fissuration.



## .II.D. CONCLUSIONS

Ce long chapitre consacré à l'injection et à la caractérisation microstructurale des éprouvettes injectées nous a permis de mettre en évidence et de préciser un certain nombre de tendances, certaines étant susceptibles de jouer un rôle important sur le plan des mécanismes de rupture et donc de fragilisation.

Il n'est pas inutile de rappeler en quelques lignes, les principaux résultats obtenus avant de passer aux chapitres suivants consacrés à la caractérisation mécanique et à l'identification des mécanismes de rupture.

L'utilisation de conditions d'injection optimisées et parfaitement stables au cours du temps, la maîtrise des phénomènes complexes apparaissant au niveau de la buse d'injection pour les PP renforcés, la pesée systématique de toutes les éprouvettes et l'établissement de corrélations fiables entre masses et taux de fibres nous ont permis non seulement d'améliorer considérablement l'homogénéité des séries d'éprouvettes mais aussi de prévoir de manière extrêmement fiable les taux de fibres à l'intérieur de chaque éprouvette.

Ceci a rendu possible la constitution de lots d'éprouvettes différentes sur le plan de leur composition mais parfaitement homogènes sur celui du taux de renfort et a ainsi permis d'éliminer une cause majeure de dispersion des résultats expérimentaux.

---

Les structures sphérolitiques visibles dans les matrices renforcées sont tout à fait comparables à celles observées dans leurs homologues non renforcées. Les fibres de verre peuvent cependant provoquer 2 types de modifications visibles en microscopie et toujours limitées à la zone proche de l'interface fibres-matrice:

- Les fibres peuvent avoir un effet nucléant se traduisant par une augmentation de la densité de germes de sphérolites à leur surface et par une augmentation de la cinétique globale de cristallisation. Cet effet, qui reste toujours modeste est surtout sensible lorsque la vitesse de refroidissement est faible et que l'ensilage contient un agent de couplage du type Aminosilane+PP modifié.
- L'apparition de structures transcristallines est un phénomène rare et qui ne se produit que dans des zones des éprouvettes où des contraintes de cisaillement peuvent apparaître en cours de cristallisation.

On peut penser que l'agent de couplage Aminosilane+PP modifié peut en outre induire des modifications microstructurales dans une zone extrêmement mince de la matrice (*interphase*). Ces modifications microstructurales qui n'apparaissent pas en microscopie optique et en AED pourraient entraîner localement une diminution de la mobilité macromoléculaire et donc de la capacité de la matrice à se déformer plastiquement.

---

---

Les orientations de fibres dépendent surtout de la géométrie des éprouvettes et des paramètres d'injection. Elles peuvent varier considérablement d'un point à un autre d'une même éprouvette. Le gradient d'orientation le plus élevé apparaît dans le sens de l'épaisseur avec:

- en peau: une orientation souvent parallèle au flux et
  - en coeur: une orientation plutôt orthogonale.
- 

Dans les éprouvettes injectées, les fibres sont pratiquement toutes de taille sous-critique. Leurs longueurs moyennes sont relativement indépendantes de la nature de la matrice mais dépendent fortement de celle de l'ensimage: La présence de l'agent de couplage dans ce dernier se traduit à la fois par l'augmentation de l'adhésion à l'interface et par celle des longueurs moyennes (*absolues*). Ces tendances vont toutes 2 dans le sens d'une augmentation des longueurs moyennes relatives dans les composites dont les fibres sont recouvertes d'un ensimage avec agent de couplage.

---

En spectroscopie mécanique, le renforcement de la matrice PP par 30% de fibres se traduit essentiellement par:

- une augmentation des modules surtout sensible à haute température,
  - une diminution des facteurs d'amortissement relativement indépendante de la température,
  - aucune apparition de pic d'amortissement supplémentaire.
- 

Deux types de défauts de structure apparaissent spécifiquement dans la zone de coeur des éprouvettes en PP+30%FV: des porosités et des microfissures.

Les porosités ne semblent pas avoir d'effet particulier sur le comportement à la rupture des composites.

Les microfissures sont liées à l'existence de:

- contraintes internes de traction d'origine thermique et de
- particularités microstructurales susceptibles de limiter la déformation plastique par cisaillement et de favoriser celle par microcraquelures.

Ces deux phénomènes sont particulièrement développés au voisinage de certaines fibres, dans la zone de coeur des éprouvettes injectées.

L'orientation particulière des fibres à l'intérieur des éprouvettes joue alors un rôle particulièrement important:

- L'orientation longitudinale en peau favorise en coeur l'apparition de contraintes internes élevées dans cette direction.
- L'orientation transverse en coeur provoque d'importantes concentrations de contraintes au voisinage des fibres ainsi qu'un état de déformation plane favorisant la déformation par microcraquelures.

## PHOTOGRAPHIES DU CHAPITRE II

Pour toutes les éprouvettes, les orientations sont indiquées par rapport au même repère de référence xyz (cf schéma ci-dessous) :

- x : axe longitudinal et direction d'injection,
- y : largeur de l'éprouvette,
- z : épaisseur de l'éprouvette (3,2 ; 4 ou 6 mm),
- coupe longitudinale : parallèle à xz ,
- coupe transverse : parallèle à yz .

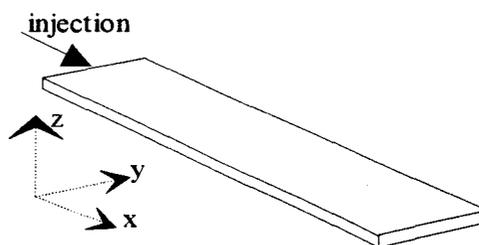


Photo N° II.A.4.b.1.: Cristallisation anisotherme ( $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) sur platine chauffante de PP+30%FV. Microscopie optique en transmission et lumière polarisée.

Photos N° II.C.1.b.1 à 6.: Microscopie optique en transmission (*lumière polarisée*) sur coupes microtomiques transverses (*épaisseur  $\approx 10 \mu\text{m}$* ) de la partie centrale d'éprouvettes ISO1 (*section:  $10 \times 4\text{mm}$* ) en PP non renforcé.

Photo N° II.C.1.b.1.: H.0.I20; vue générale d'une demi-coupe transversale.

Photo N° II.C.1.b.2.: H.0.I20; détail de la vue précédente, gradient de structures sphérolitiques constitué de 6 zones repérées "a" (*coeur*) à "f" (*peau*).

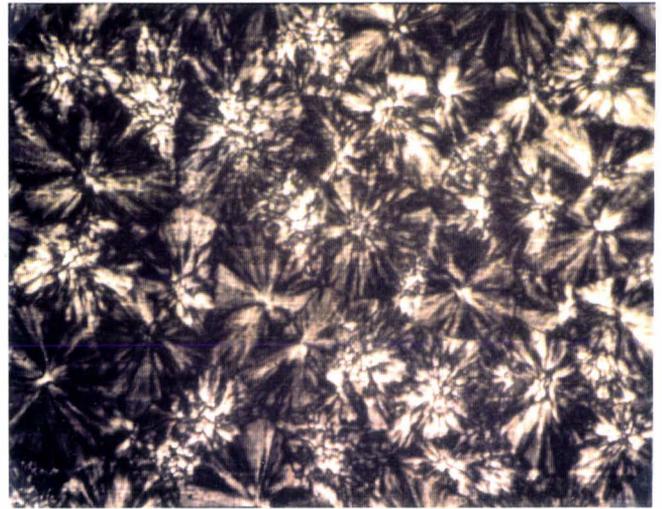
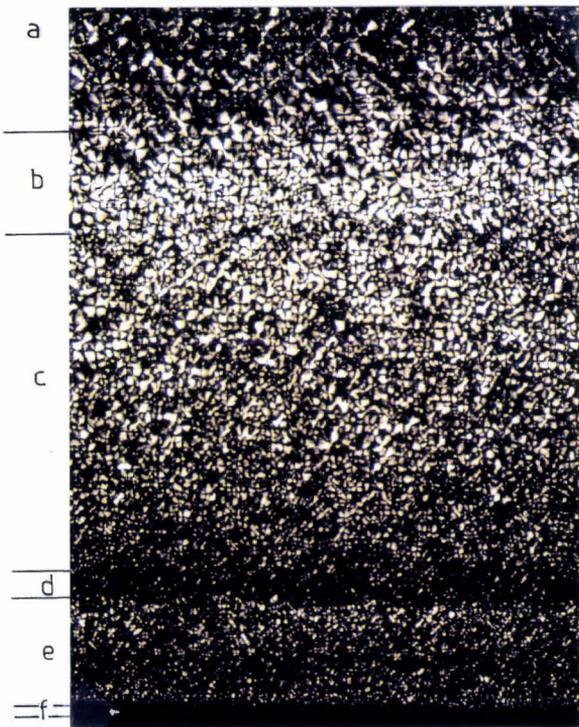
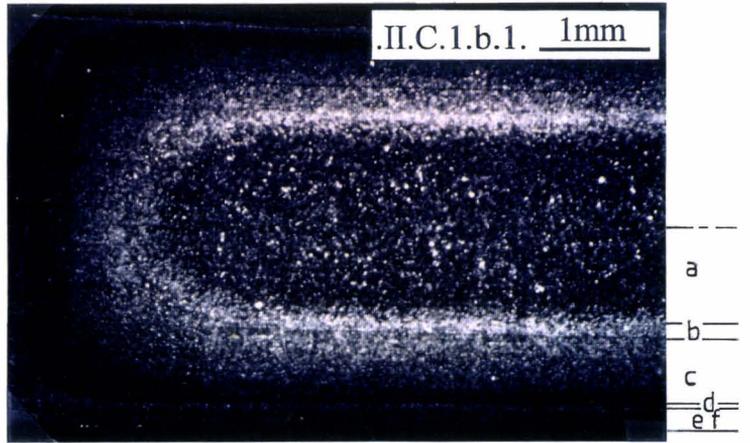
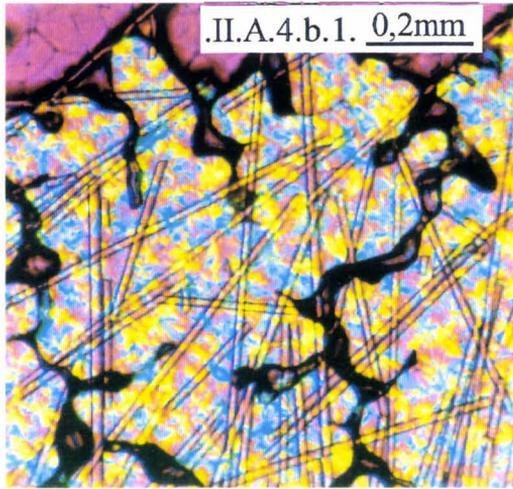
Photo N° II.C.1.b.3.: H.0.I20; vue de détail de la zone de coeur; sphérolites de phase  $\alpha$  (*diamètres de 40 à 50  $\mu\text{m}$* ).

Photo N° II.C.1.b.4.: C.0.I50; vue générale comparable à celle de la photo N° II.C.1.b.1; gradient de structure constitué également de 6 zones repérées "a" (*coeur*) à "f" (*peau*); gros sphérolites de phase  $\beta$  (*diamètres de 10 à 80  $\mu\text{m}$* ) très brillants et localisés essentiellement dans les zones "b" et "c".

Photo N° II.C.1.b.5.: C.0.I50; détail de 2 sphérolites de phase  $\beta$  (*diamètres 30 et 60  $\mu\text{m}$* ) situés à la jonction des zones "a" et "b".

Photo N° II.C.1.b.6.: C.0.I50; identique à la précédente mais interposition d'une lame  $\lambda$  permettant de mettre en évidence:

- la biréfringence négative des sphérolites de phase  $\beta$ ,
- la grande densité de nodules de PE+EPR (*diamètres 1 à 3  $\mu\text{m}$* ).

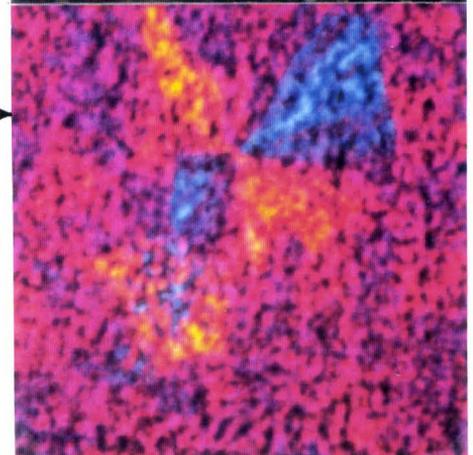
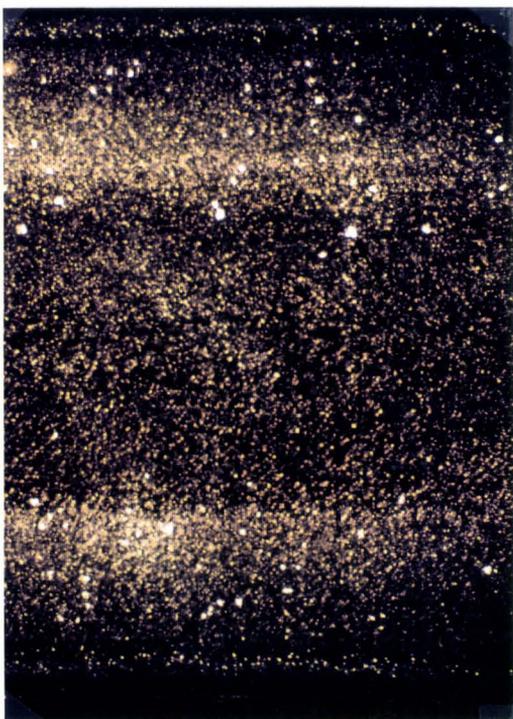


.II.C.1.b.3. 50μm

.II.C.1.b.2. 200μm

.II.C.1.b.5. & .II.C.1.b.6. 25μm

.II.C.1.b.4. 1mm



Photos N° II.C.1.b.7 à 9.: Microscopie optique en reflexion et contraste interférentiel Nomarski sur coupes polies puis attaquées sélectivement (*attaque permanganique*) d'éprouvettes en H.30EC.I50.

Photo N° II.C.1.b.7.: zone de peau d'une éprouvette C.T ( $\approx 0,3$  à  $0,5$  mm de la surface); structures sphérolitiques (*diamètres 10 à 20  $\mu$ m*) tout à fait comparables à celles observées par transmission dans H.O.

Photos N° II.C.1.b.8 & 9.: zone de cisaillement d'une éprouvette C.T; structures "transcristallines" d'environ  $2 \times 10 \mu$ m d'épaisseur situées dans le prolongement ou au voisinage de certaines fibres.

Photos N° II.C.2.1 à 6.: Microscopie optique en reflexion sur coupes polies d'éprouvettes en PP+30%FVC.

Photo N° II.C.2.1.: Coupe longitudinale (*parallèle au plan xz*) réalisée au milieu d'un barreau de  $130 \times 13 \times 3,2$  mm; orientation plutôt longitudinale des fibres dans les 2 zones de peau (*p*) et plutôt transverse dans la zone de coeur (*c*).

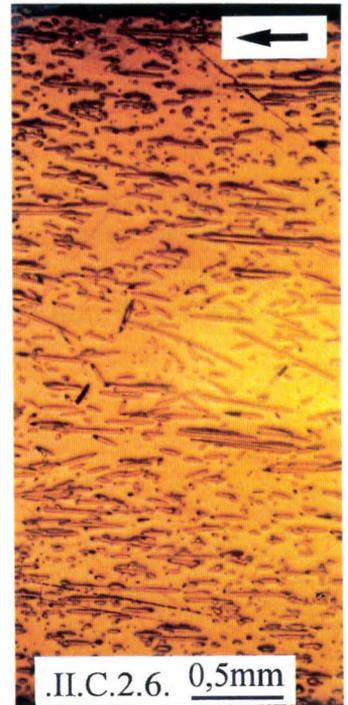
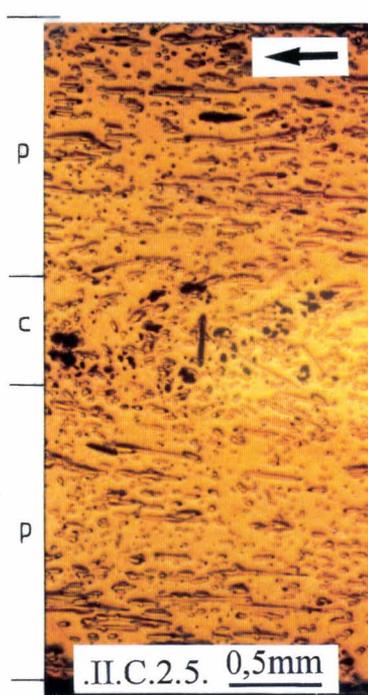
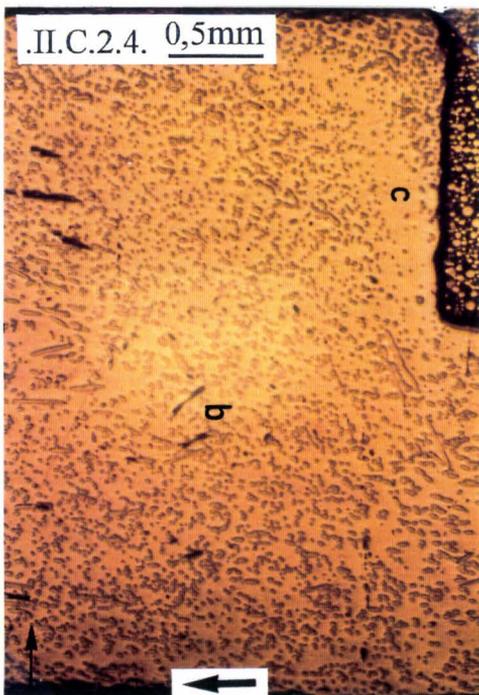
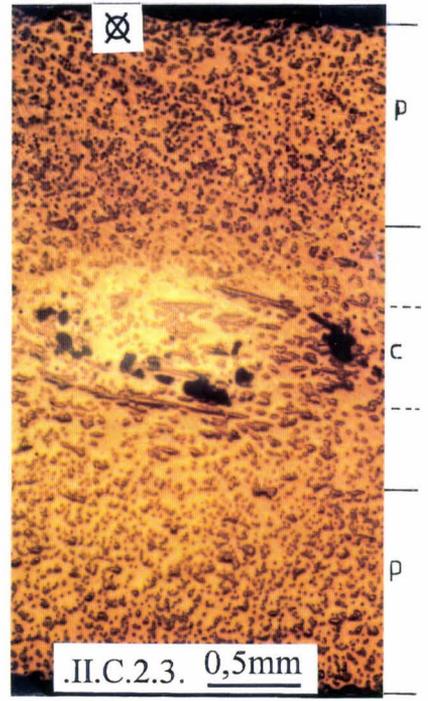
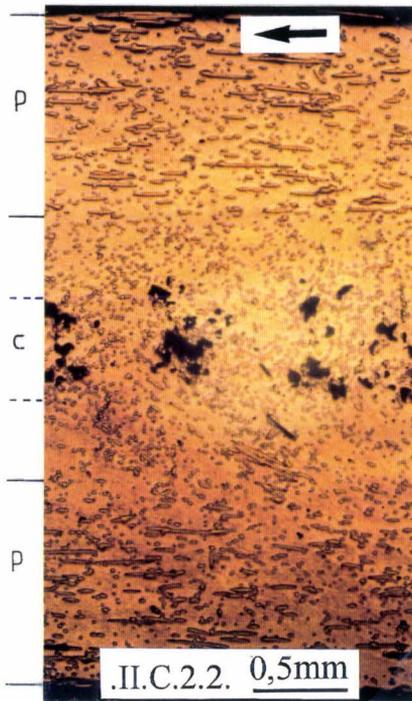
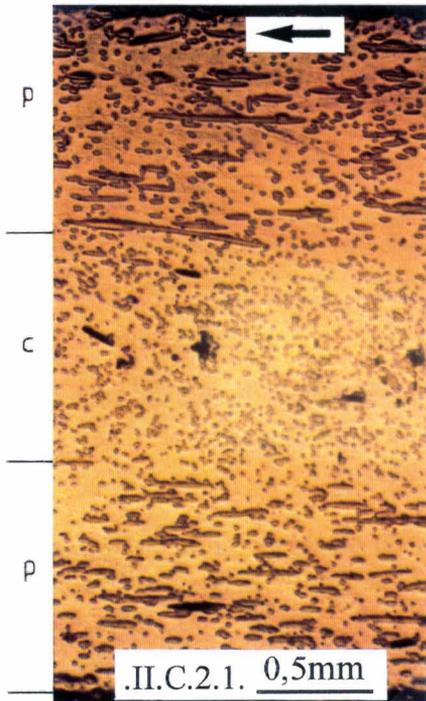
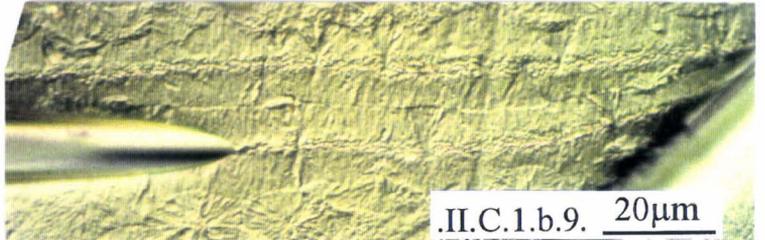
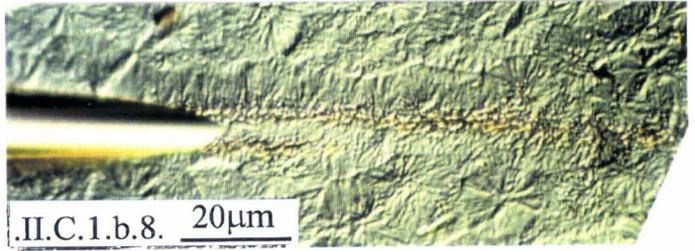
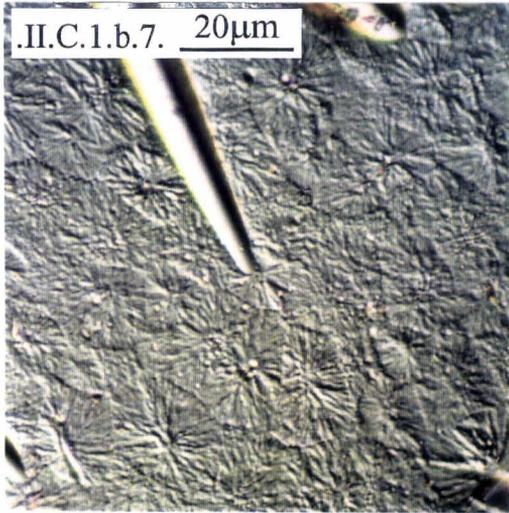
Photo N° II.C.2.2.: Coupe longitudinale réalisée au milieu d'un barreau de  $154 \times 10 \times 4$  mm; orientation plutôt longitudinale des fibres dans les 2 zones de peau (*p*) et plutôt transverse dans la zone de coeur (*c*); porosités visibles au centre de la zone de coeur.

Photo N° II.C.2.3.: Coupe transverse (*parallèle au plan yz*) du barreau précédent.

Photo N° II.C.2.4.: Coupe longitudinale de la zone d'entrée d'un barreau de  $154 \times 10 \times 4$  mm; orientation plutôt transverse des fibres sur toute l'épaisseur de l'éprouvette.

Photo N° II.C.2.5.: Coupe longitudinale réalisée au milieu d'une éprouvette ISO1; zone de coeur beaucoup plus mince que dans le cas du barreau de  $154 \times 10 \times 4$  mm de la photo N° II.C.2.2.

Photo N° II.C.2.6.: Coupe longitudinale réalisée au milieu d'une éprouvette ISO1/2; orientation plutôt longitudinale des fibres sur toute l'épaisseur; pratiquement pas de porosités visibles.



**Photos N° II.C.5.1. à 3.:** Observation de porosités au coeur d'éprouvettes en PP+30%FVC; microscopie optique et électronique par réflexion sur coupes polies.

Photo N° II.C.5.1.: Coupe longitudinale réalisée au milieu de la partie calibrée d'une éprouvette ISO1; porosités de diamètres 50 à 250  $\mu\text{m}$ .

Photo N° II.C.5.2.: Vue d'une porosité en contraste interférentiel Nomarski après attaque permanganique; mise en évidence du fait que les porosités sont dues à un déficit de matière fondue entre les sphérolites pendant la cristallisation.

Photo N° II.C.5.3.: Vue d'une porosité en microscopie électronique à balayage; mise en évidence du fait que le "réseau" de fibres courtes n'est pas interrompu par les porosités.

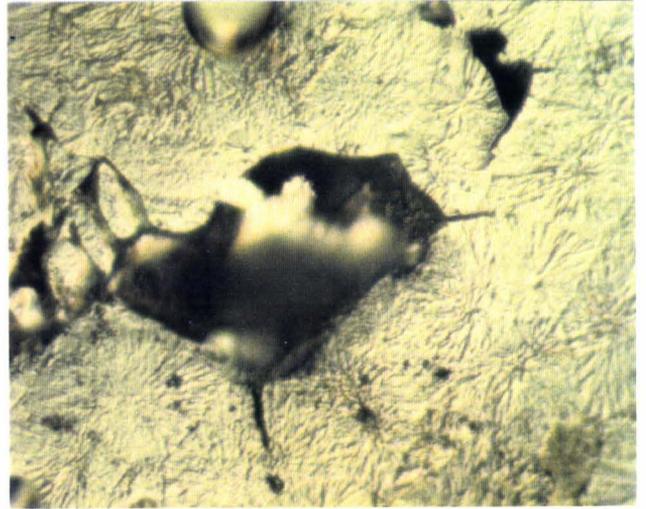
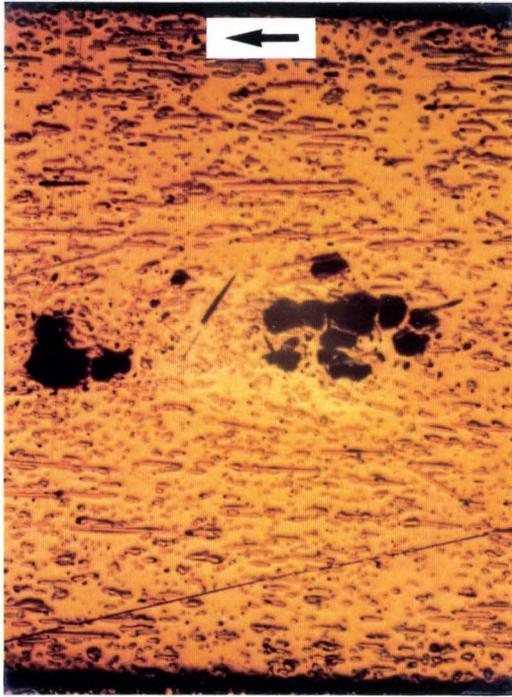
**Photos N° II.C.6.1. à 4.:** Observation de microfissures dans la zone de coeur d'éprouvettes ISO1 (*non encore sollicitées mécaniquement*) en H.30EC.I50; microscopie optique par réflexion sur coupes polies.

Photo N° II.C.6.1.: Coupe longitudinale (*parallèle au plan xz*); vue de détail de microfissures (**h**) orientées dans la direction  $\bar{z}$  et initiées à partir de fibres transverses.

Photo N° II.C.6.2.: Coupe longitudinale; nombreuses microfissures (**f**) de longueur 10 à 30  $\mu\text{m}$  orientées dans la direction  $\bar{z}$  et initiées à partir de fibres transverses; quelques porosités (**g**) sont visibles au coeur de l'éprouvette.

Photo N° II.C.6.3.: Coupe longitudinale; fissure d'orientation générale  $\bar{z}$ , longue d'environ 0,5mm et initiée sur un amas de fibres transverses (**d**); importante décohésion fibres-matrice (**e**) uniquement dans la direction  $\bar{x}$ .

Photo N° II.C.6.4.: Coupe transverse (*parallèle au plan yz*); nombreuses microfissures (**a**) orientées dans la direction  $\bar{z}$  et initiées sur des fibres orientées longitudinalement. Ces microfissures sont parfois à l'origine de fissures plus importantes (**b**) toujours orientées dans la direction  $\bar{z}$  et dont la taille peut atteindre quelques centaines de  $\mu\text{m}$ .



.II.C.5.2. 20μm

.II.C.5.1. 0,5mm



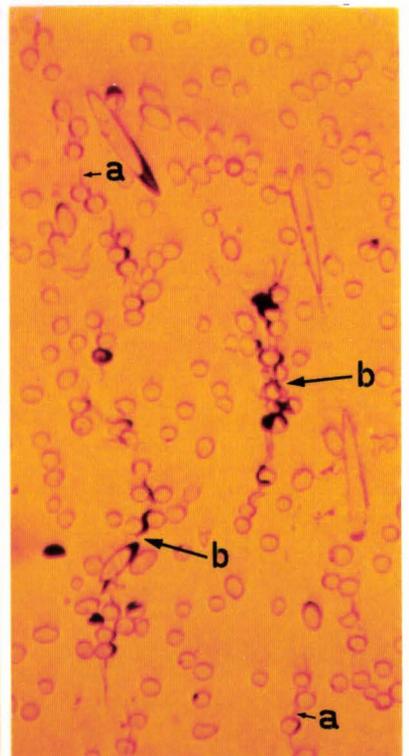
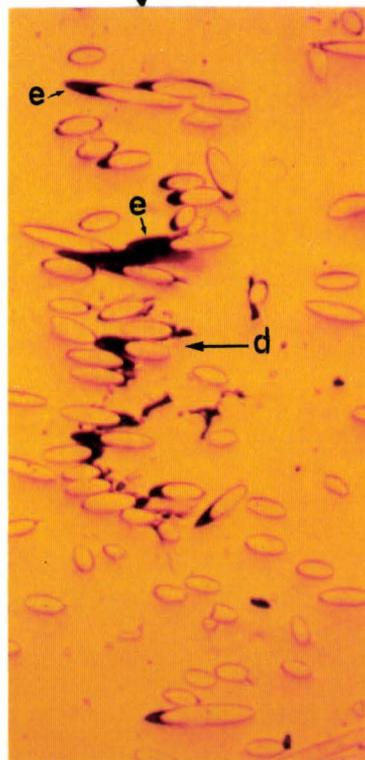
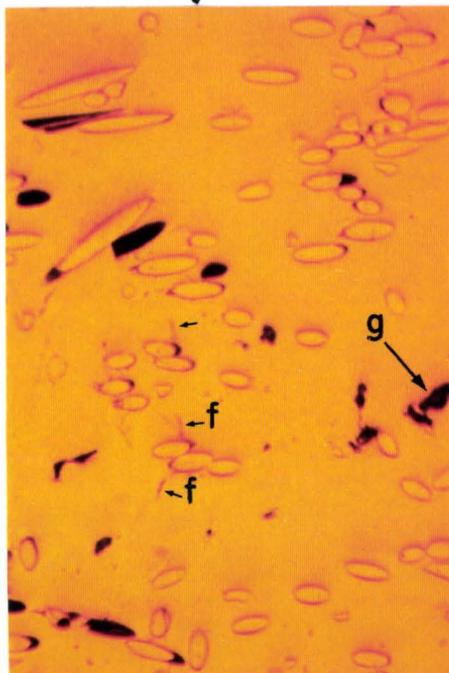
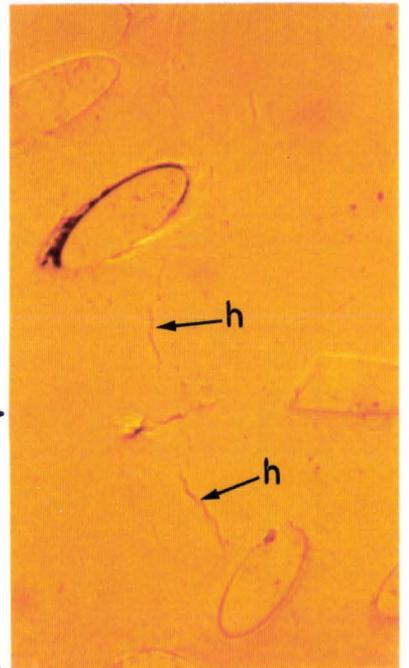
.II.C.5.3. 100μm

.II.C.6.1. 25μm

.II.C.6.4. 100μm

.II.C.6.3. 100μm

.II.C.6.2. 100μm





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- [1] E.P.PLUEDDEMANN: "Present status and research needs in silane coupling" p 17-33 dans "Interfaces in polymer, ceramic and metal matrix composites"; HATSUO ISHIDA Editor; Elsevier 1988.
- [2] J.GAHDE: "Plaste und Kautschuk"; vol 22; N°8; p626; (1975).
- [3] B.WUNDERLICH: Macromolecular Physics; Vol 3; p 63; Academic Press; New York; (1980).
- [4] J.G.FATOU: European Polym.Jl.; Vol 7; p 1057; (1971).
- [5] B.MONASSE: Thèse de Docteur-Ingénieur; Ecole des Mines de Paris; (1982).
- [6] C.SMADJA: Thèse de Docteur-Ingénieur; Lyon; (1967).
- [7] E.DEVAUX, B.CHABERT: Polymer Communications; Vol 31; p 391-394; (1990).
- [8] H-J.TAI, W-Y.CHIU, L-W.CHEN, L-H.CHU: Jl.of Appl.Polym.Sci.; Vol 42; p 3111-3122; (1991).
- [9] D.CAMPBELL, M.M.QAYYUM: Jl.of Polym.Sci.,Polym.Phys.Ed.;Vol 18; p 83; (1980).
- [10] M.OULAD.BOUYAHYA.IDRISSI: Thèse; LYON (1983).
- [11] B.CHABERT, M.OULAD.BOUYAHYA.IDRISSI: Composites; N°5; p 49-55; Sept-Oct 1984.
- [12] H.G.KARIAN, W.J.SCHREIRER: "Optimization of injection molded Polypropylene composites";ANTEC 89; p 316-319.
- [13] E.L.STEWART, M.BRADLEY: Jl.of Plastic Films & Sheeting; Vol 7; p 355-374; (1991).
- [14] A.LARENA, M.U.DE LA ORDEN, J.MARTINEZ URREAGA: Polym.Degradation & Stability; Vol 36; p 81-84; (1992).
- [15] J.J.WENSKUS: Engineering Plastics; Vol 5; N°1; p 1-13; (1992).
- [16] R.P.HEGLER, G.MENNIG: Polym.Eng. Sci. ; Vol 25; N°7; p 395-405; (1985).
- [17] R.P.HEGLER, G.MENNIG, C.SCHMAUCH: Advances in Polym.Technol.; Vol 7; N°1; p 3-20; (1987).
- [18] L.C.E.STRUICK: "Physical ageing in amorphous polymers and other materials"; Elsevier Scientific Publishing Compagny; Amsterdam; (1978).
- [19] M.R.TANT, G.L.WILKES: Polym.Eng.& Sci.; Vol 21; p 874; (1981).
- [20] L.C.E.STRUICK: Plast.Rubb.Proc.& Appl.; Vol 2; p 41; (1982).
- [21] B.E.READ, G.D.DEAN, P.E.TOMLINS: Polymer; Vol 29; p 2159; (1988).
- [22] L.C.E.STRUICK: Polymer; Vol 30; p 815; (1989).
- [23] C.Y.YUE, W.F.MSUYA: Jl.of Mat.Sci.let.; Vol 9; p 985-988; (1990).
- [24] Z.CHEN, J.R.WHITE: Plast.Rub.& Comp.Proc.& Appl.; Vol 18; p 289-298; (1992).
- [25] J-P.TROTIGNON & J.VERDU: "Tensile properties and physical ageing of injection molded PP"; p 471-480 dans "Interrelations between processing, structure and properties of polymeric materials"; J.C.SEFERIS & P.S.THEOCARIS Ed.; Elsevier Science Publishers ; (1984).
- [26] E.DEVAUX, D.SAGE, B.CHABERT: JEPO 18; EVREUX 1990.
- [27] L.C.SAWYER, D.T.GRUBB: "Polymer Microscopy"; Chapman & Hall; (1987).
- [28] S.F.XAVIER, A.MISRA: Polymer Composites; Vol 6; N°2; p 93-99; (1985).

- [29] A.MISRA, B.L.DEOPURA, S.F.XAVIER, F.D.HARTLEY, R.H.PETERS: Die Angewandte Makromolekulare Chemie; Vol 113; p 113-120; (1983).
- [30] D.S.PARKER, A.F.YEE: Jl.of Mater.Sci.Letters; Vol 8; p 921-924; (1989).
- [31] M.ABOULFARAJ, B.ULRICH, A.DAHOUN, C.G'SELL: soumis à publication dans POLYMER, Juillet 1992.
- [32] D.R.NORTON, A.KELLER: Polymer; Vol 26; p 704-716; (1985).
- [33] D.C.BASSET, R.H.OLLEY: Polymer; Vol 25; p 935-943; (1984).
- [34] R.H.OLLEY, A.M.HODGE, D.C.BASSET: Jl.of Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.; Vol 17; p 627-643; (1979).
- [35] D.C.BASSET, A.M.HODGE: Proc.Roy.Soc.Lond.; Vol A377; p 25-37; (1981).
- [36] D.C.BASSET, A.M.HODGE: Proc.Roy.Soc.Lond.; Vol A377; p 39-60; (1981).
- [37] D.C.BASSET, A.M.HODGE: Proc.Roy.Soc.Lond.; Vol A377; p 61-71; (1981).
- [38] J-P TROTIGNON, J VERDU: Jl of Appl.Polym.Sci.; Vol 39; p1215-1217; (1990).
- [39] J-P TROTIGNON, J VERDU: Jl of Appl.Polym.Sci.; Vol 34; p1-18; (1987).
- [40] M.FUJIYAMA, Y.WAKINO: Jl.of Appl.Polym.Sci.; Vol 43; p57-81; (1991).
- [41] M.FUJIYAMA, Y.WAKINO: Jl.of Appl.Polym.Sci.; Vol 42; p2739-2747; (1991).
- [42] E.FLEISCHMANN, P.ZIPPER, A.JANOSI, W.GEYMAYER, J.KOPPELMANN, J.SCHURZ: Polym.Eng.and Sci.; Vol 29; N°12; p835-843; (1989).
- [43] M.W.MURPHY, K.THOMAS, M.J.BEVIS: Plast.and Rubb.Process.and Appl.; Vol 9; N°1; p3-16; (1988).
- [44] M.FUJIYAMA, K.AZUMA: Jl.of Appl.Polym.Sci.; Vol 23; p2807-2811; (1979).
- [45] J-P TROTIGNON, J VERDU: Jl of Appl.Polym.Sci.; Vol 34; p19-36; (1987).
- [46] M.VINCENT: "Etude de l'orientation des fibres de verre courtes lors de la mise en oeuvre de thermoplastiques chargés"; Thèse de Docteur-Ingénieur; Ecole des Mines de Paris; (1984).
- [47] M.VINCENT, J.F.AGASSANT: Composites; N°2; p 69-73; Mars-Avril 1984.
- [48] R.VON TURKOVITCH & L.ERWIN: Polym.Eng.& Sci.; Vol 23; p743; (1983).
- [49] J.M.LUNT & J.B.SHORTALL: Plastic and Rubber Processing; Vol 5; p37; (1980)
- [50] R.K.MITTAL, V.B.GUPTA & P.K.SHARMA: Composites Sci. & Technol.; Vol 31; p295-313; (1988).
- [51] V.B.GUPTA, R.K.MITTAL, P.K.SHARMA, G.MENNIG & J.WOLTERS: Polym.Composites; Vol 10; N°1; p8-15; (feb 1989).
- [52] B.FISA: Polymer Composites; Vol 6; p232; (1985).
- [53] R.KAMAL, L.SONG & P.SINGH: Polymer Composites; Vol 7; N°5; p323-329; (1986).
- [54] O.L.FORGACS & S.G.MASON: Jl. of Colloid Sci. ;Vol 14; p 457; (1959).
- [55] D.E.SPAHR, K.FRIEDRICH, J.M.SCHULTZ & R.S.BAILEY: Jl.of Mat.Sci. ; Vol 25; p 4427-4439; (1990)
- [56] J.KARGER-KOCSIS & K.FRIEDRICH: Composites Sci. & Techno. ; Vol 32; p 293; (1988).
- [57] M.ARROYO & F.AVALOS: Polymer Composites; Vol 10; N° 2; p 117-121; (1989).
- [58] R.W.RICHARDS & D.SIMMS: Composites; p 214-220; Decembre 1971.
- [59] H.RENARD: "Influence de l'ensimage sur les propriétés mécaniques de composites PP-FVC"; Thèse de Docteur-Ingénieur; p 95; LYON (1985).
- [60] R.G.RAJ, B.V.KOKTA, F.DEMBELE & B.SANSCHAGRIN: Jl of applied Polym.Sci.;Vol 38; p 1987-1996; (1989).
- [61] K.FRIEDRICH, R.WALTER, H.VOSS & J.KARGER-KOCSIS: Composites; Vol 17; p 205; (1986).
- [62] H.VOSS & K.FRIEDRICH: Jl. of Mat.Sci. ; Vol 21; p 2889; (1986).
- [63] E.PLATI, J.G.WILLIAMS: Polymer; Vol 16; p 915-920; (1975).

- [64] M.KISBENYI, M.W.BIRCH, J.M.HODGKINSON, J.G.WILLIAMS: *Polymer*, **Vol 20**; p1289-1297; (1979).
- [65] J.KARGER-KOCSIS, L.KISS, V.N.KULEZNEV: *Acta Polymerica*; **Vol 33**; p 14-19; (1982).
- [66] XU LIANG, G.Mc NALLY, L.SPEDDING, R.J.CRAWFORD: *Jl.of Mat.Sci.*; **Vol 9**; p 1478-1480; (1990).
- [67] P.I.VINCENT: *Polymer*; **Vol 15**; p 111-116; (1974).
- [68] R.F.BOYER: *Polym.Eng. & Sci.*; **Vol 8**; N°3; p161-185; (1968).
- [69] A.LINARES, E.MORALES, M.C.OJEDA, J.L.ACOSTA: *Die Angew.Makromol.Chem.*; **Vol 147**; p 41-47; (1987).
- [70] E.MORALES, M.C.OJEDA, A.LINARES, J.L.ACOSTA: *Polym.Eng.Sci.*; **Vol 32**; N°12; p 769-772; (1992).
- [71] Norme ASTM D4092-89a : "Standard definitions and descriptions of terms relating dynamic mechanical measurements on plastics"; (1989).
- [72] R.BOYER: *Jl.Polym.Sci.*; **Vol C50**; p 189-242; (1975).
- [73] Y.WADA, Y.HOTTA: *Jl.Polym.Sci.*; part C; **Vol 23**; p 583; (1968).
- [74] I.IANAMURA, H.OCHAI, H.YANAMURA: *Jl.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*; **Vol 12**; p 2267; (1974).
- [75] E.PASSAGLIA, G.MARTIN: *Jl.Res.N.B.S.*; **Vol 68A**; p 519-529; (1964).
- [76] N.G.Mc CRUM: *Polym.letters*; **Vol 2**; p 495-498; (1964).
- [77] G.ATTALA, I.B.GUANELLA, R.E.COHEN: *Polym.Eng. & Sci.*; **Vol 23**; N°16; p 883-887; (1983).
- [78] T.MUUS, N.G.Mc GREEW: *Society of Plast.Eng.Jl.*; **Vol 1**; p 393; (1959).
- [79] M.TAKAYANAGI: "Molecular basis of transitions and relaxations"; J.MEIER Ed.; Gordon & Breach; London; **Vol 4**; p 117; (1978).
- [80] N.G.Mc CRUM: *Polym.letters*; **Vol 2**; p 167; (1964).
- [81] R.ZANETTI, G.CELOTI, A.FICHERA, R.FRANCESCONI: *Die Makromol.Chem.*; **Vol 128**; p 137; (1969).
- [82] C.JOURDAN, J.Y.CAVAILLE, J.PEREZ: *Jl of Polym.Sci., Part B: Polym.Phys.*; **Vol 27**; p 2361-2384; (1989).
- [83] A.K.GUPTA, V.B.GUPTA, R.H.PETERS, W.G.HARLAND, J.P.BERRY: *Jl.of Appl.Polym.Sci.*; **Vol 27**; p 4669-4686; (1982).
- [84] J.KARGER-KOCSIS, L.KISS, V.N.KULEZNEV: *Polym.Comm.*; **Vol 25**; p 122-126; (1984).
- [85] C.A.F.TUIJNMAN: *Jl.Polym.Sci.*; **Vol C16**; p 2379-2392; (1967).
- [86] L.MACHACEK: *Plasty a Kaucuk*; **Vol 26**; N°5; p 135; (1989).
- [87] J.SOUMA, K.TANAKA: *Int.Polym.Sci.Technol.*; **Vol 8**; T 16; (1981).
- [88] D.H.DROSSTE, A.T.Di BENEDETTO: *Jl. Appl.Polym.Sci.*; **Vol 13**; p 2149; (1969).
- [89] O.DENIZART: Thèse de Doctorat: "Contraintes résiduelles dans les pièces injectées en thermoplastiques. Approche théorique et expérimentale"; Ecole des mines de Paris; (1990).
- [90] C.H.V.HASTENBERG, P.C.WILDERVANCK, A.J.H.LEENEN, G.G.J.SCHENNINCK: *Polym.Eng. & Sci.*; **Vol 32**; N° 7; p 506-515; (Apr 1992).
- [91] C.L.YEN, H.C.TSENG, Y.Z.WANG, K.H.HSIEH: *Jl.of Appl.Polym.Sci.*; **Vol 42**; p 1179-1184; (1991).
- [92] K.H.HSIEH, Y.Z.WANG: *Polym.Eng. & Sci.*; **Vol 30**; N°8; p 476-479; (Apr 1990).
- [93] P.AVENAS, J-F.AGASSANT, J-Ph.SERGENT: "La mise en forme des matières plastiques"; Ed LAVOISIER; p 103; (1982).
- [94] H.S.CARLSLAW, J.C.JAEGER: "Conduction of heat in solids"; Oxford University Press; (1959).
- [95] E.FLEISCHMANN, J.KOPPELMANN: *Jl. Appl.Polym.Sci.*; **Vol 41**; p 1115-1121; (1990).
- [96] J-P.TANCREZ, D.KREMBEL, J.PABIOT: non encore publié.
- [97] C.S.HINDLE, J.R.WHITE, D.DAWSON, K.THOMAS: *Polym.Eng. & Sci.*; **Vol 32**; N°3; p 157-171; (1992).
- [0] R.G.TREUTING, W.T.READ Jr: *Jl.of Appl.Phys.*; **Vol 22**; p 130; (1951).

- [98] C.S.HINDLE, J.R.WHITE, D.DAWSON, K.THOMAS: Polym.Eng.& Sci.; Vol 32; N°3; p 157-171; (1992).
- [99] R.K.MITTAL, V.B.GUPTA : Jl.Mat.Sci.; Vol 17; p 3179-3188; (1982).
- [100] R.K.MITTAL, V.B.GUPTA, P.SHARMA : Jl.Mat.Sci.; Vol 22; p 1949-1955; (1987).
- [101] S.P.TIMOSHENKO, J.M.GOODIER: "Theory of Elasticity"; 3<sup>ème</sup> Edition; Mc GRAW-HILL; (1970).
- [102] R.A.DUCKETT, B.C.GOSWAMI, L.S.A.SMITH, I.M.WARD, A.M.ZIHLIF: British Polym.Jl.; Vol 10; p11; (1978).
- [103] M.KITAGAWA: Jl.of Polym.Sci.& Polym.Phys.; Vol 14; p 2095; (1976).
- [104] K.MATSUSHIGE, S.V.RADCLIFF, E.BAER: Jl.of Mat.Sci.; Vol 10; p 833; (1974).
- [105] E.J.KRAMER:"Microscopic and molecular fundamentals on crazing" dans Crazing in Polymers, Advances in Polymer Science; Springer Verlag Eds.(1983).
- [106] B.CHABERT, G.NEMOZ, L.VINCENT: Composites; N°2; Mars-Avril 1984; p 58-68.

# CHAPITRE III .

## RESISTANCE INSTANTANEE

.III.A. COMPORTEMENT EN TRACTION	.III.5
.III.A.1. Résultats, Caractérisation fractographique	5
.III.A.1.a. Homopolymère non renforcé	5
.III.A.1.b. Copolymère non renforcé	7
.III.A.1.c. Composites, ensimage AVEC agent de couplage	8
.III.A.1.d. Composites, ensimage SANS agent de couplage	12
.III.A.2. Influences des différents paramètres	15
.III.A.2.a. Influence de la température du moule	15
.III.A.2.b. Influence de la nature de la matrice	16
.III.A.2.c. Influence de la nature de l'ensimage	17
.III.A.3. Bilan et interprétation des essais de traction	19
.III.B. COMPORTEMENT AU CHOC	.III.25
.III.B.1. Résultats de choc Charpy	26
.III.B.1.a. Homopolymère non renforcé	28
.III.B.1.b. Copolymère non renforcé	29
.III.B.1.c. Composites, ensimage AVEC agent de couplage	30
.III.B.1.d. Composites, ensimage SANS agent de couplage	31
.III.B.2. Influences des différents paramètres	32
.III.B.2.a. Influence de la présence des fibres	32
.III.B.2.b. Influence de la nature de la matrice	33
.III.B.2.c. Influence de la nature de l'ensimage	35
.III.B.2.d. Influence de la température du moule	36
.III.B.2.e. Influence de la zone de prélèvement	37
.III.B.3. Comparaison avec les essais de choc traction	39
.III.C. CONCLUSIONS	.III.43

*PHOTOGRAPHIES DU CHAPITRE III* .III.45

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III* .III.53

## .III. RESISTANCE INSTANTANEE

Après avoir caractérisé les différents matériaux injectés sur le plan de leurs microstructures, nous allons maintenant étudier leurs caractéristiques mécaniques instantanées et notamment celles à la rupture, à la fois en sollicitation lente et en sollicitation rapide (*choc*) et ceci pour une gamme de températures encadrant largement la température de fragilité de la matrice homopolymère.

Nous avons utilisé pour cela des éprouvettes injectées non entaillées. En sollicitation lente, elles ont été testées uniquement en traction. En sollicitation rapide, elles ont été surtout testées en flexion (*choc Charpy*).

Ce chapitre a un double objet:

- étudier l'évolution, avec la température d'essai, des caractéristiques mécaniques instantanées des différents matériaux injectés,
- préciser les mécanismes microstructuraux conduisant à la rupture (*ductile ou fragile*) de ces différents matériaux ainsi que leurs évolutions avec la température et la vitesse de sollicitation.

Nous essayerons tout particulièrement de mettre en évidence les corrélations pouvant exister entre les particularités microstructurales des matériaux injectés, leurs caractéristiques mécaniques et leurs mécanismes de rupture.



## .III.A. RESISTANCE INSTANTANEE COMPORTEMENT EN TRACTION

Nous avons réalisé des essais de traction de manière systématique sur les 12 matériaux de l'étude (cf fig N°.I.E.3.1.) à des températures comprises entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $+80^{\circ}\text{C}$ .

Les éprouvettes ISO1 ont été tractionnées à une vitesse de  $2\text{mm}/\text{min}$  ( $\dot{\epsilon} = 3,33\%/ \text{min} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ ) sur une machine d'essais INSTRON 4206 équipée d'une enceinte thermique modèle 3111 et d'un extensomètre d'une capacité de  $50 \pm 5\text{mm}$ .

Nous avons réalisé au moins 5 essais pour chaque matériau (7 à 8 en moyenne) et chaque température et nous avons calculé les valeurs moyennes du module d'Young ( $E$ ), des contraintes et des déformations<sup>1</sup> au seuil d'écoulement<sup>2</sup> (resp.  $\sigma_y$  &  $\epsilon_y$ ) et à la rupture (resp.  $\sigma_r$  &  $\epsilon_r$ ) conformément aux normes NF.T51.034 et ASTM.D638M.

La dispersion des résultats expérimentaux était relativement faible: environ  $\pm 4\%$  pour le module et  $\pm 8\%$  pour les autres caractéristiques.

### .III.A.1. Résultats, Caractérisation fractographique :

Pour chaque matériau, nous avons reporté sur un même graphe les variations des valeurs moyennes des 5 caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\sigma_r$ ,  $\epsilon_r$ ) en fonction de la température de traction.

Nous pouvons d'ores et déjà préciser que, comme nous le confirmerons plus loin (cf §.III.A.2.a.), **les caractéristiques en traction des différents matériaux et les observations microscopiques après rupture sont identiques, que la température du moule soit de  $+20^{\circ}\text{C}$  ou de  $+50^{\circ}\text{C}$ .**

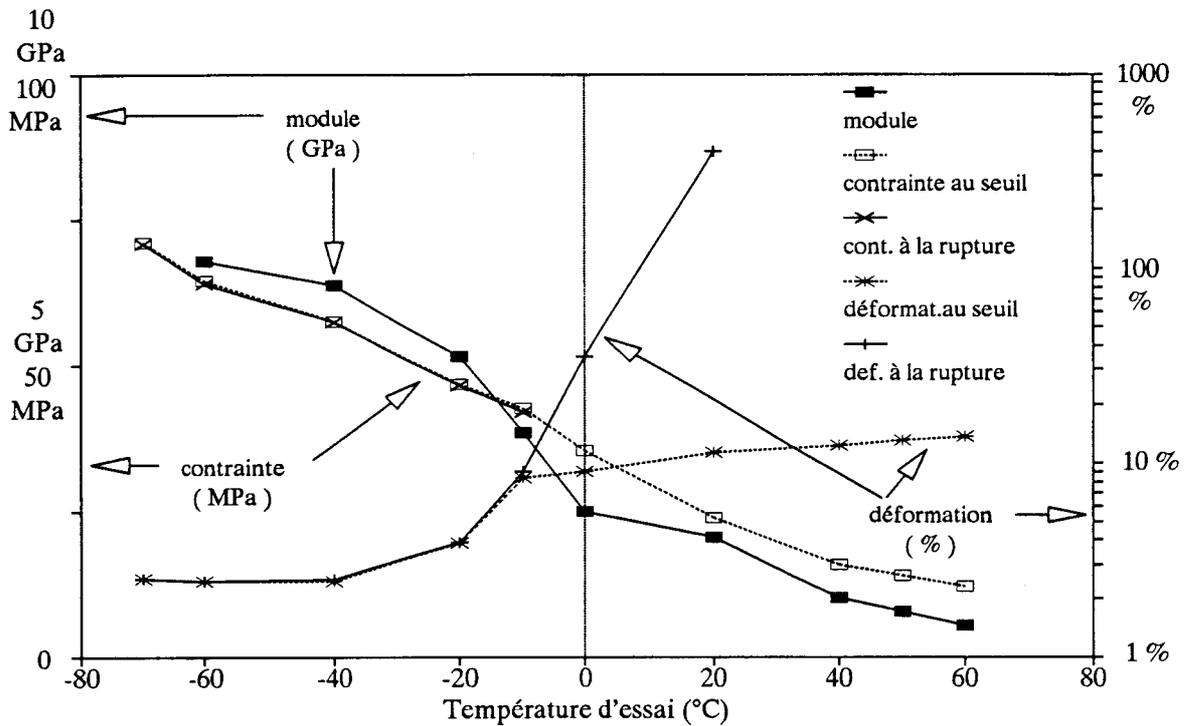
#### .III.A.1.a. Homopolymère non renforcé :

L'homopolymère non renforcé présente le comportement classique d'un PP semi-cristallin (cf fig N°.III.A.1.a.1.): transition nette entre un comportement fragile à basse température et un comportement ductile lorsque la température d'essai devient supérieure à la température de transition vitreuse de la phase amorphe.

<sup>1</sup> Nous avons toujours appelé déformation la variation relative de longueur  $\epsilon = (\Delta l/l_0)$  même pour les grandes valeurs de  $\Delta l/l_0$  pour lesquelles la formule  $\epsilon = \log(\Delta l/l_0)$  est plus rigoureuse sur le plan physique.

<sup>2</sup> Nous avons systématiquement utilisé le terme seuil d'écoulement (yield point) pour désigner le point de la courbe contrainte-déformation où la contrainte passe par un maximum précédant la rupture. Nous verrons plus loin que, pour certains composites, ce terme de seuil d'écoulement est impropre car le maximum de contrainte ne correspond pas à un véritable écoulement visco-plastique de la matrice mais au développement progressif d'un endommagement conduisant à la rupture.

Fig N°.III.A.1.a.1.: Caractéristiques mécaniques en traction de H.0.I20



A basse température ( $T_{essai} < -20^{\circ}\text{C}$ ), la rupture fragile est précédée par l'apparition de craquelures de grandes dimensions, parfaitement planes et orthogonales à la direction de traction (cf photo N°.III.A.1.a.1.). On peut remarquer que ces craquelures sont toutes initiées et développées à partir de la zone de coeur de l'éprouvette. Nous voyons donc que, même dans le cas où le PP n'est pas renforcé, cette zone de coeur est une zone privilégiée d'amorçage de craquelures du fait de la cristallinité et de la triaxialité de contraintes plus élevées que dans la zone de peau.

Quand la température devient supérieure à  $-10^{\circ}\text{C}$ , une striction apparaît, d'abord limitée à une zone peu étendue de l'éprouvette (cf photo N°.III.A.1.a.2.).

Dans la zone strictionnée la structure sphérolitique du PP se transforme, comme nous l'avons vu précédemment (cf §.I.A.3.), en une structure fibrillaire dans laquelle les chaînes s'orientent suivant la direction d'étirage [1].

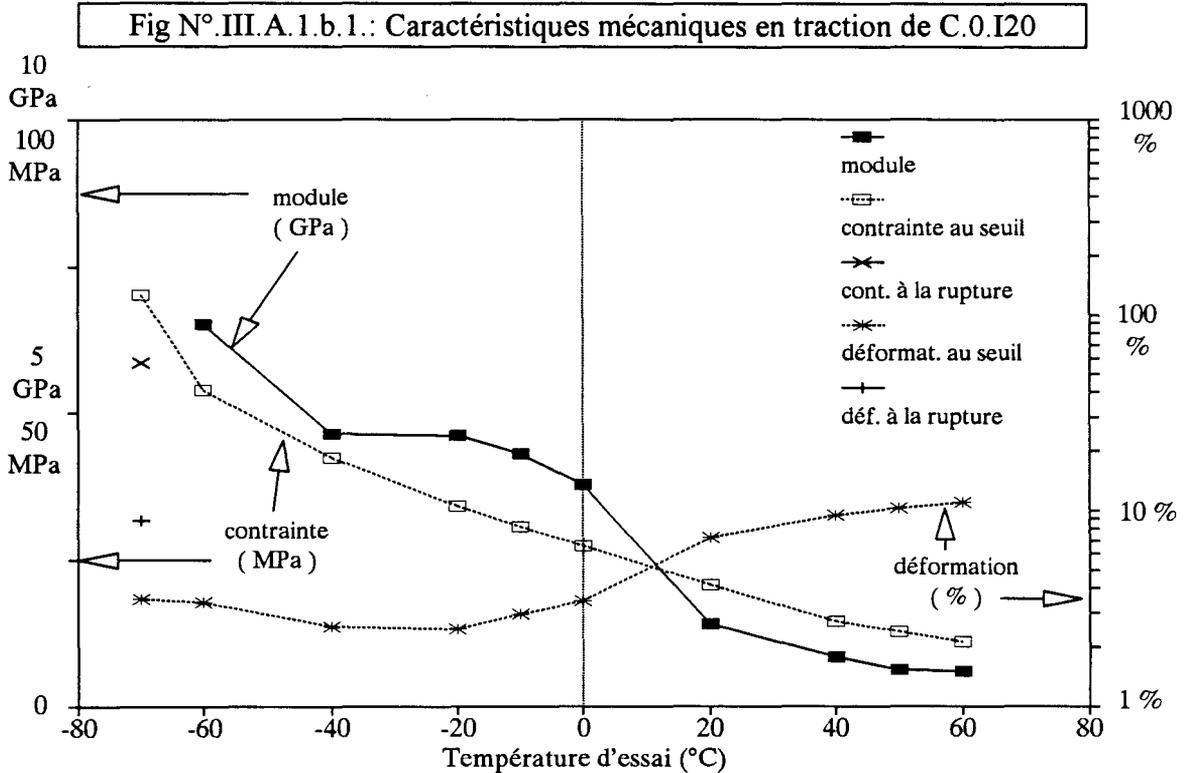
Si on prolonge l'essai, cette striction s'étend progressivement à toute la partie centrale de l'éprouvette et la déformation macroscopique qui en résulte croît rapidement au fur et à mesure que l'on augmente la température d'essai (cf fig N°.III.A.1.a.1: courbes  $\varepsilon_y$  &  $\varepsilon_r = f(T)$ :  $\varepsilon_r = 7\%$  à  $-10^{\circ}\text{C}$ ;  $10\%$  à  $0^{\circ}\text{C}$ ;  $500\%$  à  $+20^{\circ}\text{C}$ ).

Les contraintes au seuil d'écoulement et à la rupture décroissent quant-à elles de façon continue au fur et à mesure que l'on augmente cette température.

La courbe de variation du module a une allure classique: un plateau vitreux ( $E=6,6\text{GPa}$  à  $-40^{\circ}\text{C}$ ) et un plateau caoutchoutique ( $E=0,9\text{GPa}$  à  $+40^{\circ}\text{C}$ ) reliés par une zone de transition s'étendant de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $+20^{\circ}\text{C}$ .

### III.A.1.b. Copolymère non renforcé :

Le copolymère non renforcé présente un comportement très différent de celui de l'homopolymère (cf fig N°.III.A.1.b.1.):



La rupture parfaitement fragile ne se produit que lorsque la température est égale ou inférieure à  $-80^{\circ}\text{C}$ .

A  $-70^{\circ}\text{C}$ , un début d'écoulement plastique apparaît ( $\epsilon_y \approx 3,5\%$  ;  $\epsilon_r \approx 7,5\%$ ). A  $-60^{\circ}\text{C}$ , cet écoulement plastique est tel qu'il devient impossible de mener l'essai jusqu'à rupture du fait de la hauteur insuffisante de l'enceinte thermique.

A basse température, on n'observe pas de craquelures de grande taille comme dans le cas de l'homopolymère mais un blanchiment uniforme de la partie centrale de l'éprouvette qui apparaît avant le seuil d'écoulement. L'observation microscopique montre que ce blanchiment est dû à l'apparition dans la matrice d'une multitude de microcraquelures de petite taille initiées au niveau du plan équatorial des nodules d'élastomère.

Comme dans le cas de l'homopolymère, la contrainte au seuil d'écoulement décroît de manière continue au fur et à mesure que la température s'élève.

Le module d'Young présente, entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ , une première décroissance peu prononcée liée à la transition vitreuse de la phase EPR. Puis, comme pour l'homopolymère, on observe, entre  $0^{\circ}\text{C}$  et  $+20^{\circ}\text{C}$ , une seconde décroissance liée à la transition vitreuse de la phase amorphe du PP.

On constate qu'entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ , le copolymère non renforcé conserve un module relativement élevé ( $E \approx 4,8 \text{ GPa}$  entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$ ) tout en présentant un comportement ductile. Cette valeur élevée du module est classiquement attribuée à la présence de la phase PE rigide au centre des nodules d'EPR [2].

En ce qui concerne les matériaux composites, les différences de comportement les plus nettes apparaissent à haute température et elles sont liées à la nature de l'ensimage plutôt qu'à celle de la matrice.

### **.III.A.1.c. Composites, ensimage AVEC agent de couplage:**

Les matériaux composites dont les fibres sont recouvertes de l'ensimage contenant l'agent de couplage Aminosilane+PPmodifié présentent des comportements et des caractéristiques mécaniques tout à fait comparables que la matrice soit de type homopolymère ou copolymère (cf figs N°.III.A.1.c.2. & .III.A.1.c.3.).

La rupture est extrêmement brutale et macroscopiquement fragile même à  $+80^{\circ}\text{C}$ . Elle est accompagnée d'un bruit sec dont l'intensité décroît lorsque la température augmente et qui est le signe de la libération brutale, au moment de la rupture, d'un excès d'énergie élastique emmagasinée dans le système éprouvette+machine de traction [3].

Sur les courbes de traction  $\sigma = f(\epsilon)$ , on observe l'existence, avant rupture, d'un écart à la linéarité qui croît avec la température (cf fig N°.III.A.1.c.1.). A haute température, la rupture peut même être parfois précédée par une très légère chute de la contrainte appliquée.

Fig N°.III.A.1.c.1.:  
courbes de traction  
de H.30EC.I20

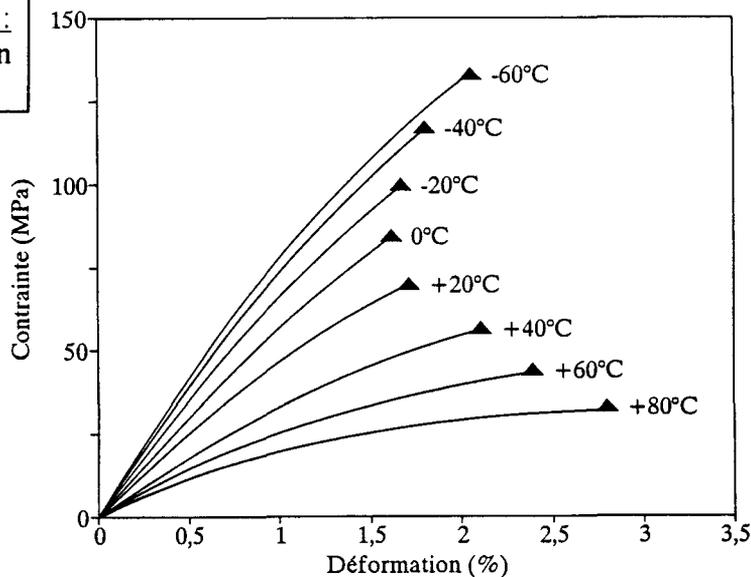


Fig N°.III.A.1.c.2.: Caractéristiques mécaniques en traction de H.30EC.I20

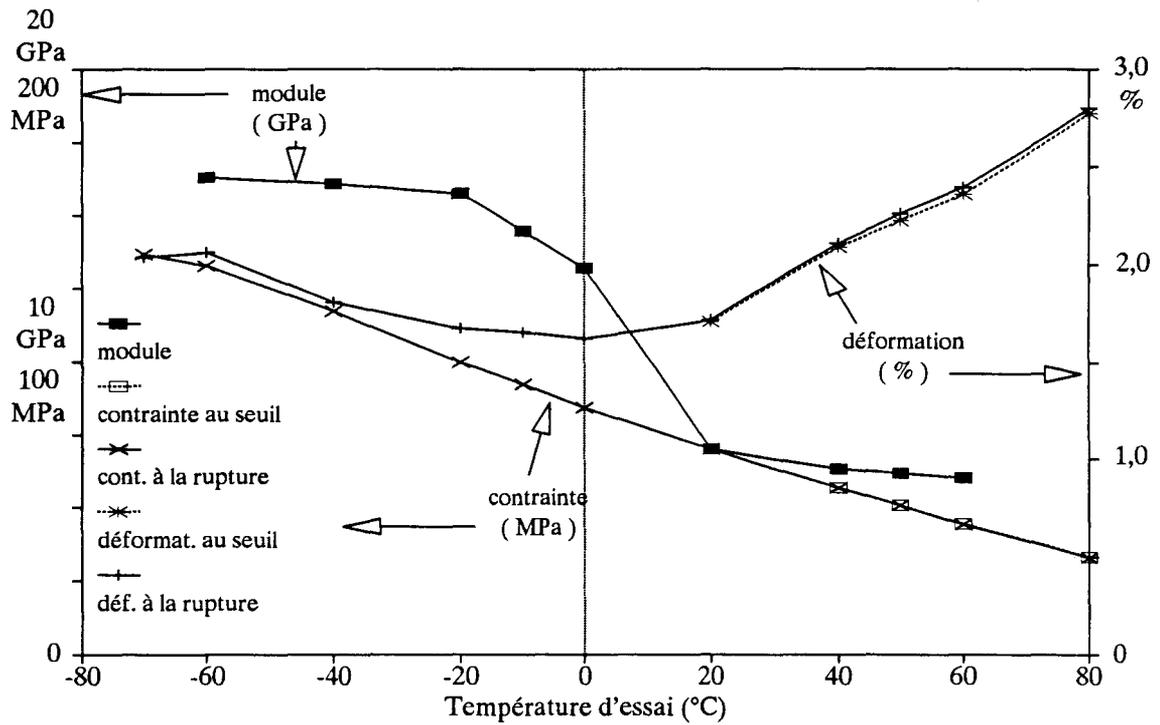
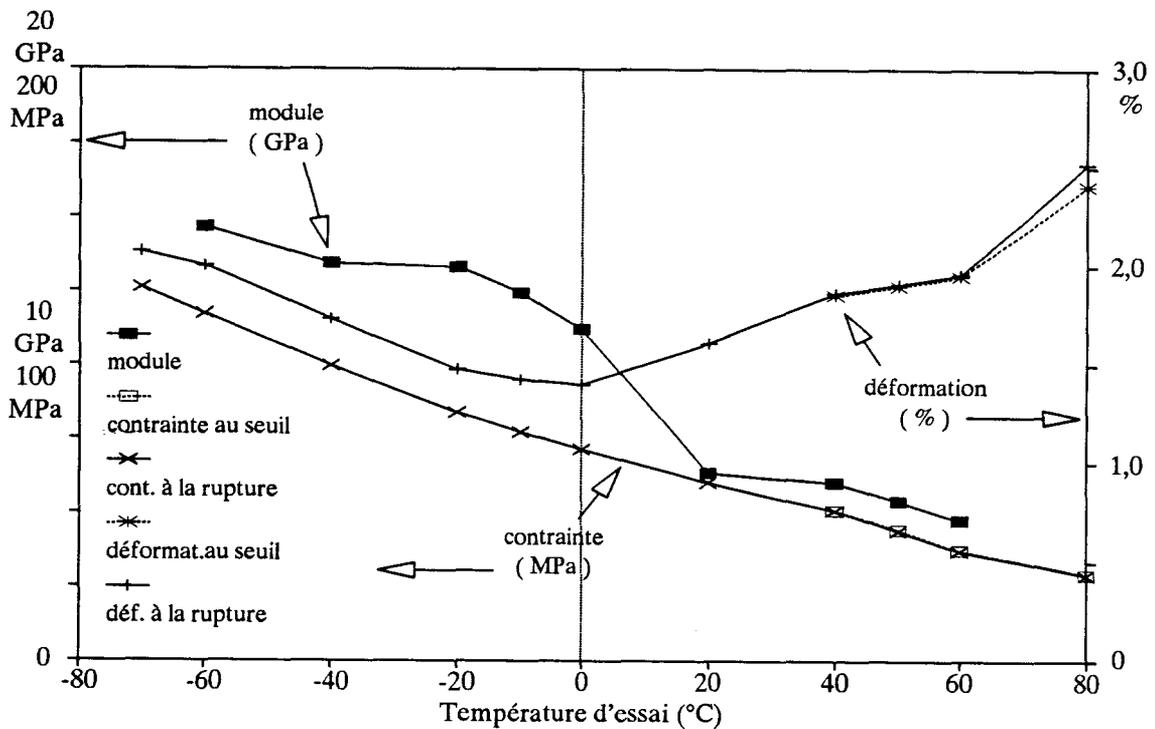


Fig N°.III.A.1.c.3.: Caractéristiques mécaniques en traction de C.30EC.I20



Aucune déformation plastique n'est visible macroscopiquement sur les éprouvettes rompues, même pour celles à matrice copolymère tractionnées à +80°C alors que la matrice correspondante non renforcée devient ductile dès -70°C. On n'observe pas non plus de microcraquelures de grande taille comme dans H.0 ou de blanchiment uniforme comme dans C.0 (*cf photo N°.III.A.1.c.1.*).

Les courbes de variation du module avec la température ont les mêmes allures générales que celles obtenues avec les PP non renforcés:

- Pour les composites à matrice homopolymère on observe 2 plateaux séparés par une zone de transition. On remarque toutefois que les valeurs de module sont beaucoup plus élevées pour les composites, surtout à haute température.

	T° <sub>traction</sub> = -40°C	T° <sub>traction</sub> = +40°C	T° <sub>traction</sub> = +60°C
H.0.I20	E=6,6GPa	E=0,9GPa	E=0,6GPa
H.30EC.I50	E=16,2GPa	E=6,7GPa	E=6,2GPa

Ces résultats confirment ceux obtenus en spectroscopie mécanique (*cf § N°.II.C.4.*).

- Pour les composites à matrice copolymère, on note que la chute de module liée à la transition vitreuse de la phase EPR, bien visible vers -70°C pour le copolymère non chargé, est beaucoup plus réduite dans le cas où celui-ci est renforcé de 30% de fibres.

Les contraintes à la rupture sont environ 2 fois plus élevées dans les composites que dans les matrices correspondantes non renforcées et, comme dans celles-ci, elles décroissent de manière continue quand on augmente la température d'essai.

Les déformations à la rupture sont minimales et de l'ordre de 1,5% lorsque la température est voisine de 0°C.

L'examen par microscopie optique en réflexion de coupes longitudinales d'éprouvettes rompues nous permet de faire un certain nombre d'observations (*cf photos N°.III.A.1.c.2. à III.A.1.c.7.*):

- Comme nous l'avons vu en observation macroscopique, la rupture se produit par propagation et coalescence de fissures orthogonales à la direction de traction (*et d'injection*)  $\bar{x}$ .
- Comme celles que nous avons observées avant toute sollicitation mécanique (*cf §.II.C.6.*), ces fissures sont surtout visibles dans la zone de coeur. Elles sont plus nombreuses au voisinage immédiat de la surface de rupture que dans le reste de l'éprouvette. Les fibres transverses jouent un rôle majeur dans l'initiation et la propagation de ces fissures mais elles peuvent aussi parfois contribuer à stopper leur progression.
- Ces fissures ont des longueurs comprises entre 100 et 500µm et des ouvertures maximales de l'ordre de 5µm. Leurs extrémités sont particulièrement acérées: les

rayons de courbure sont extrêmement faibles (*inférieurs au micron*) et on n'y observe aucune déformation plastique.

- Des fissures orthogonales à la direction  $\bar{x}$  sont également visibles dans la zone de peau et dans la zone intermédiaire entre la peau et le coeur (*≈ zone de cisaillement*). Dans l'immense majorité des cas, elles sont initiées à partir de fibres transverses mais elles peuvent parfois l'être également à partir de fibres longitudinales.
- La plupart des fissures initiées à partir de fibres longitudinales le sont à partir des extrémités de fibres qui, comme nous l'avons déjà souligné (*cf §.I.D.3.*), sont des zones de concentration de contraintes favorisant l'apparition de craquelures et de microfissures. Quelques rares fissures cependant sont initiées sur des fibres longitudinales et dans des régions situées assez loin des extrémités de fibres.
- La comparaison des tailles et des ouvertures respectives des fissures observées en coeur et dans la zone intermédiaire entre la peau et le coeur renforce l'idée que ce sont les fissures en coeur qui se sont développées les premières et qui sont à l'origine de la rupture de l'éprouvette.

---

L'examen en microscopie électronique à balayage des surfaces de rupture fournit des informations complétant les précédentes (*cf photos N°.III.A.1.c.8. à .III.A.1.c.18.*):

- La zone de coeur et celle de cisaillement (*intermédiaire entre coeur et peau*) présentent des aspects fondamentalement différents:
- **Dans la zone de coeur**, les fibres ont une orientation préférentielle plutôt orthogonale à la direction  $\bar{x}$  et les nombreuses empreintes de fibres transverses visibles sur la surface de rupture de la matrice confirment le rôle primordial joué par ces fibres dans l'initiation et la propagation de fissures. De nombreuses microfissures sont initiées à partir de ces empreintes de fibres transverses et elles se propagent de manière trans-sphérolitique (*cf photos N°.III.A.1.c.9 & 10.*).
- **Dans la zone de cisaillement**, les fibres ont une orientation préférentielle assez proche de la direction  $\bar{x}$  (*cf photos N°.III.A.1.c.8-11-12.*). On observe peu d'empreintes de fibres transverses et les fibres longitudinales émergent de la matrice ont des longueurs particulièrement élevées (*de 0,5 à 1mm pour les plus longues*) surtout quand on les rapproche des longueurs moyennes des fibres présentes dans les composites (*cf §.II.C.3.*). Ceci nous incite à penser que **la plupart des fibres ne sont pas rompues au cours de la rupture du composite et qu'elles sont de taille sous-critique**, ce qui confirme ce que nous avons déjà pressenti (*cf Annexe E; tableau N°.VI.E.2.5.*).
- L'adhésion fibres-matrice semble assez irrégulière: Dans la plupart des zones explorées, on n'observe aucun signe évident d'adhésion: la surface des fibres extraites de la matrice est parfaitement lisse, alors que dans d'autres cette adhésion est beaucoup plus nette: des fragments de matrice restent fixés aux fibres. La qualité de l'adhésion fibres-matrice peut même varier fortement d'un point à un autre d'une même fibre (*cf photo N°.III.A.1.c.14.*).
- Les rares fissures initiées à partir de fibres longitudinales ailleurs que sur une extrémité semblent prendre préférentiellement naissance à la jonction entre des zones

de l'interface présentant des variations brutales de l'adhésion fibres-matrice (*cf photo N°.III.A.1.c.15.*). Ces changements brutaux d'adhérence à l'interface semblent donc provoquer dans la matrice, des concentrations de contraintes comparables à celles existant aux extrémités des fibres longitudinales.

- Hormis la présence des nodules EPR visibles sur la surface de rupture, les composites à matrice copolymère présentent exactement les mêmes faciès de rupture que ceux à matrice homopolymère (*absence de déformation plastique, microfissures, etc....; cf photos N°.III.A.1.c.16.*).
- En dessous de +40°C, on n'observe pas la moindre trace de déformation plastique de la matrice au niveau des surfaces de rupture qui sont très planes et préférentiellement orthogonales à la direction de traction.
- Les microfissures sont elles aussi très planes. En tête de fissure, le rayon de courbure est trop faible pour être mesuré et on n'y observe pas la moindre trace de déformation plastique.
- A haute température, une déformation plastique de la matrice devient microscopiquement visible au niveau de la surface de rupture. Cette déformation plastique est toujours associée à une décohésion entre fibres et matrice. Ces 2 phénomènes, qui peuvent atteindre un niveau relativement élevé, sont toutefois limités à une zone très mince (*50 à 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur*) située au voisinage immédiat de la surface de rupture (*cf photos N°.III.A.1.c.17-18.*). Du fait de cette **limitation spatiale des phénomènes de déformation plastique**, la rupture de l'éprouvette apparaît toujours comme étant **macroscopiquement de type fragile**, même à haute température.

### **.III.A.1.d. Composites, ensimage SANS agent de couplage:**

Lorsque la température d'essai est inférieure ou égale à +20°C, les composites à matrices homopolymère ou copolymère dont les fibres sont recouvertes d'un ensimage ne contenant pas d'agent de couplage présentent des comportements et des caractéristiques mécaniques assez comparables à ceux de leurs homologues dont les fibres sont ensimées avec agent de couplage.

On retrouve (*cf figs N°.III.A.1.d.1 & 2.*) les mêmes:

- variations du module avec la température d'essai,
- décroissances quasi-linéaires de la contrainte à la rupture quand la température d'essai augmente,
- minima de la déformation à la rupture de l'ordre de 1,5% situés vers 0°C.

Fig N° III.A.1.d.1.: Caractéristiques mécaniques en traction de H.30NR.I20

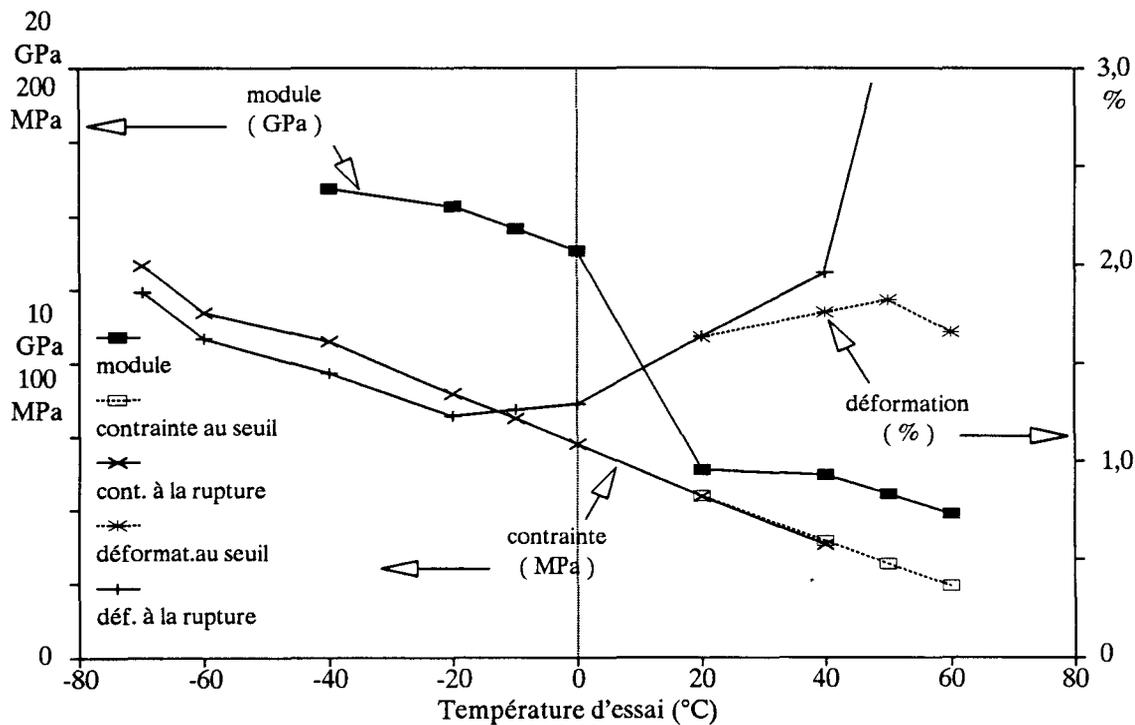
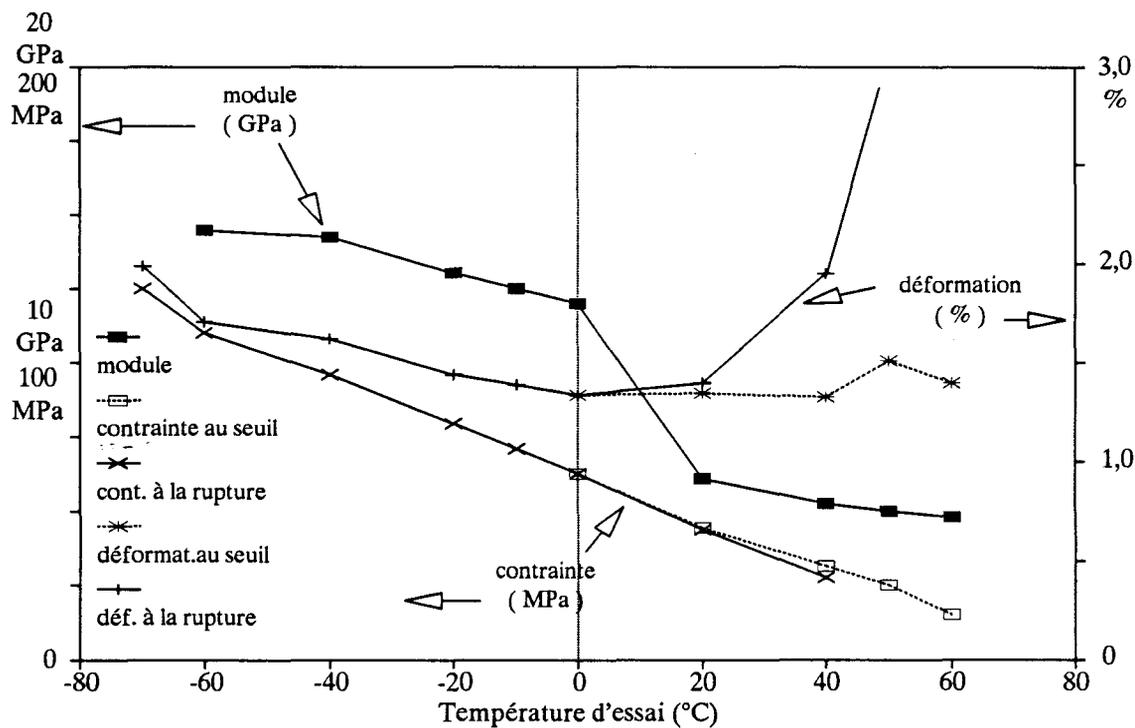


Fig N° III.A.1.d.2.: Caractéristiques mécaniques en traction de C.30NR.I20



Le comportement à la rupture de ces composites sans agent de couplage change considérablement lorsque la température d'essai devient supérieure à +20°C:

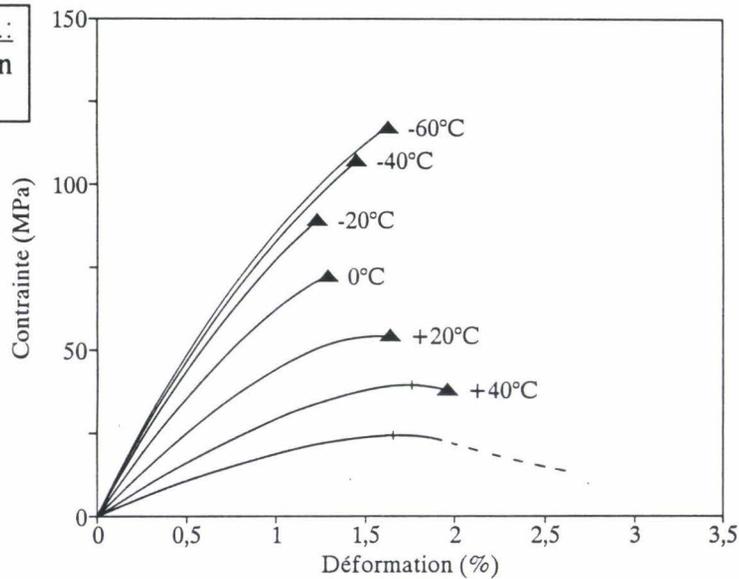
La rupture n'est plus alors brutale comme dans le cas des composites avec agent de couplage. Elle s'apparente plutôt à une déchirure progressive et ductile (*cf photo N°.III.A.1.d.1.*) qu'à une propagation instable de fissure(s). Sur les courbes de traction  $\sigma = f(\varepsilon)$ , on voit que la contrainte passe par un maximum avant rupture (*cf fig N°.III.A.1.d.3.*).

Ce "seuil d'écoulement" est lié à l'initiation de différents types de défauts (*décohésion entre fibres et matrice, micro-cavités, fissures, déformation plastique, etc...*) à partir de la zone de coeur des éprouvettes. Ceci se traduit par l'apparition de bandes sombres transverses visibles en observation macroscopique par transmission (*cf photo N°.III.A.1.d.1.*).

A des températures supérieures ou égales à +40°C, ces micro-cavités ont tendance à grossir progressivement et à coalescer au fur et à mesure que la déformation augmente. Si l'on poursuit l'essai, on observe que, dans la zone de rupture, l'éprouvette est composée d'un coeur presque entièrement vide et d'une peau très étirée à l'intérieur de laquelle la décohésion entre fibres et matrice est totale (*cf photo N°.III.A.1.d.2.*).

Il devient alors impossible de mesurer de manière réaliste les contraintes et les déformations dans la zone de rupture.

Fig N°.III.A.1.d.3.:  
courbes de traction  
de H.30NR.I20



Nous voyons donc que, pour les composites, la seule évolution immédiatement perceptible du comportement à la rupture en traction se produit au dessus de la température ambiante et elle est liée à la nature de l'ensimage (*présence ou pas de l'agent de couplage*) mais pas à celle de la matrice.

Nous allons maintenant essayer de préciser quelles influences les différents paramètres de notre étude ( $T^{\circ}_{moule}$ ,  $T^{\circ}_{essai}$ , *matrice*, *ensimage*) ont sur les caractéristiques en traction ( $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\sigma_r$ ,  $\epsilon_r$ ) des composites PP+30%FV.

### .III.A.2. Influences des différents paramètres :

Afin de mettre plus clairement en évidence les influences respectives d'un certain nombre de paramètres, nous avons tracé les évolutions, en fonction de la température d'essai, des variations relatives des caractéristiques mécaniques dues à chacun de ceux-ci.

#### .III.A.2.a. Influence de la température du moule :

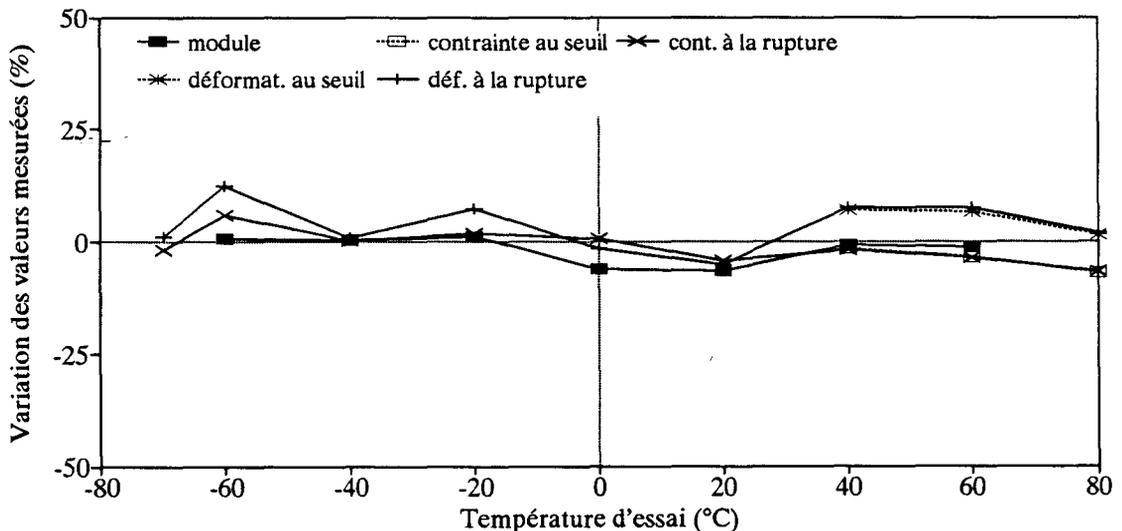
Nous avons reporté ci-après les variations relatives des caractéristiques en traction de composites PP+30%FV provoquées par le passage d'une température de moule de +50°C à une température de +20°C :

$$\left(\frac{\Delta A}{A}\right)_{(T_{moule}=50^{\circ}C \rightarrow 20^{\circ}C)} = \frac{A_{(T^{\circ}_{moule}=20^{\circ}C)} - A_{(T^{\circ}_{moule}=50^{\circ}C)}}{A_{(T^{\circ}_{moule}=50^{\circ}C)}} \quad \{.III.A.2.a.1.\}$$

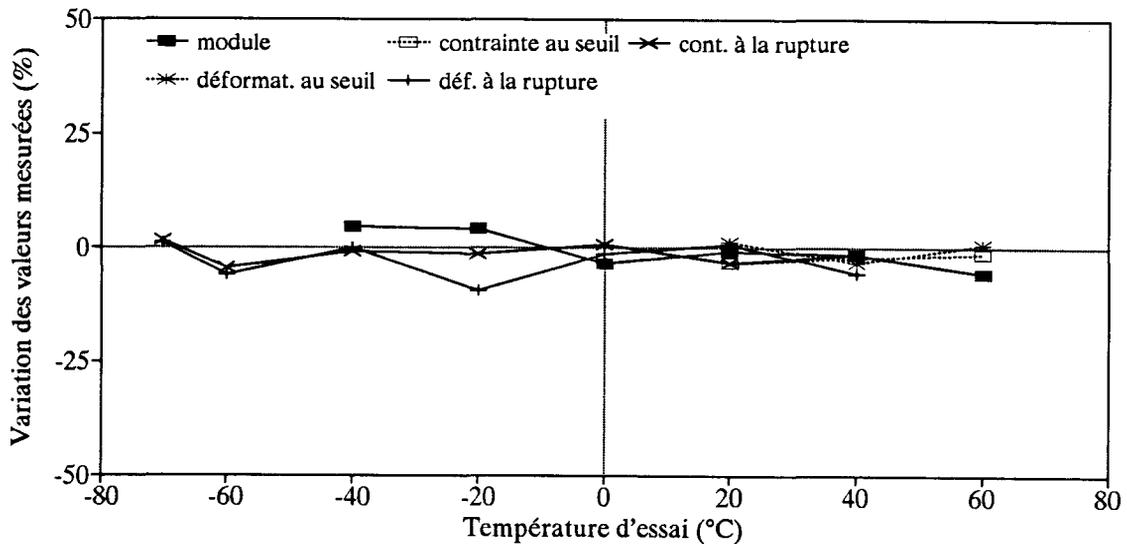
(le symbole "A" peut représenter l'une ou l'autre des 5 caractéristiques  $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\sigma_r$  ou  $\epsilon_r$ ).

On voit sur les 2 graphes suivants (cf figs N°.III.A.2.a.1 & 2.) relatifs à des composites à matrice homopolymère que, comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, aux incertitudes expérimentales près, le passage d'une température de moule de +50°C à +20°C ne provoque pas d'évolution appréciable des caractéristiques mécaniques.

Fig N°.III.A.2.a.1.: Variations relatives des caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\sigma_r$ ,  $\epsilon_r$ ) dues au passage d'une température de moule de +50°C à +20°C pour des composites à matrice homopolymère et ensimage avec agent de couplage.



**Fig N° III.A.2.a.2. :** Variations relatives des caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\sigma_r$ ,  $\varepsilon_r$ ) dues au passage d'une température de moule de +50°C à +20°C pour des composites à matrice homopolymère et ensimage **sans** agent de couplage.



On obtient des résultats tout à fait comparables avec les composites à matrice copolymère.

### **.III.A.2.b. Influence de la nature de la matrice :**

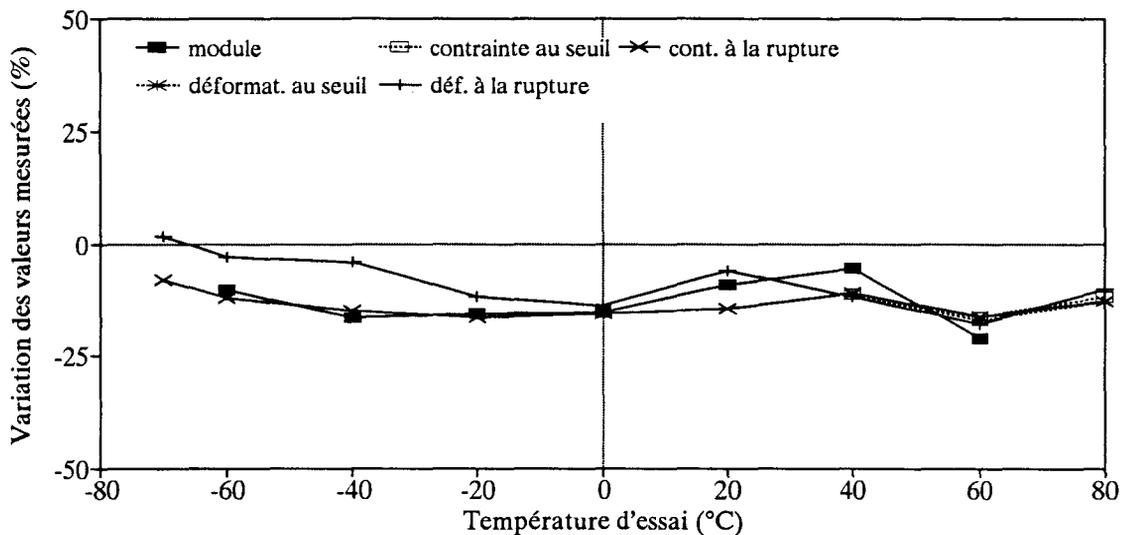
Nous avons reporté ci-après les variations relatives des caractéristiques en traction de composites PP+30%FV provoquées par le remplacement de la matrice Homopolymère par la matrice Copolymère (cf figs N°.III.A.2.b.1 & 2.):

$$\left( \frac{\Delta A}{A} \right)_{(Homo \rightarrow Copo)} = \frac{A_{(Copo)} - A_{(Homo)}}{A_{(Homo)}} \quad \{ .III.A.2.b. \}$$

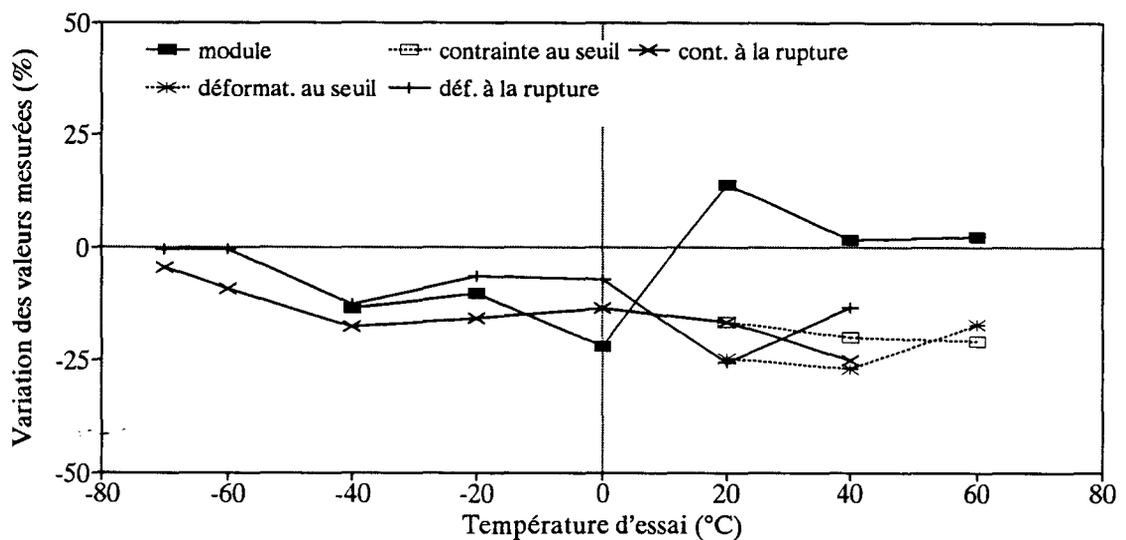
En ce qui concerne les caractéristiques au seuil d'écoulement et à la rupture, les tendances sont claires. Le remplacement de la matrice homopolymère par la matrice copolymère se traduit par une diminution systématique de 10 à 25% de ces caractéristiques lorsque la température est supérieure à -60°C. Cette chute des caractéristiques mécaniques est un peu moins importante (*notamment en ce qui concerne la déformation à la rupture*) lorsque la température est inférieure ou égale à -60°C.

Il en est de même pour le module qui est presque toujours plus faible dans les composites à matrice Copolymère.

**Fig N° III.A.2.b.1.:** Variations relatives des caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\sigma_r$ ,  $\varepsilon_r$ ) dues au remplacement de la matrice Homopolymère par la matrice Copolymère pour des composites à ensimage avec agent de couplage injectés dans un moule à +20°C.



**Fig N° III.A.2.b.2.:** Variations relatives des caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\sigma_r$ ,  $\varepsilon_r$ ) dues au remplacement de la matrice Homopolymère par la matrice Copolymère pour des composites à ensimage sans agent de couplage injectés dans un moule à +50°C.



### **III.A.2.c. Influence de la nature de l'ensimage :**

Nous avons reporté ci-après les variations relatives des caractéristiques en traction de composites PP+30%FV provoquées par l'incorporation de l'agent de couplage aminosilane+PPmodifié dans l'ensimage (cf figs N° III.A.2.c.1 & 2.):

$$\left(\frac{\Delta A}{A}\right)_{(SANS\ A.C \rightarrow AVEC\ A.C)} = \frac{A_{(AVEC\ A.C)} - A_{(SANS\ A.C)}}{A_{(SANS\ A.C)}} \quad \{ III.A.2.c.1. \}$$

Fig N° III.A.2.c.1 : Variations relatives des caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\sigma_r$ ,  $\epsilon_r$ ) dues à l'incorporation de l'agent de couplage dans l'ensimage pour des composites à **matrice homopolymère** injectés dans un moule à +50°C.

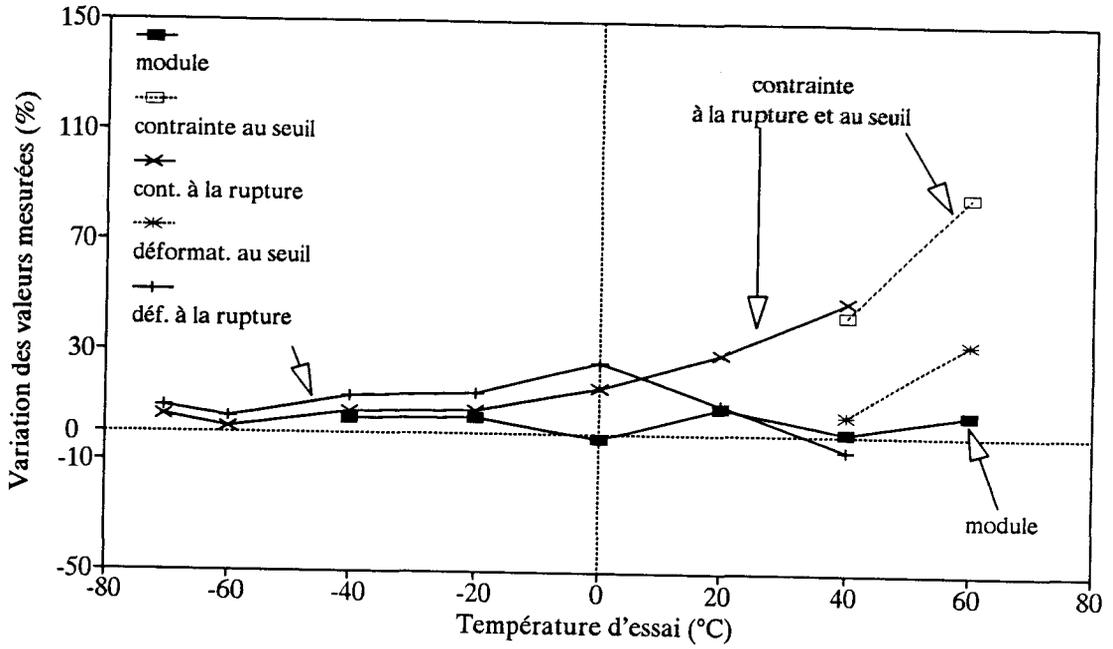
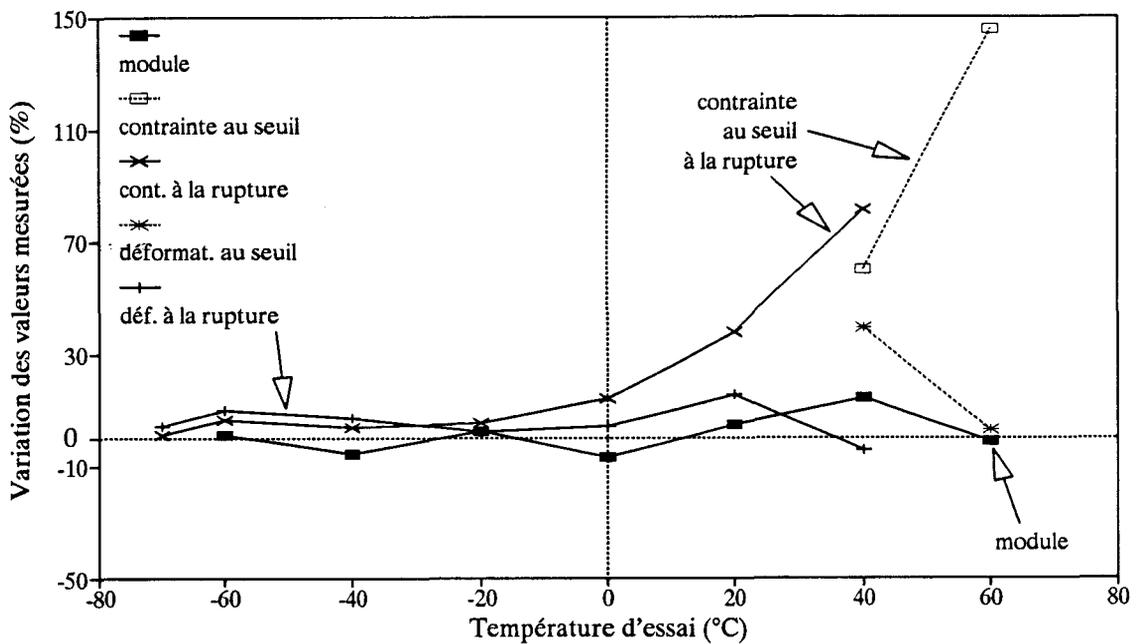


Fig N° III.A.2.c.2 : Variations relatives des caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\sigma_r$ ,  $\epsilon_r$ ) dues à l'incorporation de l'agent de couplage dans l'ensimage pour des composites à **matrice copolymère** injectés dans un moule à +20°C.



On voit que la présence de l'agent de couplage dans l'ensimage n'entraîne aucune évolution particulière du module ou de la déformation à la rupture mais que par contre l'effet sur la contrainte maximale admissible par le matériau est spectaculaire:

- à +40°C, l'amélioration apportée par l'agent de couplage est de 45 à 75%,
- à +60°C, elle peut même atteindre 150%.

### **.III.A.3. Bilan et interprétation des essais de traction :**

#### **Pour l'homopolymère non renforcé:**

On observe au voisinage de 0°C une transition fragile-ductile assez brutale due à la compétition entre 2 phénomènes:

- A basse température, la rupture fragile est provoquée par la dégénérescence en microfissures de craquelures de grande taille initiées dans la zone de coeur.
- A haute température, la déformation plastique est liée à la transformation de la structure sphérolitique en une structure fibrillaire (*cf §.I.A.3.*).

#### **Pour le copolymère non renforcé:**

Le comportement devient ductile dès -60°C. Cette ductilité est liée à la présence des nodules d'élastomère qui provoquent à la fois l'initiation puis le blocage d'une multitude de microcraquelures de petite taille. Ces microcraquelures forment un véritable réseau, beaucoup plus stable que les craquelures de grande taille observées dans l'homopolymère.

#### **Pour les matériaux composites:**

En ce qui concerne les caractéristiques mécaniques, on observe un certain nombre de tendances communes à tous les composites PP+30%FV:

- Elles sont pratiquement indépendantes de la température du moule.
- Les composites présentent des courbes d'évolution du module en fonction de la température ayant les mêmes allures générales que celles des matrices correspondantes non renforcées. Les valeurs du module sont cependant nettement plus élevées dans le cas des composites, surtout à haute température.
- Les contraintes maximales admissibles décroissent de façon quasi-linéaire quand on augmente la température de l'essai.
- Les déformations à la rupture sont minimales ( $\varepsilon_r \approx 1,5\%$ ) lorsque la température est voisine de 0°C.
- Les composites à matrice homopolymère ont en général des caractéristiques mécaniques en traction (*module, contrainte à la rupture*) un peu plus élevées (+10 à +25%) que celles de leurs homologues à matrice copolymère.
- L'incorporation d'un agent de couplage aminosilane-PPmodifié dans l'ensimage entraîne une augmentation spectaculaire des contraintes maximales admissibles à haute température.

La rupture des composites PP+30%FV se produit par propagation dans la matrice, de fissures initiées sur différents types de sites:

- les extrémités des fibres longitudinales et les zones de l'interface où existe un changement brutal d'adhésion entre fibre et matrice,
- les fibres transverses situées essentiellement dans la zone de coeur.

Il faut noter que, confirmant ce que nous avons déjà observé (cf §.II.C.6.), **ce sont les fibres transverses de la zone de coeur qui jouent de loin le rôle le plus important dans l'amorçage des fissures conduisant à la rupture.**

La rupture proprement dite est précédée par une phase de développement progressif d'un endommagement correspondant approximativement à la partie non linéaire des courbes  $\sigma = f(\varepsilon)$ .

Pendant cette phase d'endommagement, il y a à la fois multiplication et croissance en taille des microfissures présentes dans la matrice et augmentation de la force appliquée sur l'éprouvette ce qui entraîne une augmentation de l'énergie élastique emmagasinée dans le système (*éprouvette+machine d'essai*) et du facteur d'intensité de contrainte ( $K$ ) en tête de chaque fissure.

Lorsque, en tête d'une fissure,  $K$  atteint une valeur critique  $K_c$ , celle-ci se propage de manière stable ou instable et la rupture de la matrice est suivie par l'extraction sans rupture des fibres qui sont dans leur immense majorité, de taille sous-critique.

A **basse température** ( $T_{essai} < +20^\circ C$ ), la rupture est instable et elle se produit sans déformation plastique apparente de la matrice, et ce, quelle que soit la nature de l'ensimage ou de la matrice. Il faut en effet remarquer que le remplacement de la matrice PP homopolymère par la matrice copolymère n'amène aucune amélioration quant à la fragilité. Les mécanismes de déformation plastique qui fonctionnent parfaitement dans le copolymère non renforcé à basse température sont totalement inopérants lorsque celui-ci est renforcé de 30% de fibres de verre.

A **haute température** ( $+40^\circ C < T_{essai}$ ), des différences de comportement apparaissent, liées à la présence ou à l'absence de l'agent de couplage dans l'ensimage:

Pour les composites dont les fibres sont ensimées avec agent de couplage:

La seule déformation plastique qui soit observée dans la matrice est toujours associée à une décohésion entre fibres et matrice. Les 2 phénomènes apparaissent simultanément au moment de la rupture et sont limités à une zone de faible épaisseur située au voisinage immédiat de la surface de rupture.

Cette forte limitation temporelle et spatiale a plusieurs conséquences:

- Du fait que la décohésion entre fibres et matrice ne se produit que très localement et très tardivement, les transferts de charge de la matrice vers les fibres sont assurés correctement jusqu'à l'instant de la rupture ce qui se traduit par des valeurs élevées de la contrainte maximale admissible pour ces composites.
- La bonne tenue de ces composites à haute température fait que l'énergie élastique emmagasinée dans le système éprouvette+dispositif de chargement au moment de la rupture est elle aussi élevée, ce qui favorise l'instabilité de propagation et donc limite les possibilités de déformation plastique lors de la rupture.

- Du fait que la déformation plastique n'affecte en fait qu'un volume très réduit, la rupture apparaît comme macroscopiquement fragile.

Pour les composites dont les fibres sont ensimées sans agent de couplage:

La décohésion entre fibres et matrice apparaît assez tôt (*i.e.*: pour des niveaux de contraintes modérés) ce qui va se traduire par une réduction considérable de la contrainte maximale admissible par le composite et de l'énergie élastique emmagasinée dans le système. La limitation de l'énergie élastique emmagasinée réduit la tendance à l'instabilité lors de la rupture et la décohésion entre fibres et matrice permet à la matrice de se déformer plastiquement. Les fissures présentes dans la zone de coeur ne croissent pas mais s'émousent et dégèrent en cavités de forme arrondie qui vont coalescer et entraîner une "ruine" du composite s'apparentant à une déchirure ductile des ponts de matrice existant entre ces cavités.

---

Il est possible de proposer une interprétation à un certain nombre de tendances ou de phénomènes observés:

♦Le fait que les fissures soient plus nombreuses ou que l'éventuelle déformation plastique soit plus développée au voisinage immédiat de la surface de rupture que dans le reste de l'éprouvette rompue est assez facilement compréhensible: Quand une fissure majeure traverse l'éprouvette, elle est précédée par une zone de concentration de contraintes localisée au voisinage immédiat de la tête de fissure et qui provoque sur son passage l'apparition de phénomènes de déformation plastique et/ou de fissures secondaires selon que la propagation de la fissure majeure est de type stable ou instable.

♦En première approximation, on peut estimer que le module des matériaux composites suit une loi des mélanges modifiée (*cf eq N°.I.C.2.c.1.*) dans laquelle le module des fibres et le taux de renfort sont supposés constants. Il est donc aisément compréhensible que:

- Les courbes de variation du module en fonction de la température pour les matériaux composites aient la même allure générale que pour les PP non renforcés.
- Entre -70 et +20°C, les modules des composites à matrice copolymère soient un peu plus faibles que ceux des composites homologues à matrice homopolymère.

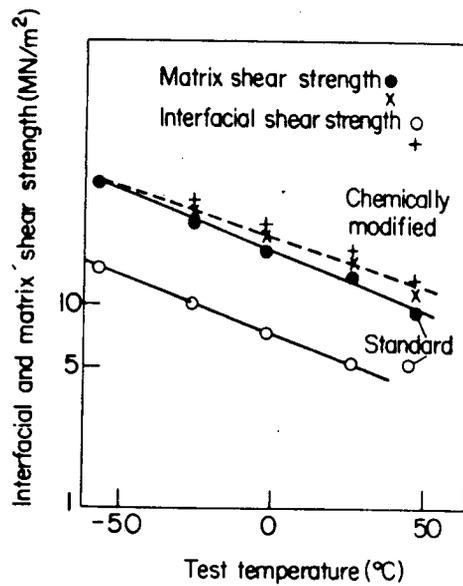
♦Quelle que soit la température, la plupart des fibres visibles au niveau des surfaces de rupture sont parfaitement lisses, on n'observe que rarement des zones où la matrice reste fixée aux fibres après rupture. Ceci signifie que, comme l'ont montré les travaux de RAMSTEINER & THEYSOHN [4] (*cf fig N°.III.A.3.1.*), dans le système PP+FV, la contrainte de cisaillement ultime de l'interface ( $\tau_u$ ) est généralement plus faible que celle de la matrice ( $\tau_y$ ) en particulier pour les composites dont l'ensimage ne contient pas d'agent de couplage.

♦L'observation microscopique des composites rompus nous a montré que la rupture se déroule en 3 phases successives:

1. développement stable d'un endommagement, essentiellement dans la zone de coeur et à partir de défauts pré-existants (*microfissures initiées sur les fibres transverses*),
2. propagation stable ou le plus souvent instable d'une fissure majeure dans la matrice,
3. rupture de l'interface fibres-matrice, surtout au niveau des fibres longitudinales situées dans la zone de cisaillement et extraction de ces fibres sans rupture de celles-ci.

La contrainte à la rupture des composites devrait donc dépendre de la contrainte de cisaillement ultime de l'interface ( $\tau_u$ ) . RAMSTEINER et THEYSOHN [4] ont montré que dans le système PP+FV, cette contrainte de cisaillement décroît linéairement lorsque la température s'élève (*cf fig N°.III.A.3.1.*).

Fig N°.III.A.3.1.: Variations, en fonction de la température, des contraintes de cisaillement ultimes à l'interface et dans la matrice pour le système PP+FV. (d'après RAMSTEINER et THEYSOHN).



Il est donc compréhensible que les contraintes maximales admissibles par les composites décroissent linéairement lorsque la température augmente.

♦On peut d'ailleurs supposer que, conformément à ce qui est sous-entendu dans l'équation N°.I.C.3.a.3., la contrainte de cisaillement ultime de l'interface ( $\tau_u$ ) est la somme de 2 termes:

$$\tau_u = \tau_{ac} + \tau_{fret} \quad \{III.A.3.1.\}$$

- Le premier terme ( $\tau_{ac}$ ) est dû à l'adhésion chimique imputable à la présence de l'agent de couplage.
- Le second terme ( $\tau_{fret}$ ) est dû au frottement des fibres par la matrice:

$$\tau_{fret} \approx \mu_f \cdot P_o \quad \{III.A.3.2.\}$$

avec  $\mu_f$  le coefficient de frottement entre fibre et matrice et  $P_o$  la contrainte de frottement des fibres par la matrice. Nous avons vu au chapitre précédent (*cf §.II.C.6.d. & §.VI.G.*) que cette contrainte de frottement peut, en première approximation s'écrire:

$$P_o \approx Cste \cdot (T_o - T) \cdot (\alpha_f - \alpha_m) \cdot E_m \quad \{III.A.3.3.\}$$

et qu'elle est proportionnelle ① à l'écart entre la température ambiante et une température de référence ( $T_o$ ) que nous avons précédemment supposée voisine de

+100°C (cf fig N°.II.C.6.d.1.), ② à la différence  $(\alpha_f - \alpha_m)$  entre les coefficients de dilatation respectifs des fibres et de la matrice et ③ au module de la matrice ( $E_m$ ).

A basse température ( $T < 0^\circ\text{C}$ ), comme l'ont suggéré BRASSEL & al. [5], c'est le terme  $\tau_{fret}$  qui est le plus important. On comprend alors aisément que:

- la contrainte de cisaillement ultime à l'interface ( $\tau_u$ ) et la contrainte de rupture du composite ( $\sigma_{r,c}$ ) décroissent linéairement lorsque la température augmente,
- la présence ou l'absence de l'agent de couplage dans l'ensimage n'a qu'une influence limitée sur la contrainte à la rupture des composites (cf figs N°.III.A.2.c.1 & 2.),
- les contraintes à la rupture des composites à matrice copolymère sont systématiquement plus faibles que celles de leurs homologues à matrice homopolymère (cf figs N°.III.A.2.b.1 & 2.) puisque le module de la matrice copolymère est plus faible que celui de la matrice homopolymère.

A haute température ( $+20^\circ\text{C} < T^\circ$ ), le terme  $\tau_{fret}$  chute considérablement du fait de la décroissance de  $(T - T_0)$  et surtout de la diminution brutale du module de la matrice ( $E_m$ ). On observe alors un effondrement de la contrainte à la rupture dans les composites dont les fibres sont recouvertes d'un ensimage ne contenant pas d'agent de couplage puisque la contrainte  $\tau_{ac}$  est nulle dans ces composites.

♦ Le module des composites dépend moins de la qualité de l'adhésion à l'interface fibres-matrice que la contrainte à la rupture. Ceci est dû au fait que, contrairement à la contrainte à la rupture, le module est une caractéristique mécanique mesurée alors que les contraintes et les déformations sont extrêmement faibles. Des travaux antérieurs [6-8] ont en effet montré que le degré d'adhésion n'est pas un facteur important aussi longtemps que les contraintes de frottement entre les différentes phases restent supérieures aux contraintes appliquées.



## .III.B. RESISTANCE INSTANTANEE COMPORTEMENT AU CHOC

Trois types d'essais de choc sur **éprouvettes non entaillées** ont été envisagés au cours de cette étude:

- essais de choc Charpy et choc traction non instrumentés et
- essai de choc polyaxial instrumenté.

Ce sont les essais de choc Charpy qui ont été les plus largement utilisés du fait ① de leur facilité de mise en oeuvre, ② du grand nombre d'éprouvettes immédiatement disponibles et ③ de la dispersion raisonnable des résultats expérimentaux qui a permis de mettre en évidence de manière assez fine un certain nombre de tendances tout à fait intéressantes. Ils ont été réalisés de manière systématique sur les 12 matériaux de l'étude à des températures comprises entre  $-90^{\circ}\text{C}$  et  $+75^{\circ}\text{C}$ .

Les essais de choc traction ont également été retenus car ils présentent pratiquement les mêmes avantages que ceux de choc Charpy (② & ③) avec en outre une forme plus simple du champ de contraintes dans l'éprouvette. Ils ont été réalisés sur les 12 matériaux, au voisinage de la température ambiante, essentiellement dans le but de vérifier la constance des tendances observées en choc Charpy.

Nous avons également réalisé des essais de choc polyaxial instrumenté chez PSA Etudes & Recherches grâce à un impacteur de marque Rhéométrix. Ce type d'essai consiste à enregistrer la courbe force-déplacement lorsqu'un poinçon hémisphérique ( $\phi = 20\text{mm}$ ) se déplaçant linéairement à vitesse contrôlée percute une plaque du matériau à tester fixée rigidement par une frette circulaire ( $\phi = 40$  et  $100\text{mm}$ ).

Des pré-séries d'essais ont été réalisées sur des plaques de 3,2mm d'épaisseur en H.0 , C.0 , H.30EC et H.30NR pour les 2 diamètres de frette, à des vitesses comprises entre 4,43 et 0,1m/sec et des températures comprises entre  $-35^{\circ}\text{C}$  et  $+50^{\circ}\text{C}$ .

Le manque de reproductibilité des résultats, l'extrême fragilité de certains matériaux qui éclataient littéralement lors de l'impact et surtout l'extrême complexité et versatilité des modes de rupture rendant presque impossible une interprétation rigoureuse des résultats obtenus nous ont conduits à:

- ne pas exposer ici les premiers résultats obtenus,
- ne pas pousser plus avant cette tentative de caractérisation en choc polyaxial.

### III.B.1. Résultats de choc Charpy :

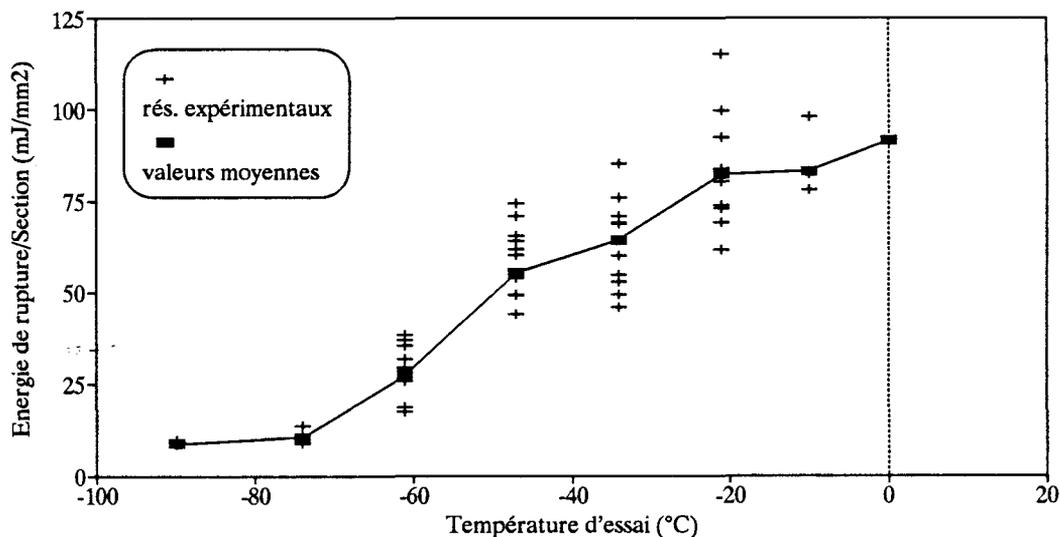
Les essais de choc Charpy ont été réalisés grâce à un mouton-pendule ZWICK modèle 5101 équipé de pendules de 50; 25; 15 et 7,5 Joules. Les conditions expérimentales étaient identiques à celles déjà décrites précédemment (*cf* § .II.C.5.): Deux éprouvettes de 66×10×4mm ont été prélevées dans chaque barreau de 155×10×4mm, l'une côté seuil d'injection, l'autre côté fond. Conformément aux normes NF.T51.035 et ASTM.D256, les éprouvettes ont été sollicitées en flexion dans le sens de l'épaisseur ( $e=4mm$ ). La vitesse du pendule était de 3,85m/sec et la distance entre appuis de 40mm ( $10 \times \text{épaisseur}$ ) ce qui correspond à une vitesse de déformation théorique au niveau de la peau de  $57,8\text{sec}^{-1}$ .

Les éprouvettes ont été conditionnées à la température d'essai pendant au moins 2 heures puis transférées sur le mouton-pendule grâce à un dispositif isotherme permettant de maintenir la température à sa valeur de consigne jusque environ 1seconde avant le choc.

Nous avons mesuré l'énergie de rupture d'au moins 20 éprouvettes ( $10$  côté seuil +  $10$  côté fond) pour chaque matériau et chaque température. La dispersion des résultats expérimentaux dépend du type de matériau (*non renforcé ou renforcé*) et de la température d'essai.

Dans le cas des matériaux non renforcés, cette dispersion est faible ( $\approx \pm 5\%$ ) en dehors de la zone de transition fragile-ductile mais par contre elle est très élevée ( $\approx \pm 16\%$ ) à l'intérieur de cette zone de transition (*cf* fig N°.III.B.1.1.).

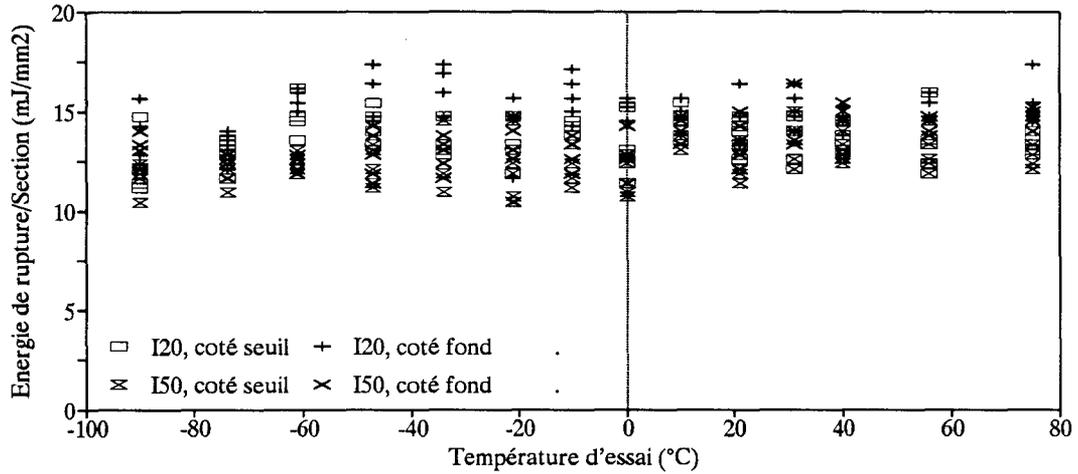
Fig N°.III.B.1.1.: Dispersion des résultats expérimentaux dans le cas du copolymère non renforcé (C.0.I20).



Le fait que la dispersion des résultats expérimentaux soit plus élevée dans la zone de transition fragile-ductile a été expliqué par un certain nombre d'analyses statistiques montrant que ceux-ci suivent une distribution statistique de WEIBULL [9].

Dans le cas des matériaux renforcés, la dispersion est de l'ordre de  $\pm 8\%$  quelle que soit la température (cf fig N° III.B.1.2.).

Fig N° III.B.1.2.: Dispersion des résultats expérimentaux dans le cas de l'homopolymère renforcé (H.30EC).

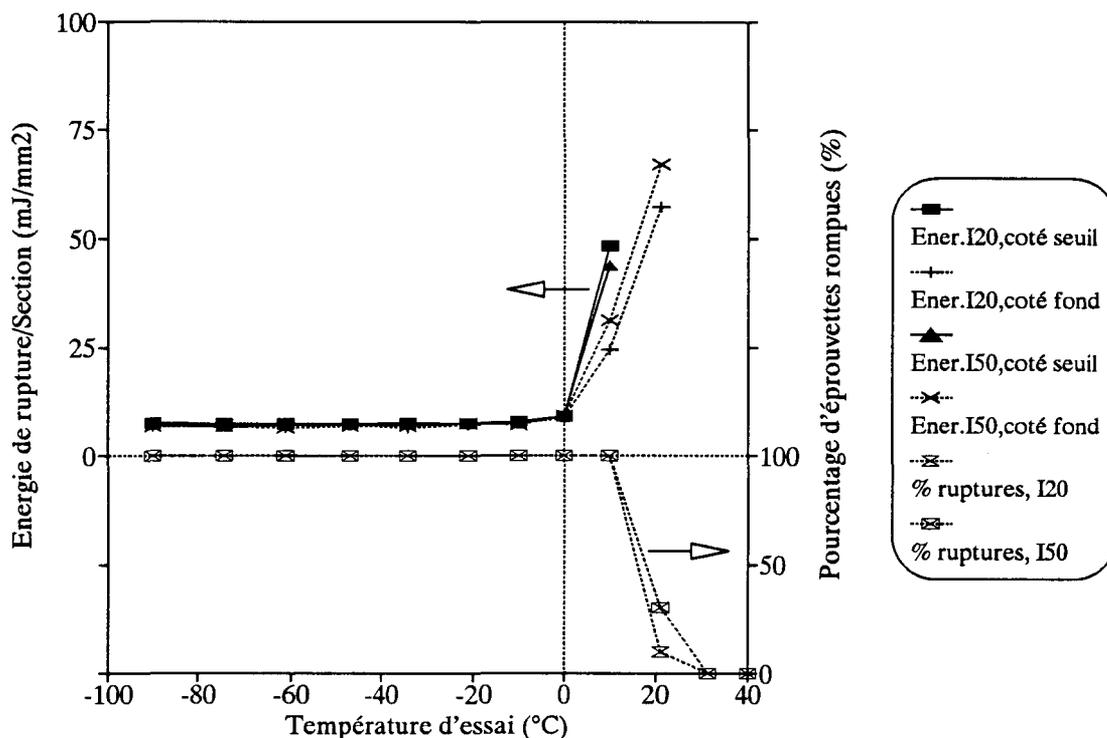


Dans tous les graphes qui vont suivre, nous n'indiquerons que les valeurs moyennes de l'énergie de rupture par unité de section calculées sur au moins 10 éprouvettes identiques.

### .III.B.1.a. Homopolymère non renforcé :

Nous avons reporté ci-après les variations, avec la température d'essai, des énergies de rupture moyennes et du pourcentage d'éprouvettes rompues pour des éprouvettes en H.0.I20 et H.0.I50 prélevées côté seuil et côté fond de barreaux de 155×10×4mm (cf fig N°.III.B.1.a.1.).

Fig N°.III.B.1.a.1.: Energies de rupture moyennes et pourcentage d'éprouvettes rompues dans le cas de l'homopolymère non renforcé (H.0).



On voit clairement que, dans les conditions de sollicitation utilisées ici, l'homopolymère a un comportement fragile en dessous de 0°C et que l'énergie de rupture est alors indépendante de la température d'essai, de la température du moule et de la zone de prélèvement.

L'énergie de rupture commence à augmenter très rapidement au dessus de 0°C. Entre 0 et +20°C, les éprouvettes prélevées côté seuil ont une énergie de rupture nettement supérieure à celle des éprouvettes prélevées côté fond. Par contre, l'influence de la température du moule est faible.

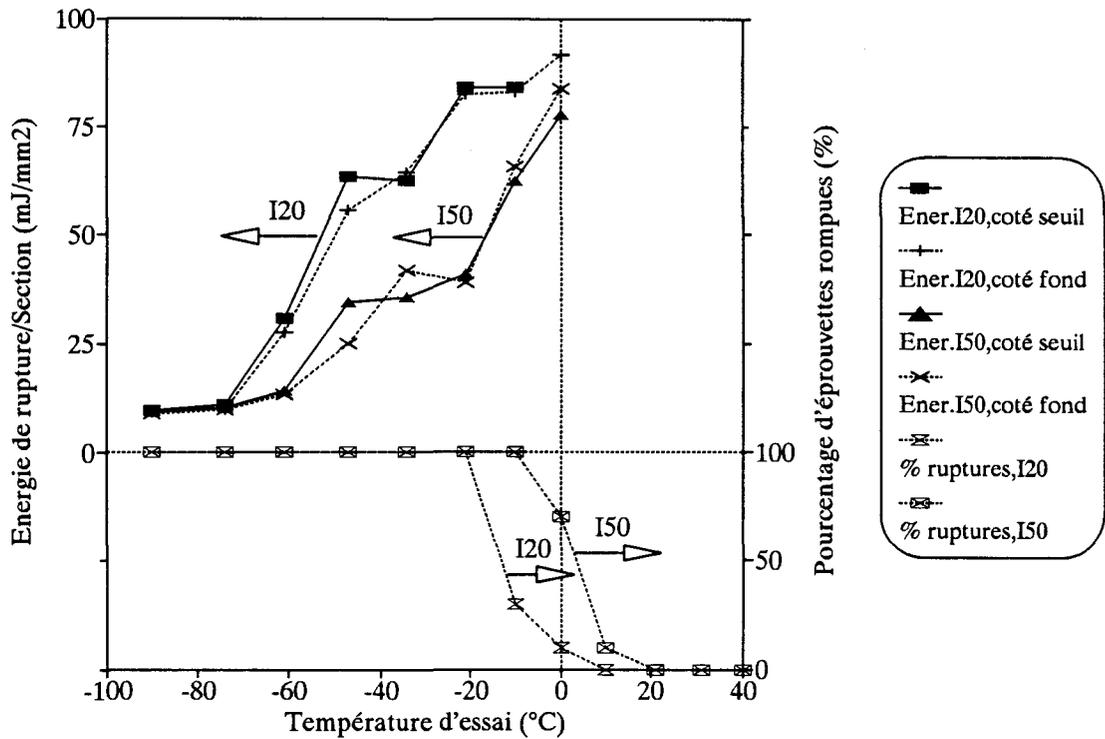
On remarque également que le pourcentage d'éprouvettes rompues passe de 100 à 0% entre +10 et +30°C.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus en spectroscopie mécanique (cf §.II.C.4.) qui situent le pic d'amortissement associé à la transition vitreuse du PP dans la zone -5°C..+18°C (resp: début et maximum du pic).

### III.B.1.b. Copolymère non renforcé :

La transition fragile-ductile du copolymère non renforcé est beaucoup plus progressive que celle de l'homopolymère (cf fig N°.III.B.1.b.1.).

Fig N°.III.B.1.b.1.: Energies de rupture moyennes et pourcentage d'éprouvettes rompues dans le cas du copolymère non renforcé (C.0).



En dessous de  $-70^{\circ}\text{C}$ , le copolymère est fragile et son énergie de rupture est comparable à celle de l'homopolymère à cette température ( $\approx 7\text{mJ/mm}^2$ ).

L'énergie de rupture commence à augmenter à partir de  $-70^{\circ}\text{C}$  alors que les résultats de spectroscopie mécanique (cf §.II.C.4.) situent le pic d'amortissement associé à la transition vitreuse de l'EPR vers  $-55^{\circ}\text{C}..-45^{\circ}\text{C}$  (resp: début et maximum du pic).

On voit que, entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ , les éprouvettes injectées dans un moule à  $20^{\circ}\text{C}$  ont des énergies de rupture nettement supérieures à celles de leurs homologues injectées dans un moule à  $+50^{\circ}\text{C}$ . Par contre, l'influence de la zone de prélèvement est faible, contrairement à ce qui avait été observé avec H.0.

Nous remarquons également que le pourcentage d'éprouvettes rompues passe de 100 à 0% entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $+10^{\circ}\text{C}$  pour les éprouvettes injectées dans un moule à  $+20^{\circ}\text{C}$  et entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $+20^{\circ}\text{C}$  pour celles injectées dans un moule à  $+50^{\circ}\text{C}$

En ce qui concerne les matériaux composites, toutes les éprouvettes ont présenté une rupture de type fragile et ceci quelle que soit la température de sollicitation.

L'observation microscopique des surfaces de rupture a permis de mettre systématiquement en évidence l'absence de déformation plastique de la matrice et la longueur relativement importante des fibres émergeant de cette dernière (0,5 à 1mm).

Comme lors des essais de traction (cf §.III.A.):

- La rupture se produit par propagation d'une fissure dans la matrice puis ouverture de cette fissure accompagnée de l'extraction (*pull-out*) des fibres qui, dans leur grande majorité, sont de taille sous-critique.
- Les différences de comportement les plus nettes qui ont été observées sont liées à la nature de l'ensimage plutôt qu'à celle de la matrice.

### III.B.1.c. Composites, ensimage AVEC agent de couplage :

Contrairement à ce que nous avons observé avec les polymères non renforcés, les éprouvettes en matériaux composites présentent toutes une énergie de rupture pratiquement indépendante de la température de sollicitation, tout au moins entre -90°C et +80°C (cf figs N°.III.B.1.c.1 & 2.).

Un examen attentif des résultats expérimentaux permet de noter que:

- Les énergies de rupture semblent assez indépendantes de la nature de la matrice.
- Elles semblent toutefois augmenter très légèrement entre -60°C et -30°C pour les composites à matrice copolymère (cf fig N°.III.B.1.c.2.).
- Comme nous l'avions déjà observé précédemment (cf §.II.C.5.), les éprouvettes prélevées du côté du fond des barreaux ont, en général, des énergies de rupture supérieures à celles de leurs homologues prélevées côté seuil.

Fig N°.III.B.1.c.1.: Energies de rupture moyennes dans le cas de l'homopolymère renforcé de fibres ensimées avec agent de couplage (H.30EC).

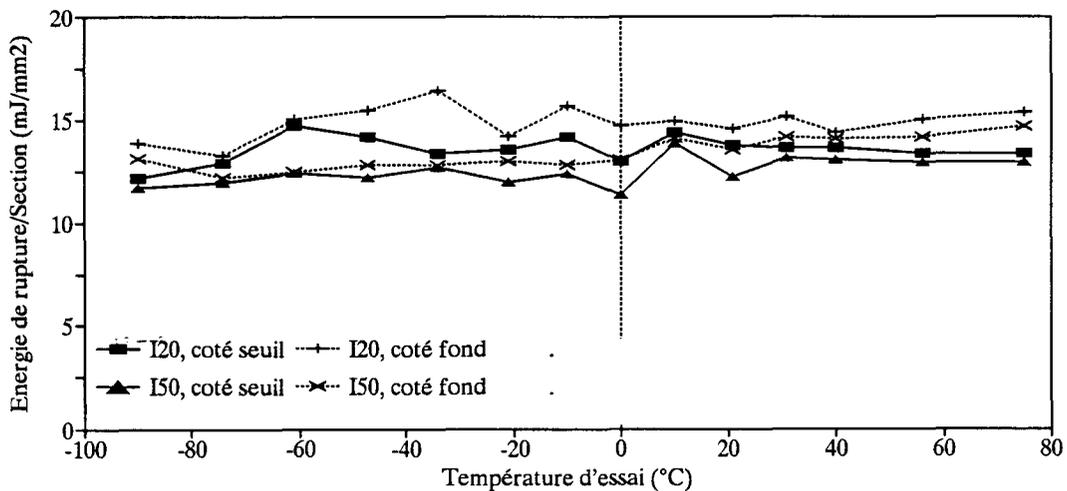
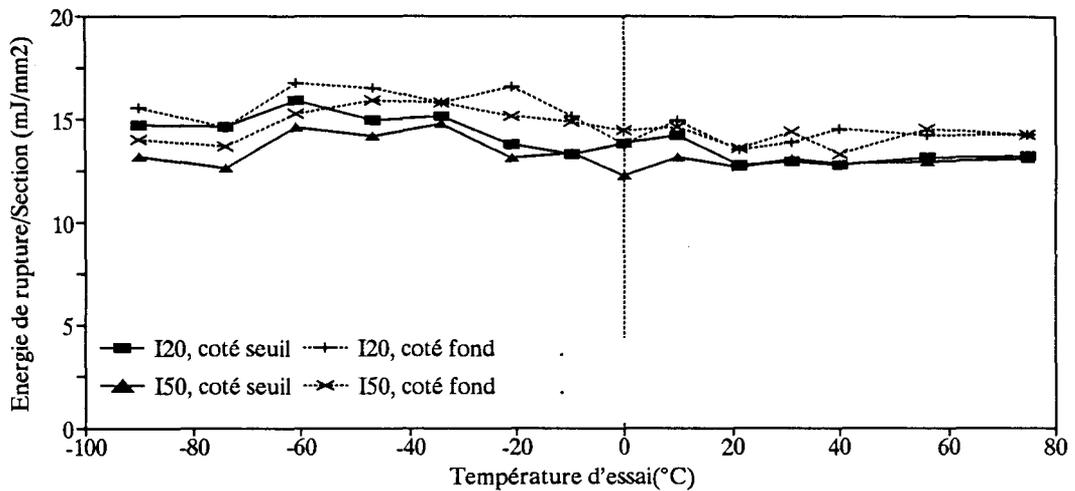


Fig N° III.B.1.c.2.: Energies de rupture moyennes dans le cas du copolymère renforcé de fibres ensimées avec agent de couplage (C.30EC).



### III.B.1.c. Composites, ensimage SANS agent de couplage :

Comme les éprouvettes en matériaux composites à fibres ensimées avec agent de couplage, celles à fibres ensimées sans agent de couplage présentent toutes une rupture de type fragile et une énergie pratiquement indépendante de la température de sollicitation (cf figs N° III.B.1.d.1 & 2.).

L'examen des résultats expérimentaux conduit aux mêmes observations que dans le cas des composites à fibres ensimées avec agent de couplage.

On peut cependant remarquer que les énergies de rupture semblent être un peu plus faibles dans le cas où l'ensimage ne contient pas d'agent de couplage.

Fig N° III.B.1.d.1.: Energies de rupture moyennes dans le cas de l'homopolymère renforcé de fibres ensimées sans agent de couplage (H.30NR).

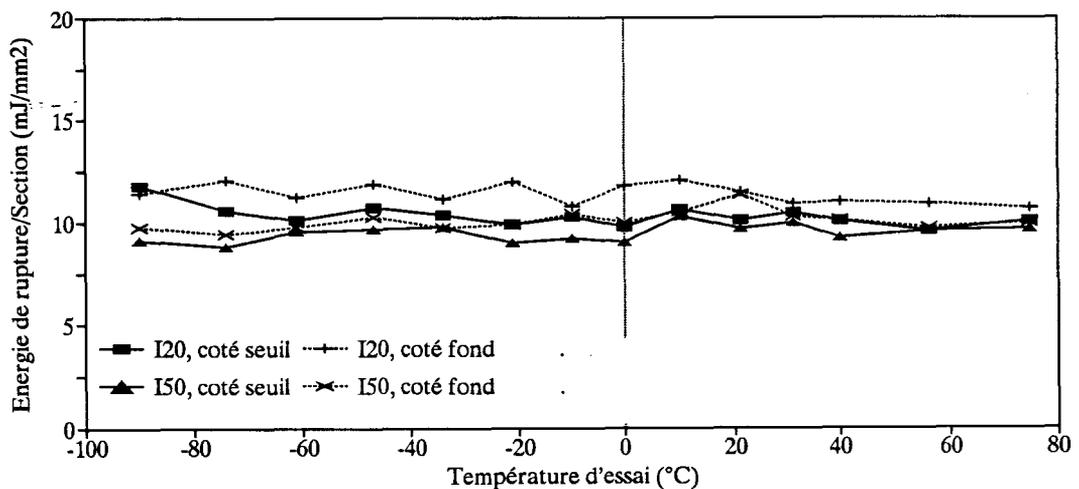
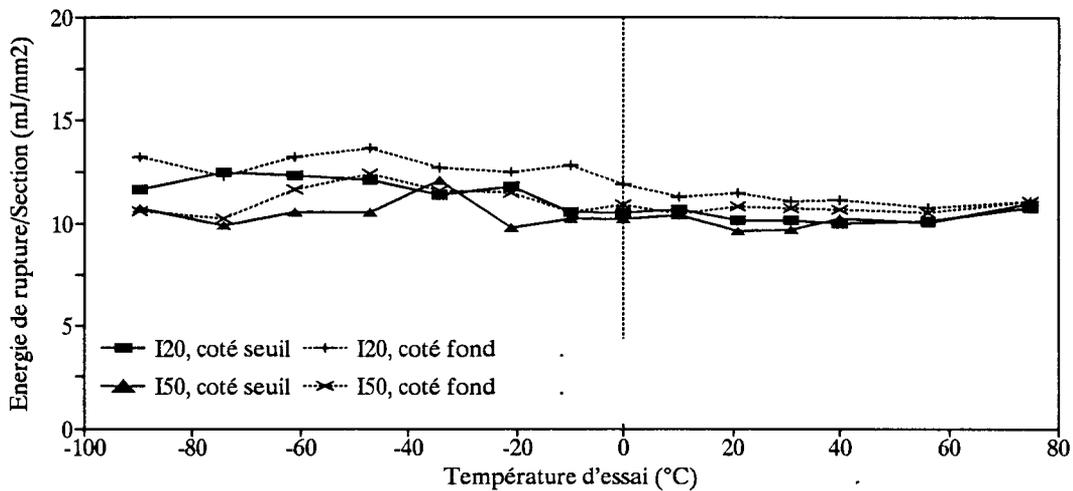


Fig N°.III.B.1.d.2.: Energies de rupture moyennes dans le cas du copolymère renforcé de fibres ensimées sans agent de couplage (C.30NR).



Comme nous l'avons fait pour les caractéristiques en traction, nous allons maintenant essayer de préciser les influences respectives des différents paramètres de l'étude sur l'énergie de rupture.

## .III.B.2. Influences des différents paramètres :

### .III.B.2.a. Influence de la présence des fibres :

Nous avons reporté ci-après les variations relatives de l'énergie de rupture provoquées par l'incorporation de 30% de fibres dans une matrice PP homopolymère ou copolymère (cf figs N°.III.B.2.a.1 & 2.).

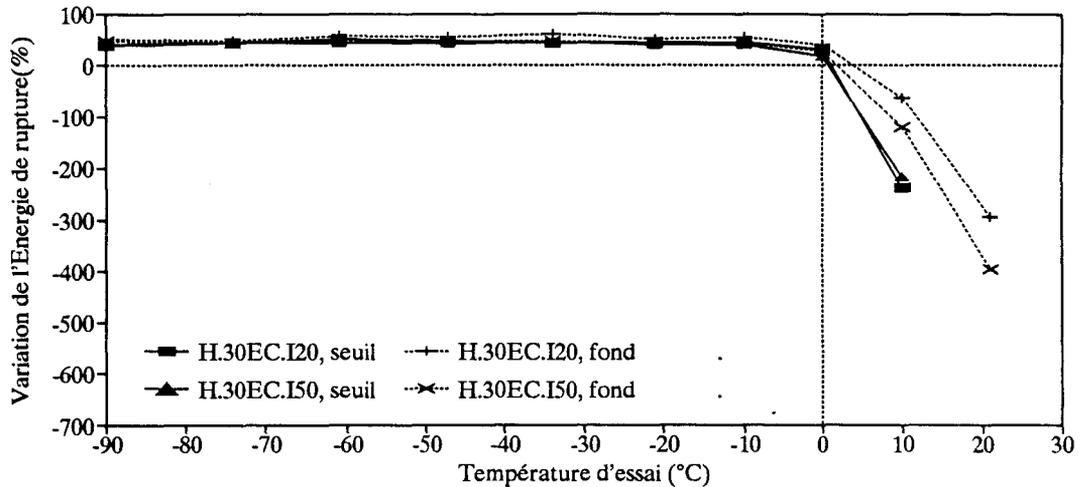
$$\left( \frac{\Delta W_r}{W_r} \right)_{+30\%FV} = \frac{W_r_{(PP+30\%FV)} - W_r_{(PP)}}{W_r_{(PP)}} \quad (W_r \text{ est l'énergie de rupture}).$$

On voit que la présence de 30% de fibres de verre entraîne:

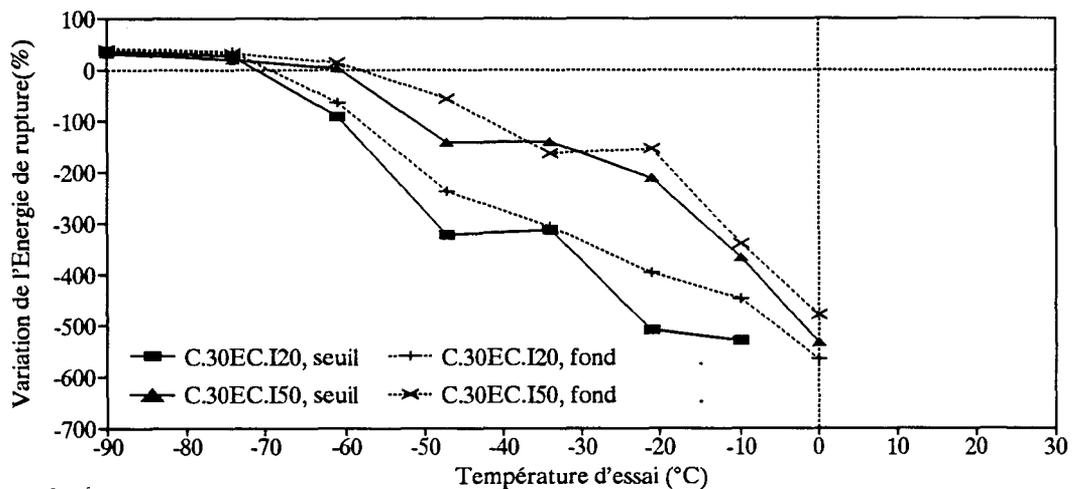
- une augmentation de l'énergie de rupture en dessous de ce qui peut être considéré comme la température de fragilité de la matrice ( $\approx 0^\circ\text{C}$  pour l'homopolymère,  $\approx -70$  à  $-60^\circ\text{C}$  pour le copolymère). Cette augmentation de l'énergie de rupture à basse température est d'environ 50% lorsque les fibres sont recouvertes de l'ensimage avec agent de couplage et de 20 à 40% lorsque les fibres sont recouvertes de l'ensimage sans agent de couplage.
- une réduction considérable de l'énergie de rupture au dessus de cette température de fragilité de la matrice. Le fait que cette fragilisation observée à haute température dépende de la zone de prélèvement pour l'homopolymère et de la température du

moule pour le copolymère est surtout dû à la dépendance des énergies de rupture des polymères non renforcés vis-à-vis de ces paramètres.

**Fig N° .III.B.2.a.1. :** Variations relatives de l'énergie de rupture dues à l'incorporation dans la matrice homopolymère de 30% de fibres de verre ensimées avec agent de couplage.



**Fig N° .III.B.2.a.2. :** Variations relatives de l'énergie de rupture dues à l'incorporation dans la matrice copolymère de 30% de fibres de verre ensimées avec agent de couplage.

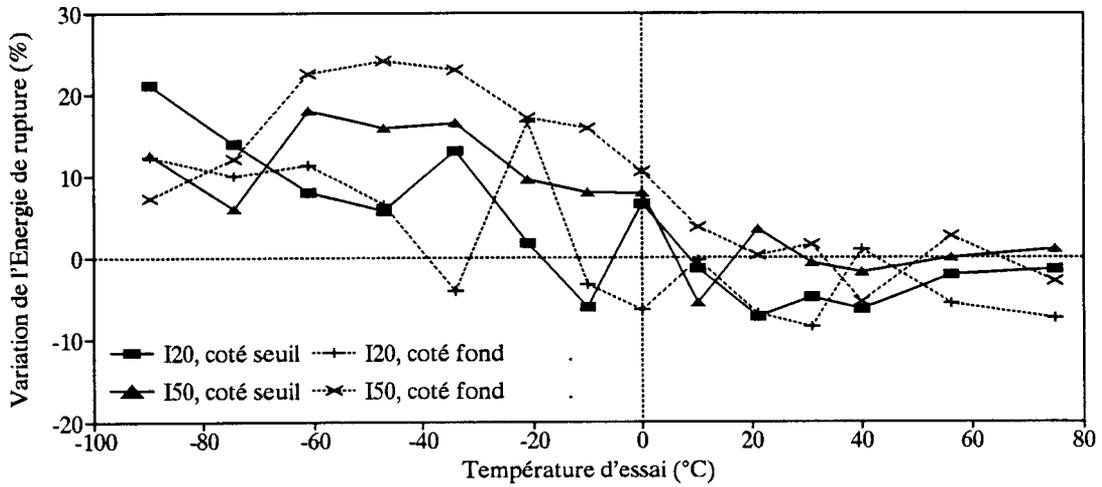


### **.III.B.2.b. Influence de la nature de la matrice :**

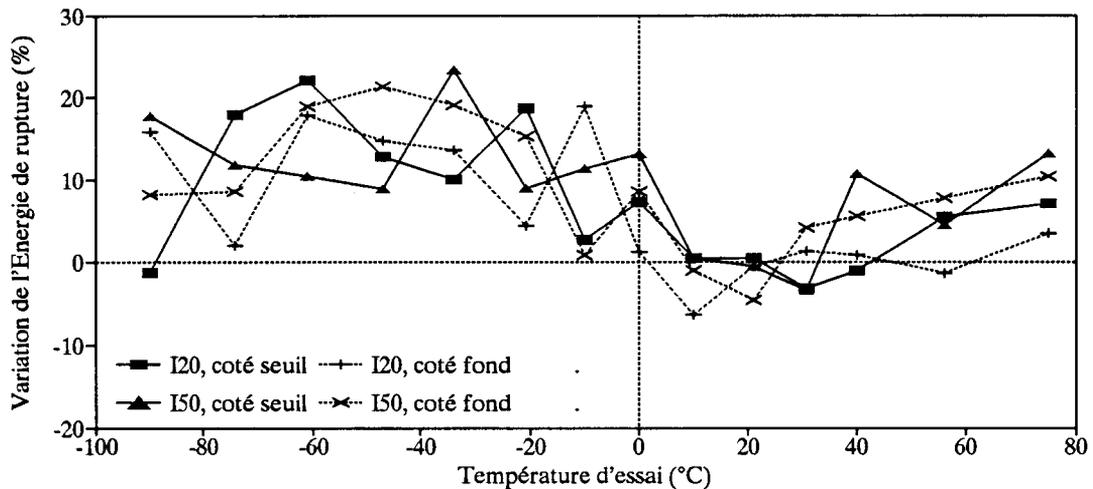
Nous avons reporté ci-après les variations relatives de l'énergie de rupture de composites PP+30%FV provoquées par le remplacement de la matrice Homopolymère par la matrice Copolymère (cf figs N° .III.B.2.b.1 & 2.).

$$\left( \frac{\Delta W_r}{W_r} \right)_{Homo \rightarrow Copo} = \frac{W_r(Copo) - W_r(Homo)}{W_r(Homo)}$$

**Fig N° III.B.2.b.1. :** Variations relatives de l'énergie de rupture dues au remplacement de la matrice Homopolymère par la matrice Copolymère pour des composites à ensimage avec agent de couplage.



**Fig N° III.B.2.b.2. :** Variations relatives de l'énergie de rupture dues au remplacement de la matrice Homopolymère par la matrice Copolymère pour des composites à ensimage sans agent de couplage.



Nous voyons que:

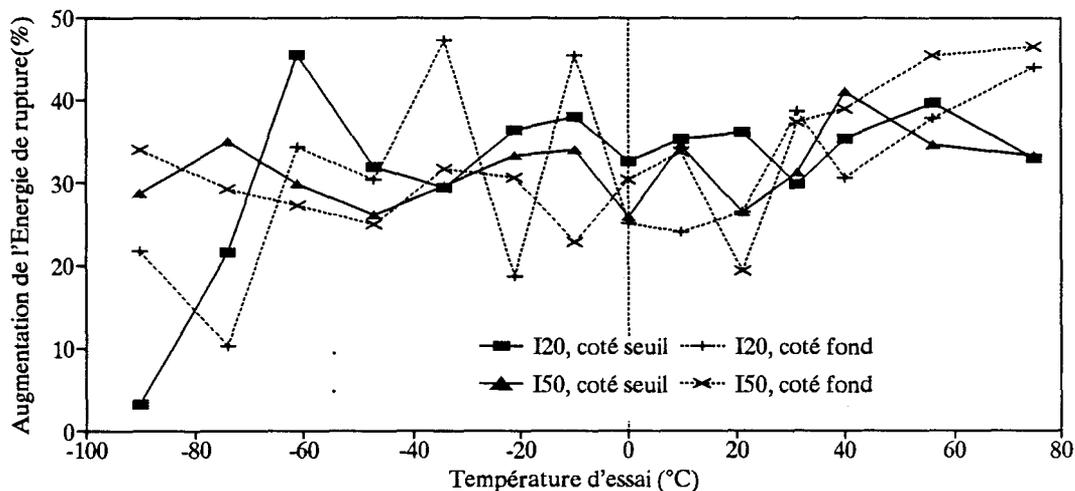
- A basse température ( $T^{\circ} < -20^{\circ}C$  pour les composites avec agent de couplage;  $T^{\circ} < 0^{\circ}C$  pour ceux sans agent de couplage), le fait d'utiliser une matrice copolymère se traduit par une augmentation de 10 à 20% de l'énergie de rupture.
- A plus haute température, l'énergie de rupture est relativement indépendante de la nature de la matrice.
- Au dessus de  $+30^{\circ}C$ , le fait d'utiliser une matrice copolymère se traduit par une légère augmentation de l'énergie de rupture uniquement dans le cas des composites sans agent de couplage.

### .III.B.2.c. Influence de la nature de l'ensimage :

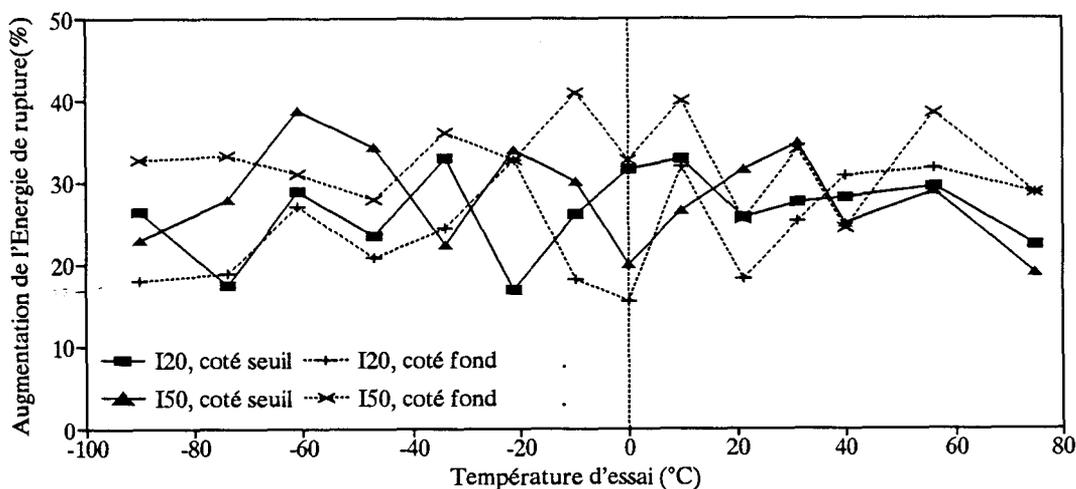
Nous avons reporté ci-après les variations relatives de l'énergie de rupture de composites PP+30%FV provoquées par l'incorporation de l'agent de couplage aminosilane+PPmodifié dans l'ensimage (cf figs N°.III.B.2.c.1 & 2.).

$$\left( \frac{\Delta W_r}{W_r} \right)_{\text{SANS A.C} \rightarrow \text{AVEC A.C}} = \frac{W_r(\text{AVEC A.C}) - W_r(\text{SANS A.C})}{W_r(\text{SANS A.C})}$$

**Fig N° III.B.2.c.1.:** Variations relatives de l'énergie de rupture dues à l'incorporation de l'agent de couplage dans l'ensimage pour les composites à matrice homopolymère.



**Fig N° III.B.2.c.2.:** Variations relatives de l'énergie de rupture dues à l'incorporation de l'agent de couplage dans l'ensimage pour les composites à matrice copolymère.



Quelle que soit la nature de la matrice, le fait d'utiliser l'ensimage avec agent de couplage se traduit par une augmentation systématique d'environ 20 à 40% de l'énergie de rupture.

On remarque que cette amélioration semble:

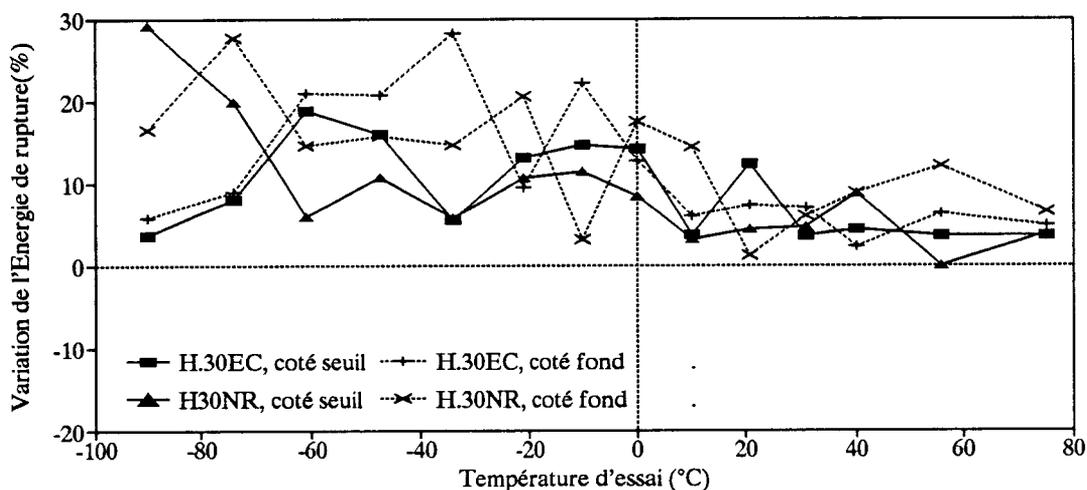
- être plus importante à haute température qu'à basse température pour les composites à matrice homopolymère (cf fig N°.III.B.2.c.1.),
- être par contre relativement indépendante de la température pour ceux à matrice copolymère (cf fig N°.III.B.2.c.2.).

### III.B.2.d. Influence de la température du moule :

Nous avons reporté ci-après les variations relatives de l'énergie de rupture de composites PP+30%FV provoquées par le passage d'une température de moule de +50°C à une température de +20°C (cf figs N°.III.B.2.d.1 & 2.).

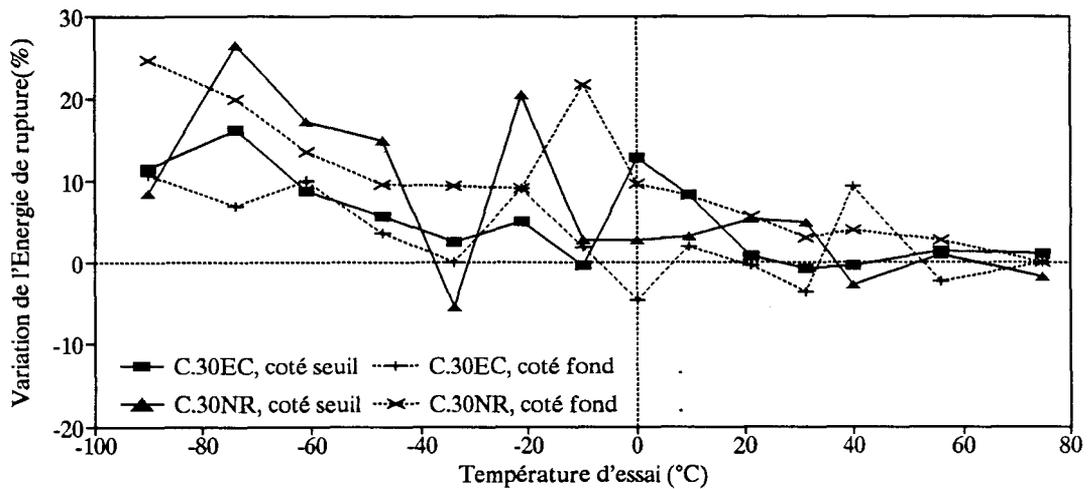
$$\left(\frac{\Delta W_r}{W_r}\right)_{(T^{\circ}\text{moule}=50^{\circ}\text{C}\rightarrow 20^{\circ}\text{C})} = \frac{W_r(T^{\circ}\text{moule}=20^{\circ}\text{C}) - W_r(T^{\circ}\text{moule}=50^{\circ}\text{C})}{W_r(T^{\circ}\text{moule}=50^{\circ}\text{C})}$$

Fig N°.III.B.2.d.1.: Variations relatives de l'énergie de rupture dues au passage d'une température de moule de +50°C à +20°C pour les composites à matrice homopolymère.



Pour les composites à matrice homopolymère, nous voyons que le fait d'utiliser une température de moule de 20°C au lieu de 50°C se traduit par une augmentation systématique de l'énergie de rupture. Cette augmentation est toutefois plus sensible à basse température ( $\frac{\Delta W_r}{W_r} = +10 \text{ à } +20\%$  entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ ).

**Fig N° III.B.2.d.2. : Variations relatives de l'énergie de rupture dues au passage d'une température de moule de +50°C à +20°C pour les composites à matrice copolymère.**



Pour les composites à matrice copolymère, le choix d'une température de moule de 20°C se traduit par une augmentation de l'énergie de rupture uniquement lorsque la température d'essai est inférieure à +20°C. Au dessus de cette température, l'énergie de rupture est relativement indépendante de la température du moule.

### **III.B.2.e. Influence de la zone de prélèvement :**

Nous avons reporté ci-après les variations relatives de l'énergie de rupture de composites PP+30%FV observées entre des éprouvettes prélevées côté seuil d'injection et d'autres prélevées côté fond dans les mêmes barreaux de 155×10×4mm (cf figs N° III.B.2.e.1 & 2.).

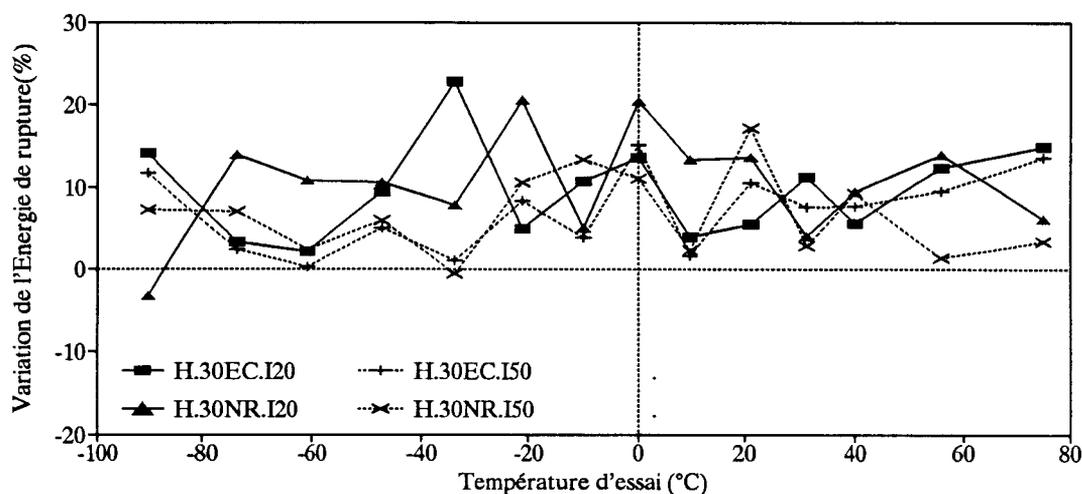
$$\left( \frac{\Delta W_r}{W_r} \right)_{(seuil \rightarrow fond)} = \frac{W_{r(fond)} - W_{r(seuil)}}{W_{r(seuil)}}$$

Nous voyons que les éprouvettes en matériaux composites prélevées côté fond dans les barreaux de 155×10×4mm présentent des énergies de rupture systématiquement supérieures à celles des éprouvettes correspondantes prélevées côté seuil.

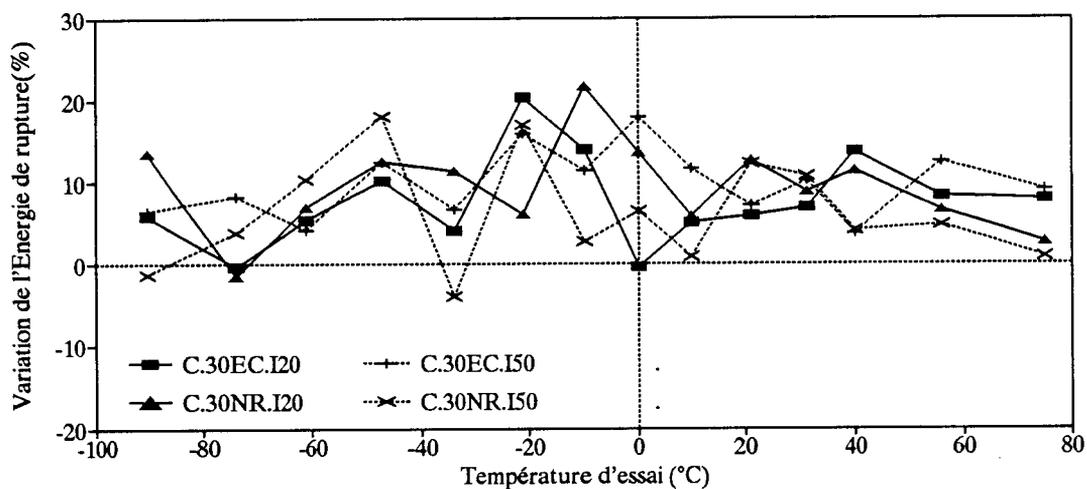
Rappelons que:

- pour l'homopolymère non renforcé, ce sont les éprouvettes prélevées côté seuil qui ont, au dessus de 0°C, l'énergie de rupture la plus élevée et que
- pour le copolymère non renforcé, l'énergie de rupture est relativement indépendante de la zone de prélèvement.

**Fig N° III.B.2.e.1 :** Variations relatives de l'énergie de rupture entre des éprouvettes prélevées côté seuil d'injection et d'autres prélevées côté fond pour les composites à matrice homopolymère.



**Fig N° III.B.2.e.2 :** Variations relatives de l'énergie de rupture entre des éprouvettes prélevées côté seuil d'injection et d'autres prélevées côté fond pour les composites à matrice copolymère.



Cette augmentation de l'énergie de rupture observée avec les éprouvettes en matériaux composites prélevées côté fond et qui peut atteindre +20% est indépendante de la nature de la matrice et de la température d'essai.

On remarque toutefois qu'à haute température ( $\approx 80^{\circ}\text{C}$ ) la variation d'énergie de rupture liée à la zone de prélèvement diminue pour les composites dont les fibres sont ensimées sans agent de couplage mais reste constante et voisine de +10% pour ceux dont les fibres sont ensimées avec agent de couplage.

Les principales observations effectuées lors de ces essais de choc Charpy peuvent être résumées de la manière suivante:



### **Comportements généraux:**

Alors que les matériaux non renforcés présentent une transition fragile-ductile très marquée, les composites montrent quant-à eux une remarquable constance de leur énergie de rupture et de leur comportement au choc qui est systématiquement fragile entre  $-90^{\circ}\text{C}$  et  $+80^{\circ}\text{C}$ .

La présence des fibres de verre entraîne:

- une légère amélioration de la résistance au choc ( $+20$  à  $+50\%$  suivant la nature de l'ensimage) en dessous de ce que l'on peut appeler la température de fragilité de la matrice
- une importante fragilisation au dessus de cette température de fragilité.

### **Influences respectives des différents paramètres:**

Le paramètre qui a l'effet le plus marqué est incontestablement l'agent de couplage dont la présence dans l'ensimage se traduit par une augmentation de 20 à 40% de l'énergie de rupture quelle que soit la température d'essai et la nature de la matrice.

L'utilisation d'une matrice copolymère entraîne une augmentation de 10 à 20% de l'énergie de rupture surtout sensible à basse température.

Le choix d'une température de moule de  $+20^{\circ}\text{C}$  plutôt que de  $+50^{\circ}\text{C}$  permet d'augmenter de 10 à 20% l'énergie de rupture. Cet effet est surtout sensible à basse température avec les composites à matrice homopolymère.

Les éprouvettes en PP+30%FV prélevées côté fond dans les barreaux de  $155 \times 10 \times 4\text{mm}$  présentent des énergies de rupture systématiquement supérieures de 10 à 20% à celles des éprouvettes correspondantes prélevées côté seuil et ceci quelle que soit la température d'essai ou la nature de la matrice.

Nous pouvons rapprocher ces 2 derniers points (*augmentation de l'énergie de rupture lorsque la température du moule passe de  $+20$  à  $+50^{\circ}\text{C}$  ou lorsque les éprouvettes sont prélevées dans le fond des barreaux*) d'une évolution comparable de la fonction d'orientation des fibres dans la zone de peau (*augmentation de  $f_0$  avec la température de moule et la distance au seuil*) que nous avons mise en évidence lors de la caractérisation des éprouvettes injectées (*cf figs N° II.C.2.b.3 & 4*).

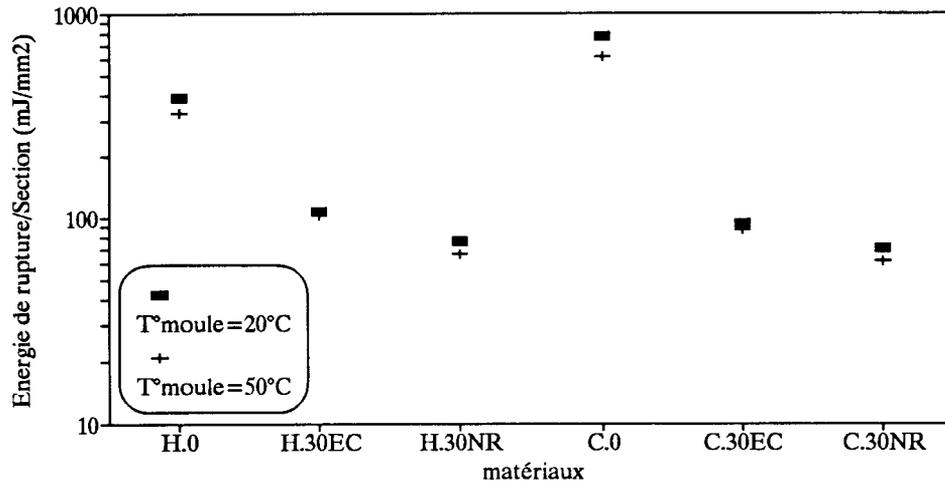
## **III.B.3. Comparaison avec les essais de choc traction :**

Les essais de choc traction ont été réalisés à  $+23^{\circ}\text{C}$  sur le même mouton-pendule ZWICK que les essais de choc Charpy et en suivant une méthodologie directement inspirée de la norme NF T 51-111. Pour réaliser ces essais, nous avons utilisé les éprouvettes ISO1/2 du moule grappe. La vitesse du pendule était de 3,8m/sec

ce qui, compte-tenu des dimensions des éprouvettes (*partie centrale calibrée de 35x5x4mm*), correspond à une vitesse de déformation voisine de  $10^2 \text{.sec}^{-1}$ .

Les résultats obtenus ont été reportés ci-dessous.

**Fig N° III.B.3.1.: Valeurs de l'énergie de rupture mesurées en choc traction à +23°C.**

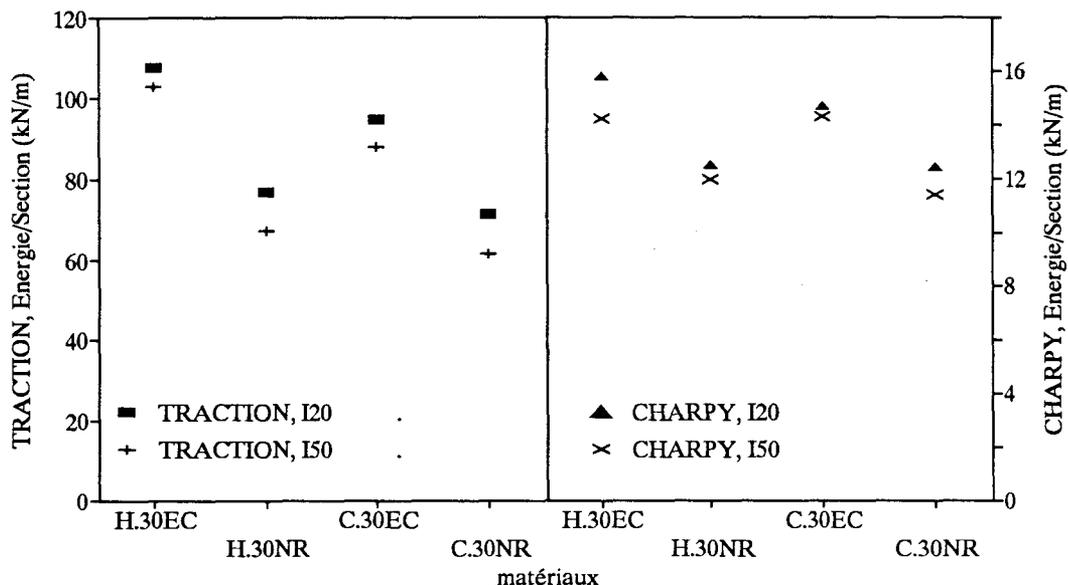


Les points suivants sont particulièrement remarquables:

- Alors que le copolymère non renforcé (*C.0*) a une énergie de rupture nettement supérieure à celle de l'homopolymère (*700mJ/mm² au lieu de 350*), la tendance est complètement inversée dans le cas des composites: Ceux à matrice homopolymère ont une énergie de rupture légèrement supérieure à celle des composites à matrice copolymère.
- L'influence bénéfique de l'agent de couplage et le meilleur comportement des matériaux injectés dans un moule à 20°C sont clairement visibles, quelle que soit la nature de la matrice.

On peut comparer les résultats obtenus en choc traction et en choc Charpy pour les matériaux chargés de fibres (*cf fig N° III.B.3.2.*).

Fig N° III.B.3.2.: Comparaison des énergies de rupture en choc traction et en choc Charpy pour les composites à +23°C.



On remarque immédiatement que les valeurs des énergies de rupture sont très différentes d'un type d'essai à un autre. Ces énergies de rupture ne sont pas des caractéristiques intrinsèques des matériaux mais dépendent fortement du type d'éprouvette utilisée et des conditions de sollicitation.

Ceci étant dit, on peut quand même noter que, quelque soit le type d'essai, on observe sur la figure III.B.3.2. un certain nombre de tendances remarquablement cohérentes. On voit en particulier que les trois facteurs suivants:

- utilisation d'une matrice homopolymère plutôt qu'une matrice copolymère,
  - présence d'un agent de couplage aminosilane+PPmodifié dans l'ensimage,
  - injection dans un moule à +20°C plutôt qu'à +50°C,
- ont, sur l'énergie de rupture des composites PP+30%FV, un effet positif identique en flexion et en traction.



## .III.C. RESISTANCE INSTANTANEE CONCLUSIONS

Nous avons pu, au cours de ce chapitre mettre en évidence un certain nombre de tendances relatives au comportement mécanique en général et à celui à la rupture en particulier pour nos éprouvettes non entaillées en PP+30%FVC moulées par injection:

- Deux phénomènes indépendants l'un de l'autre permettent le transfert de charge matrice→fibre: ① l'adhésion chimique due à l'agent de couplage et ② les forces de frottement à l'interface dues au frottement des fibres par la matrice. En sollicitation lente, nous avons vu qu'à basse température ( $T^{\circ} < 0^{\circ}C$ ), c'est le frottement qui est le phénomène essentiel alors qu'à haute température ( $+20^{\circ}C < T^{\circ}$ ), c'est l'adhésion chimique qui est prépondérante.
- Du fait de l'inertie chimique de la matrice PP, l'adhésion à l'interface fibre-matrice reste cependant limitée. La contrainte de cisaillement maximale admissible par l'interface est la plupart du temps, inférieure à la contrainte d'écoulement de la matrice même lorsque l'ensimage contient un agent de couplage adapté au système PP-FV. Les fibres de renforcement présentes dans nos composites sont pratiquement toutes de taille sous-critique.
- La rupture des composites PP+30%FV se déroule en 3 phases successives:
  1. développement stable d'un endommagement essentiellement à partir de défauts pré-existants dans la zone de coeur (*microfissures initiées sur les fibres transverses*),
  2. propagation stable ou le plus souvent instable d'une fissure majeure dans la matrice,
  3. rupture de l'interface fibres-matrice, surtout au niveau des fibres longitudinales situées dans la zone de cisaillement et extraction de ces fibres sans rupture de celles-ci.
- La rupture des composites est la plupart du temps macroscopiquement fragile, même à des températures pour lesquelles la matrice non renforcée présente un comportement ductile.
- Ce caractère macroscopiquement fragile de la rupture est dû entre autres au fait que
  1. Le niveau élevé d'énergie de déformation élastique emmagasinée dans les éprouvettes et le système de chargement favorise une propagation instable des fissures au moment de la rupture et donc limite les possibilités de déformation plastique de la matrice,
  2. Lorsqu'elle existe, cette déformation plastique de la matrice n'affecte qu'un volume très limité et la faible dissipation énergétique qui en résulte ne fait qu'accentuer la tendance à l'instabilité.
- Une ductilité n'apparaît macroscopiquement qu'en sollicitation lente à haute température ( $+20^{\circ}C < T^{\circ}$ ) et uniquement pour les composites dont les fibres sont recouvertes d'un ensimage ne contenant pas d'agent de couplage. L'apparition de cette ductilité est associée à une chute catastrophique de la contrainte maximale admissible par le composite. Une déformation plastique importante de la matrice n'est

donc possible que lorsque la contrainte de cisaillement maximale admissible à l'interface fibre-matrice est extrêmement faible.

- Le comportement à la rupture et les caractéristiques mécaniques des composites dépendent assez peu de la nature de la matrice. On ne retrouve pas au niveau des composites, les transitions de comportement à la rupture observées pour les matrices non renforcées. En particulier, les mécanismes d'augmentation de la tenacité qui fonctionnent parfaitement dans le copolymère vierge sont totalement inopérants lorsque celui-ci est renforcé de 30% de fibres de verre.
- La présence de l'agent de couplage Aminosilane+PPmodifié dans l'ensimage amène par contre une amélioration sensible des caractéristiques à la rupture, à la fois pour ce qui est de la contrainte maximale admissible et de l'énergie de rupture.
- Les caractéristiques à la rupture dépendent d'un certain nombre de paramètres (*température du moule, localisation dans l'éprouvette*) qui semblent en fait jouer surtout sur l'orientation des fibres à l'intérieur des éprouvettes.

---

Nous voyons qu'à ce stade de l'étude, nous avons une vision un peu plus précise:

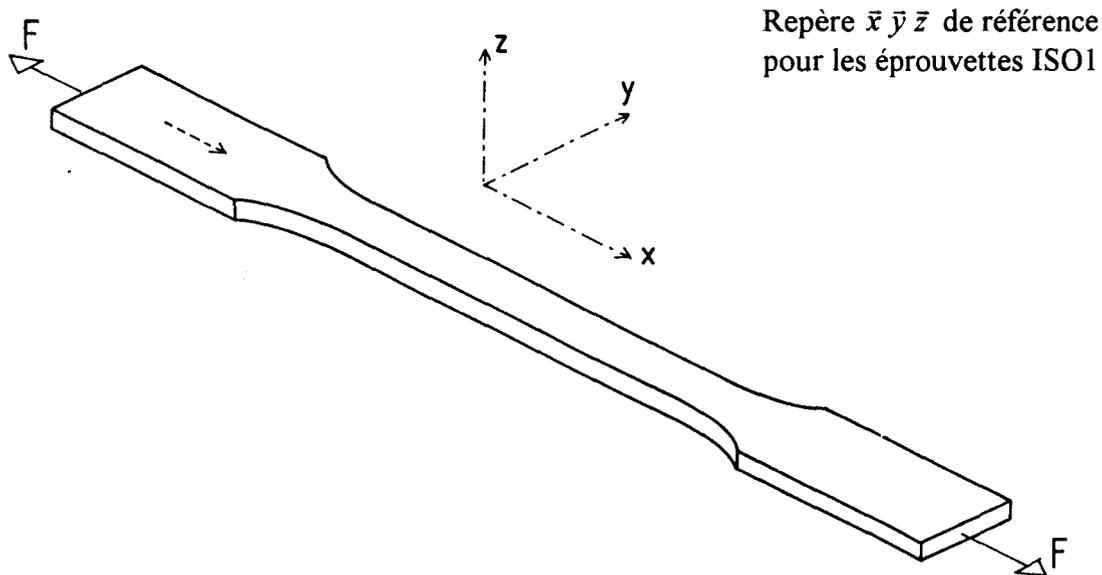
- des microstructures existant dans les pièces injectées en PP+FVC et susceptibles d'en faciliter la rupture fragile,
- des mécanismes de rupture de ces matériaux,
- des influences respectives d'un certain nombre de paramètres liés à la composition et à la mise en oeuvre de ces matériaux ou aux conditions de sollicitation.

Puisque nous avons établi que la rupture des composites PP+30%FV est la plupart du temps de type fragile et qu'elle est liée à une initiation puis à une propagation de fissure(s), nous nous proposons, dans le chapitre suivant, de poursuivre cette étude du comportement à la rupture des composites PP+FVC moulés par injection mais en nous appuyant cette fois sur les concepts de la **mécanique de la rupture**.

# PHOTOGRAPHIES DU CHAPITRE III

## Essais de traction :

Eprouvettes ISO1 tractionnées à 2mm/min :



### **Homopolymère non renforcé :**

Photo N° III.A.1.a.1.: Epreuve tractionnée à  $-20^{\circ}\text{C}$ ; rupture fragile ( $\epsilon_r \approx 3,5\%$ ); craquelures de grande taille, planes, orthogonales à la direction de traction et initiées à partir de la zone de coeur.

Photo N° III.A.1.a.2.: Epreuve tractionnée à  $+18^{\circ}\text{C}$ ; comportement ductile; apparition d'une striction.

### **Composites, ensimage AVEC agent de couplage :**

Photo N° III.A.1.c.1.: Epreuve en C.30EC.I50 tractionnée à  $+80^{\circ}\text{C}$ ;  $\epsilon_r \approx 2,8\%$ ; observation macroscopique en transmission; rupture par propagation de fissure(s); aucune trace sombre associée à l'apparition de défauts dans la matrice (décohésion, déformation plastique, fissures...) n'est visible ailleurs que dans le voisinage immédiat de la surface de rupture; pas de déformation plastique apparente en observation macroscopique.

Photos N° III.A.1.c.2. à III.A.1.c.7.: Microscopie optique en réflexion sur coupes longitudinales d'éprouvettes ISO1 en H.30EC.I50 tractionnées à  $+23^{\circ}\text{C}$ .  
(*métallisation à l'or après polissage*).

Photo N° III.A.1.c.2.: Zone de coeur au voisinage immédiat de la surface de rupture (**a**); traction dans la direction  $\bar{x}$ ; fissures (**b**) systématiquement développées parallèlement au plan  $\bar{y}\bar{z}$  à partir de fibres transverses.

Photos N° III.A.1.c.3. & III.A.1.c.4.: Vues de détail de la photo précédente; fissures (**c**) initiées à partir de fibres transverses (**d**) et parfois arrêtées sur d'autres fibres transverses (**e**).

Photo N° III.A.1.c.5.: Zone intermédiaire entre le coeur et la peau au voisinage immédiat de la surface de rupture (**f**); les fissures sont développées parallèlement au plan  $\bar{y}\bar{z}$  surtout à partir de fibres transverses (**g**) mais aussi à partir de la zone médiane (**h**) ou des extrémités (**i**) de fibres longitudinales.

Photo N° III.A.1.c.6.: Vue de détail de la photo précédente: fissures développées parallèlement au plan  $\bar{y}\bar{z}$  à partir de fibres transverses (**g**) et à partir de la zone médiane (**h**) ou des extrémités (**i**) de fibres longitudinales.

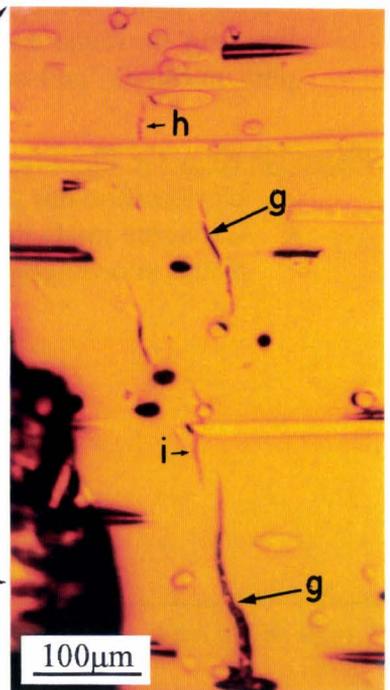
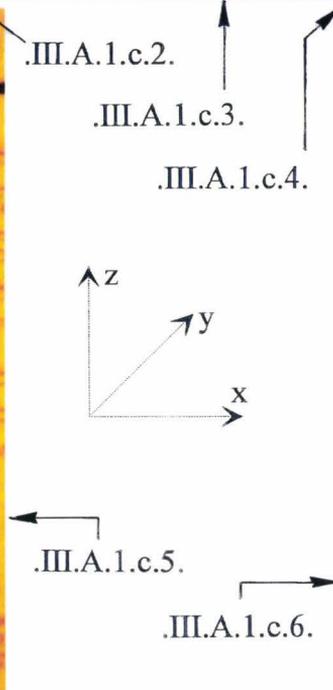
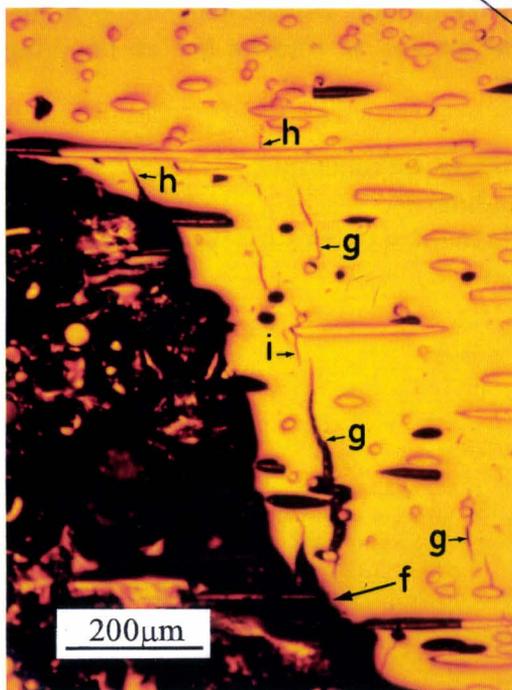
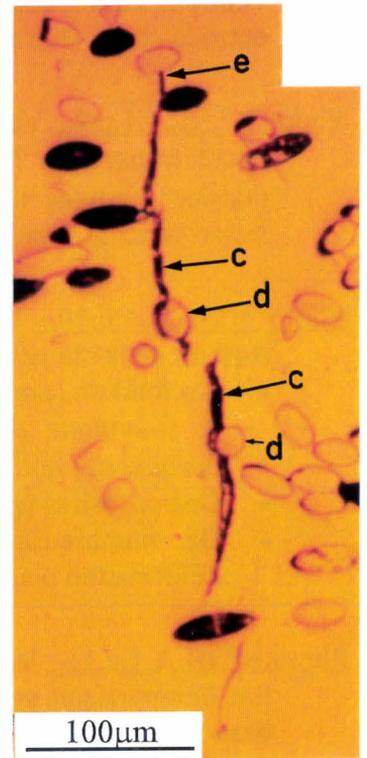
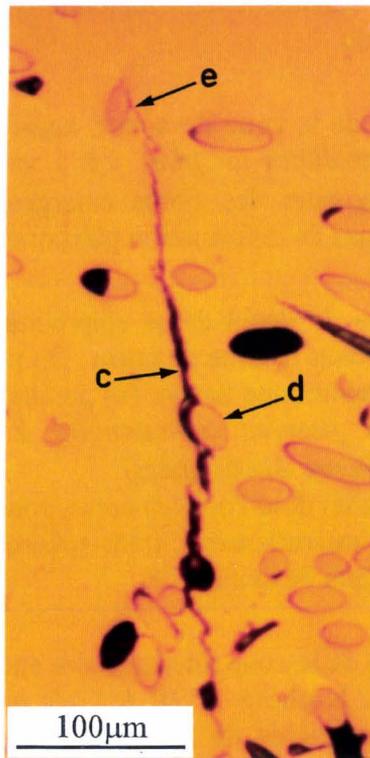
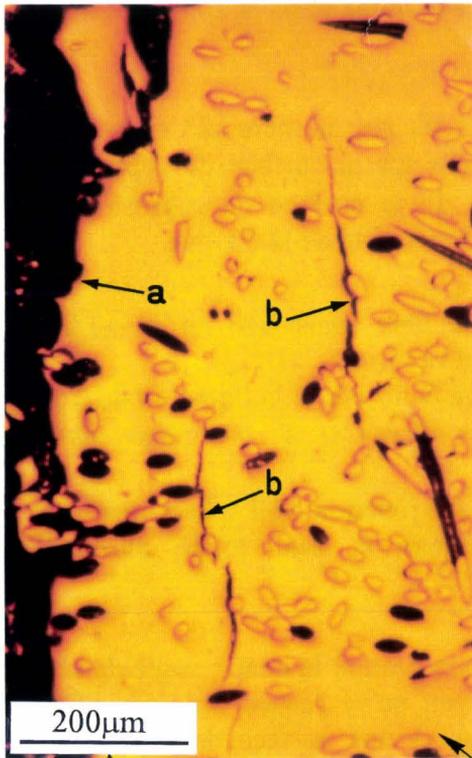
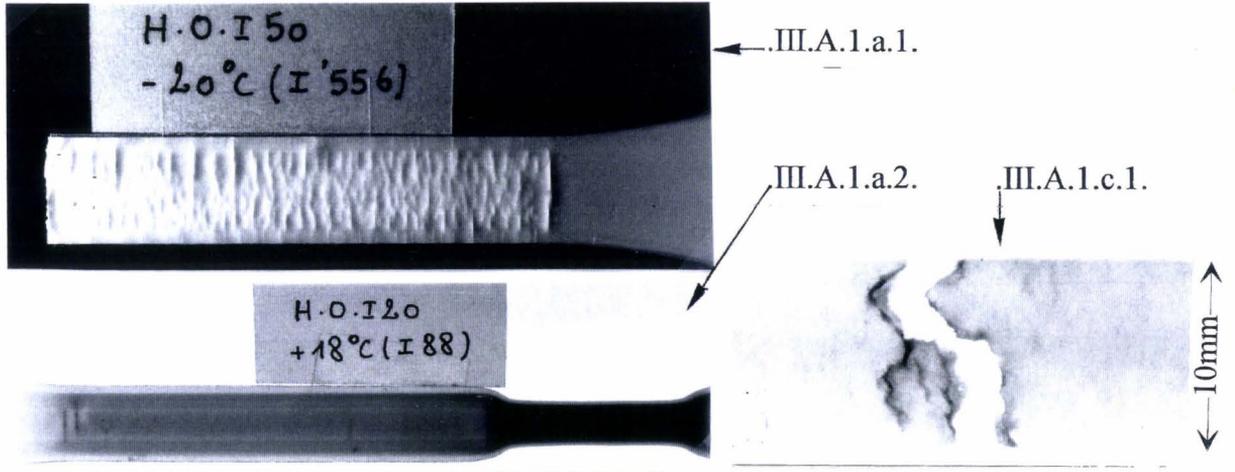


Photo N° III.A.1.c.7.: Zone de peau au voisinage immédiat de la surface de rupture; fissure transverse (c) initiée à partir de l'extrémité d'une fibre longitudinale (b) et passant préférentiellement par des fibres transverses (d).

Photos N° III.A.1.c.8. à III.A.1.c.15.: Fractographies en microscopie électronique à balayage sur éprouvettes ISO1 en H.30EC.I50 tractionnées à +23°C.

Photo N° III.A.1.c.8.: Vue générale d'une surface de rupture; angle de tilt<sup>1</sup> d'environ 45°; On remarque la longueur importante des fibres émergeant de la surface de rupture (0,5 à 1mm) et l'orientation essentiellement longitudinale des fibres dans la zone intermédiaire entre le coeur et la peau.

Photo N° III.A.1.c.9.: Vue de la zone de coeur; angle de tilt nul; nombreuses empreintes de fibres transverses (*parallèles au plan  $\bar{y}\bar{z}$* ) visibles sur la surface de rupture de la matrice; grandes longueurs des fibres émergeant de la surface de rupture (*parfois supérieures à 1mm*); pas de déformation plastique appréciable de la matrice.

Photo N° III.A.1.c.10.: Vue de détail d'une empreinte de fibre transverse sur la surface de rupture de la matrice, dans la zone de coeur. On peut observer:

- Au fond de l'empreinte: une fissure (a) parallèle à la fibre et à la direction de traction  $\bar{x}$  (*identique aux fissures orthogonales à la direction  $\bar{y}$  observées dans les éprouvettes non encore tractionnées*).
- Des porosités (e & d) dont l'une (e) correspond à la jonction de 3 sphérolites.
- De nombreuses microfissures trans-sphérolitiques et une totale absence de déformation plastique de la matrice.

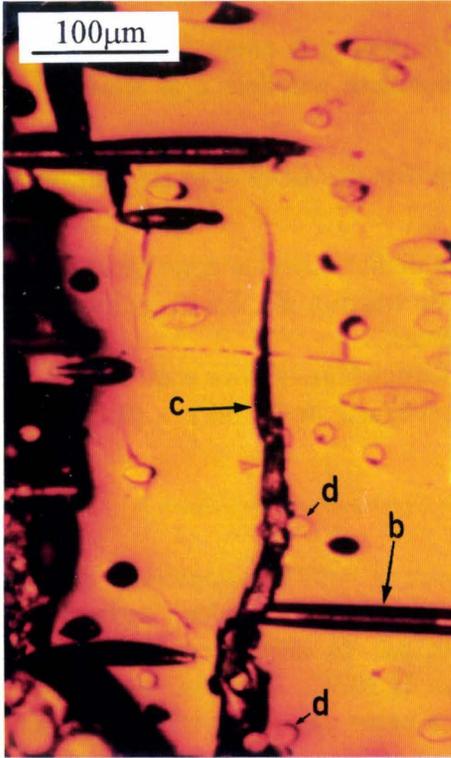
Photo N° III.A.1.c.11.: Vue de la zone intermédiaire entre la peau et le coeur; angle de tilt nul. Par comparaison avec la photo N° III.A.1.c.9., on voit qu'ici l'aspect est très différent: beaucoup moins d'empreintes de fibres transverses et une surface de rupture de la matrice plutôt orthogonale aux fibres longitudinales ce qui, compte-tenu de la grande longueur moyenne des fibres émergeant de la matrice doit se traduire par un important phénomène de "pull-out" au moment de la rupture.

Photo N° III.A.1.c.12.: Vue de détail de la photo précédente; on remarque:

- L'orientation des fibres, proche de l'axe longitudinal  $\bar{x}$ .
- L'absence totale de déformation plastique de la matrice et les surfaces de rupture très planes et orthogonales à la direction de traction.

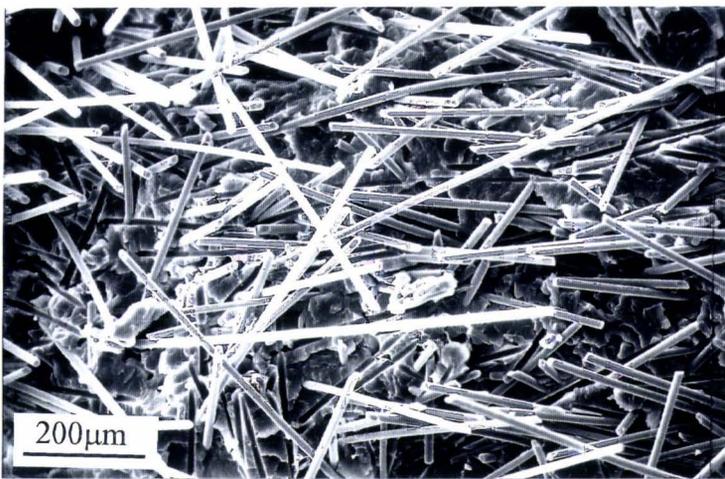
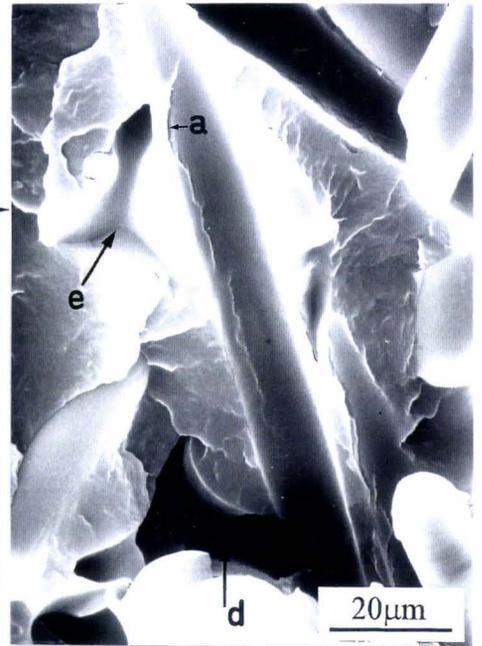
---

<sup>1</sup> Angle de tilt: angle entre le faisceau incident et la normale à la surface observée.



III.A.1.c.7.

III.A.1.c.10.



III.A.1.c.9.

III.A.1.c.12.

III.A.1.c.11.

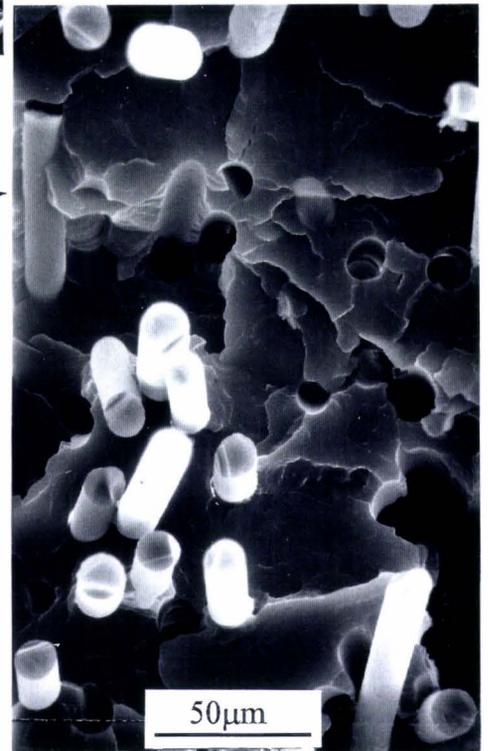
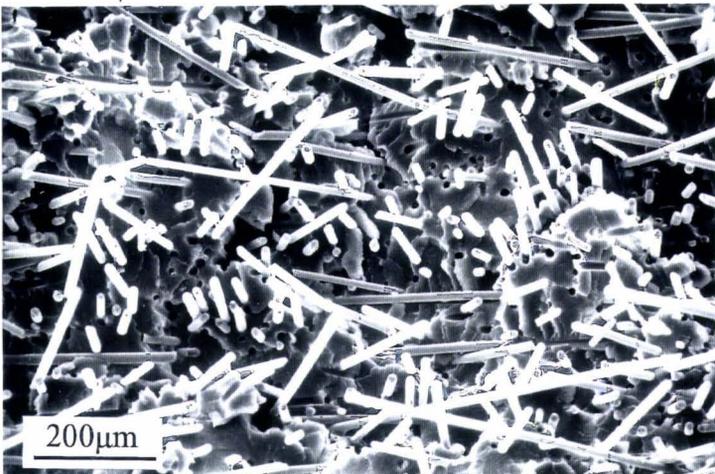


Photo N° III.A.1.c.13.: Vue de la zone intermédiaire entre la peau et le coeur; amorçage d'une fissure parallèle au plan  $\bar{y}\bar{z}$  à partir d'une fibre transverse parallèle à la direction  $\bar{z}$ ; aucune trace de déformation plastique de la matrice.

Photo N° III.A.1.c.14.: Zone intermédiaire coeur-peau; vue d'un des rares sites où l'adhérence entre fibres et matrice est clairement apparente.

Photo N° III.A.1.c.15.: Vue de détail d'un fond d'empreinte de fibre dans la zone de coeur. La fibre faisait un angle de 30 à 45° avec la direction de traction  $\bar{x}$ . La microfissure (a) initiée à l'interface fibre-matrice est située à la limite entre:

- une zone très lisse (b) où l'on peut supposer que l'adhésion fibre-matrice était faible et
  - une zone (c) plus adhérente dans laquelle l'arrachement de la fibre a produit une surface plus rugueuse.
- 

Photo N° III.A.1.c.16.: Eprouvette en C.30EC tractionnée à +23°C; empreinte de fibre transverse située à proximité de la zone de peau. Hormis l'aspect granuleux de la matrice dû à la présence des nodules EPR+PE, on ne note pas de différences sensibles par rapport ce qui a été observé sur les éprouvettes en H.30EC: Ici aussi, on relève la présence de microfissures initiées préférentiellement à partir des fibres transverses ainsi que l'absence de déformation plastique de la matrice.

Photo N° III.A.1.c.17.: Eprouvette en H.30EC tractionnée à +80°C; zone intermédiaire coeur-peau ( $\approx 0,8$ mm de la peau); angle de tilt  $\approx 45^\circ$ ; observations effectuées:

- orientation longitudinale très nette des fibres,
- déformation plastique de la matrice associée à une forte décohésion fibres-matrice.

Les 2 derniers phénomènes sont localisés dans une zone de 50 à 100 microns d'épaisseur de part et d'autre de la surface de rupture. Ailleurs, on n'observe pas de décohésion fibres-matrice ou de déformation plastique notables de la matrice.

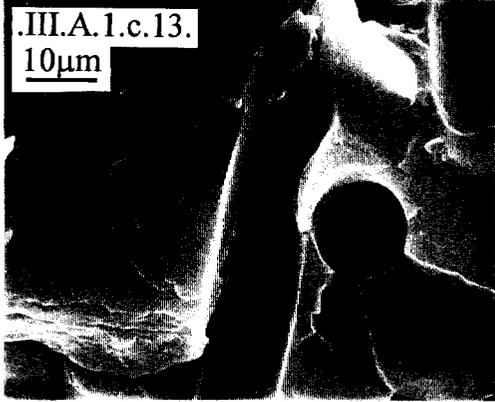
Macroscopiquement, la rupture de l'éprouvette est de type fragile malgré l'existence d'une déformation plastique de la matrice élevée mais très localisée spatialement.

Photo N° III.A.1.c.18.: Eprouvette en C.30EC tractionnée à +80°C; zone intermédiaire coeur-peau ( $\approx 0,8$ mm de la peau); angle de tilt  $\approx 45^\circ$ ; hormis l'aspect granuleux de la matrice dû à la présence des nodules EPR+PE, observations et commentaires comparables à ceux effectués sur H.30EC lors de la photo précédente: déformation plastique de la matrice associée à une décohésion d'avec les fibres, les 2 phénomènes étant localisés au voisinage immédiat de la surface de rupture.

### **Composites, ensimage SANS agent de couplage :**

Photo N° III.A.1.d.1.: Eprouvette en H.30NR.I20 tractionnée à +60°C et observée macroscopiquement en transmission; par comparaison avec la photo N° III.A.1.c.1. on voit qu'ici la rupture est une déchirure ductile et que de nombreuses zones sombres associables à différents types de défauts (décohésion fibres-matrice, déformation plastique, fissures...) apparaissent dans la matrice.

Photo N° III.A.1.d.2.: Vue de détail de la rupture précédente; déformation plastique de la matrice; décohésion complète entre fibres et matrice.



III.A.1.c.15.  
5μm

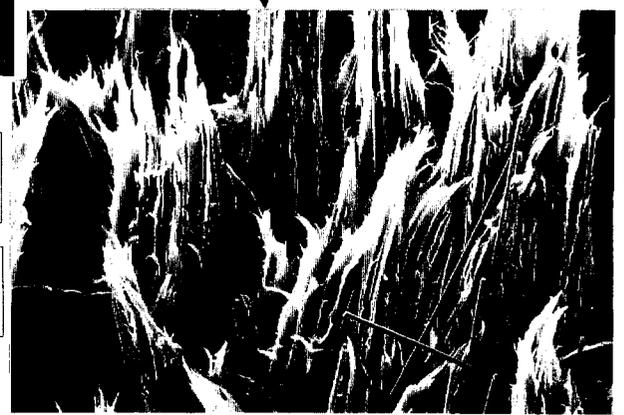
III.A.1.c.16.  
20μm

III.A.1.d.2. 0,2mm

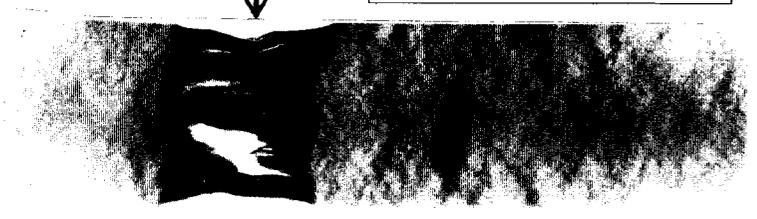


III.A.1.c.17.  
100μm

III.A.1.c.18.  
20μm



III.A.1.d.1. 10mm





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- [1] R.J.SAMUELS: *Jl.of Polym.Sci.*; Vol **A2**; N°9; p 2177; (1971).
- [2] M.JAYET: "Propriétés techniques, Applications et Mise en oeuvre du polypropylène"; p 208 dans Vol 4 de "Initiation à la chimie et à la Physicochimie macromoléculaires"; Editeur G.F.P; (1982).
- [3] P.L.FERNANDO, J.G.WILLIAMS: *Polym. Eng. & Sci.*; Vol **20**; p 215; (1980).
- [4] F.RAMSTEINER, R.THEYSOHN: *Composites*; p 111-119; (April 1979).
- [5] G.W.BRASSEL, K.B.WISCHMANN: *Jl. Mater. Sci.*; Vol **9**; p 307; (1974).
- [6] J.SPANOUDAKIS, R.J.YOUNG: *Jl. Mater. Sci.*; Vol **19**; p 487; (1984).
- [7] A.C.MOLONEY, H.H.KAUSCH, H.R.STIEGER: *Jl. Mater. Sci.*; Vol **18**; p 208; (1983).
- [8] A.C.MOLONEY, H.H.KAUSCH, H.R.STIEGER: *Jl. Mater. Sci.*; Vol **19**; p 1125; (1984).
- [9] T.L.ANDERSON, D.STIENSTRA: *Jl. of Testing & Evaluation*; Vol **17**; N°1; p 46; (1989).



# CHAPITRE IV .

## INITIATION ET PROPAGATION DE FISSURES

.IV.A. CONCEPTS ET METHODES DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE	.IV.5
.IV.A.1. Mécanique Elastique Linéaire de la Rupture	6
.IV.A.1.a. Critère de contrainte	6
.IV.A.1.b. Critère énergétique	6
.IV.A.1.c. Déformation plastique en tête de fissure	7
.IV.A.1.d. Détermination expérimentale de la tenacité	8
.IV.A.1.e. Propagation stable ou instable de fissure	11
.IV.A.2. Mécanique Elasto-Plastique de la Rupture	12
.IV.A.2.a. Courbe de Résistance à la fissuration	12
.IV.A.2.b. Concept de Spécimen Strength Ratio	14
.IV.A.2.c. Concept d'intégrale J	15
.IV.A.2.d. Ouverture en fond de fissure	17
.IV.A.3. Application de la mécanique de la rupture aux matériaux composites	17
.IV.B. COMPORTEMENT EN SOLLICITATION QUASI-STATIQUE	.IV.19
.IV.B.1. Procédures expérimentales	19
.IV.B.2. Comportements macroscopiques	23
.IV.B.2.a. Homopolymère non renforcé	23
.IV.B.2.b. Copolymère non renforcé	24
.IV.B.2.c. Composites, ensimage AVEC agent de couplage	25
.IV.B.2.d. Composites, ensimage SANS agent de couplage	26
.IV.B.3. Mécanismes microscopiques d'endommagement et de rupture dans les composites PP+30%FVC	28
.IV.B.4. Analyse du comportement par la Mécanique Elastique Linéaire de la Rupture	35
.IV.B.5. Analyse du comportement par la Mécanique Elasto-Plastique de la Rupture	40
.IV.C. COMPORTEMENT EN SOLLICITATION DYNAMIQUE	.IV.47
.IV.C.1. Caractérisation de l'initiation et de l'instabilité	47

.IV.C.2. Caractérisation de la propagation	53
.IV.C.2.a. Principe de la méthode et procédure expérimentale	53
.IV.C.2.b. Détermination du mode de propagation	55
.IV.C.2.c. Energie de propagation	58
.IV.D. CONCLUSIONS	.IV.65
<i>PHOTOGRAPHIES DU CHAPITRE IV</i>	.IV.69
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV</i>	.IV.79

## .IV. INITIATION ET PROPAGATION DE FISSURES

Dans ce dernier chapitre de l'étude expérimentale, nous allons terminer l'étude du comportement à la rupture des composites PP+30%FVC commencée au chapitre précédent.

Nous utiliserons pour cela les concepts de la mécanique de la rupture afin de préciser quels sont les mécanismes microstructuraux activés lors des différentes phases du processus de rupture ainsi que les caractéristiques mécaniques associées.

Comme au chapitre précédent, nous explorerons une gamme de températures et de vitesses de sollicitation assez étendue<sup>1</sup>.

Nous verrons qu'en toute rigueur, avec les matériaux de l'étude, la Mécanique Élastique Linéaire de la Rupture (*Linear Elastic Fracture Mechanics: LEFM*) ne peut être utilisée qu'à très basse température et/ou à vitesse de sollicitation élevée et que, dans la plupart des cas, il nous faudra utiliser les concepts de la Mécanique Elasto-Plastique de la Rupture (*Post-Yield Fracture Mechanics: PYFM*).

L'application de la mécanique de la rupture aux polymères en général et aux composites à matrice thermoplastique en particulier est assez récente et certains concepts en sont relativement controversés car parfois inadaptés à la description du comportement à la rupture de certains types de polymères et composites.

Cet outil d'analyse étant malgré tout irremplaçable, nous avons essayé de l'utiliser d'une manière pragmatique: La plupart des méthodes normalisées ou courantes d'essai et/ou de dépouillement des résultats expérimentaux ont été développées pour les matériaux métalliques. Lorsqu'elles nous ont semblé inutilisables ou inadaptées à l'analyse du comportement à la rupture réellement observé pour nos matériaux, nous les avons aménagées afin que les résultats numériques aient toujours un sens physique et reflètent de la manière la plus réaliste possible les évolutions de comportement observées expérimentalement.

Nous commencerons donc ce chapitre en rappelant quels sont les concepts de base de la LEFM et de la PYFM et surtout quelles sont les limites raisonnables à leur utilisation.

---

<sup>1</sup> Températures de -70°C à +80°C ; Vitesses de 10<sup>1</sup> à 15.10<sup>3</sup>mm/sec.



## .IV.A. CONCEPTS ET METHODES DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE

La mécanique de la rupture a vu le jour dans les années 20 à partir des travaux de GRIFFITH sur les verres minéraux [1,2].

Elle avait et a toujours pour but d'expliquer:

- l'écart considérable existant entre les valeurs théoriques de la contrainte à la rupture calculées pour des matériaux modèles idéaux (*i.e.*: sans défauts) et celles mesurées expérimentalement sur matériaux réels.
- le fait qu'en service, certains matériaux soumis à des conditions de sollicitation pour lesquelles les essais mécaniques classiques prévoient un comportement ductile, présentent en fait une rupture fragile pouvant parfois avoir un caractère catastrophique.

La mécanique de la rupture permet également de dissocier la résistance intrinsèque d'un matériau à la rupture (*i.e.*: sa tenacité) de facteurs géométriques (*p.ex.*: la taille des défauts) qui affectent également des caractéristiques telles que la contrainte ou la déformation à la rupture.

La branche de la mécanique de la rupture qui a été développée la première et qui est actuellement la plus aboutie est la LEFM qui, comme son nom l'indique, ne peut être appliquée qu'aux matériaux présentant un comportement (*presque*) parfaitement linéairement élastique et fragile.

Depuis les années 60 avec les travaux de WELLS [3] sur le concept d'ouverture en fond de fissure (*crack tip opening displacement; CTOD*) et ceux de RICE [4,5] sur celui d'intégrale de contour (*intégrale J*), la PYFM essaye de prendre en considération le cas des matériaux ductiles auxquels la LEFM est inapplicable.

La mécanique de la rupture (*en particulier la LEFM*) repose sur l'idée que la rupture d'un matériau se produit par propagation de fissure(s) initiées sur des défauts (*microfissures, interfaces, etc...*) pré-existants.

Rappelons (*cf* §.I.C.4.) qu'une fissure peut être sollicitée suivant 3 modes élémentaires: I ouverture; II cisaillement; III anti-plan et que nous nous intéresserons ici exclusivement au mode I.

Soulignons également que nous supposerons toujours dans ce sous-chapitre que:

- Les matériaux étudiés peuvent être considérés comme étant homogènes et isotropes, linéairement élastiques puis parfaitement fragiles ou linéairement élastiques puis plastiques.
- La sollicitation est quasi-statique et il n'y a ni phénomènes dynamiques ni dissipation d'énergie sous forme d'énergie cinétique.

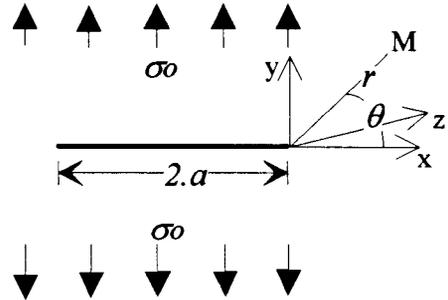
## .IV.A.1. Mécanique Élastique Linéaire de la Rupture :

Il existe en LEFM 2 critères classiques de rupture:

- un critère de contrainte: le facteur d'intensité de contrainte critique  $(K_{Ic})^2$
- un critère énergétique: le taux critique de restitution d'énergie  $(G_{Ic})$ .

### .IV.A.1.a. Critère de contrainte:

En s'appuyant sur une méthode de résolution des problèmes d'élasticité plane en présence de singularités publiée par WESTERGAARD [6], IRWIN [7] a calculé les contraintes existant au voisinage des extrémités d'une fissure idéale de longueur  $2.a$  dans une plaque infinie soumise à une contrainte de traction  $\sigma_0$  orthogonale à cette fissure (cf fig ci-contre). En coordonnées cylindriques  $(r, \theta)$  la solution est:



$$\sigma_{xx} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi \cdot r}} \cdot \left[ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] \cdot \left[ 1 - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right) \right] \quad \{\text{équations .IV.A.1.a.1.}\}$$

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi \cdot r}} \cdot \left[ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] \cdot \left[ 1 + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{3\theta}{2}\right) \right]$$

$$\sigma_{zz} = \nu \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \text{ en déformation plane ;} \quad \sigma_{zz} = 0 \text{ en contrainte plane;}$$

$$\sigma_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi \cdot r}} \cdot \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right); \quad \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$$

L'aspect remarquable de cette approche est que la **forme** du champ de contraintes en tête de fissure est la même pour tous les cas de chargement en mode I et que son **intensité** est proportionnelle à un paramètre unique  $K_I$  appelé facteur d'intensité de contrainte qui dépend des géométries respectives de la fissure et du solide ainsi que du champ de forces qui s'exerce sur ce dernier.

Dans le cas particulier évoqué ici, il vaut:  $K_I = \sigma_0 \cdot \sqrt{\pi \cdot a}$ .

Pour un solide linéairement élastique et parfaitement fragile, la LEFM postule que la rupture (i.e: l'amorçage de la fissure) se produit lorsque  $K_I$  atteint une valeur critique  $K_{Ic}$  qui est une caractéristique intrinsèque<sup>3</sup> du matériau.

### .IV.A.1.b. Critère énergétique :

Considérons un solide contenant une fissure plane d'aire  $A_0$  sollicitée en mode I. Si l'extension de la fissure d'une valeur infinitésimale  $dA$  amène le milieu extérieur à fournir un travail  $dW_{ext}$  au solide déformé et l'énergie élastique emmagasinée

<sup>2</sup> Les 2 indices I et c signifient respectivement: mode I et critique (i.e: à l'amorçage de la fissure).

<sup>3</sup>  $K_{Ic}$  dépend néanmoins de paramètres tels que la température et la vitesse de sollicitation et n'a pas la même valeur en déformation plane ( $K_{c1}$ ) et en contrainte plane ( $K_{c2}$ ). On a toujours  $K_{c1} < K_{c2}$

dans celui-ci à varier de  $dE_{el}$ , on peut dire que la quantité  $G_I = \left( \frac{dW_{ext}}{dA} - \frac{dE_{el}}{dA} \right)$  est le taux de restitution d'énergie du système (éprouvette+dispositif de chargement) en mode I et constitue en quelque sorte la "force motrice" par unité de longueur de fissure.

La LEFM postule que l'amorçage de la fissure se produit lorsque  $G_I$  atteint une valeur critique  $G_{Ic}$  qui est, comme  $K_{Ic}$ , une caractéristique intrinsèque du matériau.

Lors d'un essai, on peut calculer la valeur de  $G_{Ic}$  à partir de l'énergie élastique emmagasinée à l'amorçage ( $E_{el-c}$ ) et de la loi liant la compliance ( $C$ ) de l'éprouvette à l'aire ( $A$ ) de la fissure (cf Annexe .VI.H.1.):

$$G_{Ic} = E_{el-c} \cdot \left( \frac{1}{C} \cdot \frac{\partial C}{\partial A} \right) \quad \{ .IV.A.1.b.1. \}$$

Les 2 critères de rupture de la LEFM sont liés entre eux:

- en état de contrainte plane:  $G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E}$  { .IV.A.1.b.2. }
- en état de déformation plane:  $G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \cdot (1 - \nu^2)$  { .IV.A.1.b.3. }

Nous avons vu que le calcul du champ de contraintes au voisinage des extrémités de fissure dans le cas parfaitement élastique (cf équations .IV.A.1.a.1.) conduit à des valeurs infinies des contraintes lorsque  $r$  tend vers 0. Ceci est bien entendu physiquement impossible et nous suggère que la concentration de contraintes en tête de fissure entraîne toujours l'existence d'une zone de déformation plastique plus ou moins importante qui modifie le champ de contraintes calculé en élasticité linéaire.

### .IV.A.1.c. Déformation plastique en tête de fissure :

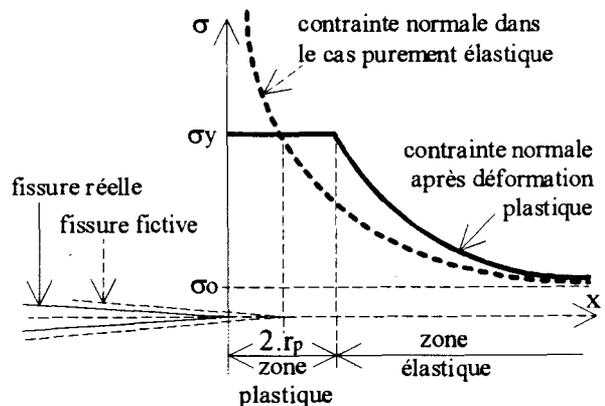
Les 2 modèles les plus classiques décrivant la déformation plastique en tête de fissure sont celui d'IRWIN [8,9] et celui de DUGDALE [10].

#### **. Modèle d'IRWIN :**

En se basant sur les critères de plasticité de TRESCA et de VON-MISES (cf Annexe VI.A.), IRWIN a supposé qu'en tête de fissure, la contrainte normale est limitée à  $\sigma_y^4$  (cf fig ci-contre). Il en déduit que la zone plastique a une forme circulaire de rayon:

$$r_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad \{ .IV.A.1.c.1. \}$$

en état de contrainte plane.



<sup>4</sup>  $\sigma_y$  est la limite élastique du matériau supposé linéairement élastique et parfaitement plastique.

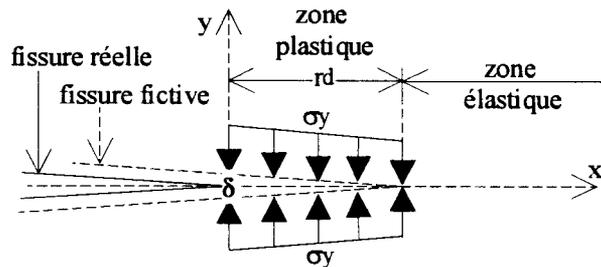
$$\text{et } r_p = \frac{1}{6\pi} \cdot \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad \{.IV.A.1.c.2.\} \text{ en état de déformation plane.}$$

On voit donc que l'extension de la zone plastique est plus faible en état de déformation plane qu'en état de contrainte plane.

Une autre caractéristique importante du modèle d'IRWIN est que le profil de contraintes en dehors de la zone plastique est le même que celui existant dans un matériau parfaitement élastique contenant une fissure fictive de longueur  $2(\alpha + r_p)$ .

### . Modèle de DUGDALE :

DUGDALE admet que la fissure est prolongée par 2 zones plastiques allongées de longueur  $r_d$  (cf fig ci-contre) sur lesquelles s'exerce une contrainte de fermeture constante égale à  $\sigma_y$ .



L'extension des zones plastiques est calculée en faisant l'équilibre entre le champ de contraintes créé par les forces extérieures sur une fissure fictive de longueur  $2(\alpha + r_d)$  et la contrainte de fermeture  $\sigma_y$ .

Le résultat est: 
$$r_d = \frac{\pi}{8} \cdot \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \quad \{.IV.A.1.c.3.\}$$

Le modèle de DUGDALE semble représenter d'une manière assez fidèle la forme de la zone de déformation plastique par craquelures en tête de fissure dans un certain nombre de polymères vitreux (*PMMA, PC, PS, PVC, etc...*) [11-14]. Il permet également d'introduire la notion de CTOD ( $\delta$ ) qui est l'ouverture en fond de fissure ( $x=0$ ), c'est à dire l'ouverture de la fissure fictive à la limite de la zone plastique.

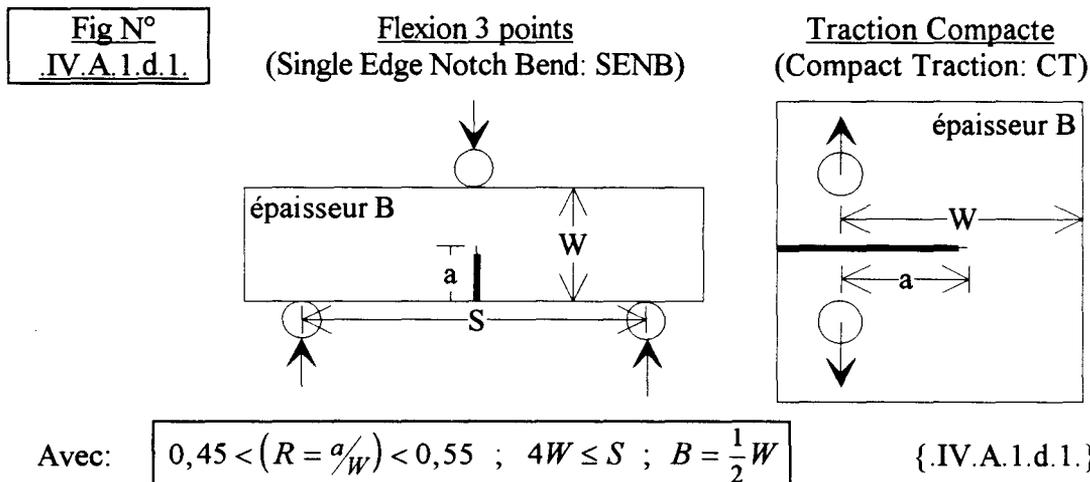
### .IV.A.1.d. Détermination expérimentale de la tenacité :

La norme ASTM E399-81 [15] recommande un certain nombre de géométries d'éprouvettes, de conditions d'entailage et de pré-fissuration, de dispositifs et de conditions d'essai ainsi que des règles de dépouillement des résultats permettant l'évaluation expérimentale de  $K_{Ic}$  en état de **déformation plane** pour les **métaux** présentant une **ductilité limitée**.

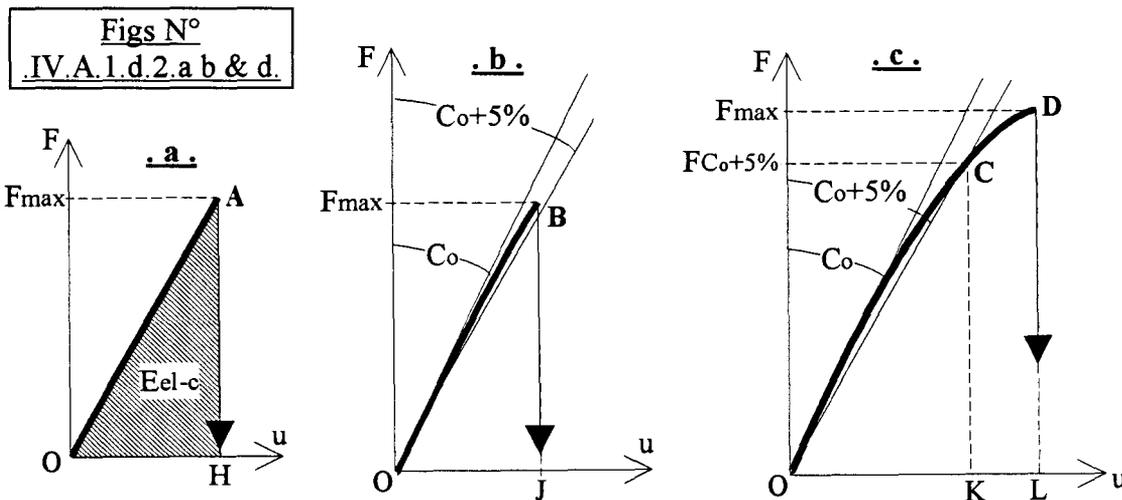
En s'inspirant de cette norme et sous l'impulsion de J.G.WILLIAMS, l'European Group on Fracture (EGF) a défini un protocole d'essais permettant la détermination de  $K_{Ic}$  et de  $G_{Ic}$  pour les **polymères** présentant un **comportement sensiblement linéairement élastique et fragile** [16].

Nous allons répertorier les points importants de ce protocole.

- Deux types d'éprouvettes entaillées ont été retenus:



- Il est également recommandé de travailler à une vitesse d'environ 10mm/min et d'éviter les vitesses supérieures à 1m/sec afin de limiter les effets dynamiques et les risques d'échauffement adiabatique.
- Lorsque la courbe Force( $F$ )-déplacement( $u$ ) est parfaitement linéaire (cf Fig N°.IV.A.1.d.2.a.), on considère que le point d'initiation (d'amorçage) de la fissure est le point A correspondant à la force  $F_{max}$  ( $F_{init} = F_{max}$  et  $E_{el-c} = Aire_{OAH}$ ).



- Dans la plupart des cas, la courbe  $F=f(u)$  n'est pas parfaitement linéaire (cf Figs N°.IV.A.1.d.2.b & c.). Cette non linéarité peut avoir 3 origines fondamentalement différentes l'une de l'autre: ① un comportement élastique non-linéaire du matériau, ② une déformation plastique ou/et un endommagement en tête de fissure ou/et ③ une propagation stable de la fissure avant l'instabilité. Les protocoles d'essai définis par l'EGF ou par L'ASTM n'essayer pas de différencier ces 3 causes de non linéarité et, dans un souci de simplicité et de reproductibilité, ils considèrent **arbitrairement** que le point d'initiation est:

- Soit le point B correspondant à la force  $F_{max}$  lorsque la courbe de traction ne coupe pas la droite de pente  $C_0+5\%$  ( $C_0$  est la compliance à l'origine, cf **. b .**). On a alors  $F_{init} = F_{max}$  et  $E_{el-c} = Aire_{OBJ}$ .

- Soit le point C correspondant à la force  $F_{C_{o+5\%}}$  lorsque la courbe de traction coupe la droite de pente  $C_{o+5\%}$  (cf. c.c.). On a alors  $F_{init} = F_{C_{o+5\%}}$  et  $E_{el-c} = Aire_{OCK}$ . Notons que, si la non linéarité est due à une avancée stable de fissure sans déformation plastique, une augmentation de 5% de la compliance correspond à une avancée de fissure ( $\delta a/\alpha$ ) d'environ 2%. Pour que le concept de  $K_{critique}$  ait toujours un sens, il faut que l'écart à la linéarité reste faible. La limite fixée par la norme est:

$$\left( \frac{F_{max}}{F_{C_{o+5\%}}} \right) \leq 1,1 \quad \{.IV.A.1.d.2.\}$$

- Il faut souligner le fait que la détermination du point d'initiation réel de la fissuration dans les polymères est un problème très important qui est loin d'être résolu. KIM & al.[17,18] par exemple, ont comparé les valeurs de  $J_I$  pour du PP à +23°C en choisissant 3 points remarquables de la courbe de traction:

- détermination visuelle de l'initiation  $J_I=1,0 \text{ mJ/mm}^2$
- intersection avec la droite de pente  $C_{o+5\%}$   $J_I=2,0 \text{ mJ/mm}^2$
- instabilité (rupture)  $J_I=4,4 \text{ mJ/mm}^2$

La détermination visuelle (*qui est la seule méthode effectivement liée au phénomène d'initiation*) présente 2 inconvénients majeurs: ① son utilisation est impossible pour un grand nombre de polymères et ② elle est souvent imprécise et relativement "subjective". Nous aurons encore l'occasion au cours de ce chapitre de revenir sur cette épineuse question de la détermination du point d'initiation.

- Après avoir mesuré  $F_{init}$ , on calcule une valeur de  $K$  "à valider":

$$K_q = \frac{F_{init}}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad \{.IV.A.1.d.3.\}$$

On peut trouver dans la littérature de nombreuses propositions pour le calcul de la fonction  $f(a/W)$  [15,16,19-22].

- Il faut ensuite vérifier que l'extension de la zone plastique est faible par rapport aux dimensions de l'éprouvette et que cette dernière est, dans la plus grande partie de son épaisseur, en état de déformation plane. La norme impose pour cela que:

$$B, a, (W - a) > 2,5 \cdot \left( \frac{K_q}{\sigma_y} \right)^2 \quad \{.IV.A.1.d.4.\}$$

Si ce critère de taille est respecté, on peut déclarer que  $K_q$  est égal à  $K_{cI}$  le facteur d'intensité de contrainte critique en état de déformation plane.

- Le taux de restitution d'énergie est calculé grâce à l'équation N°{IV.A.1.b.1} habituellement écrite sous la forme:  $G_{I(c)} = \frac{E_{el(c)}}{B \cdot W \cdot \Phi}$  {IV.A.1.d.5.} où la fonction

$$\Phi\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{C}{\left(dC/d\left(\frac{a}{W}\right)\right)} \quad \{.IV.A.1.d.6.\} \text{ est appelée "facteur de calibration d'énergie".}$$

On peut accéder à cette fonction  $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$  de différentes façons:

- existence dans la littérature de tableaux de valeurs de  $\Phi$  pour certains types d'éprouvettes [23],

- détermination expérimentale ou théorique [24] de la loi de variation de la compliance avec  $a/W$ .
- compte-tenu du fait que  $G$  est équivalent à  $J$  dans le cas linéairement élastique, extrapolation à ce cas des méthodes normalisées [25] ou non [26] de calcul de l'intégrale  $J$ .

Dans le paragraphe précédent nous avons évoqué le fait que la propagation d'une fissure peut être stable ou instable. Voyons rapidement quelle est l'origine de ces 2 types de comportement.

### .IV.A.1.e. Propagation stable ou instable de fissure :

L'étude de la transition stable-instable est très importante car, bien que celle-ci soit, dans son essence, fondamentalement différente de la transition fragile-ductile, des inter-dépendances étroites peuvent exister entre ces 2 transitions de comportement: propagation instable et comportement fragile se favorisent mutuellement et il en est de même pour la propagation stable et le comportement ductile.

Une fissure se propage de manière instable lorsque cette propagation ne nécessite pas l'apport d'énergie supplémentaire par le milieu extérieur: L'énergie nécessaire à la propagation est entièrement fournie par l'énergie de déformation élastique emmagasinée dans l'éprouvette au moment de l'initiation.

La fissure se propage donc de manière instable lorsque, après initiation, la force motrice effectivement disponible croît à déplacement constant:

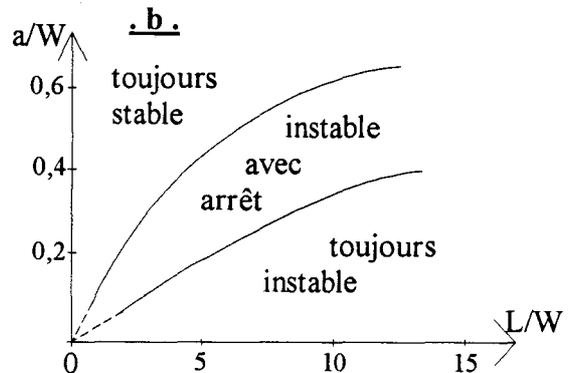
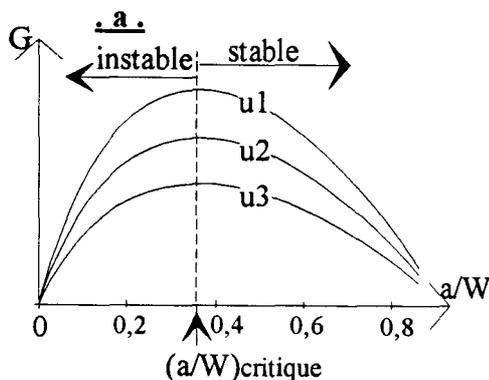
$$\left( \frac{dG}{da} \right)_{u=cste} > 0$$

{.IV.A.1.e.1.}

Si l'on représente la variation de  $G$  à déplacement constant en fonction de la longueur d'entaille ( $a/W$ ) dans une éprouvette SENB telle que  $S=4.W$  (cf fig N°.IV.A.1.e.1.a.), on voit que l'initiation sera suivie:

- d'une propagation instable pour les longueurs d'entaille inférieures à  $0,36.W$ ,
- d'une propagation stable pour les longueurs d'entaille supérieures à  $0,36.W$ .

**Figs N°.IV.A.1.e.1.a & b:** critères géométriques de stabilité des éprouvettes SENB.  
**.a.** variation de  $G$  avec  $a/W$  ( $S=4.W$ ) pour 3 valeurs ( $u_3 < u_2 < u_1$ ) du déplacement.  
**.b.** différents modes de propagation (dans l'hypothèse ou  $G_{c-prop} = G_{c-init}$ ).



On peut également prévoir un éventuel arrêt de la propagation instable accompagné d'une transition instable→stable avant la rupture complète de l'éprouvette. Il faut pour cela que l'énergie élastique emmagasinée à l'initiation soit inférieure à l'énergie nécessaire à la propagation à travers la totalité du ligament restant:

$$G_c \cdot \Phi \cdot (B \cdot W) < G_c \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right) \cdot (B \cdot W) \quad \{.IV.A.1.e.2.\}$$

Il est ainsi théoriquement possible de prévoir le mode de propagation en fonction de la géométrie de l'éprouvette et de la longueur de l'entaille (cf Fig N°.IV.A.1.e.1.b.).

En fait, dans la réalité, de nombreux éléments viennent compliquer la prévision de la transition stable-instable:

- La force motrice critique nécessaire à la propagation ( $G_{c-prop}$ ) est bien souvent différente de celle à l'initiation ( $G_{c-init}$ ). Le critère d'arrêt devient alors:

$$[G_{c-init} \cdot \Phi] \cdot (B \cdot W) < \left[ G_{c-prop} \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right) \right] \cdot (B \cdot W) \quad \{.IV.A.1.e.3.\}$$

- Un dispositif de chargement<sup>5</sup> n'étant jamais infiniment rigide, dans le calcul de G, il ne faut pas considérer l'énergie élastique et/ou la compliance de l'éprouvette seule mais celle(s) de l'ensemble éprouvette+dispositif de chargement.

On voit que les concepts de base de la LEFM exposés ici ne permettent pas de traiter le cas des matériaux non linéairement élastiques et/ou ductiles ou d'expliquer par exemple que l'on puisse parfois observer une croissance stable de fissure **précédant** l'instabilité. Il nous faut pour cela utiliser les concepts de la PYFM.

## .IV.A.2. Mécanique élasto-plastique de la rupture :

### .IV.A.2.a. Courbe de résistance à la fissuration :

Le concept de courbe de Résistance à la fissuration (*courbe R*) a été introduit par IRWIN [27] pour caractériser la résistance à la fissuration lente de matériaux présentant une certaine ductilité en tête de fissure. Une courbe R est en fait une courbe de variation de la tenacité avec l'avancée de fissure ( $\delta a$ ).

De manière générale, on admet qu'une fissure peut s'initier puis progresser lorsqu'un paramètre ( $K$ ,  $G$  ou  $J$ ) représentant l'action du milieu extérieur en tête de fissure devient égal<sup>6</sup> à la résistance à la fissuration ( $K_R$ ,  $G_R$  ou  $J_R$ ) du matériau.

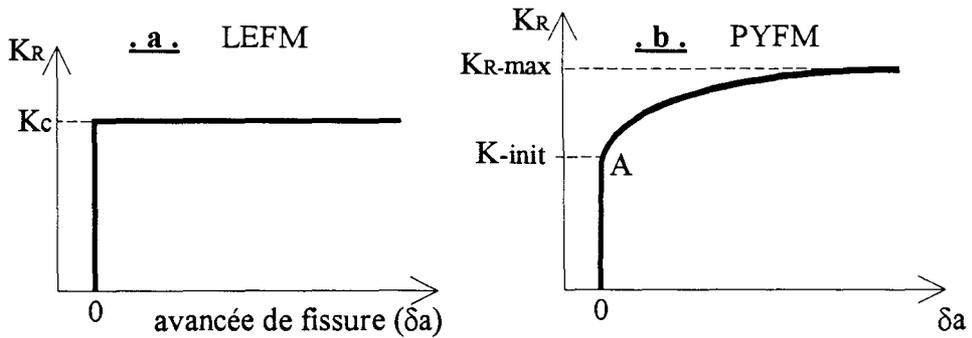
- Pour un matériau parfaitement fragile (LEFM), l'absence de déformation plastique en tête de fissure fait que la structure du matériau et sa résistance à la fissuration n'évoluent pas au cours de la propagation (cf fig N°.IV.A.2.a.1.a.). La tenacité du matériau peut donc être représentée par un paramètre critique unique ( $K_c$  ou  $G_c$ ).

<sup>5</sup> Par.ex: machine de traction+dispositif complet de fixation de l'éprouvette.

<sup>6</sup> Lorsque la fissure se propage de manière lente et stable, on admet qu'il y a équilibre à chaque instant entre la "force motrice" ( $K$ ,  $G$  ou  $J$ ) et la résistance à la fissuration ( $K_R$ ,  $G_R$  ou  $J_R$ ).

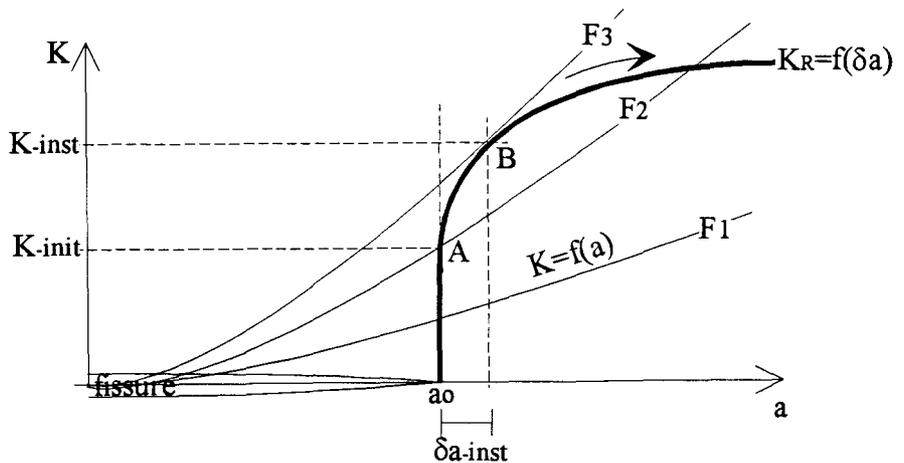
- Pour un matériau ductile (PYFM), l'augmentation progressive de la déformation plastique en tête de fissure au cours de l'initiation et de la propagation provoque une augmentation puis une stabilisation de sa résistance à la fissuration (cf fig N°IV.A.2.a.1.b.). La tenacité du matériau ne peut plus alors être représentée par un paramètre critique unique ( $K_c$  ou  $G_c$ ) mais elle peut l'être par l'une des ses courbes R ( $K_R$ ,  $G_R$  ou  $J_R = f(\delta a)$ ).

Fig N° IV.A.2.a.1.: Allures des courbes R en LEFM (a) et en PYFM (b).



Une courbe R est théoriquement indépendante de la longueur initiale de fissure et peut expliquer le fait qu'une fissuration stable puisse précéder l'instabilité. Considérons une éprouvette contenant une fissure de longueur initiale  $2.a_0$ , que l'on soumet à un essai de traction à **force contrôlée croissante**. Nous avons représenté sur la figure N°IV.A.2.a.2.: la courbe R ( $K_R=f(\delta a)$ ) du matériau ainsi que les courbes  $K=f(a)$  pour 3 forces appliquées ( $F_1 < F_2 < F_3$ ).

Fig N° IV.A.2.a.2.:  
Prévision de la propagation de fissure grâce au concept de courbe R.



L'essai peut être décomposé en 3 phases successives:

- ① Tant que  $F < F_2$  (i.e:  $K < K_{init}$ ), la fissure ne progresse pas.
- ② Pour  $F_2 < F < F_3$  (i.e:  $K_{init} < K < K_{inst}$ ), la fissure progresse de manière stable car, à force appliquée constante, une avancée infinitésimale de la fissure provoque une augmentation de  $K_R$  supérieure à celle de  $K$ .
- ③ Lorsque  $F = F_3$  (i.e:  $K = K_{inst}$ ), la courbe  $K=f(a)$  devient tangente à la courbe R du matériau. Si la force appliquée reste constante, la propagation devient instable car une avancée infinitésimale de la fissure provoque une augmentation de  $K$  supérieure à celle de  $K_R$ .

On peut faire 2 remarques:

- La position du point d'instabilité (B) dépend de la forme des courbes  $K=f(a)$  donc de la longueur de fissure initiale  $a_0$ . La valeur  $K_{inst}$  mesurée lors d'un essai n'est donc pas, contrairement à  $K_{init}$ , une véritable caractéristique intrinsèque du matériau.
- Si l'essai est réalisé non pas à force imposée mais à déplacement imposé croissant, il est possible que le point B soit dépassé sans qu'il y ait apparition d'une instabilité car l'avancée de fissure entraîne une augmentation de la compliance de l'éprouvette et donc une chute de la force appliquée après passage par le maximum  $F=F_3$ .

Disons pour terminer que le concept de courbe R n'est utilisable que lorsque la déformation plastique est limitée à la tête de fissure et que la majeure partie de l'éprouvette conserve un comportement élastique.

#### **.IV.A.2.b. Concept de Specimen Strength Ratio :**

En partant des idées de BENBOW et ROESLER [28] sur les notions d'échelle d'énergie, PUTTICK [29,30] a développé une théorie des transitions fragile-ductile débouchant entre autres sur la conclusion qu'un essai de rupture peut être caractérisé par une "longueur critique"<sup>7</sup>:  $l_c = \alpha \cdot (K_c / \sigma_y)^2$  ou  $\alpha$  est un scalaire ne dépendant que de la géométrie de l'essai et que c'est la valeur de  $l_c$  qui détermine la tendance du matériau à adopter un comportement fragile (*faible valeur de  $l_c$* ) ou ductile (*valeur élevée de  $l_c$* ).

On retrouve des notions voisines dans la norme ASTM E399 [15] qui suggère d'utiliser un paramètre sans dimension nommé "Specimen Strength Ratio" (*abrév: SSR; symbole:  $R_s$* ) lorsque, lors d'un essai de détermination de  $K_{Ic}$ , l'écart à la linéarité est trop important ou que les dimensions de l'éprouvette sont insuffisantes.

Le SSR est toujours de la forme:  $R_s = \beta \cdot (F_{max} / \sigma_y)$  ou  $\beta$  est ici aussi un paramètre ne dépendant que de la géométrie de l'essai et  $F_{max}$  est la force maximale enregistrée au cours de l'essai.

On voit que le SSR de la norme E399 et la "longueur critique" de PUTTICK ont des significations très voisines puisque, comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, au cours d'un essai, la force  $F_{max}$  est en principe celle qui correspond à  $K_{inst}$ , que la propagation soit de type stable ou instable.

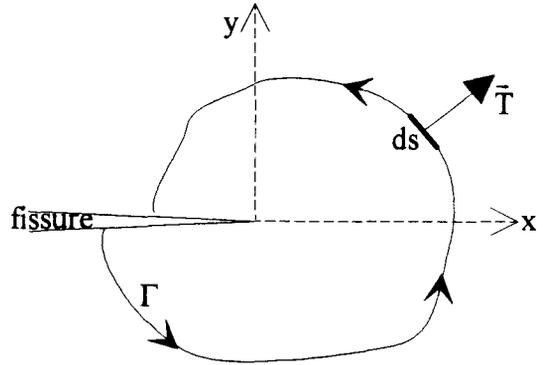
Le SSR n'est donc pas une caractéristique intrinsèque d'un matériau mais un moyen de comparer les tendances respectives à la fragilité ou à la ductilité de matériaux testés dans des conditions identiques d'un point de vue géométrique.

<sup>7</sup> Cette longueur critique peut être par exemple la taille de la zone plastique (cf § .IV.A.1.c.).

### .IV.A.2.c. Concept d'intégrale J :

J.R.RICE [5] a eu, dans le domaine de la PYFM, une influence aussi déterminante que celle de A.A.GRIFFITH en LEFM lorsqu'il a démontré que, dans le cas d'une fissure contenue dans le plan  $\bar{x}\bar{z}$  et dont le front est parallèle à  $\bar{z}$  (cf fig ci-contre), l'intégrale

$$J = \int_{\Gamma} \left( W \cdot dy - \vec{T} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial x} \cdot ds \right) \quad \text{[IV.A.2.c.1.]}^8$$



est indépendante du contour  $\Gamma$  et est identiquement nulle lorsque ce contour  $\Gamma$  est fermé (i.e. il n'y a pas de fissure). On peut en fait considérer que  $J$  représente la composante du flux d'énergie traversant  $\Gamma$ , due à la singularité liée à la présence de la fissure.

Par la suite, en utilisant l'équation  $J = -\frac{1}{B} \cdot \left( \frac{dU}{da} \right)_{u=cste}$  [IV.A.2.c.2.],

BEGLEY et LANDES [31-33] qui travaillaient sur des matériaux métalliques, ont montré que:

- $J$  est identique à  $G$  dans le cas où le matériau est linéairement élastique et fragile,
- $J$  peut être un critère de rupture pour les matériaux élasto-plastiques: La fissure s'initie lorsque  $J$  atteint une valeur critique  $J_c$  qui est une caractéristique intrinsèque du matériau.

Une limite importante du concept d'intégrale  $J$  est due au fait que RICE a traité le cas des matériaux qui, soumis à une contrainte croissante, obéissent d'abord aux lois de l'élasticité linéaire puis à celles incrémentales de la plasticité en les assimilant à des matériaux élastiques non linéaires. Cette hypothèse simplificatrice n'est plus acceptable lorsqu'il y a déchargement et ceci a pour conséquence que l'équation N°.IV.A.2.c.1. n'est valable que lorsque le chargement est continûment croissant.

**L'intégrale  $J$  peut donc bien caractériser l'initiation de la fissure mais pas sa propagation [34].**

En ce qui concerne la détermination expérimentale de  $J_c$  (à l'initiation), on peut remarquer que les différentes méthodes de calcul que l'on trouve dans la littérature [25,26] et qui permettent de calculer  $J$  à partir de l'énergie ( $U$ ) donnent des résultats tout à fait cohérents mais que, par contre, le problème de la détermination du point exact d'initiation est loin d'être résolu, en particulier dans le cas des polymères.

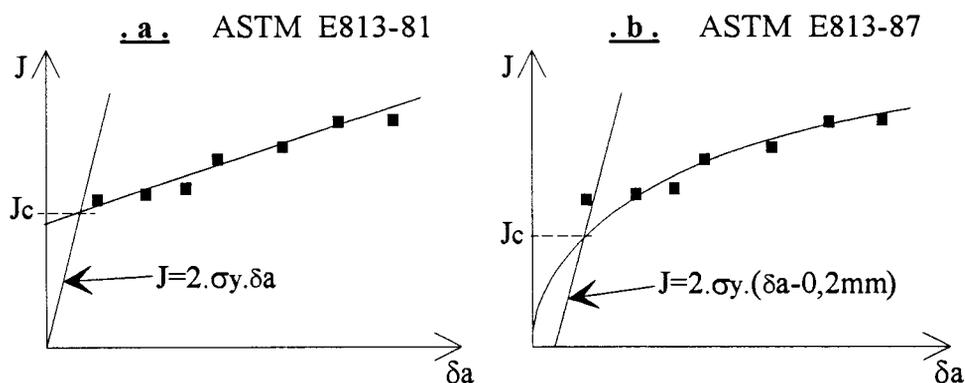
Dans le cas des métaux, la norme ASTM E813-81 [25] suppose que la courbe  $J = f(\delta a)$  est une droite et que  $J_c$  correspond à l'intersection de cette droite avec la droite d'érousement  $J = 2 \cdot \sigma_y \cdot \delta a$  (cf fig N°.IV.A.2.c.1.a).

<sup>8</sup>  $\Gamma$  est un contour entourant le front de fissure et joignant les 2 lèvres de cette dernière;  $W$  est la densité d'énergie de déformation (y compris de déformation plastique);  $\vec{T}$  est le vecteur traction (orienté vers l'extérieur de  $\Gamma$ ) s'exerçant sur l'arc  $ds$ ;  $\vec{u}$  est le vecteur déplacement de l'arc  $ds$ ;  $s$  est l'abscisse curviligne sur le contour  $\Gamma$ .

<sup>9</sup>  $B$  est l'épaisseur de l'éprouvette,  $a$  est la longueur de fissure,  $U$  est l'énergie fournie par le milieu extérieur, c'est à dire l'aire sous la courbe force-déplacement ( $U = E_{elast} + E_{plast}$ ),  $u$  est le déplacement.

La norme ASTM E813-87 [35] prévoit quant-à elle que la courbe  $J = f(\delta a)$  suit une loi puissance de la forme  $J = A \cdot \delta a^n$  et que  $J_c$  est la valeur de  $J$  à l'intersection de cette courbe avec la droite  $J = 2 \cdot \sigma_y \cdot (\delta a - 0,2 \text{ mm})$  (cf fig N°.IV.A.2.c.1.b.). Ce qui ne correspond plus à l'initiation proprement dite mais à une avancée de la fissure de 0,2mm.

Fig N°.IV.A.2.c.1.



Depuis quelques années, ces 2 normes ASTM ont été utilisées pour essayer de quantifier la tenacité de polymères et de composites présentant une ductilité ou une non linéarité trop élevées pour que l'on puisse leur appliquer les concepts de la LEFM [36-42].

La norme E813-81 semble être applicable aux polymères pour lesquels la déformation par cisaillement entraîne effectivement un émoussement du fond de fissure avant l'initiation. Cependant de nombreux travaux ont montré que, pour d'autres polymères, on n'observe pas d'émoussement du fond de fissure avant l'initiation, en particulier lorsque la déformation par craquelures est le mécanisme de déformation principal. Les normes ASTM ne correspondent plus alors au comportement réel du matériau et conduisent à des valeurs erronées de  $J_c$  [38,43-49].

Un certain nombre de méthodes ont été proposées pour déterminer la tenacité à l'initiation de ces polymères d'une manière plus réaliste:

- NARISAWA & TAKEMORI [44] utilisent la norme ASTM E813-81 mais négligent la droite d'émoussement et considèrent que le point d'initiation correspond à l'intersection avec l'axe  $\delta a = 0$ .
- MAI & POWELL [48,49] utilisent le concept de "travail spécifique essentiel de rupture" (*specific essential fracture work:  $w_e$* ) introduit par COTTERELL & al. [50]. Les valeurs de  $w_e$  qu'ils mesurent sont tout à fait comparables à celles de  $J_c$  déterminées suivant la méthode de NARISAWA & TAKEMORI.
- J.ZHOU & al. déterminent  $J_c$  lors d'un essai de traction unique en faisant, dans le déplacement, la part de ce qui est dû à la déformation élastique, à la déformation plastique et à la propagation de fissure [51].
- KIM & al. n'utilisent pas les méthodologies recommandées par l'ASTM mais calculent  $J_c$  grâce à l'énergie ( $U$ ) à l'initiation pour des séries d'éprouvettes ayant des longueurs initiales de fissure différentes [17,45,46,52,53]. L'initiation est déterminée visuellement,

ce qui, comme nous l'avons déjà dit, peut faire apparaître un certain nombre d'imprécisions.

- LEE & al. déterminent  $J_c$  en mesurant le taux d'hystérésis lors de séries d'essais comportant une phase de chargement suivie d'une phase de déchargement [54,55]. Ici aussi, les résultats sont proches de ceux obtenus grâce à la méthode E813-81 en négligeant la droite d'émoussement.

On voit donc que la question de la détermination de  $J_c$  reste encore largement ouverte et donne d'ailleurs lieu parfois à de vives discussions [44,56,57].

#### **.IV.A.2.d. Ouverture en fond de fissure :**

La notion de CTOD ( $\delta$ ) a été définie précédemment (cf § .IV.A.1.c.). Il est communément admis, en déformation plastique étendue, qu'il existe une valeur critique ( $\delta_c$ ) caractéristique du matériau au-delà de laquelle la rupture brutale se produit.

Le CTOD est relié aux autres caractéristiques du matériau:

$$\delta = \frac{(K_I)^2}{\lambda \cdot E \cdot \sigma_y} \quad \text{en contrainte plane et} \quad \delta = \frac{(K_I)^2 \cdot (1 - \nu^2)}{\lambda \cdot E \cdot \sigma_y} \quad \text{en déformation plane}$$

( $\lambda$  est une constante variant suivant les auteurs et le confinement de la zone plastique entre 1 et 2,3).

Nous n'en dirons pas plus au sujet de ce concept de CTOD que nous n'avons pas utilisé expérimentalement pour caractériser la tenacité de nos matériaux.

### **.IV.A.3. Application de la mécanique de la rupture aux matériaux composites :**

Toutes les notions de mécanique de la rupture (LEFM & PYFM) qui ont été introduites dans ce chapitre ont été initialement développées pour analyser le comportement de matériaux homogènes et isotropes. Deux caractéristiques que n'ont pas les composites à fibres courtes moulés par injection.

C'est surtout le caractère hétérogène de ces composites qui va limiter de manière importante les possibilités d'utilisation de la mécanique de la rupture.

Les éprouvettes que nous avons utilisées lors des essais contiennent une entaille qui a une longueur de quelques millimètres ou de quelques dizaines de millimètres et qui est de grande taille par rapport aux hétérogénéités (*fibres, microdéfauts, etc...*). On peut donc assez raisonnablement estimer que les notions précédentes développées pour des matériaux homogènes (*notamment celles se rapportant à l'énergie de rupture*) restent valables dans le cas des composites à fibres courtes orientées de manière à peu près isotrope.

Nous avons vu par contre dans les chapitres précédents que la rupture d'une pièce injectée ou d'une éprouvette non entaillée s'initie à partir de microfissures dont la taille est du même ordre de grandeur que celle des hétérogénéités.

Les phénomènes se passent alors à une toute autre échelle et il serait illusoire de vouloir utiliser à l'échelle microscopique des caractéristiques ( $K_c$ ,  $G_c$  ou  $J_c$ ) mesurées à l'échelle macroscopique en assimilant le composite à un matériau homogène.

Nous ne pourrions donc pas, contrairement à ce qui est fait couramment dans des matériaux homogènes<sup>10</sup> comme les métaux, utiliser ces caractéristiques macroscopiques pour prévoir par exemple l'initiation et la propagation dans la matrice, d'une microfissure initiée à partir d'une fibre transverse ou pour calculer la contrainte à la rupture du composite à partir de la géométrie des microfissures présentes dans la matrice après injection.

Les caractéristiques macroscopiques que nous allons mesurer doivent donc être plutôt considérées comme des données quantitatives permettant ① d'établir une "échelle de tolérance aux défauts" [58] et ② de préciser les influences des différents paramètres de l'étude sur les phases successives du processus de rupture.

---

Nous allons maintenant aborder l'étude expérimentale sur éprouvettes entaillées au cours de laquelle nous utiliserons les concepts de mécanique de la rupture qui viennent d'être rappelés.

Cette étude expérimentale est scindée en 2 sous-chapitres ayant chacun des objectifs spécifiques:

- §.IV.B. **Comportement en sollicitation quasi-statique**: Etude quantitative des phases d'initiation, de développement stable de l'endommagement et de l'instabilité éventuelle ainsi que des mécanismes microscopiques d'endommagement et de rupture associés.
- §.IV.C. **Comportement en sollicitation dynamique**: Influence de la vitesse de sollicitation sur les phénomènes précédents et étude quantitative de l'instabilité et de la phase de propagation dynamique de la fissure.

---

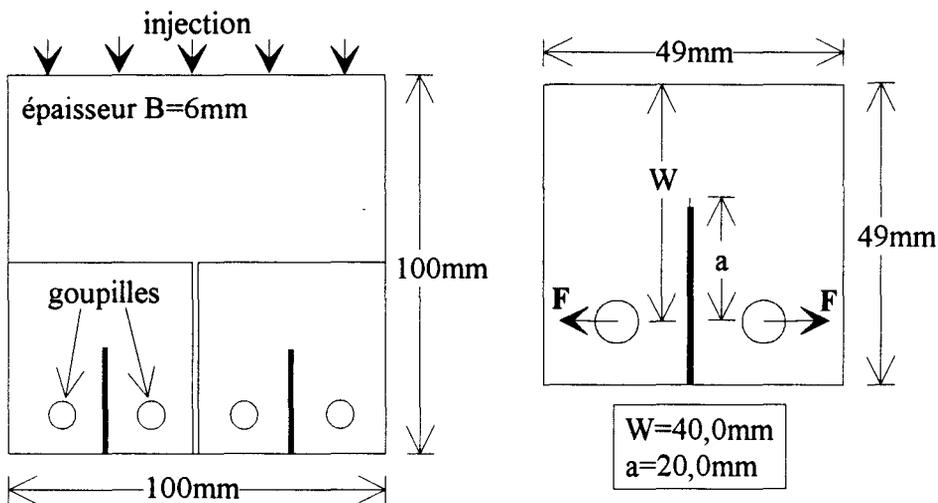
<sup>10</sup> Plus exactement: pouvant être considérés comme homogènes à l'échelle des microfissures qui sont à l'origine de leur rupture.

## .IV.B. COMPORTEMENT EN SOLLICITATION QUASI-STATIQUE

### .IV.B.1. Procédures expérimentales :

#### Géométrie des éprouvettes, entaillage:

Tous les essais ont été réalisés sur des éprouvettes type CT découpées dans les plaques de 100×100×6mm de la manière indiquée ci-dessous.



Après essai de différentes orientations et méthodes d'entaillage (*cf* §.IV.B.3. *remarques 1 & 2*), nous avons choisi de réaliser toutes les entailles parallèlement à la direction d'injection grâce à une micro-scie diamantée de marque BUEHLER ayant les caractéristiques suivantes:

- diamètre: 100mm;
- épaisseur: 0,5mm;
- biseau à 45° à la périphérie;
- rayon de courbure à la pointe du biseau (*et en fond d'entaille*):  $\approx 10\mu\text{m}$ ;
- vitesse de rotation:  $\approx 60\text{T/min}$ ;
- lubrification à l'eau.

#### Conditions de sollicitation:

Les éprouvettes entaillées ont été sollicitées en traction à la vitesse de 10mm/min et aux températures suivantes: -70; -40; -10; +20; +50 et +80°C.

#### Mesure du déplacement:

Le déplacement étant mesuré au niveau des gouilles de traction, il était indispensable d'effectuer une correction d'indentation pour chaque essai conformément aux recommandations de l'EGF [16] :  $u_{\text{corrigé}} = u_{\text{mesuré}} - u_{\text{indentation}}$ .

Nous avons relevé les courbes d'indentation ( $u_{indentation} = f(F)$ ) pour chaque matériau et chaque température au cours d'essais de traction sur éprouvettes non entaillées réalisés à la vitesse de 1,25mm/min de manière à ce que la vitesse de montée en charge soit sensiblement la même que lors des essais sur éprouvettes entaillées

Par la suite nous noterons simplement "u" le déplacement corrigé.

### Calcul du facteur d'intensité de contrainte K:

Les facteurs d'intensité de contrainte ont été calculés grâce à la formule:

$$K = \frac{F}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad \{\text{IV.B.1.1.}\}$$

dans laquelle nous avons utilisé la fonction proposée par l'ASTM [15,19] et l'EGF [16]:

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = f(R) = \frac{(2+R)}{(1-R)^{3/2}} \cdot \left[0,886 + 4,64 \cdot R - 13,32 \cdot R^2 + 14,72 \cdot R^3 - 5,6 \cdot R^4\right] \quad \{\text{IV.B.1.2}\}$$

qui est théoriquement précise à  $\pm 0,5\%$  pour  $R=a/W$  compris entre 0,2 et 1. Le point d'initiation a été fixé soit à la force maximale soit à l'intersection avec la droite  $C_0+5\%$  comme indiqué précédemment (cf §.IV.A.1.d).

### Détermination de la longueur de fissure :

La norme ASTM E561-81, relative à la détermination expérimentale des courbes-R ( $K_R = f(\delta a)$ ), préconise de calculer la longueur effective<sup>1</sup> de fissure ( $a_{eff}$ ) à partir de la compliance de l'éprouvette [59]. Il faut pour cela connaître la relation liant la compliance (C) à la longueur de fissure (a) ou à la longueur réduite (a/W).

Nous avons mesuré la compliance d'un grand nombre d'éprouvettes différant les unes des autres par le matériau, la longueur d'entaille, la température ou la vitesse de sollicitation et nous avons utilisé un logiciel d'ajustement de courbe afin de trouver un modèle mathématique permettant de relier longueur de fissure et compliance (cf Annexe .VI.H.2.a.). En nous inspirant des travaux de KAPP & al. [24], nous avons établi et vérifié expérimentalement les relations suivantes que nous avons utilisées systématiquement par la suite pour calculer les longueurs des fissures dans les éprouvettes de type CT:

$$y = \frac{1}{1 + \sqrt{2,335 + \left(\frac{C}{C_{0,5}}\right)}} \quad \{\text{IV.B.1.3}\}$$

$$\left(\frac{a}{W}\right) = 1,002794 \cdot (-0,228 - 0,252 \cdot y + 4,60 \cdot y^2 - 4,41 \cdot y^3 + 1,29 \cdot y^4)$$

Les compliances C et  $C_{0,5}$  sont mesurées sur le même matériau sollicité à la même vitesse et à la même température mais  $C_{0,5}$  correspond à:  $a=W/2$  c'est-à-dire à la compliance au démarrage de l'essai.

<sup>1</sup> La longueur effective est la longueur physique augmentée de la taille de zone plastique:  $a_{eff} = a_{phys} + r_y$

La norme ASTM E813-81 [25] relative à la détermination de l'intégrale J pour les métaux prévoit que la longueur de fissure doit être mesurée au microscope à la fin de l'essai après coloration de la fissure et rupture fragile du ligament restant.

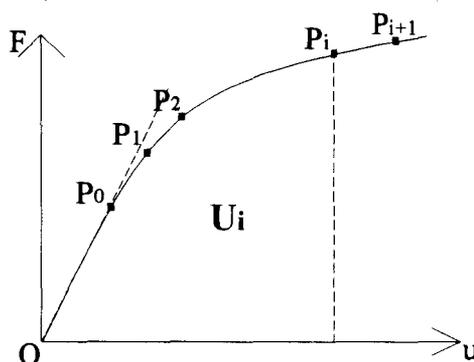
Comme de nombreux chercheurs travaillant sur d'autres types de polymères [51,54,55], nous avons constaté que, dans le cas des composites PP+30%FV, il est quasiment impossible de repérer visuellement la longueur de fissure après rupture fragile du ligament restant.

Nous avons donc utilisé la même méthode de calcul de la longueur de fissure à partir de la compliance que lors de la détermination des courbes R.

### Détermination de l'intégrale J :

Pour calculer la valeur de l'intégrale J à partir de l'énergie de déformation (U), nous avons utilisé la méthode itérative proposée par la norme ASTM E813-81 :

$U_i$  est l'aire sous la courbe force-déplacement entre le point O et le point  $P_i$  ;  $a_i$  est la longueur de fissure au point  $P_i$  ;  $J_i$  est la valeur de J au point  $P_i$  ;  $P_0$  est le point situé à la fin de la partie linéaire de la courbe force-déplacement.



$$\beta_i = \frac{2 \cdot a_i}{W - a_i}$$

$$\alpha_i = \sqrt{\beta_i^2 + 2 \cdot \beta_i + 2} - \beta_i - 1$$

$$f\left(\frac{a_i}{W}\right) = 2 \cdot \frac{1 + \alpha_i}{1 + \alpha_i^2}$$

$$J_o = \left\{ \frac{f(a_o/W) \cdot U_o}{(W - a_o) \cdot B} \right\} \quad \{IV.B.1.4.\}$$

$$J_{i+1} = \left\{ J_i + \frac{f(a_i/W) \cdot (U_{i+1} - U_i)}{(W - a_i) \cdot B} \right\} \cdot \left\{ 1 - \frac{1,76 - 0,76 \cdot (a_i/W)}{(W - a_i)} \cdot (a_{i+1} - a_i) \right\} \quad \{IV.B.1.5.\}$$

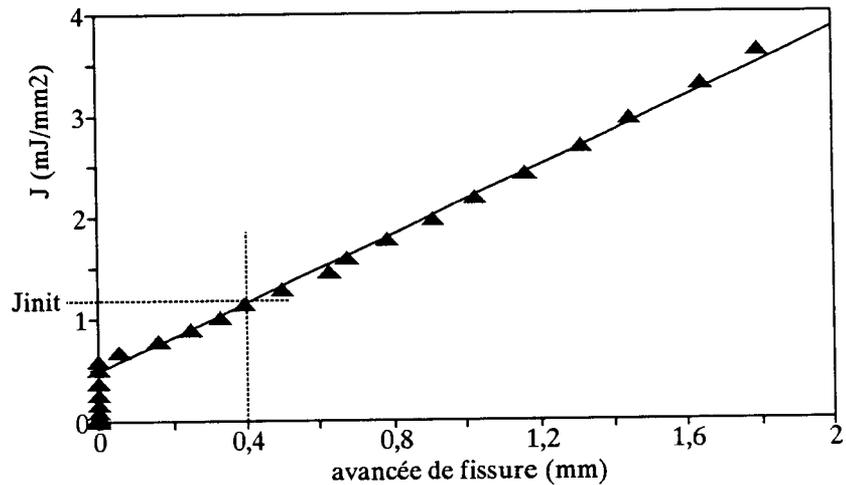
En ce qui concerne le positionnement du point d'initiation, nous nous trouvons confrontés aux données suivantes :

- Les courbes  $J=f(\delta a)$  que nous avons relevées ont presque toujours présenté une allure très linéaire comme prévu par la norme ASTM E813-81 (cf fig N°.IV.B.1.1.).
- Lors des essais, nous n'avons par contre pratiquement jamais observé de véritable émoussement en fond d'entaille avant l'initiation.
- Pour les composites PP+30%FV, nous ne connaissons pas la valeur de  $\sigma_y$  car, en traction conventionnelle, la rupture des éprouvettes se produit avant le seuil d'écoulement.
- Nous avons vu précédemment (cf §.IV.A.2.c.) que le concept de droite d'émoussement est très controversé dans le cas des polymères et qu'aucune méthode de détermination du point d'initiation ne fait véritablement l'unanimité.
- Dans le cas où le comportement est (presque) parfaitement linéairement élastique, J devient identique à G et le point d'initiation est alors arbitrairement fixé par la norme soit à la force maximale soit à l'intersection avec la droite  $C_0+5\%$  .

Nous avons donc décidé

- de ne pas utiliser le concept de droite d'érousement et
- de positionner ce que nous assimilerons au point d'initiation à l'intersection entre d'une part la droite de régression tracée conformément à la norme ASTM E813-81 et d'autre part la droite  $\delta a = 0,4 \text{ mm}$  qui, compte-tenu de la longueur initiale de fissure  $a_o = 20 \text{ mm}$ , correspond à une augmentation de 5% de la compliance initiale (cf fig N°.IV.B.1.1.).

**Fig N°.IV.B.1.1.:**  
 Courbe expérimentale  $J=f(\delta a)$  pour H.30EC à +20°C; détermination de  $J_{init}$ .



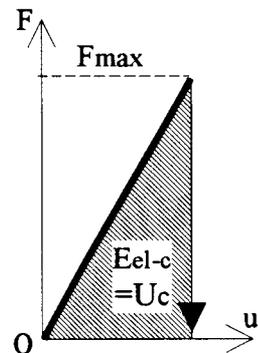
Nous voyons que cette méthode nous donnera des valeurs de  $J_{init}$  vraisemblablement un peu différentes de celles correspondant au "véritable point d'initiation" objet de tant de controverses (cf § .IV.A.2.c.) mais qu'elle a par contre, le mérite d'être parfaitement cohérente avec la méthode de mesure de  $G_c$  recommandée par l'EGF dans le cas linéairement élastique.

### Calcul du taux de restitution d'énergie G :

De manière à ce qu'il y ait une parfaite cohérence entre les méthodes de calcul de  $J$  et de  $G$ , nous avons choisi de calculer  $G$  en extrapolant au cas linéairement élastique la méthode de calcul de  $J$  décrite précédemment:

$$G_{(c)} = \frac{f(a_o/W)}{(W - a_o)} \cdot \frac{E_{el}(c)}{B} \quad \{IV.B.1.6.\}$$

Nous appellerons  $J_{init}$  et  $G_{init}$  les valeurs correspondant au point d'initiation (qui est, pour  $G$ , identique au point "critique" :  $G_{init} \equiv G_c$ ).



Nous avons également vérifié (cf Annexe .VI.H.2.b.) que cette méthode de calcul de  $G$  donne des valeurs pratiquement identiques à celles obtenues à partir de la formule classique:

$$G = \frac{E_{el}}{B \cdot W \cdot \Phi(a/W)} \quad \{IV.B.1.7.\} \quad \text{dans laquelle}$$

$$\Phi(a/W) = \frac{C}{\left( \frac{dC}{d(a/W)} \right)} \quad \{IV.B.1.8.\}$$

## .IV.B.2. Comportement macroscopique :

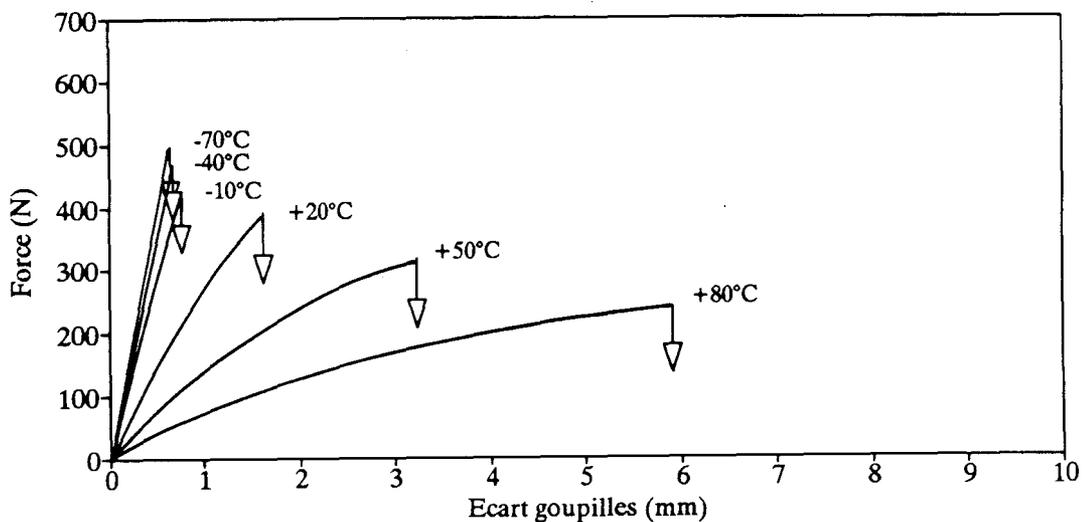
### .IV.B.2.a. Homopolymère non renforcé :

L'homopolymère non renforcé présente le même type de comportement général à toutes les températures: La rupture se produit par propagation instable de fissure(s) et elle est précédée par l'apparition, en avant du fond d'entaille, d'une zone blanchâtre en lumière réfléchie, sombre en lumière transmise, de forme allongée et dont la taille et l'apparence dépendent de la température (*cf photo N°.IV.B.2.a.1.*).

A basse température (*de -70 à -10°C*), cette zone blanchâtre en lumière réfléchie est quasi-inexistante et sa taille augmente ensuite au fur et à mesure que la température croît. A +80°C, sa longueur est d'environ 7,2mm juste avant l'instabilité (*cf photo N°.IV.B.2.a.1.*).

Au niveau des courbes force-déplacement, le développement de cette zone blanchâtre est associé à l'apparition d'un écart à la linéarité qui croît lui aussi avec la température (*cf fig N°.IV.B.2.a.1.*).

Fig N°.IV.B.2.a.1.: H.O, courbes de traction sur éprouvettes CT à 10mm/min



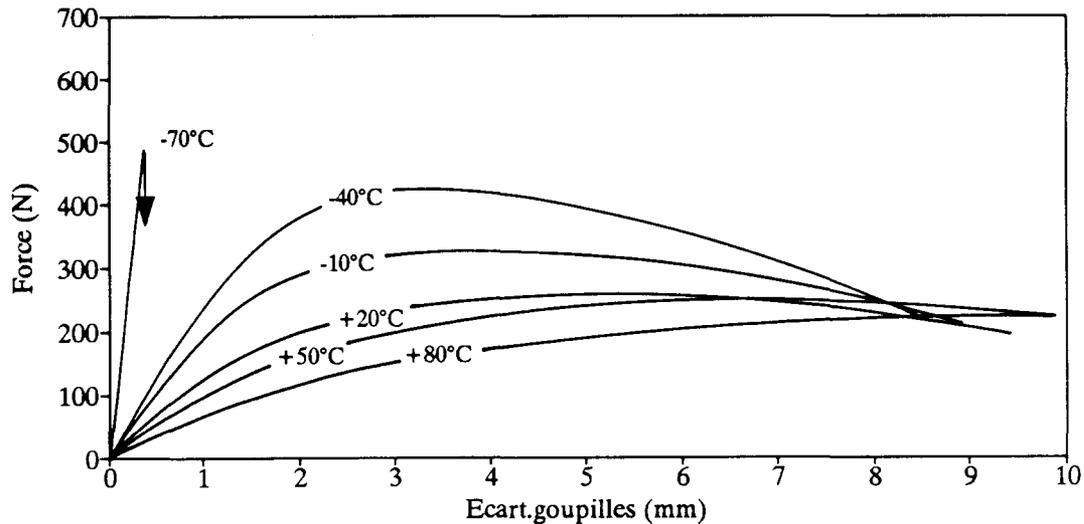
L'observation microscopique révèle que l'aspect de cette zone existant en avant du fond d'entaille (*blanchâtre en lumière réfléchie, sombre en lumière transmise*), est lié à la présence de craquelures rectilignes, de grande taille, grossièrement orthogonales aux axes principaux de traction et ne subissant pas de déviation appréciable en traversant les sphérolites (*cf photo N°.IV.B.2.a.2.*).

On voit donc qu'en présence d'une entaille, l'homopolymère non renforcé présente une rupture globalement fragile et ceci même à des températures très supérieures à la température de transition fragile-ductile observée sur éprouvettes non entaillées (*cf §.III.*). Cette rupture fragile est due à la propagation instable de fissure(s) issue(s) de la dégénérescence de craquelures dont le développement est favorisé par la triaxialité de contraintes existant en avant du fond d'entaille.

### IV.B.2.b. Copolymère non renforcé :

A  $-70^{\circ}\text{C}$ , la rupture est de type fragile (*cf photo et fig N°IV.B.2.b.1.*). Aux températures plus élevées, le comportement devient beaucoup plus ductile. Dans la zone située en avant du fond d'entaille, on observe le développement stable d'une zone blanchâtre en lumière réfléchie, sombre en lumière transmise, beaucoup plus étendue que dans le cas de H.0 et présentant une forme très allongée.

Fig N°IV.B.2.b.1.: C.0, courbes de traction sur éprouvettes CT à 10mm/min



L'observation microscopique révèle que, comme dans le cas de H.0, l'aspect particulier de cette zone est dû à l'apparition de craquelures dans le polymère. Mais ici, les craquelures présentent un certain nombre de caractéristiques tout à fait originales déjà évoquées au chapitre précédent (*cf §.III.A.1.b.*):

Elles sont extrêmement nombreuses, de très petite taille et systématiquement initiées sur les nodules d'élastomère. La petite taille des craquelures visibles dans C.0 est due au fait que leur extension semble bloquée lorsqu'elles rencontrent d'autres craquelures ou d'autres nodules et que l'augmentation de leur épaisseur semble limitée par l'adhésion entre nodules et matrice PP. Dans la zone située en avant du fond d'entaille, le copolymère est parcouru par un **réseau extrêmement serré de micro-craquelures** entourant des îlots de polymère apparemment très peu déformé (*cf photo N°IV.B.2.b.2.*).

L'observation macroscopique plus détaillée montre que cette zone sombre en lumière transmise présente en fait une structure complexe et qu'elle est composée de 2 zones relativement distinctes (*cf photo N°IV.B.2.b.3.*):

- En peau, à proximité de la surface de l'éprouvette, la zone sombre affectée par les craquelures a une forme plutôt elliptique.
- En coeur, par contre, cette zone sombre a une forme de pointe très allongée, assez comparable à la forme de la zone plastique du modèle de DUGDALE (*cf §.IV.A.1.c.*).

On remarque également que:

- Jusqu'à +20°C, on n'observe pratiquement aucun émoussement du fond d'entaille avant initiation. Après initiation, la rupture se produit par propagation stable d'une fissure extrêmement acérée (*cf photo N°.IV.B.2.b.4.*) à travers le réseau de micro-craquelures décrit précédemment qui continue à se développer en avant de la fissure au fur et à mesure de la propagation de cette dernière.
- A +80°C, le fond d'entaille devient très émousé et on voit qu'en lumière transmise la zone située en avant de ce dernier est beaucoup plus translucide qu'à plus basse température (*cf photo N°.IV.B.2.b.5.*). Ceci est lié à une diminution de la déformation par craquelures au profit de celle par cisaillement. Ce développement de la déformation par cisaillement à haute température est associé à une contraction latérale très importante en avant du fond d'entaille: L'épaisseur de l'éprouvette dans cette zone diminue de plusieurs centaines de microns.
- A +50°C, le comportement est intermédiaire entre ceux observés à +20 et +80°C: La déformation par craquelures est prépondérante dans la zone de coeur (*cf photo N°.IV.B.2.b.1.: zone sombre en forme de pointe toujours bien visible*) mais c'est celle par cisaillement qui est prépondérante en peau (*zones de forme elliptique très estompées*).

#### **.IV.B.2.c. Composites, ensimage AVEC agent de couplage :**

Notons tout de suite que, quelle que soit la température, les éprouvettes en H.30EC et C.30EC présentent des comportements pratiquement identiques: on n'observe pas de différences sensibles de comportement liées à la nature de la matrice, aussi bien en ce qui concerne l'aspect macroscopique des éprouvettes qu'en ce qui concerne l'allure des courbes force-déplacement (*cf figs N°.IV.B.2.c.1 & 2.*).

A -70 et -40°C, l'initiation est suivie par une propagation instable de la fissure sur environ 10 à 15mm. A plus haute température (-10 à +80°C) par contre, la propagation est presque toujours entièrement stable.

**Fig N°.IV.B.2.c.1.: H.30EC, courbes de traction sur éprouvettes CT à 10mm/min**

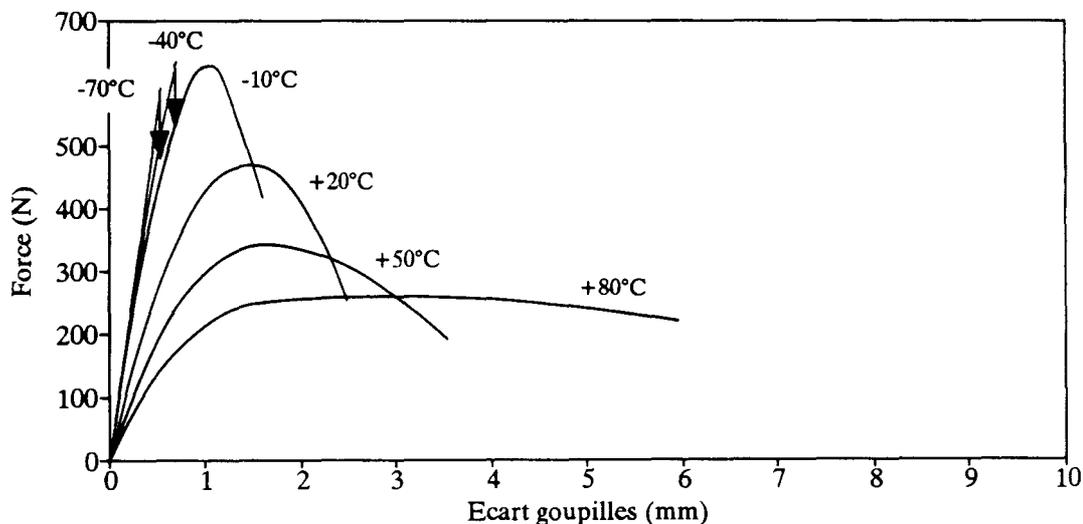
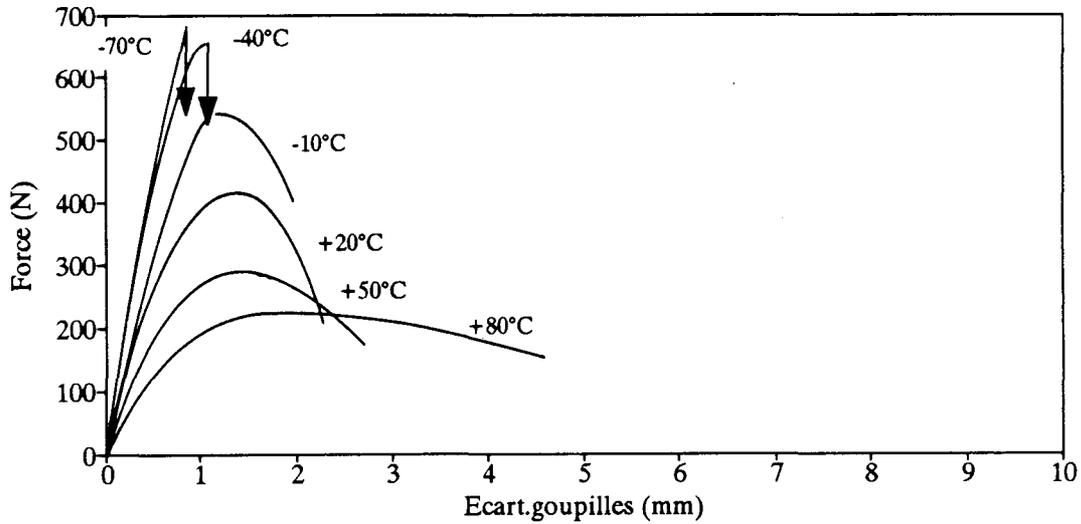


Fig N° .IV.B.2.c.2.: C.30EC, courbes de traction sur éprouvettes CT à 10mm/min



On voit donc qu'en présence d'une entaille, l'incorporation dans la matrice homopolymère, de 30% de fibres ensimées avec agent de couplage a plutôt tendance à entraîner une diminution de la fragilité car la fissure a alors moins tendance à se propager de manière instable.

Par contre, l'incorporation dans la matrice copolymère, de 30% de fibres ensimées avec agent de couplage a plutôt tendance à entraîner une augmentation de la fragilité car l'importante déformation plastique observée en avant du fond d'entaille pour C.0 disparaît presque totalement dans le cas de C.30EC même à +80°C.

Notons que, contrairement à ce qui avait été observé pour C.0, on ne remarque pas de contraction latérale significative en avant du fond d'entaille pour les composites renforcés de 30% de fibres ensimées avec agent de couplage.

Le marquage par un colorant montre qu'indépendamment de la nature de la matrice, la fissure est précédée et bordée par une zone endommagée dont la largeur augmente avec la température (cf photos N° .IV.B.2.c.1 à 3.):

température	-10°C	+20°C	+80°C
largeur de la zone endommagée	2×0,1mm	2×0,2mm	2×0,7mm

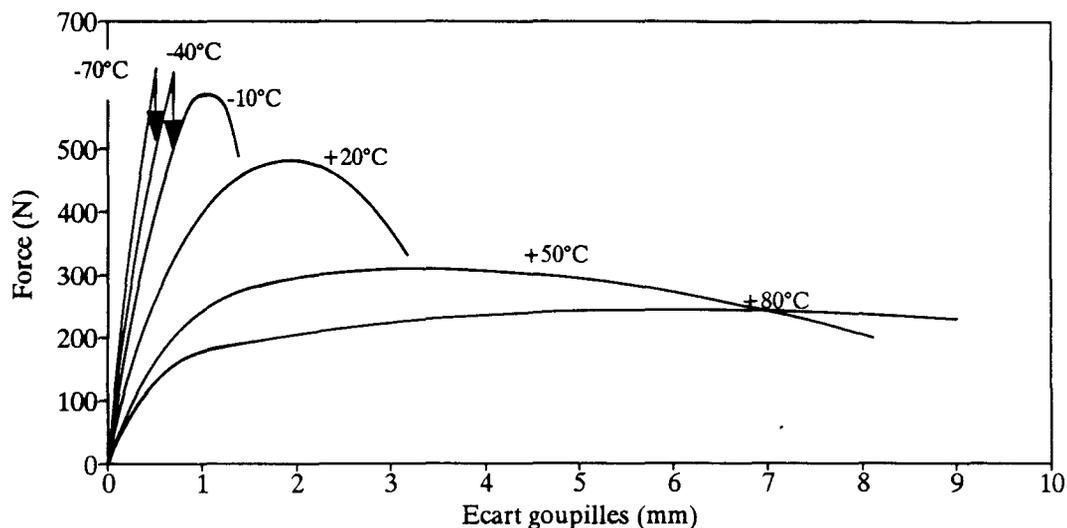
Par la suite (cf § .IV.B.3.), l'observation en microscopie optique en champ noir nous a montré que le colorant rouge utilisé pour révéler la zone endommagée se fixe uniquement sur 2 types de sites: les craquelures et les zones de décohésion à l'interface fibres-matrice accessibles par capillarité. Lorsque ces sites ne sont pas accessibles au colorant, ils apparaissent sous forme de zones très claires en lumière réfléchie.

#### **.IV.B.2.d. Composites, ensimage SANS agent de couplage :**

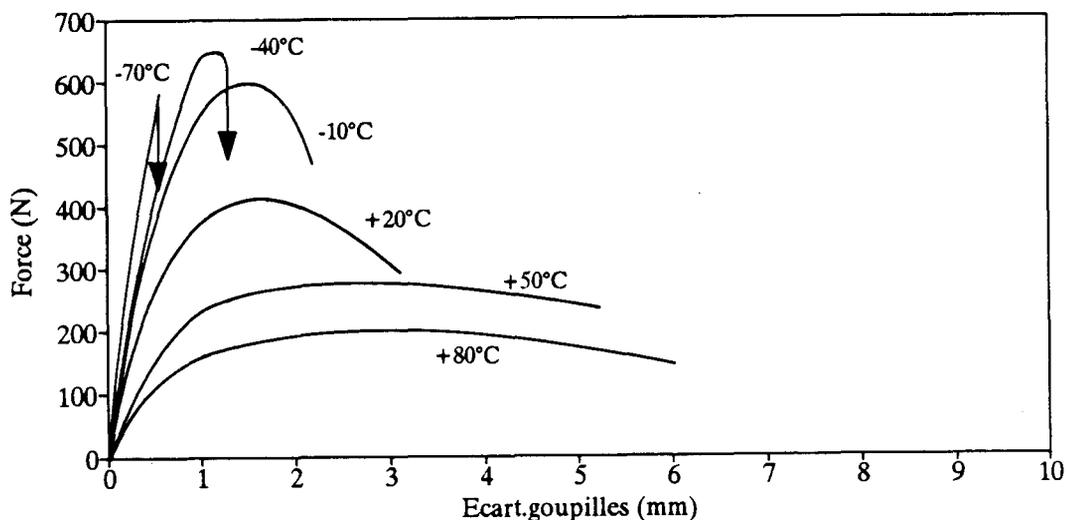
Comme dans le cas des éprouvettes en H.30EC et C.30EC, celles en H.30NR et C.30NR présentent des comportements pratiquement identiques entre eux: On n'observe pas non plus ici de différences sensibles de comportement liées à la nature

de la matrice, aussi bien en ce qui concerne l'aspect macroscopique des éprouvettes qu'en ce qui concerne l'allure des courbes force-déplacement (*cf figs N° IV.B.2.d.1 & 2.*).

**Fig N° IV.B.2.d.1. : H.30NR, courbes de traction sur éprouvettes CT à 10mm/min**



**Fig N° IV.B.2.d.2. : C.30NR, courbes de traction sur éprouvettes CT à 10mm/min**



A basse température (-70 à -10°C), les éprouvettes en H.30NR et C.30NR présentent des comportements et des aspects assez comparables à ceux de leurs homologues en H.30EC et C.30EC aux mêmes températures (*cf figs N° IV.B.2.d.1 & 2. et photo N° IV.B.2.d.1.*):

- A -70 et -40°C, l'initiation est suivie par une propagation systématiquement instable de la fissure sur une longueur d'environ 10 à 15mm,

- A  $-10^{\circ}\text{C}$ , la propagation devient stable en moyenne lors d'un essai sur deux (*alors qu'elle est systématiquement stable à cette température dans le cas des composites avec agent de couplage*),
- L'extension de la zone endommagée entourant la fissure reste tout à fait limitée (*environ 0,1mm à  $-10^{\circ}\text{C}$  comme dans le cas de H.30EC et de C.30EC*),
- Les courbes force-déplacement enfin, présentent des allures tout à fait comparables à celles relevées pour H.30EC et C.30EC.

A plus haute température par contre, le comportement des éprouvettes en H.30NR et C.30NR devient radicalement différent de celui des éprouvettes en H.30EC et C.30EC:

- A  $+20^{\circ}\text{C}$ , on observe toujours la propagation stable d'une fissure mais la zone endommagée est beaucoup plus étendue que dans le cas de H.30EC ou C.30EC: sa largeur est de  $2 \times 2\text{mm}$  au lieu de  $2 \times 0,2\text{mm}$  (*cf photo N°.IV.B.2.d.2.*).
- A  $+50$  et  $+80^{\circ}\text{C}$ , on n'observe plus de fissure macroscopique mais un émoussement important du fond d'entaille et une zone endommagée de forme grossièrement elliptique dont la taille augmente progressivement au cours de l'essai (*cf photo N°.IV.B.2.d.3.*). Ce type de comportement est associé à un profil beaucoup plus aplati des courbes force-déplacement à ces températures.

Nous retrouvons ici un certain nombre de tendances déjà mises en évidence lors des essais de traction sur éprouvettes non entaillées (*cf §.III.A.1.a.*):

- relative indépendance du comportement macroscopique vis-à-vis de la nature de la matrice et ceci quelle que soit la température,
- à basse température ( $-70$ ,  $-40$  et  $-10^{\circ}\text{C}$ ), relative indépendance du comportement macroscopique vis-à-vis de la présence ou de l'absence d'agent de couplage dans l'ensimage.
- au dessus de  $+20^{\circ}\text{C}$ , augmentation importante de la ductilité avec la température uniquement pour les composites dont l'ensimage ne contient pas d'agent de couplage.

### **.IV.B.3. Mécanismes microscopiques d'endommagement et de rupture dans les composites PP+30%FVC :**

L'observation microscopique révèle en premier lieu que, dans les composites PP+30%FVC, les fissures peuvent se propager d'une manière radicalement différente suivant que l'on considère les zones de peau ou de coeur. Dans les éprouvettes CT découpées suivant le schéma précédemment décrit (*i.e: entaillage parallèlement à la direction d'injection cf §.IV.B.1.*), nous avons observé que:

- En peau, les fibres sont orientées de manière assez isotrope et les fissures se propagent de manière presque parfaitement rectiligne, dans le prolongement de l'entaille initiale et orthogonalement à la direction de traction (*cf photo N°.IV.B.3.1.*).
- En coeur par contre, les fibres présentent une très nette orientation préférentielle à environ  $45^{\circ}$  de la direction d'entaillage et les fissures ne sont plus alors rectilignes mais au contraire très sinueuses et ramifiées (*cf photo N°.IV.B.3.2.*). Elles présentent un "profil en escalier" constitué de longs segments parallèles à la direction d'orientation préférentielle des fibres raccordés entre-eux par d'autres segments plus courts et d'ouverture plus réduite, sensiblement orthogonaux à cette même direction (*cf photo N°.IV.B.3.3.*). On voit donc que, dans la zone de coeur, après initiation, la

sollicitation ne s'exerce plus en mode I pur. On remarque également sur les photos précédentes que, comme nous l'avions déjà observé sur d'autres types d'éprouvettes (cf §.II.C.5.), de nombreuses porosités sont visibles dans la zone de coeur des éprouvettes CT. Une observation microscopique plus attentive révèle également la présence, dans cette zone de coeur, de nombreuses craquelures orthogonales non pas à la direction macroscopique de sollicitation mais à la direction d'orientation préférentielle des fibres (cf photos N°.IV.B.3.8 & 9.). Ceci est le signe que les fibres peuvent induire de profondes modifications locales du champ de contraintes, en particulier lorsqu'elles présentent une orientation préférentielle.

---

Remarque N°1:

Les observations précédentes (*disparités coeur-peau, imperfection du mode de sollicitation en coeur*) relativisent bien entendu quelque peu la validité des caractéristiques mécaniques mesurées ici. Notons toutefois que des essais réalisés sur des éprouvettes découpées et entaillées avec une orientation différente (*i.e: non parallèle à la direction d'injection*) ont montré que les résultats ainsi obtenus sont encore plus sujets à caution. Dans le cas où l'entaille est orthogonale à la direction d'injection (cf photo N°.IV.B.3.4.), nous avons pu noter en particulier que:

- Dès l'initiation, la fissure s'oriente à environ 30° par rapport à la direction d'entaillage et ceci à la fois en peau et en coeur.
- L'observation de la fissure en lumière transmise après coloration, révèle que la propagation instable de celle-ci à basse température est beaucoup plus prononcée en coeur ( $\Delta a \approx 8mm$ ) qu'en peau ( $\Delta a \approx 3mm$ ). Cette différence considérable de comportement entre la peau et le coeur pour cette orientation de l'entaille est obligatoirement liée à l'existence de disparités coeur-peau touchant à la structure, à la triaxialité de contraintes et/ou au niveau de contraintes résiduelles.

---

Après essai, nous avons observé de manière systématique en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage les zones de peau et de coeur des éprouvettes CT en PP+30%FVC de manière à identifier les mécanismes d'endommagement et de rupture effectivement activés.

Trois mécanismes élémentaires peuvent être activés au cours de l'endommagement et de la rupture: fissuration, déformation par craquelures ou par cisaillement.

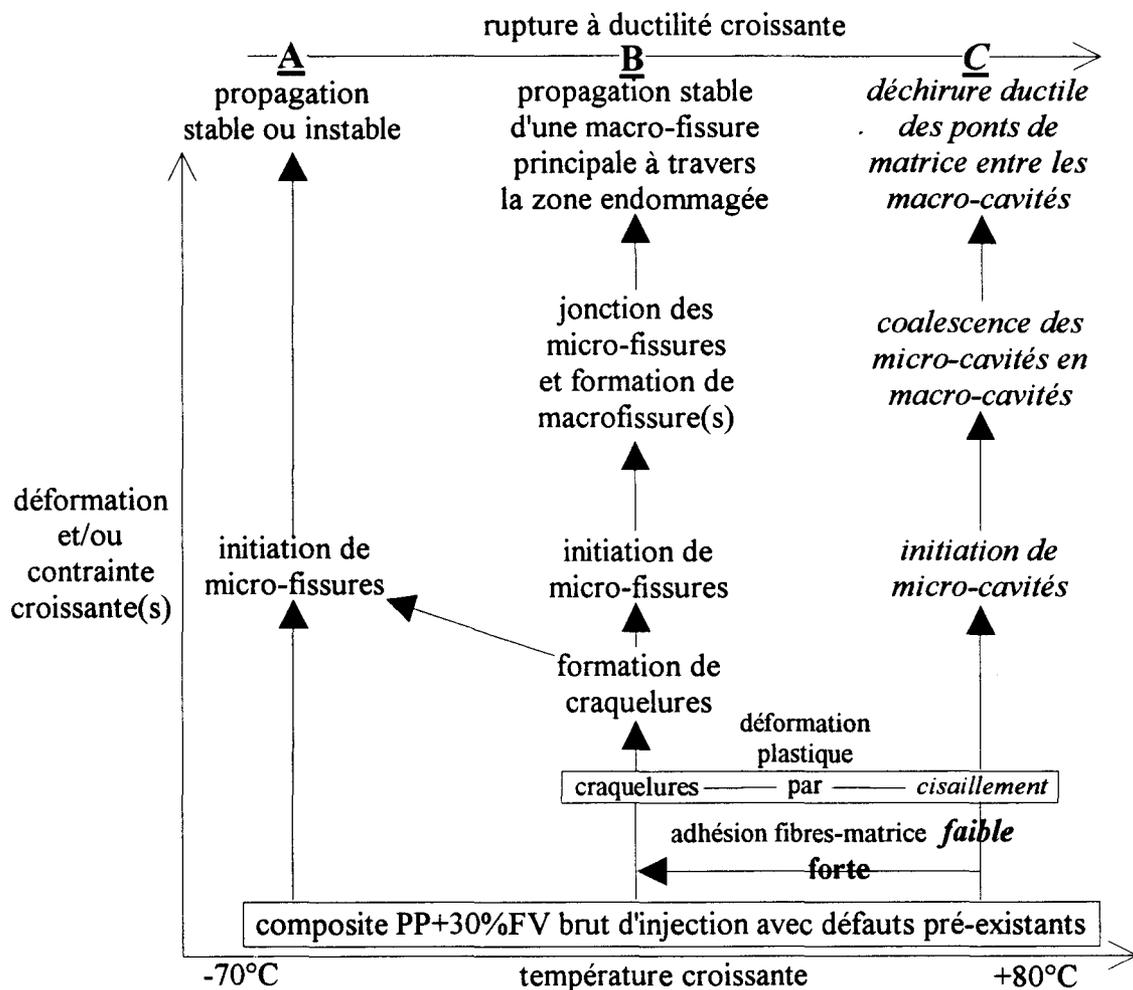
L'observation microscopique nous a montré que ces 3 mécanismes élémentaires peuvent provoquer la rupture des composites PP+30%FVC suivant 3 types de "schémas idéaux" (cf fig N°.IV.B.3.1.):

- A:** A très basse température et à grande vitesse de sollicitation (cf §.IV.C.), l'initiation puis la propagation stable ou instable de fissure(s) peut conduire à la rupture sans déformation plastique décelable microscopiquement.
- B:** Aux températures moyennes, l'initiation puis la croissance de craquelures en avant de la tête de fissure entraîne la formation d'une zone endommagée (cf photos N°.IV.B.3.5 & 6.). Certaines de ces craquelures dégénèrent ensuite en (micro)fissures qui peuvent:

- soit entraîner une rupture de type plutôt fragile par propagation instable d'une fissure principale. C'est ce que l'on observe effectivement à  $-70$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ .
- soit croître lentement et, en se rejoignant, entraîner la progression stable de la fissure principale au travers de la zone endommagée (cf photo N°.IV.B.3.7.).

**C:** A haute température, l'activation du processus de déformation par cisaillement se traduit par l'apparition de micro-cavités grossièrement sphériques qui, en croissant et en coalesçant entraînent la formation de macro-cavités dans la matrice. L'étape finale de la rupture est une déchirure ductile des ponts de matrice subsistant entre les macro-cavités (cf photos N°.IV.B.3.12 & 13.).

Fig N°.IV.B.3.1.: Evolution des mécanismes d'endommagement et de rupture des composites PP+30%FVC.



**Le mécanisme d'endommagement et de rupture prépondérant dans les composites PP+30%FVC est incontestablement la déformation par craquelures :**

- Il n'y a en effet qu'à très basse température et à grande vitesse de sollicitation que, dans les éprouvettes CT, l'apparition de fissures ne soit pas précédée par celle de craquelures. En dehors de ces conditions expérimentales extrêmes, la fissuration est la plupart du temps provoquée par la dégénérescence de craquelures (cf photos N°.IV.B.3.9 & 10.).

- La déformation par cisaillement ne devient quant-à elle réellement significative qu'à haute température et ceci surtout dans le cas des composites dont l'ensimage ne contient pas d'agent de couplage.

Les craquelures et les fissures apparaissent toujours dans la zone de coeur et sur un certain nombre de sites privilégiés de concentration de contraintes déjà identifiés au chapitre précédent (*cf* §.III.A.1.c & .III.A.3.) et que l'on peut classer par ordre d'importance décroissante:

1. microfissures et craquelures pré-existant dans le matériau (*cf* §.II.C.5 & 6.),
2. fibres transverses (*i.e.*: orientées orthogonalement par rapport à la direction de traction, *cf* photo N°.IV.B.3.6.),
3. extrémités de fibres non transverses (*cf* photo N°.IV.B.3.14.).

Le rôle primordial des sites précédents au niveau de l'initiation des craquelures et des fissures est encore amplifié dans les zones où, la distance entre les fibres y étant plus faible qu'ailleurs, il y a recouvrement et superposition des champs de contraintes locaux (*cf* photos N°.IV.B.3.6 & 10.).

Il faut également noter que l'endommagement par craquelures s'initie toujours non pas directement sur le fond d'entaille mais quelques centaines de microns en avant de celui-ci. C'est-à-dire dans la zone où la triaxialité de contraintes est maximale.

Les observations précédentes relatives aux zones et aux sites privilégiés d'apparition des craquelures et fissures sont tout à fait cohérentes avec les travaux d'autres chercheurs:

- K.FRIEDRICH [60,61] a montré que, dans l'iPP, l'augmentation du taux de cristallinité et de la taille des sphérolites est accompagnée d'une augmentation de la tendance à former des craquelures peu nombreuses mais de grande taille, susceptibles de dégénérer ensuite aisément en micro-fissures ainsi que d'une très forte décroissance de la tenacité ( $K_{Ic}$ ). Cette influence de la cristallinité de l'iPP sur sa tenacité a également été mise en évidence par A.SANDT [62] et par R.GRECO & al. [63]. WANG & BROWN ont quant-à eux mis en évidence le fait qu'une triaxialité de contraintes favorise l'apparition de craquelures de grande taille et leur dégénérescence rapide en microfissures [64]. Ces différentes observations contribuent à expliquer pourquoi le coeur est une zone privilégiée d'apparition de craquelures et de fissures.
- EL ABDI a montré quant-à lui que, dans le cas où existent des fissures coplanaires, régulièrement espacées, les facteurs d'intensité de contrainte en tête de chacune d'elle augmentent brutalement lorsque la distance qui les sépare devient du même ordre de grandeur que leurs longueurs individuelles [65]. On comprend l'origine de l'endommagement particulièrement développé dans les zones où la distance entre les fibres est plus réduite qu'ailleurs.

---

Remarque N°2:

Lors de la réalisation des éprouvettes, nous avons testé différentes méthodes d'entaillage et différents types de scies diamantées avec différentes valeurs du rayon de courbure en fond d'entaille. Le fait que la déformation par craquelures soit le mécanisme d'endommagement prépondérant et qu'elle s'initie toujours à partir d'un certain nombre de "défauts" pré-existants situés dans la zone en avant du fond d'entaille

ou la triaxialité de contraintes est maximale, explique le fait qu'expérimentalement nous ayons observé une relative indépendance des caractéristiques à l'initiation vis-à-vis du rayon en fond d'entaille<sup>2</sup> pour les composites PP+30%FV.

---

En général, le processus d'endommagement et de rupture des composites PP+30%FVC est en fait une combinaison de 2 des "schémas idéaux" précédemment décrits (*cf photos N°.IV.B.3.11 à 14.*) et dépend non seulement de la température (*et de la vitesse*) de sollicitation mais aussi d'un certain nombre d'autres paramètres:

- La ductilité est toujours beaucoup plus développée dans les zones de peau que dans celle de coeur: Par exemple, pour H.30EC à +23°C, on observe à la fois de la déformation par cisaillement et des craquelures dans la zone de peau alors qu'en coeur seules les craquelures sont visibles. Comme nous venons de le voir, on peut invoquer l'existence de disparités de structure (*crystallinité*) ou de triaxialité de contraintes entre la peau et le coeur pour expliquer ce phénomène.
  - A basse température (-70 à -10°C), la présence ou l'absence de l'agent de couplage dans l'ensimage n'a pas d'influence sur la nature du processus d'endommagement et de rupture: L'initiation de craquelures dégénérant ensuite en microfissures est le schéma habituel pour cette gamme de températures et ceci indépendamment de la nature de l'ensimage. Il n'en est pas de même à température plus élevée: A partir de +20°C, la déformation par cisaillement se développe beaucoup plus rapidement dans les composites ensimés sans agent de couplage alors que dans ceux ensimés avec agent de couplage, la déformation par craquelures conserve, au moins dans la zone de coeur, un rôle non négligeable même à haute température (*cf photo N°.IV.B.3.14.*).
  - En ce qui concerne l'influence de la nature de la matrice, nous avons observé que:
    - Dans les composites ensimés avec agent de couplage, la nature de la matrice n'a pratiquement aucune influence sur celle du processus d'endommagement et de rupture et ceci quelle que soit la température.
    - Dans les composites ensimés sans agent de couplage, la ductilité semble un peu plus développée à haute température lorsque la matrice est de type copolymère. Cette différence de comportement liée à la nature de la matrice reste toutefois extrêmement limitée.
- 

Cette étude des comportements macroscopiques et des mécanismes microscopiques d'endommagement et de rupture nous permet de préciser un certain nombre de points relatifs à la fragilité des composites PP+30%FVC:

#### **Composites à matrice Homopolymère :**

Nous avons vu qu'à l'état non renforcé, l'homopolymère présente une grande sensibilité à l'entaille: Alors qu'en sollicitation lente sur éprouvettes non entaillées on observe une transition fragile-ductile au voisinage de 0°C (*cf §.III.A.1.a.*), en présence

---

<sup>2</sup> Tout au moins tant que celui-ci reste inférieur à environ 0,3mm.

d'une entaille, le comportement de l'homopolymère devient systématiquement fragile et ceci même à température élevée.

Cette particularité de comportement est due au fait que la triaxialité de contraintes en fond d'entaille favorise considérablement la déformation par craquelures au détriment de celle par cisaillement et que, dans l'homopolymère, les craquelures ainsi créées ont tendance à croître puis, pour certaines, à dégénérer en microfissures dont la propagation instable conduit à une rupture de type fragile.

On comprend donc mieux l'origine de la fragilité des composites à matrice homopolymère puisque les microfissures pré-existantes dans la matrice de ces composites et en particulier dans la zone de cœur (cf §.II.C.6.), sont elles aussi susceptibles d'engendrer d'importantes triaxialités de contraintes favorisant la formation de craquelures puis leur dégénérescence en micro-fissures qui en se propageant dans la matrice vont constituer la première étape du processus de rupture de ces composites (cf §.III.A.3.).

On peut cependant remarquer que les fibres n'ont pas qu'un effet fragilisant. On observe en effet qu'après initiation, la propagation est beaucoup plus stable (*donc moins aisée*) dans H.30EC ou H.30NR que dans H.0. On peut expliquer ceci en notant que:

- Lors d'une propagation instable dans H.0:
  - La fissure, qui se propage dans un matériau homogène, ne rencontre pratiquement pas d'obstacles susceptibles de la freiner.
  - Le champ de contraintes existant en tête de fissure (cf eqs N°.IV.A.1.a.1.) reste pratiquement identique à lui-même tout au long de la propagation ce qui limite les risques de déviations consommatrices d'énergie<sup>3</sup>.
  - Les phénomènes dissipatifs susceptibles d'apparaître au cours de la propagation restent enfin limités à un volume extrêmement réduit localisé en tête de fissure.
- A l'opposé, lors d'une propagation stable ou instable dans H.30EC ou H.30NR:
  - Les fibres coupant la surface de rupture de la matrice constituent autant d'obstacles que la fissure doit contourner
  - Chaque fibre située à proximité du front de fissure modifie profondément le champ de contraintes dans son voisinage et devient ainsi susceptible de perturber la propagation de la fissure en provoquant déviations et arborescences.
  - Les fibres peuvent également provoquer une "diffusion" des phénomènes d'endommagement à une distance relativement importante de la surface de rupture, donc une augmentation du volume de matrice affectée par cet endommagement et une augmentation de l'énergie ainsi dissipée.
  - Elles peuvent enfin être à l'origine de phénomènes dissipatifs spécifiques tels que rupture de l'interface, pull-out, etc... (cf §.I.C.4.a.).

### **Composites à matrice Copolymère :**

L'origine de la fragilité de ces composites peut sembler plus délicate à identifier car à l'état non renforcé, le copolymère présente apparemment une sensibilité à l'entaille moins prononcée que celle de l'homopolymère:

Jusqu'à +20°C, la rupture du copolymère non renforcé se produit toujours par propagation<sup>4</sup> d'une fissure mais elle est précédée par l'apparition, dans une zone très

---

<sup>3</sup> Même si, à basse température, l'énergie élastique emmagasinée dans H.0 à l'amorçage est tellement excédentaire que l'on observe la propagation instable de 3 fissures.

étendue située en avant du fond d'entaille, d'un réseau dense de craquelures initiées sur les nodules d'élastomère. A partir de +50°C, la déformation par cisaillement devient prépondérante et elle est accompagnée d'une importante contraction latérale.

Afin d'essayer de comprendre l'origine de la fragilité des composites à matrice copolymère, nous avons suivi l'évolution des mécanismes de déformation et de rupture à +20°C dans des éprouvettes CT en copolymère vierge (C.0) et chargé de 5, 10, 20 et 30% en poids de fibres de verre courtes ensimées avec agent de couplage (*respectivement*: C.5EC; C.10EC; C.20EC & C.30EC). L'observation microscopique de la zone située en avant du fond d'entaille nous a permis d'observer que:

- Dans C.5EC (*cf photo N°IV.B.3.15.*), le réseau de craquelures a déjà considérablement évolué par rapport à celui observé dans C.0: Il n'a plus le même aspect uniforme, des bandes de craquelures s'initient sur les fibres et séparent des zones de matrice apparemment non déformée. L'observation à fort grossissement montre que ces craquelures vont d'une fibre à une autre en passant préférentiellement, comme dans le cas de C.0, par les nodules d'élastomère et présentent de ce fait un aspect moins rectiligne que dans le cas de l'homopolymère.
- Dans C.10EC (*cf photo N°IV.B.3.16.*), le contraste est encore plus marqué entre d'une part des bandes de craquelures plus concentrées, systématiquement initiées sur les fibres et présentant déjà une ouverture relativement importante et d'autre part le reste de la matrice qui demeure non déformé.
- Dans C.20EC (*cf photo N°IV.B.3.17.*), les craquelures ont pratiquement la même allure que celles observées dans H.30EC: Elles sont regroupées en un petit nombre de bandes très étroites et denses qui constituent de parfaites amorces de fissures. En dehors de ces bandes très localisées, la matrice ne présente plus la moindre trace de déformation. On remarque que les craquelures conservent un aspect plus irrégulier que celles observées dans les composites à matrice homopolymère, souvenir de leur initiation préférentielle sur les nodules d'élastomère. Mais l'ouverture importante de ces craquelures fait que, la plupart du temps, les nodules n'adhèrent plus à la matrice par leur 2 pôles et ne peuvent plus jouer le même rôle stabilisant que dans C.0.

L'observation macroscopique permet en outre de mettre en évidence le fait que le volume de matrice affecté par les craquelures diminue considérablement à mesure que le taux de fibres augmente: A +20°C, dans C.0 la totalité d'une zone d'environ 3mm de large est envahie par un réseau dense et uniforme de craquelures (*cf photo N°IV.B.2.d.2.*) alors que dans C.20EC, seul un faible pourcentage volumique d'une zone d'environ 2x0,2mm de large est affecté par les craquelures (*cf photo N°IV.B.3.17.*).

On voit donc que, même dans un composite PP+30%FVC, pendant la phase d'endommagement, les nodules d'élastomère conservent, dans une certaine mesure, leur capacité à initier des craquelures. Mais, du fait que les fibres contribuent à la fois à diminuer le niveau moyen des contraintes dans la majeure partie de la matrice et à générer par contre d'importantes concentrations de contraintes dans d'autres zones spatialement très limitées, cette initiation de craquelures ne concerne en fait qu'un volume très limité de la matrice au voisinage immédiat des fibres situées dans le prolongement de l'entaille ou de la fissure.

---

<sup>4</sup> Propagation instable à -70°C, stable de -40 à +20°C.

Nous comprenons donc pourquoi, du fait des modifications profondes du champ de contraintes induites par les fibres, la matrice copolymère perd en fait une grande partie de sa capacité à dissiper l'énergie de déformation sous forme de craquelures uniformément réparties dans un volume important.

Comme dans C.0, la rupture du composite se produit ensuite par propagation d'une fissure à travers la zone affectée par les craquelures. Mais, comme nous venons de le voir, cette zone n'a plus du tout l'importante extension latérale et l'aspect uniforme observés dans C.0. Elle se limite au contraire, comme dans les composites à matrice homopolymère, à des bandes relativement étroites de craquelures initiées sur les fibres situées en avant du fond d'entaille.

Le comportement devient alors tout à fait comparable à celui des composites à matrice homopolymère et le mode de propagation de la fissure dans la matrice dépend beaucoup plus des phénomènes dissipatifs imputables à la présence des fibres qu'à ceux liés à la présence des nodules d'élastomère dans celle-ci.

Disons pour terminer quelques mots du comportement à haute température:

- A +80°C, le copolymère non renforcé se déforme surtout par cisaillement et nous avons vu que ceci entraîne une importante contraction latérale des éprouvettes au niveau de la zone située en avant du fond d'entaille.
- Dans le cas où le copolymère est renforcé de 30% de fibres ensimées avec agent de couplage, la contrainte au seuil d'écoulement reste relativement élevée même à haute température (cf § .III.A.3.). Ceci limite fortement les possibilités de contraction latérale du composite, entraîne l'apparition, dans la zone de coeur, d'une triaxialité de contraintes favorisant la déformation par craquelures et contribue par là même à conserver au composite un comportement relativement fragile.
- Dans le cas où le copolymère est renforcé de 30% de fibres ensimées sans agent de couplage, on observe un effondrement des caractéristiques de l'interface fibres-matrice et de la contrainte au seuil d'écoulement du composite à haute température. Cette chute des caractéristiques mécaniques rend alors possibles à la fois une contraction latérale des éprouvettes et une importante décohésion entre fibres et matrice. Ce qui a pour conséquence de permettre le développement de la déformation par cisaillement dans la matrice, y compris dans la zone de coeur.
- Notons que l'on observe des phénomènes tout à fait comparables à haute température pour les composites à matrice homopolymère.

#### **.IV.B.4. Analyse du comportement par la Mécanique Elastique Linéaire de la Rupture :**

Après avoir relevé les valeurs de  $F_{5\%}$  et de  $F_{max}$  sur la courbe force-déplacement pour chaque essai réalisé, nous avons reporté les valeurs moyennes du rapport ( $F_{max}/F_{5\%}$ ) dans le tableau N°.IV.B.4.1.. Rappelons que la LEFM n'est en principe utilisable que lorsque ce rapport est inférieur à 1,1.

**Tableau N° IV.B.4.1. : Valeurs du rapport ( $F_{max}/F_{5\%}$ ) lors des essais de traction à 10mm/min sur éprouvettes CT.**

	H.0	H.30EC	H.30NR	C.0	C.30EC	C.30NR
-70°C	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	1,20	<b>1,00</b>	1,39	1,48
-40°C	<b>1,06</b>	1,32	1,73	1,87	1,60	1,97
-10°C	<b>1,05</b>	1,68	1,92	1,99	2,34	2,09
+20°C	2,21	1,94	2,03	2,25	1,92	1,86
+50°C	2,67	1,94	3,30	3,13	2,01	2,24
+80°C	2,67	2,43	3,18	2,65	2,43	2,55

Nous voyons que le caractère extrêmement fragile à basse température de l'homopolymère non renforcé apparaît clairement ici et qu'en toute rigueur, la LEFM ne peut être utilisée qu'avec H.30EC et C.0 à -70°C et avec H.0 de -70 à -10°C.

Nous avons néanmoins décidé d'utiliser les procédures décrites précédemment (cf § .IV.A.1.d.) afin de calculer pour tous les matériaux étudiés et toutes les températures d'essai, les valeurs moyennes du facteur d'intensité de contrainte  $K_q$  à la fois:

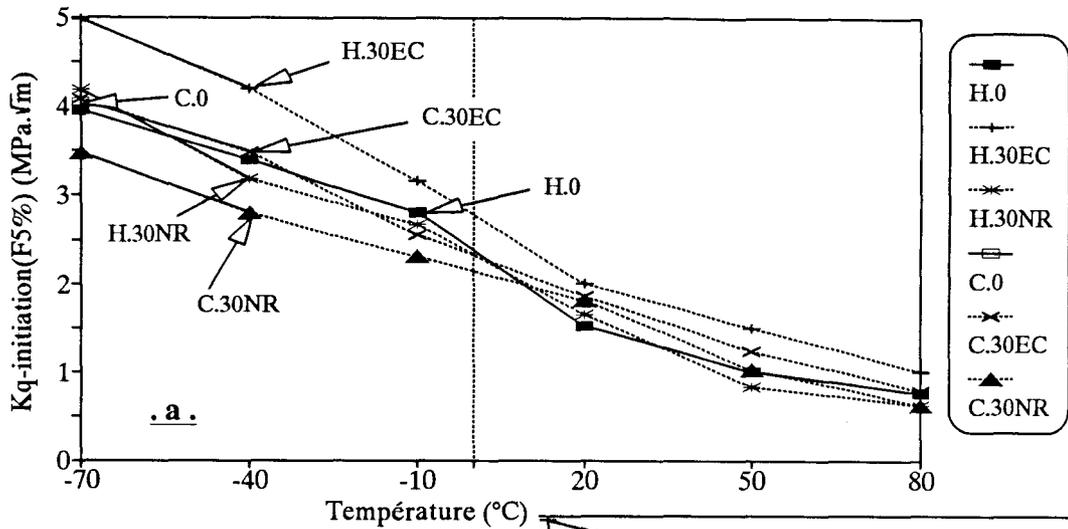
- à l'**initiation**, à partir soit de  $F_{max}$  soit de  $F_{5\%}$  et
- à l'**instabilité**<sup>5</sup>, à partir de  $F_{inst} = F_{rupt}$ .

Même si les valeurs ainsi calculées n'ont qu'une validité qui, dans l'absolu, est discutable, elles pourront néanmoins nous aider à dégager un certain nombre de tendances générales.

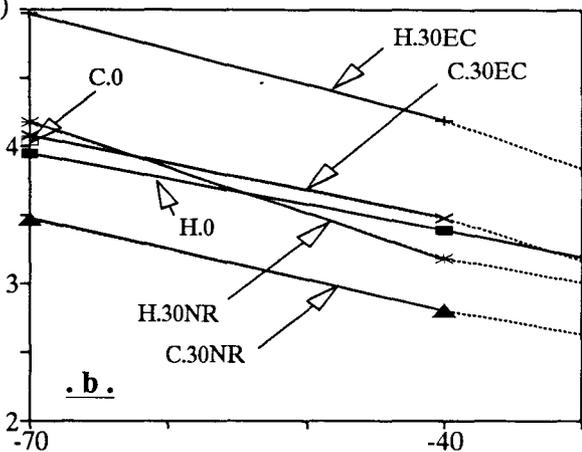
En ce qui concerne le facteur d'intensité de contrainte à l'initiation (cf fig N° .IV.B.4.2.), on peut remarquer que:

- Les valeurs sont finalement assez proches d'un matériau à un autre mais il existe néanmoins une hiérarchie stable à basse température:
  - à -70°C,  $K_{q-init}$  est de l'ordre de:
    - 5,0 MPa $\sqrt{m}$  pour H.30EC;
    - 4,0 MPa $\sqrt{m}$  pour H.0, C.0, H.30NR, C.30EC;
    - 3,5 MPa $\sqrt{m}$  pour C.30NR
  - à -40°C,  $K_{q-init}$  est de l'ordre de:
    - 4,2 MPa $\sqrt{m}$  pour H.30EC;
    - 3,5 MPa $\sqrt{m}$  pour H.0, C.0, H.30NR, C.30EC;
    - 2,8 MPa $\sqrt{m}$  pour C.30NR
- Pour tous les matériaux, on observe une décroissance relativement uniforme de  $K_{q-init}$  lorsque la température augmente. Cette décroissance de  $K_{q-init}$  est liée au fait, déjà évoqué précédemment (cf §.I.A.4.), que la contrainte d'apparition des craquelures dans le PP diminue quand la température augmente.

<sup>5</sup> Pour les matériaux et les températures où l'on observe effectivement l'apparition d'une instabilité.

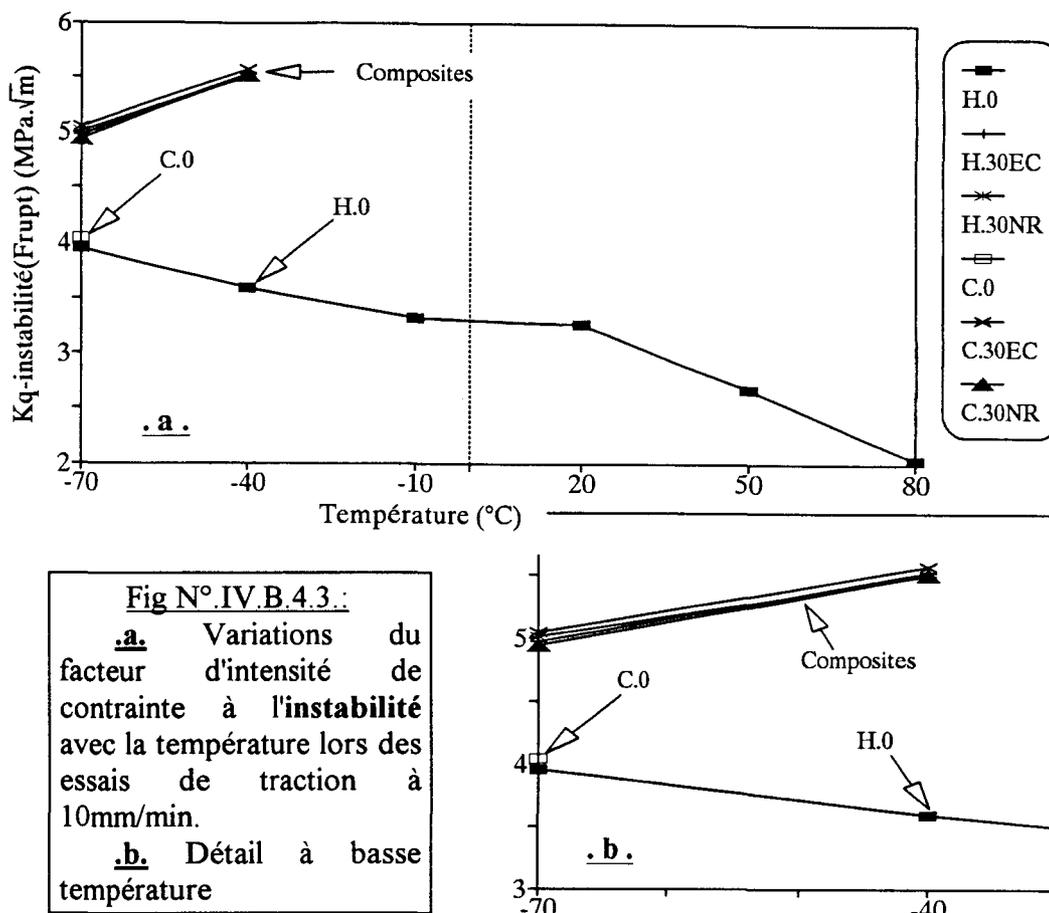


**Fig N° IV.B.4.2.:**  
**.a.** Variations du facteur d'intensité de contrainte à l'initiation avec la température lors des essais de traction à 10mm/min.  
**.b.** Détail à basse température



En ce qui concerne les valeurs du facteur d'intensité de contrainte à l'instabilité (*cf fig N° IV.B.4.3.*), les tendances observées dans l'homopolymère vierge et dans les composites sont radicalement opposées:

- Pour H.0,  $K_{q-inst}$  décroît presque de la même manière que  $K_{q-init}$  lorsque la température augmente. C'est à dire que le facteur d'intensité de contrainte (*i.e: la résistance à la fissuration  $K_R$* ) n'augmente que très modérément entre l'instant de l'initiation et celui de l'instabilité dans le cas de H.0.
- Pour les composites, par contre, quelle que soit la nature de leur matrice ou de l'ensimage de leurs fibres et contrairement à ce que l'on observe pour  $K_{q-init}$ , on voit que  $K_{q-inst}$  croît entre -70 et -40°C. Ce recul du point d'instabilité est lié d'une part à l'augmentation de la capacité des composites à développer une déformation, un endommagement par craquelures en fond d'entaille et d'autre part au fait que cet endommagement ne se développe que si le facteur d'intensité de contrainte croît. Ce qui devrait correspondre à une augmentation de la résistance à la fissuration ( $K_R$ ) avec l'avancée effective de fissure (*cf §.IV.B.5.*).

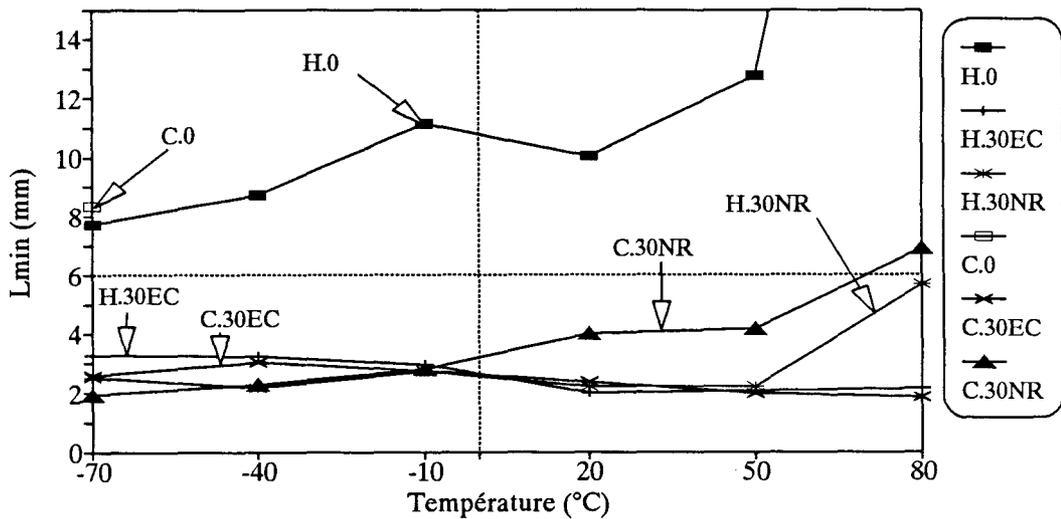


Nous avons également calculé les valeurs de l'expression  $L_{min} = 2,5 \cdot (K_{init} / \sigma_y)^2$  qui, comme nous l'avons vu précédemment (cf eq N° IV.A.1.d.4.), représente en quelque sorte la dimension minimale que doivent avoir les éprouvettes pour que l'on puisse considérer que l'état de contraintes existant à l'intérieur de celles-ci s'apparente à un état de déformation plane.

Dans l'expression précédente,  $\sigma_y$  est la contrainte au seuil d'écoulement déterminée lors des essais de traction sur éprouvettes non entaillées (cf §.III.A.). Lorsque, lors de ces essais, la rupture intervient avant l'apparition du seuil, nous ne pouvons pas connaître la véritable valeur de  $\sigma_y$ . Nous avons alors suivi les recommandations de J.G.WILLIAMS [16] et avons utilisé la contrainte à la rupture  $\sigma_r$  pour calculer  $L_{min}$ . Du fait que, dans les cas de rupture avant le seuil,  $\sigma_r$  est plus petite que  $\sigma_y$ , nous voyons que la "dimension critique"  $L_{min}$  calculée à partir de  $\sigma_r$  est plus grande que celle calculée à partir de  $\sigma_y$ . Ce qui ne fait que renforcer la sévérité du critère de taille.

Nous avons reporté les valeurs de  $L_{min}$  ainsi calculées sur la figure N° IV.B.4.4. de manière à pouvoir les comparer aux dimensions des éprouvettes CT utilisées et en particulier à l'épaisseur  $B \approx 6\text{mm}$ .

Fig N° IV.B.4.4. : Valeurs de la "dimension limite"  $L_{min} = 2,5 \cdot (K_{init} / \sigma_y)^2$



On voit clairement que, dans le cas des composites, bien que  $L_{min}$  soit surestimée car calculée grâce à  $\sigma_r$  au lieu de  $\sigma_y$ , elle est presque toujours nettement inférieure à l'épaisseur  $B$ . Ce qui signifie qu'à l'intérieur des éprouvettes en PP+30%FV, l'état de contrainte est bien un état de **déformation plane** et confirme l'idée qu'une des causes de fragilité dans ces matériaux est bien la triaxialité et les concentrations de contraintes particulièrement développées au voisinage des défauts dans la zone de coeur.

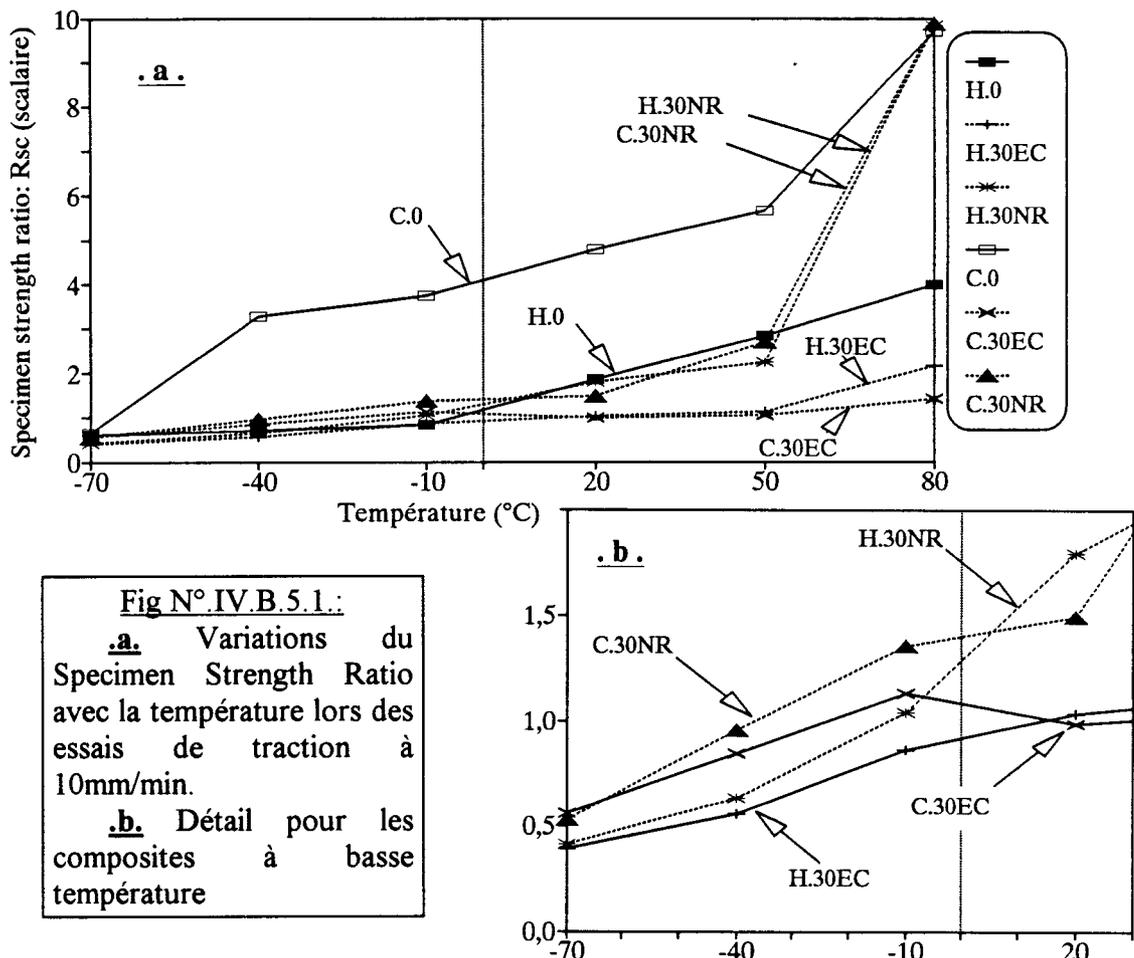
On remarque également sur la figure N° IV.B.4.4. que  $L_{min}$  croît à haute température pour les composites dont les fibres sont ensimées sans agent de couplage, notamment dans le cas de C.30NR. Ceci est tout à fait cohérent avec l'augmentation de ductilité que nous avons observée à haute température pour les éprouvettes CT en H.30NR et C.30NR, augmentation de ductilité associée à un début de contraction latérale et à une importante décohésion entre fibres et matrice.

## IV.B.5. Analyse du comportement par la Mécanique Elasto-Plastique de la Rupture :

Nous avons vu au début de ce chapitre (cf §.IV.A.2.b.) que, lorsque la ductilité ou l'écart à la linéarité deviennent trop grands pour que la LEFM soit utilisable, la norme ASTM E399-81 propose de quantifier la tendance à la fragilité ou à la ductilité des matériaux dans les conditions de l'essai grâce à un paramètre nommé "Specimen Strength Ratio" qui, dans le cas des éprouvettes CT est égal à :

$$R_{sc} = \frac{2 \cdot F_{max} \cdot (2 \cdot W - a)}{B \cdot (W - a)^2 \cdot \sigma_y} \quad \{IV.B.5.1.\}$$

Nous avons calculé les valeurs moyennes de ce Specimen Strength Ratio pour les différents matériaux et températures d'essai (cf fig N°.IV.B.5.1.).



On voit que ce paramètre rend compte d'une manière assez réaliste de certaines tendances effectivement observées lors des essais à la fois au niveau macroscopique et au niveau microscopique:

- Pour C.0, la déformation par craquelures apparaît dès -40°C et celle par cisaillement devient prépondérante à +80°C. On observe effectivement une augmentation de  $R_{sc}$  pour chacune de ces 2 températures.

- Pour H.O, la ductilité reste limitée, même à haute température. On voit qu'il en est de même pour  $R_{sc}$ .
- En ce qui concerne les matériaux composites, on remarque sur la figure précédente que:
  - A basse température (*cf. b.*), les valeurs de  $R_{sc}$  sont tout à fait comparables entre elles pour les différents composites, encore qu'à -70 et -40°C, on décèle une très légère différence dans les valeurs de  $R_{sc}$  en fonction de la nature de la matrice. Différence que l'on retrouve au niveau du comportement macroscopique: Nous avons vu en effet qu'à basse température (*en particulier à -40°C*), l'écart à la linéarité avant l'instabilité est plus élevé pour les composites à matrice copolymère que pour ceux à matrice homopolymère (*cf figs N°.IV.B.2-c.1-c.2-d.1 & d.2*).
  - A haute température par contre, on observe une différence radicale de comportement entre d'une part les composites "avec agent de couplage" pour lesquels la ductilité reste très limitée et d'autre part ceux "sans agent de couplage" pour lesquels la ductilité augmente de façon spectaculaire à haute température et notamment à +80°C.

Le concept de Specimen Strength Ratio permet donc de quantifier d'une manière assez réaliste l'évolution de la fragilité ou de la ductilité d'un matériau dans des conditions expérimentales bien déterminées mais il présente néanmoins un certain nombre de limites:

- Il ne peut pas à lui seul décrire toutes les subtilités de comportement d'un matériau: On voit par exemple qu'à +20 et +50°C, l'homopolymère non renforcé et les composites sans agent de couplage présentent des valeurs comparables de  $R_{sc}$  alors que leurs comportements macroscopiques sont en fait totalement différents.
- S'il est vrai qu'une augmentation de  $R_{sc}$  correspond bien à une augmentation globale de la ductilité, celle-ci peut avoir 2 origines radicalement opposées: Soit une augmentation de la force maximale enregistrée au cours de l'essai et donc une véritable augmentation de la tenacité, soit une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement du matériau (*c'est en fait ce qui se produit ici pour les composites sans agent de couplage*). On comprend bien que le premier mécanisme correspond à une véritable amélioration des caractéristiques à la rupture du matériau mais que le second correspond plutôt à une dégradation de celles-ci.

Afin d'affiner l'analyse du comportement à la rupture de nos matériaux, nous avons utilisé les concepts de courbe de résistance à la fissuration (*courbe R*) et d'intégrale J introduits précédemment.

Du fait de la complexité de ces méthodes d'essai et du temps limité dont nous disposions, nous avons décidé de nous limiter à l'étude de l'homopolymère non renforcé et des composites à matrice homopolymère. Rappelons toutefois que les différences de comportement que nous avons observées jusqu'à présent pour les composites renforcés de 30% de fibres ont toujours été beaucoup plus liées à la nature de l'ensimage qu'à celle de la matrice.

Les courbes R ( $K_R=f(\delta\alpha_{\text{effectif}})$ ) moyennes de H.0, H.30EC et H.30NR sont reportées sur les figures N°.IV.B.5.2. à .IV.B.5.4. Nous y avons fait figurer les points (○ et ●) correspondant approximativement aux ruptures instables observées lors des essais.

Fig N°.IV.B.5.2.: Courbes R de H.0 à 10mm/min.

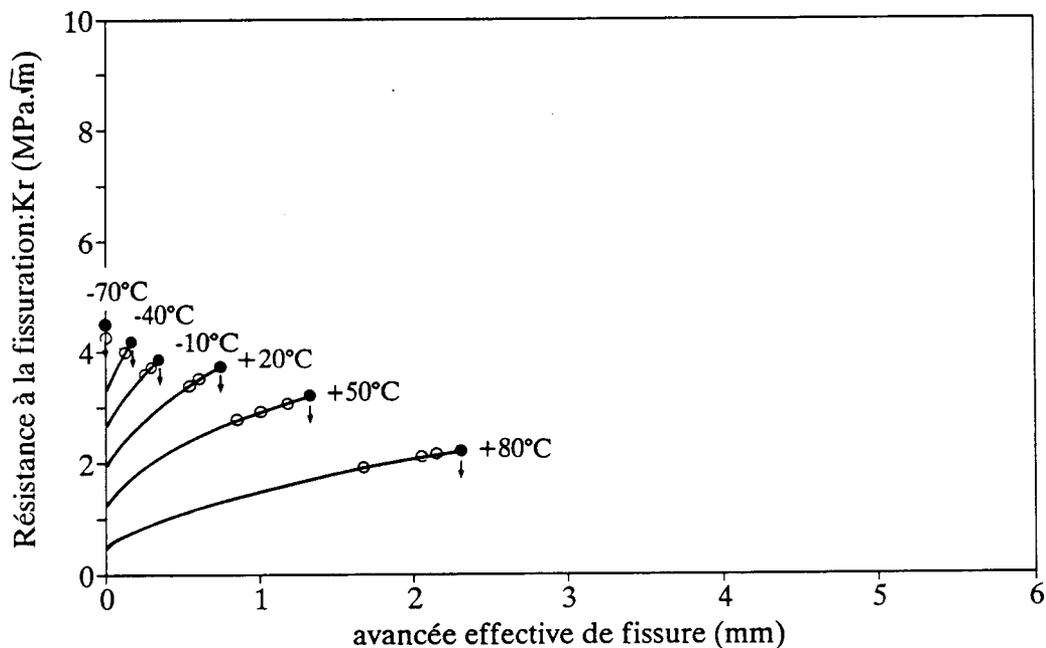


Fig N°.IV.B.5.3.: Courbes R de H.30EC à 10mm/min.

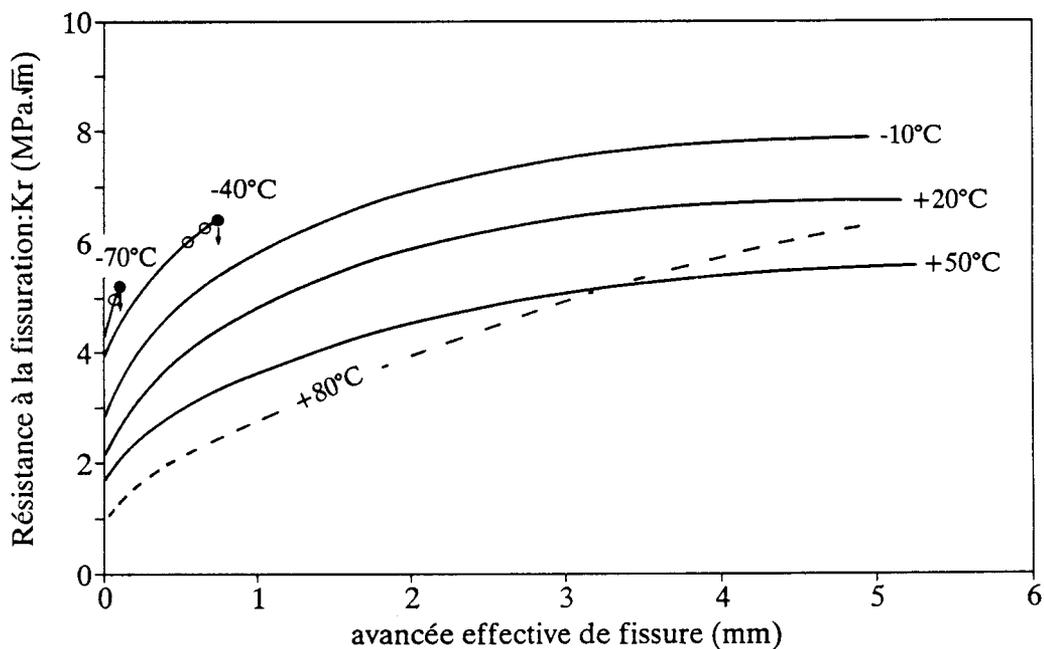
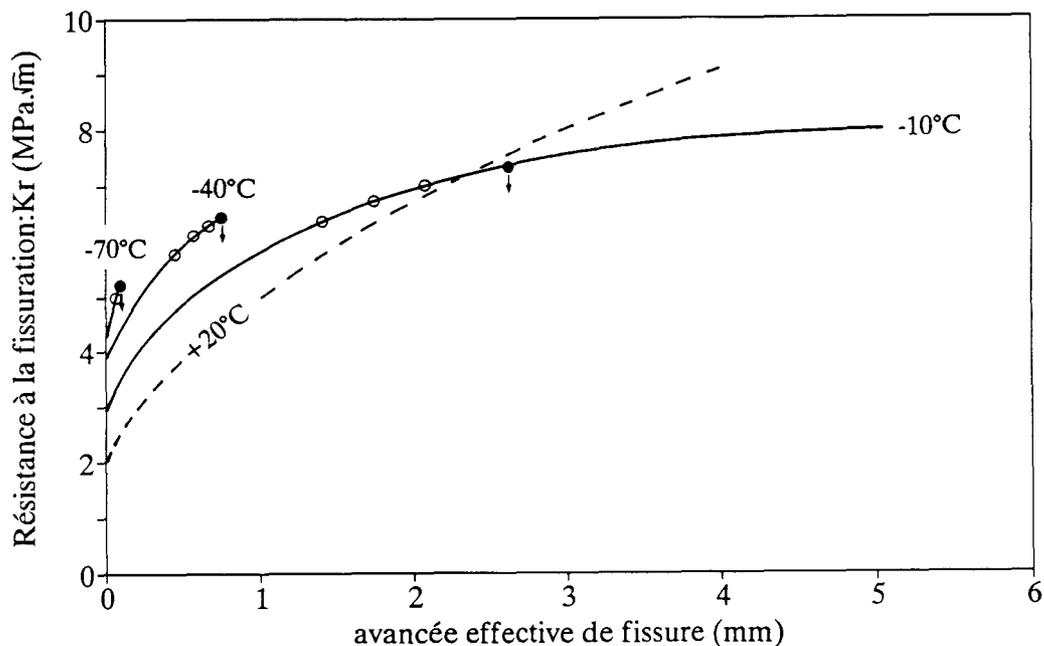


Fig N° IV.B.5.4. : Courbes R de H.30NR à 10mm/min.



On voit que ces courbes ont en général l'allure classique décrite précédemment (cf §.IV.A.2.a.):  $K_R$  commence par croître avec l'avancée effective de fissure, puis, lorsque l'essai n'est pas interrompu par une rupture instable,  $K_R$  tend vers une valeur asymptotique  $K_{max}$  qui décroît lorsque la température augmente. Notons toutefois qu'à partir de +80°C pour H.30EC et à partir de +20°C pour H.30NR, les courbes R semblent continuer à croître indéfiniment. Ce comportement anormal est dû au fait que la ductilité en fond d'entaille devient trop importante pour que l'on puisse continuer d'une part à calculer l'avancée effective de fissure grâce à la compliance et/ou, d'autre part à utiliser le concept de courbe R qui n'a de sens que si la ductilité reste relativement limitée.

On retrouve sur ces courbes R un certain nombre de tendances déjà mises en évidence précédemment: Lorsque la température augmente, on observe une décroissance de  $K_{init}$  pour les trois matériaux étudiés, une décroissance de  $K_{instab}$  pour H.0 mais par contre une croissance de  $K_{instab}$  pour H.30EC et H.30NR.

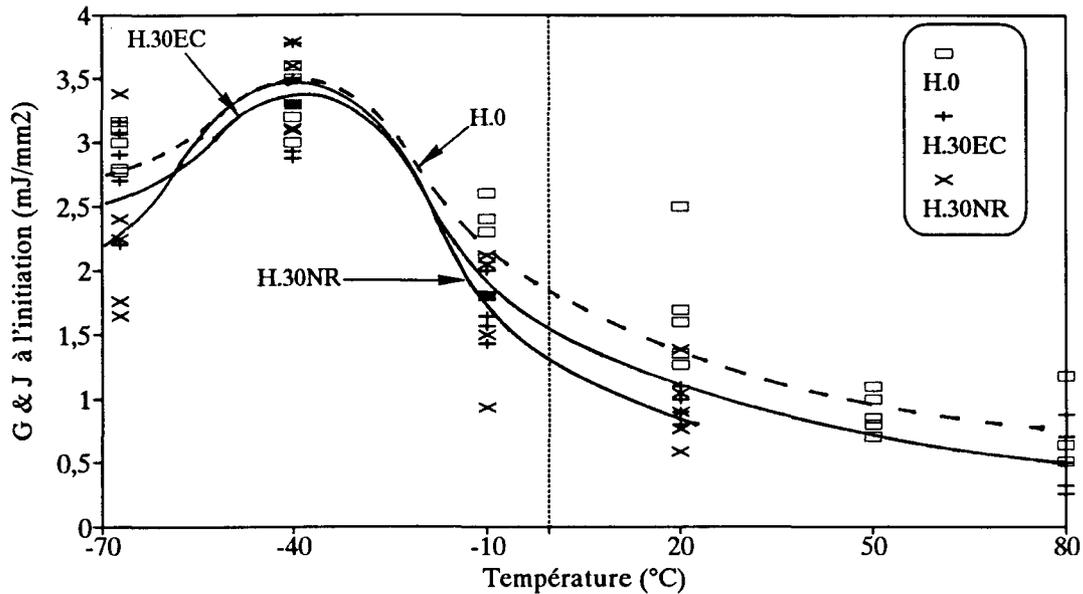
Pour H.30EC et H.30NR, la croissance de  $K_{instab}$  avec la température entre -70, -40 et -10°C est surtout due à une augmentation de l'avancée effective de fissure à l'instabilité et donc, comme nous l'avons déjà évoqué (cf §.IV.B.4.), à une augmentation de la capacité des composites à développer une déformation, un endommagement par craquelures en fond d'entaille.

On voit également qu'entre -70 et -10°C, les courbes R de H.30EC sont tout à fait comparables à celles de H.30NR à ceci près qu'à -10°C, toutes les propagations de fissures sont stables pour H.30EC alors qu'en moyenne, un essai sur deux se termine par une rupture instable dans le cas de H.30NR.

Nous avons également calculé les valeurs du taux de restitution d'énergie  $G$  ou<sup>1</sup> de l'intégrale  $J$  au "point d'initiation" fixé conventionnellement à  $C_0+5\%$ . Les points expérimentaux et les valeurs moyennes sont reportés sur la figure N° IV.B.5.5.

Etant donné que ces valeurs de  $G$  et de  $J$  représentent l'énergie, le travail à fournir pour initier la fissuration et qu'elles ont la dimension d'un travail par unité de surface, nous les appellerons par la suite "énergie à l'initiation" ( $E_{init}$ ).

Fig N° IV.B.5.5.: Valeurs de  $G$  et de  $J$  au "point d'initiation" ( $CT$  à  $10\text{mm/min}$ ):  
Energie à l'initiation ( $E_{init}$ ).



On voit que la dispersion des résultats expérimentaux est relativement importante mais que les valeurs moyennes de l'énergie à l'initiation sont assez comparables pour les 3 matériaux et qu'elles sont maximales au voisinage de  $-40^{\circ}\text{C}$ .

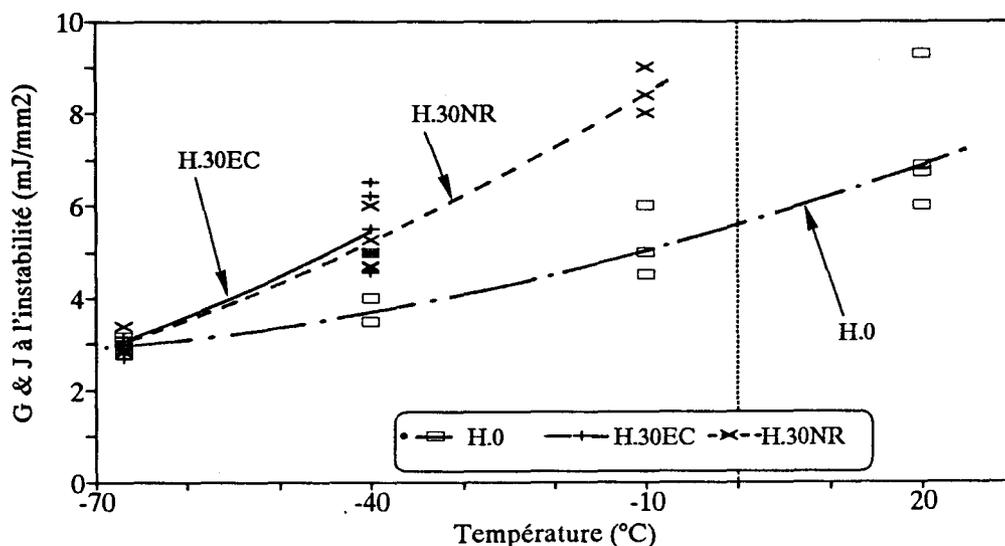
L'existence d'un maximum sur les courbes de variation de l'énergie à l'initiation avec la température est compréhensible si l'on considère le fait que  $J_c$  est souvent assimilée au produit de la limite élastique  $\sigma_y$  (qui diminue de façon monotone quand la température augmente) par l'ouverture critique en fond de fissure  $\delta_c$  (qui, en général, commence par croître puis tend vers une limite finie quand la température augmente) [66,67].

<sup>1</sup> Calcul de  $G$  lorsque l'écart à la linéarité est suffisamment faible pour que la LEFM soit utilisable ou calcul de  $J$  dans les autres cas.

Nous avons également calculé les valeurs de  $G$  ou de  $J$  à l'instabilité. Les points expérimentaux et les valeurs moyennes sont reportés sur la figure N° IV.B.5.6. Nous désignerons par la suite ces valeurs de  $G$  ou de  $J$  sous le terme d'"énergie à l'instabilité" ( $E_{inst}$ ).

Comme nous l'avons souligné précédemment (cf §.IV.A.2.a.), la position du point moyen d'instabilité sur une courbe  $R$  dépend de la géométrie de l'éprouvette et de certaines caractéristiques de la machine d'essai<sup>2</sup>. Les valeurs de  $E_{inst}$  ainsi déterminées ne sont donc pas des caractéristiques intrinsèques des matériaux. Il n'en est pas moins vrai qu'elles peuvent néanmoins nous aider à comparer leurs capacités respectives à dissiper l'énergie avant de rompre de manière instable. Soulignons d'ailleurs que, sur le plan pratique, du point de vue de la résistance ultime d'une pièce industrielle, cette énergie à l'instabilité est au moins aussi importante que celle à l'initiation.

Fig N° IV.B.5.6.: Valeurs de  $G$  et de  $J$  à l'instabilité (CT à 10mm/min):  
Energie à l'instabilité ( $E_{inst}$ ).



La rupture instable ne se produit qu'à -70 et -40°C pour H.30EC, de -70 à -10°C pour H.30NR et à toutes les températures d'essai pour H.0.

A -70°C, les énergies à l'instabilité sont assez comparables pour les 3 matériaux. En fait, à cette température, la quantité d'énergie dissipée par initiation et croissance de craquelures avant la dégénérescence de celles-ci en fissures instables est pratiquement aussi réduite dans le PP homopolymère non renforcé que dans ce même homopolymère renforcé de 30% de fibres.

Lorsque la température augmente, les énergies à l'instabilité augmentent plus vite dans les composites que dans l'homopolymère vierge et ceci d'une manière semblant assez indépendante de la nature de l'ensimage au moins à -40°C. On retrouve là une évolution cohérente avec celle qui avait été observée pour les valeurs du facteur d'intensité de contrainte à l'instabilité (cf fig N° IV.B.4.3.) et qui est liée à l'accroissement

<sup>2</sup> Contrôle de la force ou du déplacement, compliance de la machine, etc....

de la capacité d'endommagement des composites PP+30%FV lorsque la température augmente.

---

Nous arrivons maintenant au terme de ce sous-chapitre consacré à la caractérisation du comportement mécanique d'éprouvettes entaillées sollicitées de manière quasi-statique.

Le fait de travailler avec des éprouvettes CT en PP+30%FVC contenant une entaille de grande taille nous a permis de réduire considérablement la tendance à l'instabilité lors de la propagation de fissure(s) conduisant à la rupture. Ceci nous a permis de mieux distinguer les 4 étapes successives suivantes dans le processus de rupture: initiation puis développement stable d'un endommagement, propagation stable d'une fissure au travers de cette zone endommagée et enfin transition éventuelle vers une propagation instable.

L'utilisation des concepts de la mécanique de la rupture nous a permis de caractériser de manière quantitative le comportement mécanique lors de ces différentes étapes et nous avons pu relier l'évolution des paramètres mesurés aux mécanismes microstructuraux de déformation, d'endommagement et/ou de rupture effectivement observés dans les différents matériaux.

Ce sous-chapitre nous a également permis de mettre en évidence le comportement extrêmement fragile de l'homopolymère non renforcé en présence d'une entaille et ceci même à haute température. Nous avons pu identifier les mécanismes microstructuraux qui sont à l'origine de ce type de comportement et nous avons vu que cette fragilité de l'homopolymère en présence d'une entaille est en grande partie responsable de celle des composites PP+30%FVC.

Nous avons également pu identifier les mécanismes microstructuraux qui sont à l'origine de l'augmentation considérable de ductilité et de tenacité observée dans le copolymère non renforcé. L'étude de composites à matrice copolymère contenant des taux de fibres croissants nous a permis de comprendre pourquoi ces mécanismes microstructuraux deviennent progressivement inefficaces à mesure que le taux de fibres augmente et pourquoi le comportement d'un composite PP+30%FVC dépend en fait beaucoup plus des mécanismes dissipatifs provoqués par la présence des fibres que de ceux imputables à l'éventuelle présence de nodules d'élastomère dans la matrice.

Nous allons maintenant poursuivre cette étude en essayant de préciser l'influence que peut avoir la vitesse de sollicitation sur les caractéristiques mécaniques et sur les mécanismes microstructuraux de déformation et de rupture.

## **.IV.C. COMPORTEMENT EN SOLLICITATION DYNAMIQUE**

Ce sous-chapitre consacré à l'étude du comportement à la rupture d'éprouvettes entaillées soumises à une sollicitation dynamique est composé de 2 parties distinctes et complémentaires:

- Dans la première partie, notre démarche sera tout à fait comparable à celle adoptée dans le sous-chapitre précédent mais nous utiliserons une vitesse de sollicitation beaucoup plus élevée. Ceci nous permettra de préciser l'influence de ce paramètre sur le déroulement des premières étapes du processus de rupture: initiation et développement d'un endommagement, propagation stable puis transition stable→ instable.
- Dans la deuxième partie, nous utiliserons une approche expérimentale différente qui nous permettra de mieux caractériser l'ultime étape du processus de rupture: celle de propagation rapide d'une fissure de grande taille.

### **.IV.C.1. Caractérisation de l'initiation et de l'instabilité :**

Nous avons utilisé ici les mêmes concepts, les mêmes méthodes d'essai et de dépouillement et les mêmes éprouvettes CT que dans le sous-chapitre précédent. La seule différence réside dans le fait que celles-ci ont été sollicitées à la vitesse de 250mm/sec<sup>3</sup> sur une machine de traction haute vitesse mise au point au département Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai.

Pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons limité notre étude

- à 3 matériaux: H.0, H.30EC et H.30NR,
- et à 4 températures d'essai: -70, -40, -10 et +20°C.

La vitesse de 250mm/min a été retenue après plusieurs séries d'essais car:

- Elle est suffisamment élevée pour entraîner l'apparition d'un comportement parfaitement fragile pour les 3 matériaux et les 4 températures.
- Elle reste néanmoins suffisamment faible pour satisfaire aux recommandations de l'EGF (*cf §.IV.A.1.d*) visant à limiter les risques d'échauffement adiabatique en tête de fissure ainsi que les phénomènes parasites d'origine dynamique.

### **Comportements macroscopiques et microscopiques :**

A la vitesse de sollicitation utilisée ici, il est bien entendu impossible d'interrompre un essai avant la rupture complète de l'éprouvette.

Celle-ci se produit toujours de manière parfaitement fragile: aucune trace de déformation plastique ou d'endommagement ne sont visibles macroscopiquement au

---

<sup>3</sup> Au lieu de 10mm/min. Soit un rapport de vitesses de 1500/1.

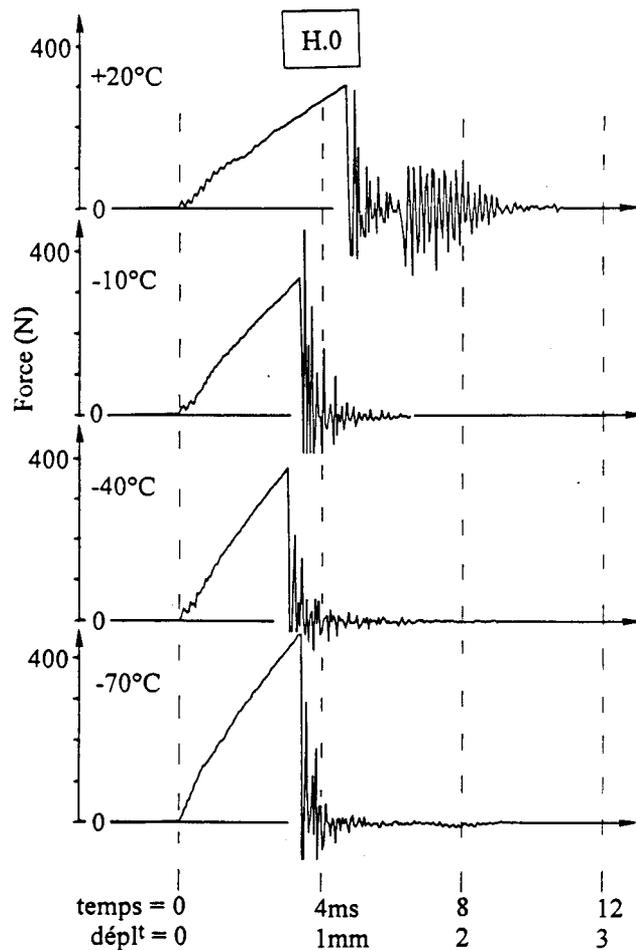
voisinage ou sur les surfaces de rupture et ceci quel que soit le matériau et la température.

L'observation microscopique permet de mettre en évidence quelques craquelures et fissures peu nombreuses au voisinage de la surface de rupture et ceci essentiellement dans les 2 composites sollicités à +20°C.

Le processus de rupture fragile observé pour les 3 matériaux sollicités à 250mm/sec est en fait très proche du "schéma idéal" A décrit sur la figure N°.IV.B.3.1.: endommagement par craquelures extrêmement réduit, voire inexistant avant l'initiation de fissure(s) conduisant à la rupture.

Nous avons reporté ci-après un certain nombre de courbes force-déplacement enregistrées lors des essais (cf figs N°.IV.C.1.1. & IV.C.1.2.).

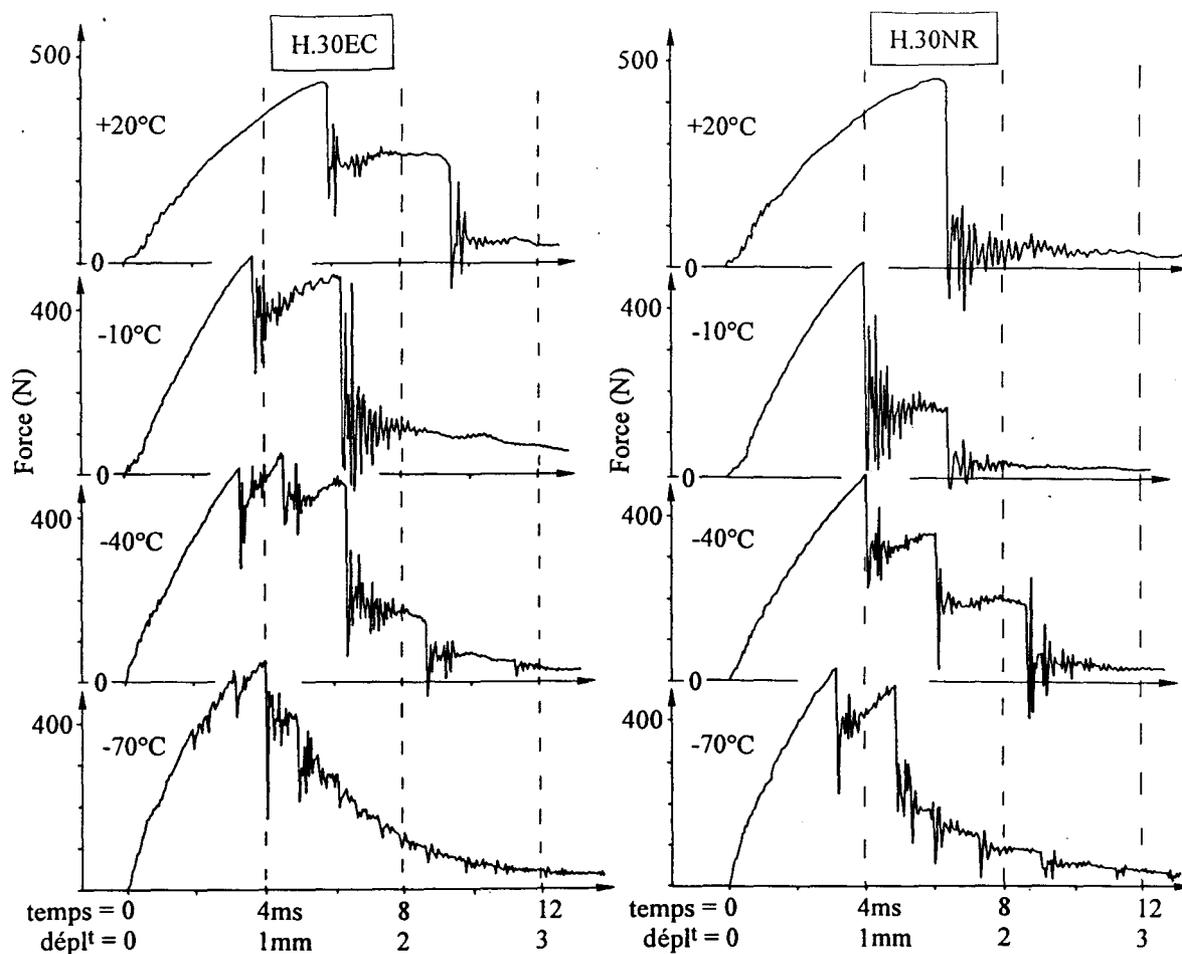
Fig N°.IV.C.1.1.:  
Courbes force-déplacement  
d'éprouvettes CT en PP  
homopolymère non renforcé  
sollicités à 250mm/sec.



Celles enregistrées avec les éprouvettes en homopolymère non renforcé ont toutes la même allure générale (cf fig N°.IV.C.1.1.) et présentent les mêmes caractéristiques qu'en sollicitation quasi-statique: L'écart à la linéarité reste relativement faible et on voit que l'instabilité est immédiatement suivie par la rupture complète de l'éprouvette. La force de traction tend en effet à s'annuler immédiatement après l'instabilité (si l'on fait abstraction des résonances dynamiques parasites accompagnant

la rupture). On remarque également une augmentation assez sensible de la compliance entre -10 et +20°C.

Fig N° IV.C.1.2.: Courbes force-déplacement d'éprouvettes CT en H.30EC (a) et en H.30NR (b) sollicitées à 250mm/sec.



En ce qui concerne les courbes force-déplacement enregistrées avec les éprouvettes en H.30EC et H.30NR (cf fig N° IV.C.1.2.), on voit que les premières parties de courbes, c'est à dire celles correspondant à la phase de chargement précédant l'instabilité, ont à peu près la même allure que celles observées avec H.0.

Il n'en est pas de même après l'instabilité qui, pour les composites, est généralement suivie soit par une succession de rechargements partiels et d'instabilités, (signe que la fissure se propage par sauts successifs), soit par une phase pendant laquelle la force reste sensiblement constante (signe que la fissure se propage de manière stable).

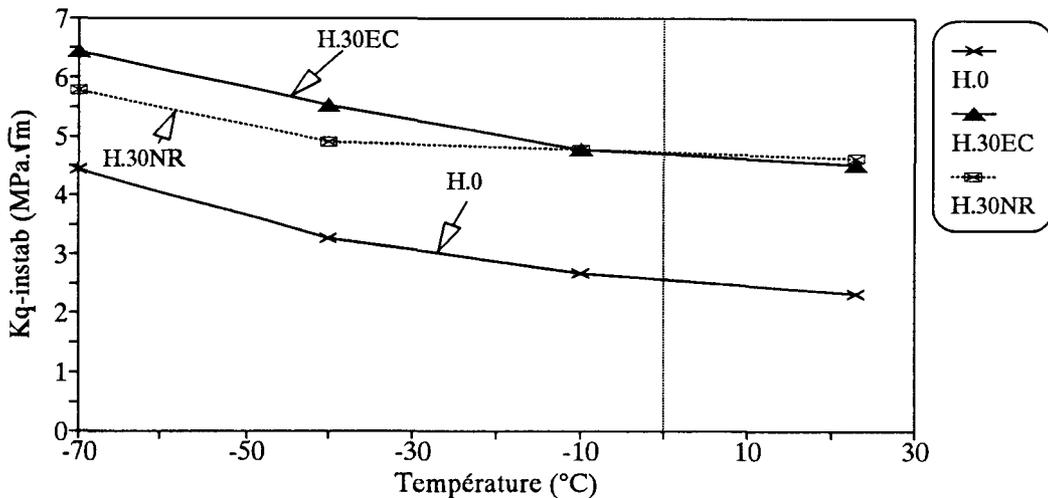
On peut également remarquer que cette phase de propagation suivant la première instabilité n'a pas la même allure pour H.30EC et pour H.30NR: Les aires situées sous les courbes force-déplacement pendant cette phase de propagation et qui représentent l'énergie que le milieu extérieur doit fournir pour que la fissure puisse progresser, sont toujours plus faibles pour H.30NR que pour H.30EC. Cette différence de comportement est d'autant plus marquée que la température est élevée: A +20°C par

exemple, l'instabilité est suivie par une phase de propagation stable pour H.30EC alors que l'on observe une propagation instable conduisant à la rupture complète de l'éprouvette pour H.30NR.

On peut rapprocher ces observations de celles effectuées en sollicitation quasi-statique où, à basse température, nous avons également observé une similitude de comportement pour H.30EC et H.30NR jusqu'à l'instabilité mais, une fois ce seuil franchi, une plus forte tendance à la propagation instable pour H.30NR en particulier à  $-10^{\circ}\text{C}$  (cf figs N°.IV.B.5.3, IV.B.5.4 & IV.B.5.6.).

Nous avons reporté ci-dessous les valeurs moyennes du facteur d'intensité de contrainte à l'instabilité pour les 3 matériaux (cf fig N°.IV.C.1.3.).

Fig N°.IV.C.1.3.: Valeurs moyennes du facteur d'intensité de contrainte à l'instabilité lors des essais de traction à 250mm/sec.



On voit que, pour l'homopolymère non renforcé, on retrouve la même décroissance monotone et d'ailleurs pratiquement les mêmes valeurs de  $K_{q-inst}$  qu'en sollicitation quasi-statique (cf fig N°.IV.B.4.3.).

En ce qui concerne les composites, on voit que, comme en sollicitation quasi-statique, les valeurs de  $K_{q-inst}$  sont pratiquement identiques pour H.30EC et H.30NR. On remarque également qu'à  $-70^{\circ}\text{C}$  elles sont plus élevées ici qu'elles ne l'étaient lors des essais à 10mm/min (environ  $6\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$  au lieu de 5) et qu'elles décroissent lorsque la température augmente alors que précédemment elles augmentaient entre  $-70$  et  $-40^{\circ}\text{C}$  (cf fig N°.IV.B.4.3.).

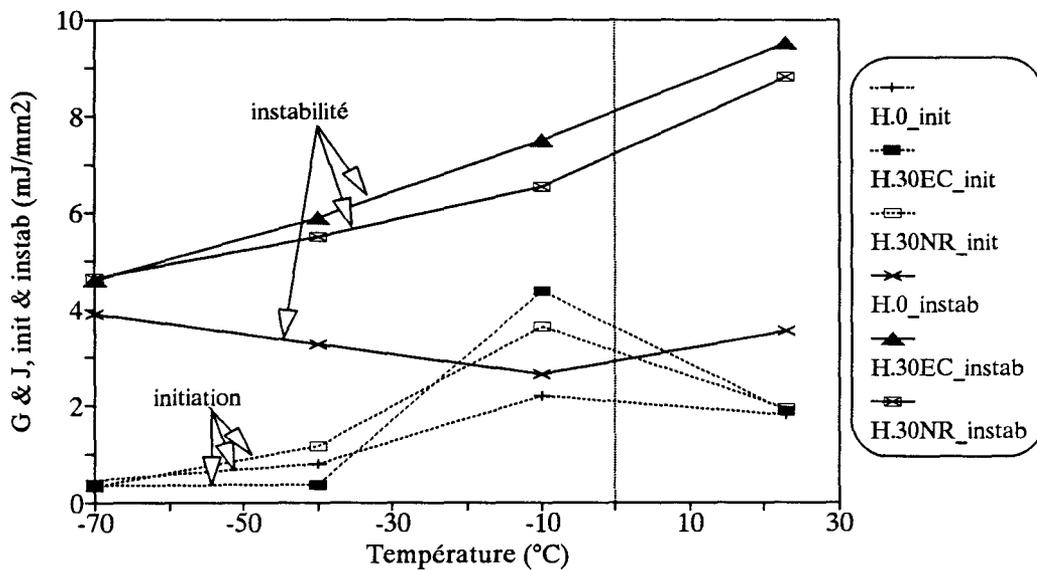
Cette évolution de comportement est logique: L'augmentation de  $K_{q-inst}$  observée entre  $-70$  et  $-40^{\circ}\text{C}$  était due à une augmentation de la capacité d'endommagement de la matrice rendue possible par l'augmentation de température et par la vitesse de sollicitation faible. En sollicitation dynamique, l'endommagement est pratiquement aussi réduit dans les composites que dans l'homopolymère non renforcé. Il

est donc compréhensible que, dans ces conditions, la tenacité des composites varie de la même manière que celle de la matrice. Nous pourrions d'ailleurs utiliser ici l'approche de K.FRIEDRICH évoquée dans le chapitre N°I (cf §.I.C.4.b.):

$$K_{Ic.composite} = M \cdot K_{Ic.matrice} \quad \{ \text{cf eq N}^\circ \text{I.C.4.b.1.} \}$$

Comme précédemment, nous avons calculé les valeurs de G et de J à l'initiation et à l'instabilité (cf fig N°IV.C.1.4.).

**Fig N° IV.C.1.4.:** Valeurs moyennes de G et de J à l'initiation et à l'instabilité; (CT à 250mm/sec); Energies à l'initiation ( $E_{init}$ ) et à l'instabilité ( $E_{inst}$ ).



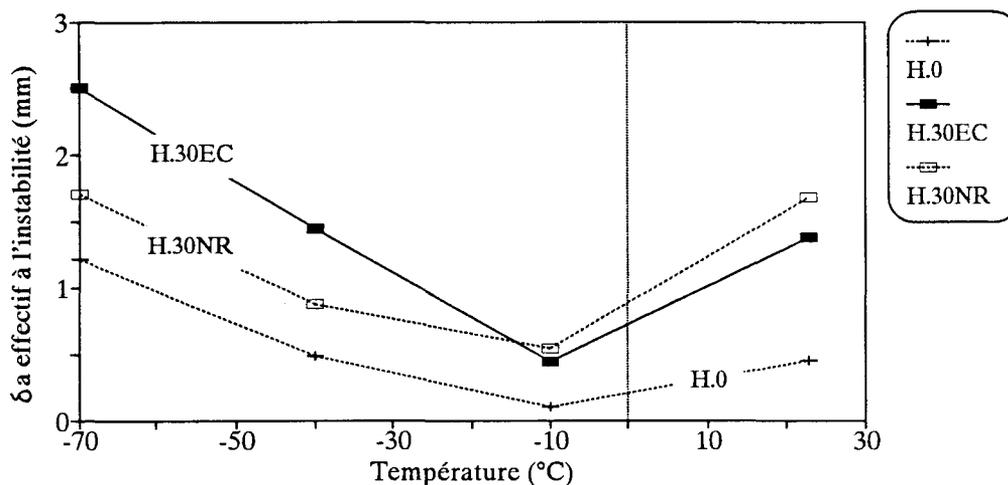
On retrouve un certain nombre de tendances déjà mises en évidence lors des essais en sollicitation quasi-statique (cf figs N°IV.B.5.5 & IV.B.5.6.):

- L'énergie à l'initiation passe par un maximum qui est ici situé au voisinage de  $-10^{\circ}\text{C}$  (contre  $-40^{\circ}\text{C}$  en sollicitation quasi-statique) c'est à dire à l'emplacement du pic d'amortissement en spectroscopie mécanique dynamique (cf §.II.C.4.).
- A  $-70^{\circ}\text{C}$ , les valeurs de l'énergie à l'instabilité sont pratiquement identiques pour les 3 matériaux et très proches de celles relevées à 10mm/min.
- Pour les composites, l'énergie à l'instabilité augmente avec la température de la même manière qu'à 10mm/min.

Pour l'homopolymère non renforcé, l'énergie à l'instabilité décroît entre  $-70$  et  $-10^{\circ}\text{C}$  alors qu'elle avait plutôt tendance à augmenter en sollicitation quasi-statique. On peut ici aussi invoquer le fait qu'à faible vitesse de sollicitation l'augmentation de température était accompagnée par une augmentation de l'endommagement avant instabilité, ce qui n'est pas le cas à grande vitesse. L'augmentation de l'énergie à l'instabilité observée pour l'homopolymère non renforcé entre  $-10$  et  $+20^{\circ}\text{C}$  est surtout due à l'augmentation de la compliance des éprouvettes (cf fig N°IV.C.1.1.).

Nous avons enfin calculé les avancées effectives de fissure à l'instabilité (cf fig N° IV.C.1.5.).

**Fig N° IV.C.1.5. : Variations de l'avancée effective de fissure à l'instabilité. (éprouvettes CT sollicitées à 250mm/sec)**



Rappelons que ce paramètre représente en quelque sorte la composante de la déformation des éprouvettes due soit à une déformation plastique, soit à un endommagement, soit à une propagation stable de fissure précédant l'instabilité.

On voit que l'avancée effective de fissure à l'instabilité est minimale pour les 3 matériaux au voisinage de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Nous pouvons rapprocher ceci de ce que nous avons observé lors des essais de traction à 2mm/min sur éprouvettes ISO1 non entaillées (cf §.III.A.1.c & d.): La déformation à la rupture présentait là aussi systématiquement un minimum au voisinage de  $0^{\circ}\text{C}$  pour tous les composites PP+30%FVC (cf figs N° III.A.1.c.2 & 3. et III.A.1.d.1 & 2.).

En travaillant avec des éprouvettes CT sollicitées à grande vitesse et à des températures relativement basses, nous avons pu :

- Caractériser de manière quantitative le comportement jusqu'à l'instabilité, faire apparaître certaines évolutions des caractéristiques liées à l'augmentation de la vitesse de sollicitation et interpréter ces évolutions en termes de réduction de la capacité d'endommagement des matériaux due à l'augmentation de la vitesse de sollicitation.
- Mettre en évidence le fait que, dans les conditions de sollicitation utilisées ici, H.30EC et H.30NR présentent des comportements tout à fait comparables avant l'instabilité mais que des différences apparaissent au moment de l'instabilité et surtout après celle-ci, c'est à dire pendant la phase de propagation rapide de la fissure conduisant à la rupture complète de l'éprouvette: La tendance à l'instabilité est moins prononcée dans les composites avec agent de couplage que dans ceux sans agent de couplage.

Nous allons maintenant utiliser une méthode d'essai différente afin de caractériser quantitativement cette phase de propagation rapide d'une fissure de grande taille.

## .IV.C.2. Caractérisation de la propagation :

### .IV.C.2.a. Principe de la méthode et procédure expérimentale :

Nous avons déterminé les modes et les énergies de propagation rapide d'une fissure à l'intérieur de nos différents matériaux en réalisant des essais de choc Charpy sur des séries d'éprouvettes de type SENB (cf fig N°.IV.A.1.d.1.) ne différant les unes des autres que par la longueur de l'entaille initiale et en étudiant ensuite la manière dont l'énergie de rupture (*i.e.*: l'énergie perdue par le pendule) varie en fonction de cette longueur.

D'un point de vue théorique, il existe 3 modes de propagation de fissure: stable, instable et mixte, que l'on peut analyser de la manière suivante:

#### **Propagation totalement stable:**

La fissure ne peut se propager que si le pendule lui fournit à chaque instant l'énergie nécessaire. Si l'on fait varier la longueur de l'entaille initiale ( $a_0$ ), l'énergie de rupture doit en principe varier proportionnellement à l'aire de la section restante (*i.e.*: non entaillée), le coefficient de proportionnalité étant l'énergie de propagation ( $E_{prop}$ ):

$$E_{rupt} \approx E_{prop} \cdot B \cdot (W - a_0) \quad \{.IV.C.2.a.1.\}$$

#### **Propagation totalement instable:**

L'énergie nécessaire à la propagation est alors intégralement fournie par l'énergie de déformation élastique de l'éprouvette au moment de l'instabilité ( $E_{el-c}$ ) qui, comme nous l'avons vu précédemment (cf eq N°.IV.A.1.d.5.) peut être exprimée en fonction du taux critique de restitution d'énergie du matériau ( $G_{Ic}$ ) et du facteur de calibration d'énergie de l'éprouvette ( $\Phi(a_0/W)$ )<sup>4</sup>. L'énergie de rupture doit donc varier avec la longueur d'entaille initiale de la manière suivante:

$$E_{rupt} = E_{el-c} = G_{Ic} \cdot B \cdot W \cdot \Phi\left(\frac{a_0}{W}\right) \quad \{.IV.C.2.a.2.\}$$

#### **Propagation mixte:**

Lorsque l'énergie élastique emmagasinée au moment de l'instabilité est insuffisante pour que la fissure puisse se propager de manière instable à travers la totalité de la section restante, la fin de la propagation se déroule de manière stable et l'énergie de rupture doit en principe varier linéairement avec l'aire de la section restante comme lors d'une propagation totalement stable.

Rappelons que le mode de propagation dépend en général de la longueur de l'entaille initiale et peut passer de "totalement instable" à "mixte" puis à "totalement stable" lorsque l'on augmente cette longueur (cf fig N°.IV.A.1.e.1.b.).

---

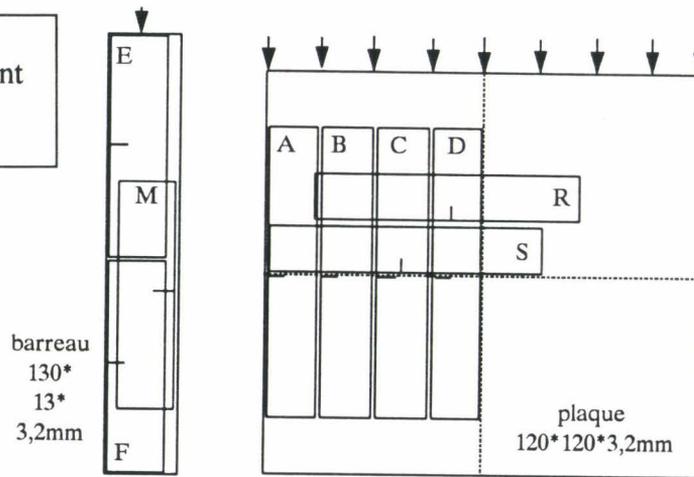
<sup>4</sup>  $\Phi\left(\frac{a_0}{W}\right) = \frac{C}{\left(dC/d\left(\frac{a_0}{W}\right)\right)}$

Cette étude ayant en fait été réalisée avant celle sur éprouvettes CT, elle a concerné tous les matériaux injectés dans un moule à 20°C: H.0.I20; H.30EC.I20; H.30NR.I20; C.0.I20; C.30EC.I20 & C.30NR.I20. Par la suite, la température du moule ne sera plus mentionnée.

Les éprouvettes de type SENB ont été prélevées dans 9 zones différentes (cf fig N°.IV.C.2.a.1.):

- dans les barreaux de 130×13×3,2mm: côté seuil (ref **E**), côté fond (ref **F**) et milieu (ref **M**),
- dans les plaques de 120×120×3,2mm: soit avec l'entaille orthogonale à la direction d'injection (refs **A**, **B**, **C** & **D**), soit avec l'entaille parallèle à celle-ci (refs **R** & **S**).

Fig N°.IV.C.2.a.1.:  
Zones de prélèvement  
des éprouvettes de  
choc Charpy.



Deux géométries d'éprouvettes ont été utilisées:

- Type 1: dimensions 64×10,5×3,2mm; distance entre appuis: S=54mm
- Type 2: dimensions 80×10,5×3,2mm; distance entre appuis: S=70mm

Ces éprouvettes ont toutes été entaillées à la scie diamantée de la même manière que celles de type CT.

Les essais ont été réalisés à 3 températures différentes: -70, +20 et +80°C sur un mouton-pendule ZWICK ayant une énergie maximale de 0,49 Joules et une vitesse au moment de l'impact d'environ 2,2m/sec.

Une série d'essais permettant la détermination d'une seule valeur de l'énergie de propagation nécessite l'utilisation d'environ 20 éprouvettes rigoureusement identiques entre elles (*composition, zone de prélèvement, géométrie et température d'essai*) hormis les longueurs d'entaille que nous avons échelonnées de 0,5 à 9mm.

Nous avons indiqué en annexe la méthode de calcul du facteur de calibration d'énergie ( $\Phi\left(\frac{a}{W}\right)$ ) que nous avons utilisée lors de ces essais (cf Annexe .VI.H.2.c., équations N°.IV.H.2.c.7 & 8.).

### .IV.C.2.b. Détermination du mode de propagation :

Toutes les éprouvettes utilisées lors des essais de choc Charpy ont présenté une rupture de type fragile. L'observation microscopique n'a révélé l'existence de mécanismes de déformation plastique que dans 2 cas (C.0 à +20°C et C.30NR à +80°C) sur lesquels nous reviendrons ultérieurement.

Nous avons déterminé le mode et l'énergie de propagation pour chaque matériau, chaque type d'éprouvette, chaque zone de prélèvement et chaque température d'essai en analysant l'allure des 2 courbes expérimentales:

- $E_{rupt} = f(\text{section restante})$  (linéaire en cas de propagation totalement stable ou mixte)
- $E_{rupt} = f(B.W.\Phi)$  (linéaire en cas de propagation totalement instable).

Nous avons immédiatement remarqué que, quelles que soient la température, le type d'éprouvette, la zone de prélèvement, la nature de la matrice et/ou de l'ensimage, les courbes obtenues avec les PP non renforcés présentent toutes les mêmes allures générales qui sont radicalement différentes de celles obtenues avec les composites PP+30%FV.

A titre d'exemple, nous avons reporté ci-après les courbes  $E_{rupt} = f(\text{section restante})$  et les courbes  $E_{rupt} = f(B.W.\Phi)$  d'éprouvettes de type 2 en H.0 (figs N°.IV.C.2.b.1 & 2.) et en H.30EC (figs N°.IV.C.2.b.3 & 4.) prélevées dans les zones A, B, C et D de plaques de 120×120×3,2mm et testées à +20°C.

Fig N°fig N°.IV.C.2.b.1.: choc Charpy à +20°C; éprouvettes de type 2 référencées A, B, C et D; H.0; courbes  $E_{rupt} = f(\text{section restante})$ .

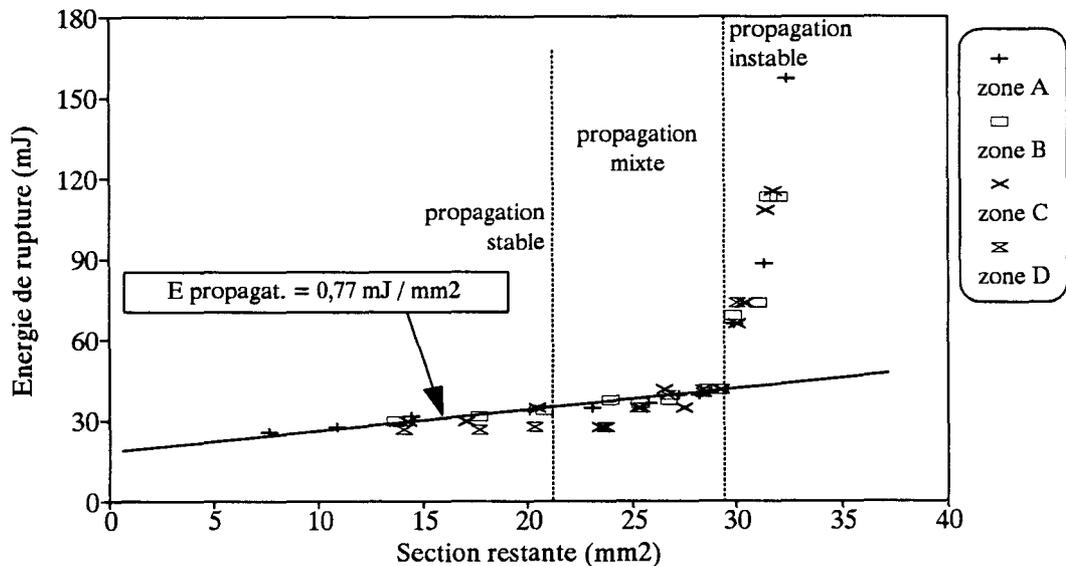
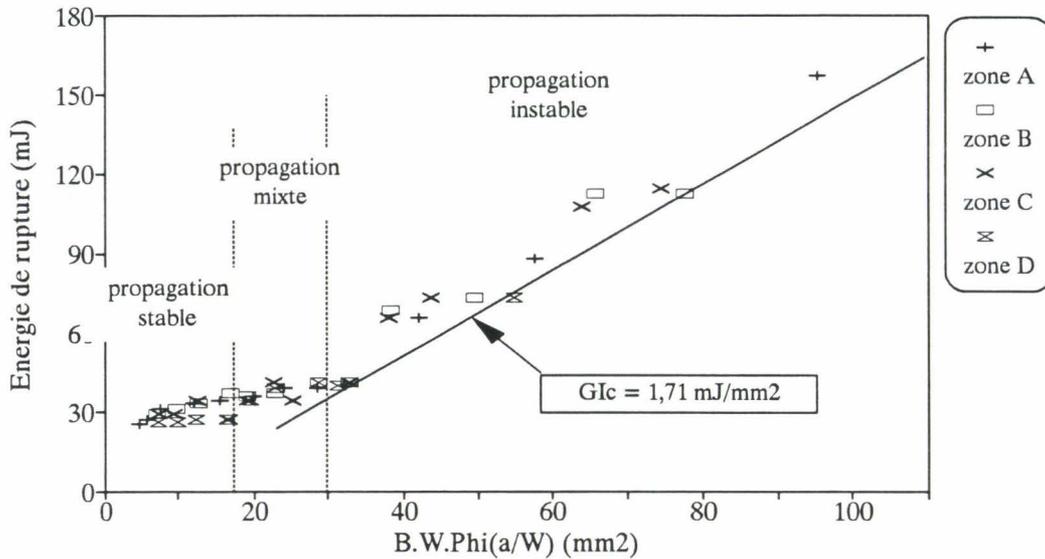


Fig N°fig N° IV.C.2.b.2.: choc Charpy à +20°C; éprouvettes de type 2  
référencées A, B, C et D; H.0; courbes  $E_{rupt}=f(B.W.\Phi)$ .



On voit sur les 2 courbes relatives à H.0 que:

- Ces 2 courbes présentent une transition nette entre propagation totalement instable pour les faibles longueurs d'entaille ( $a_0 < 1,5 \text{ mm}$ ; i.e: section restante  $> 29 \text{ mm}^2$  et  $B.W.\Phi > 33 \text{ mm}^2$ ) et propagation mixte puis totalement stable pour les longueurs d'entaille plus élevées.
- La position des points expérimentaux est indépendante de la zone de prélèvement des éprouvettes (A, B, C ou D).
- Dans la partie de la courbe  $E_{rupt}=f(\text{section restante})$  correspondant à la propagation mixte ou totalement stable, la droite de régression
  - coupe l'axe des ordonnées en  $E_0 \approx 20 \text{ mJ}$  qui est l'énergie perdue par le pendule du fait des frottements et de l'énergie cinétique des éprouvettes après rupture.
  - a une pente d'environ  $0,77 \text{ mJ/mm}^2$  qui est l'énergie de propagation dans ces conditions expérimentales.
- Si l'on s'intéresse à la partie de la courbe  $E_{rupt}=f(B.W.\Phi)$  correspondant à la propagation totalement instable, on observe que:
  - Des écarts à la linéarité apparaissent de manière quasi-périodique. Ce type de phénomène a déjà été observé par J.G.WILLIAMS et a été attribué à des pertes momentanées de contact (i.e: des rebonds) entre l'éprouvette et le pendule [68].
  - La pente est d'environ  $1,71 \text{ mJ/mm}^2$  et correspond en principe au taux de restitution d'énergie élastique à l'instabilité ( $G_{Ic}$ ). On remarque que cette valeur est un peu inférieure à l'énergie à l'instabilité mesurée sur éprouvettes CT ( $E_{inst} \approx 3 \text{ mJ/mm}^2$ ; cf fig N°IV.C.1.4.). L'écart entre ces 2 valeurs peut être attribué d'une part au fait que les éprouvettes ne sont pas de même type et d'autre part au fait que l'énergie à l'instabilité représente l'énergie totale fournie à l'éprouvette au moment de l'instabilité (y compris celle consommée par déformation plastique, endommagement ou croissance stable de fissure précédant l'instabilité) alors que, comme son nom l'indique, le taux

de restitution d'énergie élastique ne représente quant-à lui que l'énergie effectivement restituable élastiquement après l'instabilité.

Fig N°fig N°.IV.C.2.b.3.: choc Charpy à +20°C; éprouvettes de type 2 référencées A, B, C et D; H.30EC; courbes  $E_{rupt}=f(\text{section restante})$ .

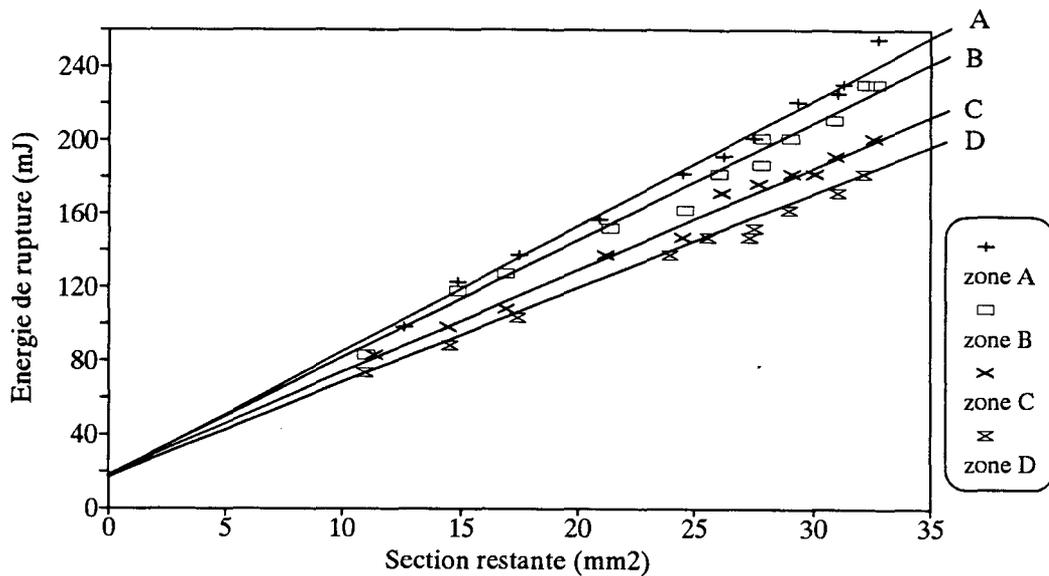
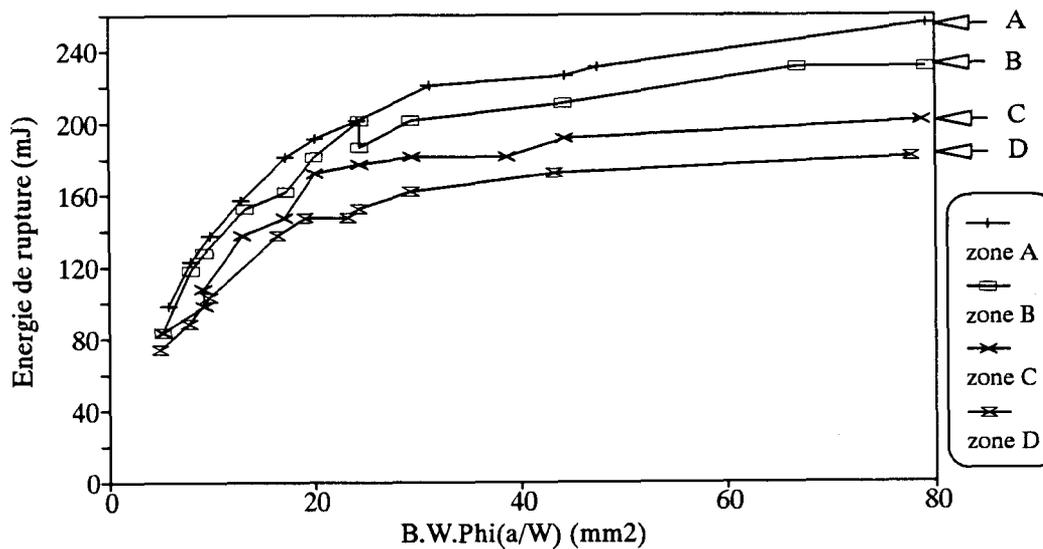


Fig N°fig N°.IV.C.2.b.4.: choc Charpy à +20°C; éprouvettes de type 2 référencées A, B, C et D; H.30EC; courbes  $E_{rupt}=f(B.W.\Phi)$ .



On voit sur les courbes relatives à H.30EC que:

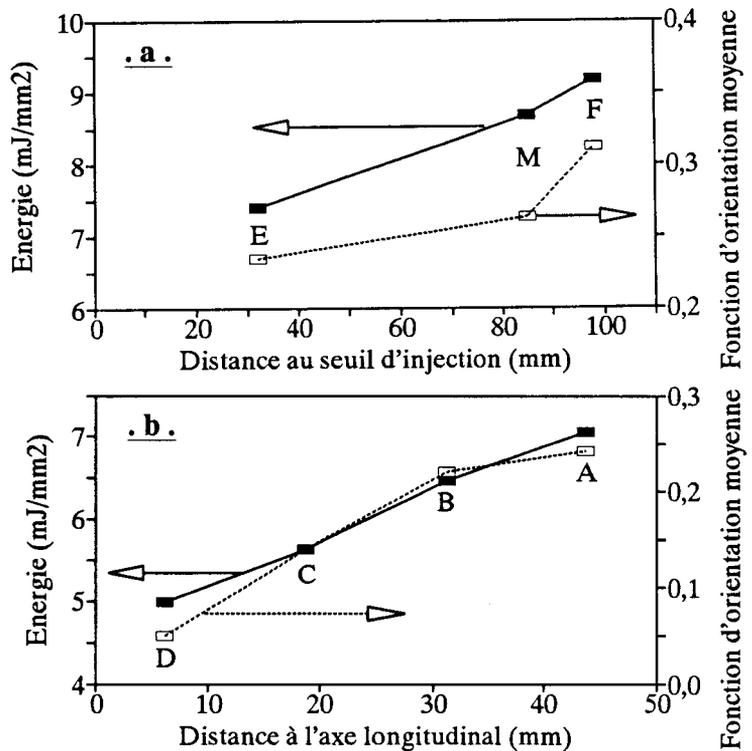
- Dans les conditions expérimentales utilisées ici, la propagation est toujours totalement stable ou mixte, quelle que soit la longueur d'entaille initiale ( $0,5 \leq a_0 \leq 9\text{mm}$ ).

- Notons d'ailleurs que le caractère stable ou mixte de la propagation est confirmé par le fait que, dans le cas des composites, les énergies de rupture ne dépendent pas du type d'éprouvette (1 ou 2).
- Contrairement à ce qui a été observé pour les PP non renforcés, les résultats expérimentaux et donc l'énergie de propagation (*i.e.*: la pente de la droite  $E_{rupt}=f(\text{section restante})$ ) dépendent ici de la zone de prélèvement des éprouvettes.
- Les énergies de propagation sont beaucoup plus élevées dans le cas des composites que dans celui des PP non renforcés.
- Les 4 droites de régression  $E_{rupt}=f(\text{section restante})$  de la figure N°.IV.C.2.b.3. coupent assez logiquement l'axe des ordonnées en  $E_0 \approx 20\text{mJ}$  comme dans le cas des PP non renforcés.

### .IV.C.2.c. Energie de propagation :

Le fait que l'énergie de propagation dépende de la zone de prélèvement des éprouvettes uniquement dans le cas des matériaux composites nous a amenés à penser que cette variation de l'énergie de propagation pouvait être liée à une variation de l'orientation des fibres. Cette idée est renforcée par le fait que, dans les barreaux de  $130 \times 13 \times 3,2\text{mm}$ , l'énergie de propagation et la fonction d'orientation<sup>5</sup> moyenne ( $f_{o\text{-moy}}$ ) croissent simultanément avec la distance au seuil d'injection (*cf* fig N°.IV.C.2.c.1.a.) et que dans les plaques de  $120 \times 120 \times 3,2\text{mm}$ , il en est de même avec la distance à l'axe longitudinal (*cf* fig N°.IV.C.2.c.1.b.).

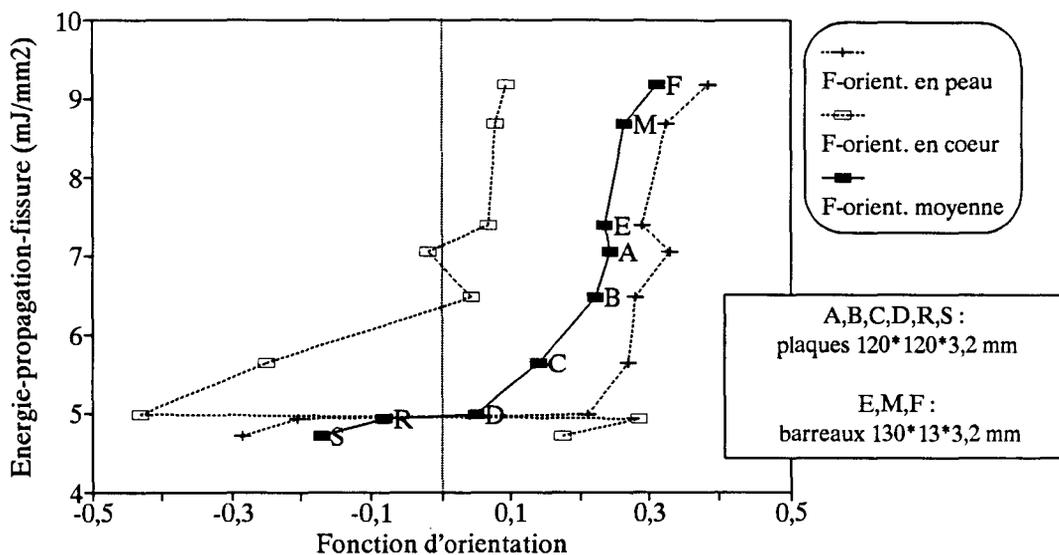
Fig N°.IV.C.2.c.1.:  
Variations de l'énergie de propagation dans H.30EC à +20°C et de la fonction d'orientation moyenne dans les barreaux de  $130 \times 13 \times 3,2\text{mm}$  (.a.) et dans les plaques de  $120 \times 120 \times 3,2\text{mm}$  (.b.).



<sup>5</sup> Les fonctions d'orientation ont été calculées en prenant le grand axe des éprouvettes orthogonal à l'entaille comme direction de référence.

Nous avons reporté ci-dessous les variations de l'énergie de propagation avec les fonctions d'orientation en peau ( $f_{o-peau}$ ), en coeur ( $f_{o-coeur}$ ) et moyenne ( $f_{o-moy}$ ) pour toutes les éprouvettes en H.30EC testées à +20°C (cf fig N°.IV.C.2.c.2.).

Fig N°.IV.C.2.c.2.: Relations entre énergie de propagation et fonctions d'orientation (en peau, en coeur et moyenne) dans les éprouvettes en H.30EC testées à +20°C.



On voit que, quelle que soit la zone de prélèvement ou l'orientation des éprouvettes, tous les points expérimentaux du type [ $E_{prop} = f(f_{o-moy})$ ] se positionnent sur une même courbe continûment croissante et de forme grossièrement sigmoïdale. Il n'en est pas de même pour les points expérimentaux du type [ $E_{prop} = f(f_{o-peau})$ ] et ceux du type [ $E_{prop} = f(f_{o-coeur})$ ] pour lesquels on constate qu'il n'existe pas de relation directe entre énergie de propagation et fonctions d'orientation locales.

On remarque par ailleurs que l'énergie de propagation varie très fortement avec l'orientation des fibres: Elle passe par exemple de 5 à 9mJ/mm<sup>2</sup> lorsque la fonction d'orientation moyenne passe de 0 à +0,3.

Le fait que l'énergie de propagation ne dépende que de la fonction d'orientation moyenne et varie très fortement avec celle-ci confirme le fait que cette énergie dépend essentiellement des phénomènes dissipatifs liés à la présence des fibres et qu'elle intègre (*i.e.*: moyenne) les contributions des différentes zones existant dans toute l'épaisseur de l'éprouvette.

La forte dépendance de l'énergie de propagation vis à vis de l'orientation des fibres est à l'origine d'un certain nombre de phénomènes observés précédemment tels que, par exemple, la prédominance des segments de fissure parallèles à la direction d'orientation préférentielle des fibres dans la zone de coeur des éprouvettes CT standard (cf photos N°.IV.B.3.2 & 3.).

L'énergie de propagation ( $E_{prop}$ ) peut être assimilée à l'énergie de rupture "vraie" ( $W_r$ ) définie au chapitre I (cf §.I.C.4.a.). Rappelons que cette dernière a été calculée par LAUKE & al. [69-71] dans le cas de composites à matrice renforcée de fibres de verre unidirectionnelles de taille sous-critique ( $l_f < l_c$ ) et que les auteurs ont répertorié les phénomènes dissipatifs suivants lors de la rupture :

- Rupture de l'interface fibre-matrice ( $W_d$ ),
- Frottement entre fibre et matrice dans la zone où l'interface est rompue ( $W_s$ ),
- Extraction (*pull-out*) des fibres ( $W_p$ ),
- Rupture ductile de la matrice ( $w_m = \int_0^{\varepsilon_m} \sigma_m \cdot d\varepsilon_m$ ),
- Rupture fragile de la matrice ( $\gamma_m$ ).

L'énergie de rupture par unité de surface est (cf eq N°.I.C.4.a.10.):

$$E_{prop} = W_r = (W_d + W_s) \cdot \frac{h_{dz}}{l_f} + W_p + (1 - X_{f.v.}) \cdot [\alpha \cdot \gamma_m + (1 - \alpha) \cdot h_{pz} \cdot w_m]$$

Rappelons que:

- Les expressions de  $W_d$ ,  $W_s$  et  $W_p$  ont été développées au chapitre I (cf §.I.C.4.a.) et que le taux volumique de fibres ( $X_{f.v.}$ ) y est déjà intégré.
- $h_{pz}$  et  $h_{dz}$  sont respectivement les épaisseurs de la zone endommagée (*process zone*) et de la zone de dissipation (cf fig N°.I.C.4.a.2.).
- Le terme  $h_{dz}/l_f$  est justifié par le fait que d'après LAUKE & al., les ruptures d'interface et les glissements (*distincts de l'extraction*) se produisent uniquement au niveau des extrémités de fibres dans la zone de dissipation.
- $\alpha$  représente la proportion de la surface de rupture où la matrice est rompue de manière fragile.
- $(1-\alpha)$  représente la proportion de la surface de rupture où la matrice est rompue de manière ductile (*sur une épaisseur  $h_{pz}$* ).

Les observations que nous avons effectuées précédemment (cf §.IV.B.3.) ainsi qu'un certain nombre d'autres travaux [69-73] nous amènent à faire plusieurs remarques quant-à l'utilisation de l'expression de  $W_r$ , calculée par LAUKE & al. dans le cas des composites PP+30%FVC :

- De manière générale, et notamment en sollicitation quasi-statique, il y manque un terme  $W_e$  ( $e \equiv$  endommagement) rendant compte du développement de craquelures et/ou de micro-fissures au voisinage des fibres dans la zone de dissipation (cf photos N°.IV.B.3.5 & 6.). Ce terme peut être écrit sous la forme  $W_e = w_e \cdot X_{f.v.} \cdot h_{dz}$  dans laquelle la "densité d'énergie d'endommagement" ( $w_e$ ) et l'épaisseur de la zone de dissipation ( $h_{dz}$ ) augmentent avec la température et diminuent avec la vitesse de sollicitation.
- En sollicitation dynamique, on peut dans la majorité des cas<sup>6</sup>, considérer que:
  - il n'y a pas de déformation plastique étendue de la matrice (*i.e.*  $\alpha = 1$ ),
  - la composante  $W_e$  est d'autant plus réduite que la température est basse ou/et la vitesse de sollicitation est élevée.

<sup>6</sup> Dans le cadre des essais de choc Charpy dont il est question ici, la seule exception est constituée par le comportement au choc de C.30NR à haute température.

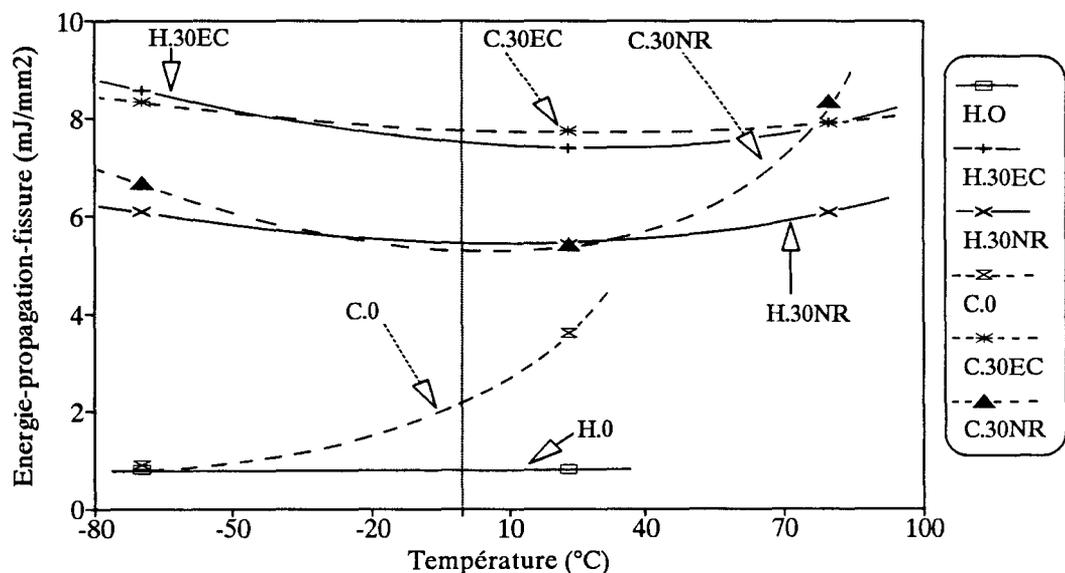
- les composantes  $W_d$  et  $W_s$  sont négligeables devant celle d'extraction  $W_p$ , l'extraction des fibres constituant en effet le principal mécanisme dissipatif lors de la propagation.

On peut comprendre aisément l'origine de la dépendance de l'énergie de propagation vis-à-vis de l'orientation des fibres en rappelant que:

- D'une part les fibres transverses par rapport à la direction de sollicitation constituent incontestablement les principaux sites d'amorçage de fissures dans la matrice puis des zones privilégiées de propagation de celles-ci.
- D'autre part les 2 principales composantes de l'énergie de propagation liées à la présence des fibres ( $W_e$  et surtout  $W_p$ ) sont d'autant plus élevées que les fibres ont une orientation plutôt orthogonale au plan de la fissure.

Nous avons reporté ci-dessous les variations de l'énergie de propagation avec la température pour les 6 matériaux de l'étude dans le cas d'éprouvettes prélevées côté seuil dans les barreaux de  $130 \times 13 \times 3,2$  mm (références E).

Fig N° IV.C.2.c.3.: Variations de l'énergie de propagation en fonction de la température; éprouvettes Charpy prélevées côté seuil dans les barreaux de  $130 \times 13 \times 3,2$  mm (ref E).



On observe que:

- L'énergie de propagation dans l'homopolymère non renforcé est particulièrement faible ( $\approx 0,77 \text{ mJ/mm}^2$ ) et remarquablement indépendante de la température, au moins entre  $-70$  et  $+20$  °C.
- A  $-70$  °C, l'énergie de propagation dans le copolymère non renforcé est identique à celle relevée dans l'homopolymère mais elle augmente ensuite avec la température. L'observation microscopique révèle que cette augmentation de l'énergie de propagation avec la température est due au développement d'une déformation par

microcraquelures initiées sur les nodules d'élastomère comme nous l'avions déjà observé dans les éprouvettes CT (cf photos N°.IV.B.2.1. à .IV.B.2.5.).

- Dans le cas des composites PP+30%FV, les énergies de propagation sont beaucoup plus élevées que dans les PP non renforcés (6 à 8  $mJ/mm^2$  au lieu de 0,7 à 0,8  $mJ/mm^2$ ) et elles sont en général relativement indépendantes de la température. Ceci met bien en évidence l'importance que peuvent avoir les phénomènes dissipatifs liés à la présence des fibres lorsque la matrice a un comportement fragile.
- Il n'y a que dans C.30NR que l'on observe une augmentation de l'énergie de propagation à haute température. L'observation microscopique révèle que cette augmentation de  $E_{prop}$  est liée au développement d'une déformation plastique par cisaillement dans la matrice (cf photo N°.IV.C.2.c.2.). C'est à dire que la composante  $(1 - X_{f.v}) \cdot (1 - \alpha) \cdot h_{pz} \cdot w_m$  de l'énergie de propagation (cf eq N°.I.C.4.a.10.) n'est plus négligeable. Cette déformation par cisaillement est elle-même rendue possible par l'existence d'une décohésion entre matrice et fibres ensimées sans agent de couplage à haute température (cf photo N°.IV.C.2.c.1.). Notons que, comme nous l'avions déjà observé précédemment sur les éprouvettes de traction ISO1 (cf photos N°.III.A.1.C.17 & 18.) et comme indiqué dans le modèle de LAUKE (cf fig N°.I.C.4.a.2.), cette déformation plastique et cette décohésion fibres-matrice restent localisées au voisinage immédiat de la surface de rupture dans une "process zone" d'épaisseur  $h_{pz} \approx 400 \mu m$ .
- On remarque également que, en dehors du cas exceptionnel représenté par C.30NR à +80°C, les énergies de propagation sont pratiquement indépendantes de la nature de la matrice mais dépendent par contre de la nature de l'ensimage: Elles sont toujours nettement plus élevées dans les composites dont les fibres ont été ensimées avec agent de couplage ( $E_{prop} \approx 8 mJ/mm^2$ ) que dans ceux dont les fibres ont été ensimées sans agent de couplage ( $E_{prop} \approx 6 mJ/mm^2$ ).

Sachant que la composante essentielle de l'énergie de propagation est celle liée à l'extraction et que celle-ci dépend de la longueur des fibres, on peut rapprocher cette dépendance de l'énergie de propagation vis-à-vis de la nature de l'ensimage du fait que, dans les éprouvettes injectées, les longueurs de fibres sont elles-mêmes relativement indépendantes de la nature de la matrice mais par contre très dépendantes de la nature de l'ensimage (cf §.II.C.3., tableau N°.II.C.3.1.).

Tableau N°.II.C.3.1.: Longueurs moyennes (en nombre) et dispersités des fibres dans les éprouvettes injectées.

		H.30EC	H.30NR	C.30EC	C.30NR
$L_n$ (mm)	T°moule=+20°C	0,545	0,357	0,525	0,363
	T°moule=+50°C	0,528	0,418	0,544	0,375
disp1	T°moule=+20°C	0,411	0,527	0,478	0,711
	T°moule=+50°C	0,356	0,407	0,301	0,512

Rappelons que, lorsque les fibres sont toutes orthogonales à la surface de rupture (i.e:  $f_o = +0,5$ ), l'énergie d'extraction (théorique) s'écrit:

$$W_{p,theo} = \frac{\tau}{12 \cdot r_f} \cdot \left[ \sum_{l_i < l_c} X_{f.v.i} \cdot l_{f,i}^2 + \sum_{l_j > l_c} X_{f.v.j} \cdot \frac{l_c^3}{l_{f,j}} \right] \quad \{IV.C.2.c.1.\}$$

En tenant compte du fait que, dans nos éprouvettes, les fibres sont pratiquement toutes de taille sous-critique, nous avons calculé les valeurs théoriques de cette énergie d'extraction à partir des histogrammes de répartition en longueur établis pour les différents matériaux (cf §.II.C.3.) et en utilisant comme contrainte à l'interface, la valeur  $\tau=20MPa$  proposée par GUPTA & al. [74] pour le système PP-FV à +20°C. Nous avons trouvé:

- $W_{p.théo} \approx 20,2mJ / mm^2$  pour les composites avec agent de couplage et
- $W_{p.théo} \approx 13,7mJ / mm^2$  pour ceux sans agent de couplage.

Cette surestimation de l'énergie d'extraction est due d'une part au fait que, dans les éprouvettes, les fibres ne sont pas toutes orthogonales à la fissure ( $f_{o.moy} \approx +0,23$  dans les éprouvettes référencées E) et d'autre part au fait que la valeur  $\tau=20MPa$  proposée par GUPTA & al. correspond plutôt à la contrainte de rupture de l'interface qu'à la contrainte de frottement après rupture de celui-ci ( $\tau_{frot}$ ) qui elle est plus faible (cf modèle de PIGOTT §.I.C.1.c.).

Si l'on fait les 3 hypothèses suivantes:

1. L'énergie de propagation dans les composites se réduit à la somme de l'énergie réelle d'extraction des fibres et de l'énergie de rupture fragile de la matrice:

$$E_{prop} = W_p + (1 - X_{f.v}) \cdot \gamma_m$$

2. L'énergie réelle d'extraction des fibres est égale au produit de l'énergie théorique par 2 facteurs correctifs<sup>7</sup> inférieurs 1. Le premier ( $\eta_{orient}$ ) représente l'effet de l'orientation des fibres (qui est indépendante de la nature de l'ensimage, cf §.II.C.2.). Le second ( $\eta_{frot}$ ) représente le fait que la contrainte de frottement à l'interface est inférieure à la contrainte  $\tau=20MPa$  proposée par GUPTA & al. :

$$\tau_{frot} = \eta_{frot} \cdot \tau \quad \text{et} \quad W_p = \eta_{orient} \cdot \eta_{frot} \cdot W_{p.théo}$$

3. L'énergie de rupture fragile de la matrice est celle mesurées pour H.0:

$$\gamma_m = 0,77mJ / mm^2$$

On trouve finalement que les facteurs correctifs qu'il faut appliquer aux énergies théoriques d'extraction pour retrouver les valeurs expérimentales de l'énergie de propagation sont tels que:

- $\eta_{orient} \cdot \eta_{frot} = 0,39$  en moyenne pour les composites avec agent de couplage
- $\eta_{orient} \cdot \eta_{frot} = 0,43$  en moyenne pour ceux sans agent de couplage

Nous voyons donc que  $\eta_{frot}$  a pratiquement la même valeur dans les composites avec agent de couplage que dans ceux sans agent de couplage. Nous pouvons donc en déduire que:

- La contrainte de frottement à l'interface (après rupture de celui-ci) est relativement indépendante de la nature de l'ensimage. Ceci n'est pas anormal, compte-tenu du fait que, comme nous avons pu l'observer précédemment (cf photos du §.III.A.1.), après extraction, les fibres présentent en général un aspect parfaitement lisse, indépendamment de la présence ou de l'absence d'agent de couplage dans l'ensimage.
- Les différences de valeurs d'énergie de propagation observées entre les composites avec agent de couplage et ceux sans agent de couplage sont essentiellement dues aux différences de longueurs de fibres existant après injection dans ces 2 types de composites.

<sup>7</sup> Qui sont en fait des facteurs d'ajustement aux résultats expérimentaux.

La dépendance de l'énergie de propagation vis-à-vis de la présence (ou de l'absence) de fibres de renfort et des longueurs de celles-ci (donc indirectement vis-à-vis de la nature de l'ensimage) nous permet de comprendre l'origine des différences de comportement que nous avons observées entre H.0, H.30EC et H.30NR au niveau du mode de propagation après l'instabilité lors des essais de traction rapide sur éprouvettes CT (cf figs N°.IV.C.1.1 & 2.).

Les caractéristiques de l'énergie de propagation dans les composites PP+30%FVC<sup>8</sup> nous permettent également de mieux analyser les tendances observées au chapitre précédent lors des essais de choc sur éprouvettes non entaillées:

■ En choc Charpy, les énergies de rupture (ramenées à l'unité de section) sont légèrement supérieures à l'énergie nécessaire à la propagation. On peut raisonnablement supposer que, comme nous l'avons observé en sollicitation lente (cf fig N°.II.C.5.3.), la propagation est de type mixte (instable puis stable) et qu'une composante importante de l'énergie de rupture est celle nécessaire à la propagation.

Il est donc compréhensible que l'on retrouve pour l'énergie de rupture en choc Charpy ( $E_{Charpy}$ ) et pour celle de propagation ( $E_{prop}$ ), les mêmes dépendances vis-à-vis des mêmes paramètres:

- indépendance de  $E_{prop}$  vis-à-vis de la nature de la matrice et de la température de sollicitation → même indépendance pour  $E_{Charpy}$ .
- dépendance de  $E_{prop}$  vis-à-vis des longueurs de fibres → même dépendance de  $E_{Charpy}$  vis-à-vis des longueurs de fibres et donc de la composition de l'ensimage.
- dépendance de  $E_{prop}$  vis-à-vis des orientations de fibres → dépendance de  $E_{Charpy}$  vis-à-vis de la zone de prélèvement et de la température de moule.

■ En choc traction par contre, la propagation est totalement instable (comme en sollicitation lente) et l'énergie de rupture ( $E_{tract}$ ) est beaucoup plus élevée que celle nécessaire à la propagation. L'énergie de rupture est donc celle au moment de l'instabilité.

Le fait que l'on retrouve, au niveau de  $E_{tract}$ , les mêmes tendances qu'au niveau de  $E_{Charpy}$  et de  $E_{prop}$  signifie que, comme nous l'avons déjà observé (cf §.IV.B.2. & .IV.C.1.), les paramètres<sup>9</sup> qui ont une influence sur  $E_{prop}$  ont la même sur l'énergie à l'instabilité c'est à dire sur le fait que l'instabilité apparaît plus ou moins facilement au cours de l'essai. Ceci nous incite à penser que l'énergie de propagation et celle à l'instabilité sont en fait 2 manifestations différentes d'une même notion plus générale que l'on pourrait appeler la "résistance du matériau à l'instabilité" c'est à dire sa résistance à l'apparition de l'instabilité et/ou à la propagation instable. Il est d'ailleurs assez logique que les orientations et les longueurs de fibres aient des influences similaires à la fois sur la résistance à l'apparition de l'instabilité et sur celle à la propagation instable puisque ce sont les mêmes phénomènes dissipatifs (liés à la présence des fibres) qui permettent le développement d'un endommagement avant l'instabilité et pendant la propagation.

---

<sup>8</sup> Notamment le fait que, contrairement à ce que l'on observe dans les PP non renforcés, l'énergie de propagation soit beaucoup plus élevée que celle d'initiation ( $E_{prop} \approx 6$  à  $8 \text{ mJ/mm}^2$  alors que  $E_{init} \approx 2 \text{ mJ/mm}^2$ ).

<sup>9</sup> Longueur et orientation des fibres.

## .IV.D. CONCLUSIONS

Au cours de ce chapitre, nous avons, comme dans le précédent, étudié:

- les comportements à la rupture de nos matériaux sur 3 plans différents: le comportement macroscopique, les caractéristiques mécaniques et les mécanismes microstructuraux de déformation et de rupture.
- les relations existant entre la composition d'un matériau, les conditions de sollicitation et son comportement à la rupture.

Mais, ici, les essais ont été réalisés sur des éprouvettes entaillées et nous avons utilisé les concepts de la mécanique de la rupture pour analyser les résultats expérimentaux.

Le fait de travailler avec des éprouvettes entaillées nous a permis de:

- Mettre en évidence la très grande sensibilité à l'entaille de l'homopolymère non renforcé et de comprendre ainsi l'origine de la fragilité des composites dans lesquels il est utilisé comme matrice.
- Identifier les mécanismes microstructuraux qui sont à l'origine de l'augmentation considérable de ductilité et de tenacité dans le copolymère non renforcé.
- Diminuer considérablement la quantité d'énergie élastique emmagasinée dans les éprouvettes et les systèmes de charge au moment de l'initiation et donc réduire fortement la tendance à l'instabilité lors de la rupture des éprouvettes en composites PP+30%FVC.

Cette diminution de la tendance à l'instabilité lors de la rupture nous a aidés à:

- Mettre en évidence le fait que la rupture des composites PP+30%FVC est un processus extrêmement complexe comportant en général plusieurs étapes successives:
  1. initiation d'un endommagement et/ou d'une déformation plastique affectant la matrice et certaines interfaces fibres-matrice,
  2. développement progressif de cet endommagement et/ou de cette déformation plastique,
  3. initiation d'une fissure dominante à l'intérieur de la zone déjà endommagée,
  4. propagation stable ou instable de cette fissure dominante (*qui reste souvent précédée par une zone endommagée*) conduisant à la rupture complète de l'éprouvette.
- Comprendre pourquoi les mécanismes microstructuraux de déformation plastique qui sont actifs dans le copolymère non renforcé deviennent totalement inefficaces lorsque celui-ci est renforcé de 30% de fibres de verre.

Nous avons considéré que le processus de rupture se déroulait en 4 étapes: initiation, endommagement, instabilité puis propagation rapide d'une fissure que nous avons pu caractériser de manière quantitative en utilisant les concepts de la mécanique de la rupture.

Nous avons vu qu'en toute rigueur, la LEFM n'est utilisable qu'à très basse température et à vitesse de sollicitation élevée c'est à dire lorsque la rupture se produit par propagation totalement instable d'une fissure sans qu'il y ait développement d'une déformation plastique ou d'un endommagement significatifs avant l'instabilité.

En dehors de ces conditions expérimentales extrêmes, l'utilisation de la PYFM permet une description un peu plus correcte du comportement macroscopique.

En fait, dans le cas des composites PP+30%FVC, de nombreux éléments compliquent ou limitent l'utilisation de la mécanique de la rupture et/ou des résultats obtenus:

- L'observation macroscopique et microscopique nous a montré que l'initiation (*d'un endommagement, d'une déformation plastique, d'une fissuration stable, etc...*) est un processus qui peut parfois être extrêmement progressif et démarrer à des niveaux de contraintes relativement faibles. Dans ce cas, sa représentation par un point d'initiation unique et le choix de ce point d'initiation posent de nombreux problèmes qui, pour l'instant, n'ont pas reçu de réponse totalement satisfaisante.
- La détermination du point d'instabilité est moins ambiguë que celle du point d'initiation. Mais l'existence même de l'instabilité ainsi que les caractéristiques qui s'y rattachent ne sont pas des données intrinsèques au matériau et dépendent dans une large mesure de la géométrie de l'éprouvette et du système de chargement. Nous avons vu par exemple que, dans des conditions de sollicitation tout à fait comparables, la rupture des éprouvettes ISO1 en PP+30%FVC se termine par une propagation instable alors que celle des éprouvettes CT se termine par une propagation stable autorisant le développement d'une zone endommagée beaucoup plus étendue que dans le cas précédent.
- Nous avons quantifié cette notion d'endommagement de manière simple: en suivant l'évolution des caractéristiques ( $K$ ,  $J$ ,  $\delta a$ ) entre le point d'initiation et celui d'instabilité. Notons que les courbes de résistance à la fissuration (*courbes R*) offrent une représentation assez précise des 3 premières étapes du processus de rupture tout en permettant (*en principe*) la prévision de l'instabilité pour toute géométrie d'éprouvette entaillée.
- Le caractère hétérogène des composites PP+30%FVC interdit la transposition directe à un niveau microscopique des résultats obtenus grâce à des éprouvettes contenant une entaille macroscopique. C'est là un des principaux facteurs limitant les possibilités d'exploitation des résultats expérimentaux.
- La caractérisation quantitative de la dernière étape du processus de rupture (*la propagation rapide d'une fissure dominante*) est en fait celle qui pose le moins de problèmes tant au niveau de la détermination expérimentale de l'énergie de propagation, qu'au niveau de son utilisation lors de l'étude de la rupture d'éprouvettes non entaillées. Ce dernier point, qui peut sembler contradictoire avec les réserves émises précédemment, vient simplement du fait que la fissure qui se propage lors de l'étape ultime de rupture d'une éprouvette non entaillée n'est plus microscopique mais macroscopique et qu'elle est tout à fait comparable à celle dont on étudie la propagation lors de la détermination expérimentale de l'énergie de rupture.

Si l'on fait abstraction des essais en sollicitation lente à haute température à l'occasion desquels nous avons, comme au chapitre précédent, observé des comportements radicalement différents entre les composites avec agent de couplage et ceux sans agent de couplage (*différence de comportement liée à l'effondrement des caractéristiques mécaniques à l'interface dans ces derniers*), on peut essayer de résumer en quelques lignes les points essentiels que la mécanique de la rupture a permis de mettre en évidence:

- En ce qui concerne l'initiation: Les différents matériaux, renforcés ou non, présentent des valeurs assez comparables du facteur d'intensité de contrainte et de l'énergie à l'initiation (*resp:  $K_{I-init}$  et  $E_{init}$* ). La décroissance continue de  $K_{I-init}$  lorsque la température augmente peut être reliée à une décroissance correspondante de la contrainte d'initiation des craquelures dans la matrice et, sur les courbes  $E_{init} = f(T^\circ)$ , on note l'existence d'un pic à l'emplacement du pic d'amortissement en spectroscopie mécanique dynamique. En présence d'une entaille, les caractéristiques à l'initiation semblent donc être directement dépendantes de celles de la matrice et relativement indépendantes de la présence des fibres de renfort.

- En ce qui concerne l'instabilité: Le concept de courbe R permet une description correcte du comportement des différents matériaux. Les caractéristiques à l'instabilité d'un matériau dépendent à la fois de la forme de sa courbe R et de sa capacité d'endommagement représentée par l'avancée effective de fissure à l'instabilité ( $\delta a_{eff-inst}$ ). De manière tout à fait schématique, on peut dire qu'une baisse de la température ou une augmentation de la vitesse de sollicitation entraînent un glissement des courbes R vers le haut et une diminution de la capacité d'endommagement.

On observe une différence très significative de comportement à l'instabilité entre l'homopolymère non renforcé d'une part et les composites à matrice homopolymère d'autre part. Cette différence de comportement, qui est de plus en plus grande au fur et à mesure que l'on élève la température, est essentiellement due au fait que la capacité d'endommagement des composites est en général beaucoup plus élevée que celle de l'homopolymère non renforcé. Ceci se traduit par une tendance à l'instabilité beaucoup plus marquée dans le cas de l'homopolymère non renforcé que dans celui des composites.

On observe également une légère différence de comportement à l'instabilité entre les composites avec agent de couplage et ceux sans agent de couplage: L'instabilité apparaît généralement un peu plus facilement (*ou un peu plus tôt*) chez les seconds que chez les premiers.

Dans l'homopolymère, la présence des fibres de renfort et la composition de l'ensimage (*donc indirectement la longueur des fibres*) semblent avoir des influences tout à fait comparables à la fois sur la résistance à l'apparition de l'instabilité et sur l'énergie de propagation.

- En ce qui concerne la propagation (rapide): Les valeurs de l'énergie de propagation sont beaucoup plus élevées pour les composites PP+30%FVC que pour les PP non renforcés (*8 à  $6mJ/mm^2$  au lieu de  $0,77mJ/mm^2$* ). Cet écart considérable est surtout imputable à l'énergie consommée lors de l'extraction des fibres après rupture de la matrice. L'énergie de propagation dépend très fortement des orientations et des longueurs de fibres mais beaucoup moins de la nature de la matrice, de la qualité de l'adhésion à l'interface (*avant rupture de celui-ci*) ou de la température.

Nous voyons donc que les tendances observées sont totalement différentes suivant que l'on considère:

- **le début du processus de rupture (*initiation*)** pendant lequel les **caractéristiques semblent surtout dépendre de la matrice mais pas de la présence des fibres de renfort**
- **la fin de ce processus de rupture (*instabilité et surtout propagation*)** pendant laquelle les **caractéristiques dépendent surtout des fibres de renfort** (présence ou absence de celles-ci, longueurs, orientations).

## PHOTOGRAPHIES DU CHAPITRE IV

Toutes les photos numérotées .IV.B.... ont été réalisées sur des éprouvettes CT sollicitées en traction à la vitesse de 10mm/min et à une température de -70, -40, -10, +20, +50 ou +80°C.

A l'exception de la photo N°.IV.B.3.4., toutes ces photos ont été réalisées sur des éprouvettes CT standard pour lesquelles l'entaille est parallèle à la direction d'injection.

La photo N°.IV.B.3.4., est la seule à avoir été réalisée sur une éprouvette CT entaillée orthogonalement à la direction d'injection.

Les photos ont toutes été prises de manière à ce que:

- la direction de traction soit orientée verticalement et
- la fissure progresse de la gauche vers la droite.

Sur les photos N°.IV.B.2.a.1.(H.0), .IV.B.2.b.1.(C.0), .IV.B.2.c.1.(H.30EC) et .IV.B.2.d.1.(H.30NR), les familles d'éprouvettes sont disposées de la manière indiquée ci-dessous:

-70°C	-40°C	-10°C
+20°C	+50°C	+80°C

## **Homopolymère non renforcé :**

Photo N° IV.B.2.a.1. : H.0; Observation macroscopique en **lumière réfléchie** d'éprouvettes CT sollicitées à -70, -40, -10, +20, +50 et +80°C. (*L'essai à +80°C a été arrêté juste avant l'instabilité*).

Photo N° IV.B.2.a.2. : H.0 sollicité à +20°C; zone de coeur en avant du fond d'entaille; coupe polie puis attaquée chimiquement (*attaque permanganique*); observation en microscopie optique en réflexion et contraste Nomarski; craquelures de grande taille, rectilignes, orthogonales à la direction principale de traction et ne présentant pas de déviation lors de la traversée des sphérolites.

## **Copolymère non renforcé :**

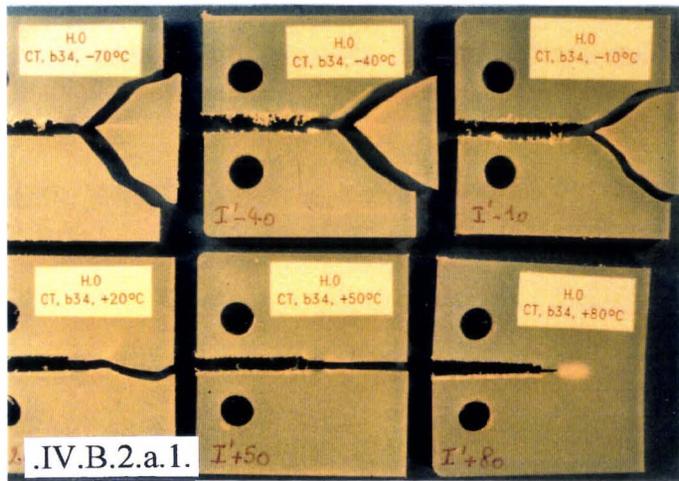
Photo N° IV.B.2.b.1. : C.0; Observation macroscopique en **lumière transmise** d'éprouvettes CT sollicitées à -70, -40, -10, +20, +50 et +80°C.

Photo N° IV.B.2.b.2. : C.0 sollicité à +20°C; zone de coeur en avant du fond d'entaille; coupe polie puis attaquée chimiquement; observation en microscopie optique en réflexion et contraste Nomarski; craquelures de petite taille, initiées sur les nodules d'élastomère et formant un véritable **réseau stable** emprisonnant des îlots de polymère peu déformé.

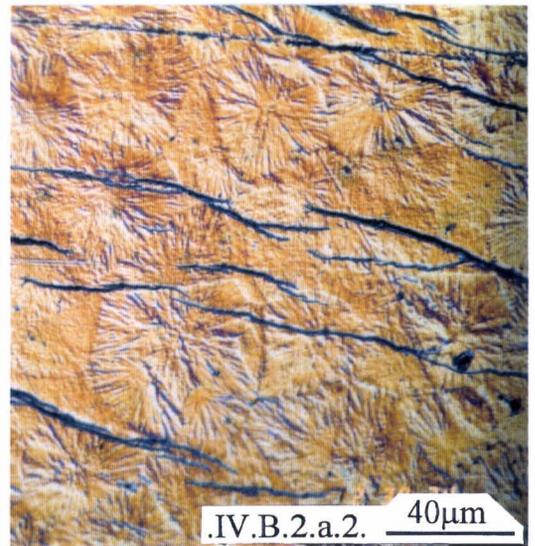
Photo N° IV.B.2.b.3. : Vue macroscopique en lumière transmise de l'éprouvette CT en C.0 testée à +20°C de la photo N° IV.B.2.b.1. : pas d'émoussement du fond d'entaille, zone affectée par les craquelures présentant une forme d'ellipse en peau et une forme de pointe en coeur.

Photo N° IV.B.2.b.4. : Détail en microscopie optique en réflexion (*fond clair*) de la zone de fond d'entaille de l'éprouvette CT en C.0 testée à +20°C de la photo N° IV.B.2.b.3: pas d'émoussement du fond d'entaille, fissure très acérée se propageant à travers la zone affectée par les craquelures visualisée sur la photo N° IV.B.2.b.2.

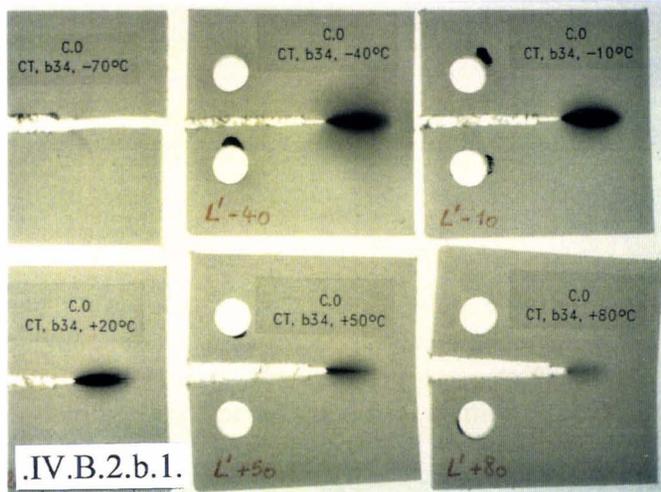
Photo N° IV.B.2.b.5. : Vue macroscopique en lumière transmise de l'éprouvette CT en C.0 testée à +80°C de la photo N° IV.B.2.b.1. : important émoussement du fond d'entaille, déformation par cisaillement l'emportant sur la déformation par craquelures et entraînant une disparition presque complète des zones sombres visibles sur la photo N° IV.B.2.b.3. Importante contraction latérale (*non visualisable sur la photo*) de la zone en avant du fond d'entaille.



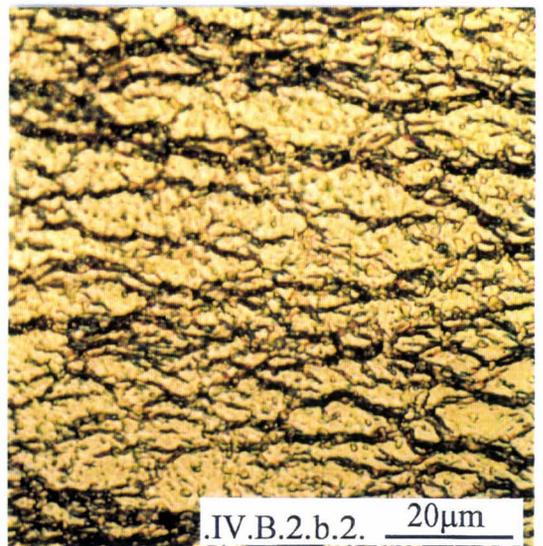
.IV.B.2.a.1.



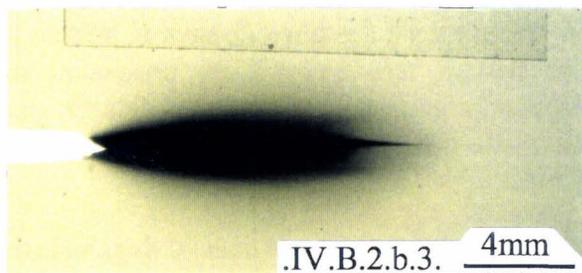
.IV.B.2.a.2. 40µm



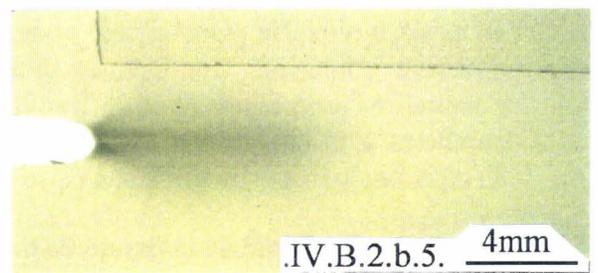
.IV.B.2.b.1.



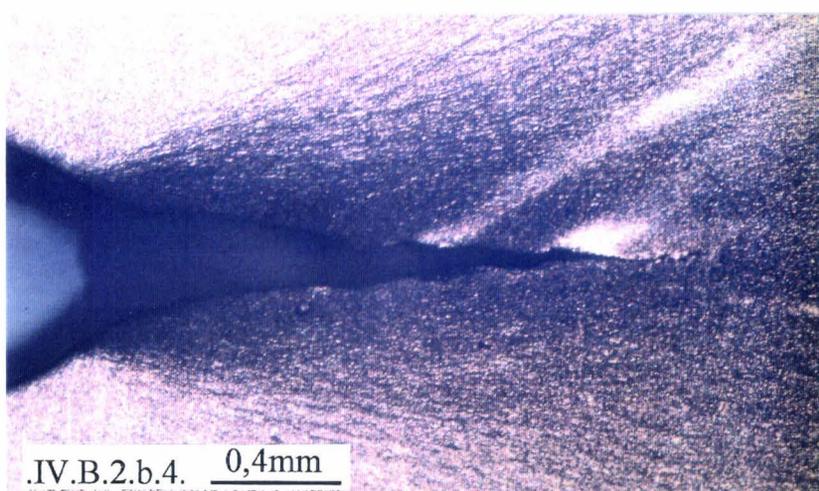
.IV.B.2.b.2. 20µm



.IV.B.2.b.3. 4mm



.IV.B.2.b.5. 4mm



.IV.B.2.b.4. 0,4mm

## **Composites PP+30%FVC :**

Photo N° IV.B.2.c.1.: **H.30EC**; Observation macroscopique en **lumière réfléchie** (après coloration des fissures et des zones endommagées) d'éprouvettes CT sollicitées à -70, -40, -10, +20, +50 et +80°C.

Photo N° IV.B.2.c.2.: Détail de la photo N° IV.B.2.c.1: Fissure de l'éprouvette CT en H.30EC testée à +20°C.

Photo N° IV.B.2.c.3.: Détail de la photo N° IV.B.2.c.1: Fissure de l'éprouvette CT en H.30EC testée à +80°C.

---

Photo N° IV.B.2.d.1.: **H.30NR**; Observation macroscopique en **lumière réfléchie** (après coloration des fissures et des zones endommagées) d'éprouvettes CT sollicitées à -70, -40, -10, +20, +50 et +80°C.

Photo N° IV.B.2.d.2.: Détail de la photo N° IV.B.2.d.1: Fissure et zone endommagée de l'éprouvette CT en H.30NR testée à +20°C.

Photo N° IV.B.2.d.3.: Détail de la photo N° IV.B.2.d.1: Zone endommagée de l'éprouvette CT en H.30NR testée à +80°C.

---

Photo N° IV.B.3.1.: H.30NR sollicité à -70°C; coupe polie dans la **zone de peau** d'une éprouvette CT avec entaille parallèle à la direction d'injection; observation microscopique en lumière réfléchie (*fond clair*); orientation assez isotrope des fibres, **fissure rectiligne** se propageant dans le prolongement de l'entaille initiale, orthogonalement de la direction de traction.

Photo N° IV.B.3.2.: H.30NR sollicité à -70°C; coupe polie dans la **zone de coeur** d'une éprouvette CT avec entaille parallèle à la direction d'injection; observation microscopique en lumière réfléchie (*fond clair*); orientation préférentielle des fibres à environ 45° de la direction d'injection; nombreuses porosités; **fissure très irrégulière**, présentant de nombreuses arborescences et un "profil en escalier" composé pour l'essentiel de segments parallèles à la direction d'orientation préférentielle des fibres, raccordés entre eux par d'autres segments orthogonaux à cette direction.

Photo N° IV.B.3.3.: Détail de la fissure de la photo N° IV.B.3.2. (*zone de coeur*): Segments de fissure parallèles et orthogonaux à la direction d'orientation préférentielle des fibres.

---

Photo N° IV.B.3.4.: H.30EC sollicité à -70°C; Observation macroscopique en **lumière transmise** (après coloration de la fissure) d'une éprouvette CT avec **entaille orthogonale à la direction d'injection**; déviation de la fissure dès l'initiation et propagation plus importante de celle-ci dans la zone de coeur ( $\Delta a \approx 8mm$ ) que dans la zone de peau ( $\Delta a \approx 3mm$ ).

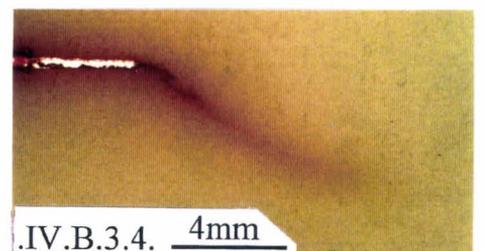
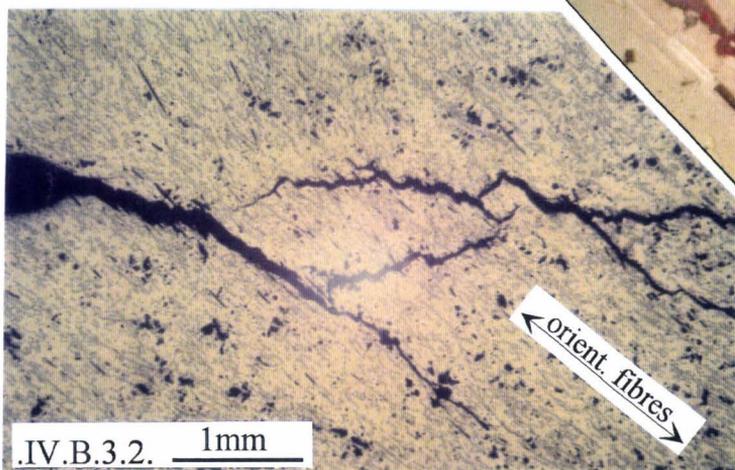
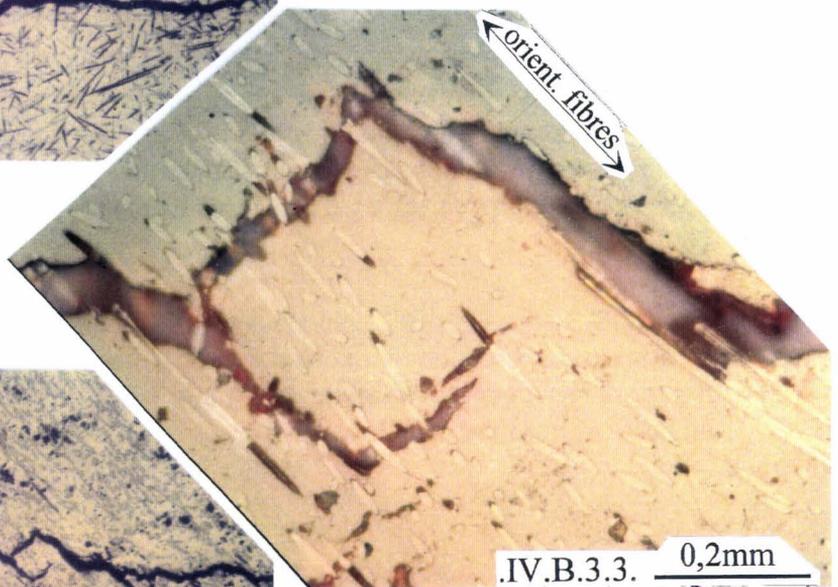
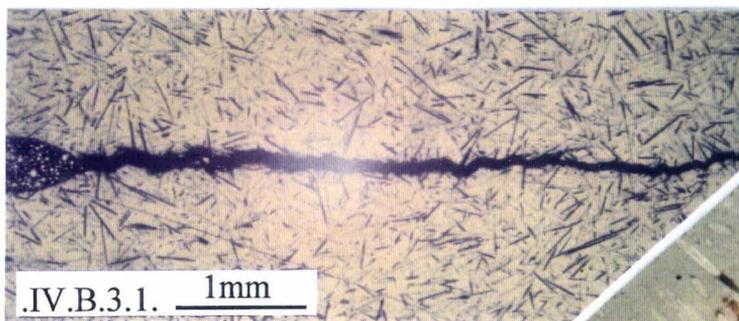
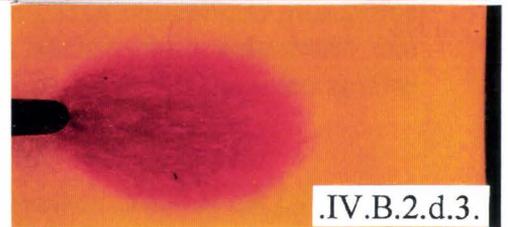
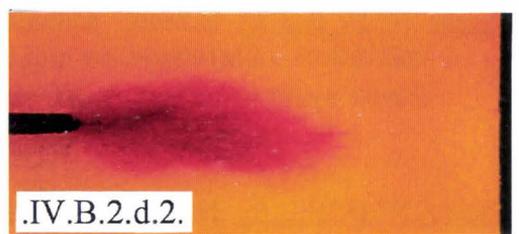
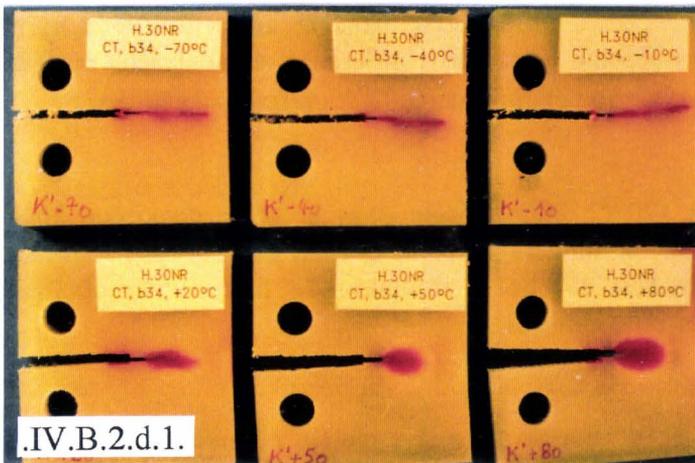
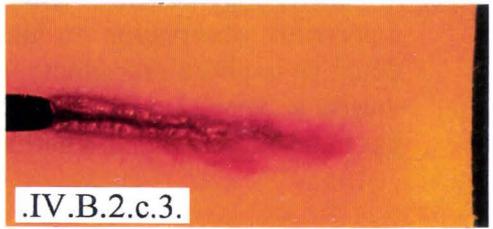
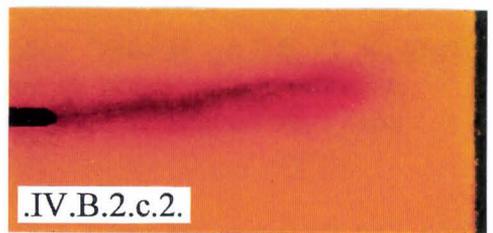
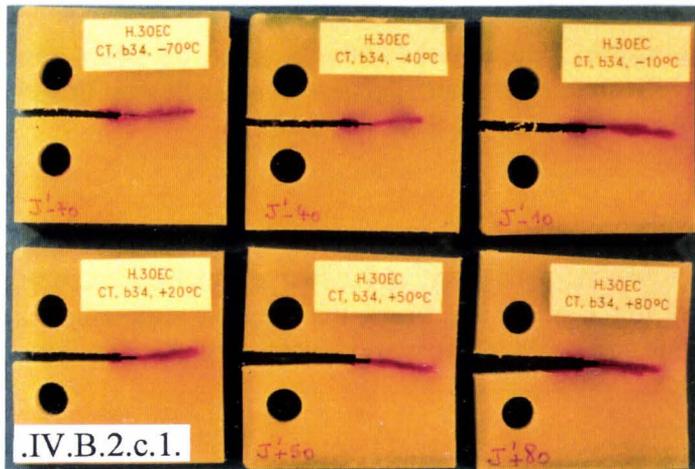


Photo N° IV.B.3.5.: H.30EC sollicité à +20°C; coupe polie dans la zone de peau après coloration; observation en lumière réfléchie, fond clair, polariseur et analyseur croisés; zone endommagée de forme très allongée en avant du front de fissure.

Photo N° IV.B.3.6.: H.30EC sollicité à +20°C; coupe polie dans la zone de peau après coloration; observation en lumière réfléchie, fond clair, polariseur et analyseur croisés; détail de la photo précédente, orientation aléatoire des fibres, initiation de craquelures au voisinage immédiat des fibres, surtout sur celles ayant une orientation plutôt transverse par rapport à la direction de traction.

Photo N° IV.B.3.7.: H.30EC sollicité à +20°C; coupe polie dans la zone de coeur après coloration; observation en lumière réfléchie, fond clair, polariseur et analyseur croisés; fissure ayant progressé au travers de la zone endommagée (*d'épaisseur  $\approx 2 \times 200 \mu\text{m}$* ).

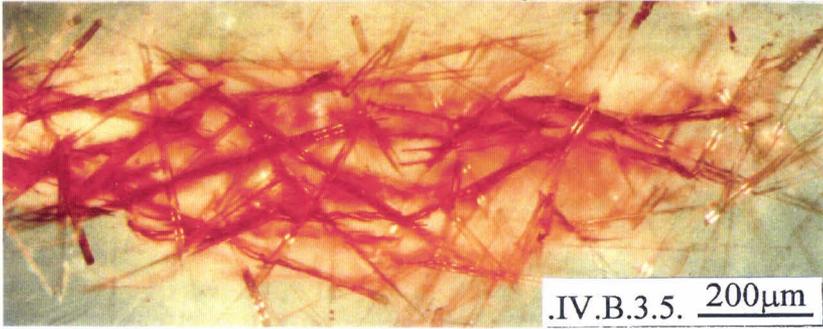
Photo N° IV.B.3.8.: H.30EC sollicité à -70°C; coupe polie dans la zone de coeur après coloration; observation microscopique en lumière réfléchie et fond noir; fibres présentant une orientation préférentielle à environ 45° de la direction de traction; craquelures orthogonales à la direction d'orientation des fibres.

Photo N° IV.B.3.9.: H.30EC sollicité à -70°C; coupe polie et attaquée chimiquement dans la zone de coeur; observation en microscopie optique en lumière réfléchie et contraste Nomarski; fibres présentant une orientation préférentielle à environ 45° de la direction de traction; craquelures rectilignes, orthogonales à la direction d'orientation des fibres et ne présentant pas de déviation lors de la traversée des sphérolites.

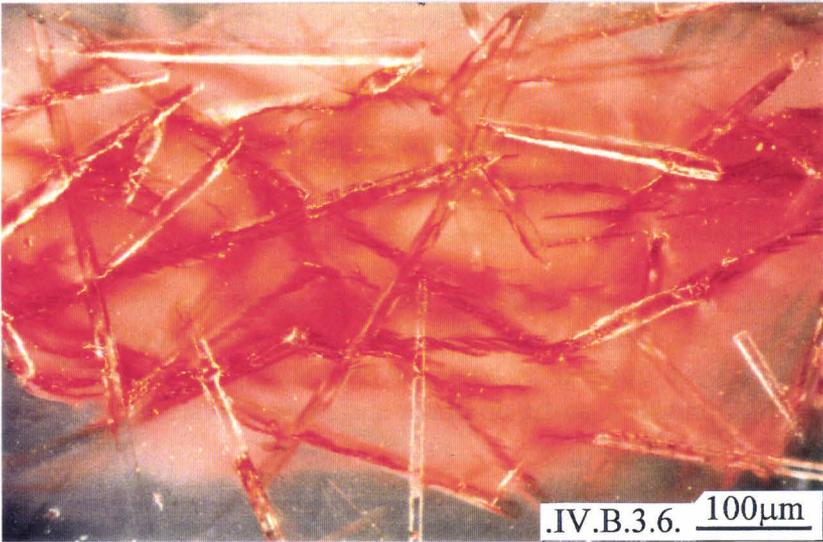
Photo N° IV.B.3.10.: H.30EC sollicité à -70°C; coupe polie et attaquée chimiquement dans la zone de peau; observation en microscopie optique en lumière réfléchie, contraste Nomarski; orientation aléatoire des fibres; craquelures initiées préférentiellement au voisinage immédiat des fibres et notamment aux extrémités et aux intersections de fibres; dégénérescence de certaines craquelures en micro-fissures.

Photo N° IV.B.3.11.: H.30EC sollicité à +20°C; coupe polie dans la zone de peau après coloration; observation en microscopie optique en lumière réfléchie et fond clair; front de fissure difficilement localisable, déformation essentiellement par craquelures et dans une moindre mesure par cisaillement; apparition de cavités de forme très émoussée.

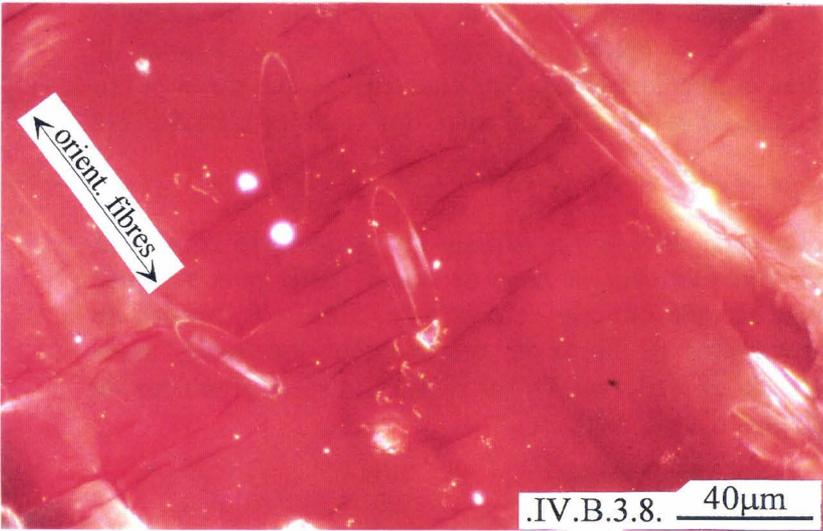
fissure  
↘



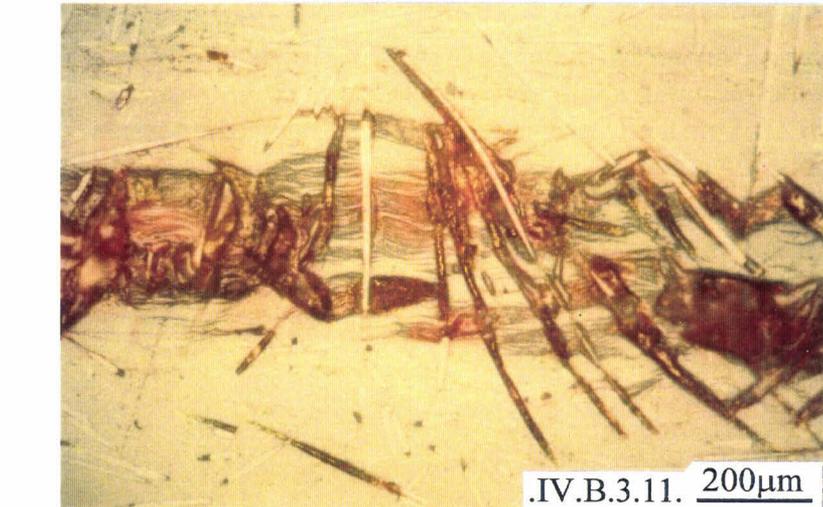
.IV.B.3.5. 200µm



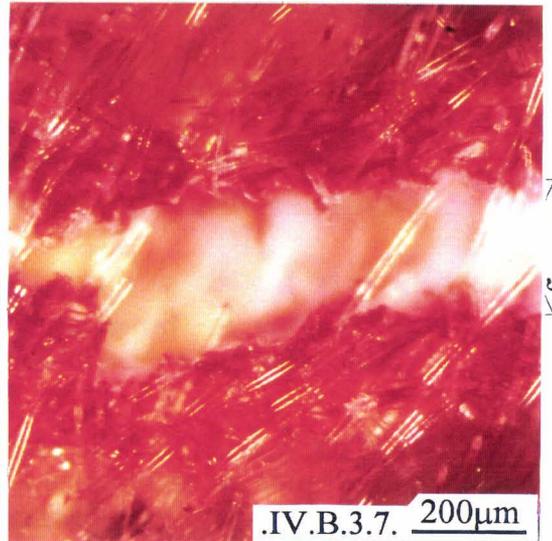
.IV.B.3.6. 100µm



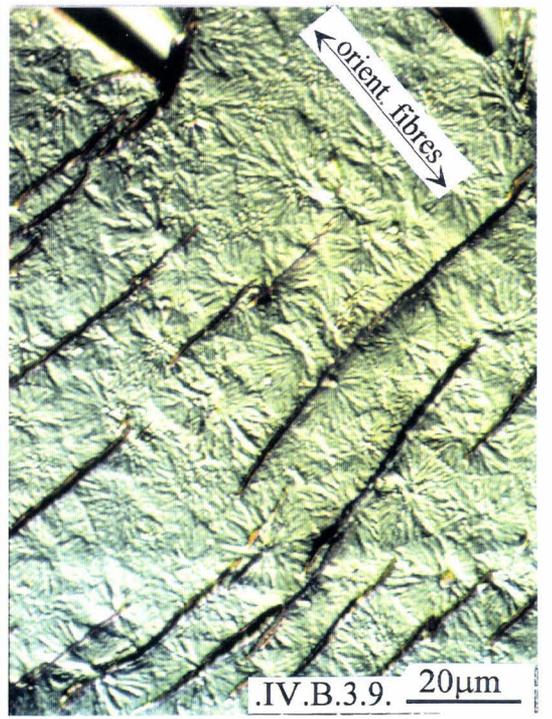
.IV.B.3.8. 40µm



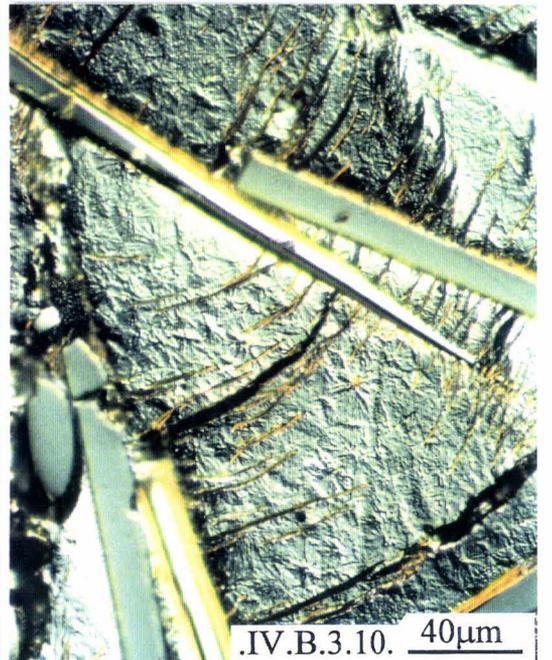
.IV.B.3.11. 200µm



.IV.B.3.7. 200µm



.IV.B.3.9. 20µm



.IV.B.3.10. 40µm

fissure  
↘  
zone endommagée  
↘

Photo N° IV.B.3.12.: H.30EC sollicité à +80°C; coupe polie dans la zone de peau; observation en microscopie optique en lumière réfléchie et fond clair; déformation essentiellement par cisaillement, déchirure ductile de la matrice affectant une zone d'environ  $2 \times 200 \mu\text{m}$  d'épaisseur (*en fait à cette température, la zone endommagée par craquelures et décohésion fibres-matrice a environ  $2 \times 700 \mu\text{m}$  d'épaisseur*).

Photo N° IV.B.3.13.: H.30EC sollicité à +80°C; coupe polie dans la **zone de peau**; observation en microscopie électronique à balayage; mêmes observations que sur la photo précédente: ductilité importante de la matrice mais très localisée.

Photo N° IV.B.3.14.: H.30EC sollicité à +80°C; coupe polie dans la **zone de coeur**; observation en microscopie électronique à balayage; craquelures initiées sur l'extrémité d'une fibre faiblement inclinée par rapport à la direction de sollicitation.

---

Photo N° IV.B.3.15.: Copolymère renforcé de 5% (*en poids*) de fibres de verre courtes et sollicité à +20°C; coupe en fond d'entaille dans la zone de coeur, polie puis attaquée chimiquement; observation en microscopie optique et contraste Nomarski; apparition très localisée de bandes de craquelures initiées à partir de fibres alors que le reste de la matrice ne semble pas affecté par ces craquelures.

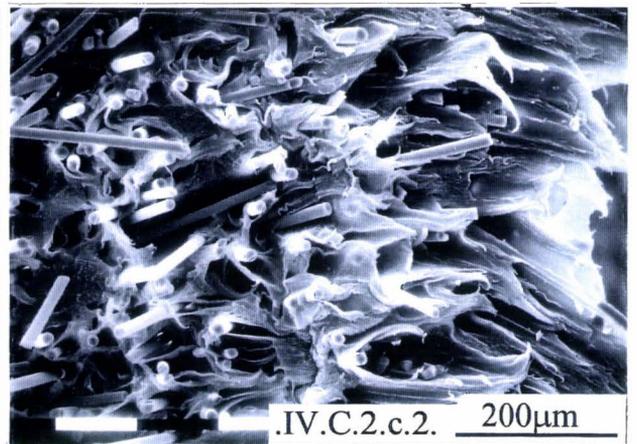
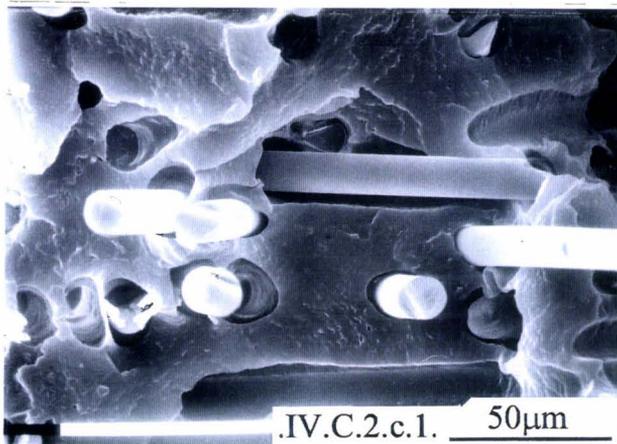
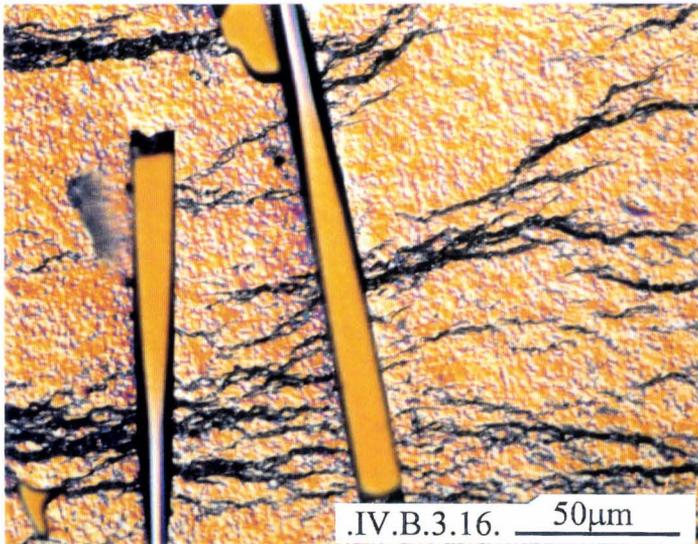
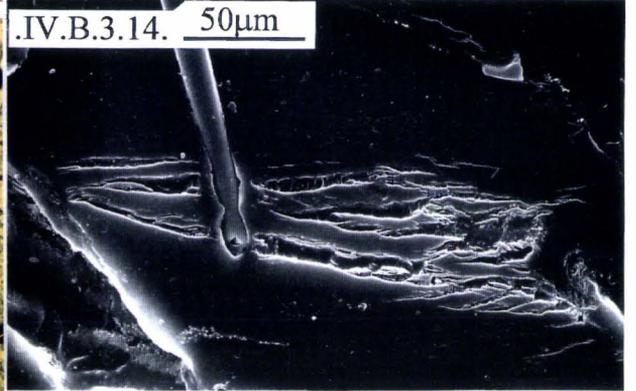
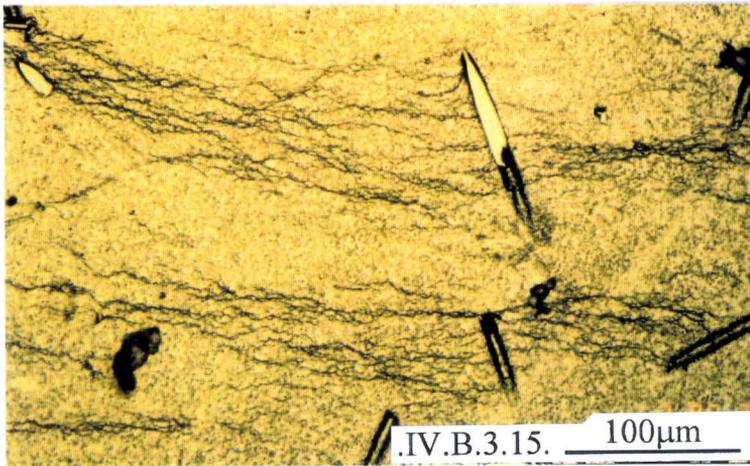
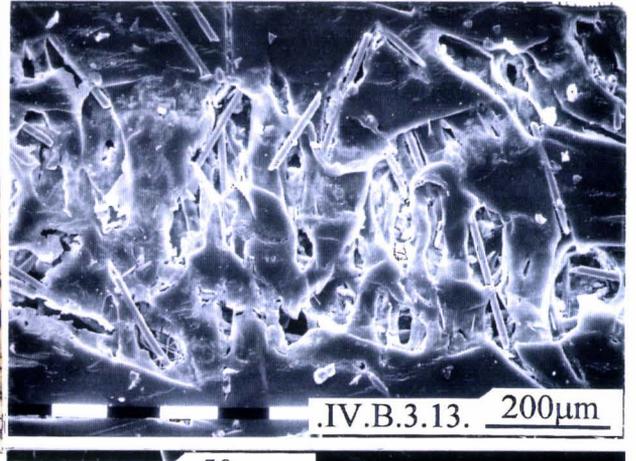
Photo N° IV.B.3.16.: Copolymère renforcé de 10% (*en poids*) de fibres de verre courtes et sollicité à +20°C; coupe en fond d'entaille dans la zone de coeur, polie puis attaquée chimiquement; observation en microscopie optique et contraste Nomarski; bandes de craquelures initiées à partir de fibres et plus localisées, plus concentrées que sur la photo précédente; aspect granuleux de la matrice dû à la présence des nodules d'élastomère révélés par l'attaque chimique.

Photo N° IV.B.3.17.: Copolymère renforcé de 20% (*en poids*) de fibres de verre courtes et sollicité à +20°C; coupe en fond d'entaille dans la zone de coeur, polie puis attaquée chimiquement; observation en microscopie optique et contraste Nomarski; bandes de craquelures initiées à partir d'extrémités de fibres et extrêmement localisées, assez comparables à celles de la photo N° IV.B.3.10. réalisée sur H.30EC; aspect granuleux de la matrice dû à la présence des nodules d'élastomère.

---

Photo N° IV.C.2.c.1.: C.30NR; Eprouvette entaillée type CHARPY testée à +80°C; fractographie MEB de la surface de rupture réalisée côté entaille (*zone ou la triaxialité de contraintes est maximale*); déformation plastique modérée mais décohésion relativement importante entre fibres et matrice.

Photo N° IV.C.2.c.2.: C.30NR; Eprouvette entaillée type CHARPY testée à +80°C; fractographie MEB de la surface de rupture réalisée du côté opposé à l'entaille (*zone ou la triaxialité de contraintes est minimale*); déformation plastique de la matrice et décohésion entre fibres et matrice très nettement visibles.





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- [1] A.A.GRIFFITH: Phil. Trans. Roy. Soc.; Vol 221; p 163; (1921).
- [2] A.A.GRIFFITH: "Theory of Rupture"; Proceedings of 1<sup>st</sup> Int. Congr. Appl. Mechanics; p 55; (1924).
- [3] A.A.WELLS: British Welding Jl.; Vol 10; p 563-570; (1963).
- [4] J.R.RICE: FRACTURE; Tome II; Chapitre 3; "Mathematical analysis in the mechanics of fracture"; Academic Press; (1968).
- [5] J.R.RICE: Jl. Appl. Mech.; Vol 35; p 379-386; (1968).
- [6] H.M.WESTERGAARD: Jl. Appl. Mech.; Vol 6 ; p 49; June 1939.
- [7] G.R.IRWIN: Jl. Appl. Mech.; Vol 24; p 361; (1957).
- [8] G.R.IRWIN: "Plastic zone near a crack and fracture toughness"; 7<sup>th</sup> Sagamore Ordnance Materials Research Conference; (1960).
- [9] F.A.McCLINTOCK, G.R.IRWIN: "Plasticity aspects of fracture mechanics"-Fracture Toughness Testing; ASTM STP N°381; p 84; Philadelphie (USA); (1965).
- [10] D.S.DUGDALE: Jl. Mech. Phys. Solids; Vol 8; p 100; (1960).
- [11] H.R.BROWN, I.M.WARD: Polymer; Vol 14; p 469; (1973).
- [12] W.DÖLL, G.W.WEIDMANN: Colloid Polym. Sci.; Vol 254; p 205; (1976).
- [13] G.L.PITMAN, I.M.WARD: Polymer; Vol 20; p 295; (1979).
- [14] W.DÖLL, U.SEIDELMANN, L.KÖNCZÖL: Jl. Mater. Sci.; Vol 15; p 2389; (1980).
- [15] Norme ASTM E399-81: "Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials"; Annual Book of ASTM Standards; p 588-618; (1981).
- [16] J.G.WILLIAMS, M.J.CAWOOD: Polymer Testing; Vol 9; p 15-26; (1990).
- [17] B.H.KIM, C.R.JOE, D.M.OTTERSON: Polymer Testing; Vol 8; p 119-130; (1989).
- [18] B.H.KIM, C.R.JOE, D.M.OTTERSON: Polymer Testing; Vol 9; p 219-232; (1990).
- [19] W.F.BROWN, J.E.SRAWLEY: "Plane strain toughness testing of high strength metallic materials"; ASTM Special Technical Publication N°410; p 1-129; (1966).
- [20] K.J.PASCOE: Chapitre 7; p 119-142 dans "Failure of Plastics" de W.BROSTOW & R.D.CORNELIUSSEN; Hanser Publishers; (1986).
- [21] R.LABBENS: "Introduction à la mécanique de la rupture"; p 169; PLURALIS Eds.; (1980).
- [22] G.SANZ: Chapitre 4; p 61-77 dans "La rupture des métaux"; D.FRANÇOIS & L.JOLY Eds; MASSON; (1972).
- [23] J.G.WILLIAMS: "Fracture Mechanics of Polymers"; p 69-70, ELLIS HORWOOD Ltd.; (1987).
- [24] J.A.KAPP, G.S.LEGER, B.GROSS: "Wide-Range displacement expressions for standard Fracture Mechanics Specimens"; ASTM Special Technical Publication N°868; p 27-44; (1985).
- [25] Norme ASTM E813-81: "Standard test for  $J_{Ic}$ , a measure of fracture toughness"; Annual Book of ASTM Standards; p 810-828; (1981).

- [26] M.F.KANNINEN, C.H.POPELAR: "Advanced Fracture Mechanics"; p 323-334; OXFORD ENGINEERING SCIENCE SERIES; OXFORD University Press; (1985).
- [27] G.R.IRWIN: Amer. Naval Research Laboratory; Washington D.C; Report 5486; July 1960.
- [28] J.J.BENBOW, F.C.ROESLER: Proc. of Phys. Soc.; Part B; Vol 70; p 201; (1957).
- [29] K.E.PUTTICK: Jl. of Physics; Part D; Vol 11; p 595; (1978).
- [30] K.E.PUTTICK: Jl. of Physics; Part D; Vol 13; p 2249; (1980).
- [31] J.A.BEGLEY, J.A.LANDES: ASTM Special Technical Publication N°514; p 1-20; (1972).
- [32] J.A.BEGLEY, J.A.LANDES: ASTM Special Technical Publication N°514; p 24-39; (1972).
- [33] J.A.BEGLEY, J.A.LANDES: ASTM Special Technical Publication N°560; p 170-186; (1974).
- [34] E.H.ANDREWS: Jl. Mater. Sci.; Vol 9; p 887-894; (1974).
- [35] Norme ASTM E813-87: "Standard test for  $J_{Ic}$  a measure of fracture toughness"; Annual Book of ASTM Standards; Part 3.01; p 968; (1987).
- [36] S.HASHMENI, J.G.WILLIAMS: Polymer; Vol 27; p 384; (1986).
- [37] S.HASHMENI, J.G.WILLIAMS: Polym. Eng & Sci.; Vol 26; p 760; (1986).
- [38] D.D.HUANG, J.G.WILLIAMS: Jl. Mater. Sci.; Vol 22; p 2503; (1987).
- [39] P.K.SO, L.J.BROUTMAN: Polym. Eng. & Sci.; Vol 26; p 1173; (1986).
- [40] T.VU-KHANH, B.SANSCHAGRIN, B.FISA: Polymer Composites; Vol 6; N°4; p 249; (1985).
- [41] T.VU-KHANH, B.FISA: Polymer Composites; Vol 7; N°4; p 219; (1986).
- [42] J.DENAULT, T.VU-KHANH: Polymer Composites; Vol 9; N°5; p 360; (1988).
- [43] I.NARISAWA: Polym. Eng. & Sci.; Vol 27; p 41; (1987).
- [44] I.NARISAWA, M.T.TAKEMORI: Polym. Eng. & Sci.; Vol 29; p 671; (1989).
- [45] B.H.KIM, C.R.JOE: Polymer Testing; Vol 7; p 355; (1987).
- [46] B.H.KIM, C.R.JOE: Int. Jl. of Fract.; Vol 34; p 57; (1987).
- [47] D.D.HUANG: "Advances in Fracture Research"; Vol 4; p 2725-2732; PERGAMON Press; Oxford 1989; K.SALAMA & al. Eds.
- [48] Y-W MAI, P POWELL: Int. Jl. of Fract.; Vol 32; p 105; (1986).
- [49] Y-W MAI, P POWELL: Jl. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.; Vol 29; p 785; (1991).
- [50] B.COTTERELL, J.K.REDDER: Int. Jl. of Fract.; Vol 13; p 267; (1977).
- [51] J.ZHOU, J.YIN, W.LIU, B.LI: Polym. Communications; Vol 32; N°14; p 423; (1991).
- [52] B.H.KIM, C.R.JOE: Eng. Fract. Mech.; Vol 30; N°4; p 493; (1988).
- [53] B.H.KIM, H.S.KIM: Polymer Testing; Vol 8; p 261; (1989).
- [54] C.B.LEE, F.C.CHANG: Polym. Eng. & Sci.; Vol 32; p 792; (1992).
- [55] C.B.LEE, M.L.LU, F.C.CHANG: Jl. of Appl. Polym. Sci.; Vol 47; p 1867; (1993).
- [56] D.D.HUANG, J.G.WILLIAMS: Polym. Eng. & Sci.; Vol 30; p 1341; (1990).
- [57] M.T.TAKEMORI, I.NARISAWA: Polym. Eng. & Sci.; Vol 30; p 1345; (1990).
- [58] F.X.DE CHARENTENAY: Chapitre 16; p 640; dans "Application of Fracture Mechanics to Composite Materials"; K.FRIEDRIECH Ed.; ELSEVIER; (1989).
- [59] ASTM Standard E561-81: "Standard Practice for R-Curve Determination"; Annual Book of ASTM Standards Part 10; p 673-692; (1981).
- [60] K.FRIEDRICH: Kunststoffe; Vol 11; p 796; (1979).
- [61] K.FRIEDRICH: Prog. Colloid. & Polym. Sci.; Vol 64; p 103-112; (1978).

- [62] A.SANDT: *Kunststoffe*; Vol 12; p 791; (1982).
- [63] R.GRECO, G.RAGOSTA: *Jl. of Mater. Sci.*; Vol 23; p 4171-4180; (1988).
- [64] X.Q.WANG, N.BROWN: *Polymer*; Vol 30; p 1456-1461; (1989).
- [65] R. EL ABDI: *Mécanique, Matériaux, Electricité*; N°443; p 40-45; (1992).
- [66] R.LABBENS: "Introduction à la mécanique de la rupture"; p 152; Ed. PLURALIS; 1980.
- [67] M.F.KANNINEN, C.H.POPELAR: "Advanced fracture mechanics"; p 68; Oxford Engineering Science Series; 1985.
- [68] J.G.WILLIAMS: "Fracture Mechanics of Polymers"; p 238; Ellis Horwood Ltd.; (1987).
- [69] B.LAUKE, B.SCHULTRICH: *Compos. Sci. & Technol.* ; Vol 26; p 37; (1986).
- [70] B.LAUKE, W.POMPE: *Compos. Sci. & Technol.* ; Vol 31; p 25; (1988).
- [71] B.LAUKE: *Jl. Polym. Eng.* ; Vol 11; N° 1-2; p 104-151; (1992).
- [72] K.FRIEDRICH: *Pract. Met.*; Vol 22; p 283-300; (1985).
- [73] D.E.SPAHR, K.FRIEDRICH, J.M.SCHULTZ, R.S.BAILEY: *Jl. of Mater. Sci.*; Vol 25; p4427-4439; (1990).
- [74] V.B.GUPTA, R.K.MITTAL, MALTI GOEL: *Compos. Sci. & Technol.*; Vol 37; p 353-369; (1990).



# CHAPITRE V .

## SYNTHESE, CONCLUSION

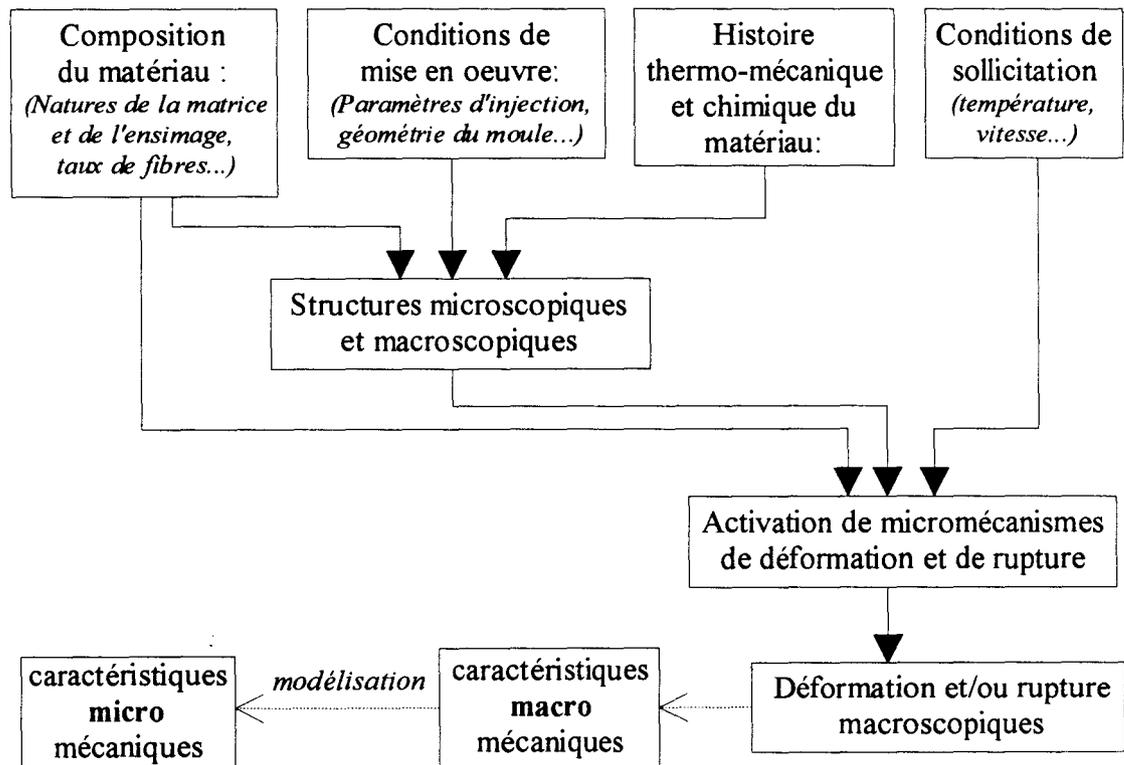
.V.A. SYNTHESE	.V.3
.V.A.1. Manifestations de la fragilité des composites PP+30%FVC	4
.V.A.2. Particularités structurales des composites PP+30%FVC	5
.V.A.3. Mécanismes de rupture et de fragilisation	8
.V.A.3.a. Rupture en sollicitation lente et en présence d'une fissure	8
.V.A.3.b. Rupture en sollicitation lente d'une éprouvette injectée non entaillée	10
.V.A.3.c. Influence des conditions de sollicitation sur les processus de rupture des composites PP+30%FVC	11
.V.A.4. Caractéristiques à la rupture des composites PP+30%FVC	12
.V.A.5. Influences des différents paramètres de l'étude	13
.V.A.5.a. Composition des composites	13
.V.A.5.b. Paramètres d'injection	13
.V.B. CONCLUSION	.V.15
.V.B.1. Augmentation de la tenacité des composites PP+30%FVC moulés par injection	15
.V.B.2. Axes de recherche	19
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V</i>	.V.21



## .V.A. SYNTHÈSE .

Le but de ce travail était l'étude de la fragilité de composites Polypropylène-fibres de verre courtes (PP-FVC) moulés par injection et ceci de part et d'autre de la température de fragilité de la matrice.

Nous savons que les caractéristiques mécaniques d'un matériau dépendent de quatre groupes de paramètres (*cf schéma ci-dessous*): ① sa composition, ② les conditions de mise en oeuvre, ③ son histoire thermo-mécanique et chimique, c'est à dire l'action du milieu extérieur entre l'instant de la mise en oeuvre et celui de l'essai (*vieillessement*), ④ les conditions de sollicitation lors de l'essai.



Nous avons ainsi défini les objectifs essentiels de ce travail:

- Identifier les mécanismes microscopiques de déformation et de rupture conduisant à un comportement fragile des composites PP+FVC moulés par injection.
- Rechercher, dans le cas des pièces injectées, quel(le)s sont les microstructures et les paramètres (*compositions, conditions d'injection et de sollicitation*) favorisant l'activation de tels mécanismes de fragilisation.
- Préciser l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques mécaniques à la rupture.

Nous n'avons pas abordé l'étude du vieillissement des composites PP-FVC et l'influence de ce vieillissement sur leur comportement à la rupture.

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants:

■ **Composition des matériaux:**

- Nature de la matrice: PP homopolymère ou "copolymère" PP+PE+EPR présentant, à basse température lorsqu'il n'est pas renforcé, une ductilité plus élevée que celle de l'homopolymère.
- Nature de l'ensimage recouvrant les fibres: présence ou absence dans celui-ci d'un agent de couplage du type aminosilane+PP modifié anhydride maléique dont le rôle est d'améliorer l'adhésion à l'interface fibres-matrice.
- Taux de fibres: 0 et 30% en poids.

■ **Conditions d'injection:**

- De manière systématique: température de moule (20 et 50°C).
- De manière plus ponctuelle: paramètres liés au système vis-fourreau (*températures, pressions, vitesses*) et géométrie des éprouvettes.

■ **Conditions de sollicitation:**

- Température et vitesse.

### **.V.A.1. Manifestations de la fragilité des composites PP+30%FVC :**

L'incorporation de 30% de fibres de verre courtes dans les 2 matrices PP entraîne incontestablement une notable amélioration de certaines caractéristiques:

- Après moulage, les retraits et post-retraits macroscopiques sont beaucoup plus faibles pour les éprouvettes en composite que pour celles en PP non renforcé. Ceci est dû à la rigidification beaucoup plus rapide de la peau, lors du refroidissement dans le moule, lorsque le PP est renforcé de 30% de fibres de verre (*cf §.II.C.6.c.*).
- Les modules et les contraintes maximales admissibles sont beaucoup plus élevés pour les composites que pour les PP non renforcés (*cf §.III.A.*). Ces dernières améliorations sont particulièrement sensibles à haute température dans le cas des composites avec agent de couplage et peuvent être aisément interprétées, au moins sur le plan qualitatif, grâce aux théories classiques du renforcement (*cf §.I.C.*).

Ces augmentations de la stabilité dimensionnelle, de la rigidité et de la contrainte maximale admissible sont cependant accompagnées d'une fragilisation de la matrice, particulièrement évidente au dessus de sa température de fragilité:

- Lorsque, lors d'essais sur éprouvettes non entaillées, on augmente la température de sollicitation, les 2 PP non renforcés présentent une transition fragile-ductile tout à fait classique: assez abrupte et centrée sur 0°C dans le cas de l'homopolymère; beaucoup plus progressive et démarrant vers -70°C dans le cas du copolymère. Lors de cette transition de comportement, on observe une augmentation considérable de la ductilité, de l'allongement à la rupture<sup>1</sup> et de l'énergie de rupture<sup>2</sup> des 2 PP non renforcés. Dans les 2 polymères, cette transition est liée à l'existence d'une compétition entre 2 mécanismes de déformation: les craquelures et le cisaillement (*cf §.I.A.*). Dans le copolymère, la ductilité

---

<sup>1</sup> En traction conventionnelle, celui-ci passe de quelques % à quelques centaines de % (*cf §.III.A.1.a & b.*).

<sup>2</sup> En choc Charpy, celle-ci passe d'environ 10mJ/mm<sup>2</sup> à plus de 50mJ/mm<sup>2</sup> (*cf §.III.B.1.a & b.*).

à basse température est due au développement d'un réseau stable de microcraquelures initiées sur les nodules d'élastomère.

■ En ce qui concerne les composites PP+30%FVC, les comportements sont la plupart du temps quasiment indépendants de la nature de la matrice mais très dépendants par contre de la présence ou pas de l'agent de couplage dans l'ensimage (cf §.III.).

- Dans le cas des composites avec agent de couplage, le comportement à la rupture évolue relativement peu dans l'intervalle de température étudié (-90..+80°C): La rupture d'une éprouvette non entaillée est toujours de type fragile et se produit d'une manière assez soudaine et brutale. Après rupture, l'observation macroscopique ne révèle pas de déformation plastique de la matrice. L'allongement à la rupture et l'énergie de rupture restent faibles<sup>3</sup> même en sollicitation quasi-statique à haute température c'est à dire dans des conditions expérimentales pour lesquelles la matrice non renforcée présenterait un comportement extrêmement ductile.

- Dans le cas des composites sans agent de couplage, tant que la température est inférieure à +20°C ou que la vitesse de sollicitation est élevée, les comportements à la rupture restent de type fragile et sont très comparables à ceux observés pour les composites avec agent de couplage. Par contre, en sollicitation lente au dessus de +20°C, à mesure que l'on augmente la température, la rupture perd progressivement son caractère fragile et brutal et la déformation plastique par cisaillement de la matrice devient de plus en plus importante. Cette augmentation de la ductilité est accompagnée d'une chute considérable de la contrainte maximale admissible par le composite.

Afin de comprendre l'origine de la fragilité des composites PP+30%FVC, nous avons étudié les structures existant dans les éprouvettes après injection en essayant notamment de repérer d'éventuelles modifications structurales de la matrice imputables à la présence des fibres et qui pourraient être responsables de sa fragilisation.

## **V.A.2. Particularités structurales des composites PP+30%FVC moulés par injection :**

### **Structures cristallines :** (cf §.II.C.1.)

Les structures sphérolitiques visibles dans les matrices renforcées sont, dans l'ensemble, tout à fait comparables à celles observées dans leurs homologues non renforcées. Elles présentent une stratification transverse<sup>4</sup> assez complexe, classique dans les PP moulés par injection. Il est important pour la suite, de souligner que les taux de cristallinité et les diamètres de sphérolites sont beaucoup plus élevés dans la zone de coeur que dans le reste de l'éprouvette ( $X_c \approx 72\%$  et  $\phi \approx 50\mu\text{m}$  en coeur alors que  $X_{c.moyen} \approx 58\%$  et  $0 < \phi < 40\mu\text{m}$  en peau). La température du moule a quant-à elle très peu d'influence sur les taux de cristallinité moyens des éprouvettes.

Les fibres de verre peuvent provoquer 2 types de modifications visibles en microscopie et toujours limitées à la zone proche de l'interface fibres-matrice:

- Elles peuvent avoir un effet nucléant se traduisant par une augmentation de la densité des germes de sphérolites à leur surface et par une augmentation de la cinétique globale de cristallisation. Cet effet, qui reste toujours limité, est surtout sensible pour les fibres

<sup>3</sup> Respectivement: 2,5% en traction et environ 15mJ/mm<sup>2</sup> en choc Charpy à +80°C (cf §.III.A.1.c. & .III.B.1.c.).

<sup>4</sup> C'est à dire dans le sens de l'épaisseur.

ensimées avec agent de couplage et uniquement dans la zone de coeur du fait que les vitesses de refroidissement y sont beaucoup plus faibles que dans le reste de l'éprouvette.

- L'apparition de structures transcristallines ne concerne qu'un nombre de fibres extrêmement faible. Elle est indépendante de la nature de l'ensimage mais est liée à l'existence de contraintes de cisaillement à l'interface fibres-matrice au cours de la cristallisation.

### **Orientations des fibres.** (cf §.II.C.2.)

Les orientations de fibres dépendent surtout de la géométrie des éprouvettes et dans une moindre mesure des températures et des vitesses d'injection. Elles peuvent varier considérablement d'un point à un autre d'une même éprouvette. Le gradient d'orientation le plus marqué apparaît toujours dans le sens transverse avec en général une orientation plutôt parallèle au flux d'injection dans la zone de peau et une orientation plutôt orthogonale à celui-ci dans la zone de coeur. Un tel gradient d'orientation transverse est tout à fait courant dans les pièces injectées et différentes interprétations ont été proposées quant à son origine (cf §.I.D.1.). L'augmentation de la distance au seuil d'injection et la diminution de la température du moule n'entraînent pas d'évolution de l'orientation transverse dans la zone de coeur mais se traduisent toutes deux par une augmentation de l'orientation longitudinale dans la zone de peau<sup>5</sup> liée à un accroissement de l'effet des contraintes de cisaillement dans cette zone.

### **Longueurs des fibres :** (cf .II.C.3.)

Malgré l'utilisation de conditions d'injection sélectionnées de manière à limiter le plus possible la dégradation des fibres de verre, celles-ci sont pratiquement toutes de taille nettement sous-critique dans les éprouvettes injectées en PP+30%FVC<sup>6</sup>. Leurs longueurs moyennes sont tout à fait indépendantes de la nature de la matrice<sup>7</sup> mais dépendent fortement de celle de l'ensimage: Les longueurs moyennes ( $L_n$ ) sont systématiquement plus élevées dans les composites avec agent de couplage que dans ceux sans agent de couplage<sup>8</sup>. Ces valeurs plus élevées de la longueur moyenne et de l'adhésion à l'interface se traduisent toutes deux par des longueurs moyennes relatives ( $L_n/l_c$ ) plus élevées dans les composites dont les fibres sont recouvertes d'un ensimage avec agent de couplage.

### **Particularités visco-élastiques :** (cf §.II.C.4.)

En spectroscopie mécanique, le renforcement de la matrice PP par 30% de fibres de verre se traduit essentiellement par une diminution des facteurs d'amortissement relativement indépendante de la température mais ne provoque l'apparition d'aucun pic d'amortissement spécifique.

### **Défauts de structure :**

Deux types de défauts de structure apparaissent spécifiquement dans la zone de coeur des éprouvettes en PP+30%FV: des porosités et des microfissures.

---

<sup>5</sup> Zone de peau: zone située entre le coeur et la surface de l'éprouvette.

<sup>6</sup> Précisons que les longueurs de fibres étaient déjà relativement faibles dans les granulés avant injection.

<sup>7</sup> Il est important de noter que les deux PP utilisés ont des viscosités à l'état fondu tout à fait comparables.

<sup>8</sup>  $L_n \approx 0,54\text{mm}$  après injection en moyenne dans les composites avec agent de couplage;  $L_n \approx 0,38\text{mm}$  dans ceux sans agent de couplage

**Porosités :** (cf §.II.C.5.)

Les porosités, qui peuvent atteindre des diamètres de l'ordre de 300µm, apparaissent lors de la cristallisation, du fait d'un manque de polymère fondu provoqué par un bouchage prématuré du seuil lié à la viscosité élevée des composites PP+30%FVC. Elles peuvent être éliminées en modifiant la géométrie du seuil et/ou les paramètres d'injection et ne semblent pas avoir d'effet particulier sur le comportement à la rupture des composites.

**Microfissures :** (cf §.II.C.6.)

Ces microfissures ne sont, comme les porosités, visibles que dans la zone de coeur des éprouvettes injectées en PP+30%FVC. Elles ne se développent que parallèlement à certains plans dépendant de la géométrie de l'éprouvette et sont toujours initiées à partir de fibres présentant une orientation bien définie.

Elles sont dues à l'existence, dans la zone de coeur, d'importantes contraintes internes de traction d'origine thermique et de particularités microstructurales favorisant l'apparition de craquelures susceptibles de dégénérer aisément en microfissures.

Les contraintes internes d'origine thermique peuvent être de 3 types correspondant à 3 origines différentes:

- ① Champ de contraintes de traction étendu à toute la zone de coeur et dû à la disparité entre d'une part le retrait microscopique potentiel de la matrice<sup>9</sup> et d'autre part le retrait macroscopique effectif de l'éprouvette<sup>10</sup>. Ce champ de contraintes n'est pas isotrope: Les contraintes internes les plus élevées dans la zone de coeur apparaissent dans la direction d'orientation préférentielle des fibres en peau, direction dans laquelle le retrait macroscopique est le plus faible.
- ② Concentration des contraintes précédentes au voisinage immédiat des fibres de la zone de coeur, tout particulièrement au voisinage de celles qui sont orthogonales aux directions correspondant aux contraintes de traction de type ① les plus élevées.
- ③ Champ radial de contraintes de traction autour de chaque fibre, dû au frottement de celle-ci par la matrice. Ce frottement est lié au fait que, lors du refroidissement et de la cristallisation, le retrait du PP est beaucoup plus élevé que celui des fibres de verre.

Dans le cas de pièces de forme allongée avec injection par une extrémité, le gradient transverse d'orientation habituellement observé (*orientation plutôt longitudinale en peau et transverse en coeur*) favorise le développement d'importantes contraintes de types ① et ② dans le sens longitudinal et par conséquent, l'apparition de fissures orthogonales à l'axe longitudinal de la pièce.

Les particularités microstructurales qui favorisent l'apparition de craquelures puis de fissures au voisinage des fibres spécifiquement dans la zone de coeur des pièces en composites PP+30%FVC sont (cf §.I.A.):

- Les taux de cristallinité et surtout les diamètres de sphérolites qui y sont particulièrement élevés du fait des faibles vitesses de refroidissement,
- La triaxialité de contraintes qui y est très forte du fait de la rigidité de la peau et de l'orientation transverse des fibres qui limitent les possibilités de contraction dans cette direction.

---

<sup>9</sup> Particulièrement élevé dans la zone de coeur car lié au taux de cristallinité.

<sup>10</sup> Particulièrement faible du fait de la rigidification rapide de la peau en PP+30%FVC après remplissage de l'empreinte.

- Dans le cas où l'ensimage contient un agent de couplage de type aminosilane +PP modifié, on peut supposer l'existence de modifications physico-chimiques de la matrice au contact des fibres (*interphase*) entraînant une réduction très locale de la mobilité des chaînes (cf §.I.D.2. & .II.C.4.).

Ces fissures visibles dans la zone de coeur sont particulièrement développées lorsqu'elles s'amorcent non pas sur des fibres isolées mais sur des amas de fibres transverses parallèles entre elles. Ceci est dû à la superposition des champs de contraintes de types ② et ③ générés par ces fibres.

- En résumé, on voit donc que le renforcement par 30% de fibres de verre
- n'entraîne pas, à l'intérieur des 2 PP utilisés comme matrices, de modifications importantes de la structure susceptibles d'expliquer à elles seules leur fragilisation,
  - provoque par contre, dans la zone de coeur des éprouvettes injectées:
    - l'apparition de défauts dont les plus dramatiques sont les microfissures,
    - d'importantes modifications du champ de contraintes: augmentation de la triaxialité et du niveau moyen des contraintes internes ainsi qu'apparition de zones de concentration de contraintes au voisinage de certaines fibres.

### **.V.A.3. Mécanismes de rupture et de fragilisation :**

L'expérience nous a montré que:

- La rupture d'une pièce injectée en composite PP+30%FVC se produit généralement en plusieurs étapes successives:
  1. initiation progressive d'un endommagement et/ou d'une déformation plastique affectant la matrice et certaines interfaces fibres-matrice,
  2. développement progressif de cet endommagement et/ou de cette déformation plastique,
  3. initiation d'une fissure dominante à l'intérieur de la zone déjà endommagée,
  4. propagation stable ou instable, lente ou rapide de cette fissure dans la matrice, rupture des interfaces et extraction des fibres sans rupture de celles-ci la plupart du temps.
- Cet endommagement et cette fissuration démarrent le plus souvent à partir de fissures préexistant dans la zone de coeur (cf §.III.A.I.c.).

Il est donc indispensable de comprendre les mécanismes de rupture des PP vierges et renforcés en présence d'une fissure. Du fait de la concentration et de la triaxialité de contraintes existant en tête de fissure, la déformation par craquelures est la plupart du temps le mécanisme de déformation et d'endommagement prépondérant à la fois dans les PP vierges entaillés et dans les composites.

#### **.V.A.3.a. Rupture en sollicitation lente et en présence d'une fissure:**

**Homopolymère non renforcé :** (cf §.IV.B.2.a.)

En présence d'une fissure, la rupture de l'homopolymère non renforcé apparaît comme étant globalement fragile, même en sollicitation lente et à des températures très supérieures à la température de transition fragile-ductile observée sur éprouvettes non entaillées.

Elle est précédée par l'apparition de craquelures de grande taille, relativement peu nombreuses, trans-sphérolitiques, rectilignes et orthogonales à la contrainte

principale de traction la plus élevée. Ces craquelures dégénèrent en microfissures qui, en se propageant de manière instable, confèrent à la rupture son caractère fragile.

Le développement de craquelures de grande taille dans le PP et leur dégénérescence en microfissures sont favorisés par des taux de cristallinité et des tailles de sphérolites élevés ainsi que par l'existence d'une forte triaxialité de contraintes: 3 particularités structurales typiques de la zone de coeur des éprouvettes injectées.

#### **Copolymère non renforcé : (cf §.IV.B.2.b.)**

En dessous de  $-70^{\circ}\text{C}$ , le comportement du copolymère est identique à celui de l'homopolymère. Au dessus de cette température, la ductilité et la tenacité du copolymère non renforcé deviennent rapidement beaucoup plus élevées que celles de l'homopolymère.

Cette ductilité et cette tenacité sont liées aux caractéristiques tout à fait particulières des craquelures affectant le copolymère non renforcé: Elles sont extrêmement nombreuses, de très petite taille et systématiquement initiées sur les nodules d'élastomère. Leur petite taille est due au fait que leur extension est bloquée lorsqu'elles rencontrent d'autres craquelures ou d'autres nodules et que l'augmentation de leur épaisseur donc leur dégénérescence en microfissures semble limitée par l'adhésion entre nodules et matrice PP. Elles forment ainsi un réseau extrêmement serré et stable qui affecte un volume important de polymère et permet la dissipation d'une grande quantité d'énergie par déformation plastique.

En dessous de  $+30^{\circ}\text{C}$ , la rupture d'une éprouvette entaillée en copolymère non renforcé se termine par la propagation stable d'une fissure au travers du réseau de microcraquelures.

Au dessus de  $+60^{\circ}\text{C}$ , la déformation par cisaillement devient prépondérante et elle est accompagnée d'une importante contraction latérale du matériau.

#### **Composites PP+30%FVC : (cf §.IV.B.3.)**

Le renforcement par des fibres de verre courtes entraîne, au niveau microscopique, de profondes modifications du champ de contraintes existant dans la matrice, et ceci indépendamment de la nature de cette dernière (*homopolymère ou copolymère*):

- importantes concentrations et triaxialités de contraintes dans quelques zones spatialement très limitées situées à proximité immédiate des fibres,
- abaissement considérable du niveau de contraintes dans le reste de la matrice.

Il faut d'ailleurs noter que, dans les composites PP+30%FVC, les sites privilégiés d'apparition de craquelures lors du refroidissement ou lors de la sollicitation ne sont pas, contrairement à ce qui est souvent indiqué dans la littérature pour d'autres composites (cf §.I.D.3.), les extrémités de fibres mais plutôt les fibres orthogonales à la contrainte principale de traction la plus élevée. Ceci ne fait que renforcer l'idée que, même dans le cas où les fibres sont ensimées avec agent de couplage, les concentrations de contraintes de cisaillement aux extrémités de fibres sont faibles. Ce qui laisse supposer que d'une part la contrainte de cisaillement à l'interface verre-PP reste limitée et que, d'autre part, les fibres sont, comme nous l'avons déjà indiqué, de taille nettement sous-critique.

Du fait des caractéristiques tout à fait particulières du champ de contraintes existant dans les matrices renforcées de 30% de fibres de verre courtes,

- dans les composites à matrice homopolymère, on n'observe plus de craquelures rectilignes et de grande taille, susceptibles de dégénérer très facilement en microfissures comme dans l'homopolymère non renforcé.

- dans ceux à matrice copolymère, par contre, on n'observe plus un réseau dense et régulier de microcraquelures affectant un volume important. Au contraire, les craquelures n'affectent que des zones très localisées au voisinage immédiat des fibres. Dans ces zones, les nodules d'élastomère conservent certes un léger effet initiateur sur les craquelures mais ils sont en revanche incapables de résorber les concentrations de contraintes générées par les fibres et d'empêcher la dégénérescence de ces craquelures en microfissures.

Les craquelures affectant les composites à matrice homopolymère présentent finalement les mêmes caractéristiques que celles affectant les composites à matrice copolymère et elles n'ont plus ni le caractère "très fragilisant" de celles observées dans l'homopolymère non renforcé, ni au contraire le caractère "très dissipatif" de celles observées dans le copolymère non renforcé.

Le renforcement par 30% de fibres de verre courtes entraîne donc une uniformisation du comportement des 2 matrices étudiées et ceci explique pourquoi, dans le cadre de cette étude, le comportement à la rupture des composites est assez indépendant de la nature de la matrice utilisée.

Après cette première étape d'initiation de craquelures, celles-ci, comme dans les polymères non renforcés, dégèrent en microfissures qui vont coalescer et donner naissance à une fissure dominante qui, en se propageant, va conduire à la rupture de la matrice.

Cette propagation d'une fissure majeure dans la matrice est accompagnée par la rupture de l'interface le long des fibres coupant le plan de la fissure puis par l'extraction de celles-ci.

On peut faire deux remarques relatives au comportement à haute température:

- La déformation par cisaillement, qui est prépondérante dans le copolymère vierge au dessus de +60°C, ne l'est plus lorsque celui-ci est renforcé de 30% de fibres ensimées avec agent de couplage car la bonne tenue de l'interface le long des fibres transverses et la rigidité de la peau limitent les possibilités de contraction latérale du composite et engendrent une triaxialité de contraintes favorisant la déformation par craquelures au détriment de celle par cisaillement.
- Par contre, lorsque les fibres sont ensimées sans agent de couplage, les caractéristiques mécaniques de l'interface s'effondrent à haute température en sollicitation lente et la décohésion fibres-matrice rend possible le développement d'une déformation par cisaillement.

### **.V.A.3.b. Rupture en sollicitation lente d'une éprouvette injectée non entaillée :**

#### **Polypropylènes non renforcés :**

Dans les PP non renforcés, en absence d'entaille ou de fissure, il n'y a pas de zones de concentration de contraintes et de triaxialité élevée susceptibles de favoriser la déformation par craquelures au détriment de celle par cisaillement. Les 2 polymères présentent alors la classique transition fragile-ductile que nous avons déjà évoquée précédemment.

#### **Composites PP+30%FVC :**

La rupture des éprouvettes non entaillées en PP+30%FVC s'initie la plupart du temps à partir de fissures préexistant dans la zone de coeur. Les mécanismes



Du fait que la rigidité de la peau et l'orientation transverse des fibres dans la zone de coeur limitent fortement les possibilités de déformation transverse pendant la sollicitation, une importante triaxialité de contraintes existe à l'intérieur des éprouvettes. De ce fait, la déformation par craquelures puis leur dégénérescence en fissures est le mécanisme de rupture prépondérant dans ces composites.

L'abaissement de la température, l'augmentation de la vitesse de sollicitation ou l'utilisation d'éprouvettes ayant une géométrie qui réduit les possibilités de développement d'un endommagement et augmente la tendance à l'instabilité (*comme dans le cas des éprouvettes de traction non entaillées*) entraînent une réduction et même parfois une disparition totale de la déformation par craquelures avant fissuration.

A l'opposé, la déformation par cisaillement ne peut se développer de manière importante qu'en sollicitation lente à haute température et ceci uniquement lorsque l'absence d'agent de couplage dans l'ensimage entraîne une chute de la résistance de l'interface et de la contrainte maximale admissible rendant ainsi possible une décohésion fibres-matrice et une contraction latérale des éprouvettes entraînant à son tour une réduction de la triaxialité de contraintes.

## **.V.A.4. Caractéristiques à la rupture des composites**

### **PP+30%FVC :**

#### **Contrainte à la rupture:**

Elle dépend de la résistance de la matrice à la craquelure et à la fissuration ainsi que de la qualité des transferts de charge à l'interface fibres-matrice. Ces transferts de charge ont 2 origines différentes: adhésion physico-chimique due à l'agent de couplage et frottement mécanique dû au frottement des fibres par la matrice.

Etant donné que, dans le PP, la contrainte d'apparition des craquelures, la contrainte au seuil d'écoulement et la contrainte de cisaillement de l'interface décroissent de façon monotone quand on élève la température, il en est de même pour le facteur d'intensité de contrainte à l'initiation (*cf §.IV.B.4.*) ainsi que pour la contrainte maximale admissible par les composites PP+30%FVC (*cf §.III.A.1.*).

Dans le cas des composites sans agent de couplage sollicités de manière quasi-statique, on observe, au dessus de +20°C, un effondrement de la contrainte maximale admissible lié à une chute brutale du module de la matrice, de la contrainte de frottement des fibres et du transfert de charge par frottement mécanique.

#### **Déformation à la rupture:**

En sollicitation quasi-statique ou dynamique d'éprouvettes non entaillées, elle reste toujours très faible, du fait des possibilités limitées de développement d'un endommagement avant apparition d'une instabilité conduisant à la rupture complète.

#### **Energie de rupture:**

Dans les composites PP+30%FVC, l'énergie à l'initiation est relativement faible<sup>11</sup> et voisine de celle de la matrice vierge entaillée (*cf §.IV.C.1.*). Par contre, l'énergie de propagation rapide est beaucoup plus élevée dans les composites que dans

---

<sup>11</sup>  $E_{init} \approx 2 \text{mJ/mm}^2$ .

les matrices non renforcées du fait des phénomènes dissipatifs liés à la présence des fibres et notamment de l'énergie d'extraction<sup>12</sup> (cf §.IV.C.2.c.).

Les énergies de rupture des éprouvettes en composites PP+30%FVC sont de ce fait généralement beaucoup plus dépendantes de l'énergie de propagation que de l'énergie d'initiation.

Il faut noter que, dans les composites, l'énergie de propagation:

- dépend fortement des longueurs et des orientations de fibres mais pas de la qualité de l'adhésion à l'interface avant rupture de celui-ci.
- est relativement indépendante de la température, tout au moins tant que la matrice reste parfaitement fragile.

## **.V.A.5. Influences des différents paramètres de l'étude :**

Nous ne reviendrons pas sur l'influence des conditions de sollicitation (*température, vitesse*) sur le comportement à la rupture des composites. Celle-ci a déjà été décrite au cours des paragraphes précédents (cf §.V.A.1., .V.A.3.a. & .V.A.3.c.).

### **.V.A.5.a. Composition des composites :**

#### **Nature de la matrice :**

Les mécanismes d'augmentation de la ductilité et de la tenacité liés à la présence des nodules d'élastomère dans le copolymère deviennent presque totalement inefficaces quand celui-ci est renforcé de 30% de fibres de verre courtes.

De ce fait, le remplacement de la matrice homopolymère par la matrice copolymère n'amène qu'une augmentation très limitée de l'énergie de rupture (cf §.III.B.2.b.) et peut même au contraire entraîner une diminution du module (cf §.III.A.2.b.), du facteur d'intensité de contrainte à l'initiation (cf §.IV.B.4.) et de la contrainte à la rupture du composite (cf §.III.A.2.b.).

On peut proposer 2 interprétations complémentaires à cette baisse de certaines caractéristiques mécaniques dans les composites à matrice copolymère:

- Comme nous l'avons indiqué précédemment (cf §.V.A.3.a.), dans ces composites, les nodules d'élastomère conservent un léger effet initiateur sur les craquelures dans les zones de concentration de contraintes situées à proximité immédiate des fibres. Mais ils sont en revanche incapables d'empêcher ensuite leur dégénérescence en fissures. En présence de 30% de fibres, les nodules d'élastomère ont donc plutôt pour effet de réduire la contrainte moyenne d'apparition des craquelures dans la matrice ainsi que la contrainte maximale admissible par celle-ci.
- Le taux de cristallinité, le module et le retrait microscopique de la matrice copolymère étant plus faibles que ceux de la matrice homopolymère, il en est de même pour la contrainte de frottement des fibres par la matrice, pour le transfert de charge matrice→fibres dû à ce frottement et donc pour la contrainte maximale admissible par les composites à matrice copolymère.

#### **Nature de l'ensimage :**

L'incorporation d'un agent de couplage aminosilane+PP modifié dans l'ensimage amène une augmentation à la fois de l'adhésion à l'interface<sup>13</sup> et de la longueur

---

<sup>12</sup>  $E_{prop} \approx 8 \text{mJ/mm}^2$  dans les composites;  $E_{prop} \approx 0,8 \text{mJ/mm}^2$  dans les PP non renforcés.

moyenne des fibres<sup>14</sup> par rapport aux composites homologues dont les fibres sont ensimées sans agent de couplage.

L'augmentation de l'adhésion à l'interface permet surtout de maintenir la contrainte maximale admissible par le composite à un niveau relativement élevé, même à haute température, mais ne joue pas un rôle important en ce qui concerne l'énergie de propagation.

Par contre, l'augmentation de longueur des fibres se traduit quant-à elle par une augmentation très sensible de l'énergie de propagation et donc de l'énergie de rupture.

### **.V.A.5.b. Paramètres d'injection :**

#### **Température du moule :**

Dans les composites PP+30%FVC, l'abaissement de la température de moule de 50 à 20°C n'entraîne pas de modification particulière du taux moyen de cristallinité dans l'éprouvette mais peut par contre provoquer, dans la zone de peau, une augmentation de l'orientation des fibres parallèlement au flux d'injection et par voie de conséquence une augmentation des caractéristiques mécaniques dans cette direction, en particulier des énergies de propagation et de rupture.

#### **Géométrie du moule :**

La géométrie du moule (*y compris la forme et la localisation du seuil d'injection*) a une influence primordiale sur l'orientation des fibres dans les différentes zones de la pièce injectée et par voie de conséquence sur:

- les contraintes internes,
- la géométrie des défauts (*fibres transverses, fissures, etc...*),
- les caractéristiques mécaniques du composite dans les différentes zones de la pièce,
- les caractéristiques à la rupture de la pièce injectée.

#### **Paramètres liés au système vis-fourreau :**

Les paramètres liés au système vis-fourreau (*vitesse de rotation de la vis, gradient de température dans le fourreau, contre-pression, etc...*) ont une influence déterminante sur la dégradation des fibres, leur dispersion à l'intérieur de la matrice, la régularité des taux de renfort à l'intérieur des pièces d'une même grappe et tout au long d'une campagne d'injection.

Idéalement, ils doivent être choisis de manière à limiter le plus possible la dégradation des fibres tout leur assurant quand même une bonne dispersion dans la matrice, de manière notamment à éviter l'apparition d'amas qui, comme nous l'avons vu, peuvent être des sites privilégiés d'amorçage de la rupture. Ce choix des paramètres n'est pas simple car les 2 objectifs visés sont relativement antinomiques.

---

<sup>13</sup> Adhésion qui, dans le système PP-verre, reste malgré tout assez médiocre et irrégulière.

<sup>14</sup> Fibres qui, dans leur immense majorité, restent de taille nettement sous-critique, même dans les composites avec agent de couplage.

## **.V.B. CONCLUSION**

Après avoir fait la synthèse des résultats obtenus au cours de cette étude de la fragilité des composites PP-FVC moulés par injection, nous allons maintenant conclure en essayant de préciser:

- les paramètres sur lesquels il nous paraît possible d'agir pour augmenter la tenacité de ces matériaux,
- les axes de recherche qu'il nous semblerait utile d'explorer afin de mieux connaître leur comportement à la rupture.

### **.V.B.1. Augmentation de la tenacité des composites PP+30%FVC moulés par injection :**

Il est possible à priori, de jouer sur de nombreux paramètres pour essayer d'augmenter la tenacité des composites PP+30%FVC: la longueur des fibres, les compositions de l'ensimage et de la matrice, les paramètres d'injection et, dans une certaine mesure, les géométries du système vis-fourreau et du moule.

#### **Fibres de verre :**

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence que, pour un composite PP+30%FVC, l'énergie de propagation, l'énergie de rupture, ce que nous avons nommé la "résistance à l'instabilité" et, dans une moindre mesure, la contrainte maximale admissible dépendent très fortement des longueurs (*et des orientations*) des fibres de renfort. Nous avons également constaté que, bien que nous ayons essayé de limiter le plus possible leur dégradation lors de l'injection, les fibres présentes dans les éprouvettes étaient, dans leur immense majorité, de taille nettement sous-critique.

On voit donc qu'une multiplication des longueurs de fibres par un facteur de l'ordre de 3 à 4, permettant d'avoir, dans les pièces injectées, des longueurs moyennes voisines de la longueur critique ( $l_c \approx 1,5 \text{ à } 2,0 \text{ mm}$ )<sup>1</sup>, n'améliorerait peut-être pas beaucoup le comportement pendant la phase d'initiation de l'endommagement mais devrait par contre se traduire par une augmentation sensiblement proportionnelle de l'énergie de propagation et donc par une augmentation considérable de la "résistance à l'instabilité", de l'énergie de rupture, ainsi que par une augmentation un peu plus faible de la contrainte maximale admissible

Un certain nombre de travaux expérimentaux [1-3] ont confirmé ces prévisions: D.E.SPAHR & al. par exemple, ont montré que dans des composites PP+FV, l'augmentation de la longueur moyenne ( $L_n$ ) de 0,6mm à 3mm se traduisait par une augmentation de l'énergie de rupture d'environ 130%, par une augmentation du facteur d'intensité de contrainte à l'instabilité d'environ 80% et par une augmentation de la

---

<sup>1</sup> Longueur critique:  $l_c \approx 1,5 \text{ à } 2,0 \text{ mm}$  dans le PP pour des fibres de verre de diamètre  $14 \mu\text{m}$  ensimées avec agent de couplage.

contrainte à la rupture d'environ 60% [4]. Le fait que l'amélioration effectivement observée soit plus faible que celle prévue théoriquement est en partie due à ce que :

- Les fibres longues ont plus tendance que les courtes à former des amas qui limitent l'efficacité du renforcement et sont, comme nous l'avons vu, des sites privilégiés d'amorçage de la rupture [2,6].
- L'épaisseur de la zone de coeur, d'orientation plutôt transverse, est plus importante lors de l'injection de composites renforcés de fibres longues [4].

Dans la majorité des cas, de tels composites à fibres longues ( $L_n \approx 2$  à  $4\text{mm}$ ) sont obtenus par injection de granulés fabriqués par pultrusion à l'intérieur desquels les fibres sont toutes de longueur supérieure ou égale à 10mm. Sur certaines presses à injecter, les fibres (*continues ou coupées*) peuvent également être incorporées au polymère vierge déjà fondu au niveau du système vis-fourreau [5]. Cette dernière méthode est beaucoup moins répandue que la précédente mais elle présente l'avantage de limiter considérablement la dégradation des fibres, qui peuvent de ce fait avoir des longueurs beaucoup plus élevées dans la pièce injectée.

### **Ensimage :**

Suivant sa composition, l'ensimage peut avoir une influence à la fois sur l'adhésion physico-chimique à l'interface, sur la germination cristalline dans la zone de coeur, sur la dégradation des fibres lors de l'injection ainsi que sur leur dispersion dans la matrice [6].

Nous avons vu que l'adhésion physico-chimique à l'interface due à l'agent de couplage joue un rôle essentiel au niveau de la contrainte maximale admissible, surtout à haute température (*i.e.* au dessus de  $+20^\circ\text{C}$ ) mais qu'elle a peu d'influence sur l'énergie de propagation et donc une influence limitée sur la "résistance à l'instabilité" et l'énergie de rupture.

Une augmentation de l'adhésion physico-chimique à l'interface peut entraîner une augmentation de l'énergie dissipée lors de sa rupture mais ne modifie pas l'énergie d'extraction qui est quand même la composante principale de l'énergie de propagation.

Dans le cas où, comme nous l'avons suggéré précédemment, les fibres de renfort sont de grande longueur ( $L_n \approx 2\text{mm}$ ), une augmentation "excessive" de l'adhésion fibres-matrice pourrait même, à la limite, se traduire par une diminution importante de la longueur critique qui risquerait à son tour d'entraîner une réduction de l'énergie d'extraction et donc de l'énergie de propagation. Il faut donc trouver le meilleur compromis entre la tenue à haute température (*qui nécessite une bonne adhésion physico-chimique et un transfert de charge matrice → fibres efficace*) et la tenacité (*i.e.* l'énergie de propagation, qui implique des longueurs critiques et des longueurs de fibres élevées).

Si nous prenons comme référence nos composites avec agent de couplage, l'obtention de ce meilleur compromis passe certainement plus par une augmentation de la longueur des fibres que par une augmentation de l'adhésion physico-chimique à l'interface.

En ce qui concerne l'effet des fibres et de l'ensimage sur la germination cristalline du PP, nous avons vu qu'il reste très limité, même dans la zone de coeur, dans le cas de matériaux injectés.

Dans le but d'optimiser les caractéristiques mécaniques des composites PP+30%FVC, il faut enfin veiller à ce que, dans la mesure du possible, l'ensimage joue

un rôle favorable au niveau de la réduction de la dégradation et de la dispersion des fibres.

### **Matrice :**

Cette étude a montré que l'incorporation de 14% de nodules d'élastomère<sup>2</sup> dans une matrice PP, augmente considérablement sa tenacité à basse température à l'état non renforcé mais n'a pratiquement plus aucun effet lorsqu'elle est renforcée de 30% de fibres de verre.

C'est dans la littérature qu'il faut chercher quelles sont les modifications de la matrice PP qui sont susceptibles d'entraîner une augmentation de la tenacité du composite:

■ GUPTA & al. [7] ont étudié le cas de composites PP+30%FVC dans lesquels la matrice contenait de 0 à 30% de nodules EPDM. Ils ont constaté que l'incorporation de nodules EPDM dans la matrice n'entraîne une (faible) augmentation de la tenacité du composite que pour des taux d'élastomère supérieurs à 20%.

■ D'autres travaux [8,9] invoquent le fait que, dans le cas où le PP et l'élastomère sont très miscibles, au dessus d'un certain taux de celui-ci (*≈30% pour l'EPDM*), la structure de la matrice PP+élastomère évolue vers une structure de type réseaux interpénétrés et ce changement de structure est accompagné par une sensible augmentation de l'énergie de rupture du composite.

■ Les observations les plus intéressantes sont celles qui ont été réalisées sur des composites PP+FVC ou PP+charges minérales dans lesquels la phase élastomérique ne se présente plus sous forme de nodules disséminés dans la matrice mais sous la forme d'une couche continue enrobant les fibres ou les charges [10-14]. Ces travaux ont montré que, dans le cas où la couche d'élastomère a une épaisseur suffisante et qu'elle est très adhérente à la fois aux fibres et à la matrice, on observe une forte augmentation de l'énergie de rupture. Cette augmentation de l'énergie de rupture est due au fait que:

- si l'interphase élastomérique a une épaisseur suffisante, sa présence entraîne une réduction des concentrations de contraintes dans le PP au voisinage des fibres donc, comme nous l'avons vu, une réduction du rôle de celles-ci dans l'initiation de l'endommagement.
- si l'adhésion entre verre, élastomère et PP est forte, la rupture ne se produit plus à l'interface fibre-matrice mais à l'intérieur de la phase élastomérique ce qui entraîne une augmentation de l'énergie de rupture de l'interface<sup>3</sup> et de l'énergie d'extraction des fibres puisque leur diamètre apparent et le coefficient de friction<sup>4</sup> sont augmentés.

### **Paramètres d'injection :**

Les paramètres liés au système vis-fourreau doivent être choisis de manière à limiter le plus possible la dégradation des fibres tout en leur assurant une dispersion correcte dans la matrice. Ce choix n'est pas simple car, en général, les paramètres qui contribuent à réduire la dégradation des fibres contribuent également à limiter leur dispersion [1], mais il est d'autant plus important que les longueurs initiales de fibres sont élevées [15]. Il ressort de notre expérience et d'un certain nombre d'autres travaux qu'il est souhaitable:

- d'utiliser une température d'injection relativement élevée (*≈250°C*) limitant le niveau des contraintes de cisaillement dans le polymère fondu et facilitant la dispersion des fibres dans la matrice [16].

---

<sup>2</sup> Nodules d'environ 1µm de diamètre et constitués en fait de 11% d'EPR et de 3% de PE.

<sup>3</sup> Qui devient en fait une énergie de rupture de l'interphase.

<sup>4</sup> Qui n'est plus le coefficient de friction verre-PP mais le coefficient de friction élastomère-élastomère.

- d'avoir une montée en température et une fusion très rapides dans la zone de fusion du système vis-fourreau de manière à limiter la dégradation des fibres à l'interface polymère solide-polymère fondu [17].
- de limiter le plus possible la vitesse de rotation de la vis et surtout la valeur de la contre-pression qui sont 2 paramètres ayant une influence considérable sur la dégradation des fibres.

La vitesse d'injection et la température du moule doivent être choisies en fonction de la géométrie du moule<sup>5</sup> et du type de sollicitation auquel la pièce finie sera soumise, de manière à :

- favoriser ou au contraire limiter l'orientation parallèle au flux dans la zone de peau,
- favoriser ou au contraire limiter les variations d'orientation entre le coeur et la peau,
- limiter dans tous les cas, l'épaisseur de la zone de coeur où les fibres transverses peuvent jouer le rôle d'amorces de rupture. Concernant ce dernier point, P.F.BRIGHT & al. [18] ont montré que des vitesses d'injection élevées avaient plutôt tendance à favoriser l'orientation transverse des fibres dans la zone de coeur alors que de faibles vitesses d'injection favoriseraient plutôt une orientation longitudinale.

Dans le cas où le moule présente des canaux d'alimentation ou des seuils d'injection étroits (*i.e.* : *non adaptés à l'injection de composites*), il faut augmenter la température et réduire la vitesse d'injection de manière à limiter la dégradation des fibres lors du passage de ces zones.

En ce qui concerne la pression de maintien, il est souhaitable de ne pas atteindre des niveaux excessifs susceptibles de générer des contraintes internes élevées mais par contre de privilégier des temps d'application longs (*adaptés bien sûr à la géométrie du seuil et au temps de bouchage de celui-ci*) de manière à limiter le plus possible l'apparition de défauts et de contraintes internes de traction dans la zone de coeur. Rappelons en outre que, d'après MALZAHN & SCHULTZ [19], c'est l'application de la pression de maintien qui provoque l'apparition d'une orientation transverse en coeur.

### **Presse à injecter et moule :**

Dans le but de limiter la dégradation des fibres, la presse à injecter doit être adaptée à l'injection de composites. Ces adaptations concernent essentiellement :

- la vis qui doit avoir un taux de compression maximal de 2/1 [5],
- l'éventuel clapet anti-retour [5],
- la buse qui doit être conçue de manière à éviter la dégradation des fibres ainsi que des fluctuations aléatoires du taux de fibres d'une pièce à une autre.

Il faut en outre que les canaux d'alimentation et surtout les seuils d'injection aient des sections suffisantes et des profils adaptés à l'injection de composites, de manière à éviter une dégradation excessive des fibres lors de la phase de remplissage et à retarder le plus possible le bouchage du seuil lors de la phase de maintien.

Ces adaptations de la presse et du moule sont surtout indispensables lors de l'injection de composites renforcés de fibres longues.

---

<sup>5</sup> Surtout en fonction de l'épaisseur de l'empreinte.

## **.V.B.2. Axes de recherche :**

■ Les longueurs et les orientations de fibres sont des paramètres déterminants qui conditionnent dans une large mesure les caractéristiques mécaniques des composites à fibres courtes. Mais, paradoxalement, on trouve finalement peu d'études dans lesquelles ces paramètres sont pris en compte de manière systématique, en grande partie du fait que leur caractérisation est encore bien souvent une opération fastidieuse, délicate et manquant parfois de fiabilité. Il est donc indispensable de développer des méthodologies et des outils (*matériels et logiciels*) permettant de caractériser de façon rapide et fiable les longueurs et les orientations de fibres dans les composites à fibres courtes.

■ Cette étude a été réalisée, comme d'ailleurs l'immense majorité de celles portant sur les composites à matrice thermoplastique renforcée de fibres courtes, grâce à des éprouvettes moulées par injection. Cette méthode présente bien entendu l'avantage que la transposition au niveau industriel des tendances mises en évidence lors des essais en laboratoire peut être assez rapide puisque les matériaux, les procédés de mise en oeuvre et les structures résultantes sont en général relativement comparables.

Elle présente toutefois un certain nombre d'inconvénients majeurs: Du fait de l'extrême complexité des structures existant à l'intérieur des pièces injectées (*en particulier dans le cas des composites à matrice semi-cristalline*):

- La caractérisation structurale du matériau, qui est indispensable à une analyse fiable des résultats, est toujours une opération longue et fastidieuse.
- Il est souvent très difficile de dégager l'influence spécifique d'un paramètre déterminé.
- Il est presque toujours impossible d'utiliser un modèle microscopique de comportement pour expliquer quantitativement la relation pouvant exister entre telle caractéristique et tel paramètre.

Nous en sommes donc réduits à réaliser un nombre considérable d'essais différents, de manière à pouvoir effectuer des recoupements entre eux, en tirer des tendances générales et formuler des hypothèses "raisonnables" permettant d'expliquer (*souvent de manière purement qualitative*), l'influence de tel paramètre sur telle caractéristique.

Une connaissance plus fine du comportement de ces matériaux passe obligatoirement par la mise au point de techniques permettant la fabrication, au niveau du laboratoire, de composites modèles ayant des structures beaucoup moins complexes<sup>6</sup> que celles des éprouvettes injectées. L'emploi de ces matériaux permettrait de limiter le nombre de paramètres influents au cours des essais et pourrait conduire à une véritable interprétation quantitative du comportement grâce à des modèles microscopiques tels que ceux présentés au chapitre N°I.

■ Une des premières applications possibles de tels composites modèles serait l'étude de l'interface fibres-matrice qui, nous l'avons vu, a une influence déterminante sur le comportement à la rupture du composite, mais dont nous ne savons pratiquement rien sur le plan des caractéristiques micromécaniques: valeurs respectives des contraintes de rupture, de frettage et de frottement après rupture, coefficient de frottement fibres-matrice, évolution de ces caractéristiques avec la composition et les

---

<sup>6</sup> *Idéalement: plaques avec orientation unidirectionnelle des fibres et ne présentant pas de gradients longitudinaux et transverses de cristallinité, d'orientation et de contraintes internes.*

conditions de sollicitation, influence de ces caractéristiques micromécaniques sur le comportement macroscopique du composite, etc....

■ Nous avons vu que les concepts de la mécanique de la rupture permettent d'affiner l'analyse du comportement à la rupture mais qu'ils ne sont pas toujours adaptés à l'extrême complexité de ce comportement dans le cas des composites PP+FVC et qu'ils n'apportent pas de réponse à toutes les questions que nous pouvons nous poser (*cf §.IV.D.*):

- Dans le cadre d'une analyse purement macroscopique, le choix et le repérage de points caractéristiques, permettant de marquer les différentes étapes de la rupture, posent encore un certain nombre de problèmes.
- Si l'on essaye d'étendre l'analyse au niveau microscopique, nous avons vu que, du fait du caractère hétérogène des composites, les caractéristiques mesurées macroscopiquement ne permettent pas l'étude et la prévision du comportement des fissures microscopiques à partir desquelles s'initie la rupture.

Il y a donc encore un important travail à réaliser pour:

- mieux adapter la mécanique (macroscopique) de la rupture à l'étude de ces composites en la couplant à d'autres approches telles que, par exemple, la mécanique de l'endommagement et la mécanique statistique de la rupture.
- développer une approche micromécanique de la rupture qui n'en est encore qu'à ses balbutiements [20] et qui permettrait une véritable analyse quantitative des phénomènes microscopiques de rupture apparaissant dans la matrice et à l'interface fibre-matrice.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V

- [1] M.W.DARLINGTON, B.K.GLADWELL, G.R.SMITH: Polymer; Vol 18; p 1269-1274; (1977).
- [2] M.J.CARLING, J.G.WILLIAMS: Polymer Composites; Vol 11; N°6; p 307-313; (1990).
- [3] V.B.GUPTA, R.K.MITTAL, P.K.SHARMA, G.MENNIG, J.WOLTERS: Polym. Composites; Vol 10; N°1; p 16-27; (1989).
- [4] D.E.SPAHR, K.FRIEDRICH, J.M.SCHULTZ, R.S.BAILEY: Jl. of Mater. Sci.; Vol 25; p 4427-4439; (1990).
- [5] B.SCHMID: Kunststoffe German Plastics; 79 (1989) 7; p 624-630.
- [6] R.G.RAJ, B.V.KOKTA, F.DEMBELE, B.SANSCHAGRIN: Jl. of Appl. Polym. Sci.; Vol 38; p 1987-1996; (1989).
- [7] A.K.GUPTA, K.R.SRINIVASAN, P.KRISHNA-KUMAR: Jl. of Appl. Polym. Sci.; Vol 43; p 451-462; (1991).
- [8] W-Y.CHIANG, W-D.YANG, B.PUKANSKY: Polym. Eng. & Sci.; Vol 32; N°10; p 641-648; (1992).
- [9] F.AVALOS, M.ARROYO, J-P.VIGO: Jl. of Polym. Eng.; Vol 10; N°4; p 253-268; (1991).
- [10] J.E.STAMHUIS: Polym. Composites; Vol 9; N°4; p 280-284; (1988).
- [11] G.MAROSI, G.BERTALAN, P.ANNA, I.RUSZNAK: Jl. of Polym. Eng.; Vol 12; N°1-2; p 33-61; (1993).
- [12] J.KOLARIK, J.JANCAR: Polymer; Vol 33; N°23; p 4961-4967; (1992).
- [13] B.PUKANSKY, F.TUDOS, J.KOLARIK, F.LEDNICKY: Compos. Polym.; Vol 1; p 491-511; (1989).
- [14] J.KOLARIK, F.LEDNICKY, J.JANCAR, B.PUKANSKY: Polym. Communications; Vol 31; p 201-204; (1990).
- [15] M.ARROYO, F.AVALOS: Polymer Composites; Vol 10; N°2; p 117-121; (1989).
- [16] S.F.XAVIER, D.TYAGI, A.MISRA: Polymer Composites; Vol 3; N°2; p 88-96; (1982).
- [17] V.B.GUPTA, R.K.MITTAL, P.K.SHARMA, G.MENNIG, J.WOLTERS: Polym. Composites; Vol 10; N°1; p 8-15; (1989).
- [18] P.F.BRIGHT, R.J.CROWSON, M.J.FOLKES: Jl. of Mater. Sci.; Vol 13; p 2497-2506; (1978).
- [19] J.C.MALZAHN, J.M.SCHULTZ: Composites Sci. & Technol.; Vol 25; p 187-192; (1986).
- [20] F.X.DE CHARENTENAY: Chapitre 16; p 639-643 dans "Application of Fracture Mechanics to Composite Materials"; K.FRIEDRICH Ed.; Elsevier Science Publishers; (1989).



## CHAPITRE VI : ANNEXES .

.VI.A. LES CRITERES DE PLASTICITE	.VI.3
.VI.B. CALCUL DES LONGUEURS DE FIBRES	.VI.7
.VI.B.1. Méthodes de mesure	7
.VI.B.2. Quantification de l'erreur systématique	9
.VI.B.3. Corrections à effectuer	10
.VI.C. DETERMINATION DE L'ORIENTATION DES FIBRES	.VI.13
.VI.C.1. Visualisation de l'orientation	13
.VI.C.2. Influence de l'inclinaison des fibres par rapport au plan de coupe	14
.VI.C.3. Représentation quantitative de l'orientation	15
.VI.D. VARIATIONS DES TAUX DE FIBRES LORS DE L'INJECTION	.VI.17
.VI.E. VARIATIONS DES LONGUEURS DE FIBRES LORS DE L'INJECTION	.VI.25
.VI.E.1. Variations en fonction des conditions d'injection	25
.VI.E.2. Influences sur les caractéristiques mécaniques	27
.VI.F. VARIATIONS DU TAUX DE VIDE A COEUR EN FONCTION DES CONDITIONS D'INJECTION	.VI.33
.VI.G. CONTRAINTES DUES AU FRETTAGE DES FIBRES PAR LA MATRICE	.VI.37
.VI.H. MECANIQUE DE LA RUPTURE	.VI.41
.VI.H.1. Relation entre $G_{Ic}$ et énergie à l'instabilité	41
.VI.H.2. Procédures expérimentales	42
.VI.H.2.a. Détermination de la longueur de fissure dans les éprouvettes CT	42
.VI.H.2.b. Détermination du taux de restitution d'énergie $G$ dans le cas des éprouvettes CT	44
.VI.H.2.c. Calcul du facteur de calibration d'énergie en choc Charpy	45
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI</i>	.VI.47



## .VI.A. LES CRITERES DE PLASTICITE

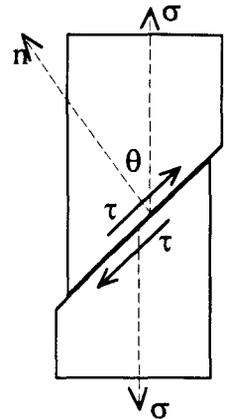
### Remarque préliminaire:

Pour une éprouvette soumise à une sollicitation uniaxiale (de traction ou de compression)  $\sigma$ , la contrainte de cisaillement  $\tau$  qui s'exerce sur un plan de glissement faisant l'angle  $\theta$  avec la direction de sollicitation est:

$$\tau = \sigma \cdot (1/2) \cdot \sin(2 \cdot \theta)$$

Si la plasticité apparaît lorsque  $\tau$  atteint une valeur critique  $\tau_c$ , la contrainte au seuil de plasticité en sollicitation uniaxiale sera:

$$\sigma_y = 2 \cdot \tau_c \cdot \frac{1}{\sin(2 \cdot \theta)}$$



### Critère de TRESCA: [1]

Soient  $\sigma_I$ ,  $\sigma_{II}$  et  $\sigma_{III}$  les contraintes principales et supposons que  $\sigma_{III} < \sigma_{II} < \sigma_I$ . La contrainte de cisaillement maximale  $\tau_{\max}$  est celle qui existe sur les plans faisant un angle de  $\pi/4$  avec les directions principales associées aux deux contraintes principales extrêmes:  $\sigma_I$  et  $\sigma_{III}$ . Elle vaut:

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_I - \sigma_{III}}{2} \quad \{.VI.A.1.\}$$

Le critère de TRESCA prévoit qu'il y a plasticité lorsque la contrainte de cisaillement maximale  $\tau_{\max}$  atteint une valeur critique  $\tau_c$  caractéristique du matériau.

La contrainte au seuil d'écoulement en sollicitation uniaxiale est:  $\sigma_y = 2 \cdot \tau_c$ .

### Critère de VON MISES: [2]

Le critère de VON MISES prévoit l'apparition de la plasticité lorsque la contrainte de cisaillement octaédrale [3]

$$\tau_{oct} = \frac{1}{3} \cdot \left\{ (\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2 \right\}^{1/2} \quad \{.VI.A.2.\}$$

atteint une valeur critique  $\left( \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \tau_c \right)$  avec  $\tau_c$  caractéristique du matériau.

La contrainte au seuil d'écoulement en sollicitation uniaxiale est:  $\sigma_y = \sqrt{3} \cdot \tau_c$ .

## Critère de COULOMB: [4]

Le critère de COULOMB<sup>1</sup>: prévoit qu'il y a apparition de la plasticité sur les plans de glissement pour lesquels la contrainte de cisaillement  $\tau$  atteint une valeur critique  $\tau_c = \tau_{co} - \mu \cdot \sigma_n$  avec:

- $\sigma_n$  : la contrainte normale s'exerçant sur le plan de glissement considéré (  $0 < \sigma_n$  en traction;  $\sigma_n < 0$  en compression)
- $\tau_{co}$  : la contrainte critique de cisaillement en absence de contrainte normale sur le plan de glissement
- $\mu$  : un coefficient de friction (sans dimension), souvent assimilé à la tangente d'un angle  $\Phi$  (  $\mu = \tan(\Phi)$ ) appelé angle de frottement interne du matériau.

$\tau_{co}$  ;  $\mu$  et  $\Phi$  sont des caractéristiques du matériau,  $\tau$  et  $\sigma_n$  dépendent de l'orientation du plan de glissement et du tenseur des contraintes existant à l'intérieur du matériau.

La contrainte au seuil d'écoulement en sollicitation uniaxiale est:

$$\sigma_y = \frac{2 \cdot \tau_{co}}{\sqrt{1 + \mu^2}} \pm \mu \quad (\text{signe } + \text{ en traction, } - \text{ en compression})$$

## Critère de DRUCKER: [5]

Le critère de DRUCKER prévoit qu'il y a apparition de la plasticité sur les plans de glissement pour lesquels la contrainte de cisaillement  $\tau$  (ou la contrainte de cisaillement octaédrale  $\tau_{oct}$ ) atteint une valeur critique  $\tau_c = \tau_{co} - \beta \cdot \sigma_s$  avec:

- $\sigma_s = (1/3) \cdot (\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}) = (1/3) \cdot \text{trace}(\bar{\bar{\sigma}})$  : la contrainte hydrostatique (ou composante sphérique du tenseur des contraintes<sup>2</sup>,  $0 < \sigma_s$  en traction;  $\sigma_s < 0$  en compression)
- $\tau_{co}$  : la contrainte critique de cisaillement en absence de contrainte hydrostatique.
- $\beta$  : un coefficient de friction (sans dimension).

$\tau_{co}$  et  $\beta$  sont des caractéristiques du matériau,  $\tau$  et  $\sigma_s$  dépendent de l'orientation du plan de glissement et du tenseur des contraintes existant à l'intérieur du matériau.

La contrainte au seuil d'écoulement en sollicitation uniaxiale est:

$$\sigma_y = \frac{2 \cdot \tau_{co}}{1 \pm \frac{2}{3} \cdot \beta} \quad (\text{signe } + \text{ en traction, } - \text{ en compression})$$

<sup>1</sup> également appelé parfois critère de MOHR-COULOMB.

<sup>2</sup> En toute rigueur, la partie sphérique du tenseur des contraintes  $\bar{\bar{\sigma}}$  est:

$$\bar{\bar{\sigma}}_s = \sigma_s \cdot \bar{\bar{I}} \quad \text{avec} \quad \sigma_s = (1/3) \cdot \text{trace}(\bar{\bar{\sigma}}) \quad \text{et} \quad \bar{\bar{I}} : \text{tenseur identité}$$

## Critère de LI & WU: [6]

Le critère de LI & WU prévoit qu'il y a apparition de la plasticité sur les plans de glissement pour lesquels la contrainte de cisaillement  $\tau$  (ou la contrainte de cisaillement octaédrale  $\tau_{oct}$ ) atteint une valeur critique  $\tau_c = \tau_{co} - \mu \cdot \sigma_n - \beta \cdot \sigma_s$  dépendant à la fois de la contrainte normale  $\sigma_n$  et de la contrainte hydrostatique  $\sigma_s$ .

Comme précédemment,  $\tau_{co}$ ,  $\mu$  et  $\beta$  sont des caractéristiques du matériau,  $\tau$ ,  $\sigma_n$  et  $\sigma_s$  dépendent de l'orientation du plan de glissement et du tenseur des contraintes existant à l'intérieur du matériau.

*La contrainte au seuil d'écoulement en sollicitation uniaxiale est:*

$$\sigma_y = \frac{2 \cdot \tau_{co}}{\sqrt{1 + \mu^2} \pm \left( \mu + \frac{2}{3} \cdot \beta \right)} \quad (\text{signe } + \text{ en traction, } - \text{ en compression})$$

### Comparaison des différents critères

- Les critères de TRESCA et de VON MISES postulent que le seuil de plasticité  $\sigma_y$  est indépendant de la contrainte normale  $\sigma_n$  et de la contrainte hydrostatique  $\sigma_s$ .
- Les critères de COULOMB, de DRUCKER et de LI & WU expriment de manière explicite le fait que le seuil de plasticité dépend de  $\sigma_n$  et/ou de  $\sigma_s$ .
- Dans les critères de TRESCA, de VON MISES, et de DRUCKER, l'orientation des plans de glissement est indépendante de  $\sigma_n$  et de  $\sigma_s$  alors que dans les critères de COULOMB et de LI & WU, cette orientation dépend de  $\sigma_n$  et de  $\sigma_s$ .

*Par exemple: En sollicitation uniaxiale, l'angle  $\theta$  entre la direction de sollicitation et la normale au plan de glissement serait:*

- $\theta = \frac{\pi}{4}$  en traction et en compression avec les critères de TRESCA, de VON MISES et de DRUCKER.
- $\theta = \frac{\pi}{4} \pm \frac{\Phi}{2}$  (- en traction, + en compression) avec les critères de COULOMB et de LI & WU.

Dans le cas des polymères, du fait que  $\sigma_y$  dépend de  $\sigma_n$  (et/ou de  $\sigma_s$ ), on ne peut pas utiliser les critères de TRESCA et de VON MISES sous leur forme originelle. Ils ont été modifiés en remplaçant  $\tau_c$  par  $(\tau_{co} - \mu \cdot \sigma_n)$  et ils prennent alors les formes suivantes [7]:

### Critère de TRESCA modifié:

$$\boxed{\frac{\sigma_I - \sigma_{III}}{2} = \tau_{co} - \mu \cdot \sigma_n} \quad \{.VI.A.3.\}$$

La contrainte au seuil d'écoulement en sollicitation uniaxiale, est :

$$\sigma_y = \frac{2}{1 \pm \frac{2}{3} \cdot \mu} \cdot \tau_{co} \quad (\text{signe } + \text{ en traction, } - \text{ en compression}) \quad [8]$$

### Critère de VON MISES modifié:

$$\boxed{\frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \{(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2\}^{1/2} = \tau_{co} - \mu \cdot \sigma_n} \quad \{.VI.A.4.\}$$

La contrainte au seuil d'écoulement en sollicitation uniaxiale, est :

$$\sigma_y = \frac{\sqrt{3}}{1 \pm \sqrt{3} \cdot \mu} \cdot \tau_{co} \quad (\text{signe } + \text{ en traction, } - \text{ en compression}) \quad [8]$$

## **.VI.B. CALCUL DES LONGUEURS DE FIBRES**

### **.VI.B.1. Méthodes de mesure:**

Les différentes méthodes utilisables pour mesurer les longueurs des fibres de verre dans un composite supposent toutes le passage par une première étape consistant à pyrolyser la matrice de manière à en extraire les fibres.

Quelques auteurs ont proposé des méthodes purement théoriques ou expérimentales permettant ensuite d'accéder rapidement aux distributions en longueur des fibres.

On peut citer par exemple les travaux de JONES & SAVALONI [9,10] sur la mesure des longueurs de fibres par dispersion de la lumière ainsi que les méthodes de tamisage employées par CHIVERS & al [11] et LUNT & SHORTALL [12].

En pratique, dans la grande majorité des cas, les longueurs sont mesurées fibre par fibre par observation d'une surface sur laquelle les fibres ont été déposées.

Ce comptage peut être réalisé automatiquement grâce à un analyseur d'image [13] ou manuellement [14,15].

Le nombre de fibres mesurées pour la construction d'un histogramme de répartition en longueur varie de 200 à 1200 suivant les auteurs [13,15-19]. MITTAL & al ont montré qu'un échantillon comportant 800 fibres était suffisamment représentatif [19].

Pour mesurer les longueurs de fibres extraites de la matrice par pyrolyse, nous avons envisagé les deux possibilités suivantes:

- déposer ces fibres sur une lame de verre observée en transmission avec un microscope optique équipé d'une caméra vidéo, digitaliser l'image et traiter celle-ci automatiquement grâce à un logiciel de traitement d'image. (*VISILOG® dans notre cas*).
- déposer ces fibres sur un cache-verre de diapositive, projeter sur écran et mesurer à la main les fibres une par une.....

Compte-tenu du fait que, comme indiqué précédemment, il faut mesurer au moins 800 fibres pour avoir un relevé réellement représentatif, on comprend que la première méthode soit, de prime abord, la plus séduisante surtout lorsque l'objectif final n'est pas l'étude d'une population unique de fibres mais la comparaison de multiples populations<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> dans le cas présent, 18 populations différentes ont été étudiées, dont certaines à plusieurs reprises pour contrôler la reproductibilité de la méthode.

A l'usage, on s'aperçoit que cette méthode de traitement automatisée présente des défauts majeurs qui peuvent rendre son utilisation impossible.

- Le premier défaut est dû à la difficulté qu'il y a à programmer correctement le logiciel afin que les intersections et les juxtapositions de fibres soient correctement interprétées.
- Le second, plus rédhibitoire que le premier, est lié au fait que l'image digitalisée est une matrice comportant un nombre toujours limité de points élémentaires ou pixels (*512×512 pixels dans notre cas*).

En effet, du fait que les fibres ont un diamètre de  $14\mu\text{m}$ , pour que l'une d'entre elles soit, **quelle que soit son orientation**, reconnue sur l'image comme un **alignement continu** de pixels, il faut qu'un pixel ait une taille maximale voisine de  $5\mu\text{m}$  (*i.e. : une largeur de fibre  $\approx 2$  à  $3$  pixels au minimum*).

Une image de  $512\times 512$  pixels représentera alors une surface dont la taille pourra être au maximum de  $2,56\times 2,56$  mm. Or, une fibre ne peut être mesurée et comptabilisée que si ses deux extrémités sont visibles simultanément. Dans notre cas, les fibres les plus longues (*4 à 4,5mm*) ne pourraient absolument pas être mesurées.

La digitalisation sur  $1024\times 1024$  pixels (*image de taille maximale  $5,12\times 5,12$ mm*) ne ferait que déplacer le problème. En effet, on comprend bien intuitivement que plus une fibre est longue, plus la probabilité est grande qu'une ou l'autre de ses extrémités (*ou les deux*) soi(en)t en dehors de l'image visible et que, de ce fait, elle ne soit pas mesurable et comptabilisable dans la population.

L'observation d'une zone trop petite entraîne donc un décalage de l'histogramme des longueurs de fibres vers les valeurs les plus faibles. Il apparaît donc un **erreur systématique liée à la taille de la zone explorée**.

On peut remarquer que le nombre total de fibres visibles dans un carré de côté "a" varie comme la surface  $S=a^2$  alors que le nombre de fibres non mesurables car trop près du bord varie comme le périmètre:  $P=4\times a$ .

L'erreur systématique relative varie donc comme  $P/S \approx 1/a$ . C'est à dire que quand on double le côté de la zone explorée on divise par deux l'erreur systématique relative.

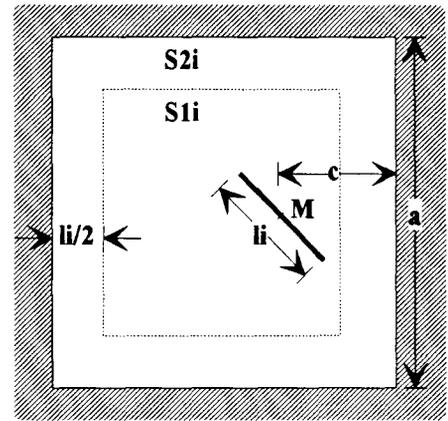
On comprend donc que l'exploration d'une zone de  $24\times 36$ mm donne des résultats beaucoup plus fiables que celle d'une zone de  $2,56\times 2,56$ mm ou même de  $5,12\times 5,12$ mm.

Nous pouvons essayer de quantifier cette erreur systématique commise lors du dénombrement des fibres.

## .VI.B.2. Quantification de l'erreur systématique:

Soit une zone explorée de forme carrée, de côté  $a$ , de surface  $S=a^2$  dans laquelle se trouve une **population homogène de fibres toutes de longueur  $l_i$**  (cf figure ci-contre).

Soient  $c$  la distance entre le milieu  $M$  d'une fibre et le bord le plus proche et  $n_i$  la densité surfacique moyenne de ces fibres de longueur  $l_i$ .



On peut diviser la surface  $S$  en:

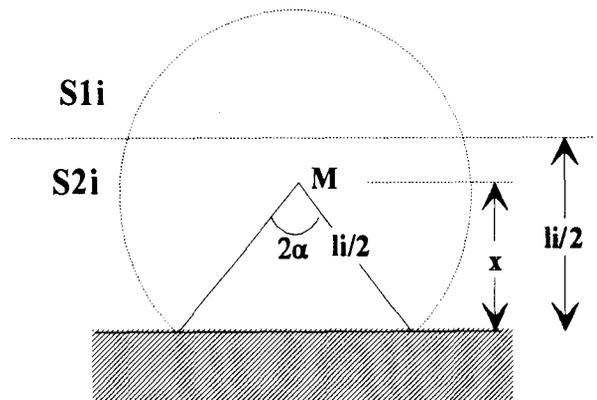
- une zone carrée centrale  $S1_i$  de côté  $(a-l_i)$  telle que toute fibre de longueur  $l_i$  dont le milieu  $M$  est dans  $S1_i$  a obligatoirement ses deux extrémités visibles.
- une bande périphérique  $S2_i$  de largeur  $l_i/2$  telle que toute fibre de longueur  $l_i$  dont le milieu  $M$  est à l'intérieur de  $S2_i$  a une probabilité  $P_i(c)$  d'avoir une extrémité en dehors de la zone visible  $S$ .

On sait que  $P_i(0) = 1$  et que  $P_i(l_i/2) \approx 0$ .

Considérons la zone constituée par les points de  $S2_i$  dont la distance  $c$  au bord est comprise entre  $x$  et  $x+dx$ : ( $x \leq c \leq x+dx$  avec  $dx \ll x$ )

Cette zone est une bande de largeur  $dx$  et de longueur  $L(x) = 4 \cdot (a - 2 \cdot x)$

Si les fibres sont **orientées de manière parfaitement aléatoire**, une fibre peut être représentée par un cercle de centre  $M$  et de rayon  $l_i/2$ . La probabilité  $P_i(x)$  est proportionnelle à l'angle au centre  $2\alpha$  de l'arc intercepté par le bord de la surface visible  $S$ . (cf figure ci-contre).



$$P_i(x) = \frac{2 \cdot \alpha}{\pi} = \frac{2}{\pi} \cdot \arccos\left(\frac{2 \cdot x}{l_i}\right)$$

Si on ne tient pas compte du calcul particulier qu'il faudrait effectuer au voisinage des coins de  $S$ , le nombre  $N_i(x)$  de **fibres de longueur  $l_i$  effectivement mesurables** dont le centre  $M$  est à une distance  $c$  (avec  $x \leq c \leq x+dx$ ) du bord est en première approximation:

$$N_i(x) = n_i \cdot [L(x) \cdot dx] \cdot [1 - P_i(x)] = n_i(x) \cdot dx$$

avec:

$$n_i(x) = n_i \cdot L(x) \cdot [1 - P_i(x)] \text{ densité de fibres de longueur } l_i \text{ effectivement mesurables}$$

Le nombre total  $N_{S2i}$  de fibres de longueur  $l_i$  effectivement mesurables dans  $S2_i$  est:

$$N_{S2i} = \int_{x=0}^{x=l_i/2} n_i(x) \cdot dx$$

Le nombre total  $Nm_i$  de fibres de longueur  $l_i$  effectivement mesurables sur la totalité de la surface explorée  $S$  est donc:

$$Nm_i = N_{S1i} + N_{S2i} \quad \text{avec } N_{S1i} = n \cdot (a - l_i)^2 \quad : \text{ le nombre de fibres dans } S1_i.$$

L'erreur relative systématique commise par défaut lors du dénombrement des fibres de longueur  $l_i$  est donc:

$$\Delta_i = \frac{Nt_i - Nm_i}{Nt_i} \quad \text{avec } Nt_i = n_i \cdot a^2 \quad : \text{ le nombre total de fibres de longueur } l_i \text{ visibles dans } S.$$

Tous calculs faits on trouve que:

$$\Delta_i = 1 - (1 - r_i)^2 - 4 \cdot r_i \cdot \left[ \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \right) + r_i \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot \pi} - \frac{3}{8} \right) \right] \quad \text{avec } r_i = \frac{l_i}{a}$$

Nous avons reporté dans le tableau ci-après un certain nombre de résultats à titre d'exemple.

	fibres de 4mm	fibres de 1mm	fibres de 0,1mm
surface S= 2,5×2,5mm <sup>2</sup>	aucune fibre de 4mm n'est mesurable	$\Delta=0,487$ 48,7% des fibres de 1mm non mesurables	$\Delta=0,051$ 5,1% des fibres de 0,1mm non mesurables
surface S= 5×5mm <sup>2</sup>	$\Delta=0,93$ 93 % des fibres de 4mm non mesurables	$\Delta=0,249$ 24,9% des fibres de 1mm non mesurables	$\Delta=0,025$ 2,5 % des fibres de 0,1mm non mesurables
surface S= 24×36mm <sup>2</sup>	$\Delta=0,167$ 16,7 % des fibres de 4mm non mesurables	$\Delta=0,0425$ 4,25 % des fibres de 1mm non mesurables	$\Delta=0,004$ 0,4 % des fibres de 0,1mm non mesurables

### .VI.B.3. Corrections à effectuer:

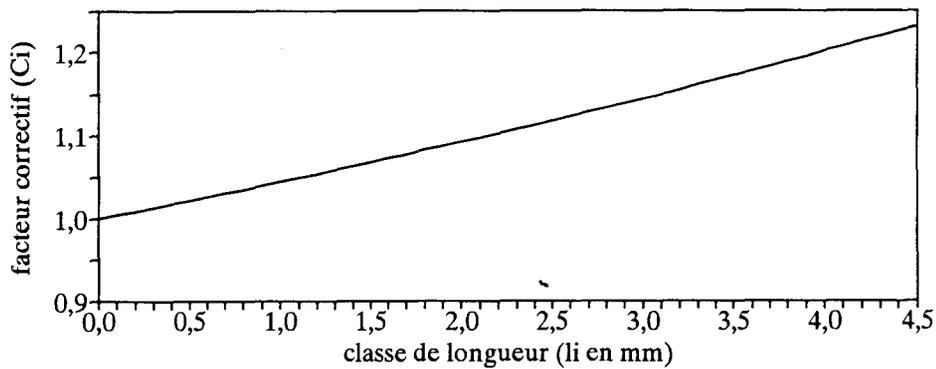
Pour construire correctement les histogrammes de répartition en longueur et calculer les valeurs moyennes, il ne faut pas utiliser les nombres (ou les pourcentages)  $Nm_i$  de fibres de longueur  $l_i$  mesurables sur la surface explorée  $S$  mais les nombres  $Nt_i$  de fibres effectivement présentes sur cette même surface  $S$ .

$$\text{On obtient } Nt_i \text{ en multipliant } Nm_i \text{ par un facteur correctif } C_i = \frac{1}{1 - \Delta_i}.$$

<sup>2</sup> On peut assimiler la surface de 24×36mm<sup>2</sup> à une surface quasi-équivalente de 30×30mm<sup>2</sup>.

Lorsque la surface explorée est de 24×36mm, ce facteur correctif  $C_i$  varie de 1 à 1,23 lorsque la longueur des fibres passe de 0 à 4,5mm (cf fig N°VI.B.3.1.)

Figure N° VI.B.3.1 : Variation du facteur correctif  $C_i$  avec la longueur  $l_i$  pour une surface explorée de 24×36mm.





## .VI.C. DETERMINATION DE L'ORIENTATION DES FIBRES

### .VI.C.1. Visualisation de l'orientation :

Les méthodes expérimentales pour déterminer l'orientation des fibres à l'intérieur d'un composite à fibres courtes peuvent être classées suivant la manière dont les images des fibres sont obtenues ou suivant la manière dont ces images sont analysées.

La microradiographie par contact, utilisée depuis le début des années 70 [20] et la microscopie optique par transmission [21] fournissent des images à partir de coupes de quelques dizaines de microns d'épaisseur alors que la microscopie optique par réflexion fournit des images à partir de surfaces préparées par polissage métallographique.

Indépendamment des difficultés expérimentales que l'on peut rencontrer dans la réalisation de coupes minces ou dans le polissage des composites, chacune de ces techniques d'observation présente des avantages et des inconvénients spécifiques et il faut distinguer le cas où les fibres sont (*presque*) toutes parallèles au plan d'observation (*i.e.* : *de coupe ou de polissage*) et le cas où elles ne le sont pas.

#### Dans le cas où les fibres sont toutes parallèles au plan d'observation:

- Les différentes techniques sont utilisables mais celles par transmission et notamment la microradiographie, présentent l'avantage de visualiser la disposition générale des fibres dans l'épaisseur totale de la coupe et ceci même si elles ne sont pas rigoureusement parallèles au plan de coupe [22,23].

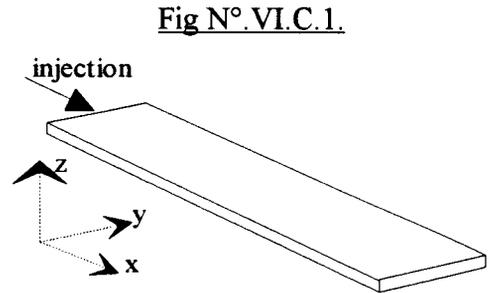
#### Dans le cas où les fibres ne sont pas toutes parallèles au plan d'observation:

- Les méthodes en transmission présentent l'inconvénient de ne pas donner directement de résultats sur l'orientation tridimensionnelle car on observe en fait la projection de chaque fibre sur le plan de l'image.
- En réflexion, les fibres qui ne sont pas parallèles au plan de polissage apparaissent sous forme d'ellipses plus ou moins allongées et on peut déterminer leur orientation tridimensionnelle par une analyse fine (*orientation, dimensions respectives du grand et du petit axe*) de chaque ellipse ce qui implique obligatoirement la digitalisation et le traitement informatisé de l'image microscopique. Deux problèmes apparaissent alors:

1. Pour que le traitement automatique de l'image soit réalisé correctement, il faut que les intersections des fibres avec le plan de coupe soient des ellipses ne présentant pas de défauts. Pour cela, il est indispensable que le polissage soit quasiment parfait et qu'il n'y ait pas notamment d'arrachements ou de ruptures de fibres.

2. Comme nous le verrons plus loin la probabilité pour qu'une fibre intercepte le plan de coupe dépend de son inclinaison par rapport à ce plan et en toute rigueur il faut en tenir compte lors du dépouillement des résultats.

Etant donné que, dans le cadre de ce travail, nous n'avions pas accès à un système d'analyse d'image adapté à l'étude de l'orientation tridimensionnelle des fibres, nous avons limité l'étude **quantitative** de l'orientation aux barreaux et aux plaques de 3,2mm d'épaisseur dans lesquels les fibres sont préférentiellement orientées parallèlement aux plus grandes faces (*i.e: parallèles au plan xy de la fig .VI.C.1.*).



Nous avons essayé de réaliser des microradiographies par contact sur des lames d'environ 0,1mm d'épaisseur mais la résolution et le contraste des négatifs se sont toujours révélés insuffisants pour séparer correctement les fibres les unes des autres.

Nous avons donc choisi de visualiser l'orientation par microscopie optique en réflexion sur coupes polies.

## .VI.C.2. Influence de l'inclinaison des fibres par rapport au plan de coupe :

Considérons un composite unidirectionnel à fibres longues de rayon  $r_f$  disposées suivant un réseau carré de pas  $d$  (*cf fig N° .VI.C.1.*).

- Si on observe une coupe de surface  $S = (N \cdot d)^2$  parallèle au plan xy et donc orthogonale à la direction d'orientation des fibres, on observera en moyenne  $n_{ortho} = N^2$  intersections de fibres avec la coupe.

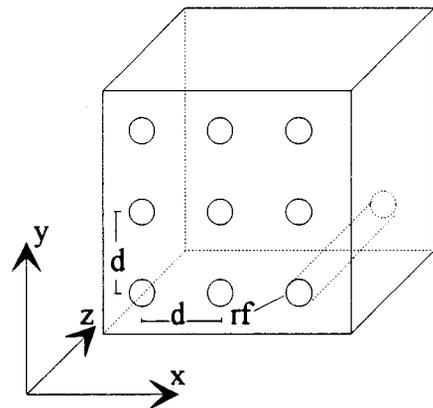
- Si on observe une coupe de surface  $S = (N \cdot d)^2$  parallèle au plan xz ou au plan yz et

donc parallèle à la direction d'orientation des fibres, il y a une chance égale à  $\left(\frac{2 \cdot r_f}{d}\right)$

que le plan de coupe intercepte  $N$  fibres. On observera donc en moyenne

$n_{para} = \frac{2 \cdot r_f}{d} \cdot N$  intersections de fibres avec la coupe. On pourrait d'ailleurs démontrer aisément qu'on obtient la même valeur de  $n_{para}$  pour tout plan de coupe parallèle à la direction z d'orientation des fibres.

Fig N° .VI.C.2.



Il est intéressant de quantifier tout ceci.

- Dans le cas qui nous intéresse, le taux massique de fibres est  $X_{f,p} = 30\%$ . Le taux volumique est donc  $X_{f,v} = \frac{X_{f,p}}{X_{f,p} + (1 - X_{f,p}) \cdot \frac{\rho_f}{\rho_m}} = 13,06\%$

- $X_{f,v}$  est relié à  $d$  et à  $r_f$ :  $X_{f,v} = \frac{\pi \cdot r_f^2}{d^2} \Rightarrow d = r_f \cdot \sqrt{\frac{\pi}{X_{f,v}}} \Rightarrow d = r_f \cdot 4,9046$

- Dans notre cas,  $r_f \approx 7 \mu m \Rightarrow d \approx 34,33 \mu m$

- Si on observe au microscope une surface  $S = 1mm^2 \Rightarrow N = \frac{1}{34,33 \cdot 10^{-3}} \approx 29$

On obtient finalement:

$n_{ortho} = 841$  fibres visibles et  $n_{para} = 11,8$  fibres visibles soit  $n_{para} \approx n_{ortho} \times \frac{1}{71}$

C'est à dire que l'on observera environ 70 fois moins de fibres sur une surface d'1mm<sup>2</sup> parallèle à la direction d'orientation préférentielle des fibres que sur une surface identique orthogonale à cette même direction.

Dans le cas d'un composite unidirectionnel à fibres courtes, les calculs sont un peu plus compliqués mais le résultat principal ne change pas:  $n_{para}$  est toujours très inférieur à  $n_{ortho}$ .

Dans le cas d'un composite isotrope, on comprend que l'observation d'une coupe polie donnera une **image subjective** du composite dans laquelle on surestimera la proportion de fibres ayant une orientation proche de l'orthogonalité au plan de coupe et qu'au contraire on sous-estimera la proportion de fibres faiblement inclinées par rapport à ce plan.

### .VI.C.3. Représentation quantitative de l'orientation :

Nous avons utilisé le concept de fonction d'orientation introduit par M.VINCENT & J.F.AGASSANT [24,25] pour quantifier l'orientation des fibres observées sur les coupes polies parallèles aux grandes faces des barreaux et des plaques carrées d'épaisseur 3,2mm (*parallèles au plan xy de la fig .VI.C.1.*).

Cette fonction d'orientation s'écrit :

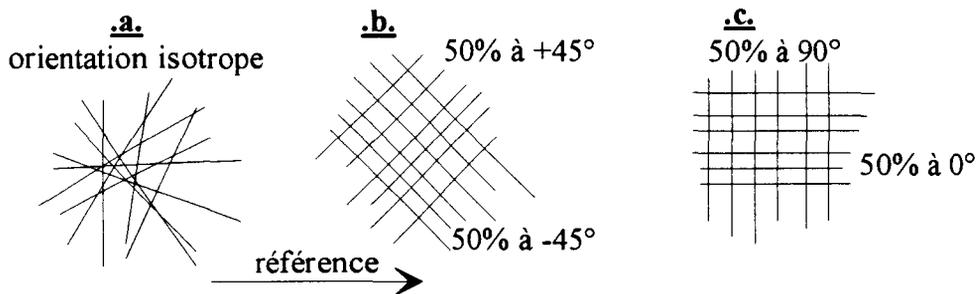
$$f = \frac{2 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad \text{avec} \quad \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\sum_i n_i \cdot \cos^2 \theta_i}{\sum_i n_i} \quad \{ .VI.C.3.1. \}$$

Où  $n_i$  est le nombre de fibres appartenant au plan d'observation et faisant l'angle  $\theta_i$  avec une direction de référence que nous avons pour notre part toujours identifiée à la direction d'injection.

Cette fonction d'orientation prend des valeurs comprises entre +0,5 (*toutes les fibres parallèles à la direction de référence*) et -0,5 (*toutes les fibres orthogonales à cette même direction*).

Ce concept de fonction d'orientation présente un certain nombre de limitations qu'il est important de connaître:

- Il ne permet la représentation que des états d'orientation bidimensionnelle (*i.e.* toutes les fibres parallèles à un même plan). Pour représenter des orientations tridimensionnelles il faudrait soit calculer 3 fonctions d'orientation par rapport à 3 directions de référence orthogonales [26] soit, comme G'SELL & al [27], utiliser les concepts de tenseurs d'orientation introduits par ADVANI & TUCKER [28]. Notons que, comme nous l'avons écrit précédemment, le fait de ne pas utiliser un système automatisé d'analyse d'image nous obligeait déjà à limiter notre étude quantitative aux cas d'orientations bidimensionnelles.
- La représentation des états d'orientation bidimensionnelle est imparfaite: plusieurs états différents d'orientation bidimensionnelle peuvent en effet conduire à des valeurs identiques de la fonction d'orientation. Les populations **a**, **b** et **c** de la figure ci-dessous sont toutes 3 caractérisées par une valeur nulle de la fonction d'orientation.



Afin de pallier cette insuffisance, pour chaque zone étudiée, nous avons calculé la valeur de la fonction d'orientation et nous avons systématiquement tracé l'histogramme polaire d'orientation correspondant.

Nous avons suivi la procédure suivante pour quantifier l'orientation:

1. Photographie en microscopie optique en réflexion de la coupe polie étudiée,
2. Projection du négatif sur une table à digitaliser format A3 grâce à un agrandisseur photographique,
3. Pointage manuel des 2 extrémités de chaque fibre et stockage des coordonnées correspondantes dans un fichier informatique,
4. Traitement automatisé du fichier précédent: calcul de l'orientation de chaque fibre par rapport à une direction de référence, établissement de l'histogramme d'orientation et calcul de la valeur de la fonction d'orientation.

L'expérience nous a montré qu'il faut relever les coordonnées d'environ 600 à 700 fibres par zone pour avoir des résultats réellement représentatifs et reproductibles.

## .VI.D. VARIATIONS DES TAUX DE FIBRES LORS DE L'INJECTION

Lorsque nous avons caractérisé les matériaux avant injection, nous avons vu que les taux de fibres ne sont ni constants ni homogènes dans les granulés (*cf §.II.A.3.a.*).

Ce paramètre ayant une influence primordiale sur les caractéristiques mécaniques du composite, il est indispensable de le maîtriser parfaitement au niveau des éprouvettes injectées sous peine d'observer une dispersion excessive ou une fluctuation aléatoire de ces caractéristiques.

La mesure de taux de fibres par pyrolyse est une méthode simple mais longue à mettre en oeuvre et bien entendu destructive qui ne peut être qu'un **contrôle à posteriori** réalisé sur des éprouvettes déjà testées mécaniquement avec tous les inconvénients que cela implique (*pourcentage élevé de résultats inutilisables car obtenus sur des lots d'éprouvettes présentant des taux de fibres mal maîtrisés*).

Nous avons, pour notre part, utilisé la **pesée systématique de toutes les éprouvettes injectées** comme moyen de contrôle non destructif des taux de fibres.

Des essais réalisés lors du moulage d'éprouvettes en PP non renforcés ont montré que, en dehors de la phase de démarrage de la série, lorsque tous les paramètres d'injection sont parfaitement stables et reproductibles d'un cycle à l'autre, il en est de même pour les masses des grappes et des éprouvettes (*cf Fig N°.VI.D.1.*).

Dans le cas de composites chargés de fibres de verre dont la masse volumique ( $\rho_v$ ) est différente de celle de la matrice ( $\rho_m$ ), toute variation  $dX_{fv}$  du taux volumique de fibres doit théoriquement se traduire par une variation  $dM = V \cdot (\rho_v - \rho_m) \cdot dX_{fv}$  de la masse d'une éprouvette de volume  $V$ .

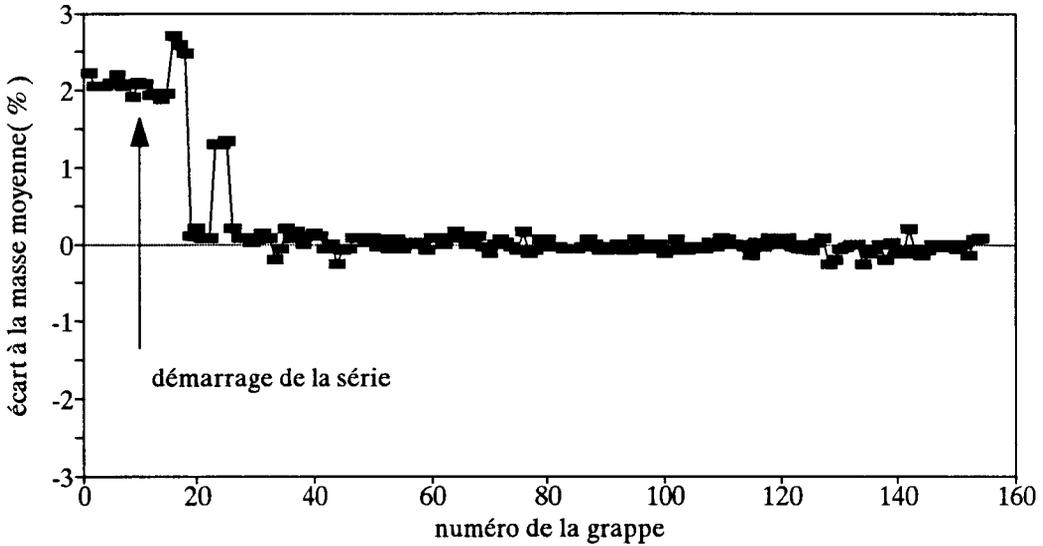
Nous avons donc pesé toutes les grappes et éprouvettes des premières séries injectées en PP renforcé de fibres et nous avons observé des fluctuations importantes de leur masse (*cf Fig N°.VI.D.2.*).

La mesure par pyrolyse des taux de fibres (*en poids:  $X_{fp}$* ) à l'intérieur des éprouvettes et des canaux d'alimentation d'un certain nombre de grappes de ces séries a montré:

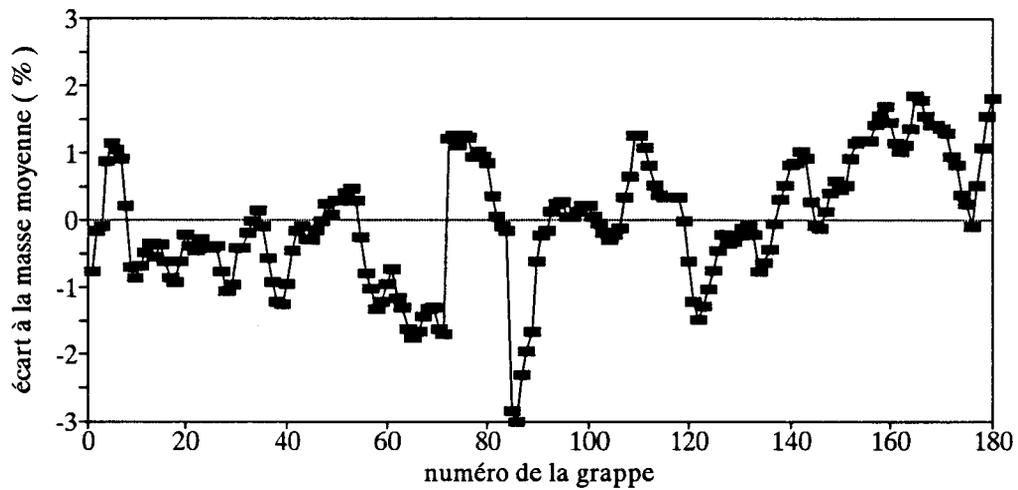
- qu'il existe effectivement une excellente corrélation linéaire entre masse et taux de fibres (*cf Fig N°.VI.D.3.*).
- qu'à l'intérieur d'une même grappe les taux de fibres sont relativement homogènes mais qu'à l'intérieur de chaque éprouvette, il existe une variation faible mais

absolument 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: environ +0,5% pour les éprouvettes ISO1 et +0,2% pour les barreaux 10×4×154mm (cf Fig N°.VI.D.4.).

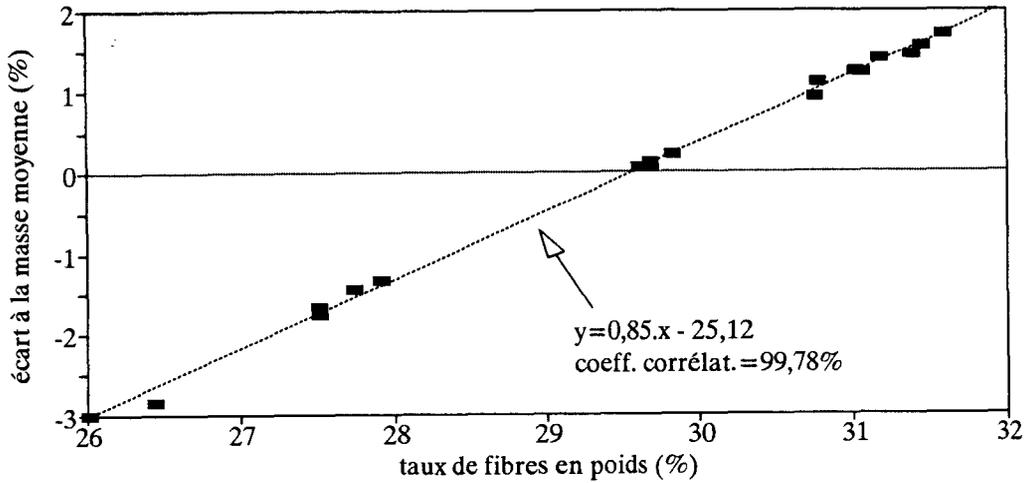
**Fig N°.VI.D.1 :** variations relatives des masses lors de l'injection d'une série de grappes d'éprouvettes en H.O



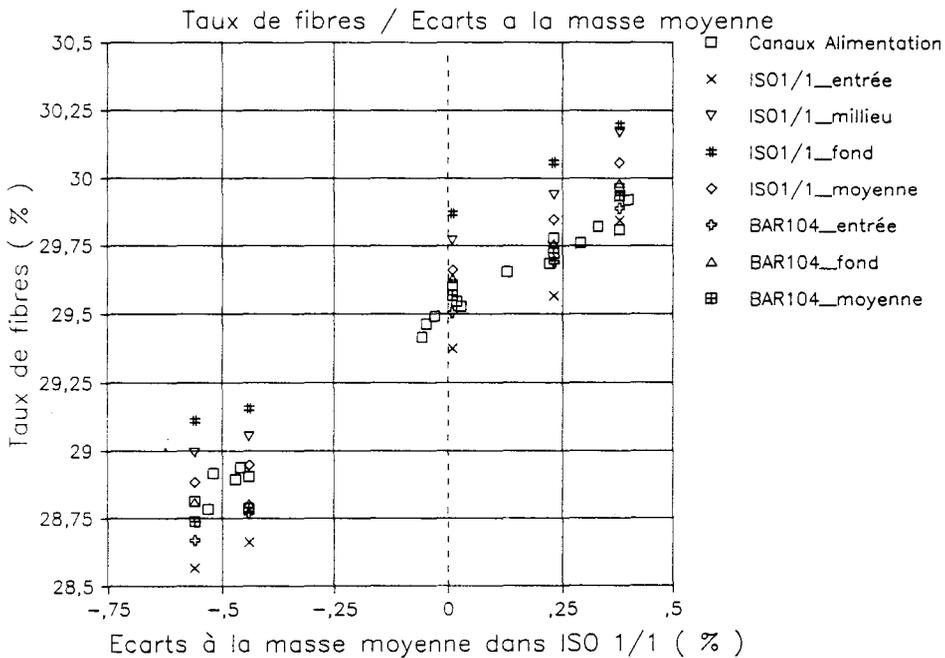
**Fig N°.VI.D.2 :** variations relatives des masses lors de l'injection d'une des premières séries de grappes d'éprouvettes en PP+30%FV (C.30EC).



**Fig N° VI.D.3 : relation entre masses et taux de fibres lors de l'injection d'une des premières séries de grappes d'éprouvettes en PP+30%FV (C.30EC).**



**Fig N° VI.D.4 : hétérogénéités de distribution des taux de fibres à l'intérieur des grappes injectées en PP+30%FV (H.30NR). Zones de mesure: canaux d'alimentation, éprouvettes ISO1 (entrée, milieu, fond, moyenne), barreaux 10×4mm (entrée, fond, moyenne).**

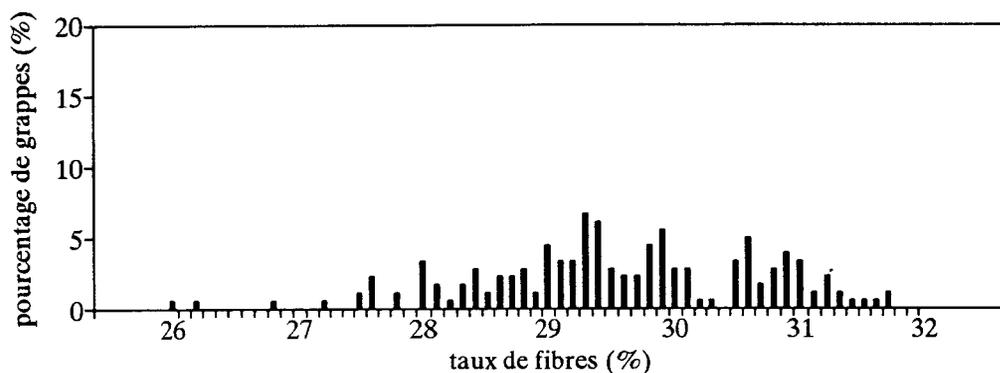


Nous pouvons quand même conclure des observations précédentes que, lorsque tous les paramètres d'injection sont parfaitement stables, **la pesée peut être un moyen rapide et fiable de prévision des taux de fibres à l'intérieur des éprouvettes injectées.**

Connaissant la masse de chacune des grappes de ces séries et la relation linéaire qui la relie au taux de fibres, nous avons tracé les histogrammes de distribution des taux de fibres.

Nous voyons que, dans le cas de C.30EC, la distribution s'étale typiquement entre 26 et 32% en poids (cf Fig N°.VI.D.5.).

Fig N°.VI.D.5 : histogramme de distribution des taux de fibres pour une des premières séries de grappes d'éprouvettes en PP+30%FV (C.30EC).

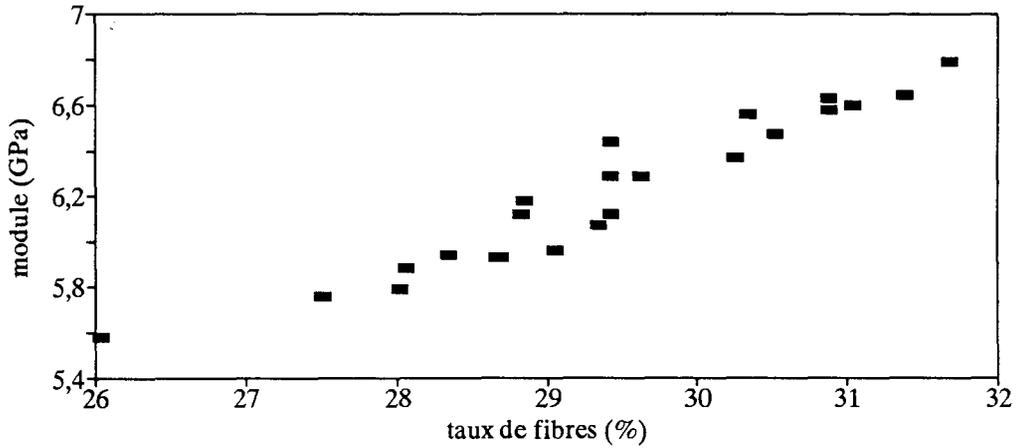


Nous avons réalisé des essais de traction à température ambiante afin de préciser quelles influences ces variations du taux de fibres ont sur les caractéristiques mécaniques. Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes ISO1 dans des conditions identiques à celles employées au chapitre III.A ( $V=2\text{mm/min}$ ).

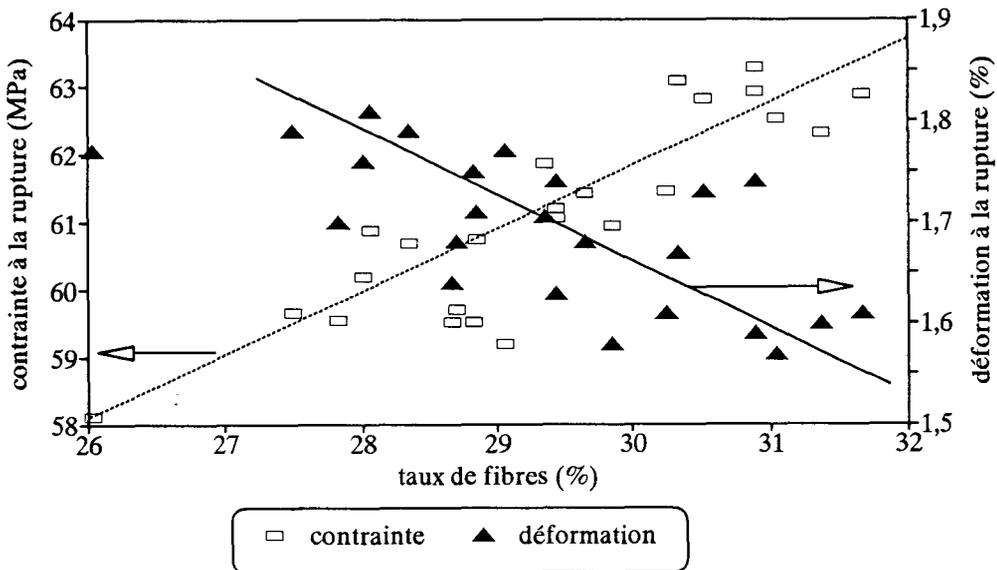
Il existe une corrélation nette entre le taux de fibres et le module (cf Fig N°.VI.D.6.). Ce dernier passe de 5,5 à 6,9GPa lorsque  $X_{fp}$  varie de 26 à 32%. Une telle évolution est tout à fait cohérente avec les modèles théoriques classiques du renforcement.

En ce qui concerne les contraintes et les déformations à la rupture, la corrélation est moins nette et les résultats expérimentaux sont plus dispersés (cf Fig N°.VI.D.7.). On voit quand même que la contrainte à la rupture augmente avec le taux de fibres alors que la déformation a quant-à elle plutôt tendance à diminuer.

**Fig N° VI.D.6 :** Variations du module avec le taux pondéral de fibres pour une des premières séries de grappes d'éprouvettes en PP+30%FV (C.30EC).



**Fig N° VI.D.7 :** Variations des contraintes et des déformations à la rupture avec le taux pondéral de fibres pour une des premières séries de grappes d'éprouvettes en PP+30%FV (C.30EC).



En tout état de cause, il était quand même souhaitable pour la suite de l'étude d'injecter des séries d'éprouvettes présentant une dispersion beaucoup plus réduite.

Nous avons pu identifier 2 origines possibles à ces fluctuations anarchiques des taux de fibres:

- des irrégularités d'écoulement des granulés à la jonction entre la trémie et la zone d'alimentation du système vis-fourreau.
- et surtout des phénomènes de formation puis de résorption d'agglomérats de fibres dans la buse d'injection.

Tout en conservant les paramètres d'injection standard (cf §.II.B.1.), mais en régularisant l'alimentation de la vis et en modifiant la géométrie, l'état de surface et la régulation thermique de la buse, nous avons pu éliminer ces phénomènes parasites et améliorer considérablement l'homogénéité des séries d'éprouvettes.

Ceci est parfaitement visible sur les 2 graphes suivants où nous avons reporté les variations des masses au cours de l'injection d'une série (cf Fig N°.VI.D.8.) ainsi que l'histogramme de distribution des taux de fibres associé à cette série (cf Fig N°.VI.D.9.).

**Fig N°.VI.D.8 : variations relatives des masses lors de l'injection d'une série de grappes en PP+30%FV (C.30NR) après modification de l'alimentation et de la buse.**

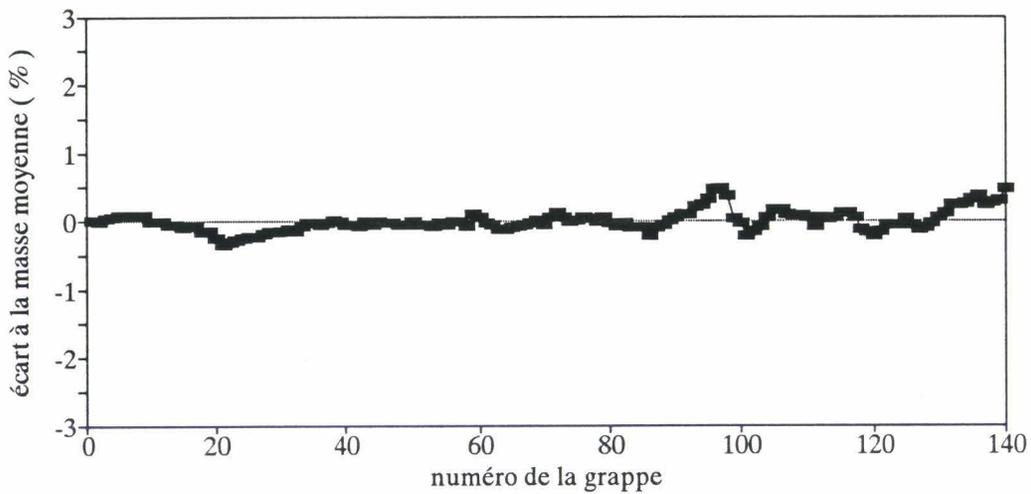
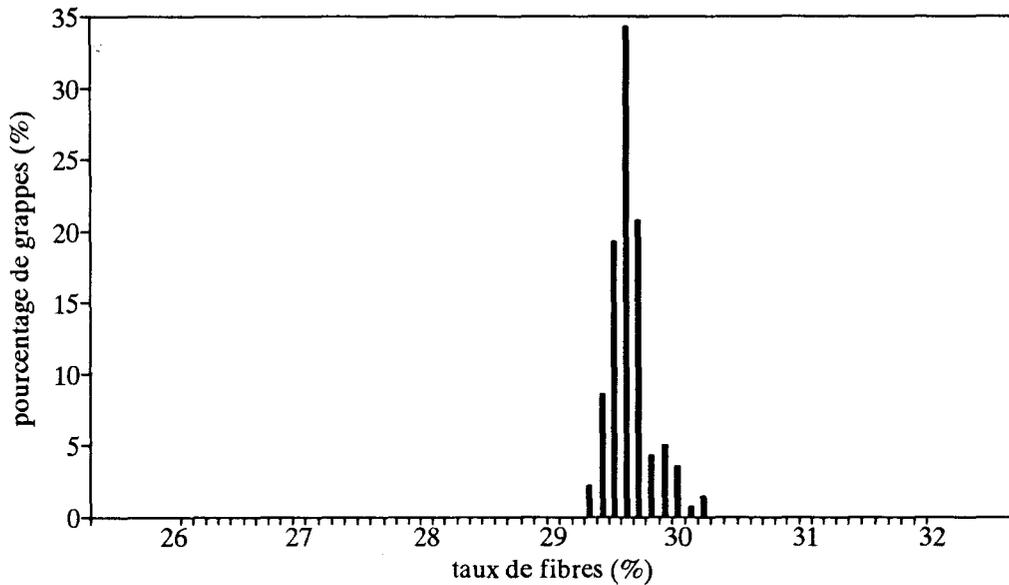


Fig N° VI.D.5 : histogramme de distribution des taux de fibres pour une série de grappes en PP+30%FV (C.30NR) après modification de l'alimentation et de la buse.



On voit que la distribution des taux de fibres est beaucoup plus étroite que précédemment (*cf Fig N° VI.D.5.*) et qu'elle a même été améliorée par rapport à ce qui avait été relevé au niveau des granulés avant injection (*cf §.II.A.3.a.*).

Ceci met bien en évidence l'influence très importante du malaxage réalisé par la vis lors de la plastification sur l'homogénéité du composite injecté.



## VI.E. VARIATIONS DES LONGUEURS DE FIBRES LORS DE L'INJECTION

Dans le chapitre N° II.C.3, nous avons évoqué le fait que la présence d'un agent de couplage aminosilane-PP modifié dans l'ensimage se traduit non seulement par une augmentation potentielle de l'adhérence à l'interface mais également par une augmentation de la longueur des fibres dans le matériau injecté.

Ce dernier effet qui, dans l'absolu, est bénéfique car il contribue à l'amélioration des caractéristiques mécaniques du composite présente ici un aspect plutôt gênant car il risque de compliquer l'interprétation de l'évolution des caractéristiques mécaniques avec la nature de l'ensimage.

En effet, on ne peut pas savoir à priori s'il faudra attribuer cette évolution à l'amélioration de l'adhésion à l'interface ou à l'augmentation de la longueur moyenne des fibres.

Nous avons donc essayé de modifier certains paramètres d'injection de manière à modifier également les longueurs de fibres dans les éprouvettes. Le but étant de pouvoir comparer les caractéristiques à la rupture de composites contenant des populations de fibres identiques et ne différant les uns des autres **que** par la qualité de l'interface.

### **VI.E.1. Variations en fonction des conditions d'injection:**

De nombreux travaux ont montré que l'essentiel de la dégradation des fibres se produit dans la première moitié du système vis-fourreau (*cf* § II.C.3).

FILBERT [29] a identifié les paramètres ayant une influence déterminante sur les longueurs de fibres dans les pièces injectées. Ce sont:

- la température dans la zone d'alimentation et de fusion
- la vitesse de rotation de la vis
- le niveau de contre-pression.

L'influence prépondérante de la température a été confirmée par KALISKE & SEIFERT [30].

Compte-tenu de ces différentes observations, nous avons injecté un certain nombre d'éprouvettes en H.30EC & H.30NR dans le moule grappe à +50°C en utilisant les paramètres indiqués dans le tableau N° VI.E.1.1.

La référence "std" correspond aux conditions d'injection standard. Les références "d1", "d2" et "d3" correspondent à des conditions d'injection de sévérité croissante.

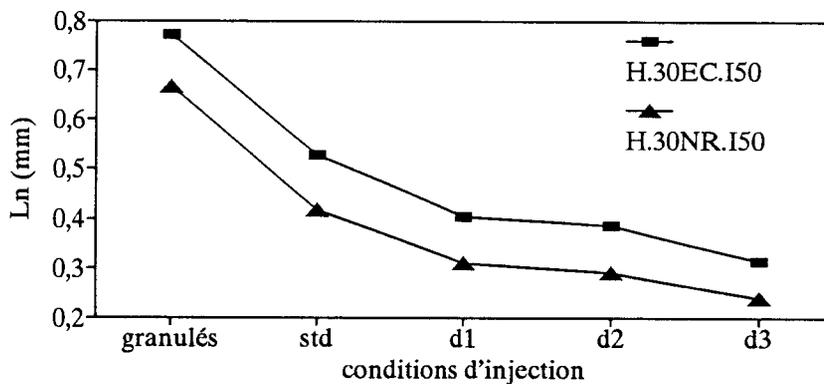
Comme on peut le remarquer, les modifications ne concernent que la première partie du système vis-fourreau.

Tableau N° VI.E.1.1: Paramètres d'injection

	contre pression (bar)	vitesse vis (T/min)	T° vis-fourreau					vitesse injection cm3/sec	T° moule (°C)
			zone1 trémie	zone2	zone3	zone4	zone5 buse		
std	2	50	180	200	220	230	230	9,1	50
d1	5	100	150	180	210	230	230	9,1	50
d2	5	100	120	150	180	230	230	9,1	50
d3	25	100	120	150	180	230	230	9,1	50

Les longueurs des fibres présentes dans les éprouvettes ont ensuite été mesurées suivant la méthodologie précédemment décrite (cf §.VI.B.).

Fig N° VI.E.1.2: Evolution de la longueur moyenne des fibres en fonction des conditions d'injection



On constate que l'augmentation de sévérité des conditions d'injection se traduit par une diminution régulière de la longueur moyenne et qu'une fois de plus les fibres dont l'ensimage contient un agent de couplage (H.30EC) sont plus longues que celles dont l'ensimage n'en contient pas (H.30NR).

Une analyse plus approfondie met en évidence le fait que les populations de fibres dans H.30NR.150-std et H.30EC.150-d1 sont relativement comparables (cf tableau ci-après).

	Ln (mm)	Ll (mm)	disp1
H.30NR.I50-std	0,418	0,588	0,407
H.30EC.I50-d1	0,405	0,596	0,472

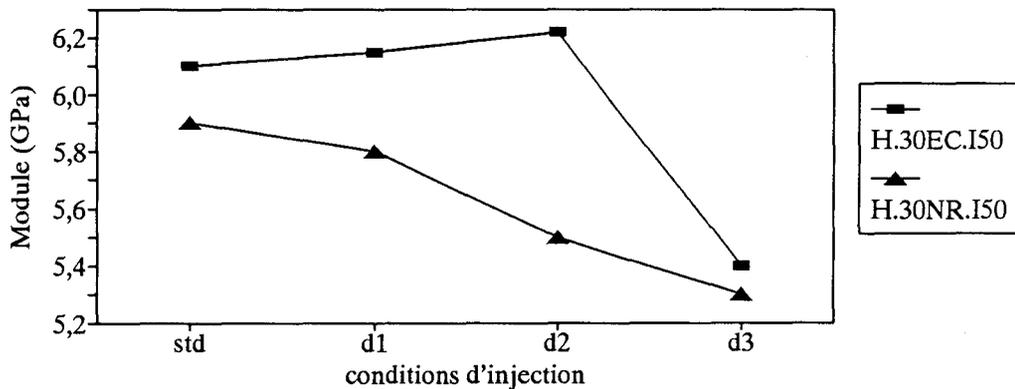
## VI.E.2. Influences sur les caractéristiques mécaniques:

Les éprouvettes injectées ont été testées en traction conventionnelle et en choc Charpy dans des conditions identiques à celles précédemment employées (cf §.III.A & §.III.B).

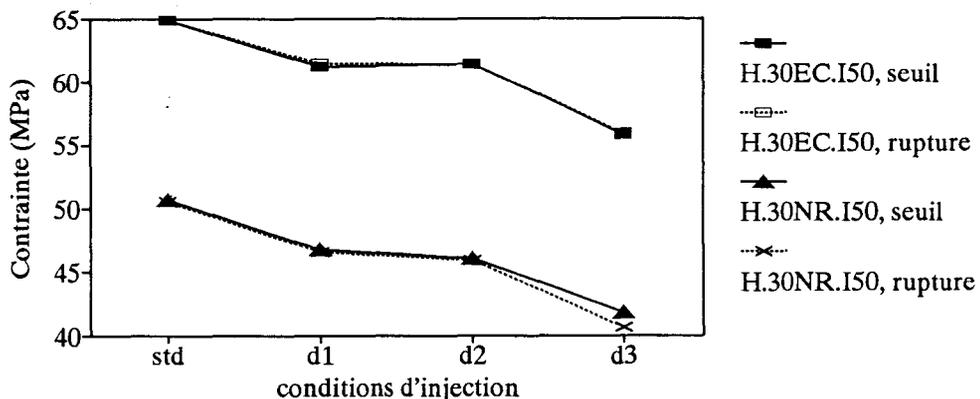
Les résultats sont reportés sur les graphes ci-après

Fig N° VI.E.2.1.a,b & c: Evolution des caractéristiques en traction en fonction des conditions d'injection.

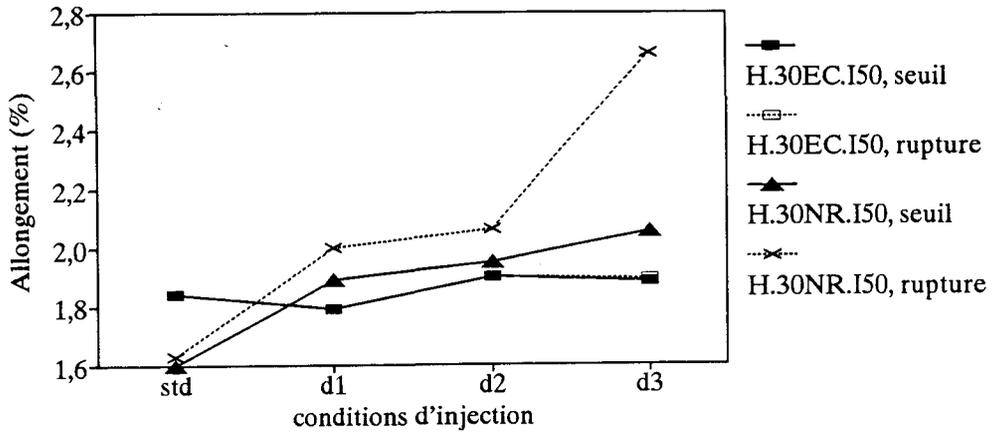
### a. Module



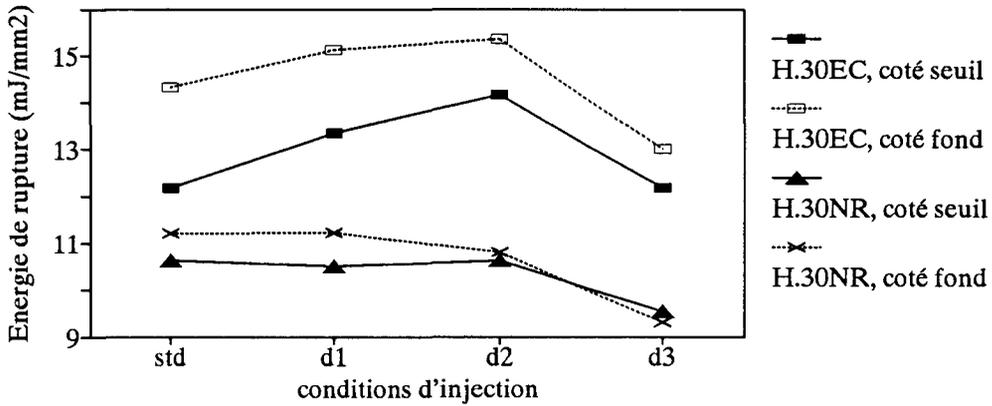
### b. Contraintes au seuil d'écoulement et à la rupture



**.c. Allongements au seuil d'écoulement et à la rupture**



**Fig N° VI.E.2.2: Evolution de l'énergie de rupture en choc Charpy sur éprouvettes non entaillées en fonction des conditions d'injection**



Nous avons également reporté l'évolution du module et de l'énergie de rupture en fonction de la longueur moyenne .

**Fig N° VI.E.2.3: Evolution du module en traction en fonction de la longueur moyenne (en nombre) Ln.**

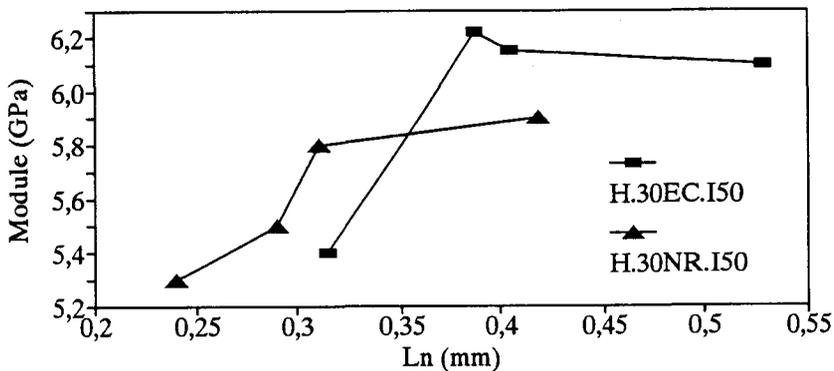
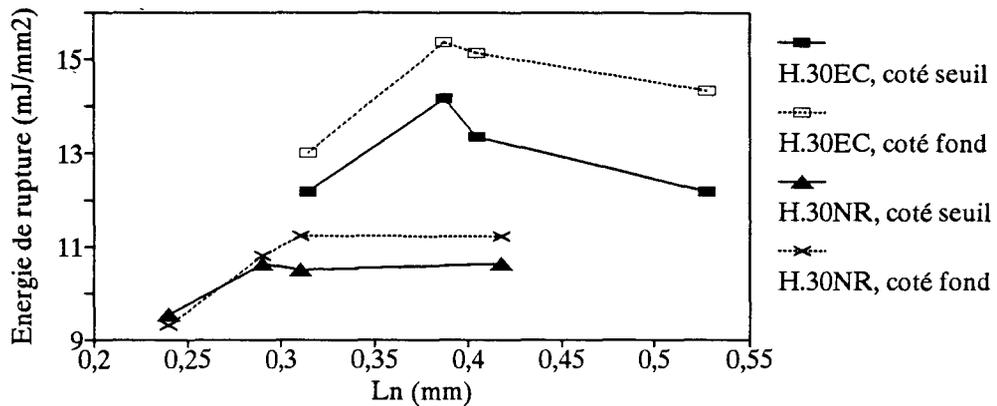


Fig N° VI.E.2.4: Evolution de l'énergie de rupture en choc Charpy en fonction de la longueur moyenne (*en nombre*) Ln.



On voit que le module de H.30NR.I50 décroît régulièrement avec la longueur moyenne, ce qui est tout à fait cohérent avec les modèles théoriques présentés dans l'étude bibliographique (*cf § I.A.*).

Le module de H.30EC.I50 présente quant-à lui un comportement surprenant car il croît lorsque Ln passe de 0,53 à 0,4mm (*passage de std à d2*) ce qui est totalement incohérent avec les modèles théoriques.

Les contraintes au seuil d'écoulement et à la rupture pour H.30EC.I50 sont très supérieures à celles obtenues avec H.30NR.I50 et elles décroissent lorsque la longueur moyenne croît (*cf fig VI.E.2.1.b*). Ce comportement est parfaitement cohérent avec les modèles théoriques.

Les allongements au seuil d'écoulement et à la rupture sont pratiquement indépendants des conditions d'injection pour H.30EC.I50 (*cf fig VI.E.2.1.c*) alors qu'ils augmentent lorsque la longueur moyenne diminue pour H.30NR.I50, surtout en ce qui concerne l'allongement à la rupture dans les conditions d3.

En ce qui concerne les énergies de rupture en choc Charpy (*cf fig VI.E.2.2 & VI.E.2.4*), on observe que:

- Les énergies de rupture de H.30EC.I50 sont systématiquement supérieures à celles de H.30NR.I50. Ceci a déjà été observé et a été interprété en termes d'énergie dissipée lors de la décohésion et de l'extraction (*pull-out*) des fibres en relation avec la qualité de l'interface (*cf §.III.B.4 & §.IV.D.4*).
- Les énergies de rupture des éprouvettes prélevées côté fond du barreau sont systématiquement supérieures à celles des éprouvettes prélevées côté seuil d'injection. Ce phénomène a lui aussi été déjà observé et attribué aux variations d'orientation des fibres entre le seuil et le fond (*cf §.IV.D.4*).
- Cette dépendance de l'énergie de rupture vis-à-vis de l'orientation des fibres est d'autant plus marquée que les fibres sont longues et l'adhésion à l'interface élevée.
- L'énergie de rupture est maximale pour les éprouvettes en H.30EC.I50 injectées dans les conditions d2 (*cf fig N°VI.E.2.2 & VI.E.2.4*) c'est à dire lorsque la longueur moyenne est voisine de 0,4mm.

On sait que l'énergie de rupture d'un composite à fibres courtes est maximale lorsque la longueur des fibres est égale à la longueur critique  $l_c$  [21]. Cette longueur

critique, qui dépend de la qualité de l'interface, a été mesurée par un certain nombre d'auteurs dans le cas des composites PP-FVC.

**Tableau N° VI.E.2.5: Valeurs de la longueur critique  $l_c$  à 23°C pour les composites PP-FVC.**

référence biblio.	ensimage et matrice	diamètre des fibres d ( $\mu\text{m}$ )	valeur de $l_c$ mesurée (mm)	facteur de forme critique ( $l_c/d$ )	valeur de $l_c$ pour des fibres de $d=14,5 \mu\text{m}$
[13]	FV avec Agt de couplage, matrice PP homopol.	7,5	0,83	111	<b>1,61 mm</b>
idem	FV sans Agt de couplage, matrice PP homopol.	7,5	1,85	247	<b>3,58 mm</b>
[31]	FV avec Agt de couplage, matrice PP homopol.	23	3,1	136	<b>1,97 mm</b>
idem	FV avec Agt de couplage, matrice PP modifié chimiquement	23	0,9	41	<b>0,59 mm</b>
[32]	FV avec Agt de couplage, matrice PP homopol.	12	0,78	65	<b>0,942 mm</b>

On voit que, dans le cas où la matrice est constituée de PP homopolymère et que l'ensimage ne contient pas d'agent de couplage, la longueur critique pour des fibres de diamètre 14,5  $\mu\text{m}$  est d'environ 3,5mm et qu'elle est comprise entre 1 et 2 mm lorsque l'ensimage contient un agent de couplage.

Elle ne descend à environ 0,6mm que dans le cas où la matrice est entièrement constituée de PP modifié chimiquement (*i.e.* greffé).

Les observations que nous avons effectuées en microscopie électronique à balayage sur des surfaces de rupture d'éprouvettes en PP-FVC confirment ces ordres de grandeur:  $l_c \approx 1$  à 2mm pour H.30EC;  $l_c \approx 3$ mm pour H.30NR

Nous voyons donc que le maximum qui apparaît vers 0,4mm sur la courbe énergie de rupture-longueur moyenne pour H.30EC.150 est assez difficilement explicable comme l'était d'ailleurs celui apparaissant sur la courbe module-longueur moyenne.

On peut imaginer que les conditions de malaxage particulières utilisées en d2 (*et également en d1*) peuvent modifier d'autres paramètres que la seule longueur moyenne  $l_n$ : l'homogénéité de dispersion des fibres dans la matrice par exemple ou encore le degré d'enchevêtrement existant au voisinage immédiat des fibres entre les chaînes de PP homopolymère de la matrice et celles de PP modifié de l'ensimage.

En ce qui concerne H.30NR.I50, l'énergie de rupture décroît régulièrement en même temps que la longueur des fibres (*cf fig VI.E.2.4*), ce qui est parfaitement cohérent avec les modèles théoriques.

Nous voyons donc que la modification des paramètres liés au système vis-fourreau permet certes de modifier sensiblement les répartitions en longueur des fibres, donnant ainsi la possibilité d'obtenir des matériaux de compositions différentes mais présentant des populations de fibres assez comparables (*H.30NR.I50-std et H.30EC.I50-d1 par exemple*) mais ceci s'accompagne d'évolutions parfois inattendues des caractéristiques mécaniques des composites ensimés avec agent de couplage.

Ces évolutions inexplicées des caractéristiques mécaniques laissent supposer l'existence de modifications structurales imparfaitement maîtrisées.

En tout état de cause, quelles que soient les conditions d'injection et la nature de l'ensimage, il est clair que la quasi totalité des fibres présentes dans les éprouvettes est de taille sous-critique.

**Nous avons donc choisi d'injecter tous les matériaux dans les conditions standard qui sont d'ailleurs les seules raisonnablement utilisables sur le plan industriel.**



## .VI.F. VARIATIONS DU TAUX DE VIDE A COEUR EN FONCTION DES CONDITIONS D'INJECTION.

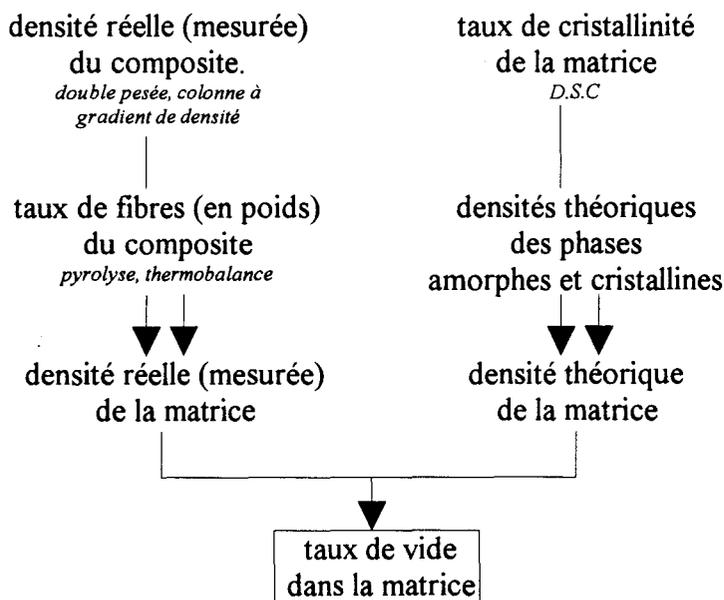
Afin de suivre les variations du taux de vide au coeur des éprouvettes ISO1 (section  $10 \times 4 \text{ mm}$ ) en H.30EC.150 (cf §.II.C.5.) en fonction de la température d'injection ( $230 \text{ \& } 250^\circ\text{C}$ ) et de la pression de maintien ( $800, 1000 \text{ \& } 1200 \text{ bars}$ ), nous avons tout d'abord réalisé des coupes longitudinales des différentes éprouvettes à l'aide d'une microscie diamantée déjà utilisée lors de la caractérisation en AED (cf §.II.C.1.a.).

Nous avons ainsi découpé:

- une lame centrale (épaisseur=1mm) que nous nommerons "coeur" et qui est susceptible de contenir les porosités.
- deux lames périphériques (épaisseur=1,5mm) que nous nommerons "peaux" et qui sont quant-à elles totalement exemptes de porosités.

Nous avons utilisé la méthodologie résumée dans l'organigramme ci-après (cf fig N°.VI.F.1.) pour déterminer le taux de vide dans la zone de coeur.

Fig N°.VI.F.1.: Méthode de calcul du taux de vide à coeur

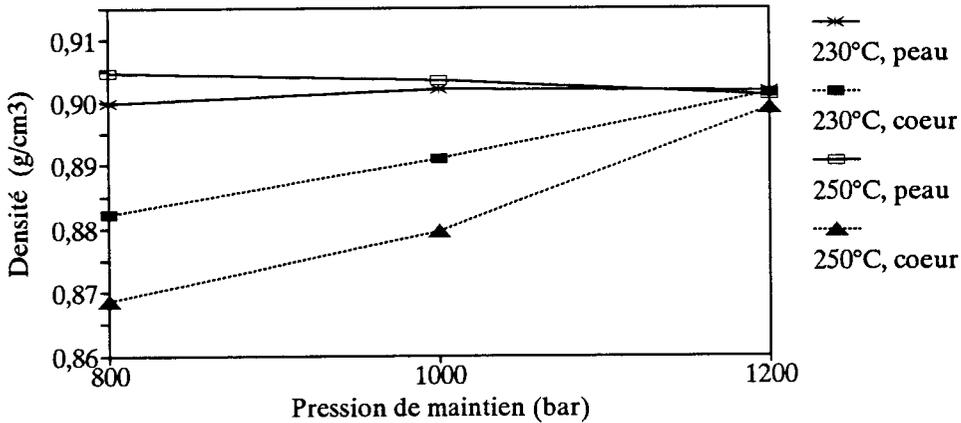


Nous avons tout d'abord mesuré les densités ( $\rho_c$ ) du composite en coeur et en peau par double pesée et grâce à une colonne à gradient de densité.

Nous avons également mesuré les taux de fibres en poids ( $X_{f,p}$ ) de ces échantillons par pyrolyse.

A partir de ces mesures et connaissant la densité ( $\rho_f=2,54\text{g/cm}^3$ ) des fibres de verre, nous en avons déduit la densité (expérimentale)  $\rho_m = \rho_f \cdot \frac{(1 - X_{f.p})}{\left(\frac{\rho_f}{\rho_c} - X_{f.p}\right)}$  de la matrice en peau et en coeur (cf fig N°.VI.F.2.).

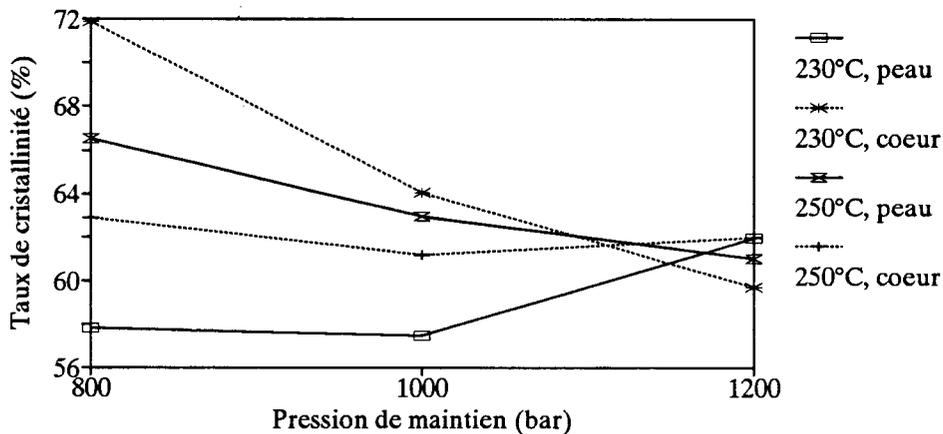
**Fig N°.IV.F.2.:** Variations de la densité de la matrice en peau et en coeur avec les conditions d'injection dans les éprouvettes ISO1 en H.30EC.I50.



On voit que les densités mesurées en peau sont tout à fait stables mais que celles mesurées en coeur augmentent avec la pression de maintien et tendent toutes vers une valeur commune proche de  $0,90\text{ g/cm}^3$  qu'elles atteignent à 1200 bar.

Avant de mesurer les taux de fibres par pyrolyse, nous avons mesuré les taux de cristallinité en peau et en coeur par AED en prenant  $\Delta H_{f.o}=147\text{ J/g}$  comme enthalpie de fusion d'un PP totalement cristallin (cf fig N°.VI.F.3.).

**Fig N°.VI.F.3.:** Variations du taux de cristallinité en peau et en coeur avec les conditions d'injection dans les éprouvettes ISO1 en H.30EC.I50.



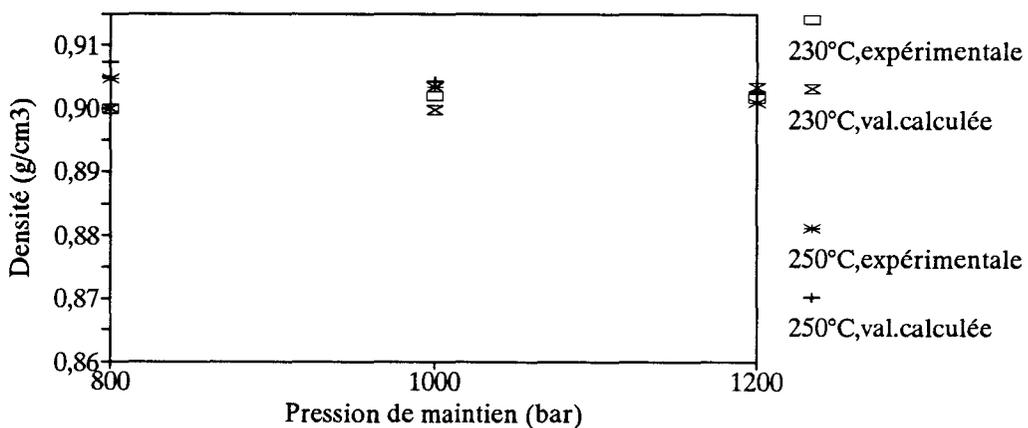
On voit que:

- Dans les conditions standard d'injection ( $T_{inj}=230^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{maint}=800\text{bars}$ ), le taux de cristallinité mesuré dans la zone de coeur d'1mm d'épaisseur est très supérieur à celui mesuré dans les zones restantes d'1,5mm d'épaisseur (*resp*:  $X_c=72\%$  et  $X_c=58\%$ ).
- L'augmentation de la pression de maintien provoque une évolution importante et complexe des taux de cristallinité en peau et en coeur.
- A 1200 bars, ceux-ci sont tous deux voisins de 61%.

Connaissant les taux de cristallinité  $X_c$  nous avons calculé la densité (calculée)  $\rho_m'' = X_c \cdot \rho_{cr} + (1 - X_c) \cdot \rho_{am}$  de la matrice en estimant la densité  $\rho_{am}$  de la phase amorphe du PP à  $0,852 \text{ g/cm}^3$  et celle  $\rho_{cr}$  de la phase cristalline<sup>1</sup> à  $0,935 \text{ g/cm}^3$ .

Nous avons vérifié qu'en peau, c'est à dire en absence de porosités, les valeurs expérimentales ( $\rho_m$ ) et calculées ( $\rho_m''$ ) de la densité de la matrice sont tout à fait comparables (*cf fig N°.VI.F.4.*).

**Fig N° .VI.F.4.:** Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de la densité de la matrice en peau dans les éprouvettes ISO1 en H.30EC.I50.



Cette cohérence entre les valeurs expérimentales et calculées signifie que:

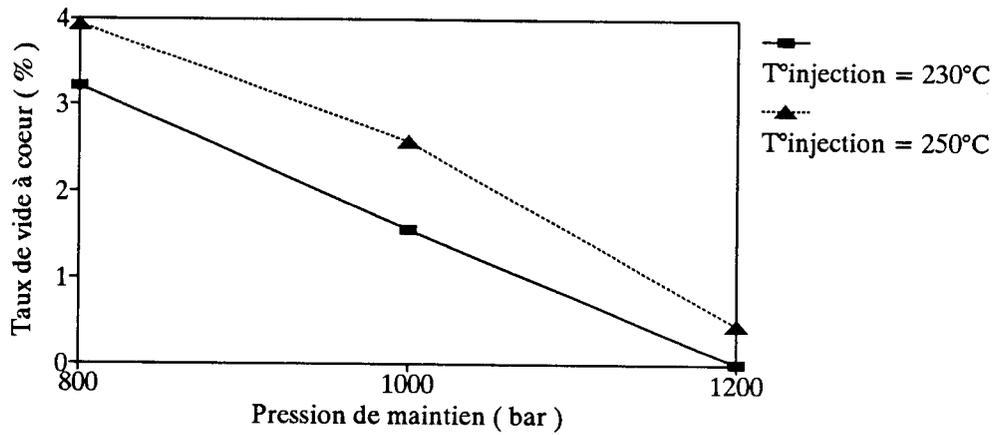
1. les valeurs retenues pour  $\Delta H_{f.o}$ ,  $\rho_{am}$  et  $\rho_{cr}$  sont correctes.
2. nous pouvons calculer les taux de vide  $X_v = (\rho_m'' - \rho_m) / \rho_m''$  à coeur à partir des valeurs expérimentales et calculées de la densité de la matrice.

Nous avons reporté ci-après les variations de ces taux de vide à coeur avec les conditions d'injection (*cf fig N°.VI.F.5.*).

On voit que le taux de vide à coeur est systématiquement plus faible pour les éprouvettes injectées à  $230^{\circ}\text{C}$ , qu'il diminue linéairement lorsque la pression de maintien augmente et qu'il s'annule pour une pression de 1200 bar.

<sup>1</sup> Supposée composée de 75% de phase  $\alpha$  et de 25% de phase  $\beta$ .

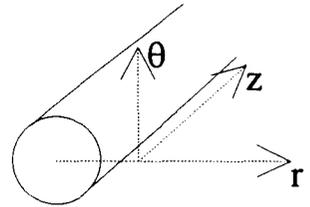
**Fig N° VI.F.5. : Variations des taux de vide à coeur avec les conditions d'injection dans les éprouvettes ISO1 en H.30EC.I50.**



Ceci est confirmé par observation microscopique de coupes polies: Le nombre et la taille des porosités diminuent au fur et à mesure que la pression de maintien augmente et elles ont totalement disparu lorsque celle-ci est égale à 1200 bar.

## .VI.G. CONTRAINTES DUES AU FRETTAGE DES FIBRES PAR LA MATRICE

Considérons une fibre de verre (module  $E_f$ , coefficient de Poisson  $\nu_f$ ) insérée dans une matrice PP (module  $E_m$ , coefficient de Poisson  $\nu_m$ ). Nous nous référerons à un repère cylindrique  $\vec{r} \vec{\theta} \vec{z}$  (cf fig ci-contre).



On suppose que dans l'état ①, la fibre et son empreinte dans la matrice ont le même rayon  $r_0$  et qu'aucune contrainte n'existe, ni dans la fibre, ni dans la matrice.

La fibre et la matrice passent de l'état ① à un état ②.

On suppose que lors du passage de ① à ② :

- Si la fibre était isolée, elle subirait, en absence de contraintes, un retrait linéaire  $(\delta l/l)_f$  et son rayon deviendrait  $r_f = r_0 \cdot \left[ 1 + (\delta l/l)_f \right]$ .
- Si la matrice était isolée, elle subirait, en absence de contraintes, un retrait linéaire  $(\delta l/l)_m < (\delta l/l)_f$  et le rayon de l'empreinte deviendrait  $r_1 = r_0 \cdot \left[ 1 + (\delta l/l)_m \right] < r_f$ .

Puisque, lors du passage de ① à ②, la fibre est insérée dans la matrice et que  $r_1 < r_f$ , il apparaît un frettage de la fibre par la matrice. Dans l'état ②, la fibre et son empreinte ont en fait le même rayon  $r_2$  avec  $r_1 < r_2 < r_f$ .

Ce changement d'état provoque donc l'apparition de contraintes que nous allons calculer dans 2 cas "simples": état plan de déformation par rapport au plan  $\vec{r} \vec{\theta}$  et état plan de contrainte par rapport à ce même plan.

Dans les 2 cas les composantes de  $\vec{u}$  (vecteur déplacement),  $\vec{\epsilon}$  (tenseur des déformations) et  $\vec{\sigma}$  (tenseur des contraintes) sont indépendantes de  $\theta$  (symétrie cylindrique) et de  $z$  (état plan par rapport à  $\vec{r} \vec{\theta}$ ).

### Etat plan de déformation par rapport au plan $\vec{r} \vec{\theta}$ :

Dans la fibre et la matrice,  $\vec{\epsilon}$  et  $\vec{\sigma}$  sont liés par:

$$\boxed{\vec{\epsilon} = \frac{1 + \nu}{E} \cdot \vec{\sigma} - \frac{\nu}{E} \cdot \text{trace}(\vec{\sigma}) \cdot \vec{I}}$$

{ IV.G.1. }

En état plan de déformation par rapport au plan  $\bar{r}\bar{\theta}$ , on peut écrire:

$$\varepsilon_{zz} \equiv 0 \Rightarrow \sigma_{zz} = \nu \cdot (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) \quad \{\text{IV.G.2.}\}$$

Les composantes de  $\bar{\bar{\sigma}}$  dérivent d'une fonction d'Airy  $\Phi(r)$ . En absence de forces de volume, les composantes de  $\bar{\bar{\sigma}}$  s'écrivent :

$$\sigma_{rr} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\delta \Phi}{\delta r} ; \quad \sigma_{\theta\theta} = \frac{\delta^2 \Phi}{\delta r^2} ; \quad \sigma_{r\theta} \equiv 0 \quad \{\text{IV.G.3.}\}$$

Cette fonction  $\Phi(r)$  est une fonction biharmonique qui, du fait de la symétrie cylindrique, est de la forme:

$$\Phi = C_1 + C_2 \cdot \text{Log}(r) + C_3 \cdot r^2 + C_4 \cdot r^2 \cdot \text{Log}(r) \quad \{\text{IV.G.4.}\}$$

Compte-tenu des équations {IV.G.2.} à {IV.G.4.}, la forme générale des composantes non nulles de  $\bar{\bar{\sigma}}$  est donc:

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= \frac{C_2}{r^2} + 2 \cdot C_3 + C_4 \cdot [1 + 2 \cdot \text{Log}(r)] \\ \sigma_{\theta\theta} &= -\frac{C_2}{r^2} + 2 \cdot C_3 + C_4 \cdot [3 + 2 \cdot \text{Log}(r)] \\ \sigma_{zz} &= 4 \cdot \nu \cdot \{C_3 + C_4 \cdot [1 + 2 \cdot \text{Log}(r)]\} \end{aligned} \quad \{\text{IV.G.5.}\}$$

**Dans la matrice:** les contraintes induites par la présence de la fibre tendent vers 0 lorsque r tend vers l'infini. Ceci implique que:  $C_{3,m} = C_{4,m} = 0$ . Les contraintes y sont donc de la forme:

$$\sigma_{rr,m} = \frac{C_{2,m}}{r^2} ; \quad \sigma_{\theta\theta,m} = -\frac{C_{2,m}}{r^2} ; \quad \sigma_{zz,m} \equiv 0 \quad \{\text{IV.G.6.}\}$$

**Dans la fibre:** les contraintes gardent une valeur finie lorsque r tend vers 0. Ceci implique que:  $C_{2,f} = C_{4,f} = 0$ . Les contraintes y sont donc de la forme:

$$\sigma_{rr,f} = \sigma_{\theta\theta,f} = 2 \cdot C_{3,f} ; \quad \sigma_{zz,f} = 4 \cdot \nu_f \cdot C_{3,f} \quad \{\text{IV.G.7.}\}$$

Pour trouver les valeurs des 2 constantes  $C_{2,m}$  et  $C_{3,f}$ , nous disposons de 2 équations de continuité à l'interface fibre-matrice:

- **Continuité des contraintes normales:**

$$\sigma_{rr,m}(2r = r_f) = \sigma_{rr,f}(2r = r_f) \Rightarrow \frac{C_{2,m}}{r_f^2} = 2 \cdot C_{3,f} \quad \{\text{IV.G.8.}\}$$

- **Continuité des déplacements:**

$$r_2 = r_f + u_{r,f} = r_1 + u_{r,m} \Rightarrow r_0 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{\delta l}{l} \right)_f \right] + u_{r,f} = r_0 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{\delta l}{l} \right)_m \right] + u_{r,m} \quad \{\text{IV.G.9.}\}$$

**calcul de  $u_{r,f}$ :**

dans la fibre, on peut écrire:  $u_{r,f} = u_{r,f}(r=0) + \int_0^r \varepsilon_{rr,f} \cdot \delta r$  {IV.G.10.}

compte-tenu de {IV.G.1.} et de {IV.G.7.}, on trouve:

$$u_{r,f} = r \cdot 2 \cdot C_{3,f} \cdot \frac{1 + \nu_f}{E_f} \cdot (1 - 2 \cdot \nu_f) \quad \text{{IV.G.11.}}$$

**calcul de  $u_{r,m}$ :**

dans la matrice, on peut écrire:  $u_{r,m} = u_{r,m}(r=+\infty) + \int_{+\infty}^r \varepsilon_{rr,m} \cdot \delta r$  {IV.G.12.}

compte-tenu de {IV.G.1.} et de {IV.G.6.}, on trouve:

$$u_{r,m} = -\frac{1}{r} \cdot \frac{C_{2,m} \cdot (1 + \nu_m)}{2 \cdot E_m} \quad \text{{IV.G.13.}}$$

Il suffit ensuite de remplacer  $u_{r,f}$  et  $u_{r,m}$  par leurs valeurs dans l'équation {IV.G.9.} pour calculer les valeurs de  $C_{2,m}$  et  $C_{3,f}$  et donc celles des contraintes.

Dans la matrice, celles-ci valent:

$$\sigma_{rr} = -2 \cdot \left(\frac{r_f}{r}\right)^2 \cdot \frac{\left[\left(\frac{\delta l}{l}\right)_f - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_m\right]}{C} ; \quad \sigma_{\theta\theta} = -\sigma_{rr} ; \quad \sigma_{zz} = 0 \quad \text{{IV.G.14.}}$$

avec:  $C = \frac{1 + \nu_m}{E_m} + 2 \cdot \frac{1 - \nu_f - 2 \cdot \nu_f^2}{E_f}$

**Etat plan de contrainte par rapport au plan  $\bar{r}\bar{\theta}$ :**

La démarche est identique à celle suivie en état plan de déformation. Seules les équations suivantes sont modifiées:

$$\text{{IV.G.2.}} \rightarrow \sigma_{zz} \equiv 0 \Rightarrow \varepsilon_{zz} = -\frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) \quad \text{{IV.G.2bis.}}$$

dans {IV.G.5.} et {IV.G.7.},  $\sigma_{zz}$  est identiquement nul.

$$\text{{IV.G.11.}} \rightarrow u_{r,f} = r \cdot 2 \cdot C_{3,f} \cdot \frac{1 - \nu_f}{E_f} \quad \text{{IV.G.11bis.}}$$

Les contraintes dans la matrice deviennent:

$$\sigma_{rr} = -2 \cdot \left(\frac{r_f}{r}\right)^2 \cdot \frac{\left[\left(\frac{\delta l}{l}\right)_f - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_m\right]}{C} ; \quad \sigma_{\theta\theta} = -\sigma_{rr} ; \quad \sigma_{zz} = 0 \quad \text{{IV.G.15.}}$$

avec:  $C = \frac{1 + \nu_m}{E_m} + 2 \cdot \frac{1 - \nu_f}{E_f}$



## .VI.H. MECANIQUE DE LA RUPTURE

### .VI.H.1. Relation entre $G_{Ic}$ et énergie à l'instabilité:

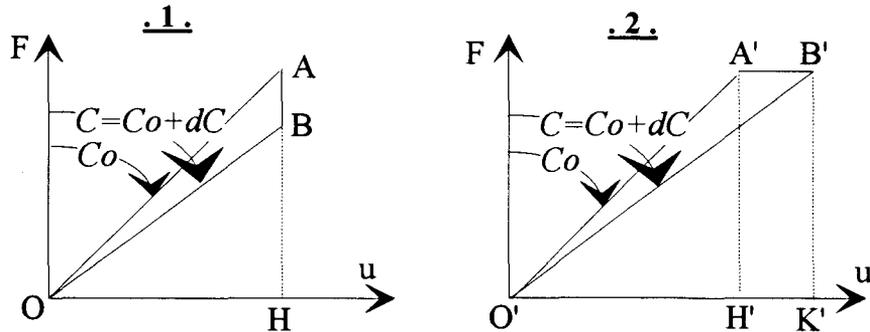
L'objectif est d'établir, lors d'un essai de rupture, une relation entre:

- le taux critique de restitution d'énergie ( $G_c$ ),
- l'énergie élastique emmagasinée au moment de l'amorçage qui, dans le cas étudié, coïncide avec l'instabilité ( $E_{el-c}$ ),
- la compliance de l'éprouvette ( $C$ ).

Le taux de restitution d'énergie est défini par: 
$$G = \left( \frac{dW_{ext}}{dA} - \frac{dE_{el}}{dA} \right) \quad \{\text{VI.H.1.1}\}$$

Considérons la courbe force( $F$ )-déplacement( $u$ ) d'une éprouvette contenant une fissure d'aire initiale  $A_o$  (cf fig ci-dessous). Au moment de l'amorçage, 2 cas simples peuvent se présenter:

1. fissuration à déplacement (du point d'application de la force) constant,
2. fissuration à force appliquée constante.



#### Déplacement constant:

Après amorçage, l'aire de la fissure devient  $A = A_o + dA$ . La compliance de l'éprouvette devient  $C = C_o + dC = C_o + dA \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial A} \right)$ . Le point représentatif dans le plan ( $u, F$ ) passe de A à B. Le point d'application de la force étant immobile, le travail ( $W_{ext}$ ) fourni par le milieu extérieur est nul. La variation d'énergie élastique emmagasinée est:

$$dE_{el} = Aire_{OAB} = \frac{1}{2} \cdot u \cdot (F_A - F_B) = \frac{1}{2} \cdot u^2 \cdot \left[ \frac{1}{C_o} - \frac{1}{C_o + dC} \right] = -\frac{1}{2} \cdot \frac{u^2}{C_o} \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial A} \right) \cdot dA$$

L'énergie élastique emmagasinée à l'amorçage est:  $E_{el-c} = \frac{1}{2} \cdot F_A \cdot u = \frac{1}{2} \cdot \frac{u^2}{C_o}$

On peut donc écrire que:  $dE_{el} = -E_{el-c} \cdot \frac{1}{C_o} \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial A} \right) \cdot dA$

à partir de {VI.H.1.1.} on trouve donc que: 
$$G_{Ic} = +E_{el-c} \cdot \frac{1}{C_o} \cdot \frac{\partial C}{\partial A} \quad \{\text{VI.H.1.2.}\}$$

**Force appliquée constante:**

Le travail fourni par le milieu extérieur est:

$$dW_{ext} = Aire_{A'B'K'H'}$$

La variation d'énergie élastique emmagasinée est:

$$dE_{el} = Aire_{O'B'K'} - Aire_{O'A'H'}$$

donc:  $dW_{ext} - dE_{el} = Aire_{O'A'B'} = \frac{1}{2} \cdot du \cdot F = \frac{1}{2} \cdot F^2 \cdot dC = \frac{1}{2} \cdot F^2 \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial A} \right) \cdot dA$

puisque  $E_{el-c} = \frac{1}{2} \cdot C_o \cdot F^2$ , on en déduit comme précédemment que:

$$G_{Ic} = +E_{el-c} \cdot \frac{1}{C_o} \cdot \frac{\partial C}{\partial A} \quad \{ .VI.H.1.2. \}$$

On voit donc que cette relation est valable aussi bien à déplacement constant qu'à force appliquée constante. Elle est donc valable dans tous les cas de figure car n'importe quel chemin  $F=f(u)$  peut être décomposé en une suite de segments infinitésimaux les uns du type  $u=cste$ , les autres du type  $F=cste$ .

**.VI.H.2. Procédures expérimentales :**

**.VI.H.2.a. Détermination de la longueur de fissure dans les éprouvettes CT :**

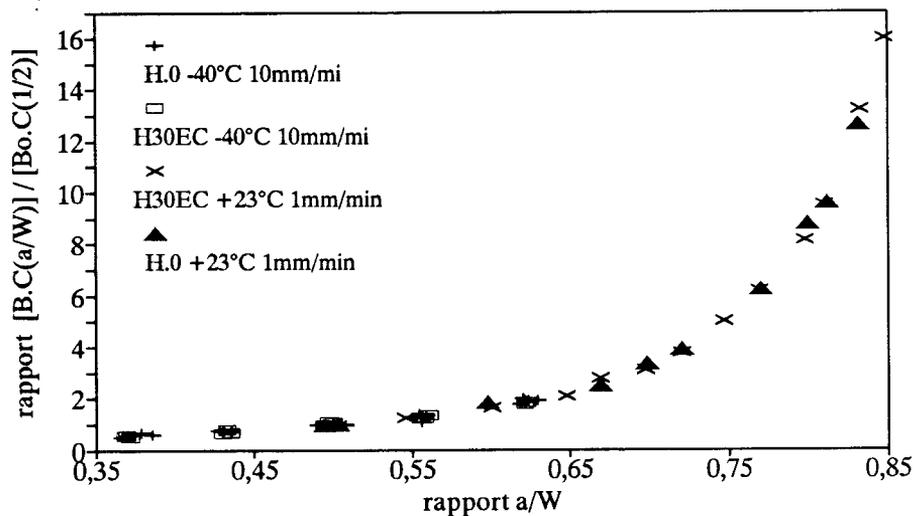
Nous avons mesuré, à différentes vitesses et températures de sollicitation, les compliances ( $C=u/F$ ) d'un grand nombre d'éprouvettes type CT différant les unes des autres par le matériau, la longueur d'entaille et, dans une moindre mesure, par leur épaisseur ( $B$ ).

Nous avons ensuite calculé les "compliances réduites" ( $C_r$ ) de ces éprouvettes en

1. ramenant la force ( $F$ ) à l'unité d'épaisseur ( $B$ ),
2. divisant le résultat par la moyenne des compliances mesurées à la même vitesse et à la même température sur des éprouvettes constituées du même matériau mais pour lesquelles  $a/W=0,500$ .

$$C_r(a/W) = \frac{B \cdot C(a/W)}{\langle B(a/W=1/2) \cdot C(a/W=1/2) \rangle} = \frac{B \cdot C(a/W)}{\langle B_{0,5} \cdot C_{0,5} \rangle} \quad \{ .VI.H.2.a.1. \}$$

**Fig N° VI.H.2.a.1.:**  
Variation des compliances réduites en fonction de a/W: courbe maîtresse.



On voit (cf fig N°.VI.H.2.a.1.) qu'elles suivent toutes la même loi de variation par rapport à  $a/W$  et qu'il est donc possible de trouver un modèle mathématique permettant d'exprimer  $C_r$  en fonction de  $(a/W)$  ou  $(a/W)$  en fonction de  $C_r$ .

Grâce au logiciel d'ajustement de courbes TABLCURV™, nous avons trouvé 3 fonctions mathématiques  $f1, f2$  et  $f3$  permettant de calculer  $(a/W)$  en fonction de  $C_r$  et présentant des coefficients de corrélation avec les résultats expérimentaux supérieurs à 99,5%.

Pour calculer  $(a/W)$  à partir de la compliance  $C=(u/F)$ , KAPP & al. [33] ont proposé, pour les éprouvettes CT, la formule suivante: {VI.H.2.a.2.}

$$\frac{a}{W} = -0,228 - 0,252 \cdot y + 4,60 \cdot y^2 - 4,41 \cdot y^3 + 1,29 \cdot y^4 \quad \text{avec: } y = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{15,8 \cdot F}{E' \cdot B \cdot u}}}$$

( $E'$  est égal au module  $E$  en contrainte plane et à  $E/(1 - \nu^2)$  en déformation plane).

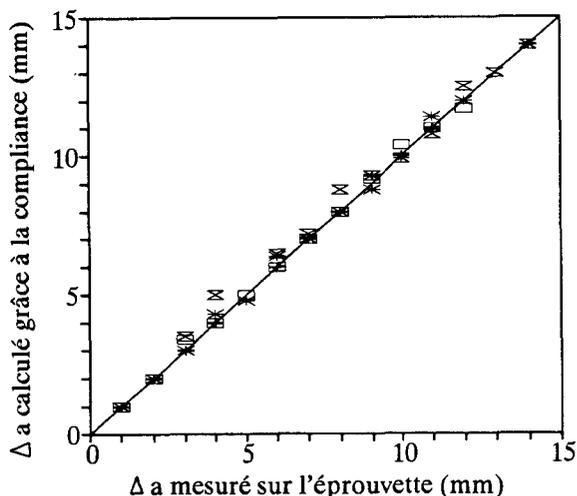
Nous avons choisi d'écrire cette formule en terme de compliance réduite  $C_r = C(a/W)/C_{0,5}$  et de lui incorporer un coefficient correctif (1,002794) de façon à ce que  $(a/W)$  soit égal à 0,500 lorsque  $C_r$  est égal à 1,0000:

$$\left(\frac{a}{W}\right) = 1,002794 \cdot (-0,228 - 0,252 \cdot y + 4,60 \cdot y^2 - 4,41 \cdot y^3 + 1,29 \cdot y^4)$$

avec:  $y = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{1}{2,335 + C_r}}}$  {VI.H.2.a.3}

L'écart relatif entre les valeurs de "a" calculées grâce à la formule précédente et celles calculées grâce aux fonction  $f1, f2$  et  $f3$  de TABLCURVE reste inférieur à 1,5% dans l'intervalle [ $a=20..30\text{mm}$ ]. Nous avons donc décidé d'utiliser la formule VI.H.2.a.3 pour calculer la longueur de fissure à partir de la compliance réduite.

Fig N°.VI.H.2.a.2.: Composites PP+30%FV. Comparaison entre les avancées de fissure mesurées directement sur éprouvettes en lumière transmise et celles calculées à partir de la compliance.



Par la suite, nous avons réalisé plusieurs essais sur composites PP+30%FV au cours desquels nous avons simultanément filmé et enregistré l'avancée de fissure en lumière transmise et la courbe force-déplacement. On voit (cf fig N°.VI.H.2.a.2.) que la corrélation entre les avancées de fissure directement mesurées sur éprouvettes et celles calculées à partir de la compliance est tout à fait satisfaisante.

### .VI.H.2.b. Détermination du taux de restitution d'énergie G dans le cas des éprouvettes CT :

Le taux de restitution d'énergie ( $G$ ) est toujours déterminé à partir de l'énergie de déformation ( $U = E_{elast} + E_{plast}$ )<sup>1</sup>

1. soit en extrapolant les formules de calcul de l'intégrale  $J$  au cas linéairement élastique
2. soit en utilisant l'équation N°.VI.H.1.2. qui suppose elle même la relation  $C=f(a/W)$  connue.

#### **1ère méthode:**

L'extrapolation au cas linéairement élastique des formules de calcul de l'intégrale  $J$  proposées par la norme ASTM E813-81 aboutit aux relations suivantes:

$$\beta = \frac{2}{1 - (a/W)} \rightarrow \alpha = \sqrt{\beta^2 + 2 \cdot \beta + 2} - \beta - 1 \rightarrow f(a/W) = 2 \cdot \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha^2}$$

et 
$$G = \left( \frac{U}{B \cdot W} \right) \cdot \left[ \frac{f(a/W)}{1 - (a/W)} \right] \quad \{ .VI.H.2.b.1. \}$$

Cette dernière équation peut encore être écrite sous la forme:

$$G = \left( \frac{U}{B \cdot W} \right) \cdot \frac{1}{\Phi_1(a/W)} \quad \{VI.H.2.b.2\} \quad \text{avec:} \quad \Phi_1(a/W) = \frac{1 - (a/W)}{f(a/W)} \quad \{VI.H.2.b.3\}$$

#### **2ème méthode:**

L'équation N°.VI.H.1.2. peut quant-à elle être écrite sous la forme:

$$G = \left( \frac{U}{B \cdot W} \right) \cdot \frac{1}{\Phi_2(a/W)} \quad \{VI.H.2.b.4\} \quad \text{avec:} \quad \Phi_2(a/W) = \frac{C}{\frac{dC}{d(a/W)}} \quad \{VI.H.2.b.5\}$$

Nous avons trouvé plusieurs expressions mathématiques de  $\Phi_2$  à partir des modèles mathématiques de  $C(a/W)$  proposé par KAPP & al. ( $\Phi_{2-a}$ ) ou déterminés expérimentalement ( $\Phi_{2-b}$ ,  $\Phi_{2-c}$  et  $\Phi_{2-d}$ ) et nous avons reporté ci-après les valeurs de ces fonctions  $\Phi(a/W)$  calculées pour un certain nombre de valeurs de "a" ( $W=40mm$ ).

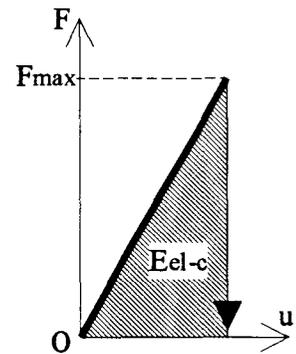
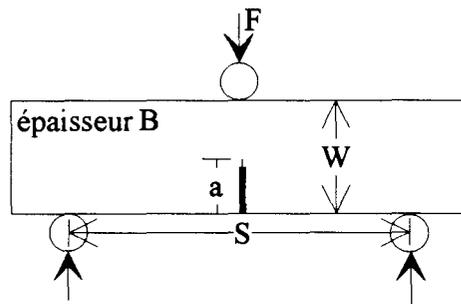
<sup>1</sup> En fait, comme le concept de G critique n'a de sens que dans le cas (presque) parfaitement linéairement élastique et fragile, ceci implique que:  $E_{plast} \ll E_{élast}$  et que  $U \approx E_{élast}$ .

a (mm)	$\Phi_1$	$\Phi_{2-a}$	$\Phi_{2-b}$	$\Phi_{2-c}$	$\Phi_{2-d}$
20	0,22076	0,19899	0,27525	0,22255	0,23208
21	0,21091	0,19306	0,23173	0,21357	0,21051
22	0,20097	0,18627	0,19782	0,20221	0,19180
23	0,19093	0,17871	0,18565	0,18931	0,17549
24	0,18078	0,17048	0,18085	0,17564	0,16117
25	0,17051	0,16166	0,16859	0,16185	0,14853

On voit que, pour une même longueur de fissure, sans être rigoureusement identiques, ces différentes valeurs de  $\Phi$  sont au moins du même ordre de grandeur.

Nous avons donc choisi de calculer  $G$  grâce à la première méthode ( $\Phi_1$ ) de manière à ce qu'il y ait une parfaite homogénéité entre le calcul de  $G$  (*comportement linéairement élastique*) et celui de  $J$  (*comportement élasto-plastique*).

### .VI.H.2.c. Calcul du facteur de calibration d'énergie en choc Charpy :



Le facteur de calibration d'énergie:  $\Phi\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{C}{dC/d\left(\frac{a}{W}\right)}$  { .VI.H.2.c.1. }

est utilisé lors du calcul du taux (critique) de restitution d'énergie:

$$G_{I(c)} = \frac{E_{el(c)}}{B \cdot W \cdot \Phi} \quad \{ .VI.H.2.c.2. \}$$

Il peut être calculé de 2 manières:

- En déterminant la fonction mathématique permettant d'exprimer la compliance ( $C$ ) en fonction de  $a/W$  et en utilisant ensuite l'équation N° .VI.H.2.c.1.
- En exprimant  $G_I$  en fonction du facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  et utilisant ensuite une des nombreuses formules de calcul de  $K_I$  que l'on peut trouver dans la littérature.

#### 1<sup>ère</sup> méthode:

La relation liant la compliance  $C$  à la longueur de fissure ( $a/W$ ) peut être déterminée expérimentalement ou l'on peut également utiliser les formules de calcul proposées par KAPP & al. [33] qui, dans le cas des éprouvettes SENB s'écrivent:

$$C = \frac{u}{F} = \frac{(S/W)^2}{E \cdot B} \cdot \left[ \frac{(S/W)}{4} + \frac{(a/W)^2}{(1-a/W)^2} \cdot f(a/W) \right] \quad \text{avec:} \quad \{.VI.H.2.c.3.\}$$

$$f(a/W) = 8,89 - 33,9 \cdot (a/W) + 68,5 \cdot (a/W)^2 - 68,1 \cdot (a/W)^3 + 25,6 \cdot (a/W)^4$$

**2<sup>ème</sup> méthode:**

Elle repose sur le fait que  $G_I$  et  $K_I$  sont liés:  $G_I = \frac{K_I^2}{E^*}$  { .VI.H.2.c.4. }

avec  $E^* = E$  en contrainte plane et  $E^* = E / (1 - \nu^2)$  en déformation plane.

$K_I$  est souvent écrit sous la forme:  $K_I = \sigma_o \cdot Y\left(\frac{a}{W}\right) \cdot \sqrt{a}$  { .VI.H.2.c.5. }

ou  $\sigma_o$  est la contrainte qui existerait en absence de fissure.

WILLIAMS [34] a montré que, dans le cas des éprouvettes SENB, si on ne tient compte que des contraintes de flexion existant dans la poutre, on trouve que la fonction  $\Phi(a/W)$  peut être exprimée en fonction de  $Y(a/W)$  de la manière suivante:

$$\Phi(x) = \frac{1}{Y(x)^2 \cdot x} \cdot \left[ \int_0^x z \cdot Y(z)^2 \cdot dz + \frac{E^*}{18 \cdot E} \cdot \frac{S}{W} \right] \quad \{.VI.H.2.c.6.\}$$

KIM & al. [35] ont étendu ce calcul au cas où les contraintes de cisaillement ne sont pas négligées. Ils ont trouvé que:

$$\Phi(x) = \frac{1}{Y(x)^2 \cdot x} \cdot \left[ \int_0^x z \cdot Y(z)^2 \cdot dz + \frac{E^*}{18 \cdot E} \cdot \frac{S}{W} + \frac{2 \cdot E^*}{15 \cdot E} \cdot (1 + \nu) \cdot \frac{W}{S} \right] \quad \{.VI.H.2.c.7.\}$$

On peut trouver dans la littérature de nombreuses formules de calcul de  $K_I$  dans le cas des éprouvettes SENB [36-39]. BROWN et SRAWLEY [40] ont proposé un certain nombre de formules valables pour différentes valeurs du rapport  $S/W$  et à partir desquelles nous avons établi la formule générale suivante:

$$Y\left(\frac{a}{W}\right) = \sum_{i=0}^{i=4} A_i \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^i \quad \text{avec:}$$

$$A_0 = +1,90 + 0,0075 \cdot \left(\frac{S}{W}\right) \quad ; \quad A_1 = -3,39 + 0,08 \cdot \left(\frac{S}{W}\right)$$

$$A_2 = +15,40 - 0,2175 \cdot \left(\frac{S}{W}\right) \quad ; \quad A_3 = -26,24 + 0,2825 \cdot \left(\frac{S}{W}\right)$$

$$A_4 = +26,38 - 0,145 \cdot \left(\frac{S}{W}\right)$$

{ .VI.H.2.c.8. }

que nous avons injectée dans l'équation N°. VI.H.2.c.7. pour calculer la fonction  $\Phi(a/W)$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI (ANNEXES)

- [1] H.TRESCA: Compte-rendus de l'Académie des Sciences (Paris); Vol 59; p754 (1864) & Vol 64; p809 (1867)
- [2] R.VON MISES: "Gottinger Nach.Math-Phys.Kl."; p582 (1913)
- [3] D.BELLET & J.J.BARRAU:"Cours d'Elasticité"; p42; CEPADUES Editions (1990)
- [4] C.A.COULOMB: Mem.Math.Phys.; 7; p343 (1773)
- [5] D.C.DRUCKER: Jl.Mech.Phys.Solids; 1; p217 (1953)
- [6] J.C.M.LI & J.B.C.WU: Jl.of Mat.Sci.; 11; p445-457 (1976)
- [7] P.B.BOWDEN & J.A.JUKES: Jl of Mat.Sci.; 7; p52 (1972)
- [8] N.BROWN: "Yield Behavior of Polymers" p102 dans "Failure of Plastics" de W.BROSTOW & R.D.CORNELIUSSEN; HANSER Publishers (1986)
- [9] A.R.JONES & H.SAVADORI: Part.Part.Syst.Charact.; Vol 6; p110-118; (1989)
- [10] A.R.JONES & H.SAVADORI: Part.Part.Syst.Charact.; Vol 6; p144-150; (1989)
- [11] R.A.CHIVERS, D.R.MOORE & P.E.MORTON: Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications; Vol 15; N°3; p 145-153 (1991).
- [12] J.M.LUNT, J.B.SHORTALL: Plast.& Rubb.Proc.;p 108-114; Sept 1979.
- [13] V.B.GUPTA, R.K.MITTAL, P.K.SHARMA, G.MENNIG & J.WOLTERS: Polym.Composites; Vol 10; N°1; p 8-15; (feb 1989).
- [14] M.ARROYO & F.AVALOS: Polym.Composites; Vol 10; N°2; p117-121; (1989).
- [15] M.J.CARLING & J.G.WILLIAMS: Polym.Composites; Vol 11; N°6; p307-313; (1990).
- [16] H.RENARD: Thèse de Docteur-Ingénieur; LYON 1985.
- [17] D.E.SPAHR; K.FRIEDRICH; J.M.SCHULTZ & R.S.BAILEY: Jl.of.Mat.Sci.; Vol 25; p4427-4439; (1990).
- [18] R.K.MITTAL, V.B.GUPTA: Jl.of.Mat.Sci.; Vol 17; p3179-3188; (1982).
- [19] R.K.MITTAL, V.B.GUPTA, P.K.SHARMA: Jl.of.Mat.Sci.; Vol 22; p1949-1955; (1987).
- [20] M.W.DARLINGTON, P.L.McGINLEY: Jl.of Mat.Sci.; Vol 10; p 906; (1975).
- [21] M.J.FOLKES: "Short fibre reinforced thermoplastics"; Research Studies Press; Chichester; U.K; (1982).
- [22] M.W.DARLINGTON, P.L.McGINLEY, G.R.SMITH: Jl.of Mat.Sci.; Vol 11; p 877-886; (1976).
- [23] K.THOMAS, D.E.MEYER: Plast.& Rubb.Proc.; p 99-108; (Sept 1976).
- [24] M.VINCENT: "Etude de l'orientation des fibres de verre courtes lors de la mise en oeuvre de thermoplastiques chargés"; Thèse de Docteur-Ingénieur; Ecole des Mines de Paris; (1984).
- [25] M.VINCENT, J.F.AGASSANT: Composites; N°2; p 69-73; Mars-Avril 1984.
- [26] P.A.O'CONNEL, R.A.DUCKETT: Composites Sci.& Technol.; Vol 42; p 329-347; (1991).
- [27] Y.LETERRIER, C.G'SELL, J-M.HIVER: Revue des composites et matériaux avancés; Vol 2; N°2; p 143-164; (1992).
- [28] S.G.ADVANI, C.L.TUCKER III: Jl.Rheol.; Vol 31; p 751; (1987).

- [29] W.C.FILBERT: SPE Journal; Vol 25; p 65-69; (1969)
- [30] G.KALISKE & H.SEIFERT: Plaste und Kautschuk; Vol 9; p 739-741; (1975)
- [31] F.RAMSTEINER & R.THEYSOHN: Composites; p111-119; Avril 1979.
- [32] W.H.BOYER & M.G.BADER: Jl.of Mat.Sci.; Vol 7; p1315-1321; (1972)
- [33] J.A.KAPP, G.S.LEGER, B.GROSS: "Wide Range Displacement expressions for standard fracture mechanics specimens"; Fracture Mechanics sixteenth symposium; ASTM STP 868; p 27-44; (1985).
- [34] J.G.WILLIAMS: "Fracture Mechanics of Polymers"; p 68-69; Ellis Horwood Ltd.; Chichester; (1987).
- [35] B.H.KIM, C.R.JOE, D.M.OTTERSON: Polymer Testing; Vol 8; p 119-130; (1989).
- [36] J.E.SRAWLEY: Int. Jl. of Fract.; Vol 12; p 475-476; (1976).
- [37] J.G.WILLIAMS, M.J.CAWOOD: Polymer Testing; Vol 9; p 15-26; (1990).
- [38] K.J.PASCOE: "General Fracture Mechanics"; Chap 7; p 119-142 dans "Failure of Plastics" de W.BROSTOW & R.D.CORNELIUSSEN; Hanser Publishers; (1986).
- [39] Norme ASTM E399-81; "Standard test method for plane-strain fracture toughnessof metallic materials"; p 588-618; Annual book of ASTM Standards; (1981).
- [40] W.F.BROWN, J.E.SRAWLEY: "Plane Strain crack toughness testing of high strength metallic materials"; p 1-129; ASTM Special Technical Publication N°410; (1966).

