

N° d'ordre :

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

Spécialité "Sciences des matériaux"

par

**Emmanuelle FAURE-ARNAUD**



**PLASTICITE ET RUPTURE DE MELANGES  
A MATRICE POLYAMIDE 6 ET  
RENFORT MINERAL OU HYBRIDE MINERAL-ELASTOMERE**

*Soutenance prévue le 15 novembre 1996 devant la Commission d'Examen*

<b>L. MONNERIE</b>	Professeur, E.S.P.C.I., Paris	<b>Rapporteur</b>
<b>J.P. TROTIGNON</b>	Professeur, E.N.S.A.M., Paris	<b>Rapporteur</b>
<b>B. ESCAIG</b>	Professeur, U.S.T. Lille	<b>Examineur</b>
<b>Y. GERMAIN</b>	Ingénieur de Recherche, Elf Atochem, Cerdato	<b>Examineur</b>
<b>J.M. GLOAGUEN</b>	Maitre de Conférence, U.S.T. Lille	<b>Examineur</b>
<b>J.M. LEFEBVRE</b>	Directeur de Recherche, U.S.T. Lille	<b>Examineur</b>

# INTRODUCTION

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I - LES MODES DE DEFORMATION PLASTIQUE</b> .....	1
I . 1 - Le cisaillement .....	1
I . 2 - Le crazing.....	3
I . 3 - Compétition entre crazing et cisaillement.....	4
<b>II - LES SYSTEMES POLYMERES / PARTICULES RIGIDES</b> .....	5
II . 1 - Intérêt du renfort.....	5
II . 2 - Effet de l'adhésion interfaciale.....	6
II . 3 - Distribution des contraintes autour d'une particule rigide .....	7
II . 4 - Les mécanismes de renforcement .....	11
II . 4 . 1 - L'ancrage de fissure, le "crack-pinning" .....	11
II . 4 . 2 - La déviation du chemin de fissure.....	11
II . 5 - Existence d'une distance interparticulaire critique.....	12
<b>III - LES MELANGES POLYMERES / ELASTOMERES</b> .....	13
III . 1 - Intérêt du renfort .....	13
III . 2 - Distribution des contraintes autour d'une particule élastomère.....	13
III . 3 - Distance interparticulaire critique.....	16
III . 4 - Les mécanismes de renforcement.....	17
III . 5 - Cavitation des particules d'élastomère.....	17
III . 5 . 1 - Critères de cavitation d'une particule d'élastomère.....	18
III . 5 . 2 - Propagation de "bandes dilatationnelles" .....	20

<b>IV - LES SYSTEMES HYBRIDES</b> .....	22
IV . 1 - Matrice époxy .....	22
IV . 1 . 1 - Influence du taux de renfort à taux d'élastomère constant .....	22
IV . 1 . 2 - Influence du taux d'élastomère à taux de renfort constant .....	25
IV . 2 - Matrices thermoplastiques.....	27
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	30

<p><b>CHAPITRE II :</b> <b>MATERIAUX</b></p>
--

<b>I - PRESENTATION DES MATERIAUX</b> .....	32
I . 1 - La matrice polyamide .....	32
I . 2 - Le renfort rigide .....	33
I . 3 - Les élastomères .....	33
I . 4 - Les mélanges.....	34
<b>II - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE</b> .....	36
II . 1 - Analyse enthalpique différentielle.....	36
II . 2 - Analyse viscoélastique dynamique .....	38
II . 3 - Etude du conditionnement.....	40
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	43

<p><b>CHAPITRE III :</b></p> <p><b>PLASTICITE DES SYSTEMES PA6 / CaCO<sub>3</sub></b></p>
---

<b>I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>44</b>
I . 1 - Traction uniaxiale .....	44
I . 1 . 1 - Extensométrie optique.....	44
I . 1 . 2 - Extensométrie par jauges de déformation .....	47
I . 2 - Compression.....	48
<b>II - RESULTATS EXPERIMENTAUX .....</b>	<b>49</b>
II . 1 - Module .....	49
II . 1 . 1 - Détermination et résultats .....	49
II . 1 . 2 - Modélisation du comportement élastique .....	49
II . 2 - Contrainte au seuil d'écoulement, $\sigma_y$ .....	52
II . 2 . 1 - Détermination .....	52
II . 2 . 2 - Résultats.....	53
II . 3 - Facteur de préplasticité, $K'$ .....	54
II . 3 . 1 - Définition.....	54
II . 3 . 2 - Résultats.....	55
III . 4 - Conclusions.....	56
<b>III - PRESENTATION DE LA SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS .....</b>	<b>57</b>
III . 1 - Introduction à l'analyse par éléments finis .....	57
III . 2 - Hypothèses de base .....	57
III . 3 - Cellule de base et empilement.....	59
III . 4 - Taille des cellules.....	60
III . 5 - Maillage.....	60
<b>IV - CALCUL AVEC L'HYPOTHESE LINEAIRE.....</b>	<b>62</b>
IV . 1 - Principe.....	62
IV . 2 - Résultats de la littérature.....	62
IV . 3 - Etude du module.....	64
IV . 3 . 1 - Détermination .....	64
IV . 3 . 2 - Résultats.....	64

IV . 4 - Etude de la plasticité .....	65
IV . 4 . 1 - Choix du critère .....	65
IV . 4 . 2 - Démarche du calcul .....	67
IV . 5 - Résultats expérimentaux.....	68
<b>V - CALCUL DANS LE DOMAINE PLASTIQUE.....</b>	<b>74</b>
V . 1 - Principe du calcul .....	74
V . 2 - Comparaison entre simulation et expérience.....	75
V . 3 - Validité de l'hypothèse d'adhésion.....	76
V . 4 - Adhésion nulle.....	78
V . 5 - Discussion .....	79
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>86</b>

<p><b>CHAPITRE IV :</b></p> <p><b>COMPORTEMENT A LA RUPTURE</b></p> <p><b>DES SYSTEMES PA6 / CaCO<sub>3</sub></b></p>
---

<b>I - THEORIE DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE.....</b>	<b>87</b>
I . 1 - La mécanique linéaire élastique de la rupture.....	87
I . 1 . 1 - Approche mécanique.....	87
I . 1 . 2 - Approche énergétique .....	89
I . 1 . 3 - Zone plastique en fond de fissure.....	89
I . 2 - La mécanique élasto-plastique de la rupture.....	91
I . 3 - Energie de propagation.....	92
<b>II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>93</b>
II . 1 - Essais de flexion trois points.....	93
II . 2 - Essais de traction compacte (Essais CT).....	93
II . 3 - Détermination des paramètres $K_{Iq}$ et $G_{Iq}$ .....	95
II . 4 - Paramètres de propagation.....	97

<b>III - RESISTANCE A L'AMORCAGE</b> .....	98
III . 1 - Le facteur d'intensité de contrainte critique, $K_{Iq}$ .....	98
III . 2 - Le taux de restitution d'énergie critique, $G_{Iq}$ .....	99
III . 3 - Etude en microscopie.....	99
III . 3 . 1 - Etude du polyamide pur.....	100
III . 3 . 2 - Etude sur les différents taux de renfort.....	103
<b>IV - COMPORTEMENT EN PROPAGATION</b> .....	105
IV . 1 - Résultats de traction compacte.....	105
IV . 2 - Etude des faciès de rupture.....	106
IV . 2 . 1 - Etude des faciès macroscopiques.....	106
IV . 2 . 2 - Etude en microscopie à balayage.....	107
IV . 2 . 3 - Discussion.....	112
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	114

<p><b>CHAPITRE V :</b>  <b>PLASTICITE ET RUPTURE</b>  <b>DES SYSTEMES HYBRIDES</b></p>
--

<b>INTRODUCTION</b> .....	115
<b><i>PARTIE A : PLASTICITE DES SYSTEMES HYBRIDES</i></b> .....	116
<b>A . I - LE MODULE</b> .....	116
<b>A . II - LE FACTEUR DE PREPLASTICITE</b> .....	117
<b>A . III - LA CONTRAINTE A L'ECOULEMENT</b> .....	117

## **PARTIE B : COMPORTEMENT A LA RUPTURE**

<b>DES SYSTEMES HYBRIDES .....</b>	<b>120</b>
<b>B . I - RESISTANCE A L'AMORCAGE.....</b>	<b>120</b>
B . I . 1 - Essais de flexion trois points.....	120
B . I . 2 - Détermination de $J_{Ic}$ .....	121
B . I . 2 . 1 - Différentes méthodes de détermination.....	121
B . I . 2 . 2 - Méthode de l'hystérésis.....	122
B . I . 2 . 3 - Technique expérimentale .....	122
B . I . 3 - Résultats de l'approche élasto-plastique .....	124
B . I . 4 - Essais de traction compacte.....	124
B . I . 5 - Comportement dans les conditions d'impact .....	125
B . I . 5 . 1 - Les essais de choc instrumenté .....	126
B . I . 5 . 2 - Résultats.....	126
B . I . 5 . 3 - Etude des faciès de rupture .....	127
B . I . 6 - Synthèse des résultats .....	127
<b>B . II - COMPORTEMENT EN PROPAGATION.....</b>	<b>130</b>
B . II . 1 - Essais CT .....	130
B . II . 1 . 1 - Résultats mécaniques .....	130
B . II . 1 . 2 - Etude des faciès.....	131
B . II . 2 - Essais de choc.....	135
B . II . 2 . 1 - Technique expérimentale .....	135
B . II . 2 . 2 - Résultats .....	135
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>137</b>

**CONCLUSION**

**ANNEXES**

## *INTRODUCTION*

---

La maîtrise des propriétés d'usage des polymères thermoplastiques requiert souvent de réaliser un compromis entre des caractéristiques mécaniques et structurales aussi diverses que la rigidité, la résistance à l'impact et/ou en fatigue, ou la stabilité dimensionnelle, le tout en respectant des impératifs de coût. La réalisation de mélanges hétérogènes associant une matrice thermoplastique à des particules de seconde phase constitue une voie désormais classique d'approche du problème.

L'utilisation de charges minérales répond en partie à ces objectifs, et la compréhension des mécanismes qui contrôlent déformation et rupture de tels matériaux biphasés implique de prendre en compte les effets de taille et forme de particule, de fraction volumique et de niveau d'adhésion interfaciale... en combinaison avec la réponse intrinsèque de la matrice polymère. L'analyse de la littérature abondante consacrée à ce thème souligne la complexité des interactions entre ces paramètres ce qui constitue un obstacle à toute généralisation.

L'introduction d'une inclusion rigide affecte le processus de développement des mécanismes élémentaires de dissipation d'énergie inhérents à la matrice ainsi que les mécanismes de propagation de fissure. De ce point de vue, la présence de la charge rigide, si elle confère au matériau une rigidité accrue, induit le plus souvent sa fragilisation.

Le recours au renfort élastomère, au contraire, conduit à un accroissement de la ténacité des polymères en favorisant la multiplication des sites d'amorçage de la plasticité. L'association des deux types de particules dans des composites hybrides, d'abord mise en oeuvre dans le cas de matrices thermodurcissables, a plus récemment été envisagée pour des polymères thermoplastiques. Cette combinaison peut, dans certaines conditions, conduire à des niveaux de propriétés mécaniques qui traduisent l'existence de synergies entre les modes d'action des deux types de renfort.

La démarche développée dans le présent travail s'attache tout d'abord, dans des mélanges à matrice Polyamide 6, à examiner l'influence de l'incorporation de particules de  $\text{CaCO}_3$  sur les comportements en plasticité et rupture sous différentes conditions de sollicitation. Après une synthèse bibliographique au chapitre I et une présentation des matériaux au chapitre II, ces deux aspects de la réponse mécanique sont traités successivement dans les chapitres III et IV. Une modélisation par éléments finis fournit un certain nombre d'indications sur les

paramètres gouvernant l'évolution de la plasticité avec le taux de charges, et les données de mécanique de la rupture sont confrontées aux observations morphologiques des facies fracturés en microscopie électronique à balayage.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de systèmes hybrides, avec l'association de particules de  $\text{CaCO}_3$  et d'élastomères de type "core-shell" dans une gamme restreinte de compositions.

La conclusion générale tente de dégager les caractéristiques principales de ces deux méthodologies de renforcement du Polyamide 6.

*CHAPITRE I :*

---

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## SOMMAIRE

<b>I - LES MODES DE DEFORMATION PLASTIQUE</b> .....	1
I . 1 - Le cisaillement .....	1
I . 2 - Le crazing.....	3
I . 3 - Compétition entre crazing et cisaillement.....	4
<b>II - LES SYSTEMES POLYMERE / PARTICULES RIGIDES</b> .....	5
II . 1 - Intérêt du renfort.....	5
II . 2 - Effet de l'adhésion interfaciale.....	6
II . 3 - Distribution des contraintes autour d'une particule rigide .....	7
II . 4 - Les mécanismes de renforcement .....	11
II . 4 . 1 - L'ancrage de fissure, le "crack-pinning" .....	11
II . 4 . 2 - La déviation du chemin de fissure.....	11
II . 5 - Existence d'une distance interparticulaire critique.....	12
<b>III - LES MELANGES POLYMERE / ELASTOMERES</b> .....	13
III . 1 - Intérêt du renfort .....	13
III . 2 - Distribution des contraintes autour d'une particule élastomère.....	13
III . 3 - Distance interparticulaire critique.....	16
III . 4 - Les mécanismes de renforcement.....	17
III . 5 - Cavitation des particules d'élastomère.....	17
III . 5 . 1 - Critères de cavitation d'une particule d'élastomère.....	18
III . 5 . 2 - Propagation de "bandes dilatationnelles" .....	20
<b>IV - LES SYSTEMES HYBRIDES</b> .....	22
IV . 1 - Matrice époxy .....	22
IV . 1 . 1 - Influence du taux de renfort à taux d'élastomère constant .....	22
IV . 1 . 2 - Influence du taux d'élastomère à taux de renfort constant.....	25
IV . 2 - Matrices thermoplastiques.....	27
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	30

## I - LES MODES DE DEFORMATION PLASTIQUE

Lors de la déformation plastique, différents micromécanismes permettant de dissiper de l'énergie peuvent être mis en jeu par le matériau, selon la nature du polymère et le mode de sollicitation. Nous nous intéressons ici aux deux principaux : le cisaillement et le crazing.

### I.1 - Le cisaillement

Au cours de la sollicitation, les zones de fort cisaillement sont le siège de glissements moléculaires localisés qui forment les bandes de cisaillement. Il s'agit d'un phénomène thermiquement activé qui a lieu sans variation de volume car il n'y a pas décohésion du matériau.

Les bandes de cisaillement s'amorcent sur des défauts, sites de concentrations de contraintes.

Wu et Li <sup>(1-3)</sup> ont mis en évidence dans le polystyrène l'existence de deux types de cisaillement (figure. 1):

- Le cisaillement localisé : il s'agit de bandes de 0,3 à 3  $\mu\text{m}$  de largeur au sein desquelles le taux de déformation des molécules est très élevé. Les bandes s'intersectent à  $80^\circ$  en sollicitation uniaxiale. De plus la propagation de ces bandes s'effectue à environ  $40^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation et à une vitesse élevée. De ce fait la contribution à la déformation plastique est assez faible. Favorisé par une vitesse d'essai élevée ce type de cisaillement mène à une rupture fragile.

- Le cisaillement diffus : il s'agit de la juxtaposition de bandes fines et courtes qui constituent un réseau où les bandes se croisent à  $90^\circ$ . Le taux de déformation local est beaucoup plus faible mais la participation à la déformation non-élastique est plus élevée. La vitesse de propagation est cinq fois plus faible que pour le cisaillement localisé et la direction de propagation se situe à  $45^\circ$  de l'axe de sollicitation.

La présence d'une seconde phase, notamment élastomère permet le passage d'un cisaillement localisé à un cisaillement diffus avec une nette diminution de la vitesse de propagation des bandes. Au sortir d'une zone modifiée, les bandes fines peuvent coalescer de nouveau pour former de larges bandes. Les deux phénomènes peuvent donc coexister dans un même échantillon<sup>(2)</sup>.

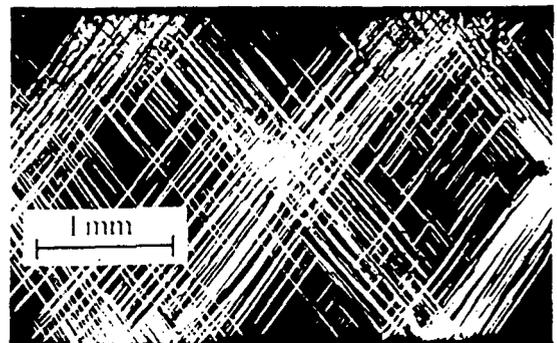


figure 1 : Cisaillement localisé et cisaillement diffus

Les bandes de cisaillement sont l'analogue des plans de glissement observés dans les matériaux cristallins. Cependant pour les polymères semi-cristallins les glissements s'effectuent par le cisaillement puis la déstructuration des lamelles cristallines en combinaison avec la déformation de la phase amorphe interlamellaire.

A partir des lois établies sur les matériaux cristallins, des critères de plasticité par cisaillement ont été proposés pour les polymères, dont les principaux sont les critères de Von Mises et de Tresca<sup>(4)</sup>. Nous reviendrons plus en détail sur ces différents critères au Chapitre III.

## I.2 - Le crazing

Le craze est un défaut qui a l'apparence d'une fissure mais dont les propriétés diffèrent. En effet il est constitué d'une succession de fibrilles et de microvides, ce qui lui permet de supporter des charges.

La création, la propagation et la rupture des crazes dans les polymères amorphes ont été largement étudiés par Kambour <sup>(5)</sup> et Kramer <sup>(6,7)</sup>:

Comme pour les bandes de cisaillement, ils s'amorcent sur des sites de concentration de contraintes. Il y a apparition de microcavités séparées par de petites fibrilles de quelques nanomètres de longueur. Ce phénomène nécessite une composante dilatationnelle, présente lors d'une sollicitation en traction.

Le craze se propage ensuite perpendiculairement à l'axe de sollicitation avec de plus une croissance en épaisseur. Les fibrilles s'allongent, à diamètre constant, par extraction de matière dans la "zone active", interface entre le craze et le matériau massif. Les fibrilles atteignent des taux de déformation très élevés et finalement rompent provoquant la coalescence des microcavités et la formation d'une fissure.

Dans les homopolymères, le crazing est exclusivement amorcé à partir des imperfections de surface, ce qui nécessite une contrainte relativement élevée. A ce niveau de contrainte la rupture du craze est rapide et conduit à un comportement fragile. L'introduction d'une seconde phase permet de modifier localement les champs de contraintes et ainsi de créer une profusion de crazes à un niveau de contrainte plus faible. De plus les particules de seconde phase ont la capacité d'arrêter la propagation des crazes <sup>(8)</sup>.

Le crazing a aussi été observé dans les polymères semi-cristallins mais la présence de la phase cristalline ne permet pas de transposer directement les théories émises pour les amorphes. Lors d'essais en traction uniaxiale à température ambiante, la majorité des polymères semi-cristallins se déforment de manière ductile sans former de crazes. Cependant Narisawa a mis en évidence leur présence dans ces matériaux lors d'essais de flexion entaillée (figure 2). Ils participent alors à l'endommagement en fond de fissure, précurseur de la propagation de la fissure <sup>(9)</sup>.

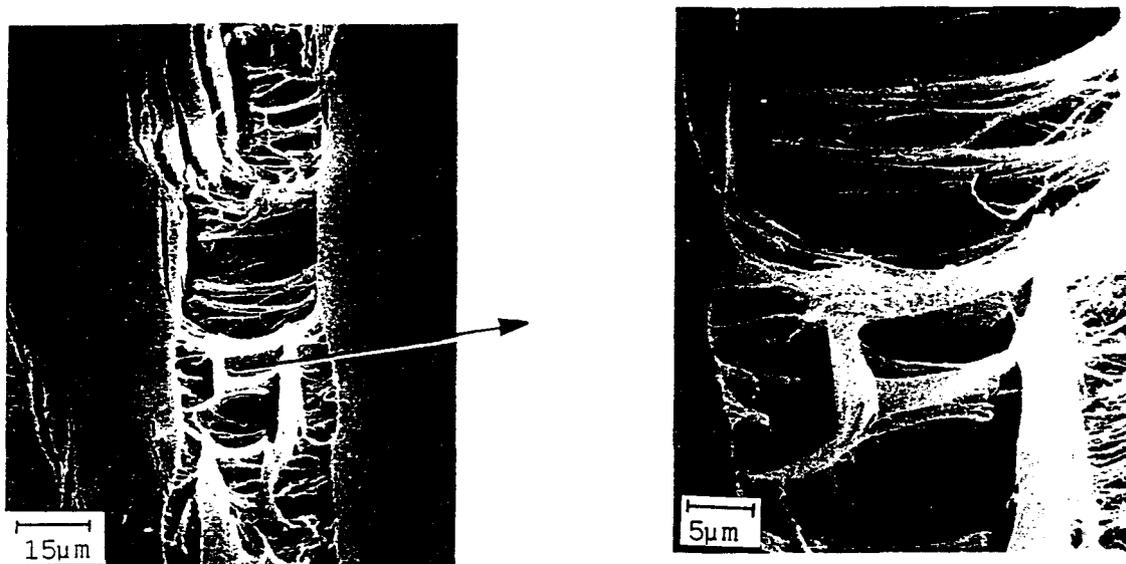


figure 2 : Craze dans le PP (9)

### I . 3 - Compétition entre crazing et cisaillement

La transition entre les comportements fragile et ductile rend compte macroscopiquement du passage d'un mode de déformation préférentiel par crazing à un mode de cisaillement. Une température élevée et une vitesse de sollicitation faible favorisent le second mode. De plus une faible densité d'enchevêtrements entraîne généralement la déformation plastique par crazing (7).

Cependant pour certains états de contrainte locaux, les deux phénomènes peuvent interagir selon l'une des manières suivantes:

- arrêt d'un craze sur une bande de cisaillement
- arrêt d'un craze par formation d'une bande de cisaillement à son extrémité
- croissance d'une bande entre deux crazes.

## II - LES SYSTEMES POLYMERE / PARTICULES RIGIDES

### II . 1 - Intérêt du renfort

L'incorporation de particules rigides dans une matrice polymère est largement utilisée en milieu industriel pour modifier les propriétés des polymères et pour diminuer les coûts.

Les renforts les plus couramment employés sont les billes de verre et des charges minérales telles que le carbonate de calcium, dont la forme est quasi sphérique, mais aussi le mica, le talc, particules fortement anisotropes.

Les principaux effets recherchés par la combinaison des deux matériaux sont <sup>(10)</sup>:

- l'amélioration de la rigidité
- l'augmentation de la résistance thermique
- la stabilité dimensionnelle

Cependant l'introduction de telles particules a généralement des effets néfastes en provoquant la fragilisation du matériau.

En effet pour de nombreux systèmes, la contrainte au seuil d'écoulement en traction uniaxiale,  $\sigma_y$ , diminue lorsque le taux de particules augmente <sup>(11-13)</sup>.

Le comportement à la rupture est lui plus varié selon les systèmes:

- Le comportement le plus classique est la diminution continue de la résistance à l'impact avec le taux de charges <sup>(14,15)</sup>.
- Certains auteurs<sup>(16-19)</sup> observent par contre la présence d'un maximum de résistance à la rupture. Le taux de renfort optimum est cependant différent selon les systèmes. Plusieurs auteurs ont proposé une interprétation de ce phénomène. Vu-Khanh<sup>(18)</sup> le relie à la compétition entre cavitation et cisaillement dans la matrice. Jancar<sup>(19)</sup> estime plutôt que cela est dû à une transition contrainte plane/déformation plane dans l'échantillon.

La diversité des résultats ne permet pas de conclure à une évolution unique de ces systèmes. Cependant différents paramètres pouvant influencer sur le comportement ont été mis en évidence :

- la nature de la matrice
- la taille moyenne et la distribution de taille des particules
- l'agglomération des particules
- l'orientation des particules pour les types non sphériques.

Le polyamide 6 est rarement utilisé dans les systèmes à particules rigides. Cependant Sumita<sup>(20)</sup> a montré que l'incorporation d'un taux croissant de billes de verre (de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre) entraîne une diminution de  $\sigma_y$  en traction; l'utilisation de particules ultrafines (< 40 nm) induit l'évolution opposée.

## II.2 - Effet de l'adhésion interfaciale

Le niveau d'adhésion entre la matrice et la particule est un paramètre important pour le comportement du matériau. En effet si l'adhésion entre les deux composants est nulle, la charge est uniquement subie par la matrice. Comme la section efficace de matrice diminue avec le taux de charge, la résistance du composite décroît si l'on ne tient pas compte des mécanismes d'ancrages de fissures décrits plus loin.

L'utilisation de traitements de surface de la particule ou l'introduction d'un autre polymère compatible avec la matrice et susceptible de s'accrocher à la surface de la charge sont les deux modes utilisés pour modifier le niveau d'adhésion.

Avec une meilleure adhésion le comportement du matériau est généralement amélioré. Jancar<sup>(19)</sup> montre ainsi que la contrainte au seuil d'écoulement augmente avec le taux de renfort dans un système polypropylène/polypropylène maléisé/carbonate de calcium. L'existence d'un taux de charges optimum est observée, mais l'effet est moins prononcé (figure 3).

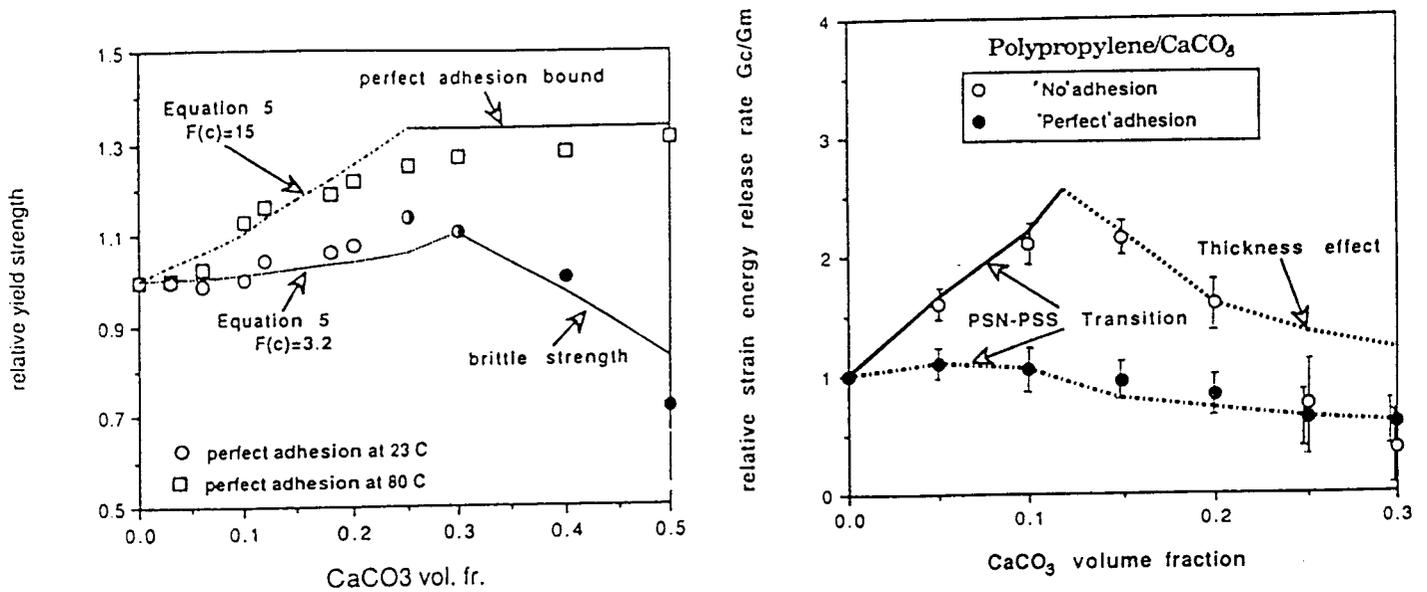


figure 3 : Effet de l'adhésion sur  $\sigma_y$  et  $G_{1c}$  <sup>(19)</sup>

### II.3 - Distribution des contraintes autour d'une particule rigide

La compréhension du rôle des particules minérales passe par l'étude microstructurale de ces systèmes. Cela renseigne notamment sur les mécanismes de déformation induits par les charges. De plus la connaissance des niveaux de contraintes autour des particules permet de prévoir le comportement.

Dekkers et Heikens<sup>(21-24)</sup> ont étudié la distribution des contraintes autour d'une particule isolée dans différentes matrices polymères en considérant successivement une bonne et une faible adhésion.

a) Dans une matrice de polycarbonate, susceptible de se déformer par cisaillement à température ambiante, la présence d'une bille de verre possédant une bonne adhésion provoque l'apparition de bandes de cisaillement à l'interface particule/matrice à environ 45° du pôle. Les bandes se propagent ensuite selon un angle de 45° par rapport à l'axe de sollicitation. Cette inclinaison correspond à celle constatée dans les matériaux isotropes (figure 4).

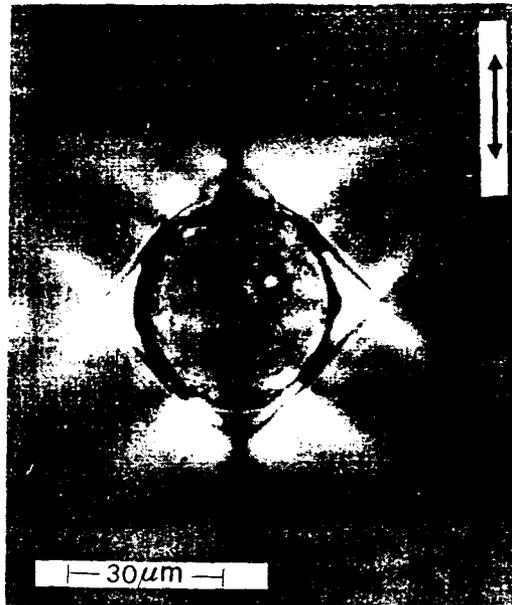


figure 4 : PC / billes de verre, bonne adhésion (21)

La figure 5 montre les étapes successives de formation des bandes de cisaillement sur une bille peu adhérente. L'apparition de bandes est précédée par de la décohésion le long de l'interface. La fissure se propage ensuite le long de cet interface jusqu'à un angle d'environ  $60^\circ$  et les bandes de cisaillement sont générées au bout de la fissure. Ces bandes se propagent ensuite selon un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation.

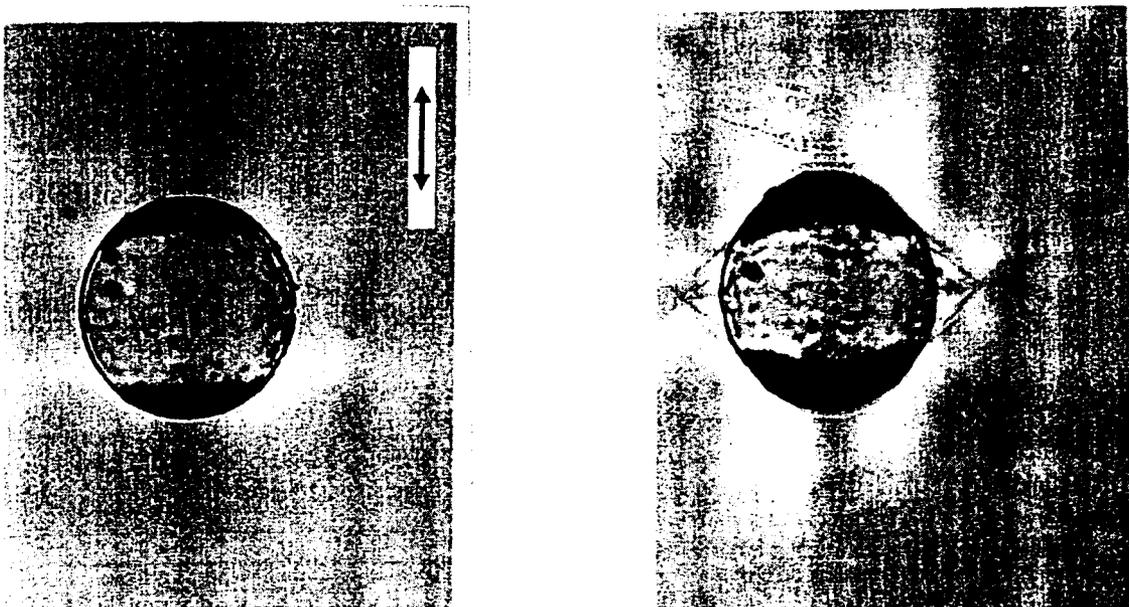


figure 5 : PC / billes de verre, faible adhésion (21)

b) Le système PS/billes de verre est représentatif du comportement des composites pour lesquels la matrice se déforme par crazing.

La figure 6 montre qu'une bonne adhésion interfaciale induit l'apparition des crazes au pôle de la bille. Par contre une faible adhésion provoque de la décohésion avec propagation d'une fissure du pôle vers l'équateur comme pour le polycarbonate. Les crazes sont amorcés en tête de fissure à environ  $60^\circ$  du pôle.

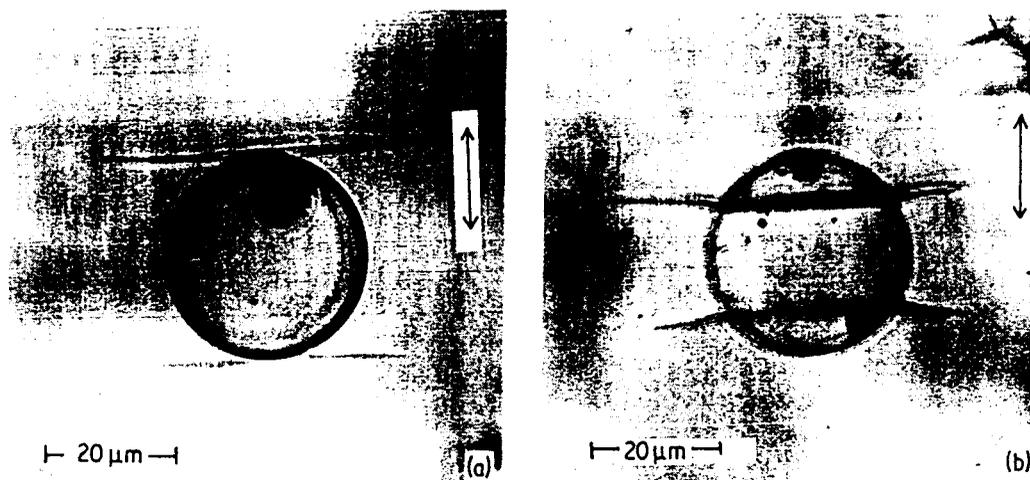


figure 6 : PS / billes de verre, bonne et faible adhésion (22)

c) Enfin l'étude du copolymère styrène-acrylonitrile permet d'observer la compétition entre les mécanismes, en faisant évoluer la température et la vitesse d'essai. Il existe un domaine de température et de vitesse où les deux mécanismes peuvent coexister. Autour d'une bille avec une bonne adhésion les crazes se forment au pôle et les bandes de cisaillement à l'interface à  $45^\circ$  du pôle. Dans certains cas des bandes de cisaillement se forment à l'extrémité d'un craze (figure 7).

Pour une particule faiblement adhérente, les bandes et les crazes s'amorcent en tête de la fissure interfaciale, cependant les bandes de cisaillement se forment en premier (figure 8).

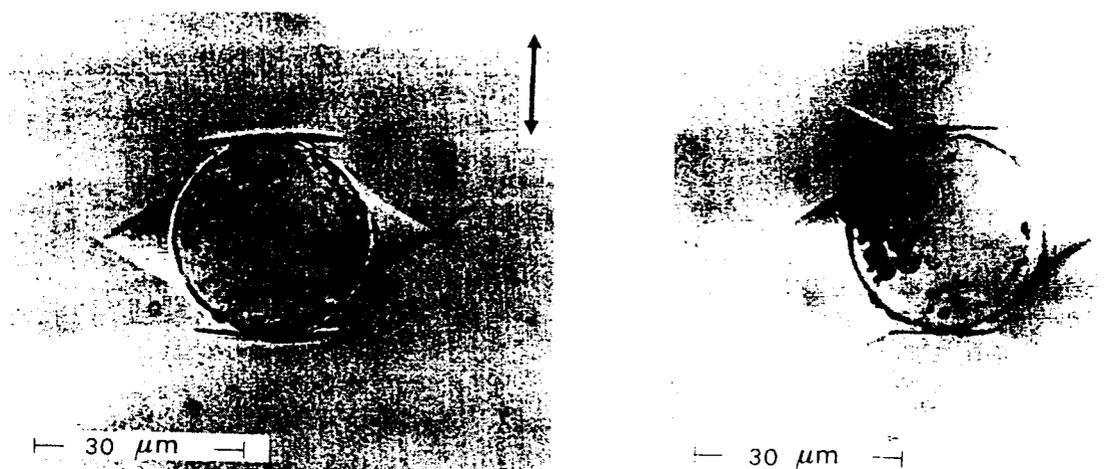


figure 7 : SAN / billes de verre, bonne adhésion (23)

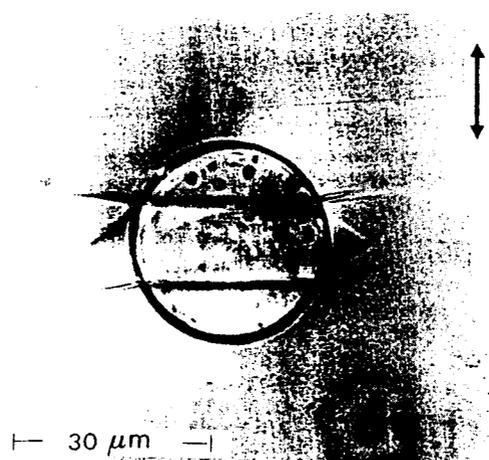


figure 8 : SAN / billes de verre, faible adhésion (23)

Une approche complémentaire consiste en l'étude des distributions des contraintes grâce aux modèles analytiques ou à la simulation par éléments finis. Dekkers et Heikens<sup>(21,22,24)</sup> ont ainsi testé des critères locaux de cisaillement et de crazing. Guild<sup>(25)</sup> propose une évaluation de la répartition des contraintes dans un système époxy / billes de verre. Tous ces résultats seront détaillés dans le Chapitre III.

## II . 4 - Les mécanismes de renforcement

Au-delà des modifications locales des champs de contraintes pouvant entraîner la déformation plastique localisée de la matrice, la présence de charges peut favoriser d'autres mécanismes de résistance à la propagation de fissure.

### II . 4 . 1 - L'ancrage de fissure, le "crack-pinning"

Ce phénomène a été observé essentiellement dans des systèmes époxy / billes de verre avec un bonne adhésion <sup>(26)</sup>. Comme le décrit la figure 9, la fissure est ancrée par les particules et pour avancer doit s'arquer entre les billes. A un certain niveau de contrainte, des fissures secondaires se créent autour des charges et la fissure principale continue de se propager. Le faciès de rupture de ces systèmes est caractéristique, avec la présence de "queues" au voisinage des billes.

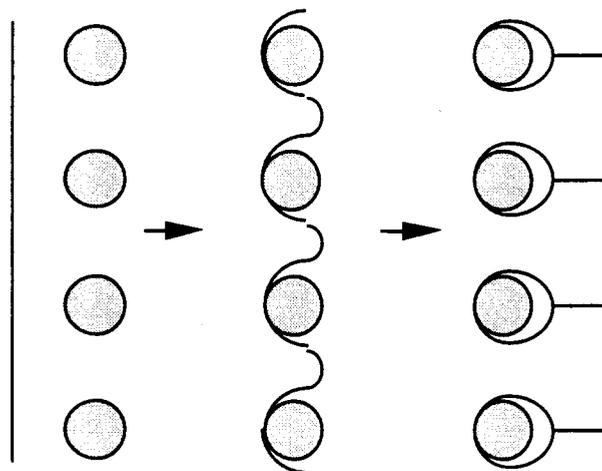


figure 9 : Mécanisme de crack-pinning

### II . 4 . 2 - La déviation du chemin de fissure

Les particules rigides induisent des contraintes locales plus élevées d'où un chemin préférentiel de la fissure. De part la distribution des particules cela peut obliger la fissure à ne pas suivre un chemin rectiligne mais beaucoup plus tortueux. De l'énergie est consommée par la déviation du chemin, d'où une augmentation de la résistance du matériau <sup>(27)</sup>.

## II . 5 - Existence d'une distance interparticulaire critique

Comme nous le verrons au paragraphe III.3, l'utilisation de la notion de distance interparticulaire est courante dans les mélanges polymère/élastomères. En effet il existe une distance critique qui régit le comportement des matériaux se déformant par cisaillement.

Certains auteurs ont essayé d'adapter un tel concept aux systèmes polymère/particules rigides.

Vu Khanh<sup>(18)</sup> a démontré que pour le polypropylène différents renforts minéraux induisent des comportements identiques à la rupture si on les considère en terme de distance interparticulaire (figure 10). Il n'existe pas cependant de transition de comportement mais seulement un maximum de résistance.

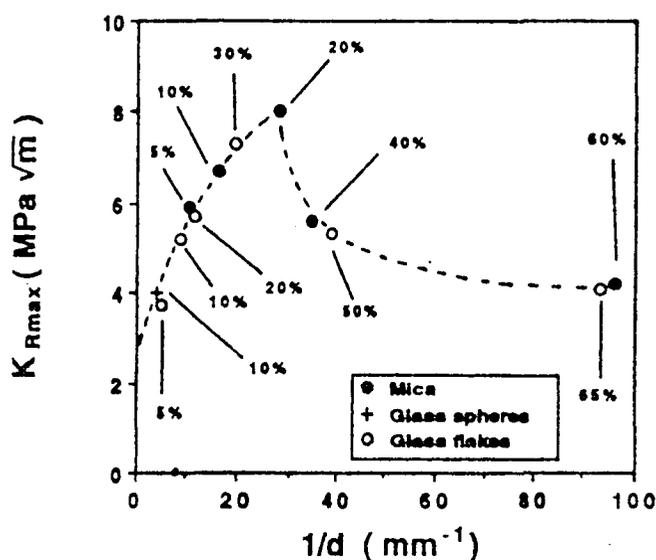


figure 10 :  $G_{1c}$  en fonction de la distance interparticulaire pour différents systèmes <sup>(18)</sup>

Par contre, Fu<sup>(28,29)</sup> a constaté l'existence d'une transition de comportement pour le système PE /CaCO<sub>3</sub>, associée à une distance interparticulaire critique, comme cela est le cas pour les systèmes avec élastomère. Ces résultats doivent cependant être considérés avec prudence car ils n'ont été observés pour aucun autre système polymère / charges minérales.

### III - LES MELANGES POLYMERES / ELASTOMERES

#### III . 1 - Intérêt du renfort

Le principal intérêt de l'introduction de particules d'élastomère dans une matrice polymère est d'améliorer les propriétés de résistance à la rupture et à l'impact. Cependant cela s'effectue au détriment de la rigidité du système.

Pour les polymères fragiles, comme le polystyrène, le mécanisme mis en jeu est la multiplication des crazes entre les particules et il a été mis en évidence l'existence d'une taille minimum pour assurer la création d'un craze stable<sup>(30)</sup>.

Les polymères pseudoductiles, comme le polycarbonate, le polychlorure de vinyle et les polyamides, qui nous intéressent plus particulièrement, présentent comme mécanisme de renforcement principal la promotion du cisaillement par les particules. Les mécanismes mis en jeu pour déclencher le cisaillement et les facteurs les influençant sont décrits dans les paragraphes suivants.

#### III . 2 - Distribution des contraintes autour d'une particule élastomère

La connaissance des contraintes induites par la présence des inclusions élastomères est une étape nécessaire à la compréhension du comportement. La complexité des champs de contraintes permet rarement la résolution du problème à partir de modèles analytiques simples. La plupart des études sont donc basées sur des analyses par éléments finis.

Guild et Young<sup>(31)</sup> ont modélisé l'état de contrainte autour d'une particule soumise à une traction uniaxiale. Ils ont ainsi mis en évidence les faits suivants:

- L'inclusion élastomère est soumise à une tension hydrostatique uniforme.
- Le maximum de contrainte appliquée se situe à l'interface de la bille, dans le plan équatorial, ce qui favorise le passage de la fissure par ce plan. De plus la valeur du facteur de concentration de contrainte directe augmente avec le taux d'élastomère.

- Le maximum de contrainte de Von Mises se situe également à l'équateur. Les bandes de cisaillement s'amorcent donc à cet endroit. La valeur du facteur de concentration de contrainte croît aussi avec le taux de particules.
- L'état de contrainte à l'interface, notamment l'absence de cisaillement montre que la décohésion de la particule n'est pas favorisée.
- Il existe une faible transmission des contraintes entre la matrice et la particule.

Cependant il faut noter que selon le mode de sollicitation, la nature des champs de contraintes induits peut être totalement différente. Ces résultats ne peuvent donc pas être utilisés pour la compréhension des phénomènes de fond de fissure où l'état de contrainte est fortement triaxial.

L'étude de Dijkstra<sup>(32)</sup> sur l'influence de la cavitation de la particule sur l'état de contrainte avoisinant met en évidence la différence existant entre les modes de sollicitation.

Lors d'une traction uniaxiale, la cavitation n'est pas nécessaire au cisaillement. En effet la contrainte de Von Mises dans la matrice ne présente qu'une faible augmentation après cavitation (figure 11).

Par contre lors d'une sollicitation biaxiale, simulant mieux l'état de contrainte de fond d'entaille, la contrainte de Von Mises augmente notablement après cavitation (figure12). La cavitation est alors nécessaire au développement d'une zone plastique étendue en amont de la fissure.

Guild<sup>(33)</sup> et Dijkstra<sup>(32)</sup> montrent de plus que le module de compressibilité,  $K$ , de l'élastomère est aussi un facteur important dans l'influence de la cavitation sur le cisaillement. En effet si  $K$  est faible, la cavitation modifie peu les valeurs de la contrainte de Von Mises. A l'opposé, avec un  $K$  élevé, la cavitation de l'élastomère provoquera une forte augmentation de cette contrainte.

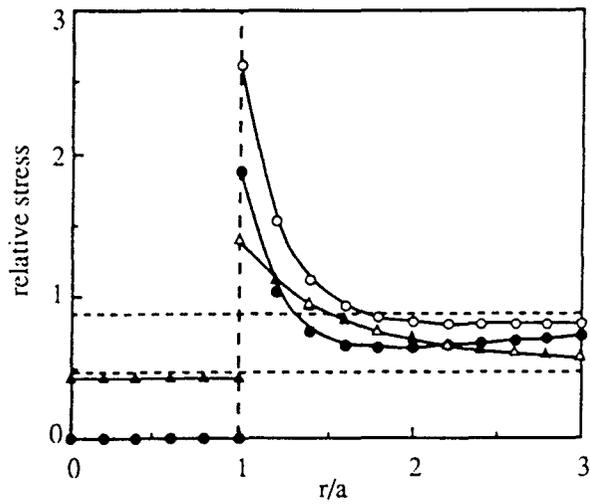


figure 11 : Contraintes relatives à  $\sigma_y$  en traction uniaxiale  
 Contrainte de Von Mises : ( $\circ$ ) avant cavitation, ( $\bullet$ ) après cavitation  
 Contrainte hydrostatique : ( $\Delta$ ) avant cavitation, ( $\blacktriangle$ ) après cavitation (32)

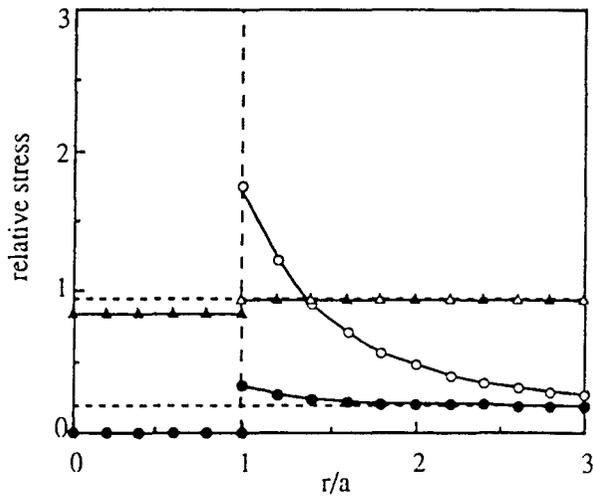


figure 12 : Contraintes relatives à  $\sigma_y$  en traction biaxiale  
 Contrainte de Von Mises : ( $\circ$ ) avant cavitation, ( $\bullet$ ) après cavitation  
 Contrainte hydrostatique : ( $\Delta$ ) avant cavitation, ( $\blacktriangle$ ) après cavitation (32)

### III. 3 - Distance interparticulaire critique

Wu<sup>(34,35)</sup> a mis en évidence une transition brutale de la résistance à l'impact avec passage d'un comportement fragile à un comportement ductile. Ainsi à une fraction volumique donnée correspond un diamètre de particule critique,  $d_c$  auquel a lieu la transition. Cela correspond alors à une distance interparticulaire critique,  $\tau_c$ .

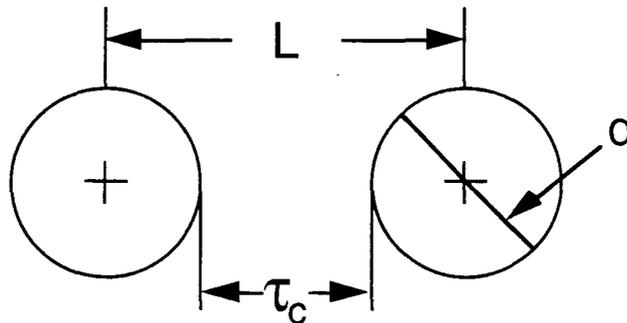


figure 13 : Distance interparticulaire critique

$$\tau_c = d_c \left( k(\pi / 6 \Phi)^{1/3} - 1 \right)$$

où  $\Phi$  est la fraction volumique de particules d'élastomère et  $k$  une constante géométrique dépendant de l'arrangement des particules de seconde phase. Selon Wu,  $\tau_c$  est indépendante de  $d_c$  et de  $\Phi$  et est par conséquent un paramètre intrinsèque à la matrice.

Cependant Borggreve<sup>(36)</sup> montre que la transition a lieu pour des distances interparticulaires critiques différentes selon la nature de l'élastomère. De plus l'effet de la température est différent selon la nature de l'élastomère. Le mélange PA6/EPR présente une résistance à l'impact optimum avec la température alors que la résistance du système PA6/EPDM augmente de manière monotone. Les meilleures propriétés à l'impact sont obtenues pour des systèmes contenant un élastomère de faible module d'Young.

### III . 4 - Les mécanismes de renforcement

L'introduction de la notion de distance interparticulaire critique permet de préciser le mécanisme de recouvrement de champs de contraintes.

En effet il existe en tête de fissure un état de contrainte triaxial qui favorise la cavitation ou la décohésion des particules d'élastomère. Selon la distance interparticulaire du système cela mène à deux comportements différents :

Si  $\tau > \tau_c$  il y aura croissance d'une fissure instable d'où une rupture fragile.

Si  $\tau < \tau_c$  un important cisaillement est généré entre les particules qui permet de relaxer l'énergie élastique. Il y a alors émoussement de la fissure par cavitation et/ou fort cisaillement au sein de la matrice (blanchiment), ce qui favorise la croissance d'une fissure stable et une rupture ductile <sup>(35)</sup>.

La transition peut être modélisée par une loi de percolation. En effet, compte tenu de la répartition aléatoire des particules du matériau réel, à l'intérieur de l'échantillon coexistent des ligaments d'épaisseurs supérieures à  $\tau_c$  difficilement déformables, mais aussi d'autres d'épaisseurs inférieures à  $\tau_c$  où la plasticité est promue. La plasticité débute dans les ligaments étroits et lorsque ceux-ci sont reliés elle se répand dans toute la zone. La transition est donc due à un phénomène de connectivité des ligaments de matrice cisailés<sup>(37,38)</sup>.

Cette loi de percolation a été aussi vérifiée par Weng<sup>(39)</sup> dans le polypropylène et par Gloaguen<sup>(40)</sup> dans le PMMA.

### III . 5 - Cavitation des particules d'élastomère

Les mécanismes décrits précédemment montrent l'importance de la cavitation des particules d'élastomère. Selon sa capacité à nucléer de la cavitation le renfort sera plus ou moins efficace. Certains auteurs ont établi des modèles pour prédire l'apparition de la cavitation au sein d'une particule. Bucknall développe de plus une approche plus globale de la cavitation incluant la création de "bandes dilatationnelles" entre particules cavitées.

### III . 5 . 1 - Critères de cavitation d'une particule élastomère

Le premier modèle a été proposé par Gent<sup>(41,42)</sup>. L'hypothèse de base est la présence de microvides de taille suffisamment importante (diamètre > 0,5 mm) pour pouvoir négliger les termes d'énergie de surface. La contrainte critique permettant de faire croître la cavité est alors :

$$\sigma_{\text{cav}} = \frac{5}{2} G$$

avec  $G$ , module de cisaillement de l'élastomère.

Cependant la probabilité de présence de microvides aussi importants au sein du renfort est peu probable du fait de la faible taille des particules utilisées dans les mélanges.

De plus dans la réalité, il existe des contraintes supplémentaires dues aux recouvrements de champs de contraintes et aux effets thermiques induits par la mise en oeuvre du matériau. La différence de coefficient de dilatation est notable entre les deux matériaux, et de ce fait avant même toute application d'une contrainte extérieure le renfort est soumis à une tension hydrostatique. Dijkstra<sup>(32)</sup> modélise cette composante pour un refroidissement rapide et une matrice infiniment rigide :

$$\sigma_{\text{th}} = 3 K_2 \Delta T (\alpha_2 - \alpha_1)$$

avec  $K_2$  module de compressibilité du renfort,  $\Delta T$  la différence entre la  $T_g$  de la matrice et la température ambiante,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les coefficients de dilatation thermique du renfort et de la matrice respectivement.

En tenant compte de ce terme dû aux contraintes thermiques la contrainte réelle de cavitation devient :

$$\sigma_{\text{cav}} = \Phi \sigma_{\text{cav,m}} + \sigma_{\text{th}}$$

avec  $\sigma_{\text{cav,m}}$  la contrainte macroscopique d'apparition de la cavitation et  $\Phi$  le rapport entre la contrainte hydrostatique dans l'élastomère et la contrainte appliquée.

De plus Dijkstra montre que le modèle de Gent s'adapte mieux aux résultats expérimentaux si au lieu du module de cisaillement,  $G$  on considère le module de compressibilité,  $K$ .

Une autre approche a été envisagée par Bucknall<sup>(43)</sup>. Elle est fondée sur la théorie des milieux poreux de Berg et permet d'accéder à un critère énergétique. Les hypothèses de base sont les suivantes :

- Les défauts les plus importants dans la particule soumise à une tension triaxiale sont des microvides de quelques nanomètres de diamètre.
- Ces microvides vont croître si la relaxation d'énergie de déformation volumique emmagasinée est suffisante pour augmenter la surface du vide et pour étirer les couches d'élastomère environnantes.

L'énergie de déformation de la particule avant cavitation est :

$$U_0 = \frac{2}{3} \pi K R^3 (\Delta v_0)^2$$

avec K, module de compressibilité de l'élastomère, R le rayon de la particule d'élastomère et  $\Delta v_0$  la variation de volume.

D'après les hypothèses émises précédemment l'énergie de la particule après création d'une cavité de rayon r devient :

$$U = \frac{2}{3} \pi K R^3 \left( \Delta v_0 - \frac{r^3}{R^3} \right)^2 + 4 \pi r^2 \Gamma + 2 \pi G \rho F(\lambda_f)$$

avec  $\Gamma$ , la tension surfacique de l'élastomère, G, le module de cisaillement,  $\rho$ , le rapport de densité de l'élastomère avant et après la cavitation et  $F(\lambda_f)$ , une fonction de son étirement à la rupture.

L'étude de l'évolution du rapport  $U/U_0$  en fonction de R montre que la cavitation aura lieu préférentiellement dans les particules de taille importante.

Groeninckx<sup>(44,45)</sup> arrive à des résultats similaires avec un modèle énergétique comparable. Il montre de plus que pour le système PVC/élastomère la cavitation interne et la décohésion interfaciale influencent de la même manière l'état de contrainte triaxial en tête de fissure.

### III . 5 . 2 - Propagation de "bandes dilatationnelles"

Les critères proposés précédemment rendent compte de la cavitation d'une seule particule dans un milieu homogène. Dans les matériaux réels la cavitation est de plus influencée par la présence des autres particules et des phénomènes plus globaux vont intervenir.

La combinaison de résultats en microscopie optique et à balayage avec une étude de diffusion aux petits angles a permis à Breuer<sup>(46)</sup> de conclure que le blanchiment dans le système PVC / élastomère est dû à la cavitation des particules. Ces cavités sont alignées dans des bandes orientées à un angle de 55 à 64° par rapport à la direction de sollicitation.

L'association des particules cavitées avec des phénomènes de cisaillement a été de plus mise en évidence par Yee<sup>(47)</sup> et par Speroni<sup>(48)</sup>.

Bucknall<sup>(43,49)</sup> interprète ces résultats à partir d'un modèle basé sur la cavitation de particules élastomères suivie par la formation de "bandes dilatationnelles". Il s'agit de zones d'écoulement qui combinent du cisaillement dans un plan avec une extension cavitationnelle dans une direction normale à ce même plan. La propagation de cette zone est favorisée par la présence de particules élastomères dans ce plan. Comme la bande induit des champs de contraintes et de déformations importants à son extrémité elle va de plus faciliter la cavitation des particules voisines. Par contre la rencontre avec une particule de taille trop faible pour caviter provoque l'arrêt de la bande dilatationnelle. (figure 14)

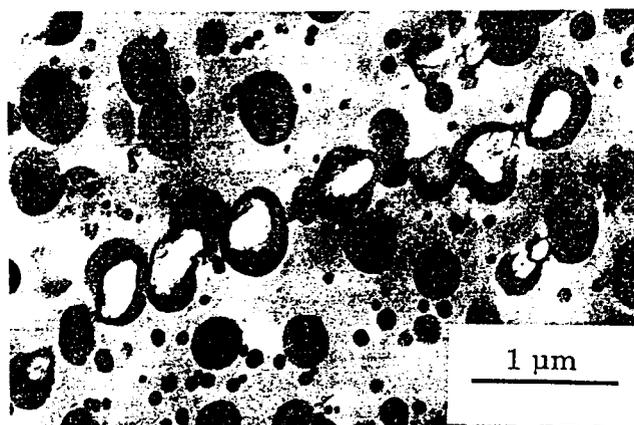


figure 14 : Observation d'une bande dilatationnelle dans du PA6 renforcé <sup>(49)</sup>

D'un point de vue théorique la propagation de la bande dilatationnelle est décrite par la figure 15.

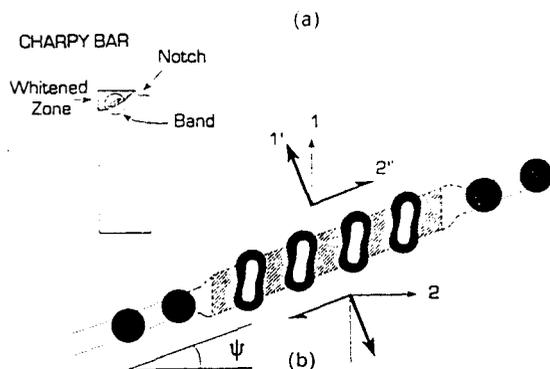


Figure 15 : Développement d'une bande dilatationnelle (49)

$\psi$ , l'angle de propagation par rapport à la direction de sollicitation est défini par :

$$\tan 2\psi = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\epsilon}}$$

avec  $\dot{\gamma}$  la vitesse de déformation par cisaillement et  $\dot{\epsilon}$  la vitesse de déformation selon l'axe principal.

Lors d'un phénomène de cisaillement pur, il n'y a pas de cavités et la bande se propage à  $\psi=45^\circ$ . L'introduction des vides par la cavitation des particules fait chuter l'angle  $\psi$ , ce qui est en accord avec les valeurs trouvées par Breuer. Au-delà d'une fraction volumique de vide d'environ 50%, la valeur de  $\psi$  est nulle. Cela correspond alors à un mécanisme de craze.

Ce modèle permet donc d'expliquer les phénomènes coopératifs de cavitation qui ont lieu dans certains systèmes renforcés par des particules élastomères.

## IV - LES SYSTEMES HYBRIDES

Nous avons décrit précédemment les deux types de systèmes binaires utilisés pour modifier les propriétés d'une matrice polymère. Leurs comportements respectifs peuvent être résumés de la manière suivante :

- L'introduction de particules rigides améliore essentiellement la rigidité du système mais provoque généralement sa fragilisation.
- A l'opposé l'addition d'une phase élastomère augmente la résistance à la rupture mais cela s'effectue au détriment de la rigidité.

L'addition conjointe des deux types de particules semble être une voie pour optimiser la résistance à la rupture du matériau sans pour autant perdre en rigidité. De tels composites appelés systèmes hybrides ont d'abord été étudiés sur la base des matrices époxy. Quelques auteurs se sont intéressés plus récemment aux systèmes à matrice thermoplastique.

### IV . 1 - Matrice époxy

Ce type de renforcement a été largement étudié dans les époxy, à la fois sous l'angle de la plasticité et de la rupture.

#### IV . 1 . 1 - Influence du taux de renfort à taux d'élastomère constant

Kinloch<sup>(50,51)</sup> a étudié l'effet du taux de billes de verre sur un système époxy / 15% d'élastomère avec ou sans traitement des billes par un silane.

La contrainte à l'écoulement en compression augmente avec le taux de billes de verre pour le système époxy / verre mais reste constante et même chute aux forts taux pour le système époxy / verre / élastomère (figure 16). L'étude en microscopie montre que la présence d'élastomère favorise la décohésion autour des billes de verre. Le traitement supplémentaire par un silane empêche cette décohésion. Les valeurs de  $\sigma_y$  sont alors plus élevées et augmentent avec le taux de billes.

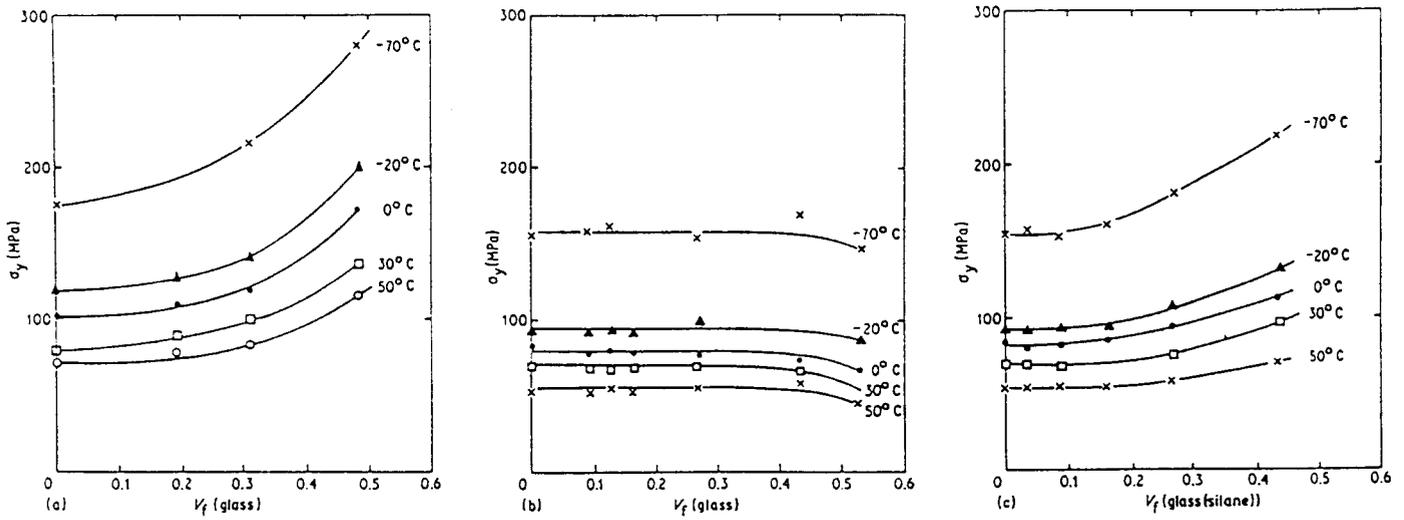


figure 16 : Évolution de  $\sigma_y$  avec le taux de billes de verre. (a) époxy / verre, (b) époxy / verre / élastomère, (c) époxy / verre (silane) / élastomère (51)

Il existe un comportement optimum de la résistance à la rupture pour environ 10% de verre. La résistance à la fissuration est encore améliorée par l'utilisation du silane pour les essais à haute température (figure 17).

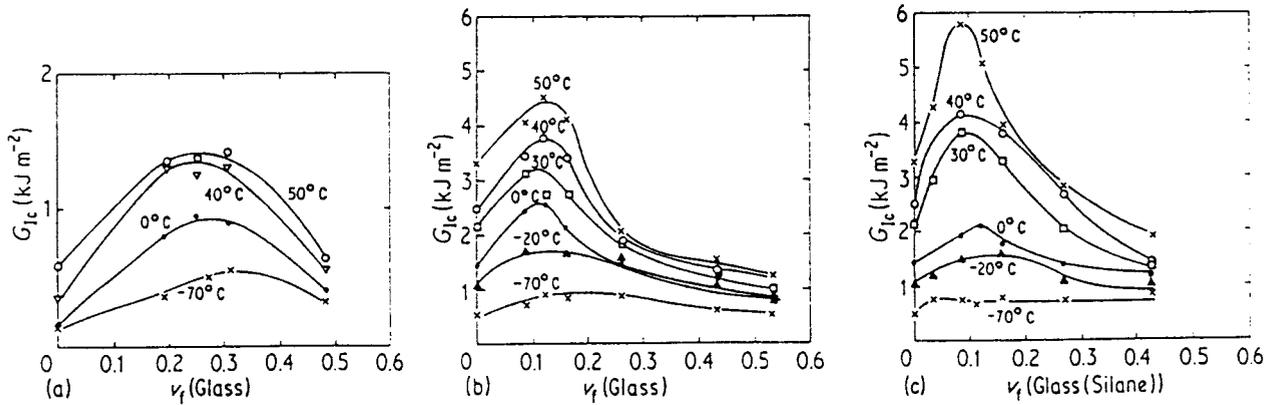


figure 17 : Évolution de  $G_{1c}$  avec le taux de billes de verre. (a) époxy / verre, (b) époxy / verre / élastomère, (c) époxy / verre (silane) / élastomère (51)

L'étude des faciès de rupture montre l'existence de deux mécanismes différents responsables de l'amélioration du renforcement. Les particules rigides participent à l'ancrage de la fissure alors que les particules d'élastomère provoquent l'émoussement de la fissure en favorisant le cisaillement.

Le mécanisme de renforcement de ces systèmes hybrides résulte donc de la combinaison des contributions individuelles observées dans les systèmes époxy / élastomères et époxy / particules rigides (figure 18 et 19).



figure 18 : Mécanisme de crack-pinning dans les hybrides (51)

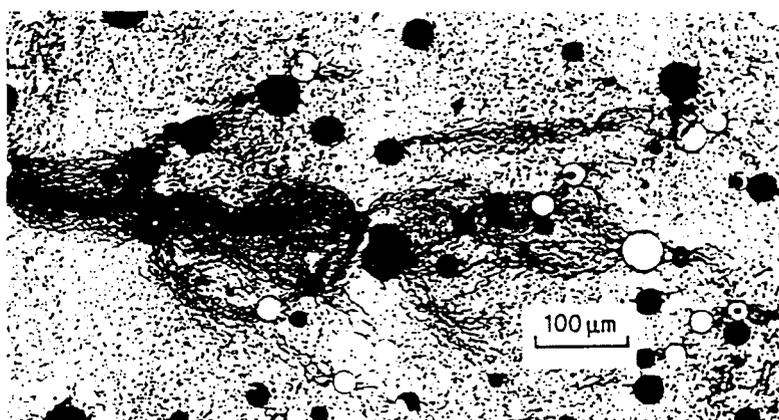


figure 19 : Mécanisme d'émoussement de la fissure dans les hybrides (51)

Low<sup>(52)</sup> constate des résultats semblables avec des particules de zircon et montre de plus que la présence de l'élastomère améliore la capacité de ces particules à générer du crack-pinning. Maazouz<sup>(53)</sup> observe également un maximum dans l'évolution de l'énergie de rupture avec le taux de billes de verre.

Pearson<sup>(54)</sup> montre que l'utilisation de particules de verre creuses induit les mêmes effets. Cependant il ne constate pas la présence de crack-pinning. Le renforcement dû aux particules rigides est provoqué par la création de microfissures à l'extrémité de la fissure principale.

L'utilisation de fibres courtes d'aluminium et de copeaux de métal engendre des comportements différents. Les composites à fibres d'aluminium présentent aussi une composition optimum mais il n'y a pas de crack-pinning. Le renforcement est alors assuré par la décohésion et le pull-out de la fibre. Les lambeaux de métal favorisent le cisaillement comme les particules d'élastomères. L'énergie de rupture présente alors une augmentation continue avec le taux de métal<sup>(52)</sup>.

#### IV . 1 . 2 - Influence du taux d'élastomère à taux de renfort constant

Vallo<sup>(55)</sup> montre l'existence d'une modification de morphologie avec le passage de domaines sphériques bien dispersés à une structure co-continue au delà de 20% d'élastomère.

La contrainte à l'écoulement en compression décroît avec le taux d'élastomère mais présente des valeurs plus élevées en présence de 25% de particules rigides (figure 20).

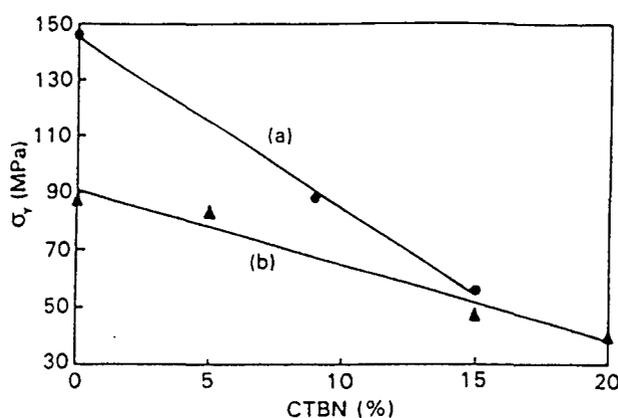


figure 20 : Évolution de la contrainte à l'écoulement en fonction du taux d'élastomère <sup>(55)</sup>

De même le comportement à la rupture est meilleur pour les systèmes hybrides et il présente un maximum à 10% d'élastomère (figure 21).

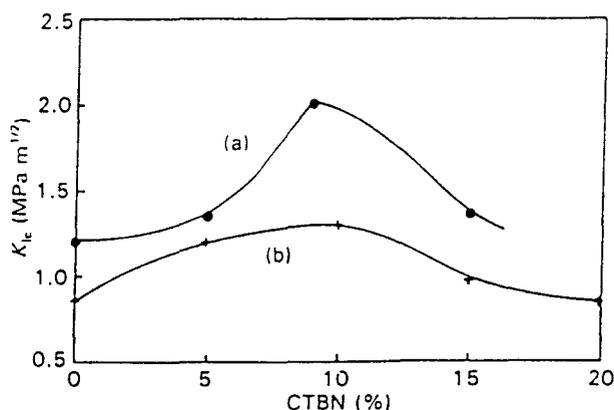


figure 21 : Évolution de la résistance à la rupture avec le taux d'élastomère (55)

L'amélioration constatée entre 0 et 10% est due au cisaillement localisé provoqué par la cavitation des particules, qui de plus augmente avec le taux d'élastomère. Cependant le changement de morphologie après 10% provoque une diminution abrupte des propriétés. En effet la structure est telle que la fissure a besoin de faibles contraintes pour se propager. La présence de billes de verre ne permet pas d'empêcher ce comportement catastrophique.

Maazouz et al (53) n'observent pas de changement de morphologie et constatent que le facteur d'intensité de contrainte critique,  $K_{1c}$ , présente une augmentation nette au-delà de 5% d'élastomère. Cet effet est attribué à la coexistence de différents mécanismes de renforcement. En effet le mécanisme initial est l'émoussement de la fissure par le cisaillement généré par les inclusions élastomères. Mais de plus la présence des billes de verre induit des recouvrements de champs de contraintes qui favorisent la cavitation des particules élastomères avoisinantes, ce qui amplifie le cisaillement autour de ces particules. Le renforcement global ne peut plus alors être considéré comme une simple addition des mécanismes élémentaires.

Ces résultats soulignent l'importance de l'influence de l'élaboration du mélange sur la réponse mécanique des systèmes hybrides. Ce problème s'avère particulièrement crucial dans les systèmes à matrice thermoplastique.

#### IV . 2 - Matrices thermoplastiques

La mise en oeuvre de composés ternaires est plus délicate dans une matrice thermoplastique. En effet la morphologie de tels systèmes est relativement complexe. Un tel système présente généralement au sein de la matrice des particules rigides, des particules d'élastomère et des particules rigides entourées d'élastomère.

De nombreux auteurs<sup>(56,57)</sup> se sont intéressés aux facteurs influençant la morphologie, dans l'optique d'obtenir l'une des deux situations limites suivantes :

- Séparation totale de l'élastomère et des particules rigides
- Encapsulation totale des particules rigides par l'élastomère.

Jancar<sup>(58)</sup> obtient ces deux morphologies limites en jouant sur la polarité des composants. Dans un système de base PP/EPR/CaCO<sub>3</sub>, le greffage de groupements anhydride maléique (MAH) sur le PP promeut une bonne adhésion entre la matrice et les charges minérales ce qui provoque la séparation du système. A l'opposé l'introduction de groupements MAH au sein de l'élastomère favorise l'adhésion élastomère/renfort rigide, donc l'encapsulation des charges minérales. Il est nécessaire d'avoir au moins 1,5% de MAH dans le PP ou dans l'EPR pour obtenir les morphologies limites et non plus un mélange des deux (figure 22).

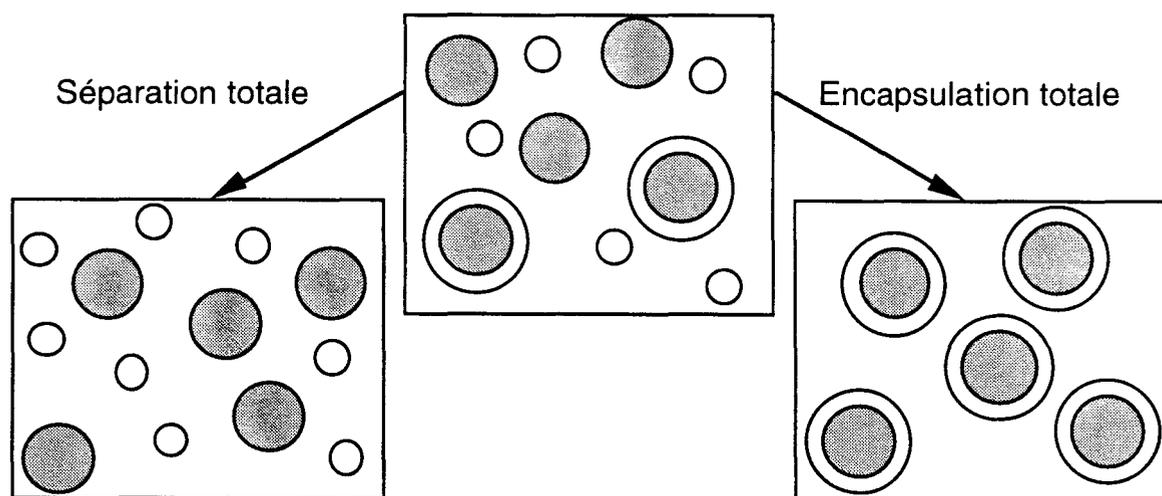


figure 22 : Différentes morphologies des systèmes ternaires

Les résultats mécaniques obtenus par Jancar<sup>(58-60)</sup> sont résumés dans le tableau suivant :

		10% EPR dans le PP Augmentation % CaCO <sub>3</sub>	30% CaCO <sub>3</sub> Augmentation % EPR
Séparation	M	Augmentation	Diminution
	$\sigma_y$	Augmentation (1)	Diminution (2)
	G <sub>1c</sub>	Diminution	Augmentation
Encapsulation	M	-	Diminution
	$\sigma_y$	-	Diminution
	G <sub>1c</sub>	-	Augmentation

Lorsque le taux d'élastomère croît dans le système à 30% de taux de renfort, les évolutions des différents paramètres sont similaires à celles des systèmes polymère / élastomères, avec cependant une matrice équivalente plus rigide. De même les mélanges PP / 10% EPR à taux de CaCO<sub>3</sub> variables présentent globalement des tendances comparables à celles des systèmes binaires polymère / particules rigides. Il faut cependant commenter certains de ces résultats.

(1) L'augmentation du taux de CaCO<sub>3</sub> dans le système ternaire entraîne une amélioration de  $\sigma_y$  car les groupements MAH dans le PP, si ils assurent la séparation charge / élastomère, induisent en outre une très bonne adhésion entre la matrice et les particules rigides.

(2) L'introduction de l'élastomère dans le mélange PP / CaCO<sub>3</sub> abaisse la valeur de  $\sigma_y$ . Cependant le rapport  $\sigma_y$  ternaire /  $\sigma_y$  PP/EPR est supérieur au rapport  $\sigma_y$  PP/CaCO<sub>3</sub> /  $\sigma_y$  PP pur . La présence des charges minérales diminue donc l'effet de promotion du cisaillement par les particules d'élastomère.

Pour un système totalement encapsulé les valeurs de module sont inférieures à celles d'un système séparé car le complexe EPR / CaCO<sub>3</sub> constitue une particule de rigidité inférieure.

De même la contrainte à l'écoulement est moins élevée que celle du système séparé. En effet le procédé d'encapsulation réduit les contraintes triaxiales provoquées par le renfort rigide.

Les résultats de rupture dans le cas de l'encapsulation sont améliorés car il y a alors passage d'une rupture par crazing à un mécanisme de cisaillement. En effet la charge encapsulée ne peut plus être considérée comme une particule rigide.

Il est intéressant de cibler les compositions où à la fois le module et la résistance à la rupture sont améliorés. Pour 30% de particules rigides ceci est vérifié pour les taux d'élastomères supérieurs à 5% dans le cas de la séparation et inférieurs à 7% pour l'encapsulation.

Les systèmes hybrides présentent en général des comportements qui résultent de la combinaison des mécanismes de renforcement des deux types de mélanges binaires. Des phénomènes de synergie semblent donc possibles dans certains systèmes, mais les travaux actuels ne permettent pas de dégager de conclusions générales quant à l'existence d'un composé optimum.

Toutefois, il a été mis en évidence le rôle prépondérant de la nature de la matrice et de ses mécanismes de plasticité intrinsèque pour l'obtention d'un tel produit. De plus la maîtrise de la mise en oeuvre des mélanges est un point crucial quant aux propriétés finales de ces systèmes.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 : J.C.M. Li, J.B.C. Wu, *J. Mat. Sci.*, **11**, 434 (1976)
- 2 : J.B.C. Wu, J.C.M. Li, *J. Mat. Sci.*, **11**, 445 (1976)
- 3 : J.C.M. Li, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 750 (1984)
- 4 : R.M. Caddell, R.S. Raghava, A. G. Atkins, *Mater. Sci. Eng.*, **13**, 113 (1974)
- 5 : R.P. Kambour, *Polym.*, **3**, 143 (1964)
- 6 : E.J. Kramer, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 761 (1984)
- 7 : E.J. Kramer, L.L. Berger, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 1 (1990)
- 8 : A.S. Argon, R.E. Cohen, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 301 (1990)
- 9 : I. Narisawa, M. Ishikawa, *Adv. Polym. Sci.*, **91/92**, 353 (1990)
- 10 : A. Revillon, *Double liaison, Physique et Chimie des peintures et adhésifs*, **463**, 10 (1994)
- 11 : K. Mitsuishi, S. Kodama, H. Kawasaki, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1069 (1985)
- 12 : S. N. Maiti, B. H. Lopez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 353 (1992)
- 13 : J. Jancar, A. Dianselmo, A. T. Dibenedetto, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1394 (1992)
- 14 : S. Sahu, L. J. Broutman, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 91 (1972)
- 15 : L. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97 (1966)
- 16 : G. Levita, A. Marchetti, A. Lazzeri, *Polym. Comp.*, **10**, 39 (1989)
- 17 : P. K. Mallick, L.J. Broutman, *Mat. Sci. Eng.*, **18**, 63 (1975)
- 18 : T. Vu-Khanh, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **70/71**, 225 (1993)
- 19 : J. Jancar, A.T. Dibenedetto, A. Dianselmo, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 559 (1993)
- 20 : M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, K. Ishikawa, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B22(4)**, 601 (1983)
- 21 : M.E.J. Dekkers, D. Heikens, *J. Mat. Sci.*, **19**, 3271 (1984)
- 22 : M.E.J. Dekkers, D. Heikens, *J. Mat. Sci.*, **18**, 3281 (1983)
- 23 : M.E.J. Dekkers, D. Heikens, *J. Mat. Sci.*, **20**, 3865 (1985)
- 24 : M.E.J. Dekkers, D. Heikens, *J. Mat. Sci.*, **20**, 3873 (1985)
- 25 : F.J. Guild, R.J. Young, *J. Mat. Sci.*, **24**, 298 (1989)
- 26 : R.A. Pearson, A.F. Yee, *J. Mat. Sci.*, **26**, 3828 (1991)
- 27 : L.R.F. Rose, *Mech. Mater.*, **8**, 11 (1987)
- 28 : Q. Fu, G. Wang, J. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 673 (1993)
- 29 : Q. Fu, G. Wang, C. Liu, *Polym.*, **36**, 2397 (1995)

- 30 : C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977)
- 31 : F.J. Guild, R.J. Young, *J. Mat. Sci.*, **24**, 2454 (1989)
- 32 : K. Dijkstra, Thèse de Doctorat de l'Université de Twente, 1993
- 33 : F.J. Guild, A.J. Kinloch, *J. Mat. Sci.*, **30**, 1689 (1995)
- 34 : S. Wu, *Polym.*, **26**, 1855 (1985)
- 35 : S. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 549 (1988)
- 36 : R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, J. Shuijer, *Polym.*, **30**, 71 (1989)
- 37 : A. Margolina, S. Wu, *Polym.*, **29**, 2170 (1989)
- 38 : R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, H.M. Eichenwald, *Polym.*, **30**, 78 (1989)
- 39 : Z. Weng, L.Quang, Q. Zongneng, *J. Polym. Sci.*, **12**, 229 (1993)
- 40 : J.M. Gloaguen, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, 1992
- 41 : A. N. Gent, D.A. Tompkins, *J. Polym. Sci.* , **A-2**, **7**, 1483 (1969)
- 42 : K. Cho, A.N. Gent, *J. Mat Sci.*, **23**, 141 (1988)
- 43 : A. Lazzeri, C.B. Bucknall, *J. Mat. Sci.*, **28**, 6799 (1993)
- 44 : D. Dompas, G. Groeninckx, *Polym.*, **35**, 4743 (1994)
- 45 : D. Dompas, G. Groeninckx, M. Isogawa, T. Hasegawa, M. Kadokura, *Polym.*, **36**, 437 (1995)
- 46 : H. Breuer, F. Haaf, J. Stabenow, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B14**, 387 (1977)
- 47 : A. F. Yee, R.A. Pearson, "Fractography and Failure Mechanisms in Polymers and Composites", Ed. A. C. Roulin-Moloney (Elsevier, London, 1989)
- 48 : F. Speroni, E. Castoldi, P. Fabri, T. Casiraghi, *J. Mat. Sci.*, **24**, 2164 (1989)
- 49 : A. Lazzeri, C.B. Bucknall, *Polym.*, **36**, 2895 (1995)
- 50 : R.J. Young, D.L. Maxwell, A.J. Kinloch, *J. Mat. Sci.*, **21**, 380 (1986)
- 51 : A.J. Kinloch, D.L. Maxwell, R.J. Young, *J. Mat. Sci.*, **20**, 4169 (1985)
- 52 : I.M. Low, S.Bandyopadhyay, Y.W. Mai, *Polym. Inter.*, **27**, 131 (1992)
- 53 : A. Maazouz, H. Sautereau, J.F. Gerard, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 615 (1993)
- 54 : R.A. Pearson, A.K. Smith, A.F. Yee, 2<sup>nd</sup>e International Conference on "Deformation and Fracture of Composites", Manchester, 1993
- 55 : C.I. Vallo, L. Hu, P.M. Frontini, R.J.J. Williams, *J. Mat. Sci.*, **29**, 2481 (1994)
- 56 : B. Pukansky, F. Tudos, J. Kolarik, F. Lednicky, *Polym. Comp.*, **11**, 69 (1990)
- 57 : C. Scott, H. Ishida, F.H.J. Maurer, *Polym. Comp.* **13**, 237 (1992)
- 58 : J. Jancar, A.T. Dibenedetto, *J. Mat. Sci.*, **29**, 4651 (1994)
- 59 : J. Jancar, A.T. Dibenedetto, *J. Mat. Sci.*, **30**, 1601 (1995)
- 60 : J. Jancar, A.T. Dibenedetto, *J. Mat. Sci.*, **30**, 2438 (1995)

*CHAPITRE II :*

---

**MATERIAUX**

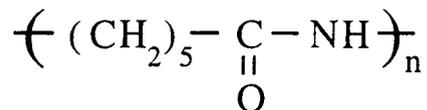
## SOMMAIRE

<b>I - PRESENTATION DES MATERIAUX.....</b>	<b>32</b>
I . 1 - La matrice polyamide .....	32
I . 2 - Le renfort rigide .....	33
I . 3 - Les élastomères .....	33
I . 4 - Les mélanges.....	34
<b>II - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE.....</b>	<b>36</b>
II . 1 - Analyse enthalpique différentielle.....	36
II . 2 - Analyse viscoélastique dynamique.....	38
II . 3 - Etude du conditionnement.....	40
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>43</b>

## I - PRESENTATION DES MATERIAUX

### I.1 - La matrice polyamide

La matrice polymère utilisée au cours de ce travail est du polyamide 6, dont la formule est :



Il s'agit d'un thermoplastique semi-cristallin qui possède des liaisons fortes entre les groupements amides des chaînes voisines, ce qui facilite la cristallisation. Selon l'arrangement des liaisons hydrogènes les lamelles cristallines se présentent sous deux structures différentes. Le type  $\alpha$  est en conformation zigzag planaire, alors que le type  $\gamma$  présente une structure en hélice avec dans les deux cas une cellule monoclinique (figure 1)<sup>(1-3)</sup>. La bonne flexibilité des chaînes lui confère une température de transition vitreuse assez basse pour un matériau possédant des liaisons hydrogènes. Le polyamide utilisé pour cette étude possède une masse moléculaire en poids de 30000 g/mol. Ce poids moléculaire peu élevé résulte en une faible viscosité dans les conditions de mise en oeuvre.

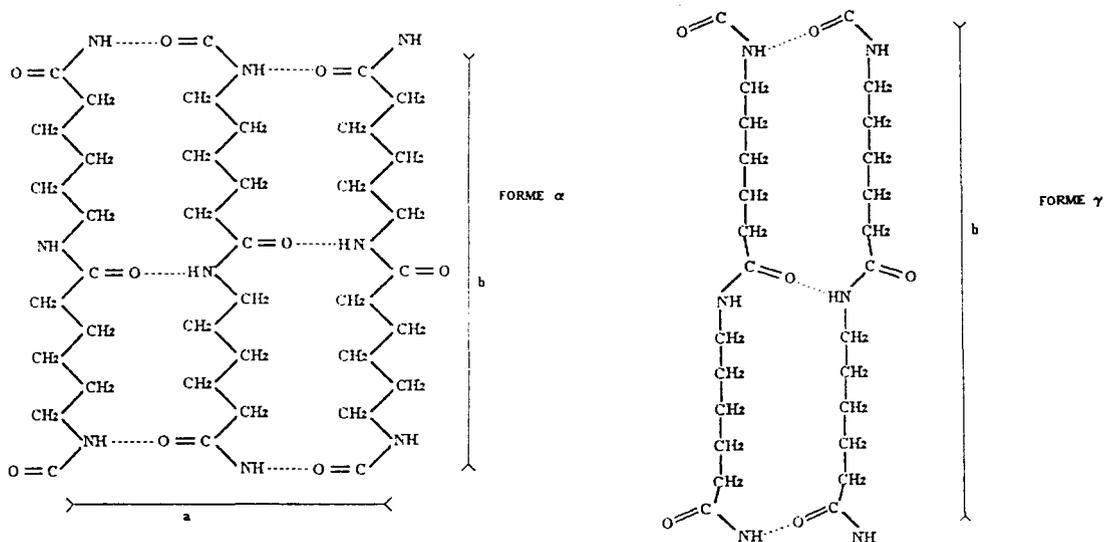


figure 1 : Structure des deux types de cristaux

Le polyamide étant fortement hydrophile, il est nécessaire de prendre des précautions lors de la mise en oeuvre en effectuant un séchage préliminaire des granulés. La présence d'eau entraîne une plastification du matériau qui se manifeste par un abaissement de la température de transition vitreuse. Le matériau plastifié est alors plus ductile.

Les polyamides présentent généralement une bonne résistance à la fatigue et au fluage ainsi qu'à l'amorçage de fissures mais ils sont peu résistants à leur propagation. L'incorporation d'une seconde phase élastomère est fréquemment utilisée pour palier à ce défaut.<sup>(4-6)</sup>

### **I . 2 - Le renfort rigide**

Le renfort utilisé est le carbonate de calcium qui est couramment employé dans l'industrie pour améliorer, entre autre, la rigidité des thermoplastiques. Sa forme peut être assimilée à celle d'une sphère. Le diamètre moyen des particules est de 1  $\mu\text{m}$ , avec 85% des particules de diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ .

Le carbonate de calcium subit un traitement de surface pour améliorer sa mise en oeuvre. En effet les problèmes d'agrégation sont fréquents surtout aux forts taux de charges. Le traitement assure donc une bonne dispersion des particules au détriment de l'adhésion renfort / matrice.

De plus le traitement de surface provoque une forte hydrophobie de la charge, propriété intéressante pour les mélanges à base de polyamide, très sensibles à l'humidité.

### **I . 3 - Les élastomères**

Comme nous l'avons évoqué au chapitre bibliographique la mise en oeuvre des mélanges ternaires est délicate car il faut assurer une morphologie équivalente dans tous les systèmes. La solution la plus satisfaisante actuellement consiste à incorporer des particules de latex, dites "core-shell". Il s'agit de particules qui possède un coeur élastomère sur lequel est greffé une coquille rigide (figure 2).

La fabrication de telles particules permet d'obtenir un diamètre bien défini. La particule possède le comportement d'un élastomère classique, la coquille assurant l'interaction avec la matrice.

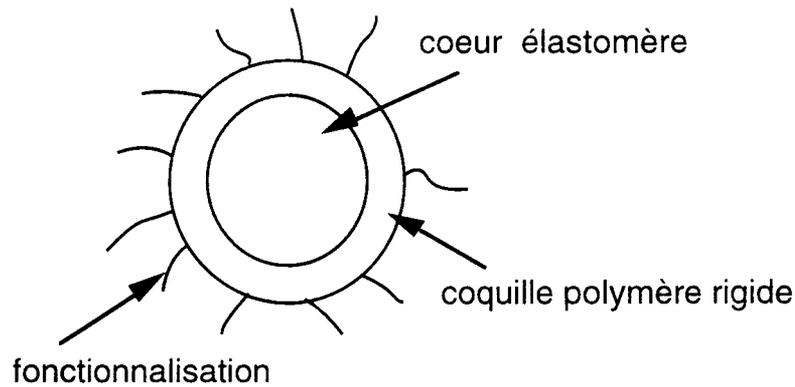


figure 2 : Schéma d'un core-shell

A la surface de la coquille ont été greffés des groupements fonctionnels susceptibles de créer des liaisons chimiques avec la matrice. La qualité de l'adhésion est alors reliée au degré de fonctionnalisation. Nous envisagerons les deux cas suivants :

Core-shell de type I (CSI) : faible adhésion

Core-shell de type II (CSII) : adhésion élevée

Les photos de microscopie réalisée sur des échantillons cryofracturés révèlent ces différences de niveau d'adhésion (figure 3 et 4).

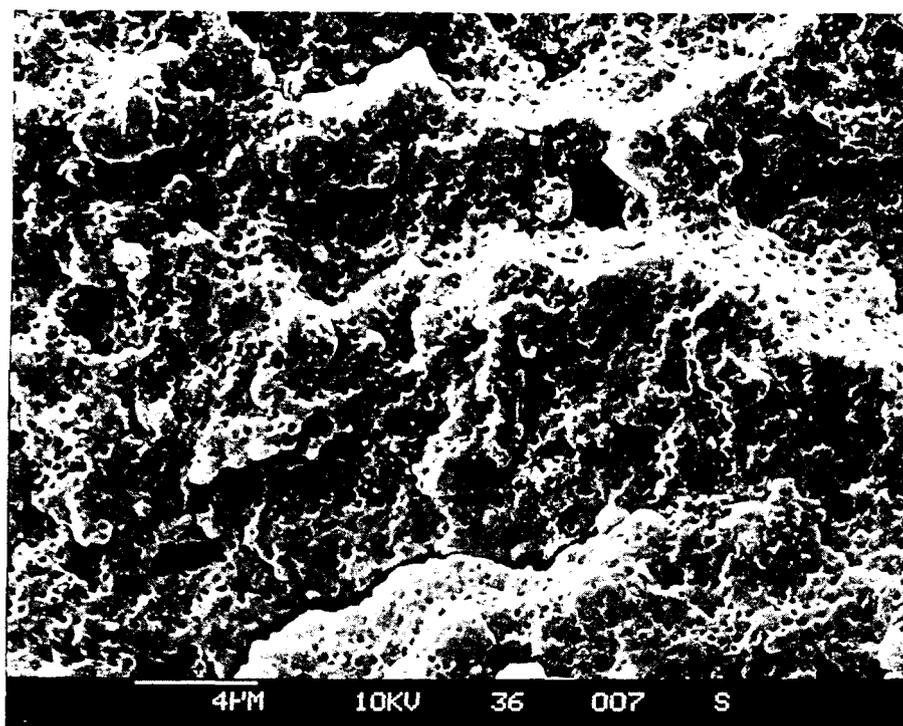
Le cœur élastomère est constitué respectivement d'acrylate de butyle et de MBS, pour CSI et CSII. Tous deux possèdent une coquille de PMMA et la fonctionnalisation est réalisée par des groupements acides. Leurs diamètres respectifs sont de 200 nm et 450 nm.

#### I . 4 - Les mélanges

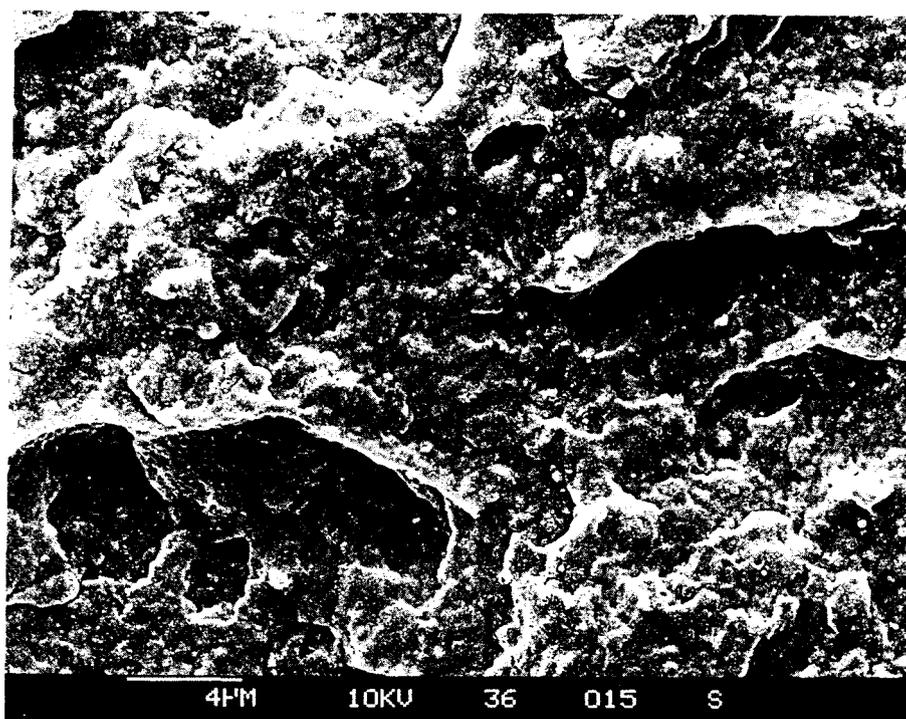
Les mélanges de PA6 / CaCO<sub>3</sub>, ainsi que les systèmes ternaires avec chaque type de core-shell ont été mis en oeuvre au CERDATO ( ELF ATOCHEM, Serquigny).

Les mélanges sont réalisés par extrusion dans un malaxeur BUSS à une température d'environ 235°C. Les produits sont ensuite moulés par injection en plaques de 2 et 6 mm d'épaisseur (100\*100 mm<sup>2</sup>) ainsi qu'en barreaux de 80\*10\*4 mm<sup>3</sup>.

Dans ce travail les compositions des mélanges sont présentées en pourcentage volumique.



*figure 3 : PA6 /10,4% CaCO<sub>3</sub> /20,7% CSI*



*figure 4 : PA6 /10,4% CaCO<sub>3</sub> /20,7% CSII*

## II - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

### II.1 - Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle permet d'étudier la cristallinité des matériaux. Les essais sont réalisés sur un calorimètre Perkin Elmer DSC 7, avec une vitesse de chauffe de 20°/mn.

La figure 5 présente l'allure de la courbe du PA6 pur. Nous constatons la présence à T = 222°C d'un pic de fusion très large. Ce pic peut être attribué à la fusion des cristaux de type  $\alpha$  qui est la structure prédominante.

La présence des particules de carbonate de calcium modifie légèrement l'allure de la courbe, comme le montre la figure 6. En effet il apparaît un second pic de fusion à T = 212°C qui correspond à la présence de cristaux de type  $\gamma$ . Comme l'allure identique de la courbe, quelque soit le taux de renfort implique que les cristaux  $\gamma$  ne se forment pas à la surface des particules mais au coeur de la matrice. Les deux types de cristaux ne sont observés conjointement qu'aux vitesses moyennes de refroidissement<sup>(3)</sup>. La présence de CaCO<sub>3</sub> affecte légèrement la vitesse de refroidissement, d'où une structure cristalline un peu différente de celle du produit pur.

La présence d'élastomère n'induit aucune modification supplémentaire dans l'allure des pics de fusion.

Le taux de cristallinité est calculé selon la relation suivante

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}}$$

avec  $\Delta H_f$ , l'enthalpie de fusion mesurée, rapportée à la masse de produit et  $\Delta H_{f0}$  l'enthalpie de fusion du PA6 parfaitement cristallin évaluée à 190 kJ/kg<sup>(7)</sup>.

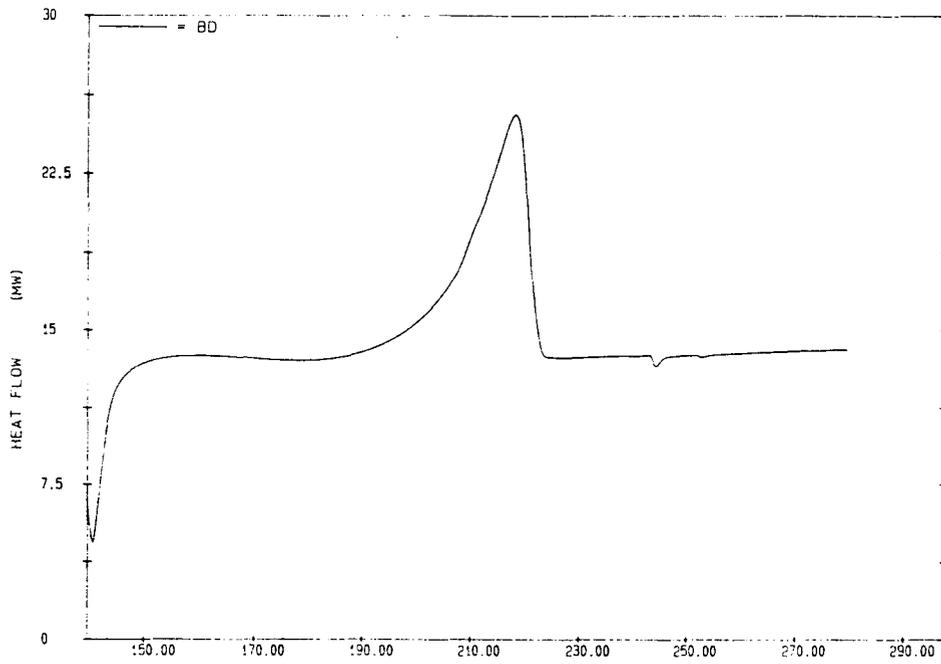


figure 5 : Courbe de DSC du PA6

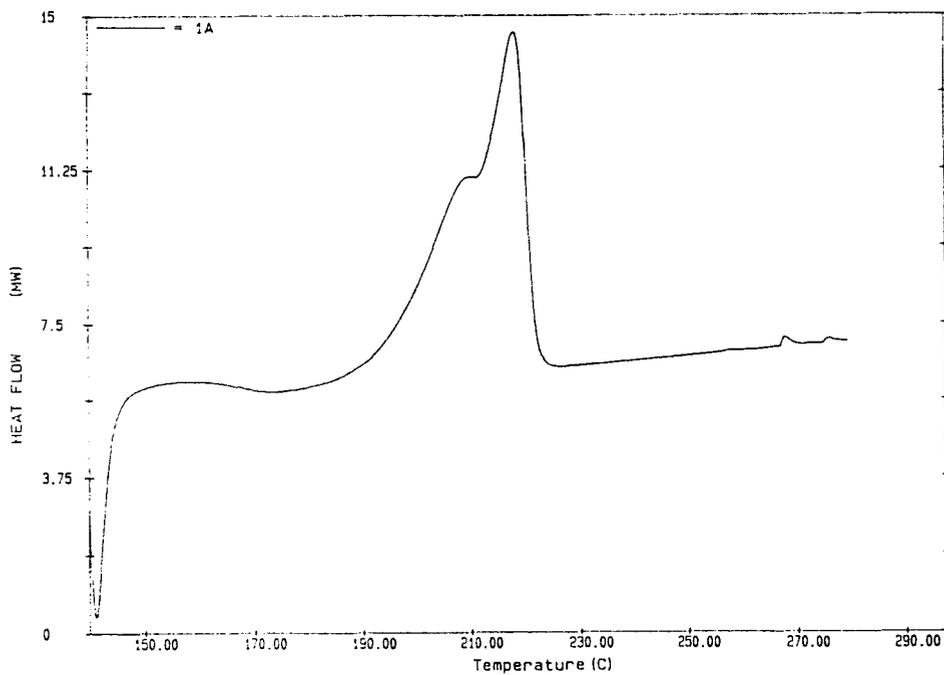


figure 6 : Courbe de DSC du mélange PA6 / 3,8% CaCO<sub>3</sub>

Quelle que soit la composition du mélange le taux de cristallinité reste proche de celui du polyamide pur :  $\chi_c = 30\% \pm 2\%$ . Toutefois la présence d'un endotherme suggère la possibilité de réorganisations de la structure cristalline au cours du balayage en température. Une telle évolution microstructurale en cours d'essai peut empêcher la mise en évidence d'éventuelles différences de taux de cristallinité entre les produits. L'ampleur du phénomène reste cependant limitée car l'amplitude du pic endotherme évolue peu avec la composition des mélanges.

## II.2 - Analyse viscoélastique dynamique

Les mobilités moléculaires à l'état solide sont étudiées par analyse viscoélastique dynamique. Les essais sont réalisés en flexion trois points sur un appareil Rheometrics RSA II à une fréquence de 1Hz sur un large domaine de température :  $-100^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$ . Ils permettent d'accéder aux grandeurs caractéristiques suivantes :  $E'$ , le module de conservation,  $E''$ , le module de perte et  $\tan\delta = E''/E'$ , la tangente de l'angle de perte.

La figure 7 présente le spectre du PA6 pur avec un conditionnement de 72 heures. La courbe  $\tan\delta = f(T)$  révèle la présence des deux maxima des transitions  $\alpha$  et  $\beta$  :  $T_\alpha = 65^\circ\text{C}$  et  $T_\beta = -63^\circ\text{C}$ . Le pic de transition  $\alpha$  est attribué aux mobilités de l'amorphe interlamellaire alors que celui de la transition  $\beta$  met en jeu les interactions hydrogènes  $-\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}<$ . De plus que le pic de transition  $\beta$  est un épaulement d'un pic dont le sommet se trouve à une température inférieure à  $-100^\circ\text{C}$ . D'après Khanna il s'agit du pic de transition  $\gamma$  dont le maximum se trouve à  $T_\gamma = -115^\circ\text{C}$ . Cette transition est attribuée au mouvement d'au moins trois séquences  $\text{CH}_2$ .<sup>(3)</sup>

Les températures de ces transitions ne sont pas affectées par la présence du carbonate de calcium et des élastomères ; seules les valeurs de module,  $E'$  évoluent avec la composition du mélange. Le pic de transition  $\beta$  est toutefois totalement ou en partie masqué par la présence du pic de transition  $\alpha$  de l'élastomère dans le cas des systèmes ternaires (figure 8 et 9). Les températures de transitions sont alors les suivantes :  $T_{\alpha \text{ CSI}} = -51^\circ\text{C}$  et  $T_{\alpha \text{ CSII}} = -74^\circ\text{C}$ .

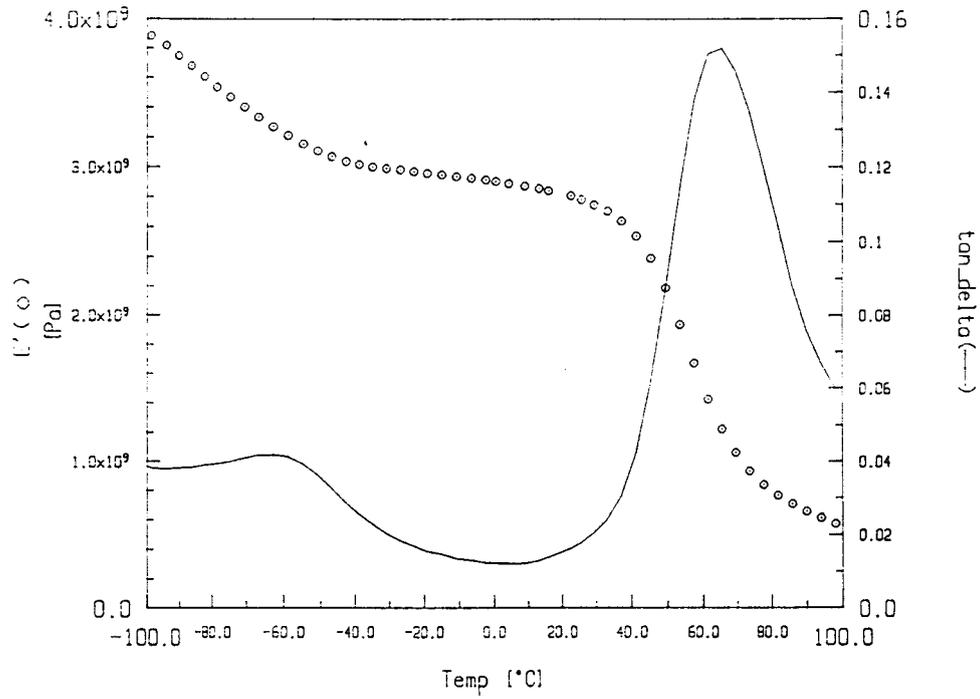


figure 7 : Spectre viscoélastique du PA6 pur

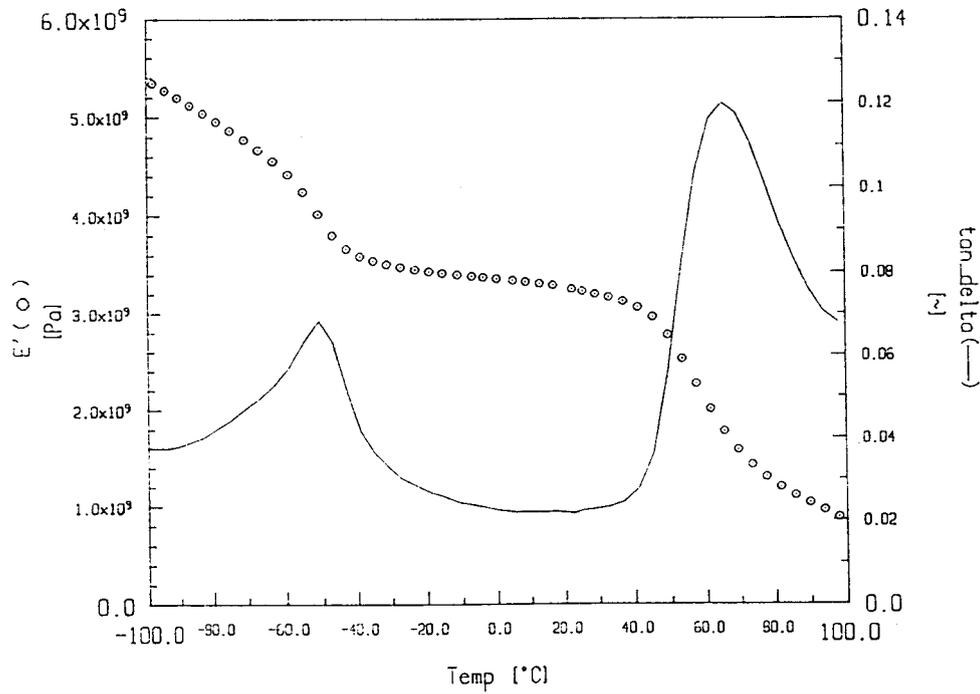


figure 8 : Spectre viscoélastique du mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 20,7% CSI

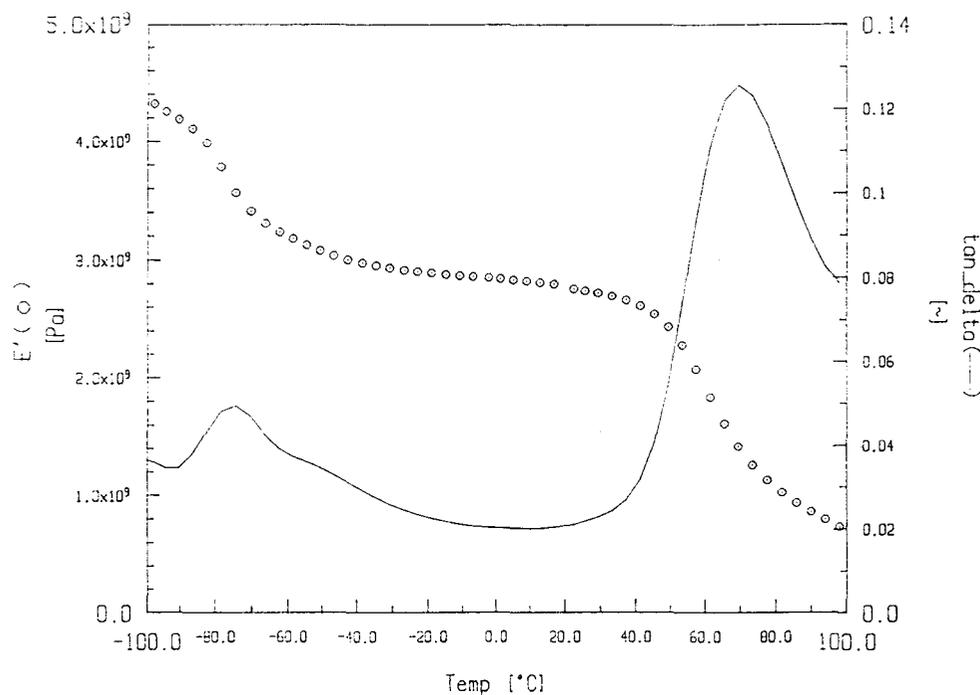


figure 9 : Spectre viscoélastique du mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 20,7% CSII

### II . 3 - Etude du conditionnement

La grande sensibilité du PA6 à l'humidité nécessite de contrôler parfaitement ce paramètre pour garantir des conditions expérimentales similaires pour tous les échantillons.

Nous avons choisi de sécher totalement le produit en effectuant un conditionnement préalable des échantillons dans une étuve sous vide, à  $80^\circ C$ . Cette température est suffisamment élevée pour permettre l'extraction de l'eau tout en restant peu supérieure à la transition vitreuse du matériau pour éviter de modifier sa structure.

La transition  $\alpha$ , très sensible au taux d'humidité est un paramètre intéressant pour évaluer le temps optimum de séchage. La figure 10 présente son évolution en fonction du temps de conditionnement.

La température de transition  $\alpha$  présente une augmentation avec le temps de séchage jusqu'à l'obtention d'un palier lorsque l'échantillon est sec. Par conséquent nous choisissons d'effectuer un conditionnement de 48 heures car la  $T_{\alpha}$  est celle d'un matériau quasiment sec et cela correspond à un temps relativement court permettant une gestion facile des étapes de conditionnement au cours du travail.

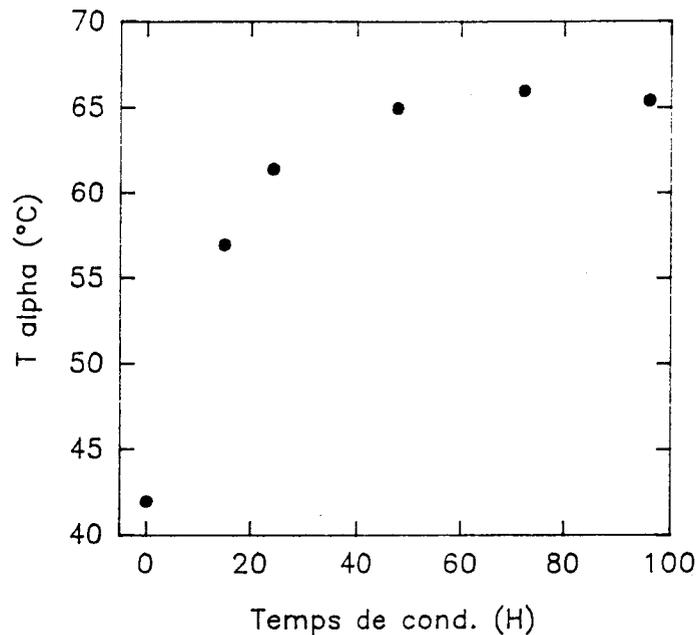


figure 10 : Evolution de  $T_{\alpha}$  avec le temps de conditionnement

Afin de connaître le comportement à l'humidité du matériau après le conditionnement, des essais de reprise d'eau ont ensuite été réalisés. Ils consistent à effectuer des pesées successives sur des échantillons placés dans un milieu à humidité contrôlée (38°C, 90% d'humidité), selon la norme AFNOR, NF H00-030. Le paramètre ainsi accessible est le pourcentage de reprise d'eau ramené à la masse de matrice.

La teneur en eau augmente avec le temps mais elle tend vers un palier. Le produit pur emmagasine le taux maximum de 8% d'humidité en 96 heures (figure 11).

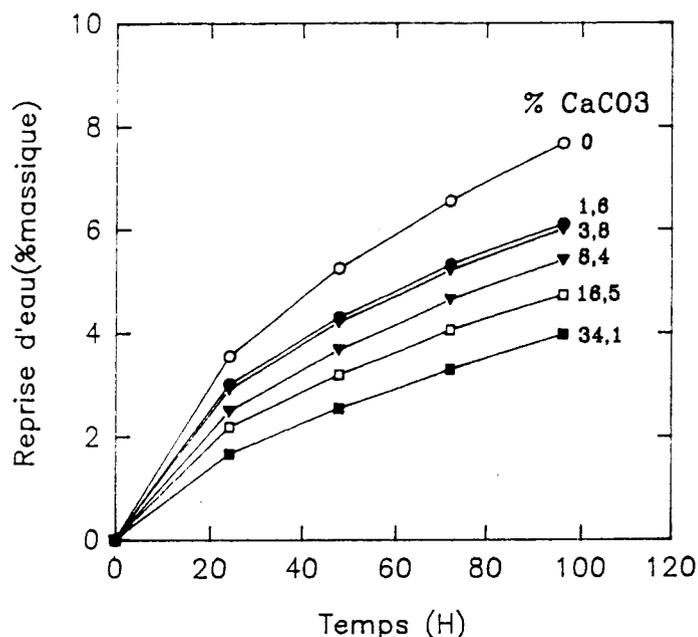


figure 11 : Evolution du pourcentage de reprise d'eau en fonction du temps

La présence de charges minérales diminue la quantité d'eau absorbée de même que la vitesse de reprise d'eau. En effet les phénomènes de diffusion sont freinés par la présences des particules rigides. De plus le traitement de surface garantit l'hydrophobie des particules de carbonate de calcium. De même les particules d'élastomère doivent gêner la diffusion et la reprise d'eau est ainsi plus faible que celle du PA6 pur.

Au vu de ces résultats le conditionnement utilisé au cours de cette étude est de 48 heures, à 80°C sous vide puis les échantillons sont conservés dans un dessiccateur sous vide et utilisés sous 48 heures pour garantir une teneur en eau similaire entre les produits.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 : A. Ziabicki, *Kolloid-Zeitschrift*, band 167, heft 2, 132 (1959)
- 2 : N.S. Murthy, *Polym. Comm.*, 32, 301 (1991)
- 3 : Y. P. Khanna, *Macromol.*, 25, 3298 (1992)
- 4 : J. M. Charrier, "Polymeric Materials and Processing : Plastics, Elastomers and Composites", Hanser Publication, New York (1991)
- 5 : M. Reyne, "Les plastiques : Polymères, Transformations et Applications", Hermès, Paris (1991)
- 6 : O. K. Muratoglu, A. S. Argon, R. E. Cohen, M. Weimberg, *Polym.*, 36, 921 (1995)
- 7 : J. Bandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Third Edition (1989)

*CHAPITRE III :*

---

**PLASTICITE DES SYSTEMES PA6 / CaCO<sub>3</sub>**

## SOMMAIRE

<b>I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	44
I . 1 - Traction uniaxiale .....	44
I . 1 . 1 - Extensométrie optique.....	44
I . 1 . 2 - Extensométrie par jauges de déformation .....	47
I . 2 - Compression.....	48
<b>II - RESULTATS EXPERIMENTAUX</b> .....	49
II . 1 - Module .....	49
II . 1 . 1 - Détermination et résultats .....	49
II . 1 . 2 - Modélisation du comportement élastique .....	49
II . 2 - Contrainte au seuil d'écoulement, $\sigma_y$ .....	52
II . 2 . 1 - Détermination .....	52
II . 2 . 2 - Résultats .....	53
II . 3 - Facteur de préplasticité, K' .....	54
II . 3 . 1 - Définition.....	54
II . 3 . 2 - Résultats .....	55
III . 4 - Conclusions.....	56
<b>III - PRESENTATION DE LA SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS</b> .....	57
III . 1 - Introduction à l'analyse par éléments finis .....	57
III . 2 - Hypothèses de base .....	57
III . 3 - Cellule de base et empilement.....	59
III . 4 - Taille des cellules.....	60
III . 5 - Maillage.....	60

<b>IV - CALCUL AVEC L'HYPOTHESE LINEAIRE.....</b>	<b>62</b>
IV . 1 - Principe.....	62
IV . 2 - Résultats de la littérature.....	62
IV . 3 - Etude du module.....	64
IV . 3 . 1 - Détermination .....	64
IV . 3 . 2 - Résultats.....	64
IV . 4 - Etude de la plasticité .....	65
IV . 4 . 1 - Choix du critère .....	65
IV . 4 . 2 - Démarche du calcul .....	67
IV . 5 - Résultats expérimentaux.....	68
<b>V - CALCUL DANS LE DOMAINE PLASTIQUE.....</b>	<b>74</b>
V . 1 - Principe du calcul .....	74
V . 2 - Comparaison entre simulation et expérience.....	75
V . 3 - Validité de l'hypothèse d'adhésion.....	76
V . 4 - Adhésion nulle.....	78
V . 5 - Discussion .....	79
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>86</b>

Ce chapitre considère le problème du comportement en déformation plastique du polyamide 6 renforcé par des charges minérales. Après avoir explicité les différentes procédures expérimentales, les résultats obtenus en traction et en compression sont discutés à la lumière d'informations déduites d'une modélisation par éléments finis de ces systèmes chargés.

## I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### I . 1 - Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés sur une machine Instron 6025 à température ambiante et à vitesse de traverse constante (0,5 mm/mn).

Un montage d'extensométrie optique, développé au laboratoire sur la base du système de l'école des Mines de Nancy est utilisé pour accéder aux déformations longitudinales et transverses<sup>(1,2)</sup>. En parallèle des mesures par jauges de déformation ont été réalisées pour explorer les faibles déformations.

#### I . 1 . 1 - Extensométrie optique

##### *Préparation des éprouvettes*

Les éprouvettes sont découpées avec un emporte-pièce dans des plaques de 2 mm d'épaisseur. La géométrie utilisée est représentée sur la figure 1. L'éprouvette possède une forme de sablier à large rayon de courbure. Dans cette configuration la contrainte est maximum au centre de l'éprouvette et la déformation s'amorce toujours dans cette zone. Cependant le rayon de courbure est suffisamment important pour que l'état de contrainte soit considéré comme similaire à celui d'une sollicitation uniaxiale.

Une cible, constituée de deux marques noires verticales est réalisée sur l'éprouvette pour permettre la mesure des déformations par le montage d'extensométrie optique.

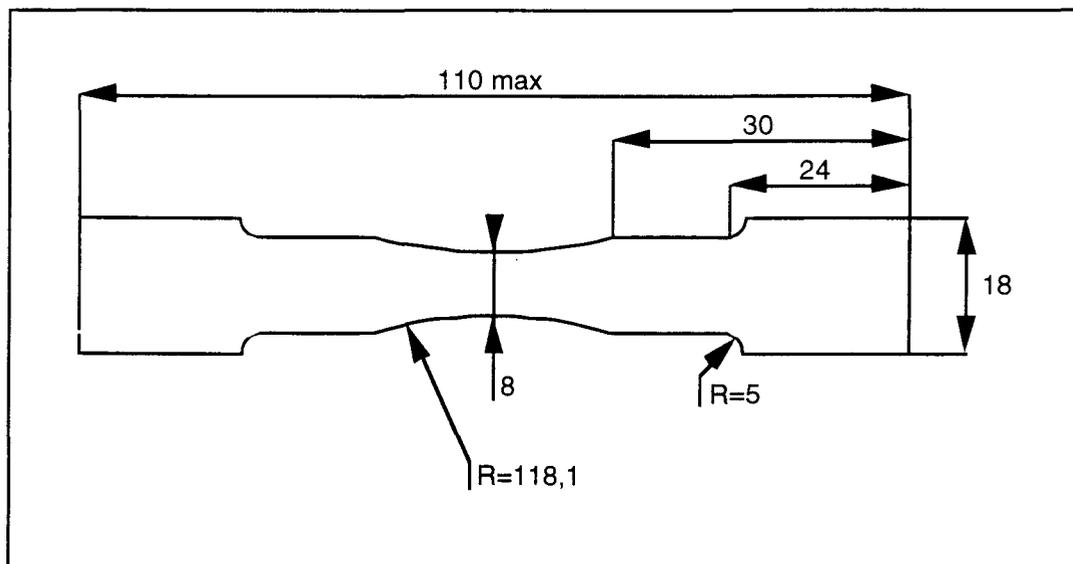


figure 1: Géométrie de l'éprouvette (cotes en mm)

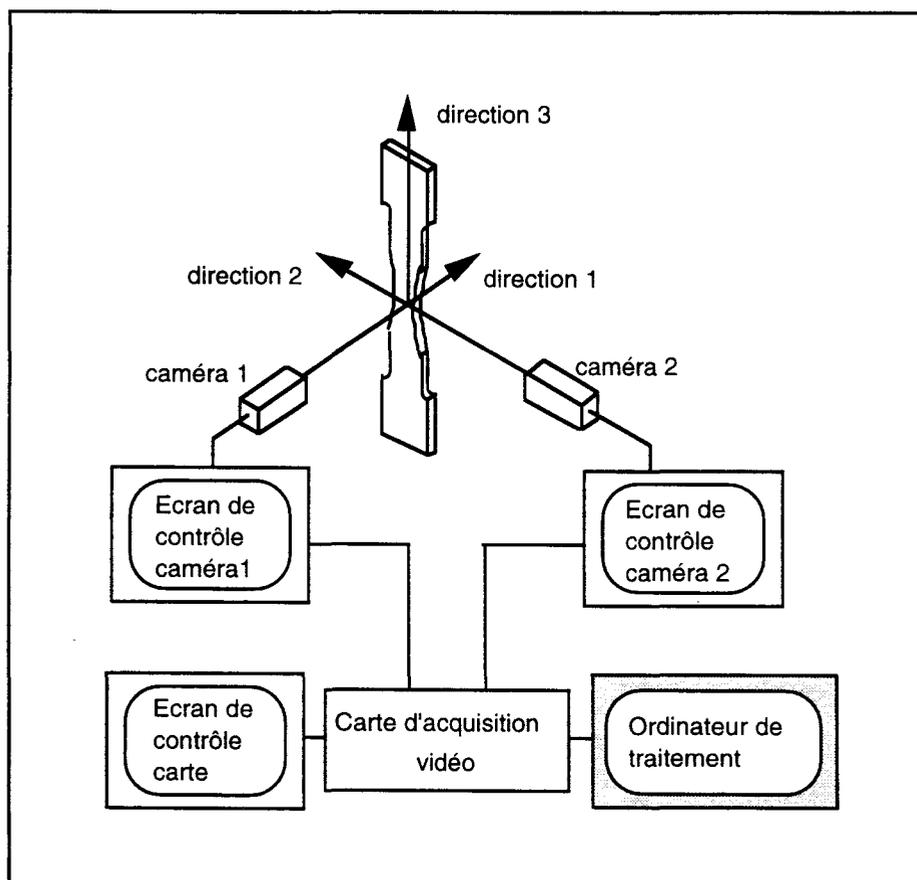


figure 2 : Système d'extensométrie optique

*Descriptif du dispositif expérimental*

- Deux caméras vidéo de type CCD (Charge Coupled Device) visualisent la face et la tranche de l'échantillon.
- Une carte vidéo associée à un ordinateur permet de diviser les images analogiques acquises par les caméras en 512 \* 512 pixels. (figure 2)

*Procédure expérimentale*

La digitalisation de l'image analogique attribue à chaque pixel un nombre entre 0 et 255 définissant son niveau de gris.

L'étape suivante consiste en la définition d'une valeur seuil. A chaque pixel possédant une valeur inférieure au seuil est attribué la valeur 0 et à chaque pixel possédant un valeur supérieure au seuil est attribué la valeur 255. L'image seuillée est donc en noir et blanc. (figure 3)

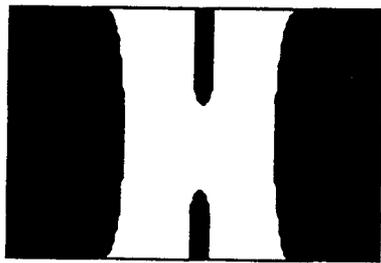


Image caméra 1

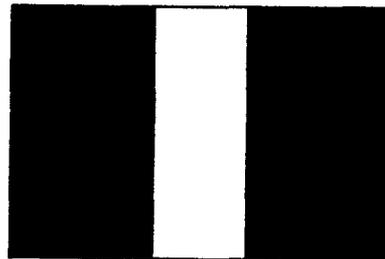


Image caméra 2

*figure 3 : Seuillage de l'image*

Un programme informatique a été écrit pour localiser la ligne et la colonne possédant le minimum de pixel d'un type (0 ou 255) et compter les pixels à ces endroits.

Nous pouvons ainsi accéder à tout instant de l'essai à la largeur, l'épaisseur et la distance longitudinale entre les deux marques de la cible.

Le calcul des déformations à l'instant t est alors le suivant :

$$\epsilon_i = (n_{i,t} - n_{i,0}) / n_{i,0}$$

où  $\epsilon_i$  est la déformation selon l'axe i et  $n_{i,t}$  et  $n_{i,0}$  sont les nombres de pixels à l'instant t et à t=0 respectivement.

Une fois les déformations connues dans les trois dimensions principales, la contrainte vraie est définie par :

$$\sigma_v = F / (S_0 (1 + \epsilon_2)(1 + \epsilon_3))$$

#### *Précision des mesures*

Les images numérisées attribuent 512 \* 512 pixels pour une surface de 8 \* 8 mm<sup>2</sup>. La résolution des mesures optiques est par conséquent de l'ordre de 30 µm. La précision atteinte sur les déformations, compte tenu des dimensions de la cible est :  $\delta\epsilon_1 = 6.10^{-3}$        $\delta\epsilon_2 = 4.10^{-3}$        $\delta\epsilon_3 = 1,1.10^{-2}$

#### **I . 1 . 2 - Extensométrie par jauges de déformation**

La précision relative de l'extensométrie optique ne permet pas une exploration fine des zones élastiques et préplastiques, où les déformations sont faibles. L'utilisation en parallèle de jauges de déformation permet de remédier à cet inconvénient.

Deux jauges sont collées au centre de l'éprouvette, sur la face opposée à celle où est tracée la cible, comme le montre la figure 4 :

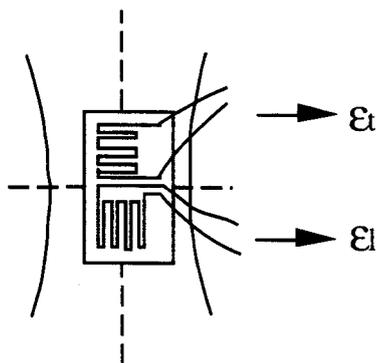


figure 4 : Position des jauges

Le système électronique, accompagnant le montage permet d'accéder aux déformations longitudinale,  $\epsilon_l$ , et transverse,  $\epsilon_t$  locales à partir desquelles est calculée la contrainte vraie.

### I. 2 - Compression

Les essais de compression sont réalisés sur une machine Instron 6025 à température ambiante et à vitesse de traverse constante, qui correspond à une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Les échantillons sont des cylindres dont le rapport hauteur/diamètre est constant ( $L/D = 2,2$ ). Ils sont obtenus par tournage puis polissage dans des plaques de 6 mm d'épaisseur.

La déformation longitudinale est mesurée à l'aide d'un capteur LVDT situé entre les deux plateaux du montage. En considérant que la déformation se fait à volume constant en compression, la contrainte vraie est calculée de la manière suivante :

$$\sigma_v = \frac{F}{S_0} \times (1 + \epsilon_l)$$

avec  $\epsilon_l$  la déformation mesurée à l'aide du LVDT, qui est négative.

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### II . 1 - Module

#### II . 1 . 1 - Détermination et résultats

Le module est déterminé sur les courbes contrainte vraie / déformation, à partir de la plus grande pente de la partie initiale de la courbe.

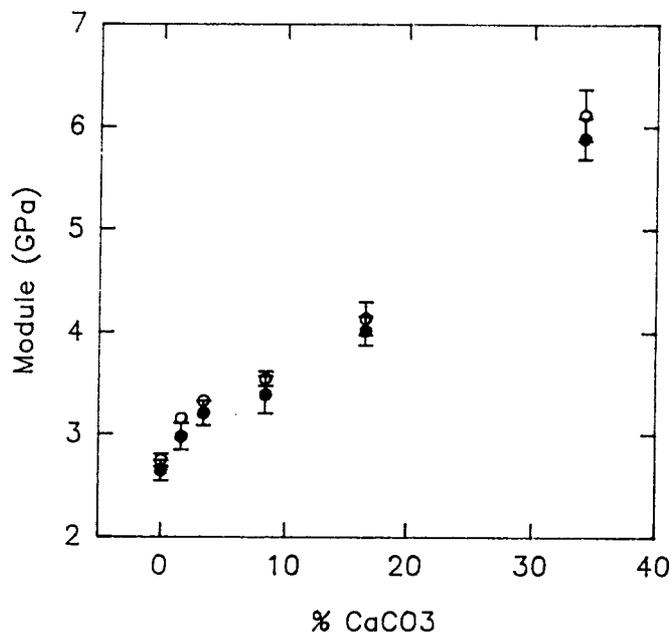


figure 5 : Evolution du module en fonction du taux de CaCO<sub>3</sub> en traction (●) et en compression (◦)

La figure 5 indique une augmentation du module avec le taux de charge, résultat classique dans ces systèmes.

#### II . 1 . 2 - Modélisation du comportement élastique

Parmi les nombreux modèles proposés, le plus utilisé est celui de Kerner<sup>(3)</sup>.

Il suppose que la phase dispersée se présente sous la forme de sphères de rayon  $r_2$  incluses dans des sphères de rayon  $r_1$  constituées de la matrice. L'ensemble baigne dans un milieu qui a les propriétés du mélange.

La formule générale est alors

$$\frac{E}{E_1} = \frac{\phi_1 E_1 + (\alpha + \phi_2) E_2}{(1 + \alpha \phi_2) E_1 + \alpha \phi_1 E_2} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{2(4 - 5\nu_1)}{7 - 5\nu_1}$$

avec  $E$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  le module du composite de la matrice et du modifiant,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  le coefficient de Poisson et la fraction volumique de la matrice et du renfort respectivement.

Si l'inclusion est nettement plus rigide que la matrice cette formule peut être simplifiée :

$$\frac{E}{E_1} = 1 + \frac{15(1 - \nu_1) \phi_2}{8 - 10\nu_1 \phi_1}$$

De même l'expression correspondante pour les particules possédant un module plus faible que la matrice s'écrit :

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_1} \left[ 1 + \frac{15(1 - \nu_1) \phi_2}{7 - 5\nu_1 \phi_1} \right]$$

Il faut noter que le module de la seconde phase n'intervient pas dans ces deux calculs.

Lewis et Nielsen<sup>(4)</sup> ont généralisé la formule de Kerner :

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 + A B \phi_2}{1 - B \psi \phi_2}$$

avec  $A = k_E - 1$  où  $k_E$  est le coefficient d'Einstein.

$$B = \frac{E_2/E_1 - 1}{E_2/E_1 + A} \quad \psi = 1 + \frac{1 - P_f}{P_f^2} \phi_2$$

$P_f$  est la compacité, i.e. la fraction volumique maximum de charge qu'il est possible d'incorporer.

Les calculs sont effectués avec les données suivantes :

	Polyamide 6	CaCO <sub>3</sub>
Module, $E_i$ (GPa)	2,75	26
Coefficient de Poisson, $\nu_i$	0,41	0,27
Coefficient d'Einstein, $k_E$	-	2,5
Facteur de compacité, $P_f$	-	0,64

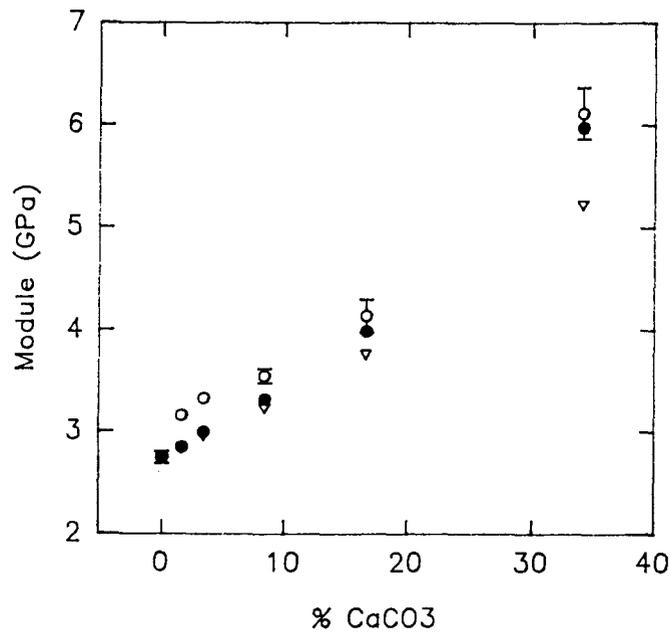


figure 6 : Comparaison entre le modèle de Kerner (•), le modèle de Lewis (▽)  
et les résultats expérimentaux (°)

L'équation de Kerner est celle qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux. L'équation de Lewis a été calculée avec les paramètres  $k_E$  et  $P_f$  d'une sphère. Le carbonate de calcium ne présente pas une forme aussi parfaite ce qui peut expliquer la déviation constatée aux taux de charges élevés.

## II. 2 - Contrainte au seuil d'écoulement, $\sigma_y$

### II. 2.1 - Détermination

L'écoulement plastique des polymères en compression est caractérisé par la propagation de défauts de cisaillement. Le niveau de contrainte auquel a lieu cette propagation définit la contrainte au seuil d'écoulement,  $\sigma_y$ .

Il a été montré pour le polypropylène que les courbes contrainte / déformation présentent un palier après le domaine préplastique. Le taux de déformation total pour lequel est atteint ce palier correspond au point à partir duquel le volume d'activation ne varie plus. La mesure du volume d'activation en tout point de la courbe est la méthode expérimentale la plus précise pour définir  $\sigma_y$ <sup>(5)</sup>. Cependant elle est très lourde à mettre en oeuvre.

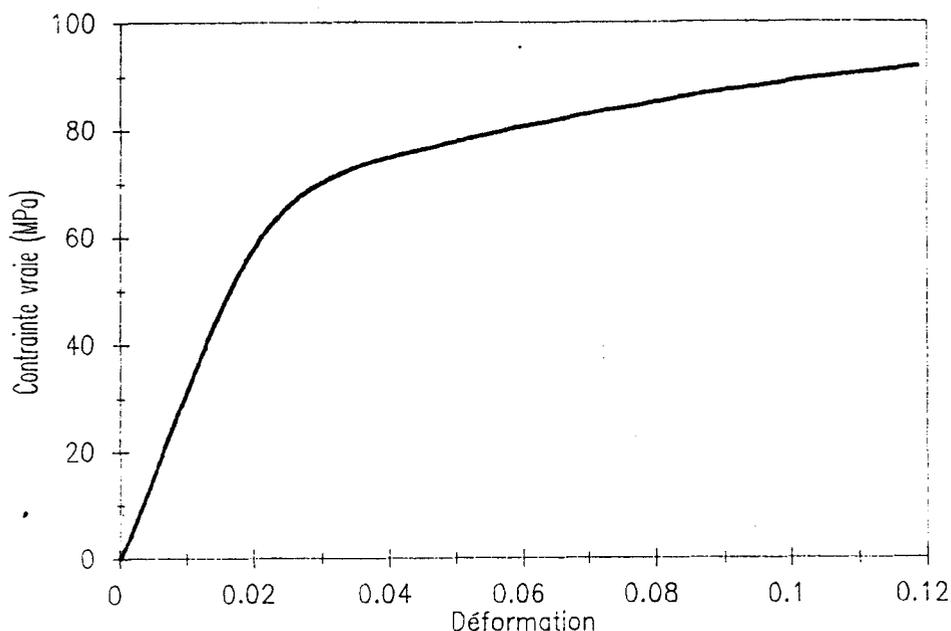


figure 7 : Allures des courbes de compression

Les courbes de la figure 7 révèlent l'existence d'un domaine linéaire après le domaine préplastique. Il ne s'agit pas d'un palier car la polyamide présente un stade de durcissement après l'écoulement.

Ce palier débute à environ 5% de déformation totale en compression, quelque soit le taux de charges. Pour cette raison  $\sigma_y$  est pris comme étant la valeur de la contrainte vraie à une déformation totale de 5%.

En traction la courbe contrainte vraie / déformation présente aussi un domaine linéaire mais la déformation à laquelle il débute diffère légèrement selon les compositions. Nous avons cependant conservé la même définition pour pouvoir comparer traction et compression.

### II.2.2 - Résultats

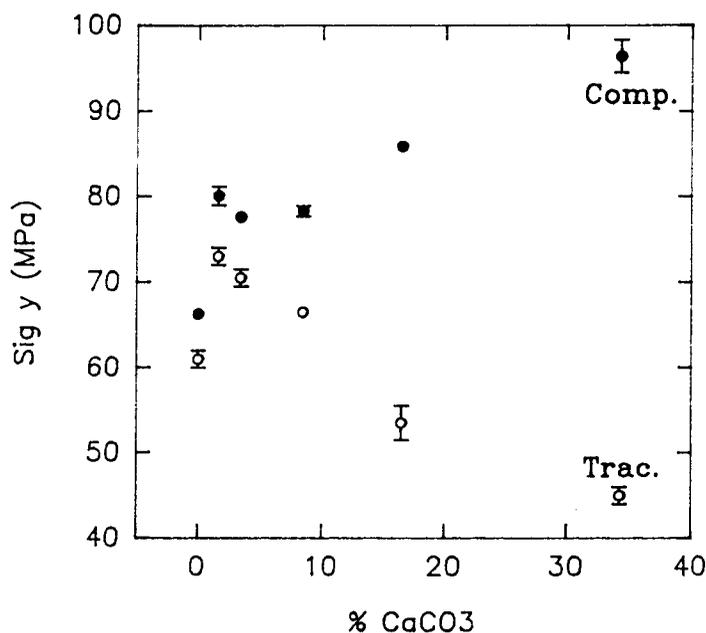


figure 8 : Evolution de  $\sigma_y$  en fonction du taux de CaCO<sub>3</sub>

La figure 8 montre que la contrainte à l'écoulement augmente avec le taux de particules en compression. Il s'agit d'abord d'une évolution assez faible puis d'une augmentation plus importante. Par contre en traction,  $\sigma_y$  chute régulièrement. Comme la rupture de l'échantillon possédant 32,4 % de CaCO<sub>3</sub> intervient avant 5% de déformation totale, la donnée reportée sur le graphe est la contrainte à la rupture et non la contrainte au seuil d'écoulement.

Il faut en outre noter que les valeurs de  $\sigma_y$  pour le PA6 diffèrent nettement de celles observées aux faibles taux de charges. Ceci ne peut être attribué à un effet du renfort sur la plasticité du PA6. Par contre il est possible d'envisager que lors de la mise en oeuvre les charges puissent modifier la microstructure du polyamide, comme cela a été constaté lors de l'étude en DSC. Les systèmes renforcés n'ont alors plus une matrice équivalente au produit pur d'où leur comportement mécanique différencié.

## II . 3 - Facteur de préplasticité, K'

### II . 3 . 1 - Définition

L'aptitude du matériau à nucléer des défauts de cisaillement se manifeste par un durcissement structural qui est caractérisé par le taux de consolidation plastique K. K rend compte de la capacité qu'a le matériau à se déformer plastiquement.

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\epsilon_p}$$

Avec  $\sigma_i$ , la contrainte interne et  $\epsilon_p$  la déformation plastique. Pour un matériau purement élastique K est infini, alors qu'au seuil de plasticité K tend vers zéro.

D'un point de vue expérimental K est déterminé par des essais de relaxations successives de contrainte et nécessite de nombreux échantillons pour couvrir la totalité du domaine préplastique<sup>(6-8)</sup>.

Il a alors été introduit un nouveau paramètre, K', facteur de préplasticité qui est obtenu à partir d'essais de compression à vitesse constante<sup>(9)</sup>:

$$K' = \left[ \frac{\partial \sigma_a}{\partial \epsilon_p} \right] \dot{\epsilon}_t$$

avec  $\sigma_a$ , la contrainte appliquée.

Il est relié au paramètre K de la manière suivante :

$$K = \frac{K' - \frac{A k T}{V_{\text{exp}}}}{1 + \frac{A k T}{M V_{\text{exp}}}} \quad \text{avec} \quad A = \left[ \frac{\partial \text{Ln} \dot{\epsilon}_p}{\partial \epsilon_p} \right] \dot{\epsilon}_t$$

Des travaux sur les réseaux polyesters insaturés<sup>(10)</sup> et sur le PMMA choc<sup>(11)</sup> ont montré que les évolutions de K' et de K sont similaires. Donc pour comparer l'aptitude à nucléer de la plasticité de différents matériaux, le paramètre K' fournit la même classification que K. Ce nouveau coefficient présente de plus l'avantage d'être accessible par une technique expérimentale plus aisée et ne nécessite l'utilisation que d'un seul échantillon pour caractériser globalement le comportement préplastique.

### II.3.2 - Résultats

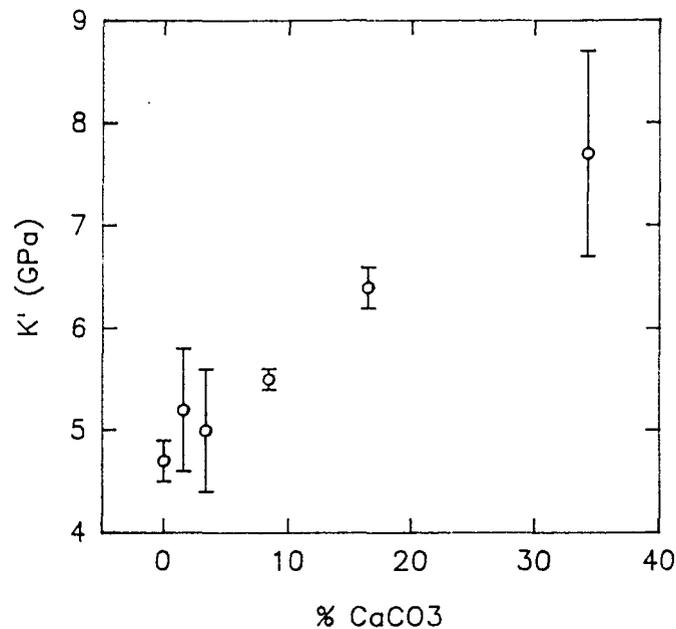


figure 9 : Evolution de K' en fonction du taux de CaCO<sub>3</sub>

Le facteur K' mesuré en compression augmente avec le taux de charges ce qui indique que la plasticité est plus difficile lorsque la concentration de renfort croît (figure 9). Cela se corrèle avec l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement en compression puisque l'écoulement a lieu à des valeurs supérieures aux forts taux de CaCO<sub>3</sub>. La difficulté à nucléer des défauts de cisaillement contribue donc à l'augmentation du seuil d'écoulement avec le taux de charges.

#### II . 4 - Conclusions

Ces résultats expérimentaux mettent en évidence la différence de comportement plastique des systèmes PA6 / CaCO<sub>3</sub> en traction et en compression.

L'étude du taux de consolidation plastique,  $K'$ , en compression dans le domaine préplastique indique la plus grande difficulté à nucléer la plasticité à taux de charge croissant.

Il importe dès lors de rechercher si la répartition des champs de contraintes locaux et leur évolution avec le taux de charges sont à l'origine des différenciations constatées entre traction et compression.

Dans cette optique une simulation par éléments finis de ces systèmes est mise en oeuvre, en recourant à différentes hypothèses de calculs. La confrontation de cette démarche aux données expérimentales de plasticité se propose de déterminer les paramètres clés du comportement du matériau réel.

### III - PRESENTATION DE LA SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS

#### III . 1 - Introduction à l'analyse par éléments finis

L'analyse par éléments finis permet de calculer les vecteurs déplacements en tout point d'un domaine soumis à des forces. Connaissant les déplacements, il est ensuite facile d'accéder aux déformations et aux contraintes.

La technique consiste à discrétiser le domaine en éléments de dimensions finies qui ont en général des formes simples (triangles ou rectangles dans le cas des domaines plans). Les éléments sont connectés entre eux par des points appelés noeuds.

Les déplacements de ces noeuds sont les inconnues du système. La connaissance des déplacements des noeuds d'un élément permet d'accéder aux déplacements en tout point de cet élément grâce à des fonctions dites d'interpolation. Ces fonctions permettent d'exprimer ensuite de manière unique les déformations et les contraintes en fonction des déplacements aux noeuds de cet élément.

Une fois établies ces relations, l'opération d'assemblage effectuée en exprimant les conditions d'équilibre entre les éléments permet d'obtenir un système matriciel du type  $[F] = [K][u]$  qui lie les inconnues (déplacements aux noeuds) aux forces appliquées par l'intermédiaire d'une matrice dite de rigidité,  $[K]$ . Ce système est résolu par des méthodes numériques<sup>(12,13)</sup>.

Les calculs sont réalisés avec le logiciel ANSYS, version 5 . 01.

#### III . 2 - Hypothèses de base

Le cliché de microscopie à balayage de la figure 10 renseigne sur la forme exacte des particules de CaCO<sub>3</sub>. Ces charges présentent de nombreuses facettes anguleuses et leur forme peut être relativement variée. Cependant nous pouvons considérer que la forme moyenne de l'ensemble des particules de CaCO<sub>3</sub> est proche d'une sphère.

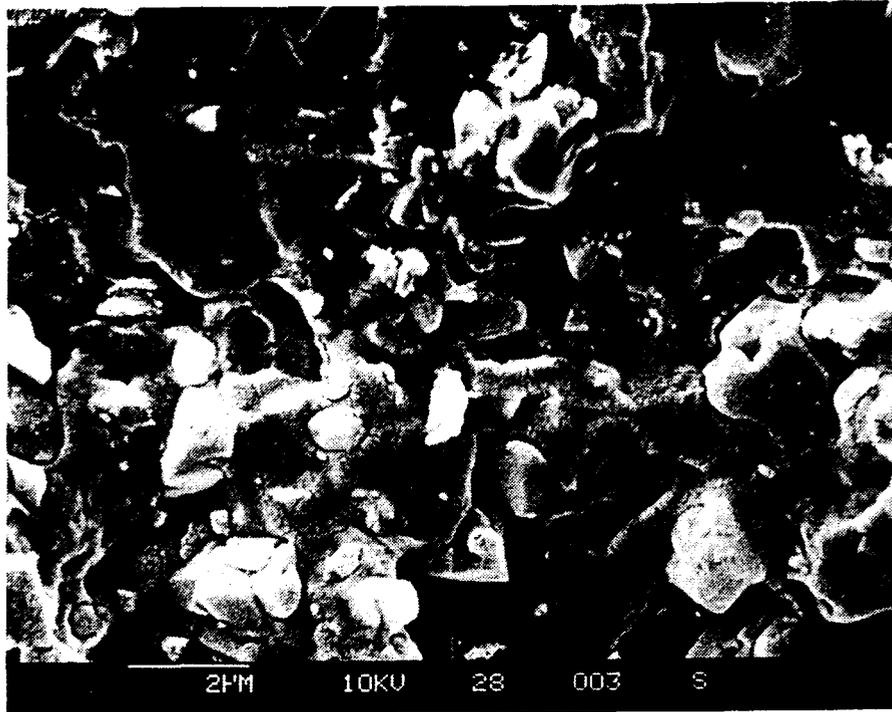


figure 10 : Cliché de microscopie à balayage du système PA6 / 3,9% CaCO<sub>3</sub>

Pour simuler ce matériau nous émettons les hypothèses suivantes :

- les particules de CaCO<sub>3</sub> sont représentées par des inclusions sphériques.
- la répartition des inclusions est homogène.

L'étude par éléments finis est réalisée dans une cellule de Voronoï, i.e. dans un domaine autour d'une particule où tout point est plus proche de cette particule que d'une autre.

Ces hypothèses conduisent à retenir des cellules cylindriques à base hexagonale. L'étude exacte de telles cellules ne peut être réalisée que par une analyse en trois dimensions. Nous avons cependant choisi d'effectuer la simulation dans l'hypothèse axisymétrique, basée sur des cellules à base cylindrique car elle donne pour ce type de problème des résultats satisfaisants, et avec des temps de calculs plus raisonnables.

### III . 3 - Cellule de base et empilement

La cellule de Voronoï est un cylindre de rayon  $R_c$  et de hauteur  $H_c = 2 R_c$ . La particule de carbonate de calcium a un diamètre de  $1 \mu\text{m}$  et est située au centre du cylindre (figure 11).

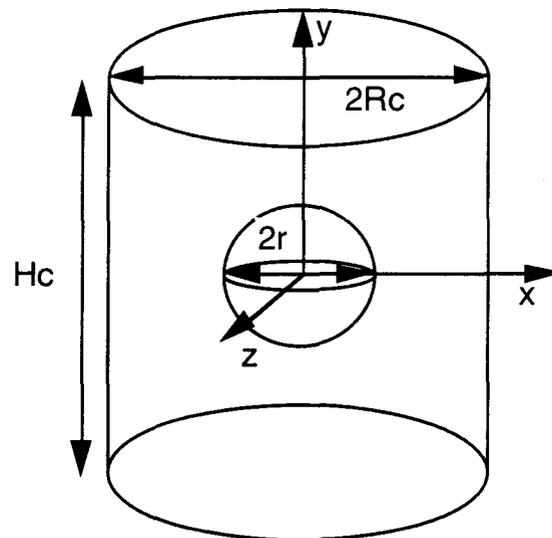


figure 11 : Cellule de base

L'échantillon global est présumé se comporter comme l'empilement hexagonal des cellules de Voronoï (figure 12). Il s'agit de l'empilement le plus compact pour des cylindres.

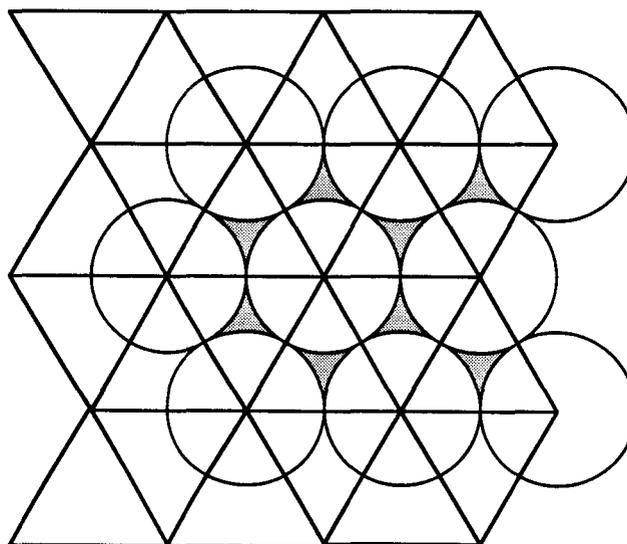


figure 12 : Empilement hexagonal des cellules

Il faut cependant noter qu'un tel empilement ne remplit pas la totalité de l'espace. L'erreur ainsi introduite n'aura de l'importance qu'aux taux de particules élevés car le rapport matrice / vide devient alors plus important.

### III . 4 - Taille des cellules

Pour étudier les différents taux de charges, nous avons choisi au cours du calcul de maintenir fixe le rayon de l'inclusion et de faire varier le diamètre de la cellule de Voronoï.

En respectant l'hypothèse d'un empilement hexagonal la relation existant entre le rayon de la cellule,  $R_c$  et le pourcentage volumique de particule,  $\tau_v$  s'écrit :

$$R_c = \sqrt{\frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{r^3}{H_c \tau_v}}$$

Cette relation est démontrée dans l'annexe 1.

### III . 5 - Maillage

Les symétries de la cellule de Voronoï permettent de réduire l'analyse à celle d'un modèle carré ABCD, de côté  $R_c$  contenant la sphère de CaCO<sub>3</sub> (figure 13) :

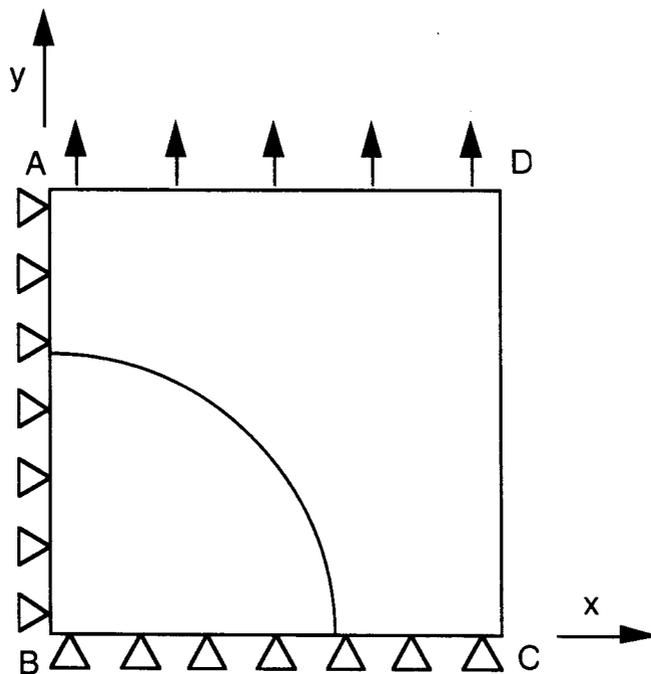
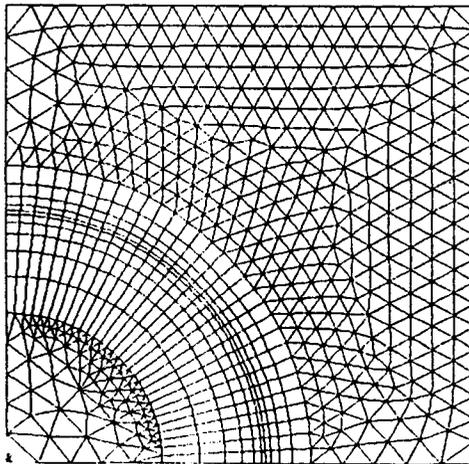


figure 13 : Cellule de répétition dans le modèle axisymétrique

Les cotés AB et BC sont des axes de symétrie de la cellule : leurs déplacements dans les directions x et y respectivement sont fixés à zéro. Tous les noeuds du coté AD subissent un déplacement vertical correspondant à la déformation totale de l'échantillon. La seule condition imposée aux noeuds du coté CD est de se déplacer de façon rigide, i.e. les déplacements dans la direction x sont égaux.

Nous définissons ensuite le maillage de manière à avoir une plus grande précision à proximité de l'interface bille / matrice. Pour cela la densité de noeuds est augmentée en utilisant des éléments plus petits et de forme quadrangulaire dans les domaines proches de l'interface. Le reste de la cellule est couvert par des éléments triangulaires. (figure 14)



*figure 14 : Maillage de la cellule*

## IV - CALCUL AVEC L'HYPOTHESE LINEAIRE

### IV . 1 - Principe

La première approche couramment utilisée afin d'accéder aux répartitions des contraintes dans le matériau repose sur l'hypothèse de comportement linéaire élastique. Le principe de base en est la vérification en tout point de la loi de Hooke :

$$\underline{\underline{\underline{\sigma}}} = \underline{\underline{\underline{C}}} \underline{\underline{\underline{\epsilon}}}$$

avec  $\underline{\underline{\underline{\sigma}}}$  : tenseur des contraintes       $\underline{\underline{\underline{\epsilon}}}$  : tenseur des déformations

$\underline{\underline{\underline{C}}}$  : tenseur des rigidités

Les calculs sont développés selon les hypothèses indiquées aux paragraphes 3 . 4 et 3 . 5 pour prendre en compte la variation du taux de charge, en considérant de plus que l'adhésion entre la particule et la matrice est parfaite.

La comparaison des modules expérimentaux et simulés permet de tester la validité du modèle. Les paramètres représentatifs de la plasticité accessibles selon cette hypothèse sont ensuite commentés.

### IV . 2 - Résultats de la littérature

L'hypothèse linéaire est fréquemment employée pour modéliser les polymères chargés. L'approche est cependant différente selon les paramètres auxquels les auteurs veulent accéder.

Dekkers<sup>(14-16)</sup> utilise la simulation pour évaluer différents paramètres mécaniques à proximité d'une inclusion sphérique isolée, avec adhésion parfaite. La comparaison de leurs évolutions avec la localisation des sites d'amorçage des bandes de cisaillement et des crazes permet de choisir lesquels sont pertinents quant à l'apparition des mécanismes de plasticité. Il montre ainsi que le point d'amorçage des crazes correspond au maximum de la dilatation et de la contrainte appliquée. De même l'apparition des bandes de cisaillement a lieu à l'endroit du maximum de la contrainte de cisaillement principale.

Jancar et al.<sup>(18)</sup> établissent des équations paramétrées de prédiction de l'évolution de  $\sigma_y$  avec le taux de particules. La contrainte à l'écoulement du composite est supposée proportionnelle à la quantité de matériau ayant atteint localement le seuil de plasticité. Ce dernier paramètre est déduit d'une l'analyse par éléments finis en utilisant également le critère de plasticité de Von Mises. Les auteurs envisagent selon cette approche le cas de l'adhésion parfaite et celui de l'adhésion nulle.

Guild et Young<sup>(17)</sup> établissent les cartographies de différentes composantes du tenseur des contraintes et leurs évolutions avec le taux de particules dans un système époxy / bille de verre parfaitement adhérent. Ils montrent ainsi que la contrainte appliquée, maximum au dessus du pôle, croît avec le taux d'inclusions en raison de l'interaction des champs de contraintes quand la distance interparticulaire diminue (figure 15). La contrainte de cisaillement est maximum à l'interface à un angle qui passe de 45° à environ 20° de l'axe de sollicitation lorsque le taux de billes croît. La plasticité est envisagée à partir du critère de Von Mises. Pour appliquer ce critère on calcule la contrainte équivalente,  $\sigma_{eqv} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$  et on la compare à la contrainte d'écoulement obtenue dans l'essai de traction. Le maximum de cette contrainte équivalente se situe d'abord à l'interface à 45°, puis au dessus du pôle au-delà de 20% de billes (figure 15). L'effet de la composante hydrostatique est évalué au point du maximum de la contrainte de Von Mises. A taux de particules croissant, la contrainte hydrostatique est d'abord constante puis croît fortement au-delà de 20% de billes.

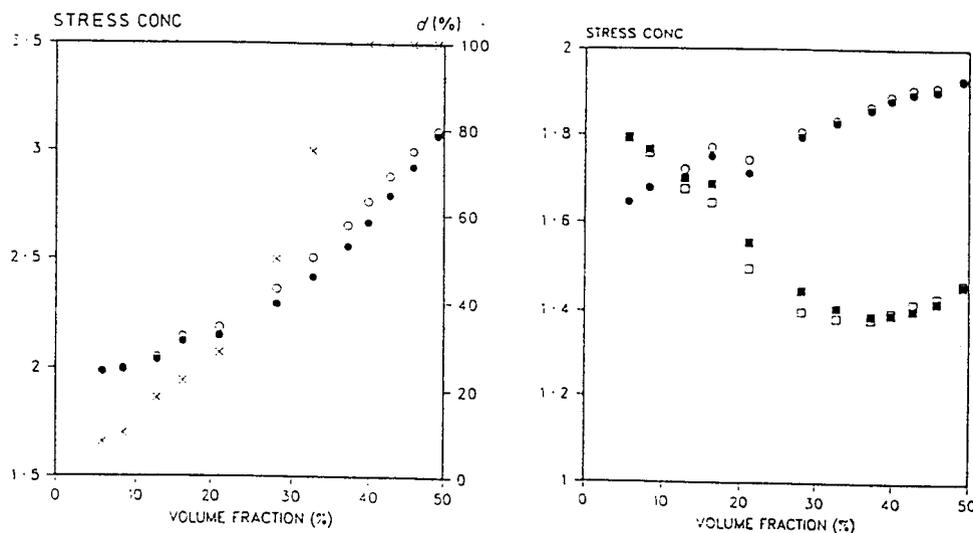


figure 15 : Evolution des facteurs de concentration de la contrainte appliquée,  $\sigma_{yy}$  et de la contrainte de Von Mises,  $\sigma_{VM}$  avec le taux de particules

Les travaux exposés ci-dessous, s'inspirent de cette dernière publication.

### IV . 3 - Etude du module

#### IV . 3 . 1 - Détermination

Le module est calculé à partir de la somme des réactions nodales obtenues sur le côté AD divisée par la déformation imposée à la cellule.

#### IV . 3 . 2 - Résultats

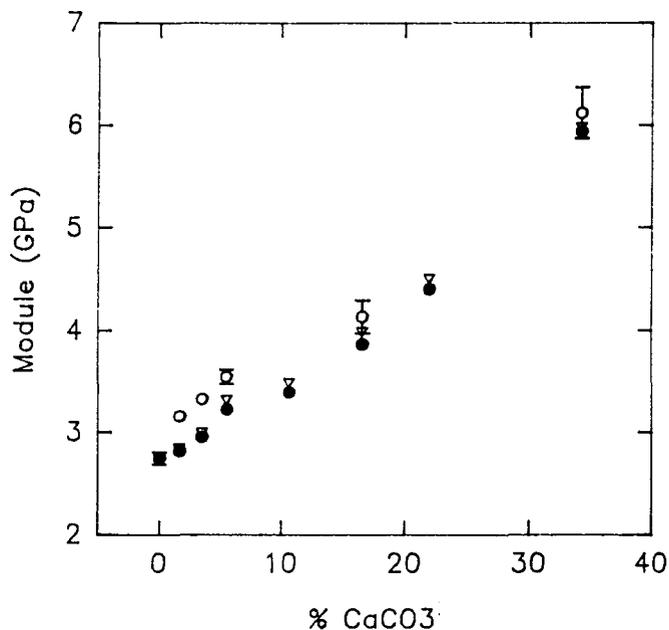


figure 16 : Module en fonction du taux de charges, valeurs expérimentales (○), simulées (●) et du modèle de Kerner (▽)

En accord avec les résultats expérimentaux, les valeurs des modules simulés présentent une augmentation continue avec le taux de charges (figure 16). Cette bonne corrélation valide le calcul dans le domaine linéaire. De plus la superposition des résultats de la simulation et du modèle de Kerner montre que l'approximation d'une bille sphérique n'est pas erronée.

#### IV . 4 - Etude de la plasticité

Lors d'une simulation en mode linéaire seul le comportement élastique du matériau peut être reproduit. Il est toutefois possible de décrire les conditions de l'apparition de la plasticité, qui constitue la limite du comportement élastique. Pour cela il est nécessaire d'introduire un critère de plasticité permettant de définir la contrainte à laquelle se crée ce premier défaut.

##### IV . 4 . 1 - Choix du critère

Il existe de nombreux critères de plasticité dont les plus classiques sont ceux de Von Mises, Tresca et Coulomb. La plasticité des polymères est décrite de façon plus adéquate en prenant en compte dans ces critères l'influence des contraintes normales (annexe 2)<sup>(20,21)</sup>. Il a été montré sur des réseaux polyesters insaturés que le critère de Coulomb est alors le plus représentatif de l'évolution de la contrainte à l'écoulement avec la pression<sup>(22)</sup>. Cependant les critères de Tresca modifié, Von Mises modifié et Coulomb donnent des résultats peu différents à pression ambiante.

Dans cette partie du travail, il a été choisi de considérer, dans la formulation de Von Mises, le critère classique et le critère modifié afin d'estimer l'effet de la pression.

- Critère de Von Mises classique

$$\sigma_{\text{eqv}} > \sigma_0$$

avec :

$$\sigma_{\text{eqv}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$$

$\sigma_0$  = Contrainte à l'écoulement en traction

• Critère de Von Mises modifié

$$\tau_{\text{oct}} > \tau_0 + \mu H$$

avec :

$$\tau_{\text{oct}} = \frac{1}{3} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$$

$\tau_0$  : cisaillement critique

$\mu$  : coefficient de friction

$$H = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3}$$

Pour le critère de Von Mises, les relations permettant d'accéder à  $\tau_0$  et à  $\mu$  à partir des contraintes à l'écoulement en traction et en compression,  $\sigma_t$  et  $\sigma_c$  sont :

$$\tau_0 = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\sigma_c \times \sigma_t}{\sigma_c + \sigma_t} \quad \mu = \sqrt{2} \frac{\sigma_c - \sigma_t}{\sigma_c + \sigma_t}$$

Remarque

Au paragraphe II . 2 . 2 il a été observé un décalage important entre la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement du PA6 pur et celles des mélanges à faibles taux de charges, décalage probablement dû à une modification de la structure du polymère lors de la mise en oeuvre. Par conséquent les courbes expérimentales du PA6, et les résultats ( $\sigma_t$  et  $\sigma_c$ ) qui en découlent ne peuvent pas être utilisés tels quels comme données des calculs de simulation. Nous choisissons d'extrapoler les résultats des produits chargés à une concentration nulle pour construire le comportement du produit pur équivalent.

Les valeurs de contrainte à l'écoulement retenues sont alors :

$$\sigma_t = 73 \text{ MPa} \quad \sigma_c = 78 \text{ MPa}$$

De ce fait les critères deviennent :

Von Mises :  $\sigma_{\text{eqv}} > 73$

Von Mises modifié :  $\tau_{\text{oct}} > 35,6 + 0,045 H$

#### IV . 4 . 2 - Démarche du calcul

Une des démarches de simulation par éléments finis consiste à imposer une déformation donnée et ce quelque soit le taux d'inclusions. Cela présente l'inconvénient de rendre compte de systèmes dans des états de contraintes non équivalents. Certains produits à forts taux de particules atteignent des contraintes équivalentes supérieures à la contrainte critique, et dès lors l'interprétation physique de ces résultats n'a plus de sens.

Nous choisissons de considérer tous les systèmes dans un état équivalent : la création du premier défaut de cisaillement, et ainsi d'accéder à l'effet du taux de charges sur la contrainte appliquée à laquelle il apparaît.

Pour cela une déformation identique,  $\epsilon_a$  est appliquée à tous les matériaux. La contrainte équivalente maximum,  $(\sigma_{eqv})_{max}$  est ensuite déterminée sur les cartographies de contraintes. La contrainte seuil  $\sigma_0$  étant connue grâce aux essais de traction, la déformation  $\epsilon_{lin}$  à laquelle  $(\sigma_{eqv})_{max}$  atteint cette valeur est calculée de la manière suivante :

$$\epsilon_{lin} = \frac{\sigma_0}{(\sigma_{eqv})_{max}} \epsilon_a$$

Tous les calculs s'effectuant en régime linéaire, la contrainte appliquée correspondante,  $\sigma_{lin}$  est directement accessible par :

$$\sigma_{lin} = M \epsilon_{lin}$$

et ce pour chaque taux de particules.

La démarche est identique pour le critère de Von Mises modifié en considérant respectivement  $(\tau_{oct} + \mu H)_{max}$  et  $\tau_0$ .

#### IV. 5 - Résultats expérimentaux

Les cartographies élaborées à partir du critère de Von Mises classique mettent en évidence la présence de deux zones où la contrainte équivalente est élevée : à l'interface particule / matrice, à environ 45° et au dessus du pôle (figure 17 et 18). Aux faibles taux de renfort la contrainte maximum se situe à l'interface. Lorsque le taux de particule augmente, le niveau de contrainte de la zone au dessus du pôle croît plus rapidement que celui de l'interface et le dépasse aux forts taux de charges. La zone se situant selon l'axe y entre les deux billes est alors soumise à des contraintes équivalentes élevées. Ces résultats correspondent aux observations effectuées par Guild<sup>(17)</sup>.

L'effet de la composante hydrostatique est décrit par les figures 19 à 22 où sont présentés les résultats du critère de Von Mises modifié en traction et en compression. Comme pour le critère précédent il apparaît deux zones fortement contraintes au dessus du pôle et à l'interface. De même aux faibles taux de renfort le maximum se situe à l'interface mais à un angle légèrement différent de celui correspondant à la localisation de  $(\sigma_{eqv})_{max}$ . Il est plus proche de l'axe vertical en traction, et plus éloigné en compression. Enfin quelque soit le taux de renfort les contraintes sont supérieures en compression. La pression modifie légèrement la localisation du début de la plasticité et le niveau auquel celle ci apparaît. Cependant les différences restent minimales quant à la distribution des contraintes.

L'évolution de  $\epsilon_{lin}$  et de  $\sigma_{lin}$  en fonction du taux de charges pour chaque critère est décrite sur les figures 23 et 24.

Lorsque le taux de charges augmente, la contrainte  $\sigma_{lin}$  croît. La discontinuité observée pour la dernière composition simulée est un artefact dû aux limites du calcul. En effet il y a recouvrement des champs de contrainte selon les axes x et y alors que selon les diagonales les billes sont plus éloignées. L'empilement de ces cellules ne correspond alors plus à la réalité, ce qui invalide l'hypothèse axisymétrique. Pour les forts taux de charges, il serait nécessaire d'utiliser des cellules à base hexagonale. Il est dès lors plus justifié de discuter uniquement les résultats obtenus jusqu'à 20% de CaCO<sub>3</sub>.

A taux croissant de charges, la déformation  $\epsilon_{lin}$  à laquelle apparaît le premier défaut de cisaillement diminue. Cependant comme le renfort améliore la rigidité des systèmes cela correspond à une contrainte appliquée macroscopique plus élevée.

L'effet de la contrainte hydrostatique sur l'apparition de la plasticité est évalué grâce au critère de Von Mises modifié. Les valeurs de compression sont supérieures à celles de traction, en accord avec le fait que la pression favorise le cisaillement en traction et l'inhibe en compression. Toutefois dans ces systèmes l'écart est faible étant donné la valeur peu élevée de  $\mu$ . Lorsque le taux de charges croît l'écart entre les deux courbes est quasiment constant. Jusqu'à 20% de charges, le taux de renfort a peu d'effet sur la valeur de H, ainsi que l'évoque Guild<sup>(17)</sup>.

En conclusion, l'utilisation de l'hypothèse linéaire indique que l'apparition de la plasticité s'effectue à une contrainte plus élevée lorsque le taux de charge augmente. La tendance d'évolution concorde avec celle des résultats expérimentaux de compression. Cependant le niveau de contrainte et les déformations où ont lieu cet événement ne permettent pas de rendre compte des grandeurs expérimentales au seuil d'écoulement. Ce phénomène ne peut donc pas être expliqué par l'apparition du premier défaut plastique. En traction aucune corrélation ne peut être établie entre données expérimentales et calculs par éléments finis.

Ces observations démontrent les limites de la présente analyse et nous conduisent à envisager dans la suite du travail des calculs selon une analyse non-linéaire.

Ces résultats indiquent de plus que l'effet de la contrainte hydrostatique peut être considéré comme négligeable dans les systèmes à matrice polyamide 6. Par conséquent, nous retiendrons dans les développements suivants du travail le critère de Von Mises classique.

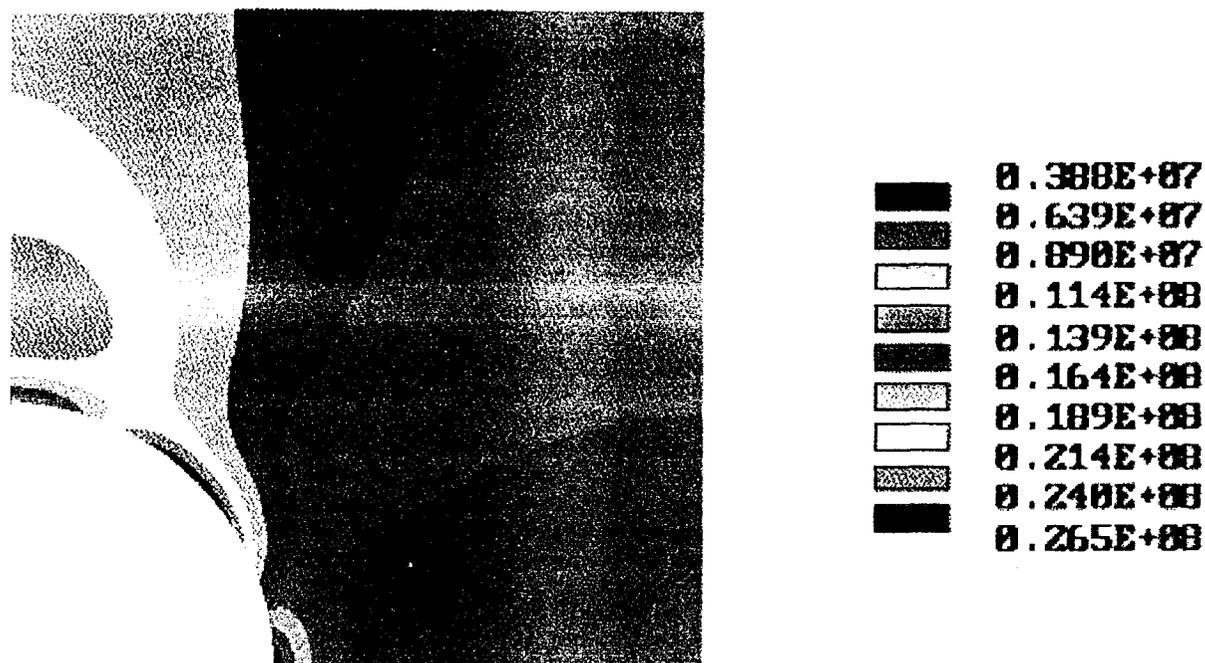


figure 17 : Cartographie de  $\sigma_{eqv}$ , mélange PA6/3,8% CaCO3

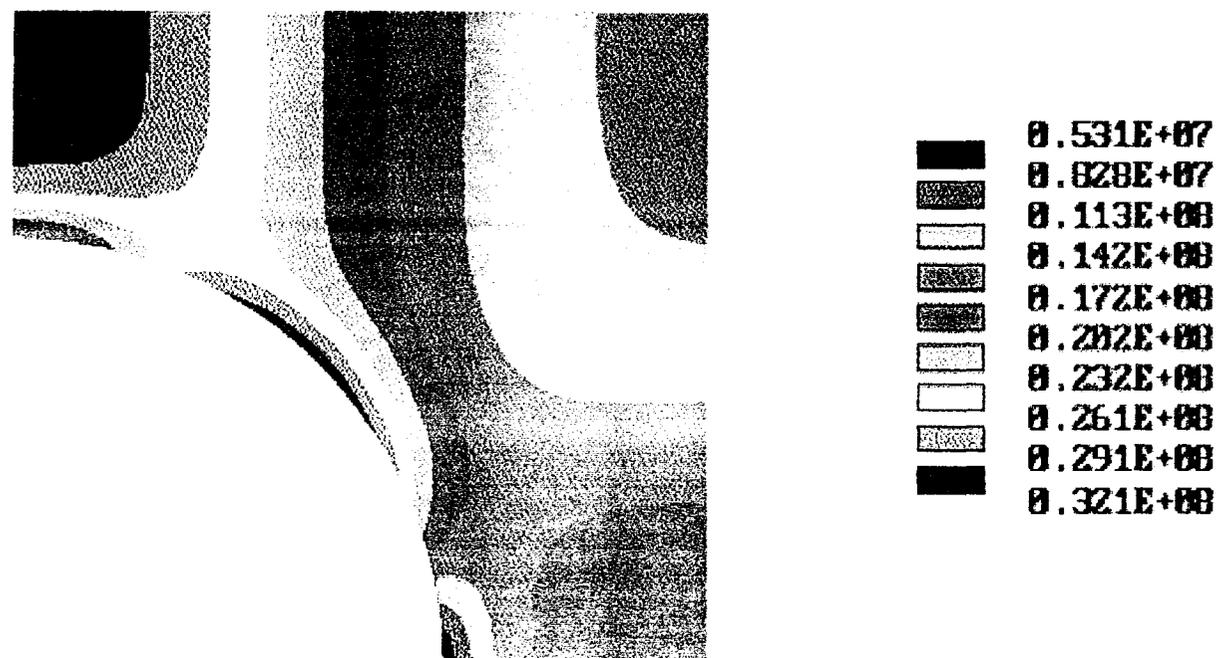


figure 18 : Cartographie de  $\sigma_{eqv}$ , mélange PA6/16,5% CaCO3

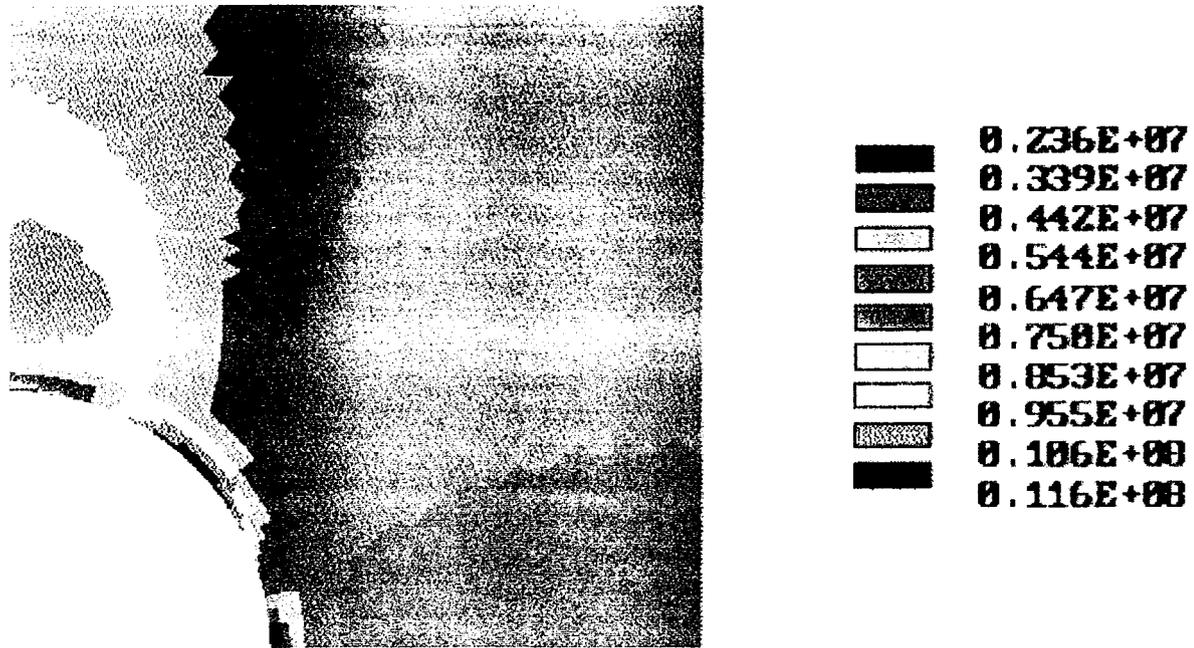


figure 19 : Cartographie de  $\tau_{oct} + \mu H$  , mélange PA6/3,8% CaCO<sub>3</sub>, en compression

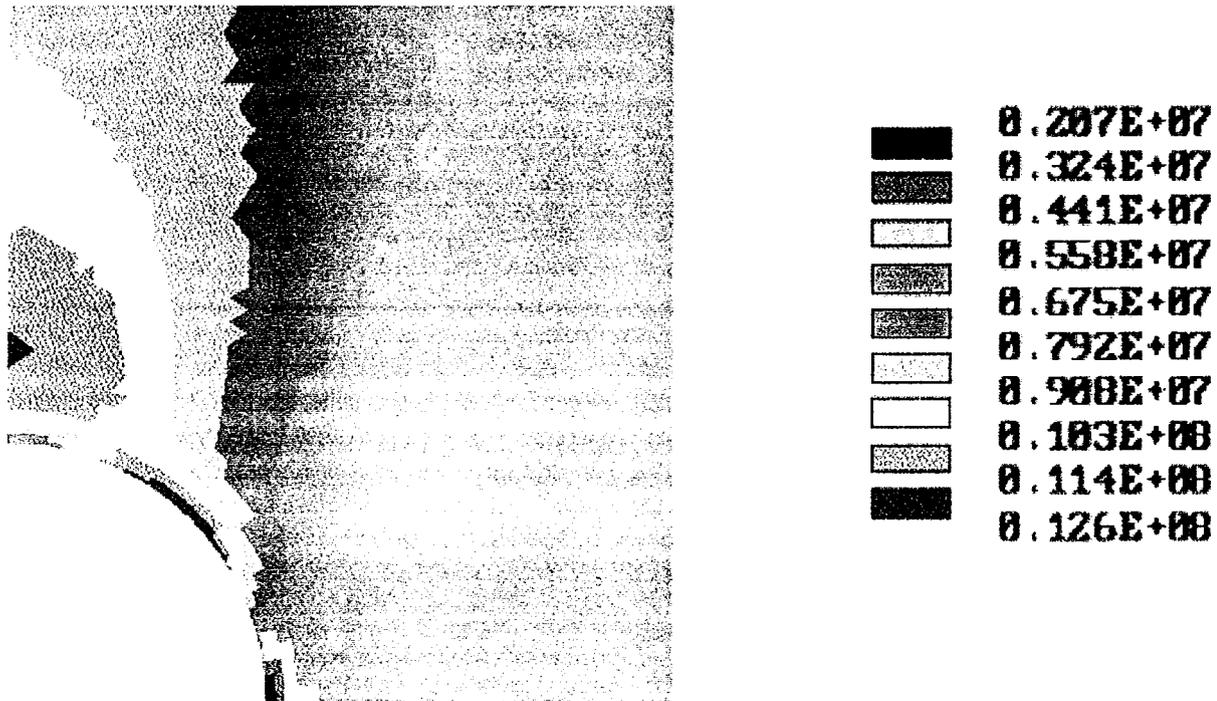


figure 20 : Cartographie de  $\tau_{oct} + \mu H$  , mélange PA6/3,8% CaCO<sub>3</sub>, en traction

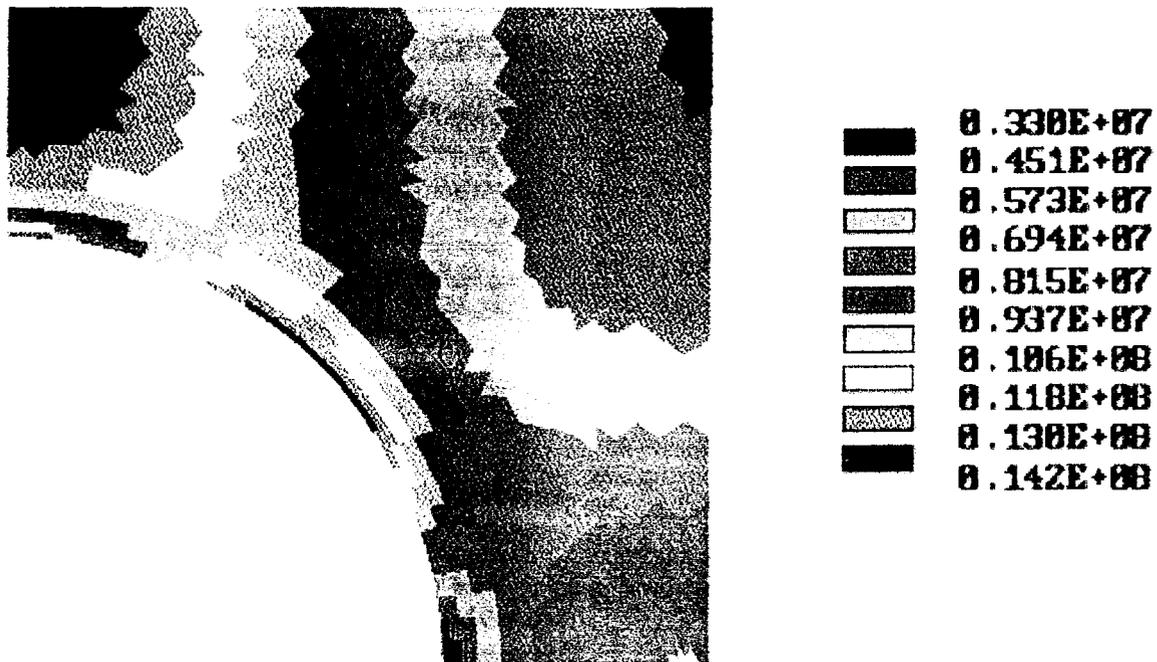


figure 21 : Cartographie de  $\tau_{oct} + \mu H$  , mélange PA6/16,5% CaCO<sub>3</sub>, en compression

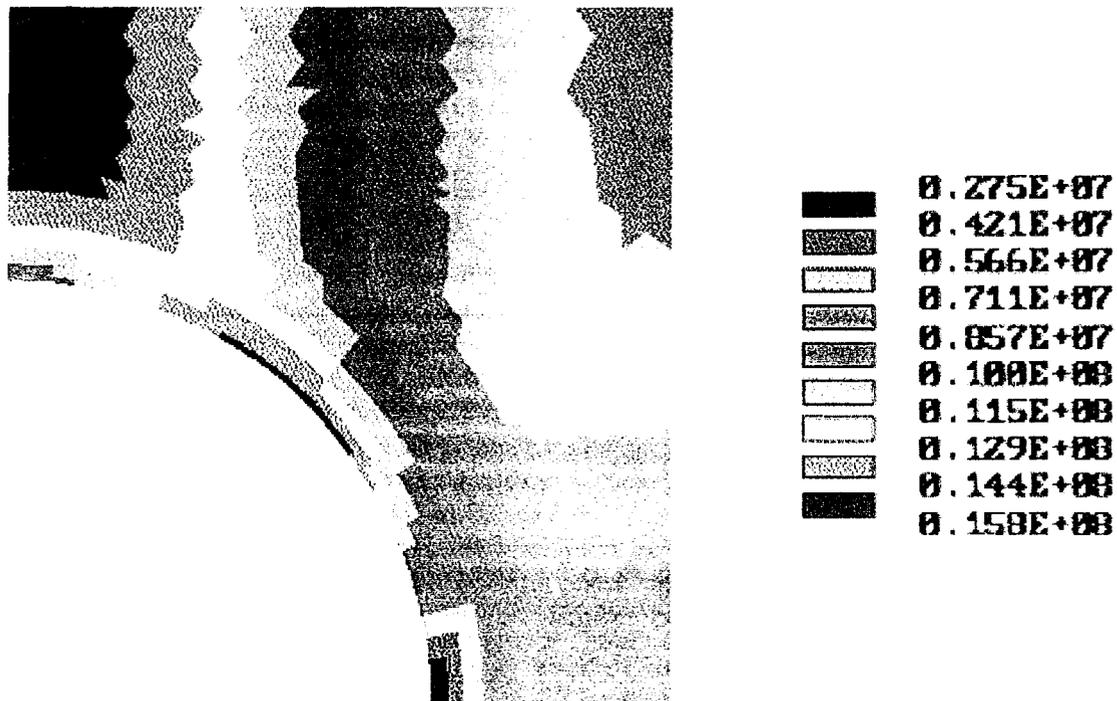


figure 22 : Cartographie de  $\tau_{oct} + \mu H$  , mélange PA6/16,5% CaCO<sub>3</sub>, en traction

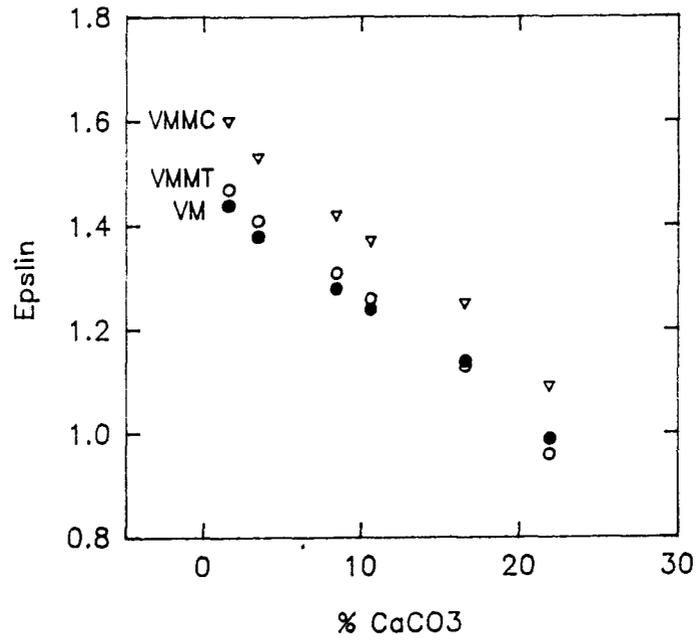


figure 23 : Evolution de  $E_{lin}$  pour le critère de Von Mises classique (VM) et le critère de Von Mises modifié en traction (VMMT) et en compression (VMMC)

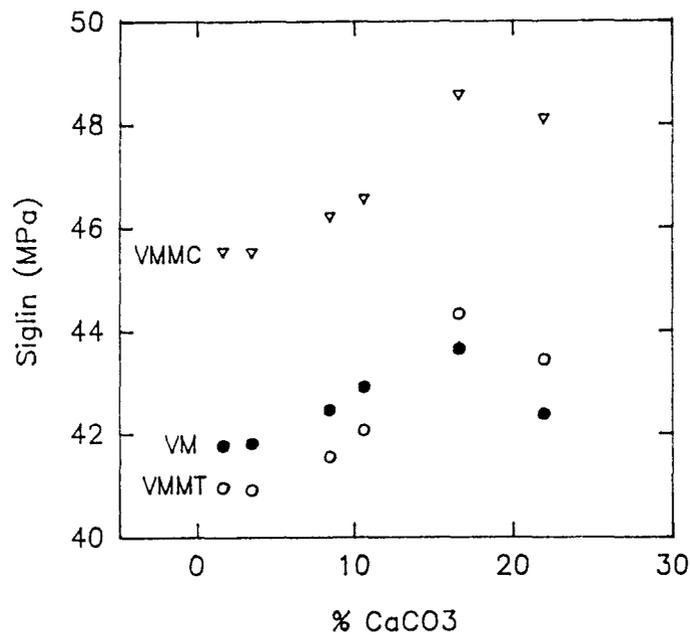


figure 24 : Evolution de  $\sigma_{lin}$  pour le critère de Von Mises classique (VM) et le critère de Von Mises modifié en traction (VMMT) et en compression (VMMC)

## V - CALCUL DANS LE DOMAINE PLASTIQUE

### V.1 - Principe du calcul

Dans un calcul de ce type non seulement les déformations élastiques mais aussi les déformations plastiques doivent être déterminées.

Comme on l'a indiqué précédemment, les déformations élastiques sont liées aux contraintes par la loi de Hooke :

$$\underline{\underline{\underline{\sigma}}} = \underline{\underline{\underline{C}}} \underline{\underline{\underline{\varepsilon}}}$$

Par contre la déformation plastique totale ne dépend pas simplement de la contrainte, mais aussi de l'histoire du chargement et de la consolidation du matériau au cours de ce chargement.

Pour déterminer cette déformation plastique le chargement est décomposé en un certain nombre d'étapes (10 dans notre cas) et pour chaque étape la déformation totale équivalente, calculée selon le critère de Von Mises est comparée à la limite élastique du matériau pour cette étape. Cette limite élastique est déterminée sur la courbe de déformation réelle et change donc à chaque étape.

Si la limite élastique est dépassée, alors on calcule par itérations successives l'incrément de déformation plastique au cours de cette étape. Ce calcul est effectué en tenant compte de deux hypothèses:

- l'écoulement plastique suit la loi de Levy - Von Mises

$$[d\varepsilon_p] = \lambda \left[ \frac{\partial \sigma_{\text{eqv}}}{\partial \sigma} \right]$$

- la consolidation est isotrope, c'est à dire que la surface de charge est supposée se dilater de façon isotrope dans les trois directions principales au cours de la consolidation.

V.2 - Comparaison entre simulation et expérience

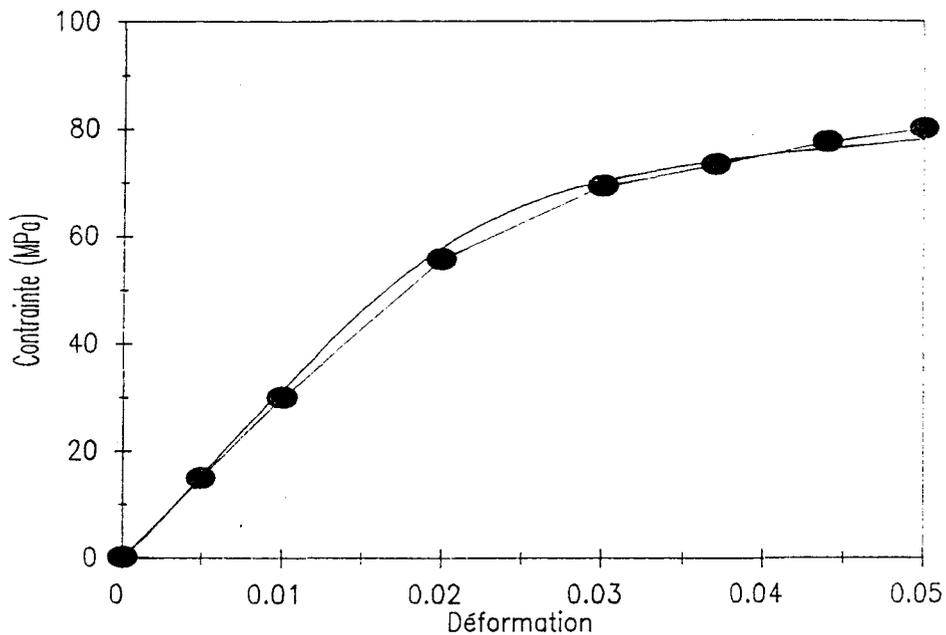


figure 25 : Allure des courbes expérimentale et simulée de compression

La figure 25 montre que la simulation non-linéaire permet de reproduire de manière satisfaisante la totalité de la courbe contrainte / déformation en compression.

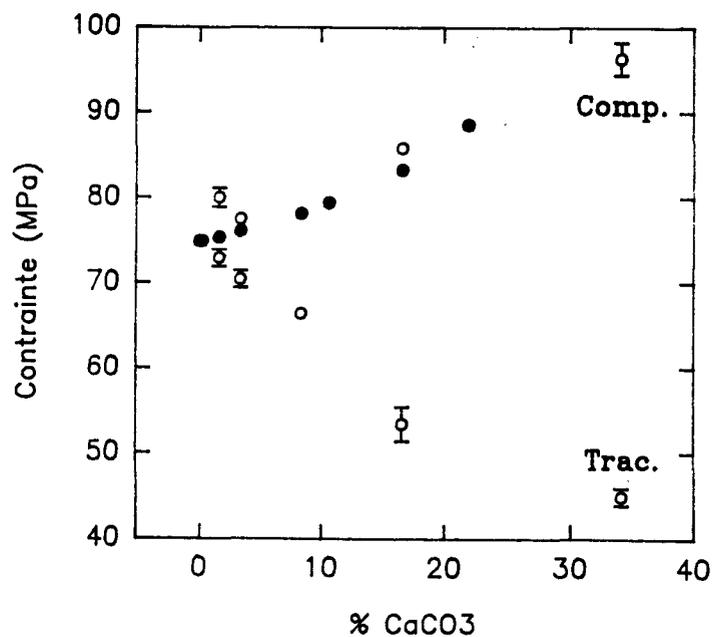


figure 26 : Evolution de  $\sigma_y$  en fonction du taux de charge, valeurs expérimentales (○) et simulées (●)

La figure 26 présente l'évolution en fonction du taux de charges de la contrainte à 5% de déformation totale,  $\sigma_{5\%}$  obtenue par le calcul ainsi que celle de la contrainte à l'écoulement,  $\sigma_y$ , provenant de l'expérience et prise par définition à une déformation de 5%. L'évolution de ces deux courbes est similaire puisque  $\sigma_{5\%}$  croît avec le taux de renfort, d'abord faiblement puis de manière plus accentuée au-delà de 15% de CaCO<sub>3</sub>. De plus les niveaux de contraintes sont identiques. Les hypothèses émises précédemment permettent donc d'expliquer l'évolution de la contrainte à l'écoulement en compression.

La simulation conduit à une évolution similaire de  $\sigma_{5\%}$  avec le taux de renfort, dans le cas d'une sollicitation en traction. Il n'y a donc plus de correspondance entre calcul et expérience, puisque  $\sigma_y$  expérimental décroît en traction. Par conséquent il est nécessaire de reconsidérer certaines hypothèses de la simulation pour tenter de rendre compte de ce comportement.

### V. 3 - Validité de l'hypothèse d'adhésion

L'analyse des données résultant de l'hypothèse linéaire a bien mis en évidence l'influence négligeable de la composante hydrostatique dans la différence de comportement entre traction et compression. En conséquence, l'autre hypothèse importante pouvant être reconsidérée est celle du niveau d'adhésion entre les phases. En effet, les particules de CaCO<sub>3</sub> incorporées dans la matrice polyamide ont subi, comme cela a été indiqué au Chapitre II, un traitement de surface qui les rend faiblement adhérentes.

Les figures 27 et 28 renseignent qualitativement sur les sollicitations auxquelles est soumis l'interface. Elles représentent les vecteurs déplacement des noeuds situés à l'interface dans le cas d'une adhésion parfaite entre la matrice et l'inclusion.

En compression, les vecteurs déplacement sont dirigés vers le coeur de l'inclusion, excepté de façon mineure au voisinage de l'équateur. Il n'y aura donc pas de tendance au décollement à l'interface tout au long du chargement, quelque soit le niveau d'adhésion initial.

Au contraire, en traction les déplacements sont majoritairement orientés vers l'extérieur de la bille ce qui suggère que la décohésion est favorisée, surtout si le niveau initial d'adhésion est faible, comme évoqué précédemment.

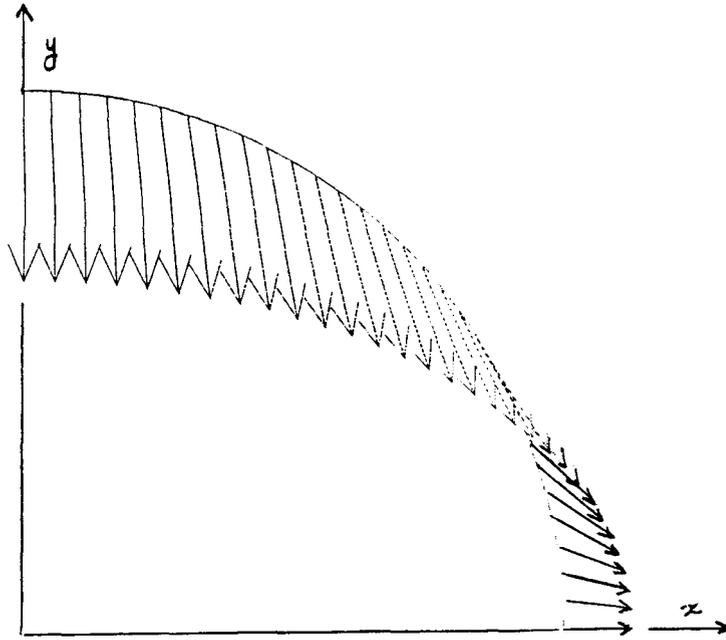


figure 27 : Vecteurs déplacement aux noeuds de l'interface, en compression

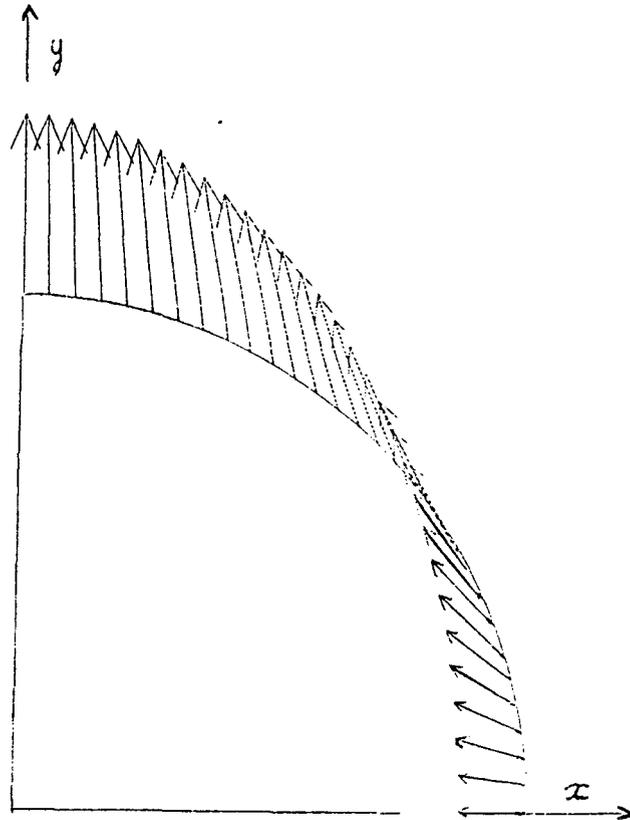


figure 28 : Vecteurs déplacement aux noeuds de l'interface, en traction

Cette dernière remarque, implique que l'adhésion n'est sans doute pas parfaite dans le cas de la traction. Comme il est impossible d'accéder au niveau réel d'adhésion dans ces systèmes, le cas extrême retenu pour modéliser le comportement en traction est celui de l'adhésion nulle.

#### V.4 - Adhésion nulle

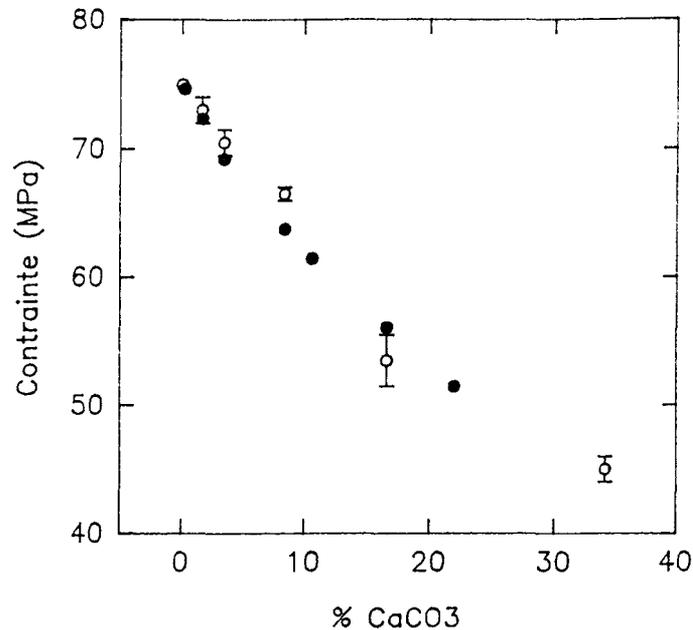


figure 29 : Evolution de  $\sigma_y$  en fonction du taux de charges, valeurs expérimentales (○) et simulées (●), adhésion nulle

La figure 29 montre l'évolution avec le taux de renfort de la contrainte à l'écoulement expérimentale ainsi que de  $\sigma_{5\%}$  obtenue avec l'hypothèse de l'adhésion nulle. L'accord entre les valeurs de simulation et les résultats expérimentaux de traction est remarquable.

Ceci suggère que l'adhésion dans les mélanges étudiés est suffisamment faible pour que, dès les faibles taux de charges, les concentrations de contraintes provoquent un décollement de la matrice à la surface de la bille. Le comportement est ensuite celui d'une bille sans adhésion.

### V . 5 - Discussion

Le calcul élasto-plastique permet de reproduire le comportement à l'écoulement des matériaux chargés à faible niveau d'adhésion. Il ressort que le comportement en compression est bien décrit dans le modèle de charge avec adhésion parfaite alors que celui de traction est associé l'hypothèse d'une adhésion nulle.

La validation de la simulation par l'expérience permet dès lors d'inspecter le comportement local de ces systèmes afin d'obtenir des renseignements sur le déroulement de la plasticité. Le paramètre pertinent pour accéder à l'évolution locale de la plasticité est la déformation plastique équivalente.

formule

Les figures 30 à 33 présentent les cartographies de la déformation plastique équivalente en compression puis en traction, et ce pour différents taux de renfort. Nous rappelons qu'il n'est représenté qu'un quart de la cellule de Voronoï, la totalité étant accessible par les symétries successives.

#### Etude de la compression (figures 30 et 31)

La plasticité apparaît à l'interface particule / matrice, à 45°. Lorsque la déformation totale augmente, elle se propage en direction de l'axe de symétrie vertical, avec apparition d'une seconde zone déformée au dessus du pôle. La déformation plastique est très localisée à l'interface où les niveaux de déformation sont élevés. Le reste de la matrice subit une déformation plus homogène. La plasticité se développe de manière similaire quelque soit le taux de charges. Toutefois la déformation maximum ainsi que les niveaux de déformation de la zone au dessus du pôle croissent avec le taux de renfort.

Pour une même déformation totale, les niveaux de déformation plastique augmentent avec le taux de renfort. Par conséquent, en raison du durcissement du matériau, la contrainte nécessaire pour parvenir à cette déformation totale croît.

### Etude de la traction (figures 29 et 30)

La non-adhésion entre la matrice et le renfort provoque la formation, dès les faibles taux de déformation, d'une cavité interfaciale jusqu'à environ 70° de l'axe de sollicitation. Cette valeur est en accord avec les calculs de Dekkers<sup>(16)</sup>. La plasticité apparaît à l'interface dans la zone non décollée, avec le maximum de déformation plastique à l'équateur. Cette zone se propage ensuite en direction du point D (sommet opposé au centre de la cellule). Lorsque le taux de charges augmente, la déformation plastique maximum décroît. De plus la déformation plastique est répartie de manière plus homogène. La zone interparticulaire selon l'axe CD subit la majorité de la déformation plastique. L'existence de la cavité interfaciale empêche le développement de la plasticité selon l'axe de sollicitation entre les billes (axe AB). Lorsque le taux de charges croît, le volume global de cavité augmente et favorise cette homogénéisation de la déformation plastique. Par conséquent pour une même déformation totale la matrice doit accommoder localement une plus faible déformation plastique. Le niveau de contrainte nécessaire est alors moins élevé.

Des mesures d'endommagement ne mettent pas en évidence une altération de la structure du matériau. Il est vraisemblable qu'à la décharge, les cavités se referment partiellement.

### Comparaison traction compression

En résumé, les principales différences au niveau local entre traction et compression sont :

- Apparition de la plasticité à l'interface à deux endroits différents (à 45° en compression et à l'équateur en traction).
- Propagation de la plasticité en direction de deux zones opposées.
- Existence d'une cavité interfaciale en traction et pas en compression
- Déformation très hétérogène en compression et beaucoup moins en traction.
- Evolution opposée des niveaux de déformation plastique lorsque le taux de charge croît.

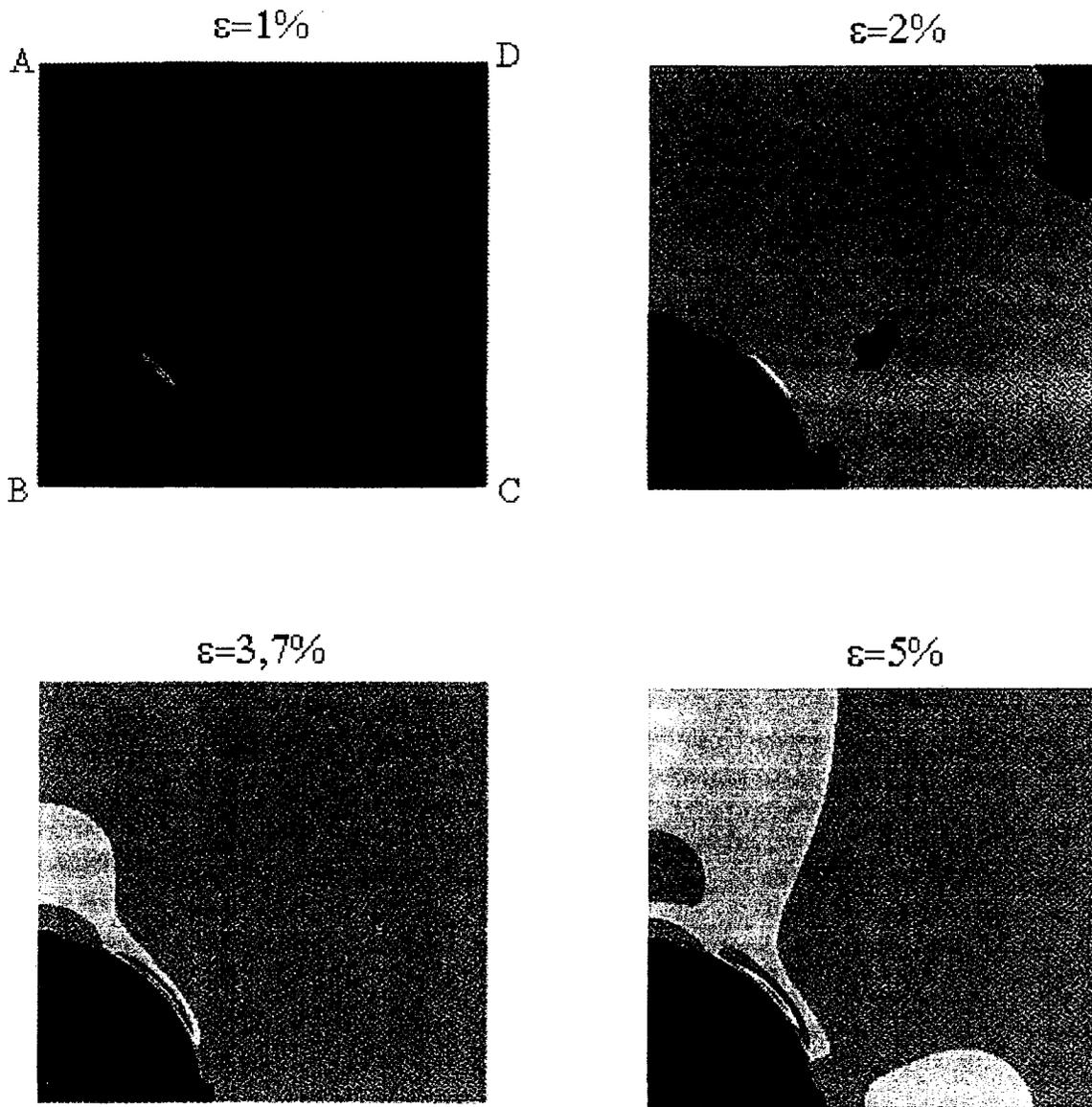
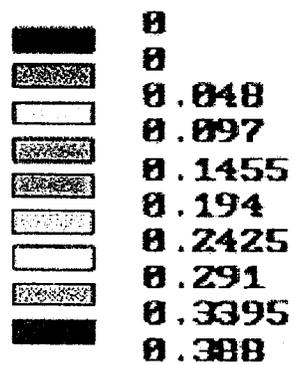


figure 30 : Cartographies  
de la déformation plastique équivalente  
Mélange PA6/3,8% CaCO<sub>3</sub>  
en compression



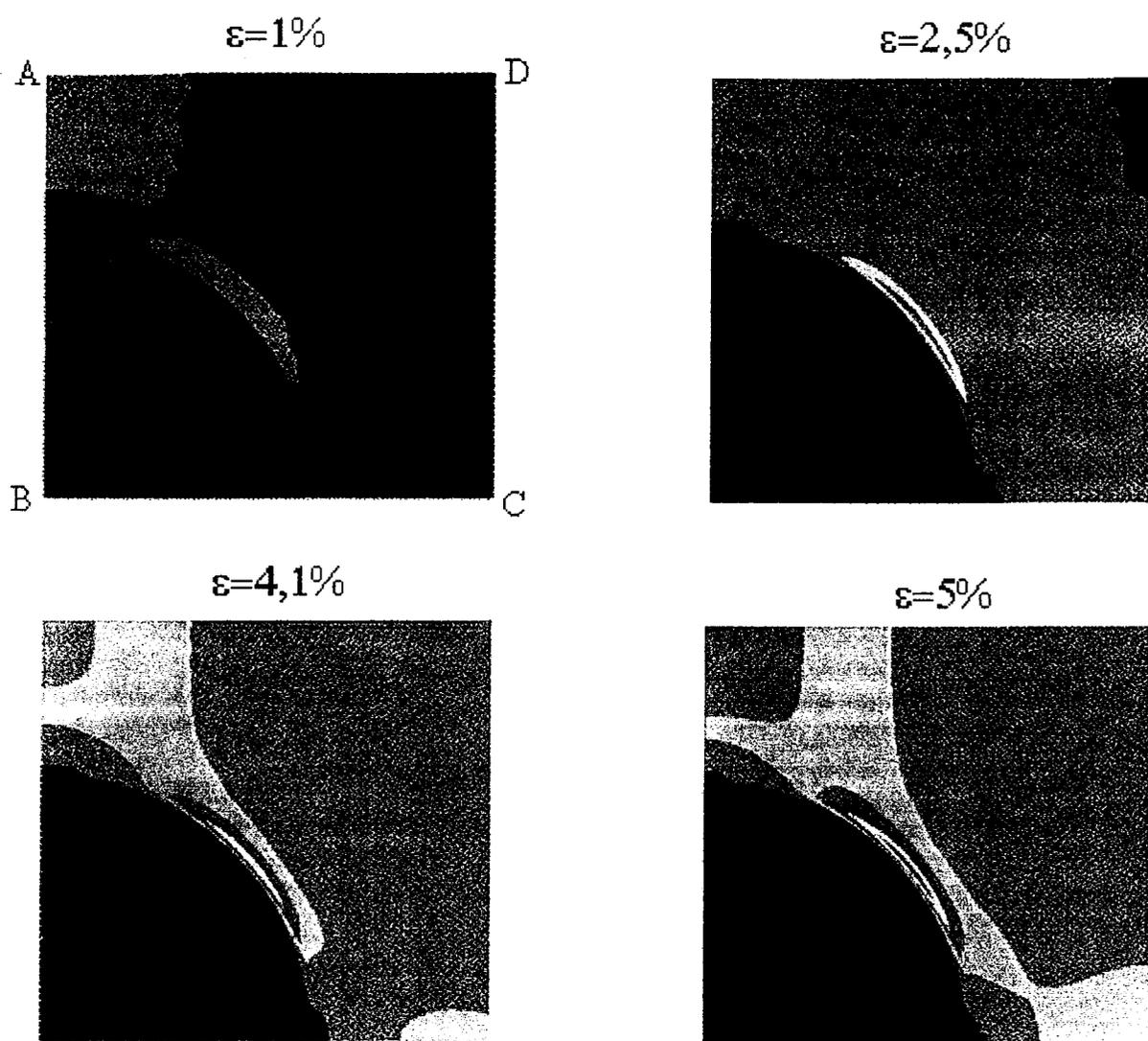
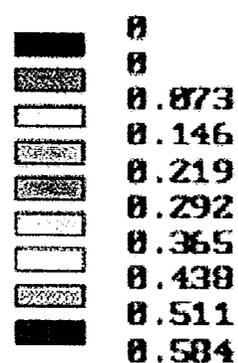


figure 31 : Cartographies  
de la déformation plastique équivalente  
Mélange PA6/16,5% CaCO<sub>3</sub>  
en compression



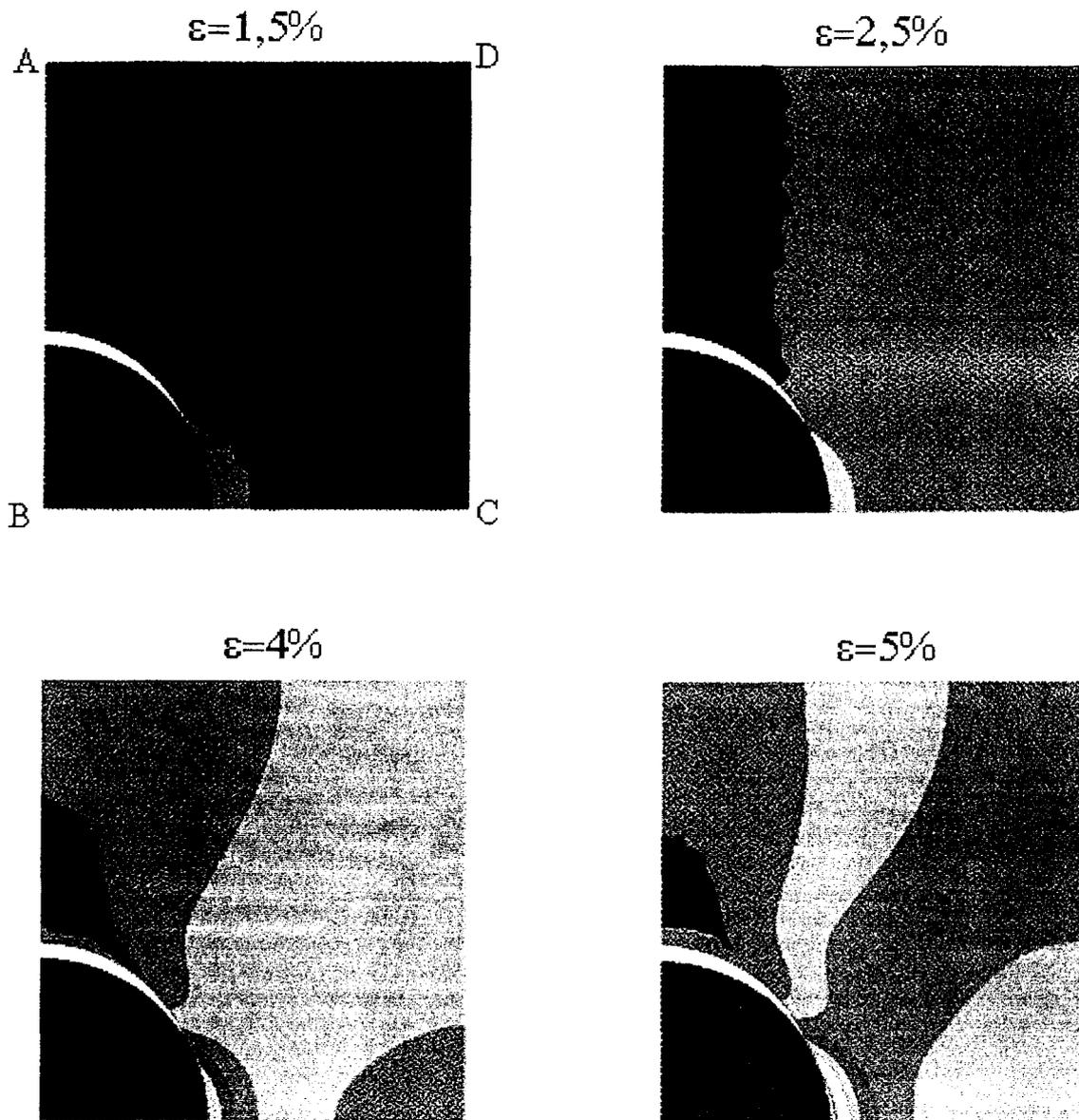
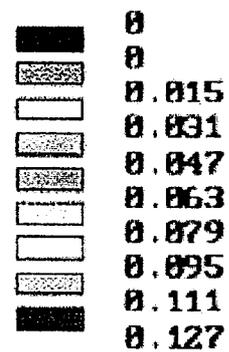


figure 32 : Cartographies  
de la déformation plastique équivalente  
Mélange PA6/16,5% CaCO<sub>3</sub>  
en traction



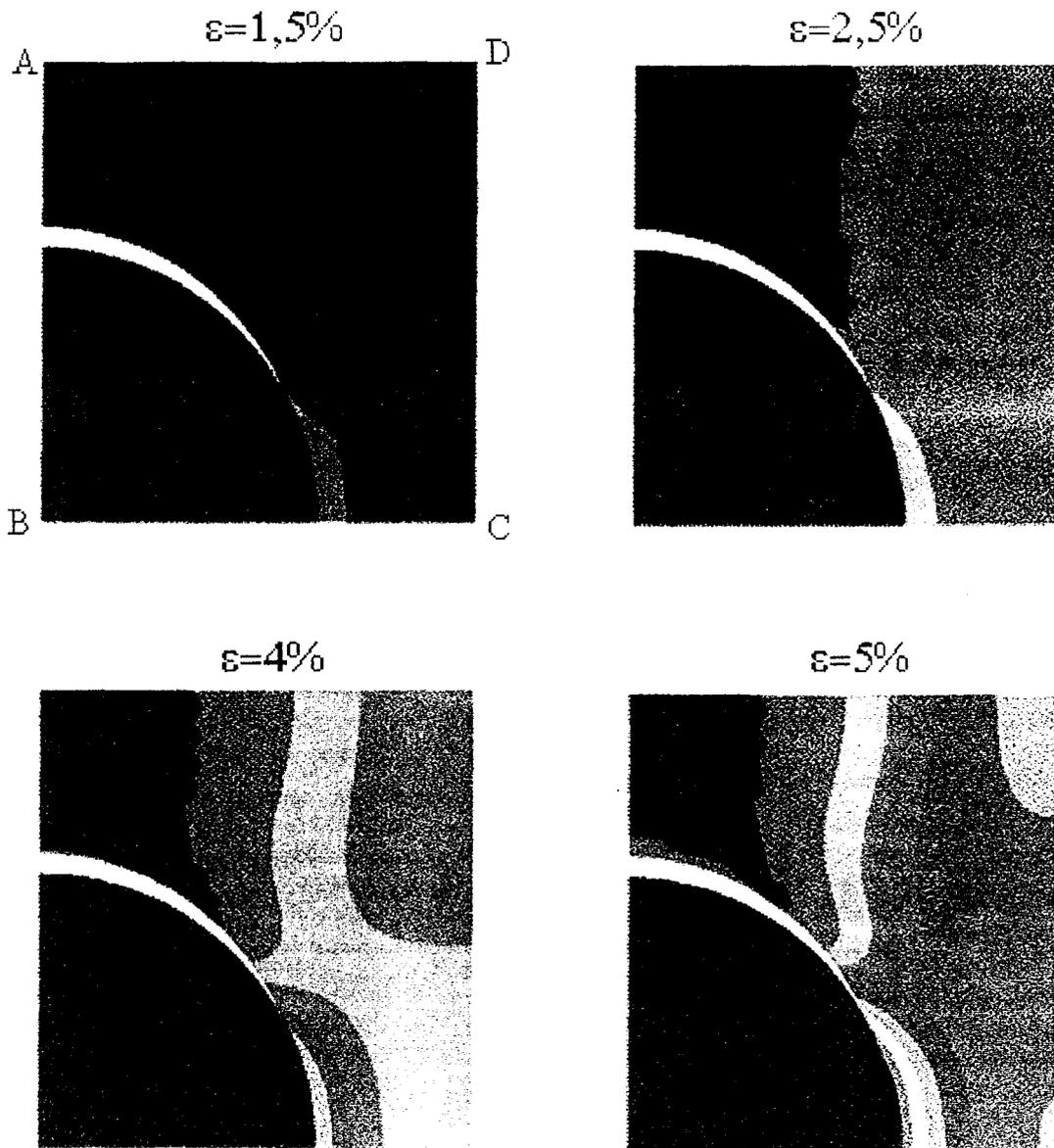
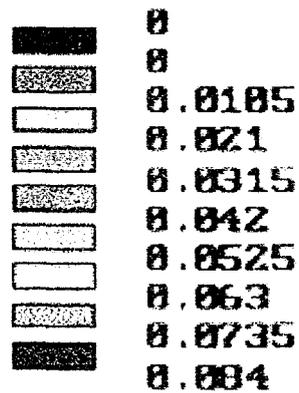


figure 33 : Cartographies  
de la déformation plastique équivalente  
Mélange PA6/16,5% CaCO3  
en traction



Lorsque le taux de charges croît, il apparaît de plus fortes concentrations de contraintes équivalentes à proximité des particules et ce quel que soit le mode de sollicitation. On s'attendrait donc à ce que la plasticité se développe plus tôt et conduise à une diminution de la contrainte au seuil d'écoulement avec l'augmentation du taux de particules, évolution typique d'un système polymère / élastomère. Cependant dans les mélanges PA6 / CaCO<sub>3</sub>, considérés ici, les résultats sont totalement différents :

- $\sigma_y$  augmente avec le taux de charges en compression
- $\sigma_y$  diminue par contre en traction.

Le calcul élastique montre qu'effectivement le premier défaut de plasticité apparaît à une déformation plus faible lorsque le taux de charge croît. Mais la différence notable de module entre les matériaux entraîne l'augmentation de la contrainte à laquelle il apparaît. Ce résultat est en bon accord avec la tendance d'évolution observée en compression mais diffère totalement de celle obtenue en traction. En outre l'hypothèse selon laquelle la composante hydrostatique puisse être responsable de la différence entre traction et compression est réfutée pour ces matériaux, car il a été mis en évidence que l'effet de ce paramètre est très faible.

Le calcul élasto-plastique mené en tenant compte d'une adhésion parfaite explique bien l'augmentation du niveau de contrainte à l'écoulement observé en compression. Dans cette hypothèse la simulation, contrairement aux résultats expérimentaux, ne distingue pas les évolutions de  $\sigma_y$  entre traction et compression. Ce résultat est néanmoins intéressant car il s'accorde avec les données de Jancar et al. en traction sur le système PP / CaCO<sub>3</sub> adhérent.

L'utilisation de l'hypothèse d'adhésion nulle met en évidence l'apparition d'une cavitation interfaciale qui contribue à l'accommodation de la déformation totale. Ce calcul reproduit bien la décroissance du niveau de contrainte à l'écoulement obtenue expérimentalement en traction.

*CHAPITRE IV :*

---

**COMPORTEMENT A LA RUPTURE  
DES SYSTEMES PA6 / CaCO<sub>3</sub>**

## SOMMAIRE

<b>I - THEORIE DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE.....</b>	<b>87</b>
I . 1 - La mécanique linéaire élastique de la rupture.....	87
I . 1 . 1 - Approche mécanique.....	87
I . 1 . 2 - Approche énergétique .....	89
I . 1 . 3 - Zone plastique en fond de fissure.....	89
I . 2 - La mécanique élasto-plastique de la rupture.....	91
I . 3 - Energie de propagation.....	92
<b>II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>93</b>
II . 1 - Essais de flexion trois points.....	93
II . 2 - Essais de traction compacte (Essais CT).....	93
II . 3 - Détermination des paramètres $K_{Iq}$ et $G_{Iq}$ .....	95
II . 4 - Paramètres de propagation.....	97
<b>III - RESISTANCE A L'AMORCAGE.....</b>	<b>98</b>
III . 1 - Le facteur d'intensité de contrainte critique, $K_{Iq}$ .....	98
III . 2 - Le taux de restitution d'énergie critique, $G_{Iq}$ .....	99
III . 3 - Etude en microscopie.....	99
III . 3 . 1 - Etude du polyamide pur.....	100
III . 3 . 2 - Etude sur les différents taux de renfort.....	103
<b>IV - COMPORTEMENT EN PROPAGATION.....</b>	<b>105</b>
IV . 1 - Résultats de traction compacte.....	105
IV . 2 - Etude des faciès de rupture.....	106
IV . 2 . 1 - Etude des faciès macroscopiques.....	106
IV . 2 . 2 - Etude en microscopie à balayage.....	107
IV . 2 . 3 - Discussion.....	112
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>114</b>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 : P. François, J.M. Gloaguen, B. Hue, J.M. Lefèbvre, *J. Phys III (France)*, **4**, 321 (1994)
- 2 : C. G'Sell, S. Boni, S. Shrivastava, *J. Mater. Sci.*, **18**, 903 (1983)
- 3 : E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.*, **69B**, 808 (1956)
- 4 : T.B. Lewis, L.E. Nielsen, *J. Apl. Polym. Sci.*, **14**, 1449 (1970)
- 5 : K. Porzucek, G. Coulon, J.M. Lefebvre, B. Escaig, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2533 (1989)
- 6 : B. Escaig, "Dislocations in solids", Yamada conference, Ed Susuki, University of Tokyo Press, 559 (1985)
- 7 : J.M. Lefebvre, C. Bultel, B. Escaig, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2425 (1984)
- 8 : G. Coulon, J.M. Lefebvre, B. Escaig, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2059 (1986)
- 9 : P. François, D. Melot, J. M. Lefebvre, B. Escaig, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2173 (1992)
- 10 : D. Melot, Thèse de l'université de Lille (1990)
- 11 : J. M. Gloaguen, Thèse de l'université de Lille (1992)
- 12 : O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor, "The finite element method", 4<sup>ème</sup> édition, Vol. 1, Mc Graw-Hill, London (1989)
- 13 : J.F. Imbert, "Analyse des structures par éléments finis", 3<sup>ème</sup> édition, Cepadues-Editions, Toulouse (1991)
- 14 : M.E.J. Dekkers, D. Heikens, *J. Mat. Sci.*, **19**, 3271 (1984)
- 15 : M.E.J. Dekkers, D. Heikens, *J. Mat. Sci.*, **18**, 3281 (1983)
- 16 : M.E.J. Dekkers, D. Heikens, *J. Mat. Sci.*, **20**, 3865 (1985)
- 17 : F.J. Guild, R.J. Young, *J. Mat. Sci.*, **24**, 298 (1989)
- 18 : J. Jancar, A.T. Dibenedetto, A. Dianselmo, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 559 (1993)
- 20 : R.M. Caddell, R.S. Raghava, A. G. Atkins, *Mater. Sci. Eng.*, **13**, 113 (1974)
- 21 : I.M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2<sup>de</sup> édition, John Wiley & Sons, England (1983)
- 22 : S. Fehervari, Thèse de l'université de Lille (1995)

## I - THEORIE DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE

La mécanique de la rupture est un outil de description quantitatif des phénomènes de rupture. Son approche la plus simple constitue la mécanique linéaire de la rupture qui s'applique aux corps élastiques et isotropes. Elle implique un comportement instable au-delà d'une valeur critique de contrainte ou d'énergie. Cependant dans les matériaux polymères, il est couramment observé une propagation stable de la fissure qui s'accompagne d'une forte plastification en fond de fissure. Il est alors nécessaire d'opter pour une approche qui prend en compte ces phénomènes. Le concept de l'intégrale J de Rice est employé pour les matériaux présentant de tels comportements.

### I. 1 - La mécanique linéaire élastique de la rupture

Cette théorie peut être envisagée selon deux approches. L'une, mécanique, tient compte de l'intensité du champ de contraintes en fond de fissure; l'autre, énergétique, est basée sur un bilan énergétique au cours de l'avancée de fissure.

#### I. 1. 1 - Approche mécanique

D'après Irwin<sup>(1,2)</sup>, dans une plaque soumise à une tension perpendiculaire à la fissure (mode I de rupture) le champ de contraintes en un point (r,θ) est de la forme suivante (figure 1) :

$$\sigma_{xx} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\theta/2) (1 - \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2))$$

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\theta/2) (1 + \sin(\theta/2) \sin(3\theta/2))$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \cos(3\theta/2)$$

$$\sigma_{zz} = 0 \text{ en contrainte plane}$$

$$\sigma_{zz} = \nu (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \text{ en déformation plane}$$

$$\tau_{xz}, \tau_{yz} = 0$$

avec  $K_I$  le facteur d'intensité de contrainte en mode I.

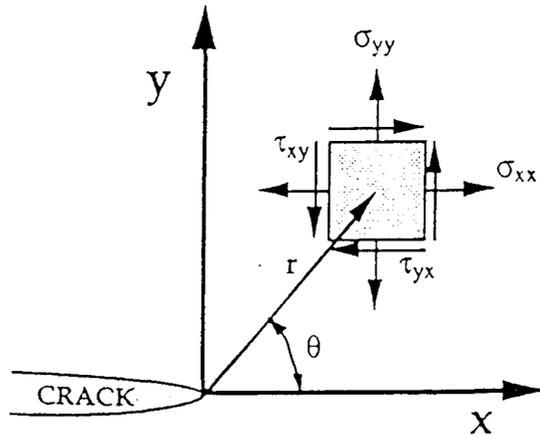


figure 1 : Système de coordonnées à proximité d'une fissure

Il s'agit d'un facteur de proportionnalité entre les différentes contraintes qui ne dépend que du chargement et de la géométrie de fissure alors que la distribution des contraintes est indépendante du chargement.

Dans une plaque infinie soumise à une contrainte  $\sigma$  et pour une fissure de longueur  $2a$ ,  $K_I$  est donné par :

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a}$$

Pour une éprouvette de dimensions finies, il devient :

$$K_I = Y\sigma \sqrt{a}$$

avec  $Y$ , facteur de calibration, dépendant de la forme de l'éprouvette et de la taille de l'entaille.

L'amorçage de la fissure s'effectue pour un facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{Ic}$ , paramètre intrinsèque du matériau. Cette valeur critique peut être atteinte par une augmentation de la contrainte pour une taille d'entaille initiale donnée ou par un accroissement de la longueur de fissure sous une contrainte constante.

### I . 1 . 2 - Approche énergétique

Griffith<sup>(2)</sup> a démontré le rôle des fissures sur l'énergie élastique libérée. Si, pour une croissance infinitésimale de la fissure, la quantité d'énergie élastique libérée est supérieure à l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface, alors la fissure se propage. Si l'énergie élastique libérée est inférieure la fissure reste stable. Le taux de restitution d'énergie élastique,  $G$  est un paramètre qui rend compte de l'énergie libérée au cours de l'essai. Lorsqu'il atteint une valeur critique  $G_{1c}$ , la fissuration se produit.

Les deux critères sont liés par la relation suivante :

$$G_c = \frac{K_c^2}{E} \quad \text{en contrainte plane}$$

$$G_c = \frac{K_c^2 (1 - \nu^2)}{E} \quad \text{en déformation plane}$$

avec  $\nu$  et  $E$ , coefficient de Poisson et module du matériau.

Donc pour une plaque infinie contenant une fissure de longueur  $2a$  soumise à une contrainte de traction  $\sigma$ ,  $G_I$  est défini en contrainte et déformation plane par respectivement :

$$G_I = \frac{\sigma^2 \pi a}{E}$$

$$G_I = \frac{\sigma^2 \pi a (1 - \nu^2)}{E}$$

### I . 1 . 3 - Zone plastique en fond de fissure

La concentration des contraintes en fond de fissure entraîne toujours l'existence d'une zone de déformation plastique plus ou moins importante. La présence de cette zone plastique affecte la validité de l'approche élastique linéaire. En apportant quelques corrections, elle demeure toutefois applicable si la zone plastique en tête de fissure reste confinée.

Deux modèles proposés par Irwin et Dugdale sont utilisés pour estimer la taille de cette zone plastique<sup>(2)</sup>. Irwin, en se basant sur les critères de déformation plastique de Tresca et Von Mises a proposé une zone plastique circulaire, de rayon  $r_p = 2r_y$  avec:

$$r_y = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \text{ en contrainte plane}$$

$$r_y = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \text{ en déformation plane}$$

où  $\sigma_y$  est le seuil d'écoulement du matériau.

Dugdale introduit un champ de contraintes de fermeture en tête de fissure égal au seuil d'écoulement. La taille de la zone plastique est alors plus importante.

Quelque soit l'approche, il a été montré que l'état de contrainte en fond de fissure influe sur la taille de la zone plastique, comme indiqué sur la figure 2. En effet le coeur de l'éprouvette est dans un état de déformation plane alors que les zones proches de la surface sont en contrainte plane.

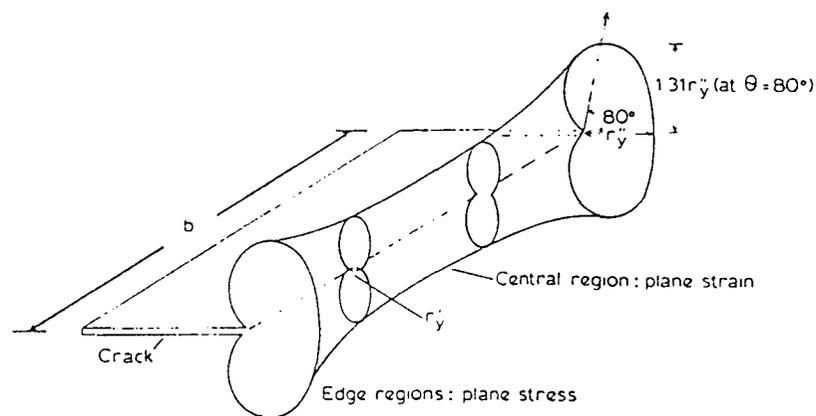


figure 2 : Etat de contrainte en fond de fissure

Les valeurs de K et G croissent avec la taille de la zone plastique. Donc pour obtenir une valeur correcte des paramètres de la rupture, c.à.d une valeur minimum, il est nécessaire de se placer en déformation plane. Pour cela il faut utiliser des éprouvettes d'épaisseur suffisante pour que le domaine en contrainte plane soit minoritaire devant celui en déformation plane (figure 3).

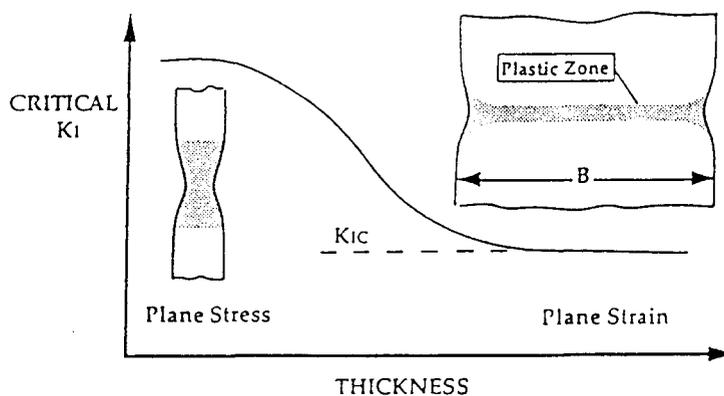


figure 3 : Evolution de  $K_{Ic}$  en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

Les échantillons qui ne se trouvent pas dans un tel état de déformation plane ne peuvent plus être décrits par la mécanique linéaire de la rupture.

C'est notamment le cas des matériaux fortement ductiles. Les épaisseurs classiques d'éprouvettes ne sont en général pas suffisantes pour assurer un état de déformation plane. L'obtention d'éprouvettes de forte épaisseur pouvant se heurter à des problèmes de mise en oeuvre, une alternative consiste à effectuer les essais à très grande vitesse pour favoriser un comportement fragile. Le recours à une approche élasto-plastique peut s'avérer moins contraignante.

## I. 2 - La mécanique élasto-plastique de la rupture.

L'approche la plus classique est celle de l'intégrale J, introduite par Rice<sup>(3)</sup>. L'intégrale J a été, à l'origine, définie pour un problème à deux dimensions comme étant une intégrale de contour, indépendante du chemin suivi qui caractérise les champs de contraintes et de déformations en fond de fissure d'un matériau élastique non linéaire ou élasto-plastique.

Elle peut être définie en terme d'énergie comme suit :

$$J = - \frac{1}{B} \frac{dU}{da}$$

avec U, l'énergie potentielle de l'éprouvette chargée, i.e. l'aire sous la courbe charge / déplacement, B, l'épaisseur de l'éprouvette, a, la taille de la fissure.

Il est ainsi possible de décrire la courbe de résistance à l'avancée de fissure en représentant J en fonction de  $\Delta a$ .

Cette approche permet accéder à un paramètre d'amorçage,  $J_{Ic}$ . Pour les éprouvettes en déformation plane,  $J_{Ic}$  est égal à  $G_{Ic}$ . Il existe différentes méthodes pour déterminer  $J_{Ic}$  sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement. Le point crucial est alors de déterminer le point d'amorçage de la fissure.

### I. 3 - Energie de propagation

Lorsque la fissure ne présente pas un caractère totalement instable après son amorçage, il est intéressant de connaître la résistance à la propagation de la fissure. Cela permet d'accéder à un autre paramètre de rupture pouvant mettre en jeu des mécanismes différents.

La résistance à la propagation de fissure peut être étudiée à partir de l'approche élasto-plastique. En effet l'évolution de J en fonction de l'avancée de fissure  $\Delta a$ , constitue la "courbe R", dont la pente permet d'accéder au module de déchirement  $T_m$ , défini par :

$$T_m = \frac{E}{\sigma_y^2} \frac{dJ}{d(\Delta a)}$$

L'augmentation de ce paramètre rend compte d'une plus grande stabilité de propagation. Il permet donc de comparer les comportements dans cette seconde phase de réponse du matériau.<sup>(2)</sup>

Une autre manière de considérer la résistance à la propagation est d'évaluer l'énergie consommée au cours de cette phase. Cette méthode ne nécessite que la connaissance de la courbe force / déplacement. L'aire sous la courbe fournit l'énergie totale consommée au cours de la rupture, de laquelle est soustraite l'énergie consommée pour l'amorçage.<sup>(4)</sup>

## II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.1 - Essais de flexion trois points

La géométrie d'éprouvette utilisée est décrite à la figure 4. Elle correspond à la norme ASTM E399<sup>(5)</sup>, appliquée aux matériaux métalliques.

Les éprouvettes sont découpées dans des plaques de 6 mm d'épaisseur. Afin d'éliminer l'influence éventuelle des flux d'injection sur les résultats mécaniques, les éprouvettes sont toujours prélevées perpendiculairement au sens d'injection et au coeur de la plaque. Une étape de polissage est ensuite effectuée pour obtenir un parallélisme parfait entre les faces sur lesquelles s'appuient les pointeaux de flexion. La pré-entaille est réalisée à la scie diamantée. Après conditionnement, l'entaille est obtenue avec une lame de rasoir enfoncée à l'aide d'un marteau. La longueur totale de l'entaille doit vérifier :  $0,45 < a/W < 0,55$ .

Les essais sont réalisés sur une machine Instron 1185, avec une vitesse de traverse constante, de 0,5 mm/mn. Nous obtenons ainsi des courbes force / déplacement de la traverse.

### II.2 - Essais de traction compacte (Essais CT)

La géométrie employée est décrite par la figure 5 et correspond à la norme ASTM E399.

Les éprouvettes sont aussi prélevées dans des plaques de 6mm d'épaisseur. L'usinage est effectué à l'aide d'un guide permettant d'obtenir des positions identiques des perçages et de la pré-entaille. Cette dernière est réalisée à la scie diamantée.

Le montage de la figure 6 est utilisé pour effectuer l'entaille au rasoir de manière la plus reproductible possible. Un U enserme quatre éprouvettes et appuie sur les deux extrémités de la lame de rasoir de microtome insérée préalablement dans la pré-entaille. Une perceuse à colonne munie d'un plateau de compression sert de presse et la lame est enfoncée de 1 à 1,5 mm. L'entaille vérifie aussi  $0,45 < a/W < 0,55$ .

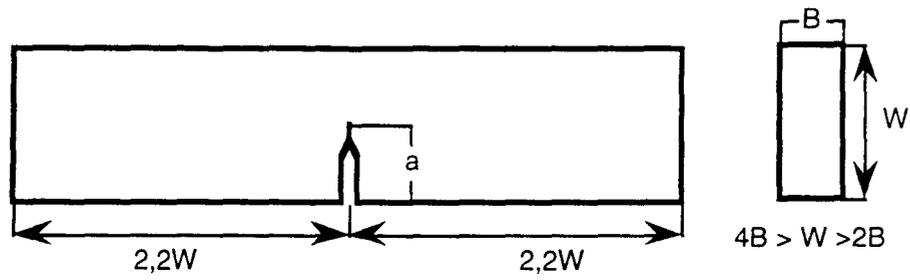


figure 4 : Géométrie d'éprouvette de flexion trois points

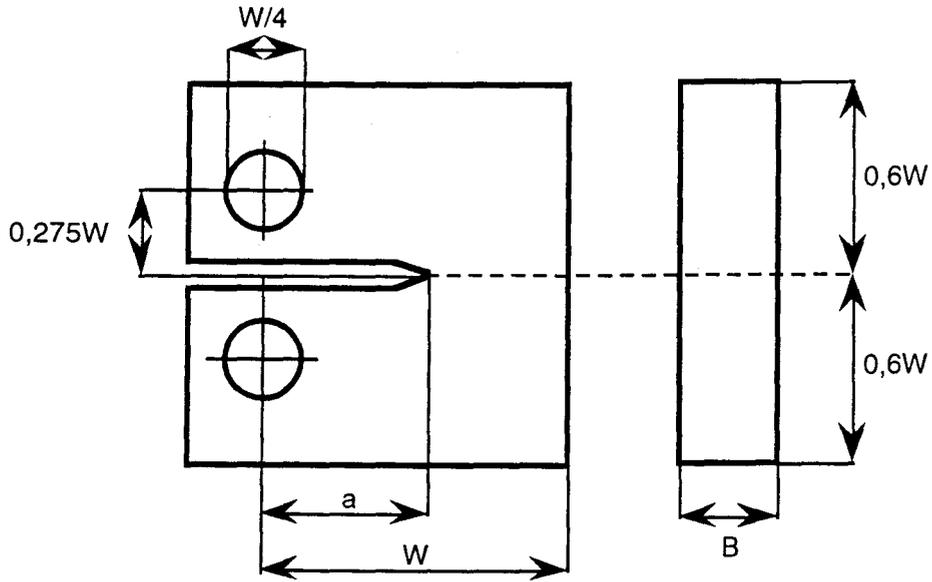


figure 5 : Géométrie d'éprouvette de traction compacte

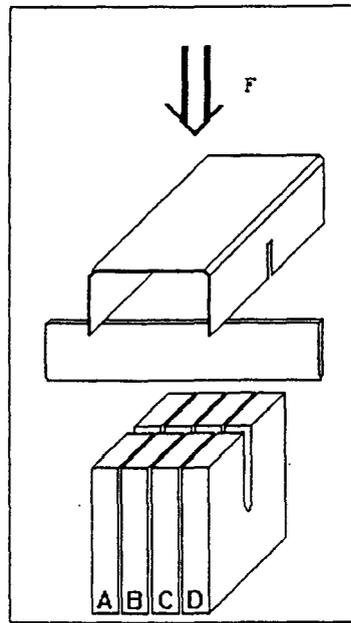


figure 6 : Montage pour la réalisation des entailles

L'utilisation de ce montage nécessitant un temps assez long de mise en place, l'entaillage est réalisé avant le conditionnement. Cela implique que l'entaille puisse relaxer au cours du conditionnement. Il a été vérifié que le rayon de fond d'entaille reste identique avant et après conditionnement. Cependant le polyamide étant très sensible à l'entaillage, nous pourrions avoir des disparités entre les deux types d'essais, dues en partie aux conditions différentes de préparation.

Les essais sont réalisés sur une machine Instron 4206 sur laquelle est adapté le montage CT. La conception des goupilles permet de minimiser les phénomènes d'indentation. Un extensomètre a été conçu pour mesurer l'ouverture effective de l'entaille (Crack Opening Displacement) au niveau de l'axe de traction comme le préconise la norme. L'essai est effectué à une vitesse de traverse constante, de 10 mm/mn. La vitesse d'ouverture effective est alors d'environ 7 mm/mn.

### II . 3 - Détermination des paramètres $K_{Iq}$ et $G_{Iq}$

Lors d'essais de flexion et de traction compacte, les deux paramètres sont définis comme suit <sup>(6)</sup>:

$$K_{Iq} = \frac{f P_q}{B W^{1/2}} \qquad G_{Iq} = \frac{U_q}{B W \Phi}$$

avec  $P_q$  : contrainte critique  $U_q$  : énergie critique  
 $f$  : facteur de forme de K  $\Phi$  : facteur de forme de G

Les expressions des facteurs de formes sont rappelées pour les deux géométries en annexe 3.

L'utilisation de l'indice  $q$  est plus appropriée lorsque l'essai ne garantit pas que l'on obtienne un paramètre intrinsèque au matériau. En effet tout manquement aux critères de validité de la mécanique linéaire de la rupture entraîne l'augmentation du paramètre de rupture qui devient alors dépendant de la géométrie (essentiellement de l'épaisseur). Nous allons donc détailler les critères de validité de la mécanique élastique linéaire préconisés par l'E.G.F. (European Group of Fracture)<sup>(6)</sup>.

a) Le premier porte sur le choix du point d'amorçage. En effet dans le cas idéal, la courbe d'un matériau vérifiant la MLER est un diagramme linéaire suivi d'une chute abrupte lorsque la fissure s'amorce.  $K_{Ic}$  est alors défini à partir du maximum de la courbe. Dans la plupart des cas, il apparaît une non-linéarité au sommet de la courbe qui peut être due à de la déformation plastique, de l'élasticité non linéaire, de la viscoélasticité ou à une propagation stable de la fissure avant l'instabilité.

Bien que les principes de la MLER ne soient plus parfaitement vérifiés, elle peut être appliquée de la manière suivante : la compliance,  $C$  est déterminée puis  $C + 5\%C$  est tracée (figure 7). Si  $P_{max}$  se trouve entre ces deux droites, il sert pour le calcul de  $K_{Iq}$ , sinon  $P_{5\%}$  est utilisé. Pour rester toutefois dans le domaine de validité de la MLER, il faut vérifier  $P_{max}/P_{5\%} < 1,1$ , ce qui correspond à une déviation de la linéarité au maximum de 10%.

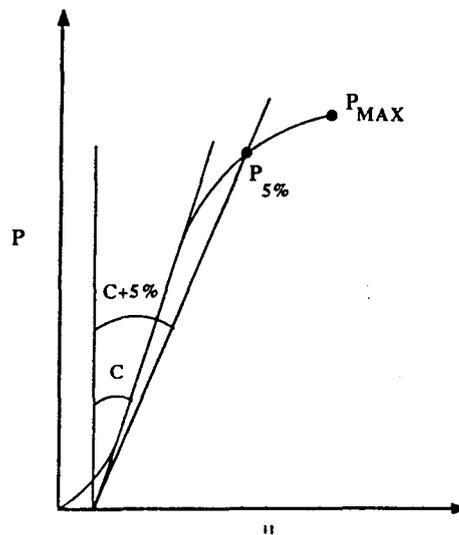


figure 7 : Détermination de  $P_c$

b) Le second critère est calculé à posteriori, puisqu'il faut vérifier que :

$$B, a, (W - a) > 2,5 \left( \frac{K_{Iq}}{\sigma_y} \right)^2$$

Cela garantit que l'éprouvette possède des dimensions largement supérieures à la taille de la zone plastique, définie par Irwin et donc que l'essai est réalisé en déformation plane.

Nous n'avons toutefois pas vérifié le premier critère pour les essais de traction compacte. En effet  $P_{\max}$  est largement supérieur à  $P_{5\%}$ . Cependant nous avons observé que le début de la fissuration correspond à une rupture de pente sur les courbes force / déplacement, excepté pour le polyamide pur. Nous avons donc choisi de prendre  $P_q$  en ce point de fin de linéarité.

## II . 4 - Paramètres de propagation

Les essais permettant de caractériser la résistance à la propagation de fissures ont été effectués uniquement en traction compacte. En effet, ils permettent une sollicitation de la fissure en traction tout au long de l'essai. Au contraire en flexion trois points la propagation est perturbée par la présence d'une compression induite par le pointeau supérieur.

Nous utilisons l'approche énergétique pour caractériser la résistance à la propagation. Pour cela l'énergie consommée au cours de cette étape est définie par :

$$G_{\text{prop}} = \frac{U_{\text{prop}}}{B W \phi}$$

$U_{\text{prop}}$  est l'aire sous la partie de la courbe correspondant à la propagation. Elle est obtenue par la mesure de l'aire totale de laquelle est retranchée l'aire correspondant à l'énergie nécessaire pour l'amorçage de la fissure (figure 8).<sup>(4)</sup>

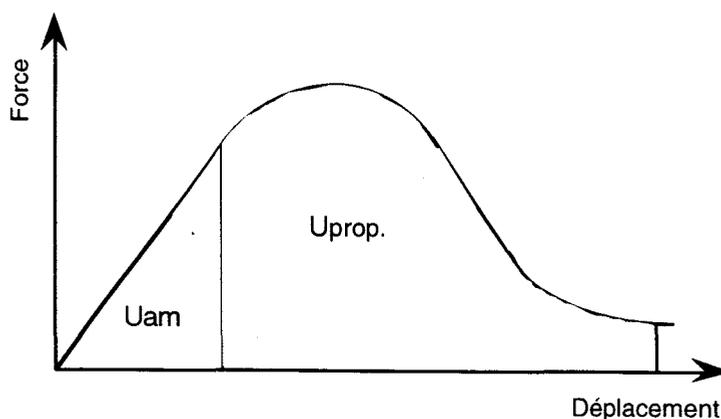


figure 8 : Mesure de  $U_{\text{prop}}$

### III - RESISTANCE A L'AMORCAGE

#### III . 1 - Le facteur d'intensité de contrainte critique, $K_{Iq}$

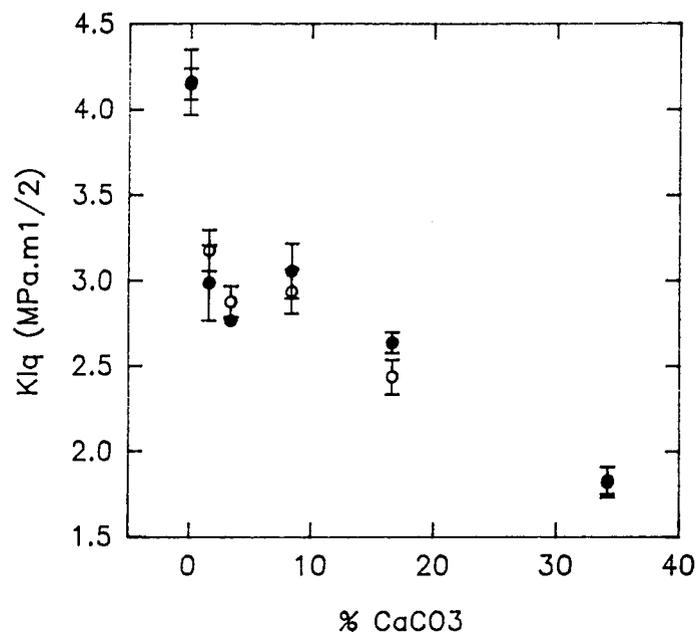


figure 9 : Evolution de  $K_{Iq}$  en fonction du taux de charges pour les essais de flexion trois points (○) et de traction compacte (●)

Les résultats sont similaires pour les deux types d'essai. Les essais sur le PA6 pur sont les seuls à ne pas vérifier les critères de validité, par conséquent la valeur de  $K_{Iq}$  est largement surestimée par rapport à celle des autres produits.

Lorsque le taux de particules augmente, la résistance à l'amorçage évolue peu jusqu'à 10%, puis chute sensiblement aux taux de renfort les plus élevés. (figure 9)

### III . 2 - Le taux de restitution d'énergie critique, $G_{Iq}$

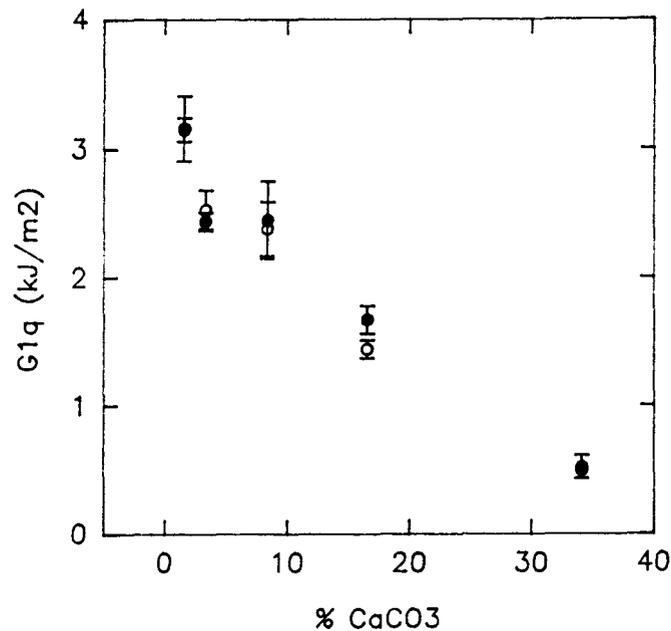


figure 10 : Evolution de  $G_{Iq}$  en fonction du taux de charges pour les essais de flexion trois points (○) et de traction compacte (●)

Les courbes précédentes montrent que  $G_{Iq}$  décroît plus graduellement que  $K_{Iq}$ . Cette différence d'allure provient essentiellement de la forte augmentation du module avec le taux de charges. (figure 10)

### III . 3 - Etude en microscopie

Afin de mieux comprendre le phénomène d'amorçage, une étude de la fissuration en microscopie électronique à balayage a été réalisée sur les faciès d'échantillons testés en flexion trois points. Pour cela ces essais sont arrêtés à différents niveaux de force aux alentours du point d'amorçage. Les échantillons retenus sont ceux n'ayant développé au maximum qu'une propagation limitée car cette dernière est perturbée lors des essais de flexion trois points. Les échantillons sont ensuite refroidis à l'azote et cassés. Le faciès de rupture est observé au microscope après avoir été recouvert d'une fine couche d'or.

### III . 3 . 1 - Etude du polyamide pur

La figure 11 montre les niveaux de force auxquels ont été arrêtés les essais. Les faciès correspondants sont présentés sur les photos des figures 12 à 14.

Sur la photo 12, où la fissure s'est déjà un peu propagée, il apparaît trois zones de structures différentes. La zone A présente une structure en "cellules" aux bords très étirés, caractéristique des surfaces de rupture ductile des polyamides 6 à basse vitesse(??). La zone C correspond à la cryofracture du matériau brut. La zone B est une zone intermédiaire entre les deux précédentes.

La figure 13 correspond à un essai dont le niveau de force maximum est inférieur au point d'amorçage. Il n'existe alors que les zones B et C.

La photo 14, pour un essai stoppé au voisinage immédiat du point d'amorçage montre la présence des zones B, C et d'une zone A de dimensions limitées.

La zone A correspond donc à la propagation de la fissure puisqu'elle apparaît au point d'amorçage et qu'ensuite sa taille augmente. La zone B existe avant l'amorçage de la fissure et se déplace lorsque celle ci commence à se propager. Par conséquent, il s'agit d'une zone interne au matériau que la cryofracture permet de révéler, et non de deux nouvelles surfaces créées lors de la fissuration. Cette zone rend compte de la modification microstructurale par plasticité en amont de la fissure. Elle participe à la résistance à l'amorçage du matériau.

Remarque :

L'existence de cette zone modifiée rend assez délicate la mesure précise de l'avancée de fissure. De ce fait, les méthodes de détermination de J mettant en jeu ce paramètre seront entachées d'une forte dispersion.

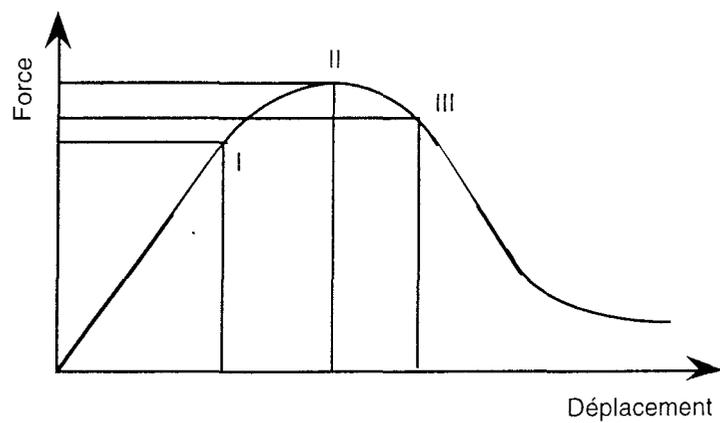


figure 11 : Différents niveaux de force pour l'étude de la fissuration

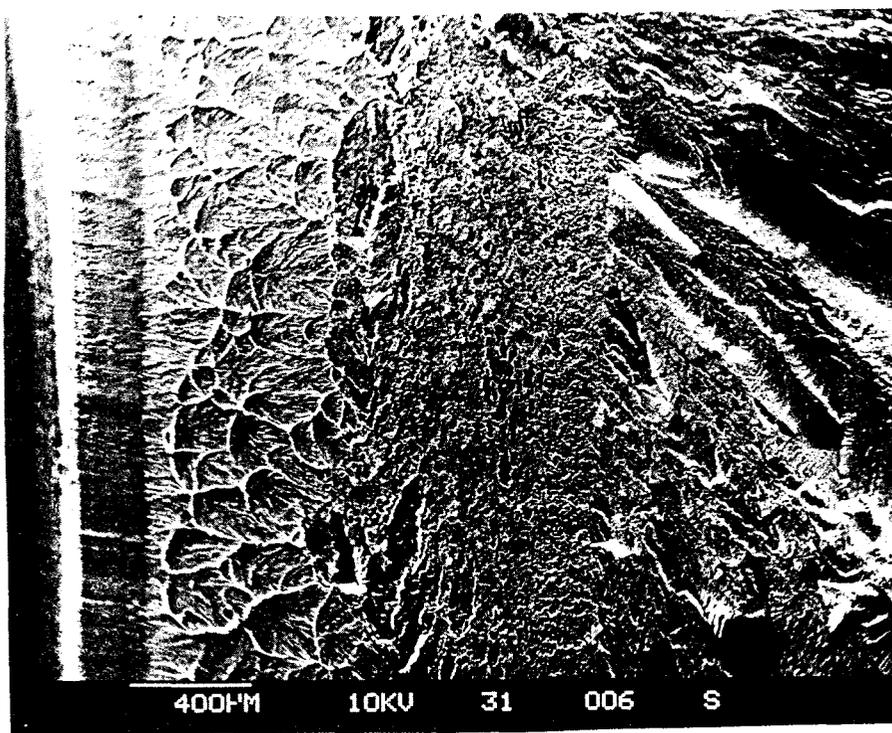


figure 12 : Photo de PA6 pur, essai arrêté au niveau III

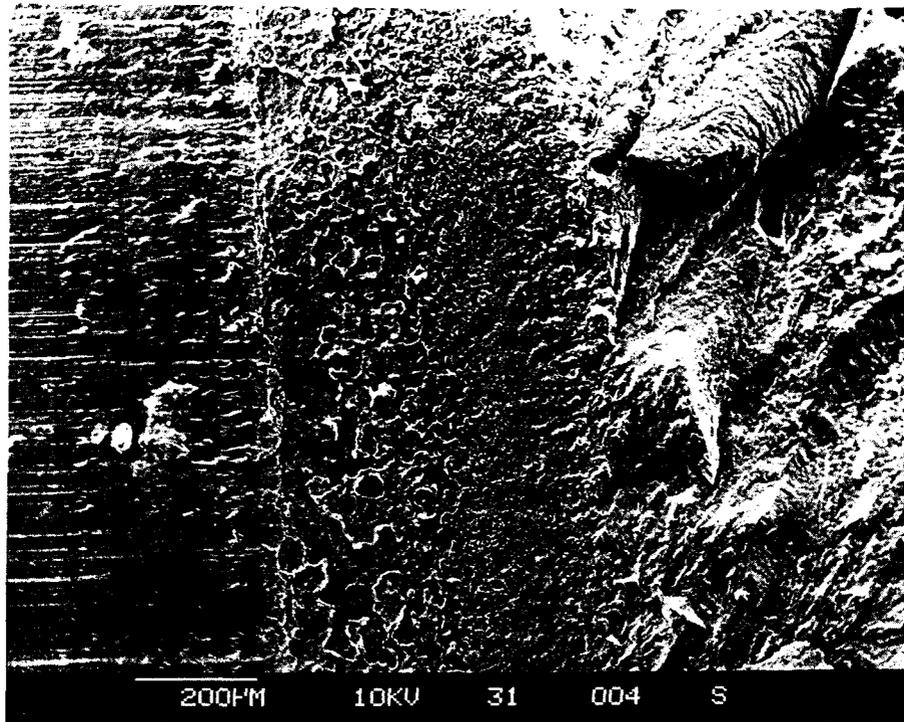


figure 13 : Photo de PA6 pur, essai arrêté au niveau I

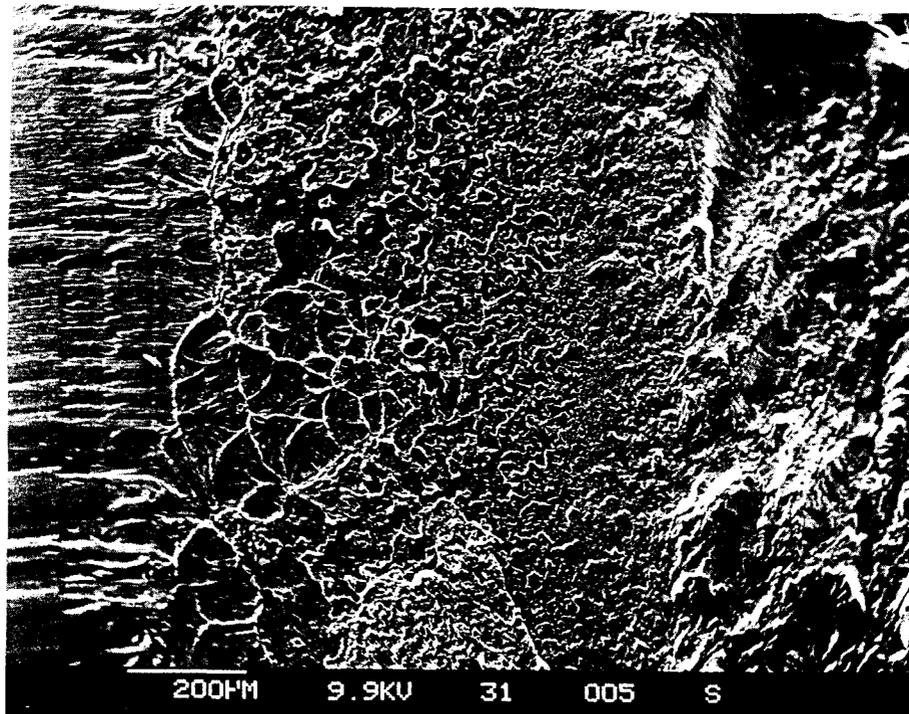


figure 14 : Photo de PA6 pur, essai arrêté au niveau II

### III . 3 . 2 - Etude sur les différents taux de renfort

L'étude de la fissuration sur les matériaux chargés permet d'évaluer les modifications induites par la présence des particules sur les phénomènes mis en évidence dans le PA6, et ce afin de commenter l'évolution de la réponse mécanique macroscopique. Les photos 15 et 16 présentent les cryofractures avant l'amorçage de produits à faible et à fort taux de charges respectivement.

La zone "modifiée" décrite précédemment est présente sur les faciès des mélanges à faible taux de renfort (figure 15). Les charges n'influencent alors pas sa structure. Par contre au-delà de 10% de charges cette zone n'existe plus et le faciès révèle essentiellement la décohésion autour des particules (figure 16).

La résistance à l'amorçage est donc clairement associée à la présence de cette zone modifiée puisque la ténacité chute lorsqu'elle n'existe plus. Le comportement aux faibles taux de charges, indépendant du taux de renfort, paraît dominé par la réponse de la matrice. Au-delà d'une distance interparticulaire critique, les charges inhibent le mécanisme de résistance du polyamide. Dès lors la résistance décroît sensiblement avec le taux de particules.

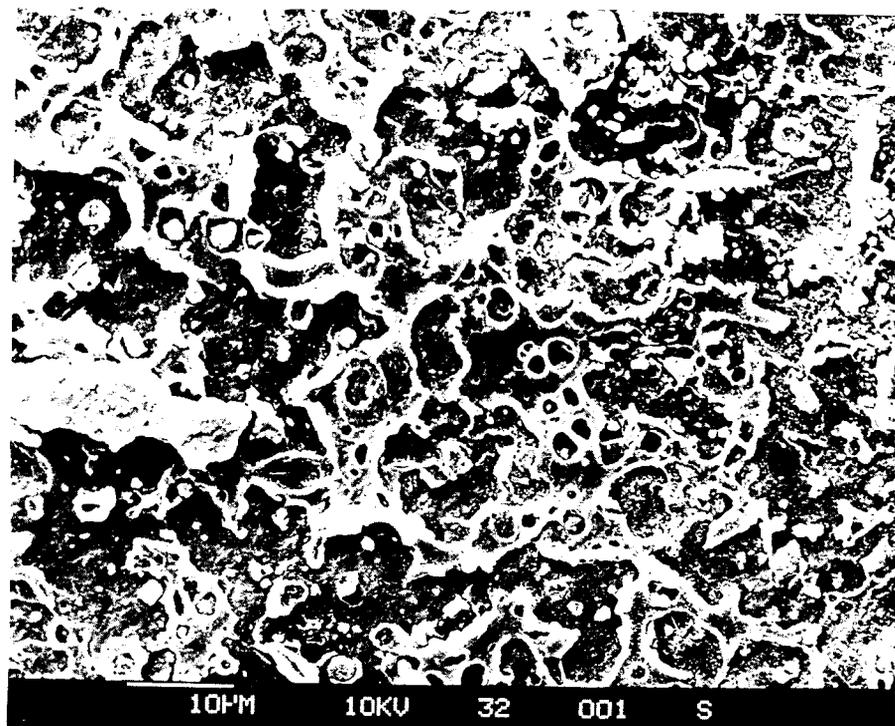


figure 15 : Mélange PA6 / 1,6% CaCO<sub>3</sub>, faciès avant amorçage de la fissure

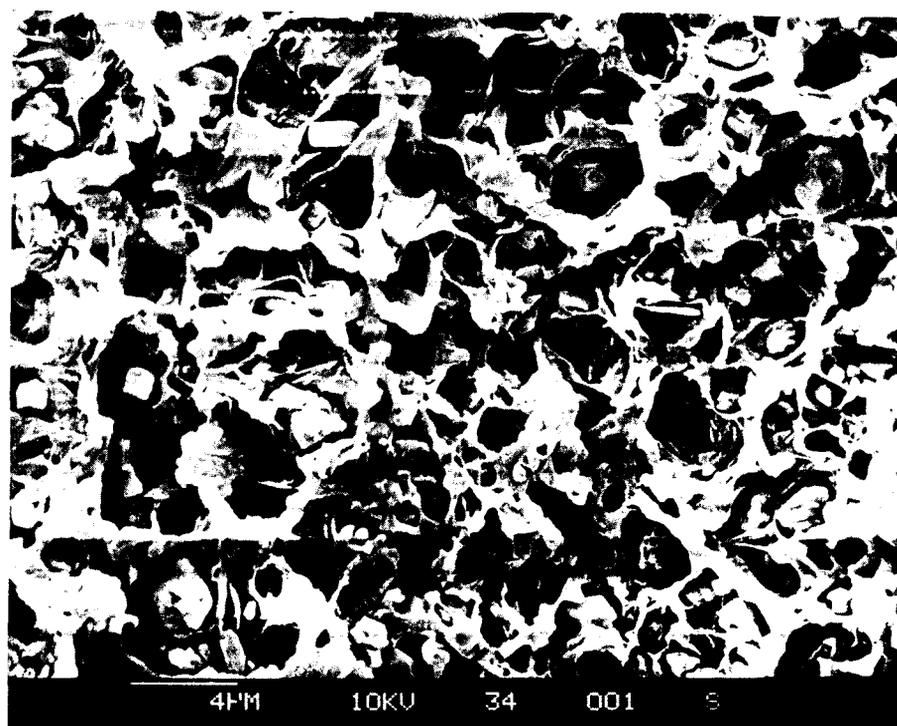


figure 16 : Mélange PA6 / 16,5% CaCO<sub>3</sub>, faciès avant amorçage de la fissure

## IV - COMPORTEMENT EN PROPAGATION

L'ensemble des phénomènes de dissipation d'énergie après l'amorçage sont commentés dans ce paragraphe en mettant en relation l'évolution des paramètres mécaniques avec les faciès de rupture des échantillons correspondants.

Le produit pur n'a pu être examiné au cours de cette partie, car il présente une très grande diversité de comportements, allant d'une réponse fragile à un comportement totalement ductile, ce que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer.

### IV . 1 - Résultats de traction compacte

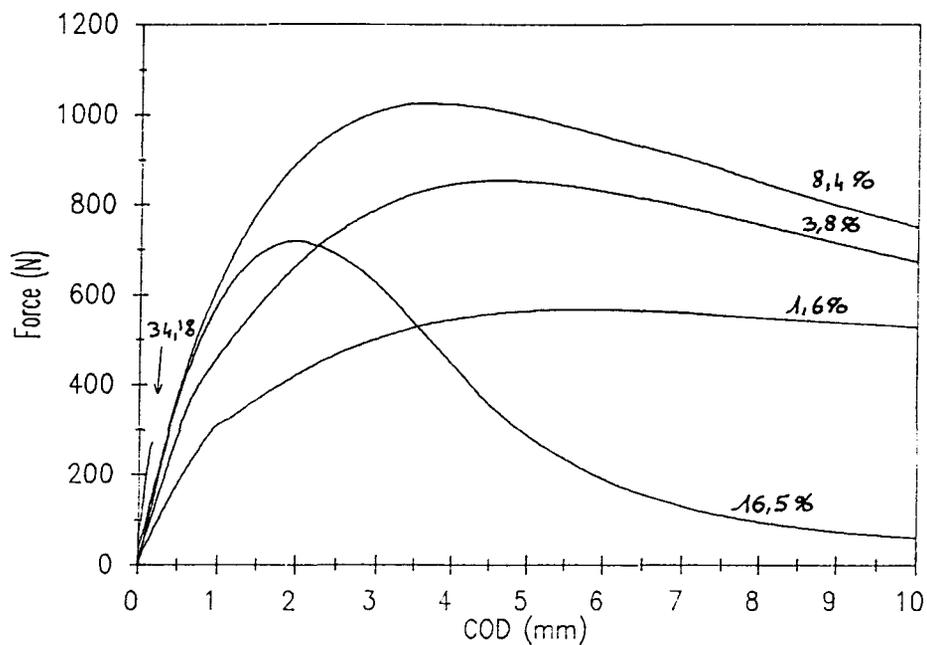


figure 17 : Allures des courbes de traction compacte en fonction du taux de charges

L'allure des courbes force / déplacement montre la diversité des réponses en propagation de fissure selon le taux de particules (figure 17). Les trois plus faibles taux de renfort présentent une fissuration très stable. Ce comportement se détériore lorsque le taux de particules augmente pour évoluer vers une réponse totalement fragile du matériau le plus fortement chargé. Le mélange PA6 / 8,4% CaCO<sub>3</sub> atteint le niveau de force le plus élevé.

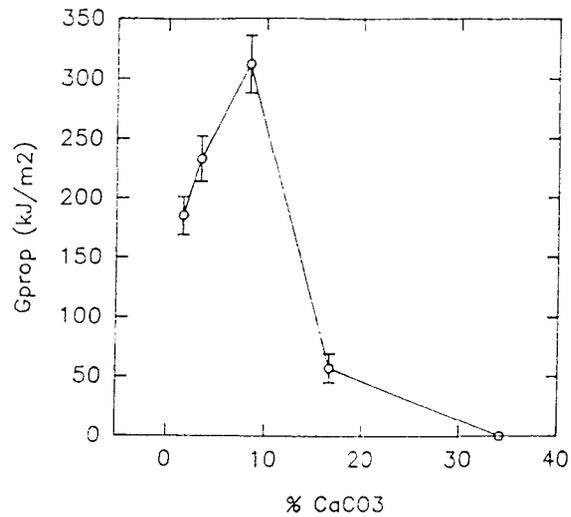


figure 18 : Evolution de  $G_{prop}$  en fonction du taux de charges

Le calcul des énergies de propagation rend compte de l'existence d'une résistance à la fissuration optimum à 8,4% de CaCO<sub>3</sub> (figure 18). L'évolution en fonction du taux de renfort est différente de celle observée en résistance à l'amorçage.

## IV . 2 - Etude des faciès de rupture

### IV . 2 . 1 - Etude des faciès macroscopiques

Des différences notables sont observées sur les faciès macroscopiques. La figure 19 schématise ces faciès.

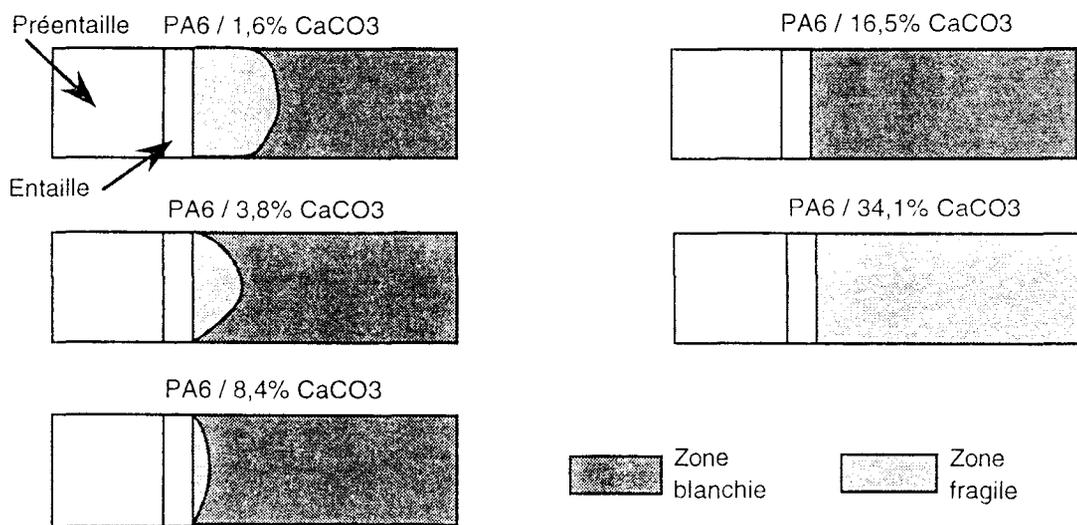


figure 19 : Schéma d'allure des faciès de rupture

Aux trois plus faibles taux de charges, les faciès comportent deux types de structures : un faciès de propagation instable à proximité de l'entaille, suivi d'une zone à blanchiment élevé. Lorsque le taux de particules évolue de 1,6% à 8,4% la distance sur laquelle a lieu cette instabilité diminue. Pour le mélange PA6 / 16,5% CaCO<sub>3</sub> le faciès est totalement blanchi. Enfin à 34,1% de charges, la propagation est totalement fragile.

#### IV . 2 . 2 - Etude en microscopie à balayage

Les photographies en microscopie électronique à balayage des figures 20 à 26 illustrent les faciès correspondants.

A proximité de l'entaille le produit à très faible taux de CaCO<sub>3</sub> est caractérisé par une structure en "cellules" aux bords très étirés. La présence de cavitation autour des particules conditionne la modification de la taille des cellules par rapport au PA6 pur (figure 20). Le passage à la zone fortement blanchie s'accompagne d'une évolution de la structure de base : les cellules deviennent plus larges et sont globalement plus étirées (figure 21).

Dans la première zone, l'augmentation du taux de particules provoque la diminution de la taille des cellules, accompagnée d'un étirement plus marqué de leurs contours (figure 22). Le passage à la zone blanchie est caractérisé par une plasticité massive de la matrice sous forme de lambeaux dans lesquels sont incluses les charges minérales (figure 23).

Le mélange possédant la résistance optimum présente une très faible zone de structure cellulaire et la majorité du faciès correspond à un étirement global encore plus important de la matrice. (figure 24)

Le mélange PA6 / 16,5% CaCO<sub>3</sub> bien que totalement blanchi du point de vue macroscopique présente un faciès différent. En effet l'étirement global de la matrice n'existe plus. Il apparaît une forte cavitation autour des particules et la matrice est localement très étirée entre celles-ci. (figure 25)

A plus fort taux de charges la quantité de matrice devient faible et les charges couvrent la majorité du faciès. (figure 26)

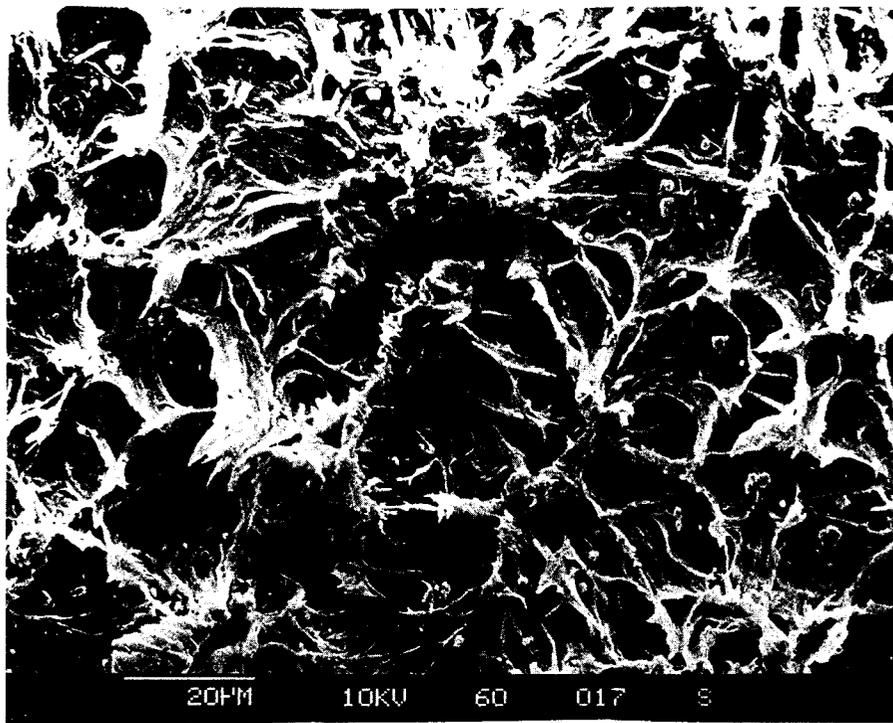


figure 20 : Mélange PA6 /1,6% CaCO<sub>3</sub>, zone près de l'entaille

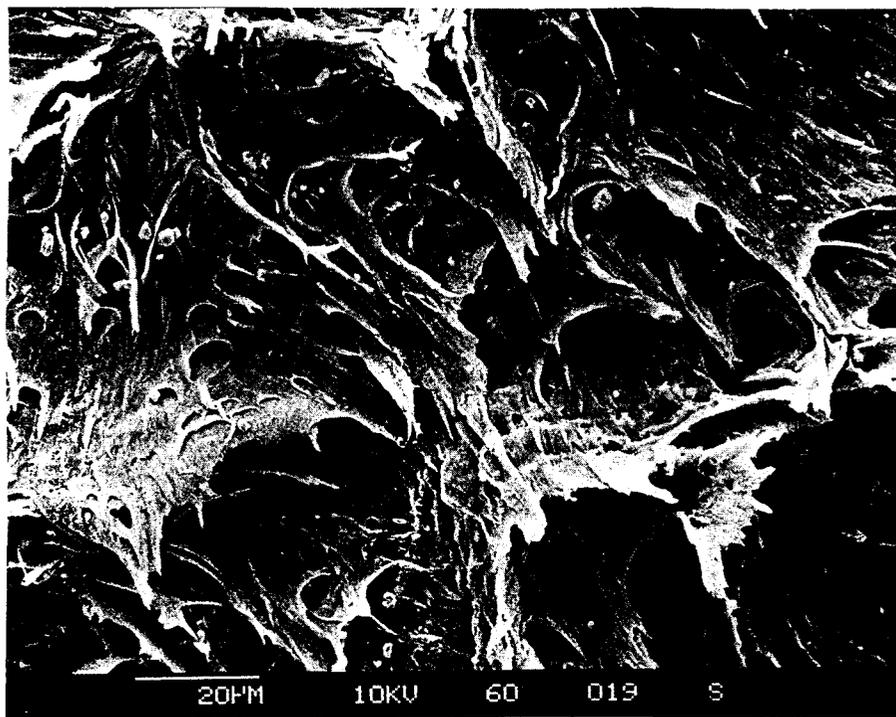


figure 21 : Mélange PA6 /1,6% CaCO<sub>3</sub>, zone blanchie

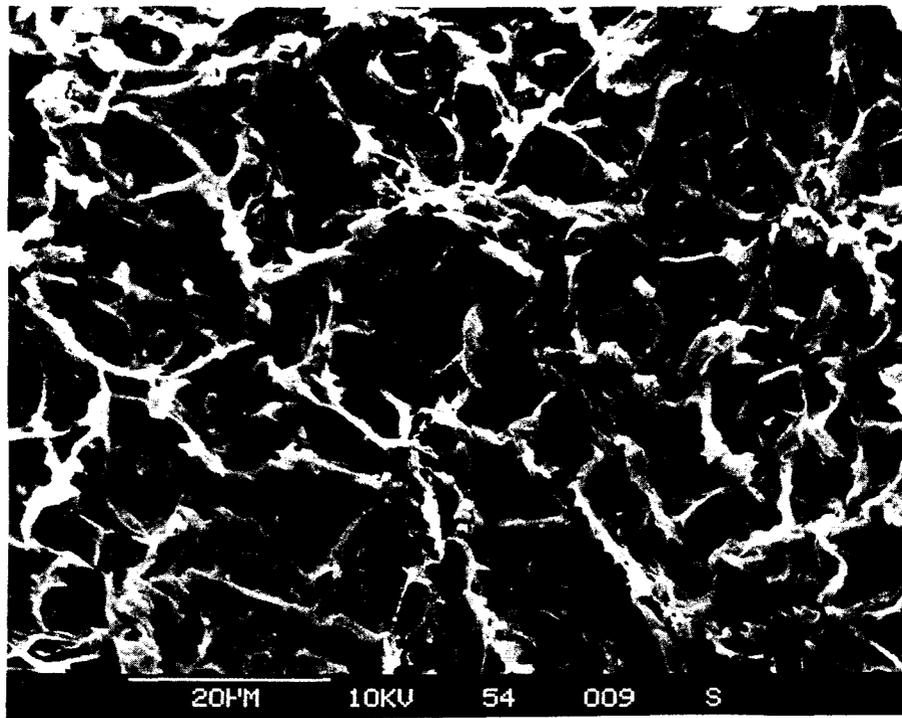


figure 22 : Mélange PA6 / 3,8% CaCO<sub>3</sub>, zone près de l'entaille

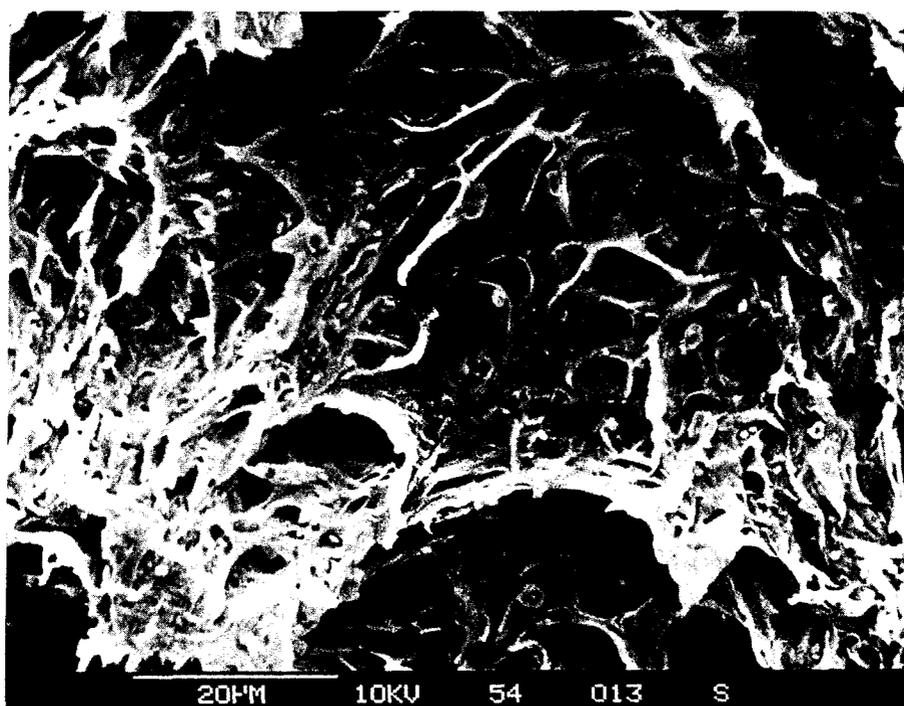


figure 23 : Mélange PA6 / 3,8% CaCO<sub>3</sub>, zone blanchie

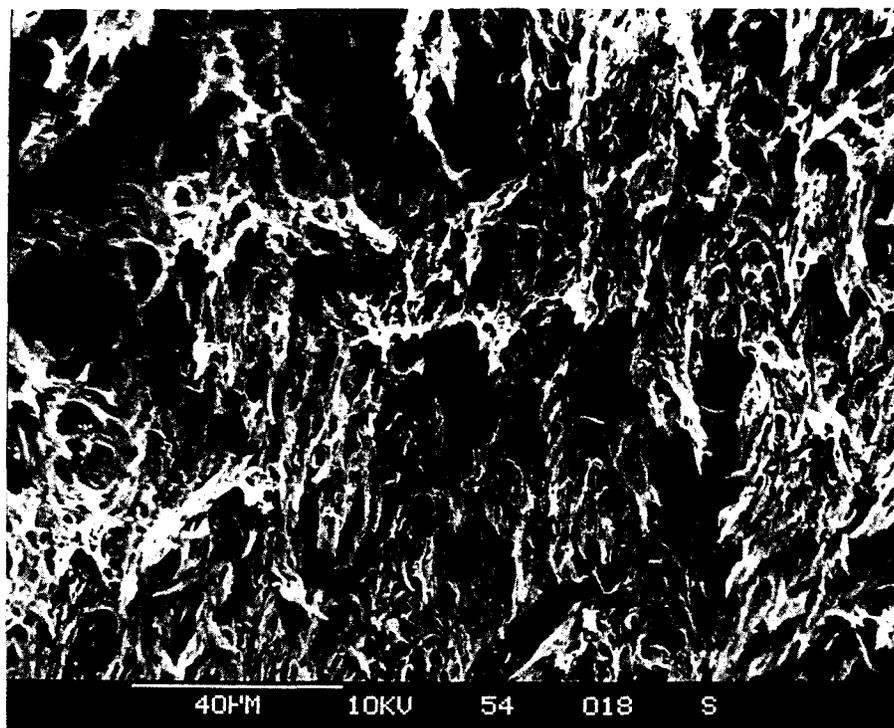


figure 24 : Mélange PA6 / 8,4% CaCO<sub>3</sub>, zone blanchie

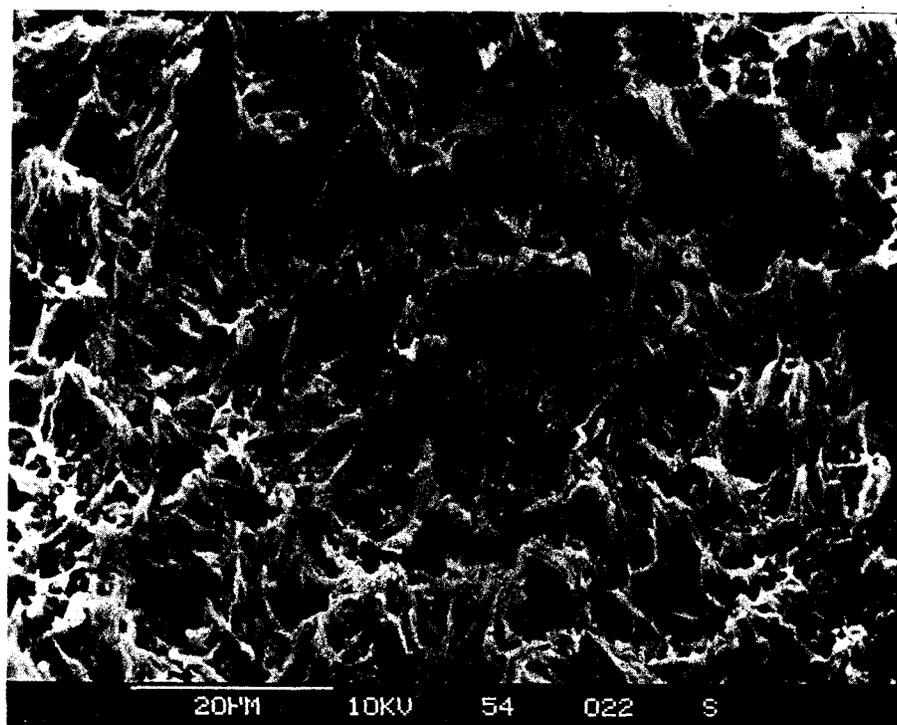


figure 25 : Mélange PA6 / 16,5% CaCO<sub>3</sub>

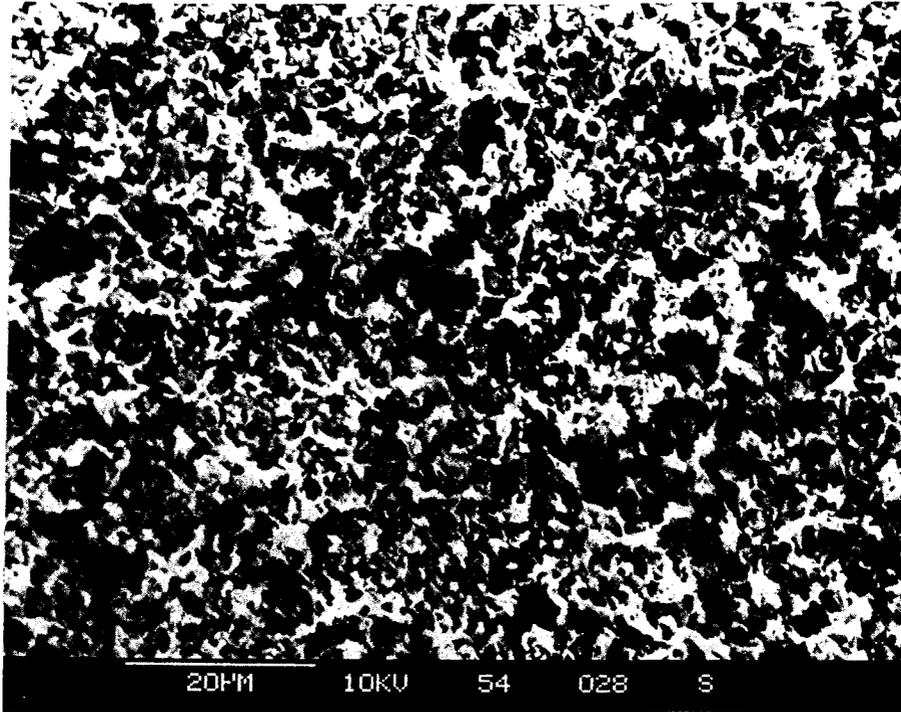


figure 26 : Mélange PA6 / 34,1% CaCO<sub>3</sub>

### IV . 2 . 3 - Discussion

Aux faibles taux de charges, l'énergie disponible lors de l'amorçage permet, dans une première étape, une propagation rapide de la fissure qui résulte en une structure cellulaire où seuls les bords sont étirés plastiquement. L'énergie disponible ne permet néanmoins pas une propagation de ce type dans la totalité du ligament.

De ce point de vue, rappelons que l'étendue de la zone cellulaire est d'autant plus grande que le taux de particules est faible. Ce constat est en accord avec l'évolution de la capacité du matériau à dissiper l'énergie. En effet, à taux de charges croissant, la taille des cellules décroît tandis que leur étirement périphérique s'accroît.

La seconde étape de propagation est en fait associée à la zone de blanchiment intense. Cette phase résulte d'une plasticité massive favorisée par le faible rayon de courbure de la fissure naturelle et rend compte de l'essentiel de la propagation. Dans cette zone, à taux de charges croissant, l'étirement global de la matrice est de plus en plus important. Jusqu'à 10% de charges, la présence des particules favorise l'extension de la plasticité.

Au-delà de ce taux critique le comportement plastique du matériau évolue. Il y a alors réapparition de la cavitation avec du cisaillement uniquement entre les particules. A très forts taux de charges les ligaments de matrice entre particules sont de faible taille et l'énergie disponible après l'amorçage est suffisante pour les rompre instantanément.

Il a été mis en évidence deux comportements distincts dans la résistance à la rupture de matériaux chargés. En deçà d'une fraction volumique de charges critique la résistance à l'amorçage évolue peu et est gouvernée par la modification de la matrice en fond de fissure. Au-delà, elle chute en l'absence de cette zone modifiée.

L'énergie de propagation présente une évolution différente avec le taux de particules puisqu'il apparaît un comportement optimum à 8,4% de CaCO<sub>3</sub>. Ceci est dû à la compétition entre deux phénomènes: l'augmentation du taux de particules qui promeut un plus fort cisaillement de la matrice, et la diminution de la quantité de matrice entre particules pouvant être impliquée dans le premier mécanisme.

Il faut noter qu'à ce maximum d'énergie de propagation est associée une bonne résistance à l'amorçage. La composition concernée semble donc constituer un bon matériau de base pour envisager l'introduction de particules d'élastomère, avec pour objectif une maîtrise accrue de la résistance à la rupture.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 : G. R. Irwin, J. Appl. Mech., Sept, 361 (1957)
- 2 : J. C. Williams, "Fracture Mechanics of Polymers", John Wiley & Sons, New York (1987)
- 3 : J. R. Rice, J. Appl. Mech., **35**, 379 (1968)
- 4 : C. B. Bucknall, Plast. Rub. Comp. Proc. Appl., **17**, 141 (1992)
- 5 : Norme ASTM E 399-81, "Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials", Annual Book of ASTM Standards, 588 (1981)
- 6 : J. C. Williams, M.J. Cawood, Polymer Testing, **9**, 15 (1990)

*CHAPITRE V :*

---

**PLASTICITE ET RUPTURE  
DES SYSTEMES HYBRIDES**

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	115
<b><i>PARTIE A : PLASTICITE DES SYSTEMES HYBRIDES</i></b> .....	116
<b>A . I - LE MODULE</b> .....	116
<b>A . II - LE FACTEUR DE PREPLASTICITE</b> .....	117
<b>A . III - LA CONTRAINTE A L'ECOULEMENT</b> .....	117
<b><i>PARTIE B : COMPORTEMENT A LA RUPTURE DES SYSTEMES HYBRIDES</i></b> .....	120
<b>B . I - RESISTANCE A L'AMORCAGE</b> .....	120
B . I . 1 - Essais de flexion trois points .....	120
B . I . 2 - Détermination de $J_{Ic}$ .....	121
B . I . 2 . 1 - Différentes méthodes de détermination .....	121
B . I . 2 . 2 - Méthode de l'hystérésis .....	122
B . I . 2 . 3 - Technique expérimentale .....	122
B . I . 3 - Résultats de l'approche élasto-plastique .....	124
B . I . 4 - Essais de traction compacte .....	124
B . I . 5 - Comportement dans les conditions d'impact .....	125
B . I . 5 . 1 - Les essais de choc instrumenté .....	126
B . I . 5 . 2 - Résultats .....	126
B . I . 5 . 3 - Etude des faciès de rupture .....	127
B . I . 6 - Synthèse des résultats .....	127

<b>B . II - COMPORTEMENT EN PROPAGATION</b> .....	130
B . II . 1 - Essais CT .....	130
B . II . 1 . 1 - Résultats mécaniques .....	130
B . II . 1 . 2 - Etude des faciès.....	131
B . II . 2 - Essais de choc.....	135
B . II . 2 . 1 - Technique expérimentale.....	135
B . II . 2 . 2 - Résultats .....	135
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	137

## INTRODUCTION

Les mélanges hybrides sont envisagés dans l'optique d'améliorer les propriétés de résistance à la rupture des systèmes polymère / charges minérales tout en limitant la chute de module associée à la présence d'élastomères.

Au chapitre précédent, il a été montré l'existence d'une composition optimum pour le système PA6 / CaCO<sub>3</sub> aux environs de 10% de charges. Ce système constitue un mélange de référence pertinent pour l'introduction des particules d'élastomère.

Le niveau d'adhésion entre la matrice et les particules d'élastomère induit des comportements différents dans les systèmes binaires, polymère / élastomères. Il paraît donc intéressant d'évaluer l'effet de l'adhésion des élastomères dans les mélanges hybrides. Néanmoins, la présente étude se heurte à un problème crucial : les particules core-shell disponibles avec des degrés de fonctionnalisation différents présentent des diamètres qui varient d'un facteur deux. Ceci implique qu'à fraction volumique équivalente, les distances interparticulaires sont sensiblement distinctes. Sachant que ce dernier paramètre peut avoir une influence notable sur le comportement des mélanges, il conviendra de prendre en compte cette situation dans l'analyse des résultats expérimentaux concernant l'effet du niveau d'adhésion.

Sur la base de la composition optimum du mélange PA6 / CaCO<sub>3</sub>, une seconde série de produits incorporant un taux d'élastomère variable a été réalisée. Malheureusement la réponse mécanique de ces nouveaux mélanges ne peut être mise en relation directe avec les résultats des chapitres précédents. En effet le mélange PA6 / 10,5% CaCO<sub>3</sub> de la seconde série présente un comportement totalement fragile, là où nous attendions une bonne résistance à la propagation. Ces différences de comportement sont probablement liées à la modification des paramètres de mise en oeuvre. L'introduction des élastomères nécessite en effet des séquences de malaxage différentes et il est de plus possible que le taux d'humidité n'ait pas été totalement identique lors des deux préparations.

Les produits ainsi préparés permettent néanmoins d'étudier l'effet du taux d'élastomère sur une matrice incluant un taux constant de charges, en prenant comme référence le système chargé sans élastomère élaboré dans les mêmes conditions. Nous envisageons successivement leurs comportements en plasticité et à la rupture.

PARTIE A :

PLASTICITE DES SYSTEMES HYBRIDES

Les paramètres de l'élasticité et de la plasticité des systèmes hybrides sont abordés au travers d'essais de traction et de compression uniaxiale. Les techniques expérimentales correspondantes ont été précédemment décrites au Chapitre III.

A. I - LE MODULE

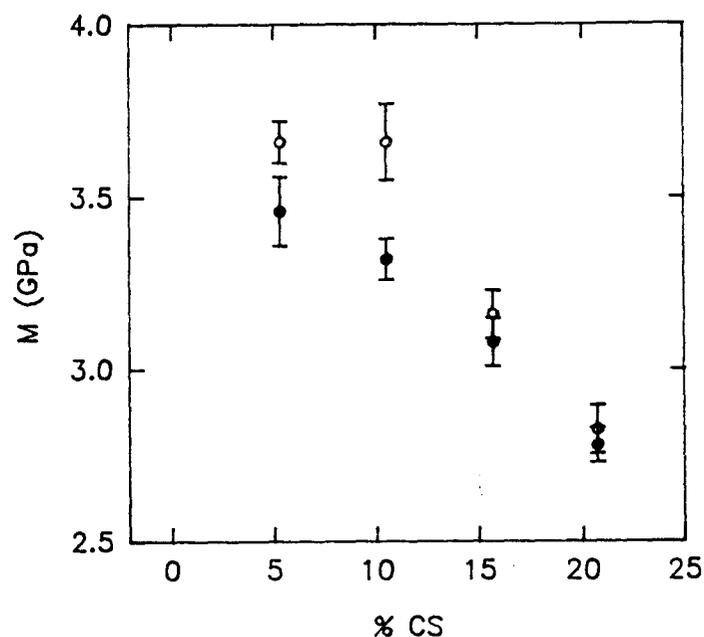


figure 1 : Evolution du module avec le taux d'élastomère  
CSI (°), CSII (•)

Lorsque le taux de particules croît, le module du mélange chute, comme cela est constaté dans les systèmes polymère / élastomères. De plus le niveau d'adhésion interfaciale n'influe pas sur la rigidité du système. (figure 1)

## A . II - LE FACTEUR DE PREPLASTICITE

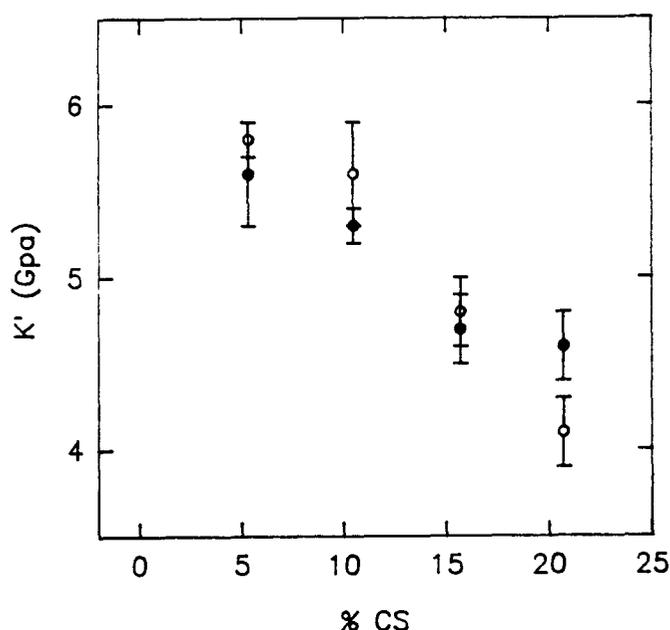


figure 2 : Evolution de  $K'$  avec le taux d'élastomère

Il a été observé que l'introduction de charges minérales entraîne une plus grande difficulté du mélange à nucléer la plasticité. Dans les systèmes hybrides l'augmentation du taux d'élastomère provoque la chute de  $K'$  par conséquent facilite l'apparition de la plasticité (figure 2). La diminution progressive de  $K'$  avec le taux d'élastomère ne révèle pas de transition de comportement en terme de distance interparticulaire, comme cela a été observé dans d'autres systèmes polymères renforcés au choc.<sup>(1)</sup>

## A . II - LA CONTRAINTE A L'ECOULEMENT

La contrainte à l'écoulement décroît avec le taux de particules pour les deux modes de sollicitation. Cette diminution est plus prononcée dans le cas de la compression que dans celui de la traction (figure 3). Les niveaux de contraintes demeurent plus élevés en compression qu'en traction.

La présence de 10,5% de  $\text{CaCO}_3$  est responsable de la différence initiale entre traction et compression. En effet, comme cela a été décrit au Chapitre III, les charges minérales rendent la plasticité plus difficile en compression alors qu'elles la facilitent en traction sous l'influence de la cavitation interfaciale.

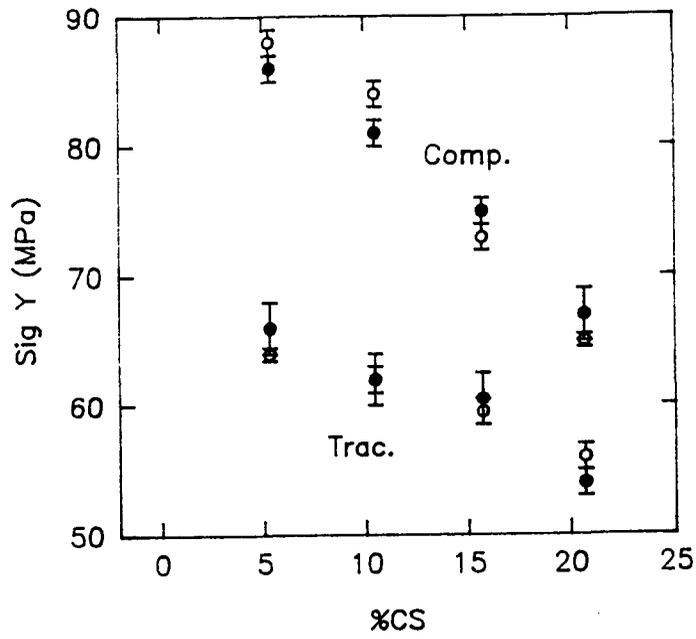


figure 3 : Evolution de  $\sigma_y$  avec le taux d'élastomère  
CSI (○), CSII (●)

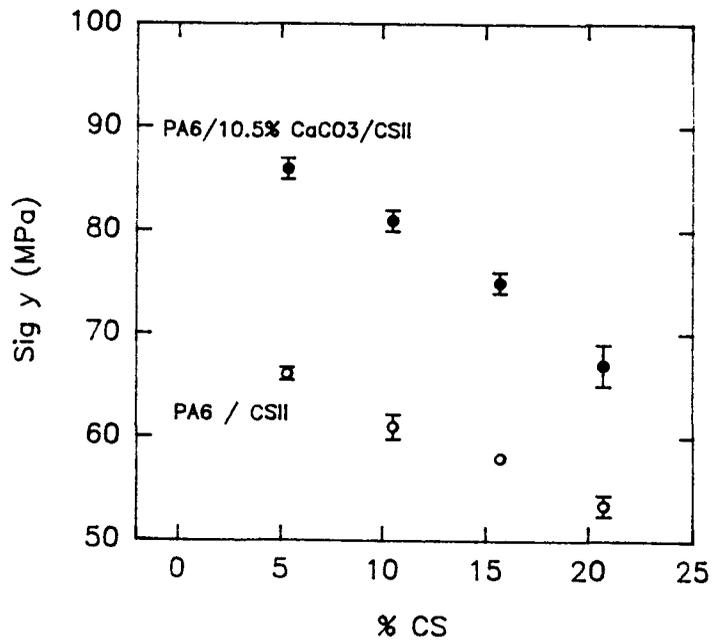


figure 4 : Comparaison de l'évolution de  $\sigma_y$  en compression  
pour les systèmes PA6 / 10.5% CaCO3 / CSII (●) et PA6 / CSII (○)

Il faut noter que l'écart entre les valeurs de  $\sigma_y$  obtenues en traction et en compression, à taux nul d'élastomère est du même ordre de grandeur que celui observé pour une fraction volumique similaire dans la série d'échantillons considérée au Chapitre III.

La promotion du cisaillement par l'élastomère, qui facilite la plasticité est à l'origine de la décroissance de  $\sigma_y$  quelque soit le mode de sollicitation, comme dans les systèmes biphasés polymère / élastomères.

En compression, ce phénomène intervient dans un environnement où les charges inhibent la plasticité. Une étude complémentaire a été réalisée en compression sur des systèmes PA6 / CSII (figure 4). Elle montre une décroissance linéaire de  $\sigma_y$  avec le taux d'élastomère, résultat classique constaté dans les PMMA choc<sup>(1)</sup> et le PA6<sup>(2)</sup>. Si la présence des charges minérales dans les mélanges hybrides augmente la valeur de  $\sigma_y$ , son évolution reste similaire. En compression les élastomères promeuvent donc le déclenchement de la plasticité de façon sensiblement identique malgré la modification des états de contraintes locaux induite par les charges.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour rendre compte de la moindre diminution de  $\sigma_y$  avec le taux d'élastomère en traction.

i - Une telle évolution peut résulter de la compétition entre deux mécanismes induits par les particules d'élastomères. D'une part elles favorisent le cisaillement, ce qui diminue  $\sigma_y$ . D'autre part leur présence pourrait perturber la cavitation interfaciale des charges, ce qui milite en faveur d'une augmentation de la contrainte à l'écoulement. Le résultat global serait une moindre diminution de  $\sigma_y$  avec le taux d'élastomère, par comparaison avec la compression où seul le premier mécanisme intervient.

ii - En traction, la présence des charges minérales induit une homogénéisation de la plasticité. L'introduction des particules d'élastomère, de plus petite taille, ne modifierait que dans une proportion réduite les conditions de plasticité locale. Le comportement serait alors majoritairement gouverné par la plasticité induite par les renforts rigides.

Seule une analyse en trois dimensions par éléments finis serait susceptible de fournir des informations qualitatives de réflexion sur ce point.

L'effet moins prononcé d'abaissement du seuil d'écoulement en traction n'est pas en faveur d'une évolution rapide avec le taux d'élastomère de la capacité de dissipation d'énergie lors d'une propagation de fissure.

**PARTIE B :**

**COMPORTEMENT A LA RUPTURE DES SYSTEMES HYBRIDES**

**B . I - RESISTANCE A L'AMORÇAGE**

**B . I . 1 - Essais de flexion trois points**

Les paramètres de résistance à l'amorçage,  $K_{Iq}$  et  $G_{Iq}$  sont déterminés selon les protocoles expérimentaux décrits au Chapitre IV.

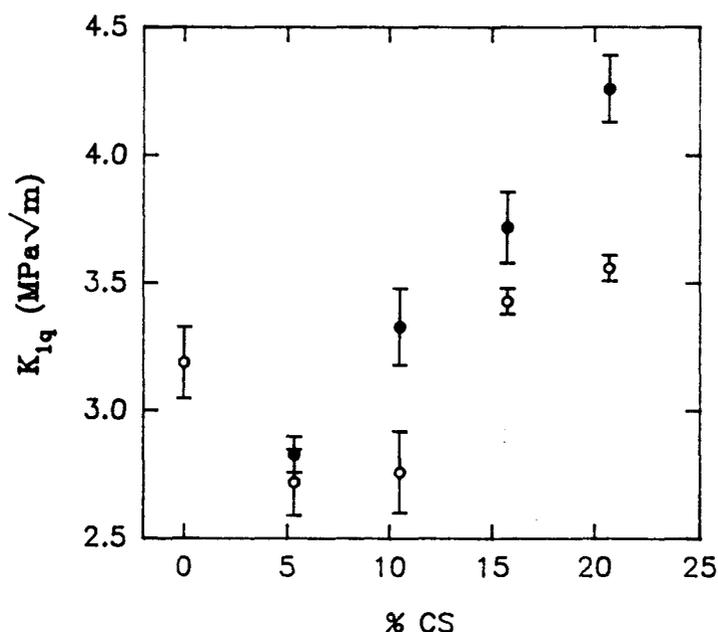


figure 5 : Evolution de  $K_{Iq}$  avec le taux d'élastomère, CSI (○), CSII (●)

A partir de 15,7% de core-shell, les essais ne vérifient plus les critères de validité et pour le mélange PA6 / 10,4%  $\text{CaCO}_3$  / 10,5% CSII la géométrie d'éprouvette correspond à une épaisseur limite pour respecter la condition de déformation plane. L'évolution des valeurs de  $G_{Iq}$  est similaire à celle de  $K_{Iq}$ , car les effets de modules sont moins importants dans ces systèmes. (figure 6)

Pour pouvoir accéder aux paramètres critiques d'amorçage il est nécessaire d'envisager une approche élasto-plastique de la rupture pour ces produits.

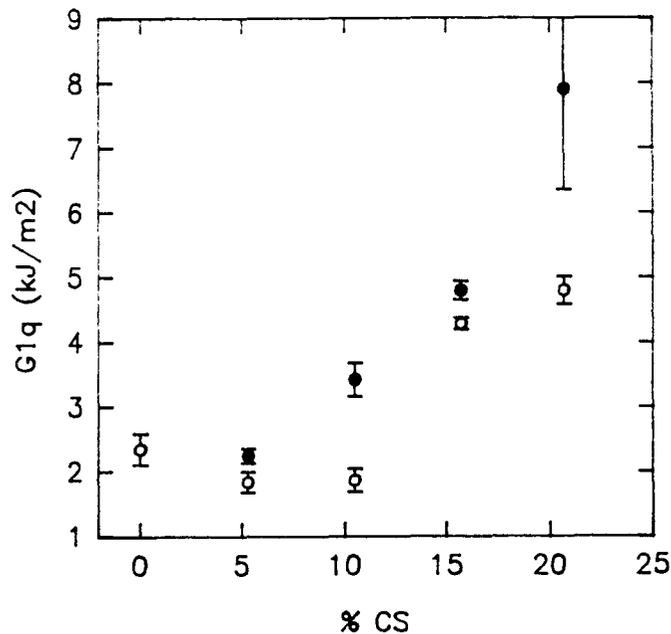


figure 6 : Evolution de  $G_{Iq}$  en fonction du taux d'élastomère, CSI (°), CSII (•)

## B . I . 2 - Détermination de $J_{Ic}$

### B . I . 2 . 1 - Différentes méthodes de détermination

Parmi les différentes méthodes de détermination de  $J_{Ic}$ , la plus couramment utilisée est celle reposant sur la "courbe R". Elle consiste à arrêter les essais à différentes valeurs d'avancée de fissure pour construire le graphe  $J = f(\Delta a)$ .  $J_{Ic}$  est alors défini par l'intersection de la courbe d'émoussement,  $J = 2 \sigma_y \Delta a$  ( $\sigma_y$ , seuil d'écoulement du matériau en traction) et de l'interpolation linéaire ou bilinéaire de  $J = f(\Delta a)$ , selon la norme choisie.<sup>(3-5)</sup>

Une autre méthode, dite de la compliance, est basée sur des cycles de déchargement et chargement successifs au cours de l'essai, plutôt que l'enregistrement en continu de la courbe force / déplacement. Le rapport des compliances de charge et de décharge permet de déterminer l'avancée de fissure en utilisant des abaques préalablement constituées à partir d'essais où  $\Delta a$  est suivi en continu. La courbe R est ensuite reconstituée et le paramètre  $J_{Ic}$  déterminé comme précédemment.<sup>(6)</sup>

Il existe enfin une méthode n'utilisant pas la courbe R. Ce type d'essai ne nécessite que la connaissance de la courbe force / déplacement et de la propagation de fissure. Il s'appuie sur une expression empirique du déplacement plastique pour obtenir  $J_{Ic}$ .<sup>(7)</sup>

Toutes ces méthodes présentent l'inconvénient d'être fondées sur la mesure de l'avancée de fissure. Ce paramètre est délicat à définir de manière précise pour les matériaux à matrice polyamide comme cela a été montré au Chapitre IV. Quelques essais réalisés selon le procédé de courbes R ont montré la trop grande dispersion des résultats pour conduire à une interprétation correcte des données.

Une méthode reposant sur l'énergie d'hystérésis est envisagée pour palier à ce défaut.<sup>(8-10)</sup>

### B . I . 2 . 2 - Méthode de l'Hystérésis

Des phénomènes tels que le crazing, la décohésion, le cisaillement sont générés en tête de fissure dans des échantillons entaillés, sous charge. Ils participent à la formation d'une zone plastique en fond de fissure et sont présents autant pendant la phase d'émoussement que lors de la propagation.

L'énergie d'hystérésis représente la différence entre les énergies associées aux charge et décharge de l'échantillon. Avant le point d'amorçage, elle résulte uniquement des phénomènes d'émoussement ayant lieu lors de la création de la zone plastique. L'énergie d'hystérésis croît graduellement avec la force à laquelle les essais sont arrêtés. Dès que la fissure se propage, l'énergie de déformation relaxée par la propagation vient s'ajouter à l'énergie consommée par l'émoussement. La vitesse d'augmentation de l'énergie d'hystérésis est alors nettement supérieure à celle de la période précédente. Ce changement de vitesse permet de déterminer le point d'amorçage de la fissure et de remonter à  $J_{Ic}$ .

### B . I . 2 . 3 - Technique expérimentale

Des cycles de charge et décharge, effectués à la même vitesse, sont réalisés pour différents déplacements de traverse,  $d$  (figure 7).

L'aire d'hystérésis est alors calculée comme étant :  $A_{hyst} = A_{charge} - A_{décharge}$

La courbe  $A_{hyst} = f(d)$  est ensuite construite (figure 8). Elle permet de déterminer les deux domaines correspondant à la phase d'émoussement de la fissure et à la propagation. L'intersection des interpolations linéaires, correspondant à ces deux zones définit le déplacement critique,  $d_c$ , auquel a lieu l'amorçage de la fissure. En reportant  $d_c$  sur les courbes force / déplacement, il est possible de calculer

l'aire d'amorçage,  $U_c$  et ainsi de déterminer  $J_{Ic}$  par la formule :  $J_{Ic} = \frac{U_c}{BW\phi}$

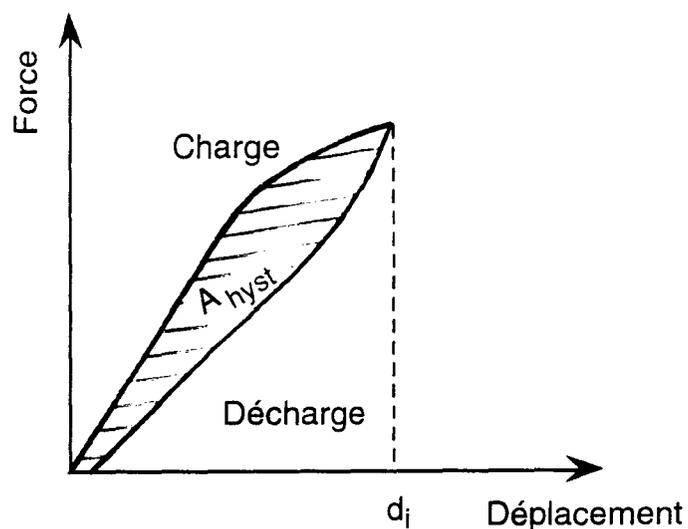


figure 7 : Détermination de l'aire d'hystérésis

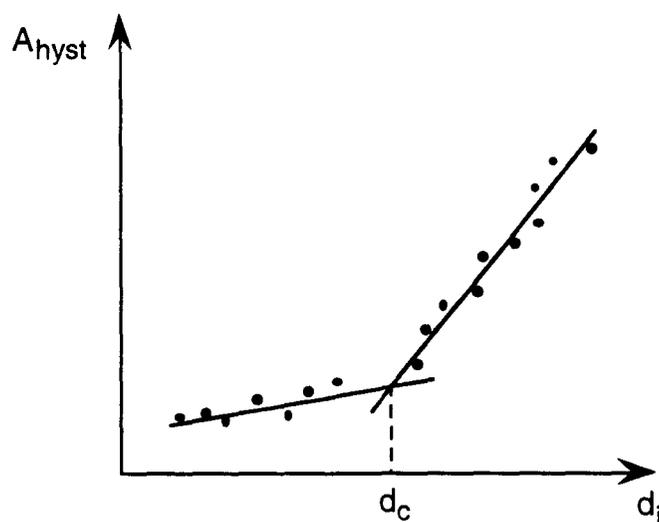


figure 8 : Détermination de  $d_c$

La détermination de l'intersection des deux domaines nécessite une grande précision, car tout écart sur  $d_c$  entraîne une variation notable de  $J_{Ic}$ . Les produits pour lesquels la phase de propagation stable de la fissure est limitée ne peuvent être caractérisés par cette méthode. En effet il peut intervenir un début de propagation instable de la fissure qui est englobé dans l'aire d'hystérésis. Cette dernière est alors surestimée pour la valeur de  $d$  choisie et par suite la régression linéaire est faussée.

Le mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 10,5 % CSII, présente ce type de problème et ne peut donc être étudié par cette méthode.

### B. I. 3 - Résultats de l'approche élasto-plastique

La méthode de l'hystérésis est appliquée aux deux taux élevés d'élastomère. Les résultats de  $J_{Ic}$  sont présentés sur la figure 9 avec des valeurs de  $G_{Iq}$  obtenues pour les produits vérifiant les critères de validité de la mécanique linéaire élastique ( $0\% < \%CS < 12\%$ ).

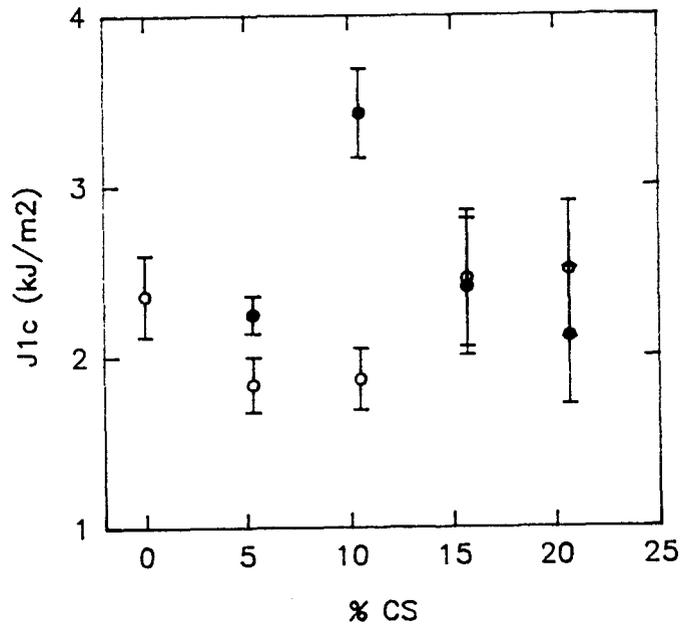


figure 9 : Evolution de  $J_{Ic}$  avec le taux d'élastomère, CSI (○), CSII (●)

Le paramètre d'amorçage est peu sensible au taux de particules d'élastomère. Seul le produit à 10,5% de CSII présente une valeur plus élevée, probablement surestimée. Il est délicat de distinguer une quelconque influence du niveau d'adhésion. (figure 9)

### B. I. 4 - Essais de traction compacte

Les essais de traction compacte sont réalisés selon les mêmes techniques qu'au chapitre précédent.

Comme pour les essais de flexion trois points, le paramètre d'amorçage évolue peu avec le taux d'élastomère. Les systèmes incorporant les particules core-shell avec une forte adhésion présentent cependant des valeurs plus élevées (figure 10).

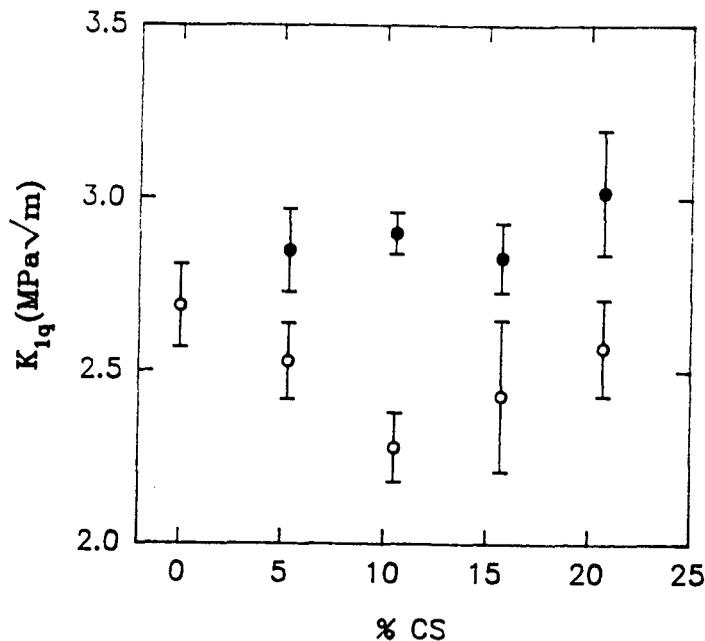


figure 10 : Evolution de  $K_{Iq}$  avec le taux d'élastomère, en traction compacte, CSI (o), CSII (•)

Il n'existe pas de raison physique et/ou mécanique qui puisse expliquer une différence entre flexion trois points et traction compacte en ce qui concerne l'effet de l'adhésion. L'obtention des valeurs de flexion trois points aux taux de particules élevés repose sur la méthode de l'hystérésis; la difficulté liée à la détermination délicate de  $d_c$  induit probablement une forte incertitude sur les résultats qui masque toute mise en évidence d'un effet d'adhésion. Les résultats de traction compacte sont de ce point de vue, plus fiables.

#### B . I . 5 - Comportement dans les conditions d'impact

Comme cela a été commenté précédemment les grandes vitesses favorisent l'obtention d'une réponse fragile des matériaux. Il est ainsi plus aisé de répondre aux critères de validité de la mécanique linéaire élastique de la rupture. En outre la nature des mécanismes dissipatifs d'énergie mis en jeu n'est pas nécessairement identique entre haute et basse vitesse.

Afin d'appréhender cet effet de la vitesse de sollicitation, des essais de choc ont été mis en oeuvre.

### B . I . 5 . 1- Les essais de choc instrumenté

Les essais sont réalisés en flexion trois points sur un pendule instrumenté possédant un marteau de forte énergie.

Les échantillons sont des barreaux de  $79 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ , pré-entailés sur une profondeur de 1,5 mm à la scie diamantée. Le montage décrit pour la préparation des échantillons de traction compacte est utilisé pour effectuer une entaille au rasoir, d'environ 0,5 mm. La distance entre appuis est fixée à 70 mm.

Le pendule atteint l'échantillon avec une vitesse d'environ 1,3 m/s. Le montage instrumenté permet d'enregistrer les courbes force et déplacement en fonction du temps. La première onde de choc est amortie par un morceau de pâte à modeler d'environ 1 mm d'épaisseur, positionné en tête du marteau. Dans cette configuration il subsiste un artefact sur la partie initiale de la courbe, dont l'implication sur la détermination des énergies reste négligeable.

Les paramètres d'amorçage  $K_{Ic}$  et  $G_{Ic}$  sont définis à partir des mêmes formules que pour les faibles vitesses, en considérant comme point d'amorçage le maximum de la courbe force / déplacement.

### B . I . 5 . 2 - Résultats

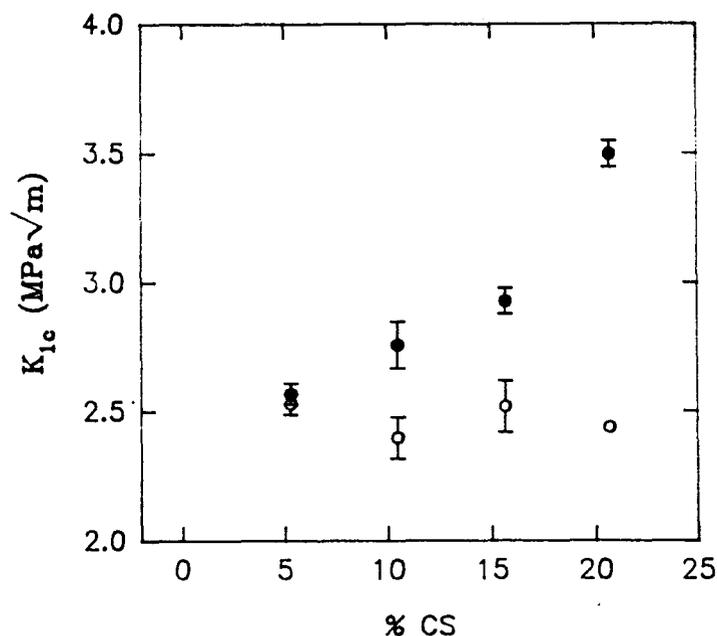


figure 11 : Evolution de  $K_{Ic}$  avec le taux d'élastomère, en choc instrumenté  
CSI (○), CSII (●)

La résistance à l'amorçage ne varie pas avec le taux de core-shell peu adhérent. Par contre elle augmente aux taux élevés de CSII. De plus une bonne adhésion améliore la résistance quelque soit le taux de particules. (figure 11)

#### **B . I . 5 . 3 - Etude des faciès de rupture**

Les faciès des échantillons de choc sont étudiés en microscopie électronique à balayage (figure 12 à 15).

Les échantillons présentent des faciès fragiles excepté à proximité de l'entaille, où il existe une zone déchirée.

La taille de cette zone évolue entre 80 et 120  $\mu\text{m}$  pour les systèmes à base de CSI et entre 80 et 200  $\mu\text{m}$  pour ceux contenant le CSII.

A faible taux de particules, quelque soit le niveau d'adhésion la zone près de l'entaille présente une cavitation importante autour des particules minérales avec entre elles, un étirement local de la matrice. L'augmentation du taux de CSI amplifie faiblement ce phénomène. Les trois faciès correspondants sont relativement similaires et sont associés à un niveau de résistance identique.

Par contre au taux de 20,7% de CSII, il apparaît un étirement massif des zones concernées qui s'effectue de plus sur une plus grande surface. Cette observation se corrèle avec l'obtention de la résistance à l'amorçage la plus élevée.

#### **B . I . 6 - Synthèse des résultats**

Dans un régime de basses vitesses ces essais n'indiquent aucune évolution du paramètre d'amorçage, mais soulignent néanmoins le caractère favorable du meilleur niveau d'adhésion.

Aux grandes vitesses la discrimination de l'amorçage selon le niveau d'adhésion est amplifiée. Une adhésion nulle mène à une évolution constante en fonction du taux de particules, alors que l'adhésion élevée entraîne une augmentation notable, uniquement au taux de particules maximum.

Les valeurs correspondantes de  $K_{Ic}$  sont sensiblement identiques, aux deux régimes de vitesse, à l'exception de la composition mentionnée précédemment.

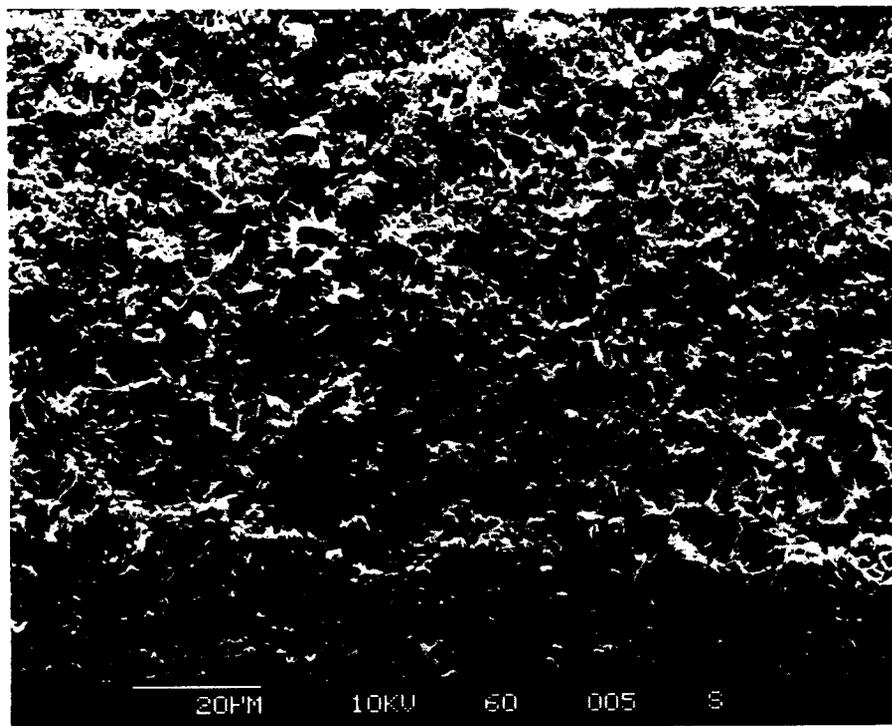


figure 12 : Mélange PA6 /10,4% CaCO<sub>3</sub> /5,3% CSI, essai de choc

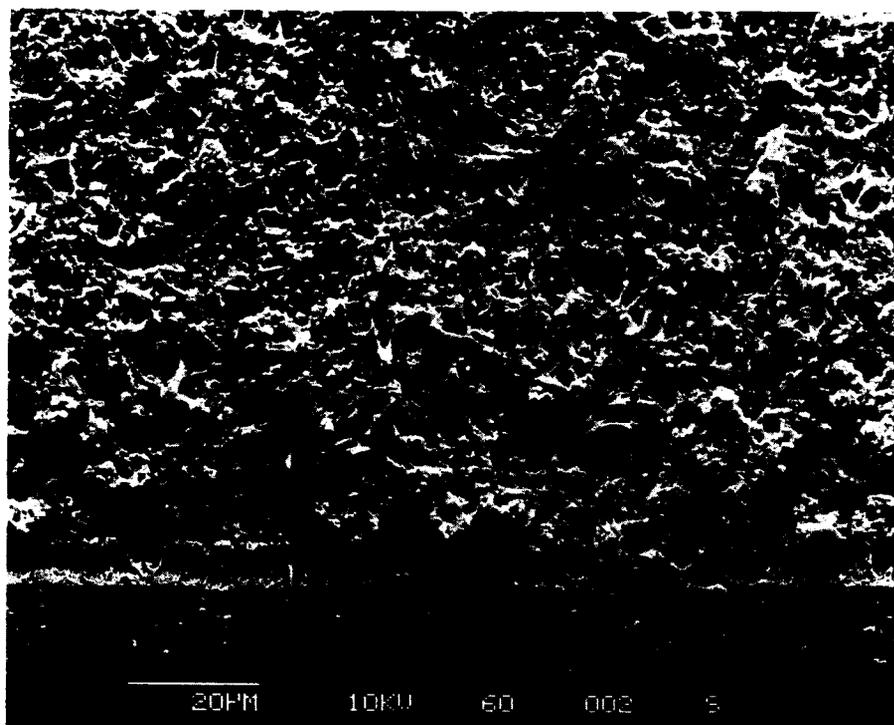


figure 13 : Mélange PA6 /10,4% CaCO<sub>3</sub> /5,3% CSII, essai de choc

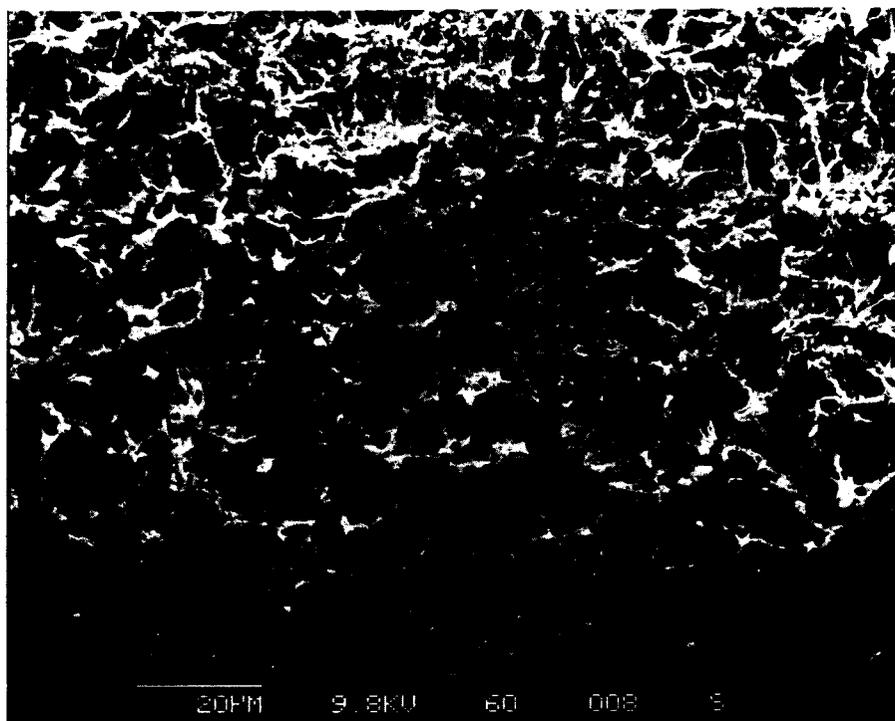


figure 14 : Mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 20,7% CSI, essai de choc

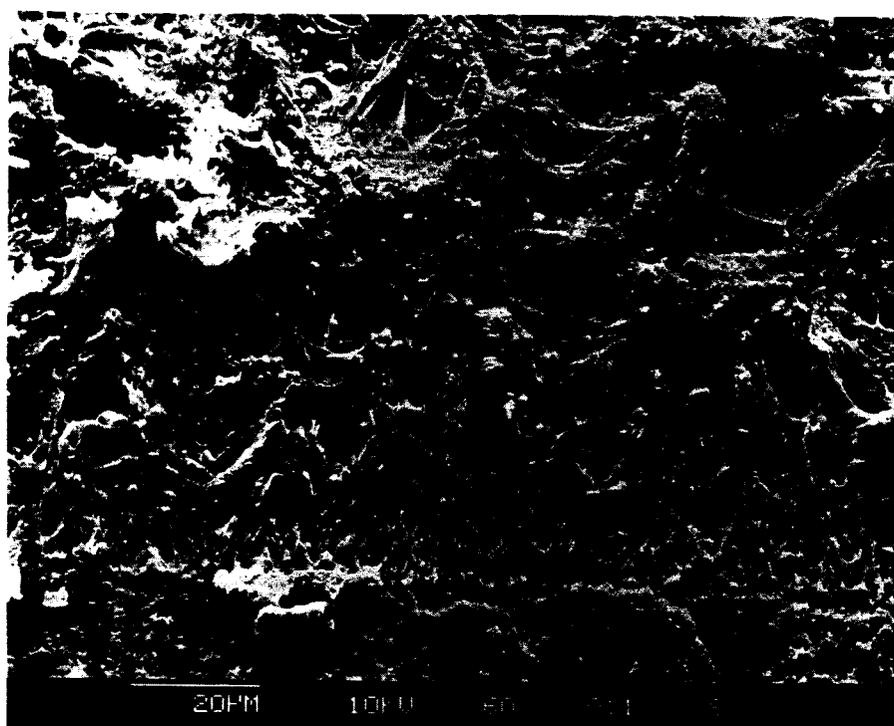


figure 15 : Mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 20,7% CSII, essai de choc

## B . II - PROPAGATION

### B . II . 1 - Essais CT

#### B . II . 1 . 1 - Résultats mécaniques

Les figure 16 et 17 présentent les allures de courbes de traction compacte des produits à taux croissant d'élastomère pour les deux niveaux d'adhésion.

Seul le produit à 20,7% de CSII développe une propagation totalement stable.

Les autres produits présentent une déviation par rapport à la linéarité sur un domaine qui évolue avec le taux de particules, avant d'atteindre un niveau critique où s'effectue une propagation totalement instable.

Pour le faible niveau d'adhésion, les allures des courbes obtenues à 5,3% et 10,5% d'élastomère sont similaires. Ensuite, à taux croissant, le niveau de force maximal avant instabilité croît. Il faut noter une très importante dispersion des résultats pour les taux élevés de CSI (15,7% et 20,7%).

Dans le cas des élastomères présentant une bonne adhésion, le domaine de non-linéarité, ainsi que la force maximale atteinte croissent avec la fraction volumique de particules.

L'évolution de l'énergie de propagation,  $G_{prop}$ , rend compte des mêmes tendances (figure 18). Les niveaux d'énergie sont relativement faibles excepté pour le produit à 20,7% de CSII, qui atteint 233 kJ/m<sup>2</sup>. L'augmentation reste minime pour les produits contenant du CSI, alors que elle est plus régulière avec l'élastomère fortement adhérent.

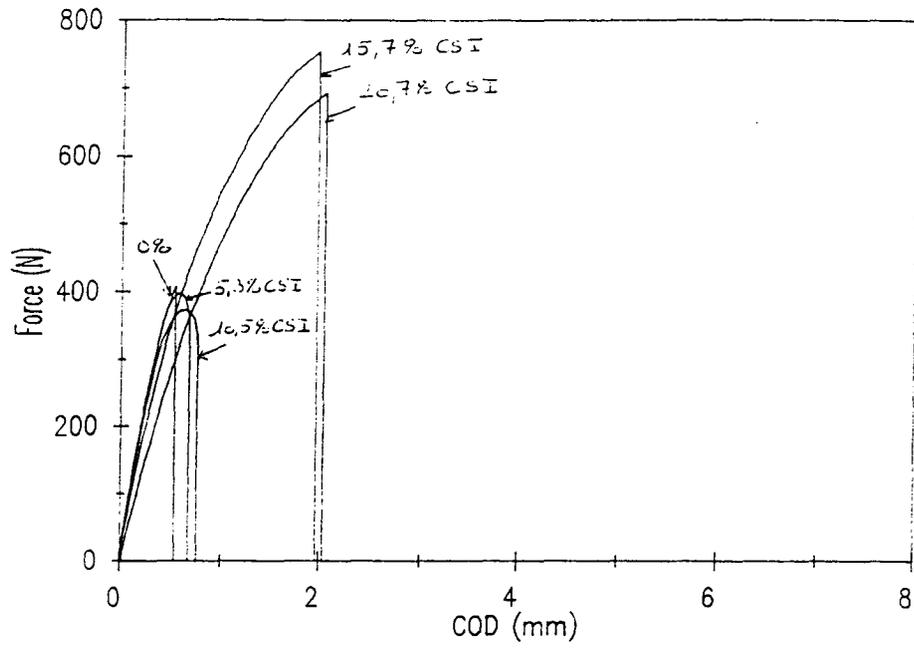


figure 16 : Allure des courbes de traction compacte en fonction du taux de CSI

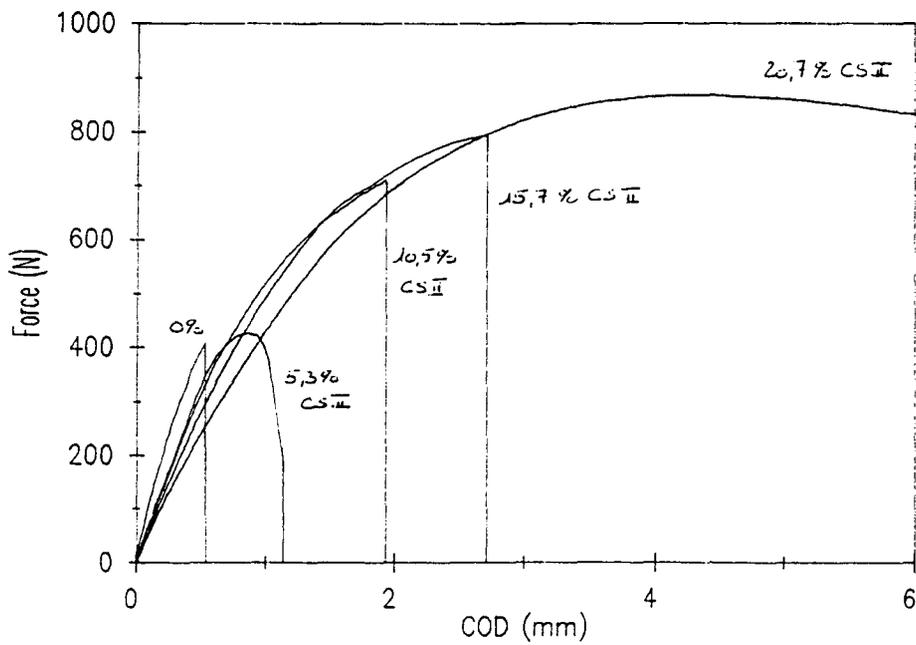


figure 17 : Allure des courbes de traction compacte en fonction du taux de CSII

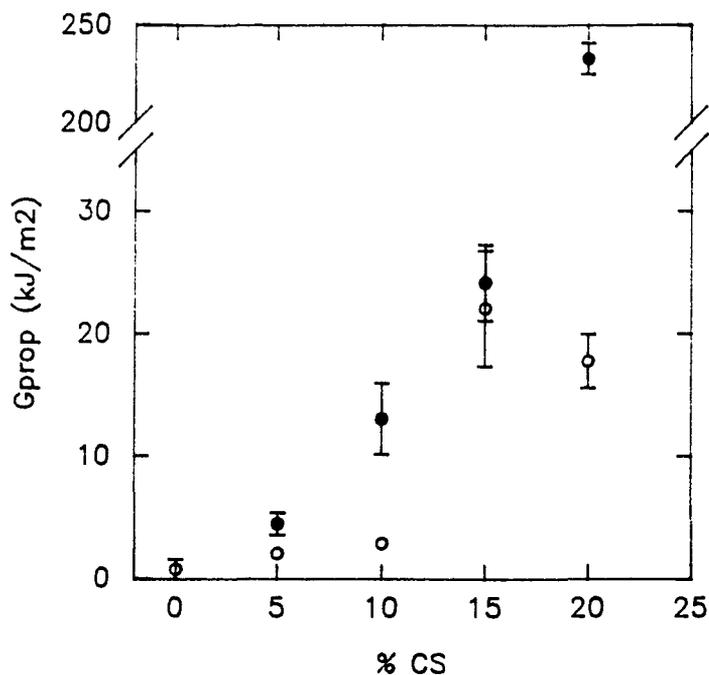


figure 18 : Evolution de  $G_{prop}$  avec le taux d'élastomère, CSI (○), CSII (●)

### B . II . 1 . 2 - Etude des faciès

Les figures 19 et 20 montrent les faciès des mélanges à base CSI. Il y apparaît une forte cavitation autour des charges minérales avec un étirement local de la matrice. Lorsque le taux de CSI augmente, l'étirement devient plus important.

Les figures 21 et 22 sont représentatives de l'évolution de la propagation en fonction du taux de CSII. Un faciès avec cavitation et étirement local est révélé à faible taux d'élastomère. Par contre, pour 20,7% de CSII, un très fort étirement massif de la matrice est observé sans aucune cavitation.

Il faut noter qu'il n'existe que peu de différences entre les faciès avec 20,7% de CSI et 5,3% de CSII, alors que les réponses mécaniques sont différentes. Toutefois ces deux mélanges et celui à 5,3% de CSI présentent des structures de même type qui correspondent à des énergies de rupture relativement faibles.

Seul le produit à taux maximum de CSII montre un faciès totalement différent, pouvant expliquer l'énergie de rupture très élevée.

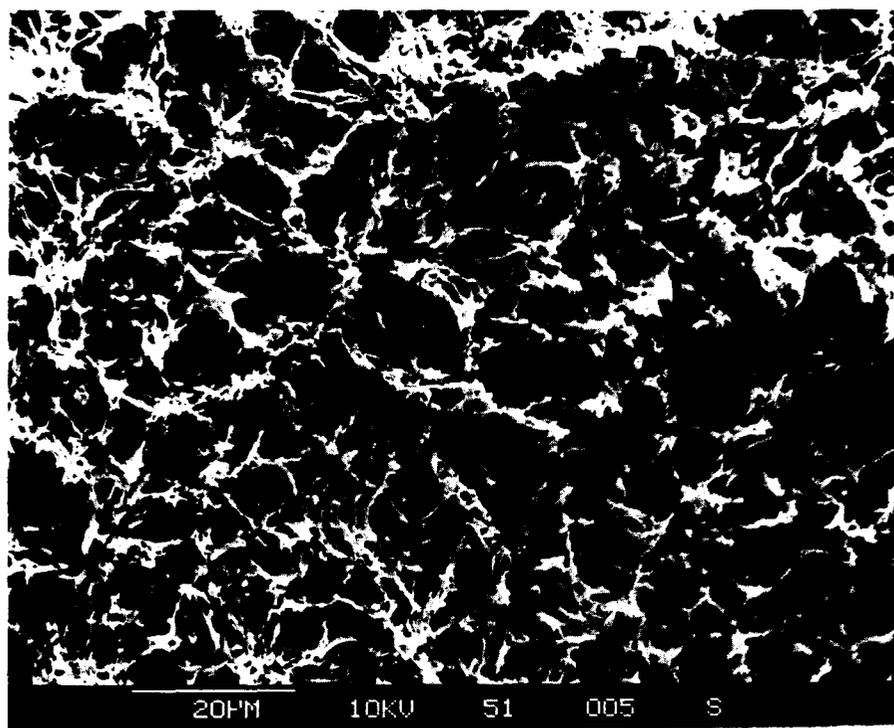


figure 19 : Mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 5,3% CSI, essai de traction compacte

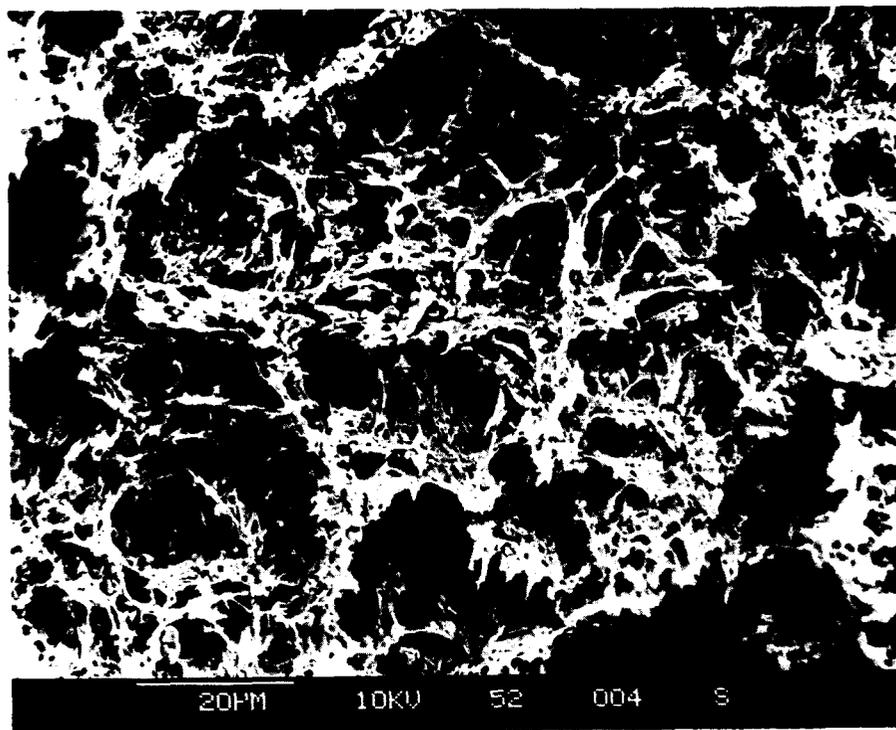


figure 20 : Mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 20,7% CSI, essai de traction compacte

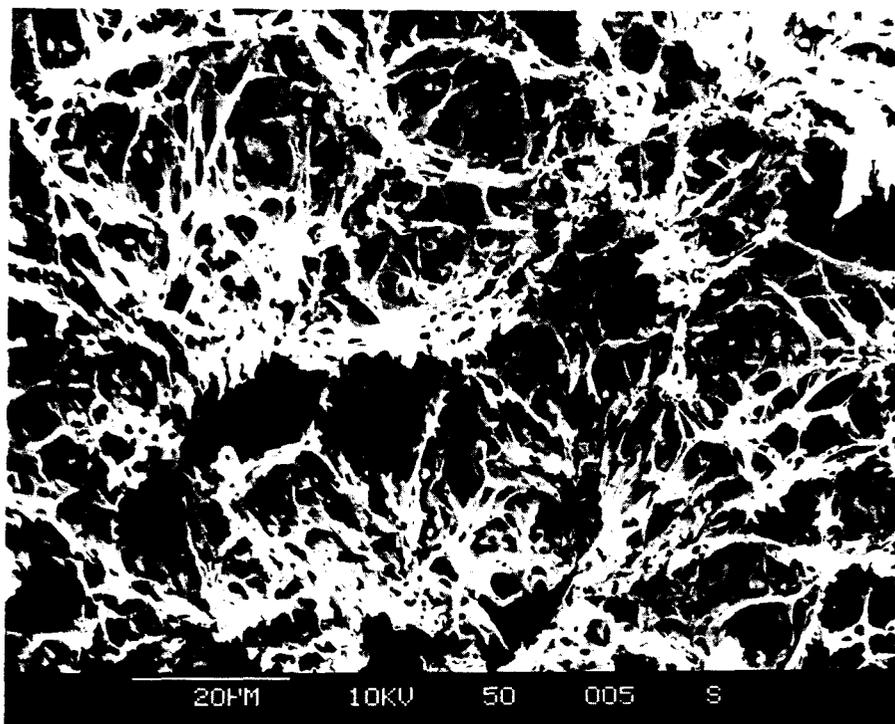


figure 21 : Mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 5,3% CSII, essai de traction compacte

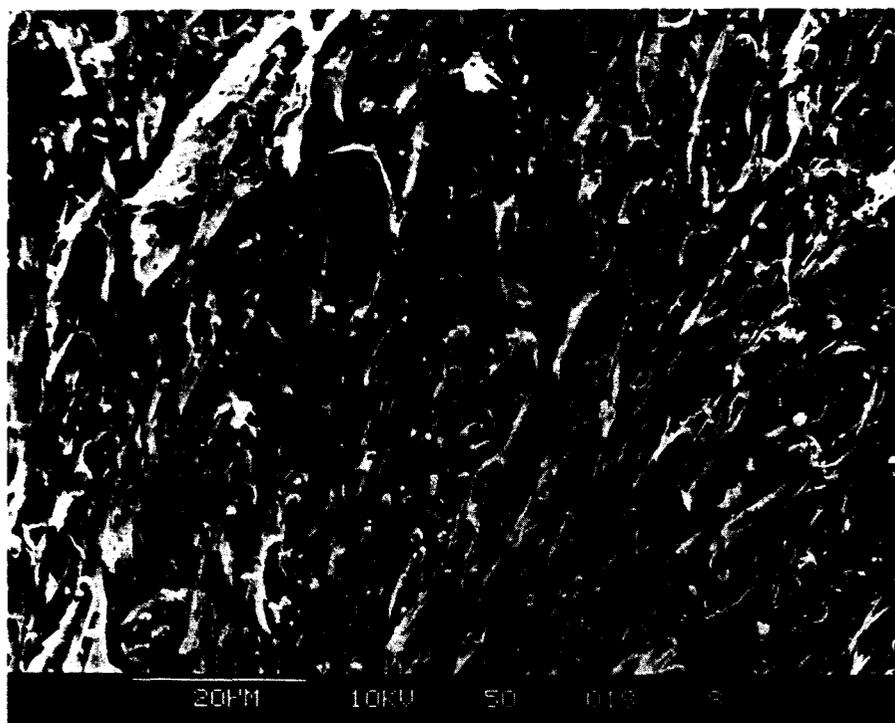


figure 22 : Mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 20,7% CSII , essai de traction compacte

## B . II . 2- Essais de choc

### B . II . 2 . 1 - Technique expérimentale

Le principe de la méthode de détermination du paramètre de propagation repose sur la réalisation d'essais avec des éprouvettes de dimensions identiques, et où seule la profondeur d'entaille varie. Les échantillons sont testés en flexion trois points, avec un pendule de faible énergie ( marteau de 0,5 J).

La représentation de l'énergie dissipée au cours de l'essai en fonction de la section non fissurée permet de déterminer l'énergie de propagation à partir de la pente du domaine linéaire de cette courbe.

### B . II . 2 . 2 - Résultats

Seuls les produits comportant 15,7 et 20,7% de CSII peuvent être étudiés par cette méthode. Le pendule possède une énergie trop importante eu égard à la fragilité des produits, et ce, quelque soit la profondeur de l'entaille.

Le produit à 15,7% de CSII présente une très faible énergie de propagation. En fait à grande vitesse, seul le produit incorporant une fraction volumique de 20,7% de particules élastomère fortement adhérentes révèle une énergie de propagation appréciable. (figure 23)

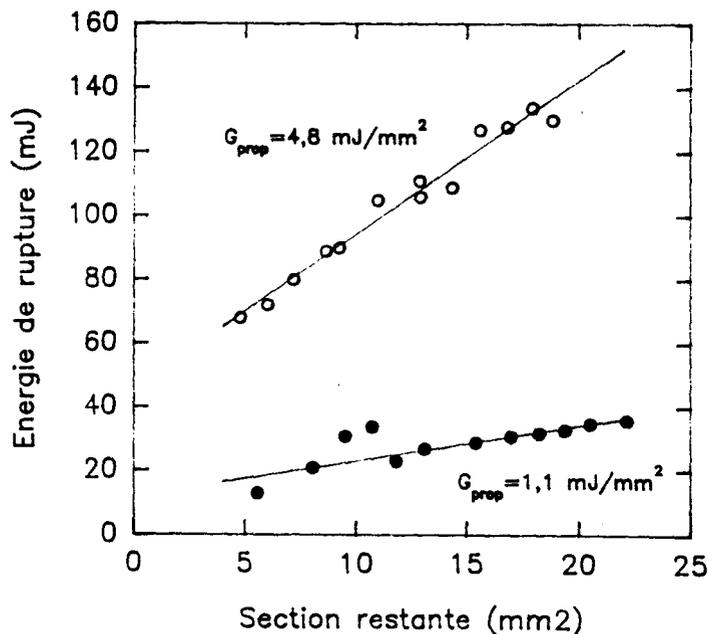


figure 23 : Evolution de l'énergie de rupture en fonction de la section non fissurée

Ce chapitre présente des données expérimentales spécifiques d'un système hybride complexe incluant des charges faiblement adhérentes et des élastomères à degré d'adhésion différent.

L'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement de ces systèmes hybrides avec le taux de renfort élastomère s'apparente à celle couramment observée dans les systèmes binaires. L'analyse du comportement préplastique ne met pas en évidence de transition associée à une distance interparticulaire critique.

Il en est de même dans l'évolution des paramètres d'amorçage avec le taux de core-shell, dans le domaine de composition exploré. Seul l'accroissement de  $K_{Ic}$ ,  $G_{Ic}$  à vitesse élevée pour les systèmes à base CSII pourrait laisser présager l'influence d'un paramètre de ligament critique de matrice. En fait dans la comparaison entre mélanges à base CSI et CSII, le système comportant du CSI possède les particules de plus faible taille (200 nm). Par conséquent, à fraction volumique équivalente, il présente les distances interparticulaires les plus faibles. Le fait que pour ce dernier matériau, aucune évolution ne soit observée sur la courbe  $K_{Ic} = f(\%CS)$  conforte l'hypothèse selon laquelle l'effet observé sur le système CSII est principalement gouverné par l'adhésion.

Aucune explication physique n'est proposée pour ce phénomène. Il est toutefois possible d'envisager l'existence d'une concentration critique de particules d'élastomère dans la sphère d'influence des charges minérales, au-delà de laquelle la plasticité locale serait susceptible d'inhiber le développement de la fissure au voisinage de la charge.

Par comparaison au système binaire chargé de référence, l'introduction d'élastomères adhérents à une fraction de 20% conduit à un comportement à la rupture amélioré sans perte sensible du module.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1: J. M. Gloaguen, P. Heim, P. Gaillard, J.M. Lefebvre, *Polym.*, **33**, 4741 (1992)
- 2: K. Dijkstra, Thèse de Doctorat de l'Université de Twente, 1993
- 3: S. Hashemi, J. G. Williams, *J. Mat. Sci.*, **26**, 621 (1991)
- 4: D. D. Huang, J. G. Williams, *J. Mat. Sci.*, **22**, 2503 (1987)
- 5: Norme ASTM E813-87, "Standard test of JIc, a measure of fracture toughness", *Annual Book of ATSM Standards, Part 3.01*, 968 (1987)
- 6: Norme ASTM E561-81, "Standard Practice for R-curve détermination", *Annual Book of ATSM Standards, Part 10*, 673 (1981)
- 7: J. Zhou, J. Yin, W. Liu, B. Li, *Polym. Comm.*, **32**, 423 (1991)
- 8: M. L. Lu, F. C. Chang, *Polym*, **36**, 2541 (1995)
- 9: M. L. Lu, C. B. Lee, F. C. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1433 (1995)
- 10: M. L. Lu, F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1065 (1995)

## ***CONCLUSION***

---

Cette étude de composites particulaires à matrice polyamide 6 a permis de préciser les influences respectives de différents paramètres clés de la microstructure de ces systèmes sur leur comportement en plasticité et rupture.

Dans le cas de mélanges binaires polymères / charges minérales, l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement avec la fraction volumique de taux de renfort discrimine fortement les sollicitations en traction et compression.

Une modélisation par éléments finis s'est révélée particulièrement fructueuse. L'approche linéaire classiquement envisagée fournit des indications sur les conditions d'apparition du premier défaut de plasticité mais se révèle limitée quant à l'analyse du seuil d'écoulement plastique. Son intérêt principal réside dans la mise en évidence de l'influence réduite de la partie hydrostatique du tenseur des contraintes sur l'écoulement plastique du PA6 chargé.

L'approche élasto-plastique, outre le fait qu'elle parvient à reproduire les données expérimentales, souligne que le paramètre qui régit la différence entre traction et compression est l'absence d'adhésion entre matrice et charge. La cavitation interfaciale, négligeable en compression, joue un rôle clé en traction.

L'analyse du comportement à la rupture indique l'existence d'une fraction volumique optimale voisine de 10%, tant du point de vue de l'amorçage que de la propagation.

La stabilité du paramètre d'amorçage jusqu'à ce taux de renfort est corrélée à la présence d'une zone plastique similaire à celle de la matrice pure.

L'existence d'un maximum du paramètre de propagation résulte d'une compétition entre augmentation du cisaillement local de la matrice et décroissance de la fraction volumique active.

La combinaison de renforts particulaires rigides et souples a été réalisée par la mise en oeuvre de systèmes hybrides incorporant des particules élastomères de type core-shell. Le taux de charges rigides a été fixé à environ 10% sur la base des résultats des composites binaires polymère / charges minérales.

La promotion de la plasticité extensive par les élastomères atténue la différence entre comportement en traction et en compression au seuil d'écoulement dans ces mélanges ternaires. L'adhésion matrice / élastomère joue un rôle secondaire.

Ce paramètre se manifeste de façon plus sensible sur les propriétés de résistance à la rupture. L'effet favorable d'une bonne adhésion demeure toutefois limité, à l'exception du cas du mélange PA6 / 10,4% CaCO<sub>3</sub> / 20,7% CSII pour lequel l'accroissement de l'énergie de propagation est très marqué en régimes statique et dynamique. Sa résistance à l'amorçage ne présente d'amélioration sensible qu'en sollicitation à haute vitesse. La nature exacte du paramètre critique régissant ces comportements demeure incertaine; l'adhésion matrice core-shell est requise, vraisemblablement en combinaison avec un effet de fraction volumique minimum d'élastomère au voisinage de telles charges rigides peu adhérentes.

Les difficultés liées à la mise en oeuvre n'ont pas permis dans le cas des hybrides de tirer totalement parti des potentialités du mélange binaire optimum caractérisé au Chapitre IV. Toutefois l'amélioration induite par l'ajout d'élastomères dans le système polymère / charges rigides est incontestable et doit permettre l'élaboration d'un matériau de rigidité voisine à celle du PA6 pur et à tenue à l'impact fortement améliorée.

## *ANNEXES*

---

## ANNEXE 1

### Détermination de $R_c$

Nous supposons que l'échantillon global est un "cylindre" de hauteur  $H_e$  et à base hexagonale de demi diagonale  $R_e$ . Le nombre de cellules selon le diamètre du cylindre global est :

$$n = \frac{R_e/R_c - 1}{2}$$

Le nombre de cellules de Voronoï dans une section est égal au nombre de sommets de triangles équilatéraux contenus dans la surface de l'échantillon :

$$N_s = 1 + 3n(n + 1)$$

Le nombre de cellules contenues dans une coupe verticale est :

$$N_h = H_e/H_c$$

D'où le nombre total de cellules dans l'échantillon :

$$N = \frac{3 H_e R_e^2}{4 H_c R_c} \quad \text{car } R_c \ll R_e \text{ et } 1 \ll R_e/R_c$$

Le volume total de l'échantillon,  $V_e$  et le volume total de  $\text{CaCO}_3$ ,  $V$  sont :

$$V_e = \frac{3\sqrt{3}}{2} H_e R_e^2 \quad \text{et} \quad V = \frac{4}{3} N \pi r^3$$

avec  $r = 0,5 \mu\text{m}$  rayon de la bille.

Donc le pourcentage volumique de  $\text{CaCO}_3$  devient :  $\tau_v = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{r^3}{H_c R_c^2}$

En conclusion, la relation liant le rayon de la cellule de Voronoï et le pourcentage volumique de charges s'écrit:

$$R_c = \sqrt{\frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{r^3}{H_c \tau_v}}$$

## ANNEXE 2

### Les critères de plasticité

Un critère de plasticité est une fonction faisant intervenir toutes les composantes du tenseur des contraintes, qui devient positive quelque soit l'essai lorsque la déformation devient plastique. Cette fonction, dans sa forme la plus générale, dépend de six composantes de la contrainte et a pour expression analytique :

$$f(\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}) = \text{constante}$$

#### I - Les critères à un paramètre

- Le critère de Tresca

Le critère de Tresca prévoit une apparition de la plasticité lorsque la contrainte de cisaillement maximum atteint une valeur critique. Ceci peut s'exprimer sous la forme:

$$|\sigma_1 - \sigma_3| = \text{constante} \quad \text{avec} \quad \sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$$

avec,  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ , les contraintes principales.

- Le critère de Von Mises

le critère de Von mises est un critère énergétique qui prédit l'apparition de la plasticité lorsque la densité d'énergie due à la déformation élastique dans le matériau atteint une valeur critique :

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = 2\sigma_0^2$$

avec  $\sigma_0$  la limite élastique uniaxiale

- Les limites des critères à un paramètre

Ces critères de plasticité sont généralement utilisés pour décrire le comportement des métaux et ne peuvent rendre compte d'un comportement différent entre traction et compression. Pour tenir compte de l'effet de la pression hydrostatique, dont l'influence a été constaté dans les polymères, il est donc nécessaire d'envisager d'autres critères à deux paramètres.

## II - Les critères à deux paramètres

- Le critère de Tresca modifié

Le critère de Tresca peut être modifié pour prendre en compte la dépendance en pression en écrivant que la contrainte critique de cisaillement  $|\tau|$  est une fonction linéaire de la composante hydrostatique du tenseur des contraintes

$$|\tau| = \tau_T - \mu_T H \text{ avec}$$

$$H = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3}$$

$\tau_T$  est la contrainte critique de cisaillement en cisaillement pur

$\mu_T$  est une constante du matériau

- Le critère de Von Mises modifié

La contrainte octaédrique de cisaillement  $\tau_{\text{oct}}$  est une fonction linéaire de la composante hydrostatique du tenseur des contraintes H :

$$\tau_{\text{oct}} = \tau_0 + \mu H \text{ avec}$$

$$\tau_{\text{oct}} = \frac{1}{3} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$$

$\tau_0$  est la contrainte octaédrique à pression nulle et  $\mu$  une constante du matériau : le coefficient de frottement.

- Le critère de Mohr-Coulomb

Le critère de Mohr-Coulomb est généralement utilisé pour l'écoulement des sols et matériaux moléculaires. Ce critère établit que l'écoulement apparaît pour une valeur critique dans un plan où la scission est maximale; cette valeur critique augmente linéairement avec la contrainte normale à ce plan :

$$|\tau| = S - \mu \sigma_n$$

avec S, une constante du matériau,  $\mu$  le coefficient de frottement et  $\sigma_n$  la contrainte normale au plan.

Ce critère ne définit pas seulement la valeur critique de la contrainte d'écoulement, il définit aussi le plan dans lequel le matériau va se cisailer.

## ANNEXE 3

### Facteurs de forme pour les essais de mécanique de la rupture

Les calculs de  $K_{Ic}$  et  $G_{Ic}$  nécessitent la connaissance des facteurs de forme,  $f$  et  $\Phi$  respectivement. Ils sont définis en fonction de  $A = a/W$  avec  $a$ , la longueur d'entaille initiale et  $W$ , la largeur de l'échantillon

- Echantillons de traction compacte

$$f = \frac{(2 + A)}{(1 + A)^{3/2}} (0,886 + 4,64 A - 13,32 A^2 + 14,72 A^3 - 5,6 A^4)$$

$$\Phi = \frac{(1,9118 + 19,118A - 2,5122A^2 - 23,226A^3 + 20,54A^4)(1 - A)}{(19,118 - 5,0244A - 69,678A^2 + 82,16A^3)(1 - A) + 2(1,9118 + 19,118A - 2,5122A^2 - 23,226A^3 + 20,54A^4)}$$

- Echantillons de flexion trois points

$$f = 6 A^{1/2} \frac{1,99 - A(1 - A)(2,15 - 3,93 A + 2,7 A^2)}{(1 + 2 A)(1 - A)^{3/2}}$$

$$\Phi = \frac{B + 18,64}{dB/dA} \text{ avec}$$

$$B = \frac{16 A^2}{(1 - A)^2} [8,9 - 33,717 A + 79,616 A^2 - 112,952 A^3 + 84,815 A^4 - 25,672 A^5]$$

et

$$dB/dA = \frac{16 A^2}{(1 - A)^2} [-33,717 + 159,232 A - 338,856 A^2 + 339,26 A^3 - 128,36 A^4] + 16 [8,9 - 33,717 A + 79,616 A^2 - 112,952 A^3 + 84,815 A^4 - 25,672 A^5] \times \left[ \frac{2 A(1 - A) + 2 A^2}{(1 - A)^3} \right]$$

