

**MECANISMES MICROSTRUCTURAUX ET PROPRIETES MECANIQUES SOUS
SOLLICITATION ET A RUPTURE DE FIBRES DE PA 66 HAUTE
PERFORMANCE**

**MICROSTRUCTURAL MECHANISMS AND MECHANICAL PROPERTIES
DURING LOADING AND FRACTURE OF PA 66 HIGH PERFORMANCE FIBRES**

A. Marcellan*, A.R. Bunsell*, R. Piques* et Ph. Colomban**

*Centre des Matériaux, Ecole des Mines de Paris – 91003 EVRY Cedex
e-mail : alba.marcellan@mat.ensmp.fr

**LADIR-UMR 7075 CNRS-UPMC – 94320 THIAIS
e-mail : philippe.colomban@glvt-cnrs.fr

RESUME

L'étude des micro-mécanismes de déformation de fibres polyamide 66 sous sollicitation uniaxiale et à rupture ont été étudiés en couplant des analyses multi-échelles telles que la diffraction des rayons-X aux grands angles (WAXD) couplé à une procédure de décomposition des spectres, la biréfringence, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la micro-spectroscopie Raman et des essais mécaniques pour deux vitesses de sollicitation. L'importante contribution des phases amorphes sur le comportement mécanique et les propriétés ultimes a été mis en évidence, et notamment le rôle de la phase amorphe isotrope dans l'accommodation de la déformation. L'étude a révélé la présence de contraintes résiduelles de compression en peau, montrant un effet cœur/peau. Un traitement statistique de la rupture dépendant du temps a été appliqué en introduisant dans le modèle de Weibull classique une loi de fissuration stable, afin d'évaluer la dispersion des défauts.

ABSTRACT

Micro/macro structural evolutions of polyamide 66 fibres during tensile loading and failure initiation were studied by coupling multi-scale measurements such as wide angle x-ray diffraction (WAXD) with profile fitting, birefringence, differential scanning calorimetry (DSC), micro-Raman spectroscopy and mechanical testing for two strain rates. The large mechanical dependence of mechanical properties, including strain rates effects, on the behaviour of both oriented and random amorphous regions has been shown with important contributions from the isotropic amorphous domains. The results indicated the presence of compressive residual stresses in the skin, showing a skin/core sub-structure. Statistical fracture analyses have been applied using a time-dependent Weibull's model, in order to give an evaluation of the dispersion defects. Local damage was taken into account thanks to a crack growth propagation law as a function of stress intensity factor near the defect.

MOTS CLES : biréfringence, cœur, décomposition, DSC, fibre, gradient de propriété, peau, polyamide 66, spectroscopie Raman, ténacité, WAXD, Weibull.

KEYWORDS : birefringence, core, DSC, fibre, fracture toughness, property gradient, polyamide 66, profile fitting, Raman spectroscopy, skin, WAXD, Weibull.

INTRODUCTION

L'industrie pneumatique représente à elle seule en Europe environ la moitié des applications composites. La fibre constitue un élément de structure du pneu et l'optimisation de ses propriétés constitue un véritable enjeu industriel. Cette étude concerne trois filaments de polyamide 66 commercialisés par Rhodia. L'objectif est d'identifier les paramètres microstructuraux pertinents responsables du comportement mécanique (i.e. sollicitation uniaxiale et ténacité) ainsi que de révéler les mécanismes responsables de l'initiation de rupture en traction.

Les mécanismes macroscopiques de rupture sont clairement mis en évidence par des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) : initiation systématique de la rupture sur la surface de la fibre ou dans une zone de peau. Afin d'obtenir une description des mécanismes mis en jeu, des analyses multi-échelles sont couplées à une étude mécanique et une analyse statistique de la rupture.

DESCRIPTION EXPERIMENTALE

Le matériau

Trois filaments industriels de PA 66 ($\varnothing \approx 30 \mu\text{m}$) ont été étudiés. Parmi eux deux sont dédiés au renforcement pneumatique et possèdent des propriétés mécaniques dites « haute performance » et « ultra-haute performance », on les notera respectivement A et B. Les fibres appelées C, contenant un ajout de poudre de TiO_2 , utilisées pour des applications textiles, possèdent des propriétés mécaniques moins élevées. Une analyse microstructurale multi-échelle comparative a été réalisée sur ces trois échantillons afin de mieux comprendre l'influence des paramètres microstructuraux sur le comportement mécanique et la ténacité.

Diffraction des rayons-X aux grands angles (WAXD)

Des diffractogrammes θ - 2θ aux grands angles sont obtenus en utilisant un appareil Siemens D500 en mode transmission avec une anode de cobalt ($\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.789 \text{ \AA}$) et un détecteur linéaire (Elphyse). Les fibres sont montées parallèles les unes aux autres sur un porte-échantillon permettant un mouvement de rotation dans son propre plan, l'angle de rotation azimutal décrit est appelé φ . Chaque diffractogramme θ - 2θ est collecté de $2\theta = 15^\circ$ à 40° pour un angle azimutal donné. Une série de diffractogrammes θ - 2θ est réalisée pour des angles azimutaux allant de -5° à 90° , avec des incréments angulaires de 2.5° à 5° . Les diffractogrammes équatoriaux, pour lesquels $\varphi = 0^\circ$ par convention, permettent d'identifier les phases en présence ainsi que la taille apparente des cristallites (TAC). Afin d'isoler les contributions des régions cristallines des contributions des zones amorphes, les diffractogrammes sont traités via un programme de décomposition de pics basé sur la méthode des moindres carrés. Le bruit de fond est supposé linéaire. Les fonctions utilisées sont de type Pearson VII, comme cela a été mentionné dans la bibliographie (Murthy et al, 95, Ponnouradjou, 98), le facteur de forme étant fixé à 2 pour tous les pics. Les variations de la largeur à mi-hauteur (*fwhm*) sont interprétées uniquement en terme de taille de cristallites. Les positions des pics cristallins respectivement (100) et le doublet (010+110) sont maintenues fixes après optimisation de leurs positions pour un diffractogramme équatorial. Enfin, des diffractogrammes θ - 2θ sont réalisés sur l'échantillon B pour différents niveaux de déformation : 0%-5% et 10%.

Micro-spectroscopie Raman

L'acquisition des spectres Raman est obtenue via un spectromètre Dilor « XY » (Lille, France) équipé d'un double monochromateur holographique et d'une platine X-Y assurant des déplacements micrométriques 2D. La source lumineuse est un laser à ions Ar⁺-Kr⁺ (modèle « Innova 70 », Coherent), la longueur d'onde utilisée est de 647.1 nm et la puissance sur échantillon est de 15 mW avec des fentes d'ouverture de 60 μm. L'excitation ainsi que la collection est réalisée par un microscope optique Olympus (×1000). La détection est assurée par une caméra CCD donnant une résolution de 0.3 cm⁻¹. Les modes basse fréquence sont principalement étudiés de 30 cm⁻¹ à 500 cm⁻¹. Afin d'isoler l'effet de la diffusion Rayleigh les spectres sont traités à l'aide d'un programme de décomposition, en utilisant des fonctions Lorentziennes modifiées. Les fibres unitaires sont montées sur une machine d'essai (décrite ci-après) en imposant différents niveaux de déformation. Les spectres Raman obtenus sous sollicitation mécanique sont enregistrés après stabilisation du comportement (visco-élasticité épuisée). Les temps d'exposition sont d'environ 2700 s. Le laser est polarisé soit parallèlement à l'axe de la fibre (noté //) ou bien perpendiculairement (noté ⊥).

Biréfringence et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La biréfringence est mesurée avec un microscope Leitz polarisé équipé d'un compensateur de Berek. On détermine la fonction d'orientation amorphe f_{ab} d'après l'expression (Stein et al, 56) :

$$\Delta = n_{\perp} - n_{\parallel} = \chi f_c \Delta_c + (1-\chi) f_{ab} \Delta_a \quad (1)$$

dans laquelle Δ est la biréfringence optique mesurée, χ le taux de cristallinité (en volume), f_c l'orientation cristalline, Δ_c et Δ_a les biréfringences intrinsèques respectivement cristallines et amorphes. La valeur de f_{ab} est déterminée avec $\Delta_c = 0.096$ et $\Delta_a = 0.077$ (Davis et al, 65) (ou bien $\Delta_c = \Delta_a = 0.073$ (Culpin et al, 57)). L'évaluation du taux de cristallinité est réalisée avec une DSC « TA Instruments 2920 », en comparaison avec les résultats WAXD. Le rapport entre l'enthalpie de fusion expérimentale et l'enthalpie de fusion théorique d'un cristal parfait, ici $\Delta H_f^{\circ} = 196$ J/g (Inoue, 63), donne une évaluation du taux de cristallinité présent dans l'échantillon.

Les fibres sont stockées sous des conditions contrôlées en température et humidité relative (21°C et 50%). Une vitesse de chauffe de 10°C/min est imposée, depuis la température ambiante jusqu'à 330°C, à des échantillons d'environ 5 mg encapsulés dans un creuset d'aluminium.

Les essais mécaniques

Les fibres unitaires sont testées à température et humidité relative contrôlées (21°C et 50%) sur une machine d'essai mécanique « the Universal Fibre Tester » (Bunsell et al. 71). Le diamètre de chaque monofilament est systématiquement mesuré avant essai. La charge est contrôlée avec une précision de 0.1 g. La longueur de jauge est fixée à 50 mm. Deux vitesses de sollicitation sont utilisées 2.5×10^{-3} s⁻¹ et 1.6×10^{-2} s⁻¹ afin d'étudier les effets visco-élastiques.

RESULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation microstructurale moyenne

Une série de diffractogrammes θ -2 θ est obtenue pour les multiples azimuts. Fig. 1 montre la décomposition d'un diffractogramme équatorial. Les résultats de la décomposition sont représentés en fonction de l'azimut Fig. 2 en ce qui concerne les contributions amorphes (a) et cristallines (b). L'ensemble des résultats est résumé Tab. 1. L'analyse WAXD couplée à une

procédure de décomposition permet d'obtenir des informations à diverses échelles : de la simple identification de phases, jusqu'à la taille apparente de cristallites.

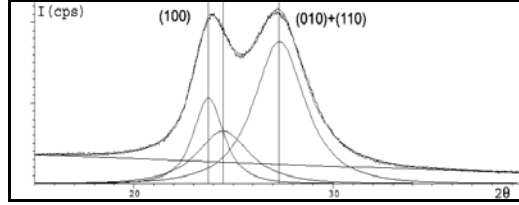


Figure 1 : Diffractogramme θ - 2θ équatorial, contributions amorphes et cristallines, (A).

Equatorial θ - 2θ scan deconvoluted into amorphous and crystalline contributions (A).

Phases en présence : La phase α est identifiée comme étant très largement majoritaire. Seules des traces de phase β sont observées vers $2\theta \approx 12^\circ$ pour les plans $(002)_\beta$; la phase γ n'est pas mise en évidence. La description de la cellule unitaire triclinique α (c orienté le long des chaînes (Bunn et al, 47)) peut se différencier en phases α_I et α_{II} . Les phases α_I et α_{II} sont décrites comme de faibles perturbations des paramètres cristallographiques α , la phase α_I étant considérée plus ordonnée que α_{II} . La perfection cristalline $\Delta(\theta_{010+110} - \theta_{100})$, est évaluée en terme de taux de phase α_I et α_{II} avec les perfections cristallines théoriques α_I et α_{II} ($\Delta\theta_{\alpha I} = 105$ min et $\Delta\theta_{\alpha II} = 25$ min, avec $K_{\alpha Cu}$ (Haberkorn et al, 79)). α_I prédomine largement, avec un taux légèrement inférieur pour la fibre C.

Performance	A	B	C
mécaniques	haute	Ultra-haute	Textile (+ TiO ₂)
α_I %	83	83	76
X_c %	39	46	44
X_{ao} %	20	23	13
X_{ai} %	41	31	43
F_{ao}	0.33	0.42	0.23
f_c	0.978	0.980	0.929
f_{am}	0.650	0.655	0.639
TAC ₁₀₀ (Å)	68	66	61
Δ (10 ⁻³)	60.0	61.6	55.3
f_{ab}^{***}	0.536-0.736	0.485-0.744	0.408-0.637
$X_{c\ DSC}$ %	41	44	45

Tableau 1 : Paramètres microstructuraux (explicitation des symboles dans le texte).

Microstructural results (see text for symbol explanation).

Identification des domaines amorphes et index de cristallinité : L'évolution des paramètres du pic amorphe présentée Fig. 2(a), tels que l'intensité (aire du pic), $fwhm$ et la position, révèlent l'existence d'un domaine amorphe dépendant de l'orientation. L'évolution de la position du halo amorphe en fonction de l'azimut, avec une valeur maximale atteinte pour la position équatoriale, montre l'existence d'une phase amorphe constituée de domaines orientés plus denses. X_{ao} , l'index de phase amorphe orienté, et X_{ai} , l'index de phase amorphe isotrope, sont définis d'après les variations d'intensités $I(\varphi)$, en supposant la composante isotrope indépendante de l'angle azimutal (sous la ligne de base Fig. 2(a)). La fraction de phase amorphe orientée F_{ao} , est ainsi définie. Nous notons que les indices X_{ao} et F_{ao} sont de bons indicateurs des performances mécaniques (cf. Tab. 1). L'index de cristallinité X_c , est défini comme le rapport des intensités diffractées par les phases cristallines sur l'intensité totale diffractée pour toutes les directions φ .

Les index de cristallinité montrent un haut degré de cristallisation, avec les fibres B et C proches du maximum de cristallisation. Les valeurs obtenues sont cohérentes et en accord avec les résultats de DSC comme on peut le voir Fig. 3, et valident notre traitement numérique de décomposition. Les thermogrammes ne révèlent pas de phénomène recristallisation ou bien de relaxation de contrainte. Le comportement de fusion de l'échantillon C se distingue nettement des deux autres échantillons, avec un double pic de fusion. Les inclusions de TiO₂ activent la germination hétérogène, d'où la valeur élevée de la cristallinité.

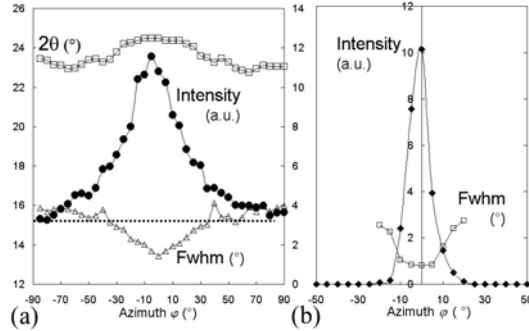


Figure 2 : Evolutions des paramètres : (a) halo amorphes, (b) plans cristallins (100), (Fibre A).
Peak parameter evolutions (a) for the amorphous domain, and (b) for (100) layers(A).

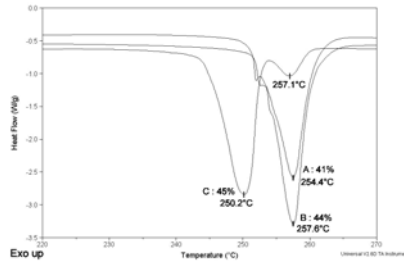


Figure 3 : Thermogrammes DSC illustrant le comportement de fusion des fibres A, B et C.
DSC thermograms showing the melting behaviour in PA 66 fibres for samples A, B & C.

Degré d'orientation des phases : Afin de quantifier l'orientation des régions cristallines et amorphes, une analyse de l'intensité en fonction de l'azimut est réalisée (cf. Fig. 2(b)). Le degré d'orientation est calculé d'après la fonction d'Hermans (Alexander, 69) :

$$f_{\phi} = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1 \right) \quad (2)$$

avec ϕ l'angle entre la normale d'un cristal donné et l'axe de la fibre, en faisant l'hypothèse d'une symétrie cylindrique. La fonction d'Hermans prend des valeurs maximales bien connues, elle vaut 1 si toutes les entités sont parallèles à l'axe de la fibre et $-1/2$ si elles sont perpendiculaires. Cette fonction est utilisée pour calculer la fonction d'orientation cristalline f_c et la fonction d'orientation amorphe f_{am} , voir les résultats Tab. 1.

Aussi bien les domaines cristallins que les domaines amorphes des trois échantillons montrent un haut degré d'orientation. L'échantillon possédant les propriétés ultra-haute performance est l'échantillon qui présente les plus importants degrés d'orientation ($f_c = 0.980$ et $f_{am} = 0.655$), suivi par l'échantillon A. La cristallisation de l'échantillon C montre un degré de perfection bien moindre avec une plus forte désorientation.

Les résultats de biréfringence confirment ces résultats, on retrouve la même hiérarchisation de l'orientation globale des échantillons. L'évaluation de la fonction d'orientation amorphe f_{ab} ,

calculée d'après les mesures de biréfringence et en introduisant X_c et f_c donnés d'après l'analyse WAXD, vient confirmer la méthode d'évaluation de f_{am} .

Taille apparente des cristallites (TAC): Les diffractogrammes équatoriaux permettent d'évaluer le TAC dans la direction normale aux plans (hkl) via la fonction de Scherrer (Alexander, 69) :

$$TAC_{hkl} = \lambda / (fwhm \cdot \cos \theta_{hkl}) \quad (3)$$

avec, λ longueur d'onde de travail, θ position et $fwhm$ la largeur à mi-hauteur du pic cristallin. La DSC permet également d'avoir une idée de la dimension des zones cristallines d'après la température de fusion T_f . Les thermogrammes présentés Fig. 3 montrent clairement deux comportements. Les échantillons A et B contiennent des morphologies équivalentes de cristallites avec une température de fusion quasi-identique à $\approx 257.5^\circ\text{C}$, alors que l'échantillon C présente deux pics endothermiques bien définis ($T_f \approx 250.2^\circ\text{C}$ et 257.1°C). Deux tailles de cristallites (ou types de perfection cristallines) sont alors identifiées, avec une minorité de cristallites de même morphologie que dans les fibres A et B ($\approx 10\%$). L'addition de TiO_2 induit une cristallisation hétérogène qui provoque un taux de cristallinité élevé mais avec plus de distorsions et des zones cristallines réduites. Les résultats de WAXD reflètent bien la même tendance. De plus, d'après les variations de $fwhm$ (minimum à l'équateur), les zones cristallines les plus larges semblent s'orienter selon l'axe de la fibre durant le procédé d'élaboration.

Gradient de propriétés et localisation de l'endommagement

Une information à l'échelle de la liaison chimique (~ 0.1 à 1 nm) est obtenue avec la μ -spectroscopie Raman en différents points de la fibre avec une résolution micrométrique. L'intérêt majeur de la technique est de suivre localement l'évolution, sous des conditions de sollicitation mécanique, des paramètres vibrationnels correspondant aux mouvements collectifs de la chaîne carbonée C-C vers 100 cm^{-1} . On note Fig. 4(b) l'importante polarisabilité de la réponse basse fréquence. Après calibration du décalage du nombre d'onde en fonction de la sollicitation mécanique appliquée, la Fig. 5 permet d'évaluer localement le niveau de contrainte vu par la fibre en corrélant à un décalage du nombre d'onde une valeur locale de la contrainte.

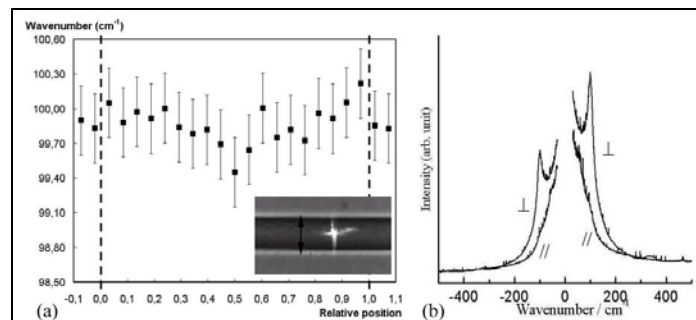


Figure 4 : (a) Evolution du nombre d'onde en fonction de la position relative de la fibre, (b) spectres Stokes et anti-stokes pour des polarisations \perp et \parallel par rapport à l'axe de la fibre (B).
(a) Wavenumber evolutions vs relative position in the B fibre, (b) Stokes and anti-stokes Raman spectra (B), for and // polarisation to the fibre axis.

Gradient de propriétés: Des mesures point par point en balayage linéaire à travers une section diamétrale de la fibre sont été réalisées en focalisant le laser au niveau des bords de la fibre. L'évolution de la position du pic révèle des hétérogénéités de propriétés entre le cœur et la

périphérie de la fibre Fig. 4(a). Les résultats montrent l'existence de contraintes résiduelles de compression (sens longitudinal) en peau. Cet effet cœur/peau semble varier le long de la fibre. Le décalage mesuré correspond à des contraintes de compression en peau de l'ordre de 200 MPa, en utilisant la calibration (Fig. 5). Plus qu'un effet cœur/peau, il s'agit d'un gradient de propriété est à relier à l'histoire thermo-mécanique de la fibre lors de la mise en forme.

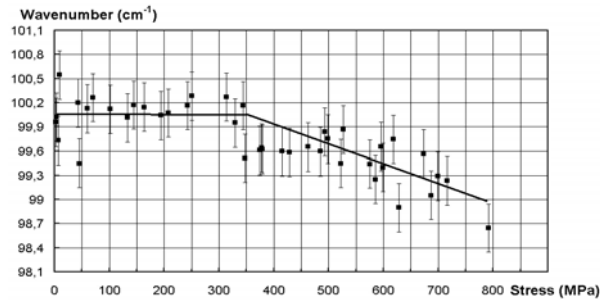


Figure 5 : Calibration de la bande vibrationnelle relative aux mouvements collectifs C-C (B).
Calibration plot of C-C skeletal band for micro-Raman extensometry, (sample B).

Localisation de l'endommagement : Les fibres sont soumises à différents niveaux de déformation. La localisation de l'endommagement est observée via un microscope optique confocal couplé à la μ -spectroscopie Raman. Pour un niveau de déformation de l'ordre de 10%, la diffusion anormale du laser révèle diverses zones endommagées apparaissant le long de la fibre. Proche de la zone d'endommagement, en réalisant une cartographie linéaire le long de la fibre, on peut observer Fig. 6 l'important décalage évalué à environ 2.5 cm^{-1} , c'est-à-dire $\sim 2 \text{ GPa}$. Il y a localisation de la contrainte sur différentes zones de la fibre.

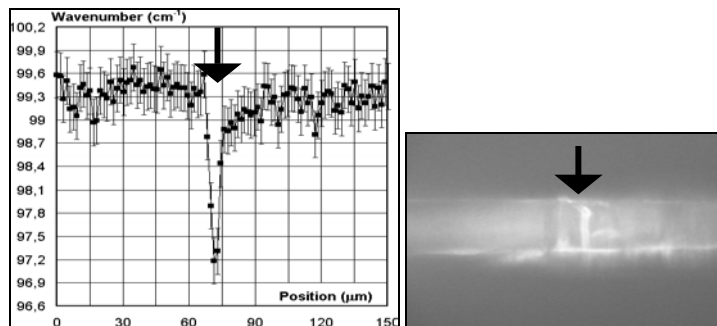


Figure 6 : Evaluation locale de la contrainte sur proche d'un défaut, ici 2GPa, (Fibre B).
Local evaluation of damaged zone, corresponding stress about 2 GPa, (Sample B).

Micro/macro-mécanismes de déformation et analyse de la rupture

Comportement mécanique et micro-mécanismes de déformation : Les essais de traction sont réalisés pour deux vitesses de sollicitation : $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $1.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Les courbes caractéristiques obtenues sont représentées Fig. 7(a) pour les deux vitesses de sollicitation. Une dispersion considérable du comportement est observée. La rigidification progressive de la fibre pendant la mise en charge caractérise le comportement entropique ou hyper-élastique du matériau : les molécules s'alignent progressivement et induisent une raideur plus importante. De plus, l'effet de la vitesse de sollicitation sur le comportement met en évidence l'importante

composante visco-élastique du comportement dont les domaines amorphes sont les principaux responsables.

Les mécanismes de micro-déformation ont été étudiés via WAXD, en réalisant des mesures pour trois niveaux de déformation sur la fibre B : 0% - 5% - 10%, l'acquisition des diffractogrammes débutant après stabilisation du comportement mécanique. Les résultats sont résumés Tab. 2.

Deux stades de micro-mécanismes de déformation sont identifiés. Initialement, les domaines amorphes accommodent la déformation et ceci dès de faibles taux de déformation. Le F_{ao} augmente considérablement de 0 à 5%. Pour ce stade de déformation une grande partie de la phase amorphe isotrope s'aligne (X_{ai} diminue) et l'orientation amorphe augmente graduellement de 0 à 10%. Dans un second temps, pour de plus haut taux de déformation (après 5%), la phase cristalline accommode à son tour les déformations. Le TAC_{100} , relativement constant entre 0 et 5%, décroît nettement à partir de 10%. La lamelle cristalline semble s'endommager dans la direction des ponts hydrogène (rupture ou distorsion de la cellule unitaire dans la direction cristallographique **a**). La distance interréticulaire d_{100} décroît avec la charge, impliquant un transfert de charge le long de la chaîne covalente.

Fibre B	0%	5%	10%
α_4 %	83	81	74
X_c %	46	51	54
X_{ia} %	31	26	23
F_{oa}	0.42	0.47	0.49
f_c	0.980	0.974	0.983
f_{am}	0.655	0.691	0.718
TAC_{100} (Å)	66	66	57
$2d_{100}$ (Å)	4.36	4.33	4.32

Tableau 2: Evolutions microstructurales à 0%-5% et 10% de déformation.
Microstructural evolutions during loading, at 0%-5% and 10% of strain level.

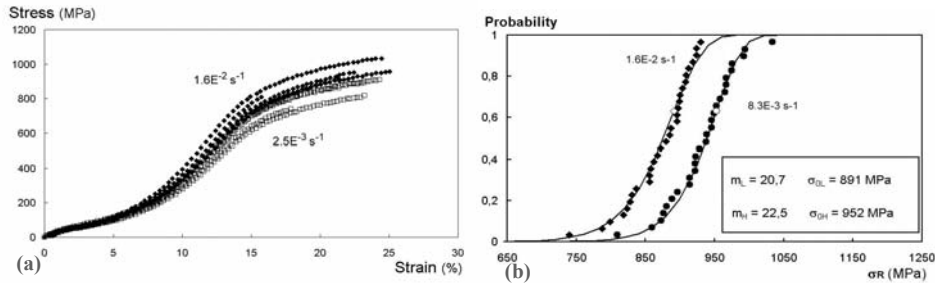


Figure 7 : (a) Courbes contrainte-déformation pour deux vitesses de sollicitation (\blacklozenge) $1.6E^{-2} s^{-1}$ (\square) $2.5E^{-3} s^{-1}$, (b) Traitement statistique de Weibull pour les deux vitesses de sollicitation, (Fibre A).

(a) Typical stress-strain curves for two strain rates (\blacklozenge) $1.6E^{-2} s^{-1}$ (\square) $2.5E^{-3} s^{-1}$, (b) Statistical Weibull's treatment, results for both strain rate (sample A).

En ce qui concerne la direction b, la direction des interactions de Van der Waals, il s'avère difficile d'interpréter les paramètres du pic (010) à cause de l'important recouvrement avec le pic (110). De plus, le doublet (010+110) reste très stable, pas de variation significative des paramètres est observée. On note simultanément la légère augmentation de la cristallinité et la stabilité de X_{ao} . L'orientation de la phase amorphe semble contribuer à la croissance des cristallites dans la direction [010] ainsi qu'à l'évolution des domaines amorphes isotropes en régions amorphes orientées (X_{ai} en X_{ao}). De plus, la calibration Raman vient confirmer ce

résultat en montrant Fig. 5 deux étapes dans le comportement : un plateau jusqu'à 350 MPa pour lequel une sollicitation mécanique extérieure n'a pas d'effet sur la fréquence de vibration, la chaîne carbonée « cristalline » n'est pas sollicitée (effet entropique), puis à partir de 350 MPa la chaîne carbonée perçoit la charge imposée et le comportement est classiquement dit élastique ($\Delta v = -\Delta \epsilon$). Des mesures de biréfringence sur des échantillons sollicités jusqu'à rupture sont réalisées afin d'étudier la réversibilité du comportement. Les résultats montrent une légère irréversibilité de la microstructure après rupture. Plus l'échantillon est désorienté plus on note une augmentation résiduelle de la biréfringence : +0.1 pour B, +0.9 pour A et +1.4 pour C. Cet effet n'est pas uniquement induit par l'index de phase amorphe isotrope présente dans la fibre, A et C présentant des χ_{ai} similaires, mais ceci semble être corrélé au potentiel d'orientabilité des différents domaines. Des évolutions notables de f_{am} et f_c sont observées pendant la montée en charge.

Analyse statistique de la rupture : Les observations de faciès de rupture au MEB montrent toujours la même morphologie : une initiation de la fissure proche de la surface suivie par une propagation de fissure stable et enfin une propagation catastrophique de la fissure. La statistique de Weibull est appliquée à nos résultats de traction avec un minimum de 30 essais par vitesse. Le modèle de Weibull donne P, la densité de probabilité de rupture :

$$P(\sigma \geq \sigma_R) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0^*}\right)^{m^*}\right) \quad (4)$$

dans laquelle le module de Weibull m^* caractérise la dispersion de taille critique de défaut et le facteur d'échelle σ_0^* la résistance caractéristique à rupture. Ce modèle est basé sur la théorie du maillon le plus faible qui implique une rupture fragile. La ténacité est définie comme le facteur d'intensité de contrainte critique :

$$K_{IC} = Y\sigma_c\sqrt{\pi a_c} \quad (5)$$

avec Y le facteur de forme, σ_c la contrainte critique et a_c la taille critique de fissure.

La morphologie de rupture des fibres de PA 66 montre clairement l'existence d'un mode de propagation stable. Afin d'adapter un modèle de Weibull dépendant du temps (7), une loi de propagation stable, telle que la loi d'Evans est introduite (Marcellan, 2000) :

$$\frac{da}{dt} = AK_I^n \quad (6)$$

avec un A paramètre de forme et K_I le facteur d'intensité de contrainte.

$$P(\sigma \geq \sigma_R) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (7)$$

La Fig. 7(b) montre l'application de ce modèle pour deux vitesses de sollicitation. Le modèle semble être bien adapté à ce traitement statistique de la rupture. La dispersion de taille de défauts critiques est assez similaire dans les deux conditions. Cependant, l'effet de vitesse est pris en compte avec le facteur d'échelle σ_0 (sachant que H correspond aux essais les plus rapides) :

$$\sigma_{0L} = 891 \text{ Mpa} \quad \sigma_{0H} = 952 \text{ MPa}$$

D'après eqs. (4), (5), (6) et (7), il est possible de donner :

$$\frac{\sigma_0^*}{\sigma_0} = \left(\frac{AY^2\pi}{2}\right)^{\frac{1}{n-2}} K_{IC} t^{\frac{1}{n-2}} \quad (8)$$

Dans notre cas $n \gg 1$, et $m \equiv m^*$ et finalement :

$$\sigma_0 t^{\frac{1}{n-2}} = \text{constante} \quad (9)$$

En évaluant la taille du défaut critique, i.e. la taille de la zone de propagation stable, la ténacité dans le cas d'essais rapide K_{IC} peut être déterminée. Ce calcul a été réalisé pour les fibres A et B :

$$K_{ICA} \cong 170 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2} \text{ (i.e. } F_R \cong 86.5 \text{ cN/tex)} \quad K_{ICB} \cong 180 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2} \text{ (i.e. } F_R \cong 92.0 \text{ cN/tex).}$$

De cette manière on considère la taille de la zone de propagation stable comme étant la taille de défaut critique, on se place alors dans les conditions de rupture fragile.

CONCLUSION

Le rôle joué par les domaines amorphes et les cristallites, mis en évidence par diffraction des rayons-X, montre l'importante contribution des phases amorphes pour accommoder de très faibles taux de déformation (de 0 à 5%). Les résultats de micro-spectroscopie Raman viennent confirmer cet effet en chiffrant une contrainte seuil, de l'ordre de 350 MPa, au-delà de laquelle la chaîne covalente est sollicitée. Le comportement mécanique est marqué par des effets de vitesse qui mettent en évidence ici encore, les contributions des régions amorphes avec leur comportement viscoélastique. L'utilisation d'un modèle statistique de traitement de la rupture pour les deux conditions de sollicitations employées montre l'aptitude de l'utilisation d'un modèle de type Weibull. De plus, en introduisant une loi de fissuration stable au modèle classique de Weibull, une évaluation analytique de la résistance à rupture est obtenue, laquelle est en bon accord avec les valeurs expérimentales. Un gradient de propriété dans la section de la fibre est mis en évidence par la μ -spectroscopie Raman. Cet effet cœur/peau varie le long de la fibre et les contraintes résiduelles de compression sont évaluées à environ 200 MPa en peau. Les premiers microns de la fibre subissant alors des taux de déformation différents qu'à cœur.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Rhodia pour avoir fourni les fibres, pour leur support financier, Dr. L. Nasri (Rhodia-Industrial Yarns, Suisse) et Dr. G. Robert (Rhodia-CRL, France) pour leur étroite collaboration dans cette étude ; M. D. Pachoutinsky et M. Y. Favry pour leur assistance technique pour les mesures WAXD et les essais mécaniques ; M. Sagon pour les mesures Raman et M. Ph. Menez pour les mesures de biréfringence.

Références

- Alexander L.E., 1969. "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science" (Wiley, New York,) p. 241.
- Bunn C.W. and Garner E.V., 1947. *Proc. R. Soc. Lond.*, **A189**, p. 39.
- Bunsell A.R., Hearle J.W.S. and Hunter R.D., 1971. *J. Phys.*, **E4**, p. 868.
- Culpin M.F. and Kemp K.W., 1957. *Proc. Phys. Soc.*, **69**, p. 1301.
- Davis G.T., Taylor H.S., 1965. *Text. Res. J.*, **35**, p. 405.
- Haberkorn H., Illers K.H. and Simak P., 1979. *Polym. Bull.*, **1**, p. 485.
- Inoue M., 1963. *J. Polym. Sci.*, **1**, p. 2697.
- Marcellan A., 2000. "Contribution à l'étude des paramètres microstructuraux et des propriétés ultimes des fibres de Polyamide 6.6." (Internal Report, Centre des Matériaux ENSMP) p. 32.
- Murthy N.S. and Minor H., 1995. *Polymer*, **36**, p. 2499.
- Ponnouradjou A., 1998. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Stein R.S. and Norris F.H., 1956. *J. Polym. Sci.*, **21**, p. 381.