

Morphologie et  
diamètre des fibres

---

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

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

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

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

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

### **Morphologie et diamètre des fibres.**

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

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

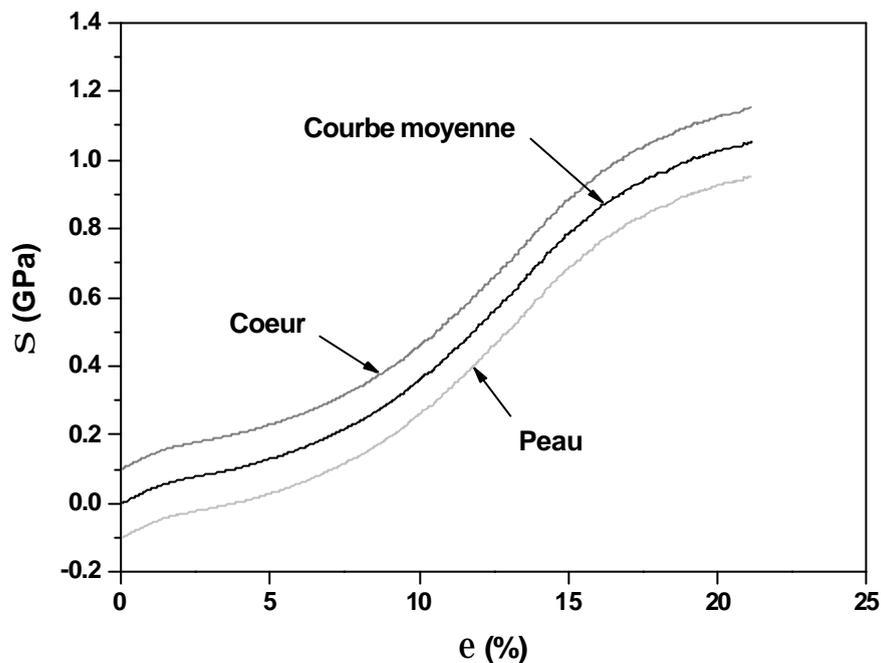
Pour chaque type de fibre, une importante dispersion du diamètre a été observée entre plusieurs monofilaments extraits de la même mèche. Le diamètre s'est avéré homogène le long d'un même monofilament et la section transversale des fibres reste circulaire, à l'exception de la fibre PET-A où un grand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

## **6.2 Comportement en traction.**

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

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

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

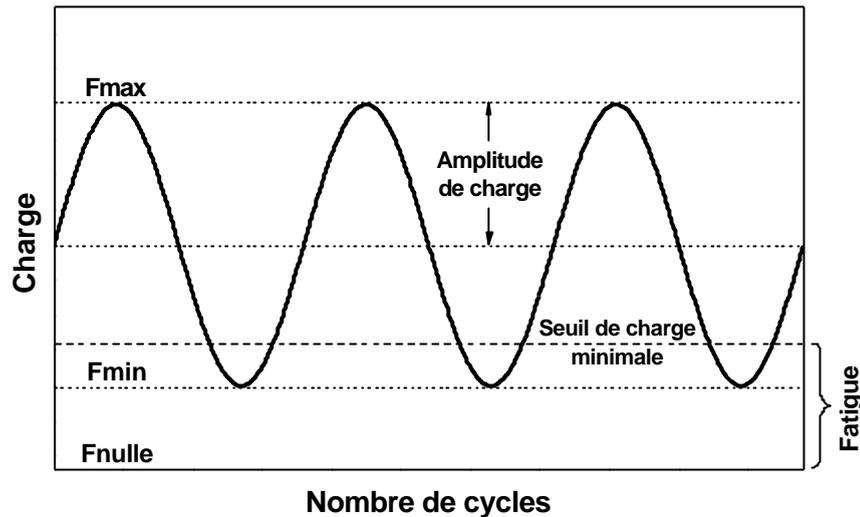


**Fig. 6.1** Une courbe de traction d'une fibre thermoplastique est le résultat du comportement entre sa peau et son cœur.

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

### 6.3 Comportement en fatigue.

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



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

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

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

### 6.3.1 Critère de la charge maximale.

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

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

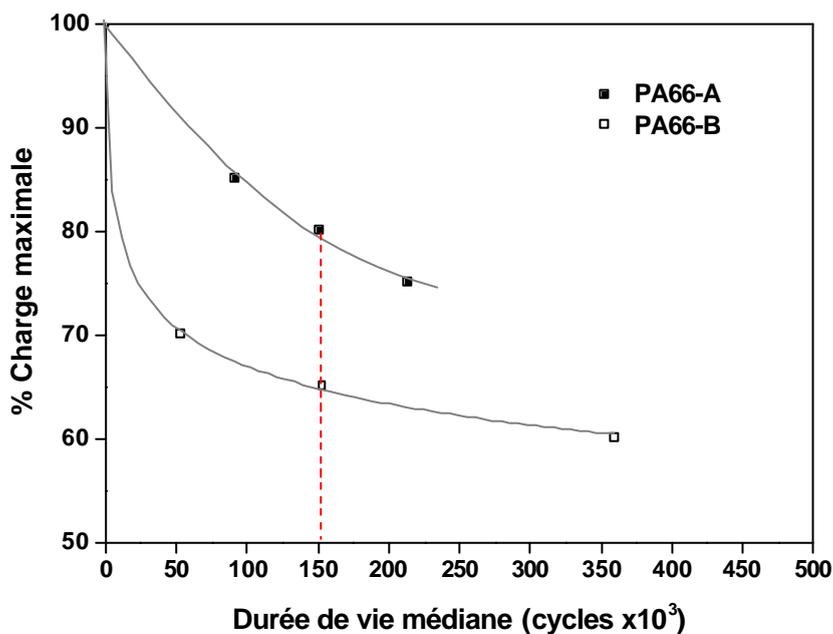
**Tableau 6.1** Durée de vie médiane des quatre types de fibres pour différentes conditions de charge maximale. Seules les fibres ayant rompu avec un faciès de fatigue ont été comptabilisées.

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

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

- La fibre PA66-A supporte des charges maximales supérieures à celles de la fibre PA66-B et possède donc une meilleure résistance à la fatigue. En effet, pour une même durée de vie médiane, la fibre PA66-A doit être sollicitée avec une charge maximale supérieure d'environ 20% à celle de la fibre PA66-B (80% contre 65% de la contrainte à rupture).
- Les essais cycliques ont montré que les mécanismes d'endommagement par fluage et par fatigue coexistent lors de la sollicitation cyclique et qu'il y a toujours une compétition entre les deux mécanismes. Dans des conditions de charge maximale très élevée ou très basse, le processus de fluage prédomine. Par contre, pour des charges maximales intermédiaires, la fatigue devient le phénomène prédominant. La tendance asymptotique de la figure 6.3 justifie cet effet.

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



**Fig. 6.3** Evolution de la durée de vie médiane en fonction du pourcentage de charge maximale pour les fibres PA66.

Suite à ces observations, il est imaginable de tracer des “courbes de coexistence” entre les mécanismes de fatigue et de fluage. Prenons le cas de la fibre PA66-A (Fig. 6.4) : lors d'une sollicitation cyclique, par exemple avec une charge maximale de 70% de la contrainte à rupture, le mécanisme de fluage prédomine, alors qu'avec une charge maximale de 80% de la contrainte à rupture le mécanisme de fatigue est plus important. Pour des valeurs proches de la contrainte à rupture (100%), une distinction entre les mécanismes de fluage et de traction sera difficile à faire.

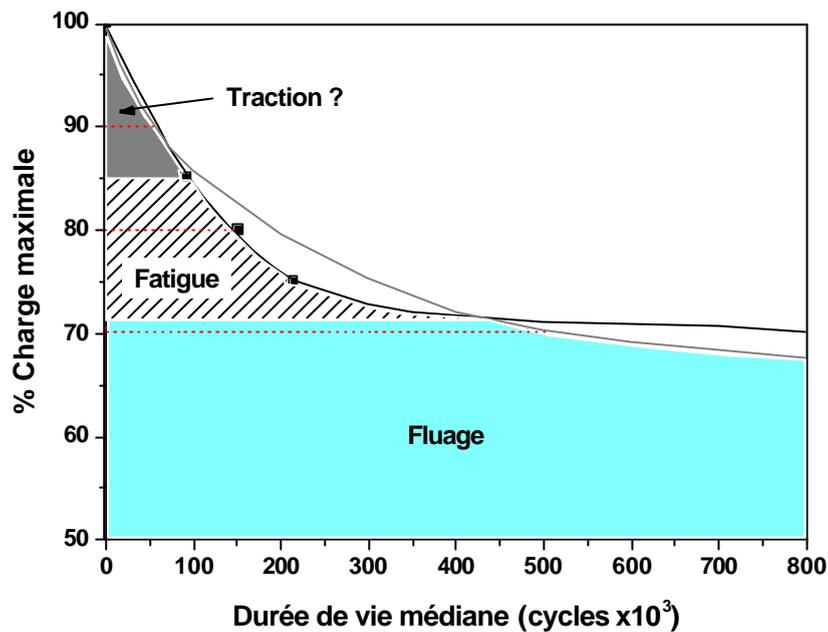


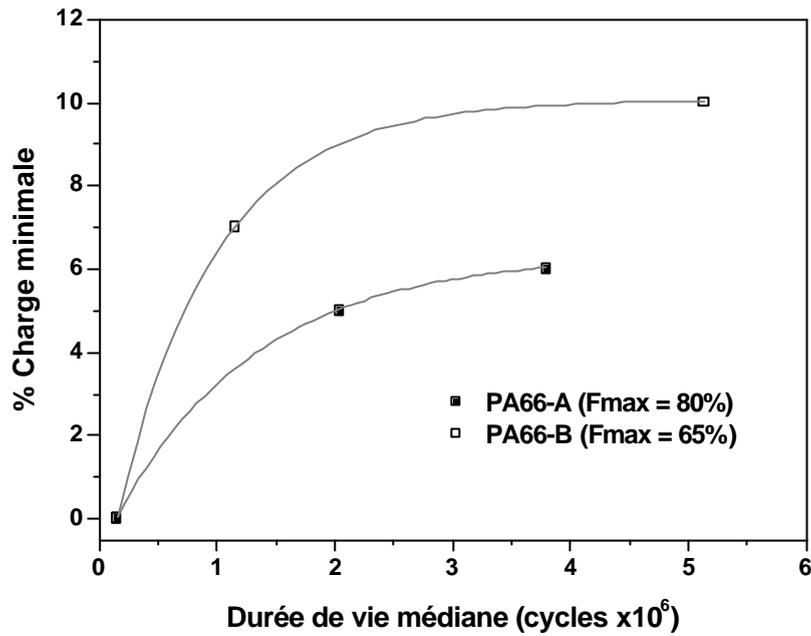
Fig. 6.4 “Courbes de coexistence” des processus de fatigue et de fluage dans la fibre PA66-A.

Une étude similaire n’a pas pu être réalisée sur les fibres PET à cause du faible nombre d’échantillons ayant présenté une rupture en fatigue.

### 6.3.2 Critère de la charge minimale.

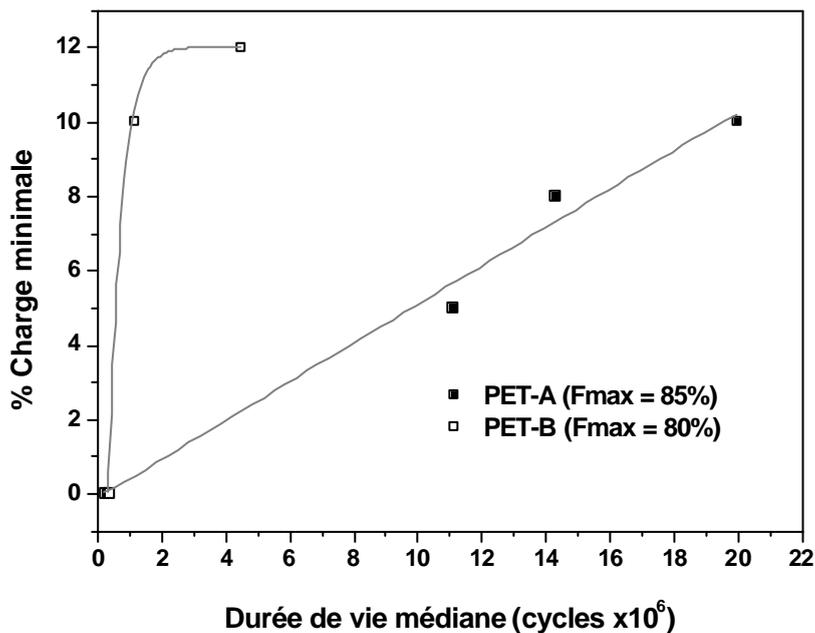
Une légère augmentation de la charge minimale permet d’augmenter considérablement la durée de vie médiane des fibres. Par exemple, pour la fibre PA66-A (Fig. 6.5), le fait de passer d’une charge minimale de 0 à 5% de la contrainte à rupture, tout en conservant la même valeur de charge maximale, augmente la durée de vie médiane de 151000 à 2 millions de cycles.

L’ajustement des courbes de la figure 6.5 montre une tendance asymptotique, ce qui signifie que pour des charges minimales supérieures, la fibre sollicitée ne présente plus un mécanisme de fatigue mais plutôt un mécanisme de fluage. Cette hypothèse se confirme par les tableaux 4.8 et 4.9. En plus, pour des échantillons sollicités dans des conditions n’entraînant pas de fatigue (10-80%  $\sigma_R$ ), un s’est rompu en fluage après plus de 15 millions de cycles et un autre ne s’est pas rompu avant 25 millions de cycles (cf. §4.2.2.1).



**Fig. 6.5** Evolution de la durée de vie médiane en fonction du pourcentage de charge minimale pour les fibres PA66.

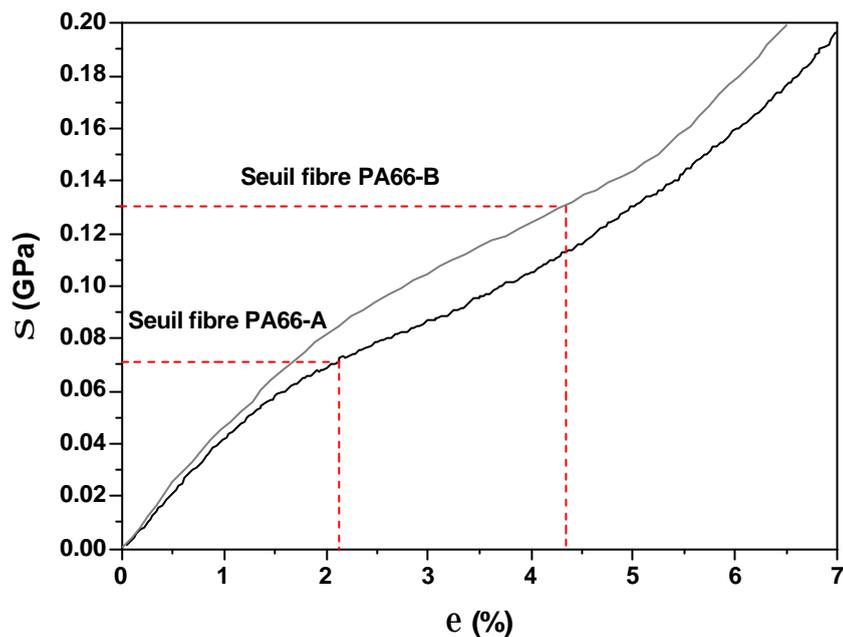
Pour les fibres de polyester, les résultats obtenus sont synthétisés sur la figure 6.6 où le dernier point de chacune des deux courbes correspond à des ruptures obtenues en fluage. Les fibres de PET ont un comportement similaire aux fibres de PA66 : pour la fibre PET-A, l'augmentation de la charge minimale de 0 à 5 % de la charge à rupture entraîne une augmentation de 433 800 à 11 millions de cycles, la fatigue laissant place progressivement au fluage. L'allure de cette courbe (PET-A) est plutôt linéaire, contrairement aux autres fibres dont la tendance est asymptotique ; cependant, en dépassant le seuil de charge minimale pour annihiler la fatigue (10% de la contrainte à rupture), les échantillons peuvent parfois être sollicités pendant des millions de cycles sans pour autant atteindre la rupture (exemple d'une fibre sollicitée pendant 43 millions de cycles dans la condition 10-85%  $\sigma_R$ ).



**Fig. 6.6** Evolution de la durée de vie médiane en fonction du pourcentage de charge minimale pour les fibres PET.

### 6.3.3.1 Seuil de charge minimale pour les fibres de polyamide.

Dans le cas de la fibre PA66-A, le seuil de charge minimale annihilant la fatigue se situe entre 6 et 7% de la contrainte à rupture (cf. §4.2.2.1), alors que pour la fibre PA66-B ce seuil se situe entre 10 et 12% de la contrainte à rupture (cf. §4.2.2.2). Pour comparer les deux types de fibres PA66, la figure 6.7 présente un zoom d'une partie des courbes contrainte-déformation présentées sur la figure 4.1. Pour faire disparaître le phénomène de fatigue dans les deux types de fibres, le seuil de charge minimale doit dépasser la région élastique initiale ( $>2\% \epsilon$ ). Cependant, le seuil pour la fibre PA66-B ( $\sim 0.13$  GPa,  $4.4\% \epsilon$ ) est plus importante que celui de la fibre PA66-A ( $\sim 0.07$  GPa,  $2.2\% \epsilon$ ).



**Fig. 6.7** Détail des courbes contrainte-déformation des deux fibres PA66.

### 6.3.3.2 Seuil de charge minimale pour les fibres de polyester.

La figure 6.8 présente un zoom des courbes contrainte-déformation pour observer les différences des seuils de charge minimale des deux types de fibre PET. Le seuil de charge minimale pour éliminer la fatigue se trouve entre 8 et 10% (cf. §4.2.2.3) de la contrainte à rupture pour la fibre PET-A et entre 10 et 12% (cf. §4.2.2.4) pour la fibre PET-B. Comme pour les fibres PA66, pour éliminer la fatigue dans la fibre PET-B, il faut appliquer une charge minimale qui provoque une déformation dépassant la région élastique initiale ( $>1\% \epsilon$ ). En revanche, pour la fibre PET-A le seuil de charge minimale est localisé dans la région élastique. Le seuil pour la fibre PET-A correspond à environ  $0.11$  GPa ( $0.7\% \epsilon$ ) et pour la fibre PET-B à environ  $0.14$  GPa ( $1.2\% \epsilon$ ).

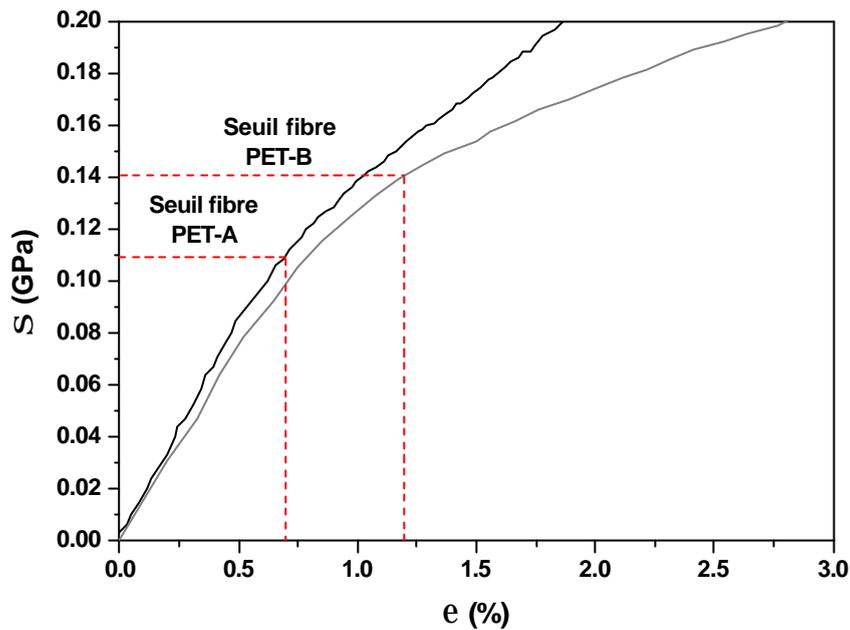


Fig. 6.8 Détail des courbes contrainte-déformation des fibres PET.

Cet écart entre les seuils de charge minimale pour deux types de PET a déjà été observé lors des travaux d'Oudet <sup>[OUD86]</sup>, qui a analysé deux types de PET à haut performance pour le renforcement de pneumatiques. Celui-ci attribue cette différence à la densité de la fraction amorphe variable entre les deux PET : lorsque la densité de phase amorphe est importante, une faible charge minimale suffit à provoquer un blocage des chaînes macromoléculaires, annihilant le mécanisme de fatigue. Pour une densité plus faible et pour empêcher l'endommagement par fatigue, un seuil de charge minimale plus haut est nécessaire. Dans le cadre de cette étude, la notion de densité de phase amorphe n'a pas été abordée comme acteur du mécanisme d'endommagement par fatigue, ce phénomène semble plutôt résulter de la différence de contrainte résiduelle entre le cœur et la peau des fibres, résultant du procédé de fabrication des fibres.

L'hypothèse que le seuil de charge minimale, au dessus duquel le phénomène de fatigue est annihilé, et les contraintes de compression à la surface des fibres sont étroitement liés peut être émise. Prenons le cas de la fibre PA66-A : si au cours de la sollicitation cyclique, la charge minimale devient égale ou supérieure à 0.07 GPa (Fig. 6.7), la surface de la fibre ne se trouve plus en compression. Or les polymères sont connus pour avoir une mauvaise résistance en compression <sup>[BÜN74C]</sup>. En évitant cet état de contrainte, on peut supposer que la probabilité d'amorcer une fissure en surface des fibres est moindre et ainsi accroître leur durée de vie.

### 6.3.3 Observation de faciès de rupture en fatigue typiques.

L'analyse des faciès de rupture a permis de déterminer avec précision les valeurs des charges minimale et maximale à partir desquelles apparaît la fatigue, ainsi que d'observer macroscopiquement le mécanisme de rupture en fatigue. Hormis les différences de longueur de fissure observées sur les fibres PET, le scénario est toujours identique : la fissure s'amorce sur ou près de la surface de la fibre, puis elle se dévie et se propage lentement et longitudinalement avec un angle de pénétration vers le cœur de la fibre, réduisant progressivement la section transversale jusqu'à un certain point où celle-ci ne supporte plus la charge appliquée. La fissure se propage alors radialement de manière brutale menant à la rupture finale par un mécanisme de traction classique.

La déviation et la propagation de la fissure doivent être fonction de l'anisotropie de la structure, sans doute plus importante pour les fibres PET que pour les fibres PA66. Les vitesses du filage et des étirements doivent provoquer un effet sur cette anisotropie.

La morphologie des faciès de rupture en fatigue est donc très caractéristique et permet une identification rapide du processus de fatigue. La languette observée sur une extrémité des faciès de rupture (Fig. 4.24) est toujours courbée vers l'intérieur, suggérant l'existence d'une contrainte résiduelle de compression dans la surface – et non présente au cœur – des fibres à l'état brut de fabrication. Cette disposition de la languette est la plus stable après la rupture des fibres. Si l'on tentait de redresser la languette, une contrainte de compression serait réintroduite.

Pour une charge maximale donnée, des durées de vie en fatigue plus élevées induisent des longueurs de languettes plus importantes. En revanche, en comparant pour une même durée de vie, aucune influence de la charge maximale n'a été observée sur la longueur de la languette et sur la morphologie de la zone d'amorçage des fissures ; ce même fait a été observé pour la charge minimale.

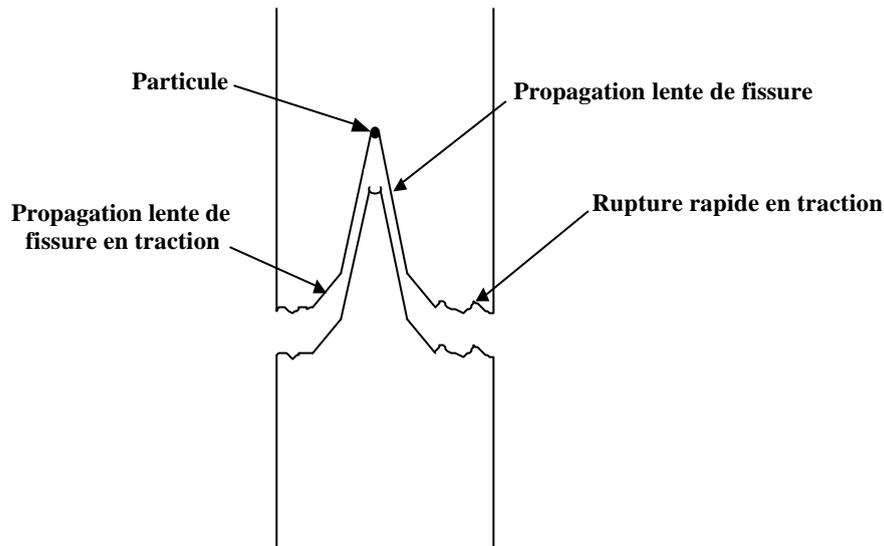
Lors de la rupture en fatigue, des macrofibrilles déchaussées ont été observées à la surface des fibres, suggérant que la rupture de macrofibrilles est le mécanisme précurseur de l'amorçage et propagation des fissures. De même, la présence de matière fondue a été observée principalement sur la zone de rupture finale, mais aussi sur la zone d'amorçage des fissures et sur les languettes. Il peut s'agir d'une manière de dissiper l'énergie lors de la rupture des macrofibrilles et/ou une indication de déformation plastique.

#### 6.3.4 Observation de faciès de rupture en fatigue atypiques.

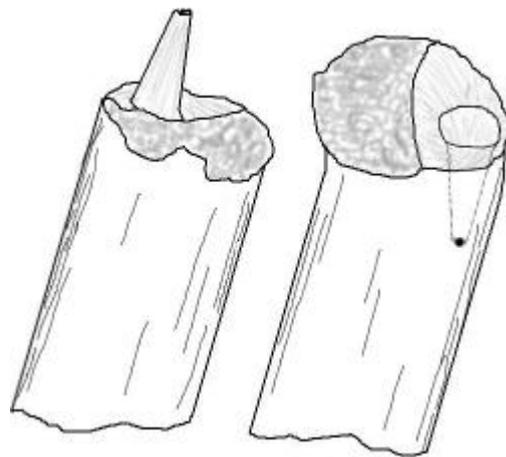
L'observation minutieuse de chaque faciès de rupture des fibres PA66 et PET testées en fatigue, a d'autre part mis en évidence l'existence de particules étrangères dans plusieurs échantillons. Ces particules probablement initiatrices de l'amorçage des fissures et responsables de l'obtention de morphologies de rupture "atypiques", qui présentent une extrémité de la fibre avec une cavité et la partie complémentaire avec une protubérance en forme de cône. Ces particules ont été identifiées comme étant de l'antimoine pour les fibres de PET ; celui-ci est en fait utilisé dans la production du polymère en tant que catalyseur, sous forme de trioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  (cf. §1.1.6.2). Dans le cas des fibres PA66, le processus de fatigue discuté ci-dessus peut être également provoqué par des particules étrangères: au cours de ce travail aucune analyse n'a pu être faite sur les particules observées. Dans beaucoup de fibres PA66, en particulier pour des applications textiles, le dioxyde de titane  $TiO_2$  est ajouté au polymère et ainsi peut être supposé comme élément étranger induisant l'amorçage d'une fissure.

Pour cette morphologie particulière, on peut supposer que le mécanisme de rupture macroscopique se déroule ainsi (Fig. 6.9) :

1. D'une part, la particule peut être considérée comme une inclusion dans la fibre et d'autre part une faible adhésion entre la particule et la fibre peut entraîner la présence de microvides interfaciaux : ces deux phénomènes peuvent alors provoquer localement un effet de concentration de contraintes qui amorce la fissure.
2. L'augmentation du volume libre dans ces régions interfaciales contribue au développement de la microporosité et la fissure commence à se propager lentement et circonférentiellement avec un angle vers la surface de la fibre.
3. Au fur et à mesure que la fissure se propage, la section transversale de la fibre diminue jusqu'au moment où elle ne supporte plus la charge appliquée, provoquant une rupture finale par un processus de traction classique (zone de propagation lente puis zone de propagation rapide de fissure). La particule peut se séparer de la fibre au moment de la rupture finale ou bien rester au fond de la cavité (Fig. 6.10).



**Fig. 6.9** Schéma du processus de propagation d'une fissure produisant une rupture en fatigue dans la forme d'un cône.



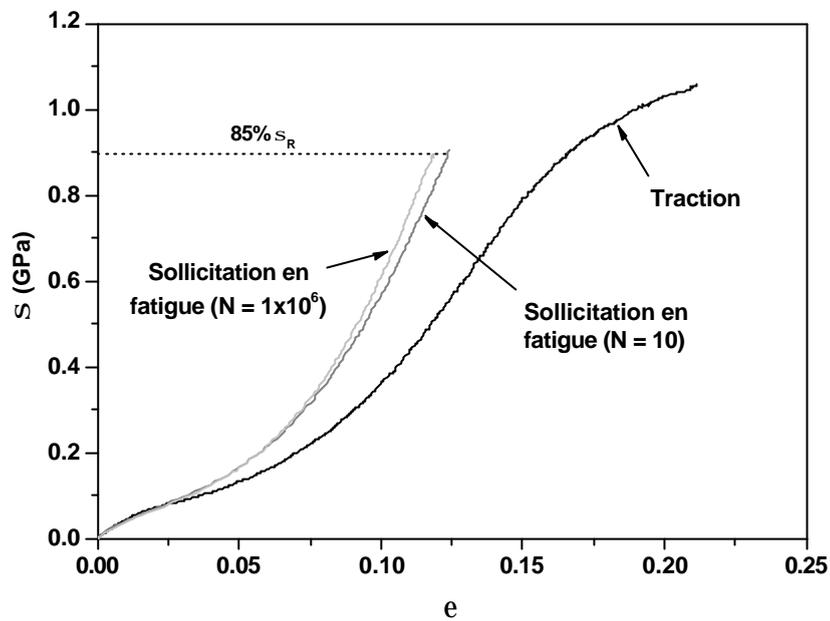
**Fig. 6.10** Schéma des faciès de rupture en fatigue, après l'amorçage et la propagation provoqués par une particule, étant restée recueillie au fond de la cavité.

Evidemment, les particules étrangères peuvent aussi amorcer de fissures et provoquer de ruptures atypiques lors des essais de traction. Aucun indice de ces particules n'a été trouvé dans cette étude, sans doute dû au faible nombre d'échantillons testés en traction (environ 30 pour chaque type de fibre), par rapport à celui testé en fatigue (218 pour la fibre PA66-A, 82 pour la fibre PA66-B, 114 pour la fibre PET-A et 54 pour la fibre PA66-B). Donc, plus le nombre d'échantillons testés est important, plus la probabilité de trouver une particule est grande.

#### **6.4 Energie dissipée au cours des sollicitations cycliques.**

Les résultats présentés au paragraphe 4.3, concernant les essais d'hystérésis effectués sur monofilaments PA66-A, à différents stades de sollicitation cyclique et dans différentes conditions de chargement, révèlent une grande quantité d'énergie dissipée dans des conditions endommageantes. Pour les essais conduits dans des conditions non endommageantes, cette quantité d'énergie se vérifie être moins importante.

La figure 6.11 montre une comparaison entre la courbe contrainte-déformation de la fibre PA66-A et la partie correspondante à la mise en charge des boucles présentées sur la figure 4.59. Un ajustement des données a été fait pour mettre toutes les courbes au même point de départ.

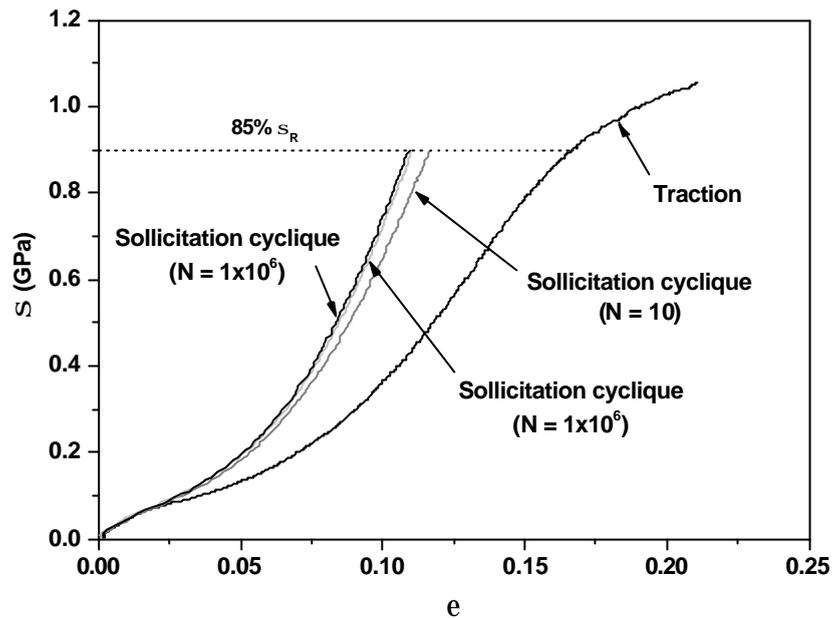


**Fig. 6.11** Comparaison de la courbe  $s$ - $e$  avec les boucles obtenues des essais d'hystérésis dans des conditions endommageantes (fibre PA66-A).

Une augmentation nette de la rigidité des fibres se manifeste dès les premiers cycles à partir du point d'inflexion  $E_y$  (Fig. 4.2), la première partie linéaire ( $E_i$ ) restant quasiment invariable. Néanmoins, ce phénomène a été également observé lors de la sollicitation cyclique dans des conditions non endommageantes (Fig. 6.12). Cela signifie que le phénomène de fatigue ne provoque pas l'augmentation de la rigidité, mais plutôt le fait de solliciter le matériau, sans prendre en compte les conditions de chargement.

Cette augmentation de la rigidité au cours de la sollicitation cyclique, peut être le reflet de la viscoplasticité induite par :

- l'orientation des chaînes et/ou la transformation de la phase amorphe isotrope en phase amorphe orientée et en phase cristalline et
- l'accroissement des glissements et frottements au sein des chaînes moléculaires.



**Fig. 6.12** Comparaison de la courbe  $s$ - $e$  avec les boucles obtenues des essais d'hystérésis dans des conditions non endommageantes (fibre PA66-A).

La figure 6.12 montre aussi que l'augmentation de la rigidité atteint un seuil au bout d'un certain nombre de cycles. Ainsi, la rigidité est quasiment la même à  $1 \times 10^6$  et à  $5 \times 10^6$  cycles. Cela laisse à supposer que les chaînes macromoléculaires arrivent à un maximum de glissement lors de la sollicitation cyclique.

De ces observations, il est possible d'en déduire que lors d'un essai de traction il n'y a pas de rupture de chaînes, au moins jusqu'à une charge de  $85\% \sigma_R$  pour la fibre PA66-A, mais plutôt des glissements de chaînes/fibrilles. Si la rupture de chaînes avait lieu à partir du dernier fléchissement de la courbe contrainte-déformation, lors d'un deuxième chargement, la résistance à rupture deviendrait plus faible, effet que n'a pas été remarqué ici. Nous supposons que la rupture de chaînes a lieu à des contraintes très proches de la contrainte à rupture.

## 6.5 Diffraction de Rayons-X aux grands angles.

Les deux types de fibres PA66 à l'état brut de fabrication ont été analysés par diffraction de rayons-X aux grands angles.

Les niveaux d'organisation, les degrés d'orientation des domaines cristallins  $f_c$  et amorphes  $f_a$ , l'indice de phase amorphe orientée  $X_{ao}$  et la fraction de phase amorphe orientée  $F_{ao}$  sont semblables, avec néanmoins des valeurs un peu plus importantes pour la fibre PA66-B. Le degré d'orientation de la phase amorphe orientée  $f_{ao}$  est plus important pour la fibre PA66-B.

En général, la fibre PA66-B est mieux organisée et plus orientée que la fibre PA66-A. Comme Marcellan et al. <sup>[MAR03A]</sup> l'ont suggéré, il semble que les paramètres  $X_{ao}$ ,  $F_{ao}$  et  $f_{ao}$  soient responsables de la meilleure résistance à la traction et de la rigidité plus importante observées dans la dernière partie de la courbe contrainte-déformation de la fibre PA66-B. Cependant, ces paramètres ne semblent pas influencer le comportement en fatigue.

La fibre PA66-A a montré une taille apparente de cristallites un peu plus importante que celle de la fibre PA66-B, suggérant un traitement thermique différent lors de la fabrication : la fibre PA66-B semble avoir été refroidie plus rapidement que la fibre PA66-A, ne laissant pas le temps aux cristallites de grossir.

Comme les degrés d'orientation dépendent entre autre des points d'ancrages des chaînes, l'hypothèse émise par Oudet <sup>[OUD86]</sup> peut expliquer la différence en comportement de la dernière partie des courbes contrainte-déformation des fibres PET : outre le nombre de points d'ancrage des chaînes amorphes orientées sur les cristallites, la taille de cristallites devient un facteur important qui va contrôler l'endommagement et donc la résistance à la rupture du matériau. La différence en taille de cristallites des deux fibres PA66 est donc un paramètre qui influe sur les propriétés en traction.

L'indice de cristallinité des fibres s'est révélé être un paramètre important sur le comportement en fatigue des fibres ; les analyses réalisées sur la fibre PA66-A, qui présente une meilleure résistance à la fatigue, ont révélé un indice de cristallinité plus élevé que pour la fibre PA66-B (44% comparé avec 39%). Ces résultats laissent à supposer qu'une fibre qui possède un indice de cristallinité élevé, et par conséquent moins de zones amorphes, résiste mieux à la fatigue. Au cours des essais réalisés, aucune influence de l'indice de cristallinité n'a été observée sur le comportement en traction des fibres.

La diffraction des rayons-X aux grands angles a permis lors de cette étude de suivre l'évolution microstructurale des fibres PA66-A au cours d'une sollicitation cyclique :

- En comparant les diffractogrammes obtenus sur les fibres à l'état brut et sollicitées cycliquement, une augmentation de la perfection cristalline, de l'ordre de 10%, a été décelée, observable graphiquement par un décalage du doublet (010),(110) vers les hauts angles. Au cours de la sollicitation cyclique, une partie des cristallites, plus ou moins désorientées dans les fibres brutes de fabrication, s'oriente dans l'axe de la fibre.
- Du point de vue analyse de phases, la sollicitation cyclique a produit une chute importante de l'indice de phase amorphe isotrope  $X_{ai}$  (-21%) au profit de l'indice de phase amorphe orientée  $X_{ao}$  (+6%) et de l'indice de cristallinité  $X_c$  (+15%). Par conséquent l'augmentation de la fraction de phase amorphe orientée  $F_{ao}$  est due à la diminution de la phase amorphe isotrope  $X_{ai}$  et à l'augmentation de la phase amorphe orientée  $X_{ao}$ .

Lors des sollicitations cycliques, l'accroissement de l'indice de cristallinité peut être provoqué par :

- l'accommodation et l'alignement de la phase amorphe isotrope, qui devient orientée. Ce fait peut être vérifié par l'augmentation du degré d'orientation de la phase amorphe  $f_a$  de 0.629 à 0.643 (cf. §5.2.2.3),
- le glissement des chaînes macromoléculaires, supposé dans le paragraphe 6.4 ; cependant ce phénomène provoque une diminution du degré d'orientation de la phase cristalline  $f_c$  de 0.972 à 0.939 (cf. §5.2.1.4).

En étudiant la fatigue des fibres PET prélevées sur un pneumatique, Naskar et al. <sup>[NAS04]</sup> ont observé qu'au cours de fatigue la viscosité intrinsèque des fibres diminue, ce qui se traduit par une dégradation des fibres due à la rupture des liens carboxyliques. Si l'on effectue la même hypothèse pour les fibres PA66 et que l'on considère que les liaisons rompues sont celles de la phase amorphe isotrope, ceci implique une diminution de la phase amorphe isotrope et donc une augmentation de l'indice de cristallinité.

Les analyses réalisées par DRX permettent d'atteindre les paramètres globaux des fibres, contrairement à la spectroscopie Raman qui fournit des informations d'ordre local. Au cours de cette étude, seules des mèches de fibres brutes et sollicitées en fatigue ont été observées. Pour compléter ce travail, il aurait été intéressant :

- soit, de tester des mèches de fibres dans des conditions n'entraînant pas la fatigue pour comparer les changements microstructuraux induits par la fatigue et ceux induits simplement par la sollicitation cyclique,

- soit, d'utiliser des moyens expérimentaux appropriés, par exemple un synchrotron, pour analyser des monofilaments testés sous différentes conditions de chargement.

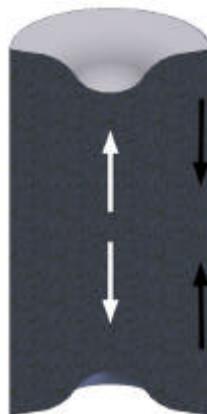
## 6.6 Micro-spectroscopie Raman.

De nombreux travaux, dont celui-ci à l'aide de la diffraction de rayons-X aux grands angles, ont mis en évidence la présence d'une phase cristalline et une phase amorphe (distinguée en phases amorphes orientée et isotrope) dans les polyamides. Pour cela, dans cette étude les signatures Raman ont été considérées comme constituées par les deux phases. Ainsi, le mode basse fréquence ( $100\text{ cm}^{-1}$ ) et le mode N-H ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) ont été décomposés dans une contribution cristalline et une contribution amorphe. Cependant, la spectroscopie Raman ne permet pas de différencier la phase cristalline et la phase amorphe orientée, si bien qu'elles sont groupées dans la "phase cristalline" (composante polarisée) ; la "phase amorphe" (composante non-polarisée) en spectroscopie Raman correspond à la phase amorphe isotrope.

La micro-spectroscopie Raman a permis de confirmer une différence en contrainte résiduelle entre la surface et le centre des fibres PA66-A et PA66-B, établie par Marcellan et al. <sup>[MAR03A]</sup> : une zone périphérique dite "peau" a été mise en évidence sur environ la moitié du diamètre où, qualitativement, un état de contrainte plus faible qu'à cœur est observé.

Cette différence en contrainte peut être attribuée à l'histoire thermo-mécanique du procédé de fabrication des fibres (Fig. 6.13) :

- le cœur est refroidi plus lentement, si bien qu'il possède une cristallinité (la largeur à mi-hauteur de la phase amorphe est plus faible au cœur, Fig. 3.23), une densité et un retrait supérieurs, restant en extension ;
- la peau est trempée, elle possède une proportion de phase amorphe plus importante que le cœur, sa taille de cristallites est plus petite et demeurera donc en compression.



**Fig. 6.13** Schéma montrant la disposition du cœur et de la peau des fibres, après un traitement thermique.

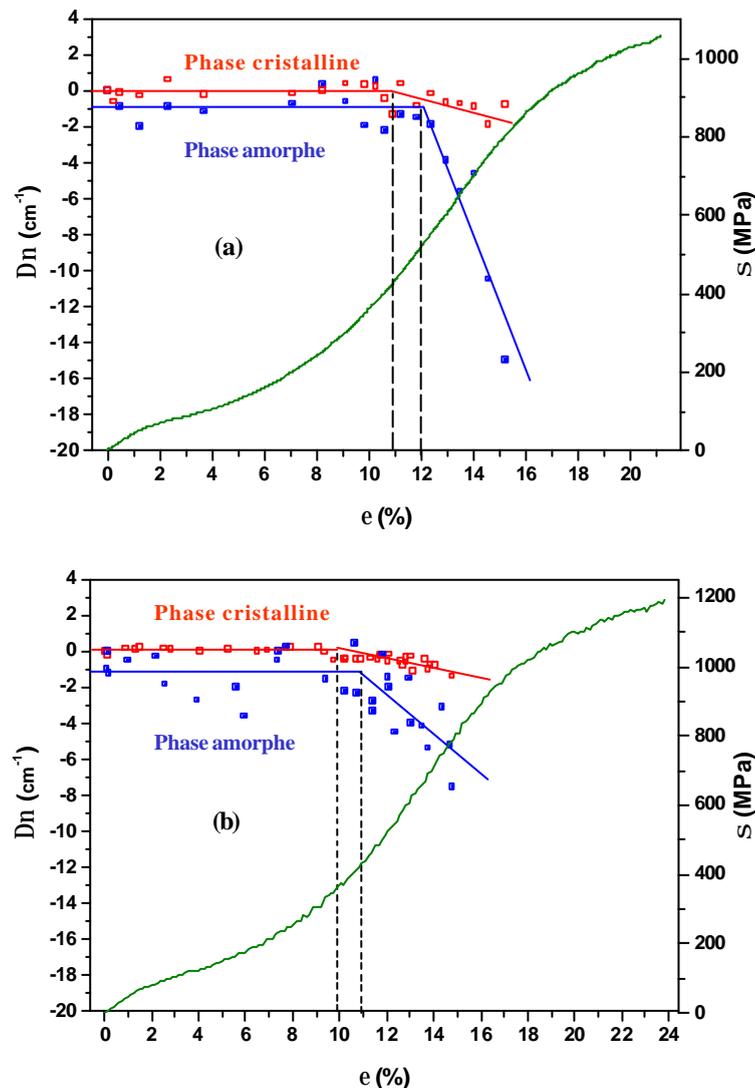
Pour les deux types de fibres, les variations du nombre d'ondes présentées par les composants amorphes sont plus grandes que celles présentées par les composants cristallins, mais de signe opposé : contraintes de tension pour la phase cristalline et contraintes de compression pour la phase amorphe. La variation pour la largeur à mi-hauteur est aussi plus importante pour la phase amorphe que pour la phase cristalline.

Des traitements thermiques réalisés autour de la température de transition vitreuse ont permis de diminuer ou d'éliminer la différence en contrainte entre le cœur et la peau, tant pour la phase amorphe que pour la phase cristalline des deux fibres.

Les analyses réalisées sur les faciès de rupture en fatigue ont montré aussi qu'au voisinage du point de la rupture la différence en contrainte entre la peau et le cœur disparaît. Les tâches observées autour de la surface libre de rupture de plusieurs échantillons (Fig. 4.27), donnant l'impression que le matériau a été réchauffé ou traité thermiquement, peuvent être l'explication de l'élimination des contraintes.

La micro-extensométrie Raman a permis de renseigner sur le mécanisme de traction au niveau microstructural. Lors de la mise en charge en traction, les deux types de fibres PA66 présentent deux étapes importantes dans leur mécanisme de déformation (Fig. 6.14) : un plateau initial est observé jusqu'à un certain seuil et puis une diminution de la fréquence. Cette diminution est plus importante pour les régions amorphes que pour les régions cristallines.

Le plateau initial correspond à l'accommodation et à l'alignement de la phase amorphe isotrope. Le seuil pour la phase cristalline de la fibre PA66-A est de 450 MPa (~11% de déformation) et pour la fibre PA66-B de 350 MPa (~10% de déformation). Pour la phase amorphe, ces valeurs sont respectivement de 500 MPa (~12% de déformation) et de 400 MPa (~11% de déformation) ; à partir de ces valeurs et une fois que les chaînes de la phase amorphe isotrope sont toutes mises en tension, les chaînes carbonées des régions amorphes orientées et cristallines sont sollicitées. Donc, tant la phase cristalline que la phase amorphe de la fibre PA66-B commencent à être déformées à des contraintes moins élevées, par rapport à la fibre PA66-A.



**Fig. 6.14** Shift de fréquence en fonction de la déformation appliquée.  
(a) Fibre PA66-A et (b) fibre PA66-B.

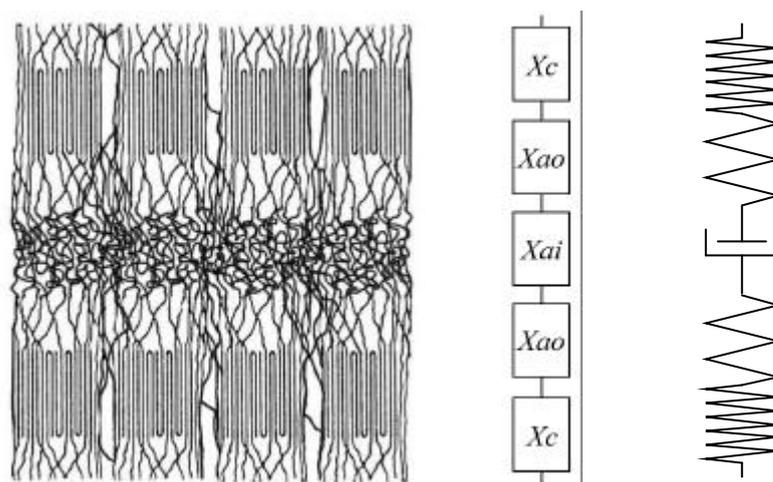
La différence entre ces valeurs confirme des microstructures différentes entre les deux fibres. Pour la phase cristalline, une analyse quantitative reposant sur les résultats de la micro-extensométrie Raman, a permis d'évaluer la différence en contrainte résiduelle cœur/peau à environ 85 MPa pour la fibre PA66-A et à environ 200 MPa pour la fibre PA66-B.

Vève et al. <sup>[VEV87B]</sup> ont proposé un modèle pour expliquer le comportement en fatigue. Ce modèle considère qu'à chaque cycle, au moment d'atteindre la charge minimale, la région amorphe isotrope entre en compression et provoque des contraintes de cisaillement avec la région amorphe intrafibrillaire ; une différence de densité entre les phases amorphes intra et interfibrillaire pourrait contrôler le phénomène de fatigue. Cependant, si c'était le cas, l'amorçage de fissures serait produit dans toute la fibre, alors que cela n'est observé qu'en surface, hormis dans le cas où une particule étrangère est présente.

Nous pensons que la différence en contrainte contrôle le phénomène de fatigue. Ainsi, la fibre PA66-A, étant moins sensible à la sollicitation cyclique, montre moins de différences de contrainte entre la surface et le cœur. Le fait que la contrainte de compression résiduelle soit plus élevée pour la fibre PA66-B pourrait expliquer pourquoi cette fibre a une résistance en traction plus importante. En effet, une contrainte de compression plus élevée retardera l'amorçage de la fissure.

Il semble que le mécanisme de rupture en fatigue peut impliquer une perte globale de l'élasticité dans les régions amorphes, facilitée par les contraintes de compression en surface. De cette façon l'existence d'un seuil de charge minimale peut être expliquée comme l'amorçage de la rupture sur la surface de la fibre, tout en suggérant qu'un processus global de fatigue se produit dans toute la fibre par la perte d'élasticité des régions amorphes. La perte d'élasticité dans ces régions suggère que les régions amorphes isotropes sont préférentiellement déformées à de basses contraintes.

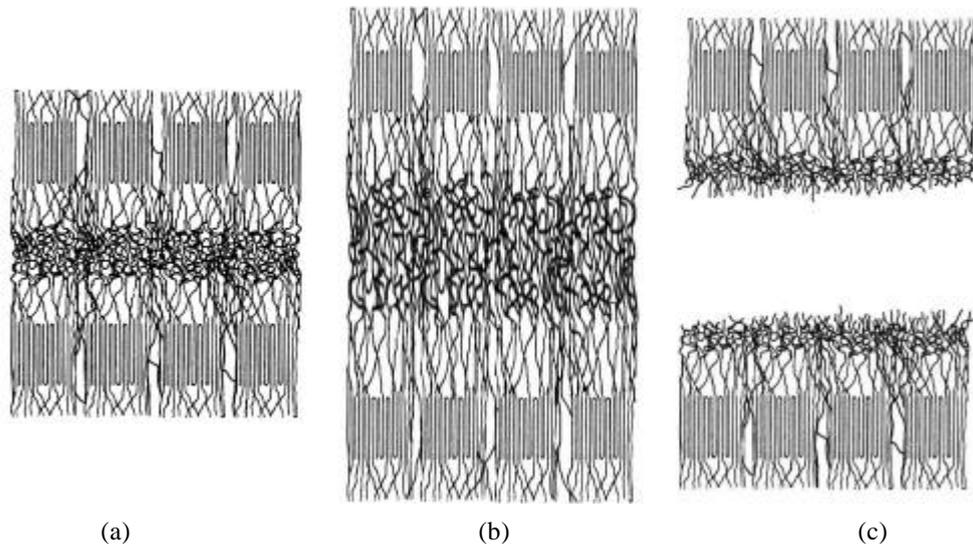
L'ensemble des résultats obtenus permet de proposer un modèle structural pour les fibres PA66 (Fig. 6.15). Chaque microfibrille est composée par un arrangement en série des phases cristalline, amorphe orientée et amorphe isotrope : la liaison entre deux cristallites ( $X_c$ ) consécutives est assurée par la région amorphe orientée ( $X_{ao}$ ), reliée à la fois par la région amorphe isotrope ( $X_{ai}$ ), servant d'amortisseur lors d'une perturbation extérieur.



**Fig. 6.15** Proposition d'un modèle pour les fibres PA66.

Les analyses par micro-spectroscopie Raman sur les fibres rompues en fatigue indiquent que, après la rupture, les régions amorphes isotropes restent en compression au voisinage de la rupture. Ceci suggère que pendant la sollicitation en fatigue, la phase amorphe isotrope s'accommode et s'aligne pour rester tendue (Fig. 6.16). Dû au fait que les polymères sont sensibles à la compression <sup>[BUN74C]</sup>, la présence de la contrainte de compression dans la peau induit l'amorçage de la fissure sur ou près de la surface. Au cours

de la propagation des fissures, comme la section transversale se réduit, la contrainte appliquée augmente fortement, étant assez élevée au voisinage de la rupture finale ; la rétraction des extrémités rompues comprime les régions amorphes isotropes, d'où l'allongement très important à cet endroit et donc la compression d'élasticité après rupture.



**Fig. 6.16** Structure des fibres dans des différentes conditions : (a) à l'état brut de fabrication, (b) pendant la sollicitation cyclique et (c) après la rupture en fatigue.

Les résultats suggèrent que le processus de fatigue se produit à un niveau moléculaire dû à une certaine concentration de contrainte locale, impliquant l'enchevêtrement des molécules dans la phase amorphe isotrope. Les charges cycliques mènent à la rupture des molécules dans cette région amorphe, provoquant à la fois des concentrations de contrainte sur les zones cristallines, qui à leur tour sont endommagées. La fibre PA66-A, dont la cristallinité est plus élevée que celle de la fibre PA66-B, s'avère ainsi être plus résistante à la fatigue. Comme ce sont les régions amorphes qui déterminent le comportement en fatigue, on peut supposer que les fibres avec des indices de cristallinité plus élevés, et donc des pourcentages inférieurs des régions amorphes, soient moins sensibles à la rupture en fatigue.