
Essais mécaniques sur éprouvettes lisses, entaillées et fissurées

Sommaire

Introduction	63
A. Matériau.....	63
A.I Conditions d'extrusion des plaques et des tubes.....	63
A.II Géométries des éprouvettes.....	63
A.III Indice de cristallinité pour les différents lots extrudés	64
A.IV Mesure du module d'Young vrai à hautes fréquences.....	66
B. Essais de traction sur éprouvettes lisses	68
B.I Résultats des essais sur éprouvettes lisses à 20°C.....	68
B.II Résultats des essais sur éprouvettes lisses entre -100°C et 20°C.....	71
B.III Analyses des résultats de comportement.....	74
B.IV Mesure de la déformation volumique	78
C. Essais sur éprouvettes entaillées	83
C.I Conditions expérimentales.....	83
C.II Résultats des essais de traction sur éprouvettes AE à 20°C.....	86
C.III Résultats des essais de traction sur AE à -10°C et -50°C.....	90
C.IV Observation macroscopique de l'endommagement lors des essais de traction sur AE.....	92
C.V Conclusion des essais de traction sur éprouvettes lisses et entaillées.....	96
D. Essais mécaniques sur éprouvettes fissurées	97
D.I Choix de la géométrie d'éprouvettes fissurées en traction.....	97
D.II Résultats des essais de traction sur éprouvettes doublement fissurées.....	100
D.III Essais de flexion sur éprouvettes simplement fissurées.....	109
Conclusion	113

Introduction

La mise en place et la réalisation des essais mécaniques sur le PVDF ont concerné une partie importante de la thèse. Le choix du type d'essais a été fait en fonction des sollicitations mécaniques subies en cours d'utilisation dans les gaines. Comme nous l'avons explicité auparavant dans le chapitre d'introduction, le matériau va subir des efforts de traction et des efforts de flexion. Les parties subissant ces efforts ne seront pas que des zones lisses, il y aura aussi des zones présentant des défauts comme les tétons de fluage (cf. défauts avec un rayon de courbure présentés au chapitre Introduction).

Après une présentation du matériau de l'étude seront exposés les essais sur éprouvettes lisses, ainsi que les essais sur éprouvettes plus ou moins entaillées. Les résultats des essais réalisés à 20°C seront d'abord présentés, suivis de ceux effectués à plus basse température, afin de montrer l'influence sur la rigidité du matériau. Les essais de mesure de déformation volumique permettront de montrer l'importance de l'endommagement. Enfin, les essais mécaniques de traction et de flexion sur éprouvettes fissurées seront détaillés pour montrer l'importance du type de géométrie sur le comportement du matériau et sur la rupture.

A. Matériau

A.I Conditions d'extrusion des plaques et des tubes

Le PVDF de l'étude a été fabriqué dans un premier temps sous forme de granulés par le centre Arkéma de Lyon. Il a ensuite été extrudé afin de fabriquer des plaques et des tubes, pour en extraire les éprouvettes. Les conditions d'extrusion sont déterminées afin de garantir un refroidissement le plus homogène possible dans les plaques et les tubes.

Les conditions d'extrusion limitent l'épaisseur maximale des plaques à environ 6 mm. Pour les tubes, l'épaisseur maximale possible est de 11 mm. Cette limite s'explique par l'absence de plastifiant dans le matériau qui rend l'extrusion plus difficile. De plus, une épaisseur plus importante ne permet pas de garantir une homogénéité de refroidissement sur toute l'épaisseur. Suivant la taille des sphérolites souhaitée, les refroidissements se feront plus ou moins lentement, en sachant que plus il sera rapide plus les sphérolites seront petits [Way et al, 1974]. Le choix se fera suivant l'application souhaitée, puisque des sphérolites plus petits permettent d'obtenir une grande ductilité.

A.II Géométries des éprouvettes

Les éprouvettes lisses ont été prélevées dans un premier temps à partir des plaques et dans un second temps à partir des tubes. La géométrie correspond à la norme ASTM D638 M1A (cf. Figure II.1). L'épaisseur B est de 6 mm, la largeur W est de 8 mm et la longueur de la zone utile théorique L_0 est de 65 mm. La section utile est ainsi de 48 mm².

Les éprouvettes axisymétriques entaillées (AE) ont été prélevées à partir des tubes. Etant donné les différences possibles de cristallisation entre la peau et le cœur du tube, on enlève de façon arbitraire 2 mm de chaque côté du tube (interne et externe). Il reste la zone dite de cœur, ayant une microstructure considérée comme homogène [cf. Chapitre II, A.III]. Le diamètre en fond d'entaille des éprouvettes est de 4 mm (cf. Figure II.1). Le diamètre nominal de la partie lisse est de 7.2 mm. La hauteur de la zone entaillée variera avec le rayon de courbure. La longueur entre congés de l'éprouvette est de 65 mm. Cette longueur est choisie assez grande afin de pouvoir placer un extensomètre dans l'entaille.

Les éprouvettes DENT (Double Edge Notched Tensile specimen), c'est à dire les éprouvettes de traction doublement fissurées, ont été extraites des tubes. La géométrie est identique à celle des éprouvettes lisses, sauf au niveau de la largeur qui passe de 8 mm à 12 mm.

Les éprouvettes de flexion trois points sont également issues des tubes. Leur longueur est de 76 mm, leur largeur de 14 mm et leur épaisseur de 7 mm. On verra en détails dans le paragraphe D.III les spécificités de cette géométrie.

Toutes les éprouvettes ont été prélevées dans la direction d'extrusion des plaques et des tubes.

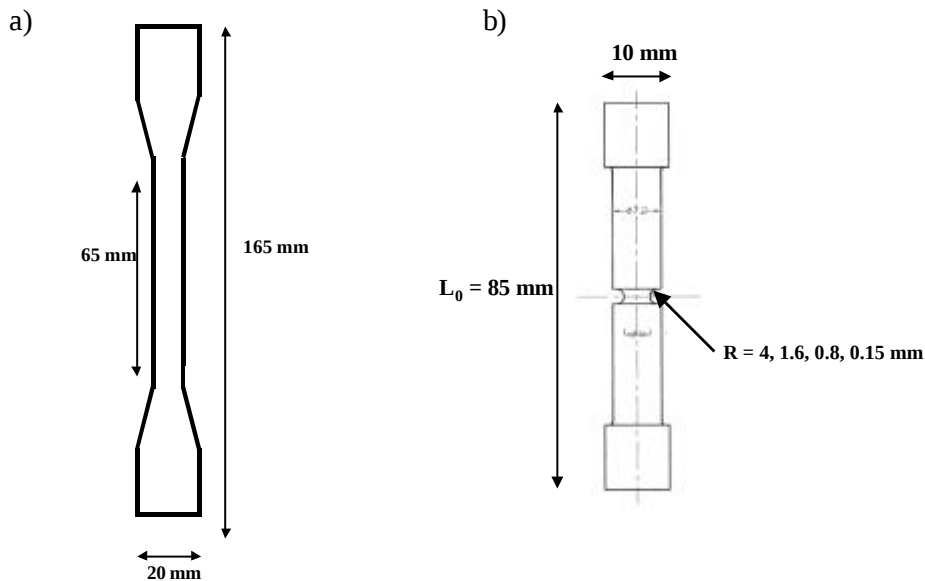


Figure II.1 Géométries des éprouvettes lisses (a) et entaillées (b)

A.III Indice de cristallinité pour les différents lots extrudés

Dans le cas des éprouvettes extrudées, des conditions strictes de fabrication permettent d'obtenir une taille de sphérolites constante [Lovinger, 1980]. Les conditions de refroidissement sont adaptées pour permettre une vitesse de croissance sphérolitique uniforme dans l'épaisseur des plaques ou des tubes. On a souhaité vérifier par DSC (Differential Scanning Calorimetry) l'homogénéité de la microstructure. Cette méthode physico-chimique permet de mesurer entre autre la température de fusion de la phase cristalline, ainsi que le degré de cristallinité. La fusion est une transition endothermique qui au chauffage fait passer un matériau d'un état solide à un état liquide. L'énergie nécessaire à la fusion est calculée par intégration du pic de flux de chaleur en fonction du temps.

La DSC est un calorimètre qui mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon. Ainsi, un échantillon d'environ 15 mg est prélevé puis placé dans un creuset en aluminium. La mesure se fait par comparaison entre le creuset contenant le PVDF et un creuset vide (cf. Figure II.2a). On détermine ainsi la différence de chaleur à fournir entre les deux creusets (cf. Figure II.2b). L'essai se déroule en deux étapes : tout d'abord un refroidissement de l'échantillon jusqu'à une température prise ici arbitrairement à -70°C et ensuite une montée en température suivant une rampe fixe. Le taux de cristallinité ainsi que la température de fusion déterminés par cette méthode sont dépendants de la vitesse de chauffe. Elle est prise égale à 2°C par minute, valeur moyenne des vitesses habituellement utilisées. L'étude de l'influence de la vitesse de chauffe n'a pas été réalisée, étant donné que le but de ces mesures était uniquement de montrer d'éventuelles différences entre les lots. Pour toutes les mesures effectuées, les conditions de refroidissement et de chauffe sont ainsi identiques.

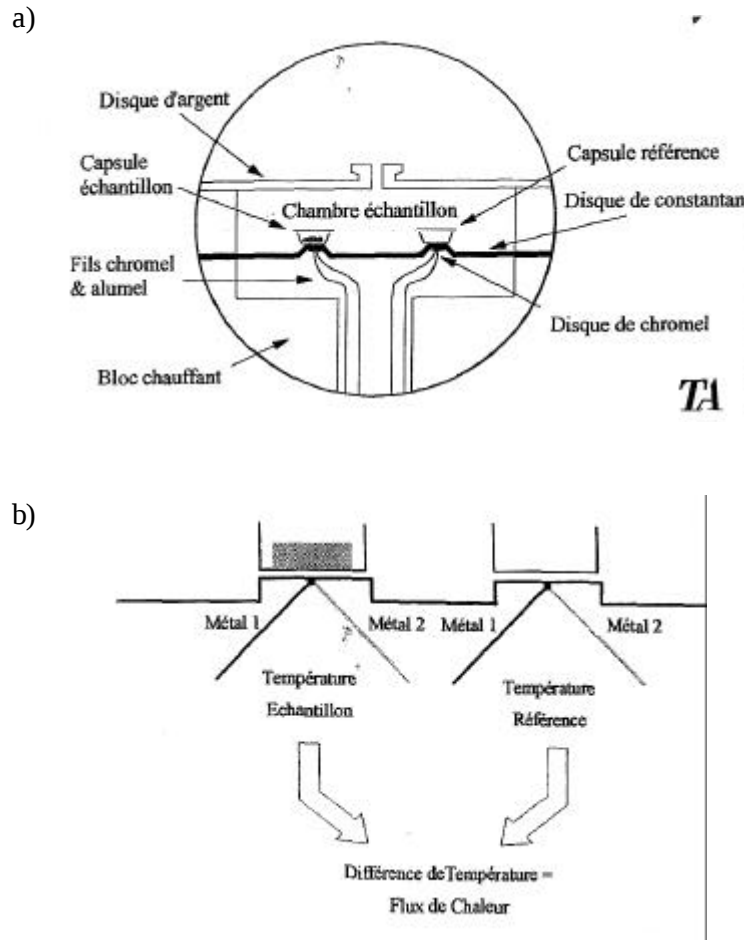


Figure II.2 Descriptif d'une chambre de DSC [Texas-Instrument]

Les mesures sont réalisées en DSC dite classique et en MDSC, c'est à dire en DSC modulée. Cette seconde méthode consiste en une rampe modulée de la montée en température. Cela permet de décomposer le flux de chaleur total en un flux réversible (composante capacité calorifique) et un flux irréversible (composante cinétique). Le flux de chaleur réversible permet de déterminer la température de transition vitreuse, ce qui n'est pas possible avec le flux de chaleur total seul.

On disposait de différents lots de plaques et d'un lot de tube dont on a vérifié l'homogénéité de cristallinité. La température de fusion moyenne obtenue est de 169°C (cf. Figure II.3). Le taux de cristallinité moyen se situe à 47%. Ce pourcentage se calcule de la façon suivante (1) :

$$\% \text{cristallinité} = 100 \cdot \Delta H_f / \Delta H_{lit} \quad (1)$$

ΔH_{lit} l'enthalpie de fusion pour le matériau 100% cristallin, ΔH_f correspond à l'enthalpie de fusion mesurée par le logiciel telle que (2) :

$$dH = C_p dT \text{ ou } dH / dt = C_p dT / dt \quad (2)$$

avec C_p la capacité calorifique (J/°C), T la température (°C), H la chaleur (J) et dH / dt le flux de chaleur (J/min). La valeur de ΔH_{lit} est estimée dans la littérature à 104.5 J/g [Maccone et al, 2000].

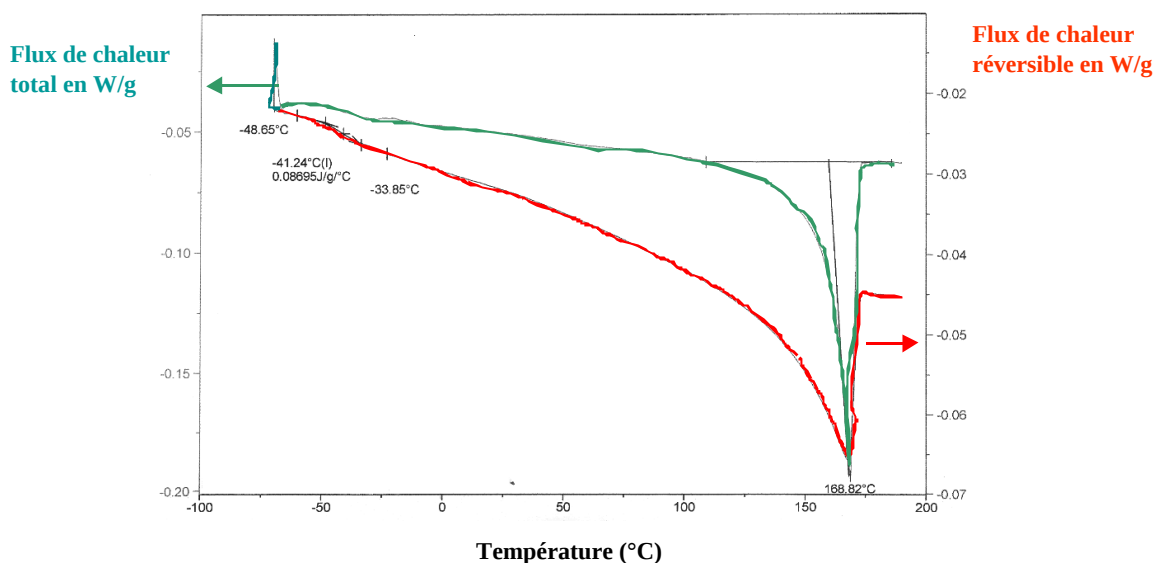


Figure II.3 Thermogramme obtenu en MDSC pour du PVDF non plastifié

Afin de vérifier d'éventuelles différences de cristallinité dans les plaques et tubes, deux autres séries de mesure ont été effectuées. La première série a consisté à vérifier des effets de bords sur les plaques. Ainsi des échantillons sont prélevés sur toute la largeur et les mesures indiquent que la cristallinité est plus faible d'environ 3-4 % sur les bords. Cette zone aurait de toute façon été exclue de l'étude car elle a été fortement compressée en comparaison de la zone centrale. Toutes les éprouvettes seront prélevées en évitant le bord des plaques.

Dans le cas des tubes, des prélèvements en surface externe sont réalisés, en surface interne et en cœur de tube. Une valeur similaire de 47% de cristallinité en cœur et en surface interne est obtenue. En revanche, sur la zone externe, c'est à dire là où le refroidissement est plus rapide, la cristallisation est plus faible, environ 43%. Ces valeurs justifient bien que lors du prélèvement des éprouvettes, il est nécessaire d'enlever 2 mm de chaque côté du tube, afin de prélever un matériau où la cristallisation a été la plus homogène.

La température de transition vitreuse représente la température moyenne de la plage de températures sur laquelle le phénomène de transition vitreuse se produit. Elle s'obtient à partir du flux réversible (cf. Figure II.3, courbe rouge). Un changement de pente caractérise cette transition. On détermine un point haut et un point bas et la température de transition vitreuse est prise comme étant le milieu du segment joignant ces deux points. Concernant le PVDF étudié, la température de transition vitreuse se situe vers -42°C.

A.IV Mesure du module d'Young vrai à hautes fréquences

Pour les polymères, la viscosité se manifeste dès les premiers pourcentages de déformation. Obtenir le module d'Young vrai à partir de la pente élastique d'une courbe de traction est alors une méthode discutable. Pour s'affranchir de la viscosité, il est possible de mesurer le module d'Young vrai par la méthode des ultra-sons. Cette technique utilise des sollicitations à hautes fréquences qui permettent de s'affranchir de l'effet de la viscosité. Les ultra-sons ont été précédemment utilisés avec succès sur du HDPE [Massa, 1995]. La méthode se base sur la détermination expérimentale des vitesses des ondes longitudinales et transversales, obtenues par transmission ou réflexion, dans le matériau étudié. Le principe de la méthode et la mise en place expérimentale sont présentés en annexe II.1. Les mesures ont été effectuées au laboratoire Ultra-sons de le SNECMA, Corbeil.

Dans une étuve en atmosphère sèche, des mesures sont réalisées entre 0°C et 55°C (cf. *Tableau II.1*). Pour les mesures à des températures inférieures à 20°C, de la glace pilée est utilisée pour refroidir l'échantillon. Les mesures débutent à 0°C et ensuite lors de la remontée de la température, le temps entre les deux échos de réflexion est mesuré. Pour les températures comprises entre l'ambiante et 55°C, une étuve est utilisée. La température limite du capteur est de 60°C (température de Curie). A l'aide de la vitesse longitudinale obtenue entre 0°C et 55°C, il est possible de calculer la valeur du module d'Young. Les valeurs suivantes sont obtenues:

T(°C)	0.2	3	7.3	8.6	11.1	15	17.9	21.3	22	30.9	35.4	46.1	50	55
V _L (ms ⁻¹)	2171	2159	2105	2094	2060	2015	1981	1940	1922	1848	1831	1764	1731	1684
E (GPa)	4.21	4.17	3.96	3.92	3.79	3.63	3.51	3.36	3.30	3.05	3.00	2.78	2.68	2.53

Tableau II.1 Valeurs des vitesses d'ondes longitudinales et du module d'Young vrai en fonction de la température

Dans le cas par exemple des résultats obtenus à 20°C, les calculs du module d'Young, du coefficient de poisson et du module de cisaillement sont, sachant que $\rho = 1751 \text{ kgm}^{-3}$ et $V_T = 834 \text{ m/s}$ et $V_L = 1943 \text{ m/s}$:

$$E = rV_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} = 3.4 \text{ GPa}, \quad n = \frac{1}{2} \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} = 0.387, \quad m = rV_T^2 = 1.22 \text{ GPa}$$

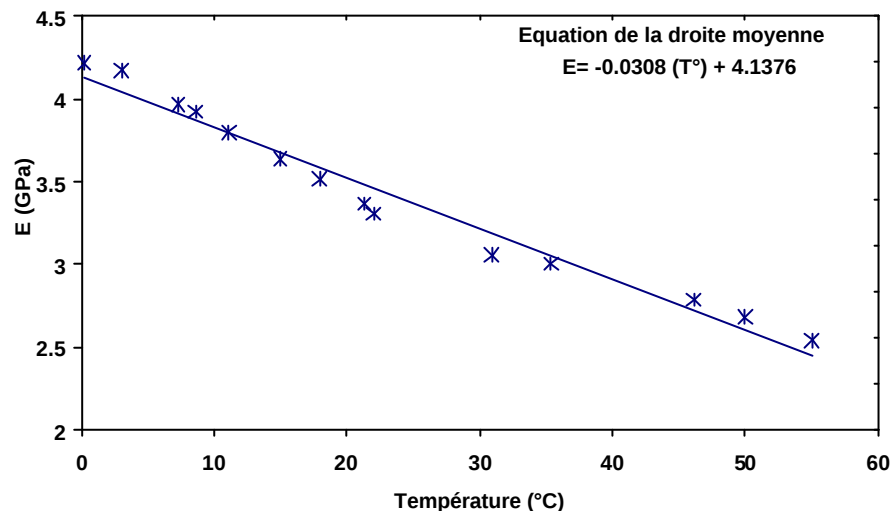


Figure II.4 Evolution du module d'Young du PVDF mesuré par ultra-sons en fonction de la température

Une évolution assez significative du module d'Young est obtenue entre les deux températures extrêmes (cf. *Figure II.4*). Il est évident que ces valeurs sont supérieures aux valeurs obtenues graphiquement à partir des courbes de traction, où dans ce cas E peut être qualifié de module élastique apparent. Les mesures à hautes fréquences permettent de montrer l'importance de la viscosité. Elles permettent également de rappeler l'importance de la température sur ce paramètre matériau. La valeur de E obtenue par ultra-sons n'a pas été conservée comme telle dans la partie modélisation du comportement, puisque les essais mécaniques sur le matériau seront réalisés à de faibles vitesses. Dans ce cas, le module élastique apparent a été déterminé graphiquement à partir des courbes de traction contrainte-déformation. La détermination du coefficient de Poisson est considérée comme plus

pertinente car il n'a pas été observé de variation significative ni avec la température, ni avec la valeur donnée par Castagnet, mesurée par un système de double extensomètre [Castagnet, 1998]. Ainsi, la valeur du coefficient de Poisson estimée ici à 0.38 sera prise telle que pour la modélisation du comportement.

B. Essais de traction sur éprouvettes lisses

Le grade de PVDF a d'abord été étudié à partir d'essais de traction sur éprouvettes lisses (géométrie donnée en A.II). Les essais ont été effectués sur deux machines Instron, afin de travailler sur un large domaine de vitesse entre 0.0015 mm/s et 15 mm/s. Toutes les vitesses n'ont pas été effectuées pour toutes les températures. Les plus basses vitesses ont été employées pour les températures les plus faibles. Les essais à température ambiante vont être décrits dans un premier temps, pour ensuite regarder l'influence de la température sur les résultats de traction. Le dispositif expérimental relatif aux essais sur éprouvettes lisses est présenté en annexe II.2a.

B.I Résultats des essais sur éprouvettes lisses à 20°C

B.I.1 Détermination de la longueur de la zone utile

D'après la norme ASTM [ASTM, 2003], la longueur de la zone utile des éprouvettes utilisées est de 65 mm. Afin de vérifier l'exactitude de cette valeur pour le calcul des vitesses de déformation, on utilise l'extensomètre laser. Deux papiers réfléchissants appelés drapeaux sont collés sur l'éprouvette dans la zone de plus faible largeur. Le laser est étalonné de telle façon que 100% corresponde à la distance initiale séparant les deux drapeaux. Ensuite, en cours de déformation, ce pourcentage augmente proportionnellement à cette distance. La déformation dans la zone entre drapeaux peut ainsi être déterminée. La distance entre drapeaux choisie est de 50 mm, pour s'affranchir de l'influence des congés. La longueur utile est ensuite déterminée en comparant la déformation issue du laser, avec celle issue du LVDT. Une longueur utile $L_0 = 100$ mm permet d'égaliser les déformations issues du laser ($L_0 = 50$ mm) de celles issues du LVDT. En prenant 100 mm, la déformation dans une partie des congés est prise en compte. Les rayons des congés étant assez grands, la déformation dans ces zones peut donc être considérée comme identique à celle de la zone lisse.

B.I.2 Comparaison entre les éprouvettes usinées et les éprouvettes fabriquées par jet d'eau

Deux procédures ont été employées parallèlement pour fabriquer les éprouvettes lisses. La première procédure est la technique par jet d'eau. La plaque de PVDF est placée sous un jet d'eau contenant des particules abrasives, sous une pression de 1450 bars. Le jet d'eau est contrôlé par commande numérique. L'avantage de cette méthode est sa rapidité. Le désavantage est de laisser une surface fortement striée. La principale conséquence est la présence de défauts de surfaces pouvant entraîner une rupture précoce des éprouvettes.

La seconde méthode de fabrication est l'usinage classique des éprouvettes par fraisage. L'état de surface est considérablement amélioré par rapport à la technique jet d'eau. Disposant d'éprouvettes fabriquées suivant les deux méthodes, les deux types d'éprouvettes sont employés ensuite pour les essais mécaniques. La figure II.5 indique que la seule différence obtenue porte sur la déformation

nominale à rupture. La déformation nominale est définie comme : $e_{nom} = \frac{\Delta l}{L_0}$. Δl est l'allongement de

l'éprouvette, et L_0 est la longueur utile initiale.

A 20°C pour une même vitesse de déformation, la déformation nominale à rupture est en moyenne de 23% pour les éprouvettes usinées par jet d'eau et de 32% pour celles usinées par fraisage. La dispersion des déformations nominales à rupture sera présentée dans le paragraphe chapitre II, B.I.3.

La contrainte nominale sur les courbes se définit telle que : $s_{nom} = \frac{Force}{S_0}$, S_0 étant la section initiale de l'éprouvette.

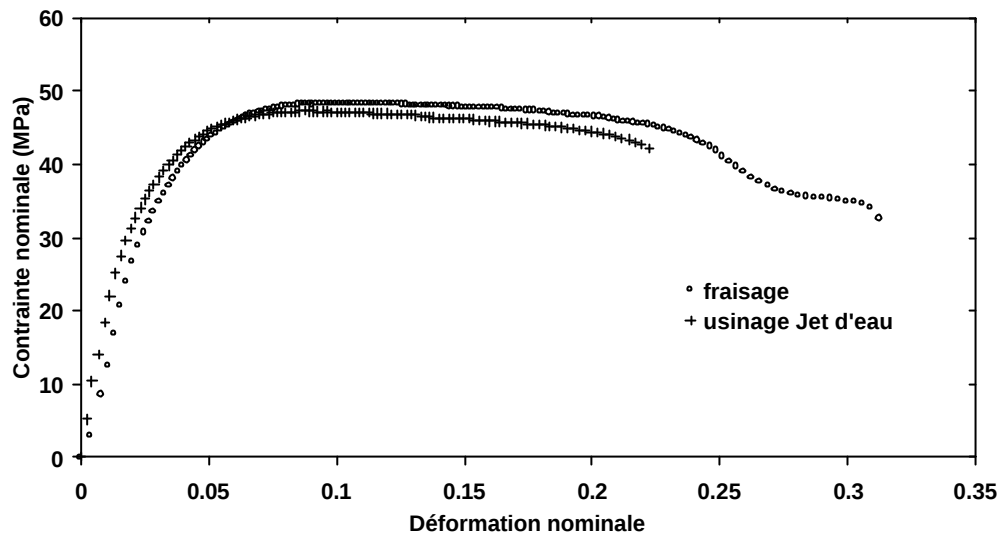


Figure II.5 Courbes de contrainte-déformation nominales obtenues en traction à 20°C et 0.15 mm/s, pour une éprouvette fraisée et une éprouvette usinée par jet d'eau

Les défauts présents sur la surface des éprouvettes usinées par jet d'eau induisent une rupture plus rapide. Les résultats des courbes contrainte-déformation nominales sont confirmés par les faciès de rupture. En effet, l'amorçage dans ce cas a lieu en surface, alors qu'il se déroule dans le cœur de l'éprouvette dans le cas d'un usinage par fraisage.

Hormis cette différence, les résultats sont similaires. Ainsi, exceptée sur la valeur de la déformation nominale à rupture, aucune différenciation ne sera faite entre les deux types d'éprouvette. A plus basses températures (-80°C et -100°C), les ruptures étant obtenues pour de très faibles déformations, les éprouvettes fraisées seront préférentiellement utilisées, afin d'avoir accès à toute la courbe de déformation.

B.I.3 Dispersion des résultats

Le type d'usinage entraîne de la dispersion au niveau des déformations nominales à rupture. Pour un type d'usinage donné, une dispersion expérimentale moindre est observée, au niveau des déformations à rupture et au niveau des contraintes maximales. Dans l'exemple pris sur la figure II.6, les contraintes nominales maximales varient entre 43 MPa et 45 MPa, soit environ 5% d'écart. Pour les déformations à rupture, bien que l'écart soit faible comparé aux différences entre les deux types d'usinage, l'exemple de la figure II.6 montre néanmoins qu'elle varie entre 18% et 23%, soit environ 25% d'écart. Il faut cependant relativiser ce pourcentage. L'allure des différentes courbes est identique et les écarts de déformations nominales à rupture viennent de la microstructure interne ou externe de l'éprouvette. La présence d'impuretés internes notamment, comme on le verra sur l'observation des faciès de rupture, explique en grande partie ce résultat. Dans tous les cas, les valeurs de déformation nominale à rupture sont données en moyenne comme représentatives d'une vitesse et d'une température.

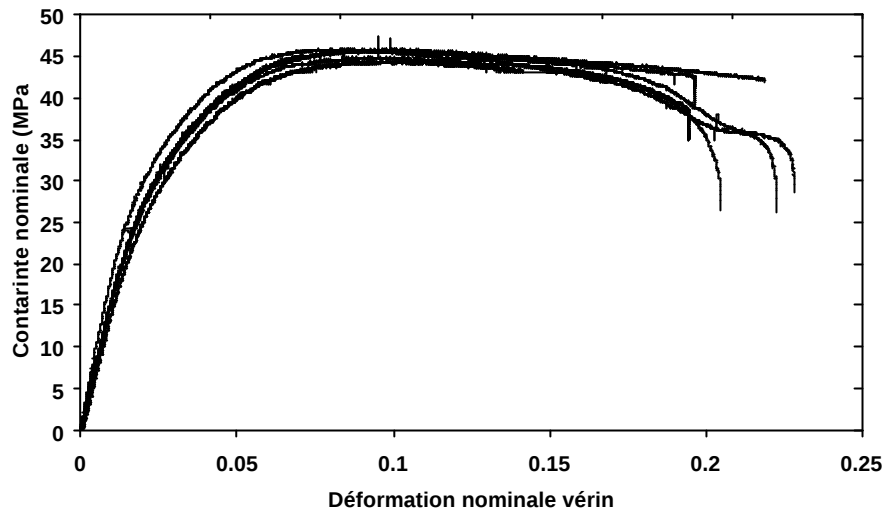


Figure II.6 Dispersion des résultats de contrainte-déformation nominales obtenues pour des essais de traction réalisés à 20°C et 0.015 mm/s

B.I.4 Résultats à 20°C pour différentes vitesses de déformation

Les essais de traction sur éprouvettes lisses ont été effectués à quatre vitesses de déformation allant de $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $1.5 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, soit $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mm/s}$ à 15 mm/s . Ces vitesses de déformation sont calculées à partir du déplacement du vérin, en considérant une longueur utile initiale de 100 mm. La mesure du déplacement par l'extensomètre confirme les valeurs de vitesses de déformation. Les résultats sont donnés sur la figure II.7. Les résultats de déformations nominales sont issus du déplacement de l'extensomètre. Aux petites vitesses, les déformations issues des mesures du vérin (ou LVDT) et issues de l'extensomètre sont identiques. En revanche, pour les vitesses élevées comme à 15 mm/s, il y a un léger décalage entre les deux mesures. La mesure de l'extensomètre est considérée comme plus fiable, car elle représente le déplacement mesuré directement sur l'éprouvette. Pour tous les résultats présentés dans la suite de l'étude, les déformations nominales sont celles issues des mesures de déplacement de l'extensomètre ($L_0 = 25 \text{ mm}$).

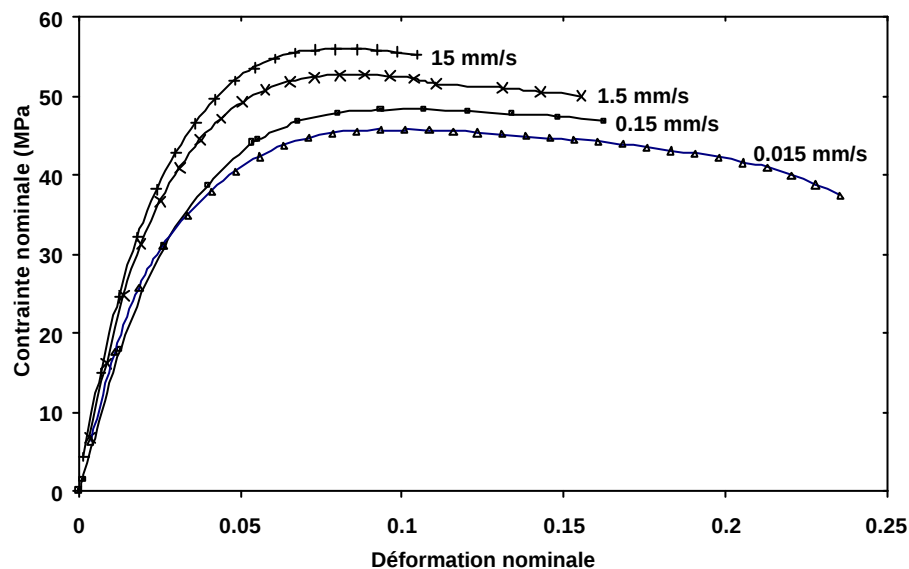


Figure II.7 Courbes contrainte-déformation nominales pour des essais de traction réalisés à 20°C, et à quatre vitesses de déplacement

L'augmentation de la vitesse de déformation permet une rigidification du matériau, avec une pente élastique qui augmente passant d'environ 1700 MPa pour l'essai à 0.015 mm/s à 2500 MPa pour celui à 15 mm/s. De même la contrainte nominale maximale augmente en moyenne de 3 MPa par décade de vitesse. La déformation nominale à rupture décroît avec l'augmentation de vitesse, mais la grande dispersion expérimentale des résultats de rupture empêche de donner une tendance. Suivant le type d'éprouvette et suivant également la géométrie (des éprouvettes plus larges ont également été testées), une variation assez significative des déformations à rupture est observée.

B.II Résultats des essais sur éprouvettes lisses entre -100°C et 20°C

A 20°C , l'influence de la viscosité du PVDF a été mise en évidence par les résultats en traction. Le comportement du matériau est ensuite étudié sur une large gamme de température, afin de mettre en évidence le changement de comportement lié au passage de la transition vitreuse vers -40°C . A 20°C , les essais mécaniques de traction, ainsi que l'observation des faciès indiquent que le matériau est ductile. Etant donné qu'on s'intéresse à la transition ductile-fragile, il ne paraît pas nécessaire de faire des essais à plus haute température. En revanche, les essais vont être réalisés à -10°C , -50°C , -80°C et -100°C afin d'explorer sur une large gamme de température, l'évolution des contraintes maximales et des déformations nominales à rupture. Ces essais sont effectués aux mêmes vitesses de déformation que celles utilisées à 20°C . Pour les plus basses températures, seules les petites vitesses de déformation sont étudiées puisque le matériau est très fragile. Les résultats pour chaque température sont donnés sur les figures II.8 à II.11 et un complément sur les conditions expérimentales est indiqué en annexe II.2.b.

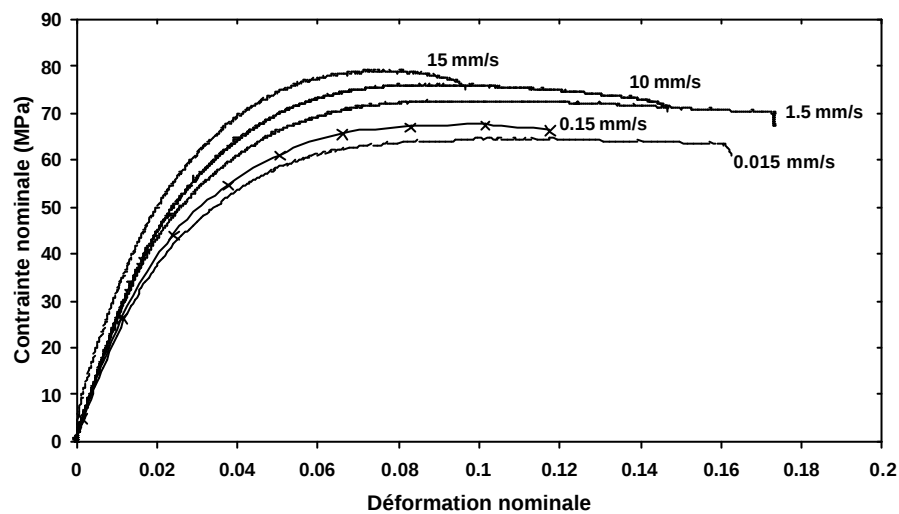


Figure II.8 Courbes contraintes-déformations nominales obtenues en traction à -10°C entre $1.5 \cdot 10^{-2}$ mm/s et 15 mm/s

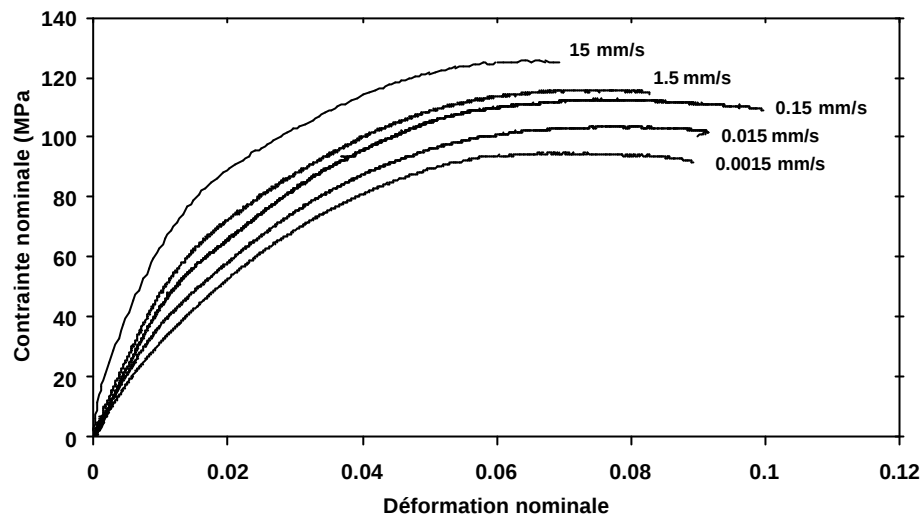


Figure II.9 Courbes contraintes-déformations nominales obtenues en traction à -50°C entre $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mm/s}$ et 15 mm/s

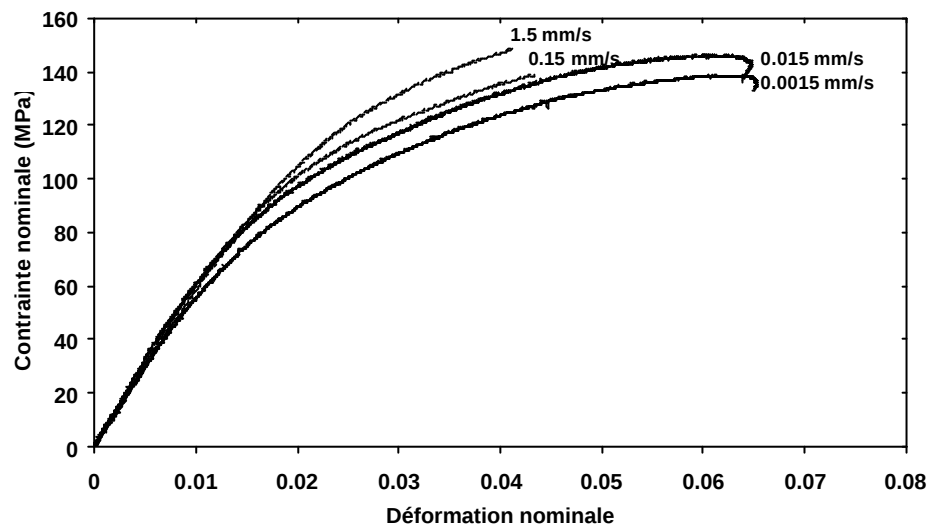


Figure II.10 Courbes contraintes-déformations nominales obtenues en traction à -80°C entre $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mm/s}$ et 1.5 mm/s

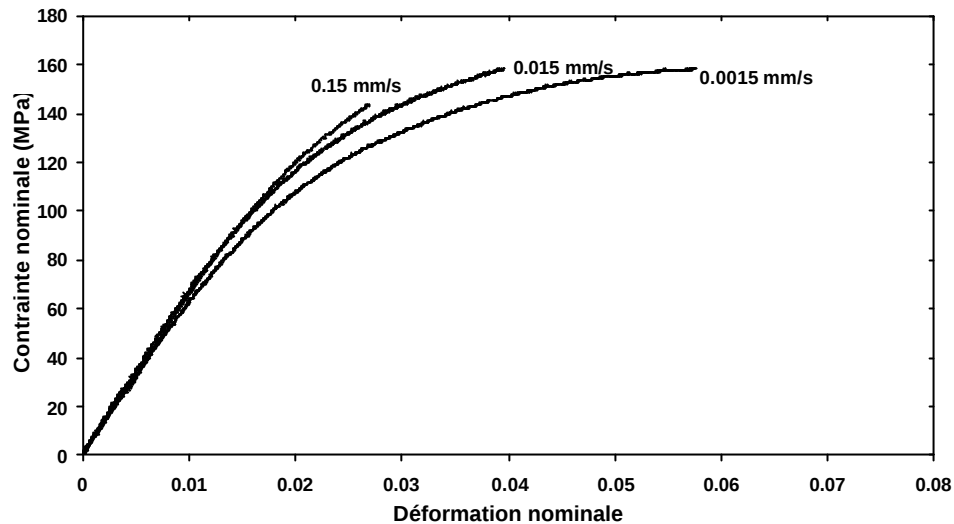


Figure II.11 Courbes contraintes-déformations nominales obtenues en traction à -100°C entre $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mm/s}$ et 0.15 mm/s

Ces essais montrent une rigidification du matériau avec la diminution de température. Pour mieux s'en rendre compte, une courbe de comparaison σ - ϵ est proposée, pour une même vitesse de déformation (0.15 mm/s) entre les différentes températures (cf. Figure II.12). Entre 20°C et -10°C , une augmentation de la contrainte nominale maximale d'environ 20 MPa est obtenue. Entre -10°C et -50°C , par le passage de la température de transition vitreuse, l'écart de contrainte nominale maximale est beaucoup plus important (environ 50 MPa).

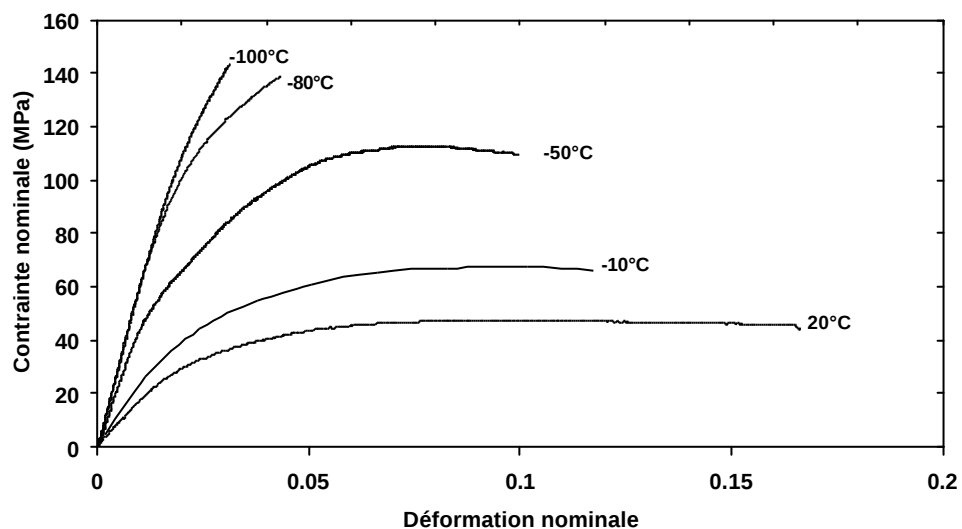


Figure II.12 Courbes contrainte-déformation nominales obtenues en traction à 0.15 mm/s pour différentes températures

Sur cette figure, l'effet de la température est très net et est d'une ampleur supérieure à l'effet de la vitesse, dans la gamme des essais réalisés. Une forte diminution de la déformation nominale à rupture, est constatée avec un changement complet de comportement au passage de la transition vitreuse. Pour les essais à -10°C et 20°C , un plateau de déformation est obtenu après la contrainte maximale, témoignant d'une localisation de la déformation dans l'éprouvette par striction, qui peut ensuite se propager au reste de l'éprouvette. En revanche, pour les essais à plus basses températures, une fois la contrainte maximale atteinte, l'éprouvette se casse immédiatement. Il n'y a pas de déformation

plastique supplémentaire à l'endroit de la localisation. A -50°C , un changement de pente élastique-viscoélastique est observé vers 45 MPa. Cela témoigne par rapport aux températures supérieures du changement de comportement de la phase amorphe. A cette température, la phase amorphe libre est passée dans un état vitreux. Le comportement visqueux très lié à l'état physique de cette phase est alors beaucoup moins marqué aux faibles déformations. A -80°C , la rigidification est très nette, on atteint une contrainte critique, pour des déformations nominales à rupture très faibles (environ 4%). A -100°C , la pente est quasi élastique sur les trois-quarts de la courbe. Le matériau est complètement fragile, comme le montreront les observations de faciès de rupture (cf. chapitre III, C.IV.1). La contrainte nominale maximale correspond alors à la contrainte à rupture.

A ces températures, comme à 20°C , la dispersion des déformations à rupture suivant le type d'usinage est constatée. Les courbes fournies ci-dessus sont des moyennes des résultats obtenus.

B.III Analyses des résultats de comportement

B.III.1 Evolution du module d'Young apparent

L'évolution du module d'Young a déjà été étudiée précédemment à l'aide des ondes ultra sonores. On a vu à cette occasion l'importance de la température sur la valeur de E . Ici, la mesure de E va être réalisée à partir des pentes initiales des courbes de traction, on parlera alors de module d'Young apparent. Bien que la viscosité soit présente dès les premiers moments de déformation, l'hypothèse d'une pente quasi-élastique est proposée. Par cette détermination graphique, on cherche simplement à montrer l'évolution de E cette fois ci vers les basses températures. L'évolution avec la vitesse de déformation sera également proposée. Sur la figure II.13 est représentée l'évolution de E en fonction de la température pour cinq vitesses de déplacement données. L'importance de la température sur la valeur de E est évidemment confirmée. Entre 20°C et -10°C ainsi qu'entre -80°C et -100°C , l'augmentation de vitesse change assez peu la valeur du module élastique. En sachant que la détermination graphique de ce paramètre n'est pas complètement juste (difficulté de délimiter nettement le domaine élastique), on peut considérer que pour ces températures, la vitesse a peu d'effet. Signalons qu'à très basse température, le module semble se stabiliser autour de 6 GPa.

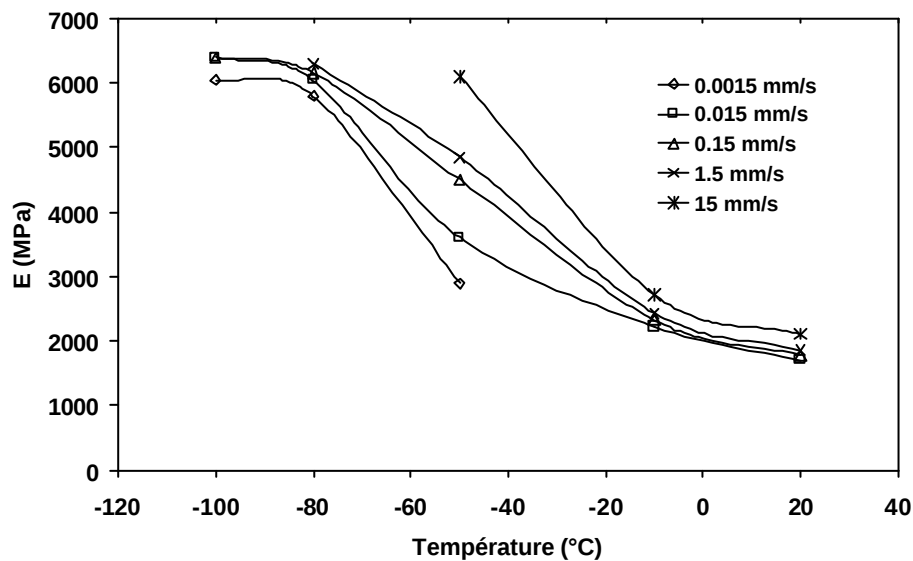


Figure II.13 Evolution du module d'Young apparent en fonction de la température (entre -100°C et 20°C) et de la vitesse (entre 0.0015 mm/s et 15 mm/s)

Dans le domaine de transition, c'est à dire pour les essais réalisés à -50°C , un fort effet de la vitesse sur la mesure de E est observé. En effet, la pente de la courbe $E = f(t)$ augmente d'autant plus vite que la vitesse de déplacement est importante. Ainsi, le module à -50°C est multiplié par deux entre les deux vitesses extrêmes. A 20°C dans le même domaine de vitesse, le module n'augmente que de 20%. Ainsi, dans le domaine de transition caractérisé par le passage de la phase amorphe caoutchoutique à son état vitreux, la température et la vitesse joueront un rôle important. Dans les autres domaines, soit à très basse température quand la phase amorphe est complètement vitreuse, soit vers -10°C et au dessus quand la phase amorphe libre est totalement caoutchoutique, l'influence de la vitesse sera plus négligeable.

B.III.2 Evolution de la contrainte maximale

Dans ce paragraphe, on va s'intéresser à l'évolution de la contrainte nominale maximale de la courbe de traction en fonction de la température et de la vitesse. L'avantage d'étudier la contrainte nominale maximale par rapport au module d'Young est que sa détermination est plus simple et sans équivoque, il suffit simplement de prendre la contrainte maximale de la courbe. De plus, des lois telles que la loi de Eyring ont été formulées depuis longtemps pour rendre compte de son évolution [Eyring, 1936]. Dans le cas du PVDF, l'évolution de la contrainte maximale en fonction de la température et de la vitesse est réalisée, et comparée à des mesures effectuées sur des PVDF équivalents [Hellinckx et Bauwens, 1995], [Castagnet et al, 2000].

Considérant que N processus sont impliqués dans l'écoulement visqueux et que chaque processus est associé à un temps de relaxation, le modèle visqueux Ree-Eyring suit la relation suivante (3) :

$$\frac{s_{\max}}{T} = \sum_{i=1}^N A_i a \sinh \left(C_i \dot{\epsilon} \exp \left(\frac{Q_i}{RT} \right) \right) \quad (3)$$

où $\dot{\epsilon}$, $s_{\max}$ et T sont le taux de déformation, la contrainte nominale maximale et la température en Kelvin. Une approximation de cette équation peut être faite telle que (4) :

$$\frac{s_{\max}}{T} = \sum_{i=1}^N A_i \left(\ln(2C_i \dot{\epsilon}) + \frac{Q_i}{RT} \right) \quad (4)$$

Le PVDF est un polymère semi-cristallin connu pour avoir deux transitions, reliées à la transition vitreuse à basse température ($\approx -40^{\circ}\text{C}$) et celle à haute température ($\approx 50^{\circ}\text{C}$). Le modèle de Ree-Eyring implique trois processus différents : les deux premiers processus sont liés aux passages des deux transitions vitreuses, la nature du 3^{ème} processus n'ayant pas encore été précisément définie.

Deux changements de pente peuvent être clairement distingués : le passage du 1^{er} au second processus vers 50°C , et le passage de second au troisième processus vers -40°C . Pour le calcul de la contrainte maximale (3), suivant la température d'essai seuls certains processus sont considérés. Ainsi, au dessus de 50°C , seul le processus 1 est actif. Entre -40°C et 50°C , les processus 1 et 2 sont actifs, et enfin à plus basses températures, les trois processus doivent être pris en compte (cf. Figure II.14).

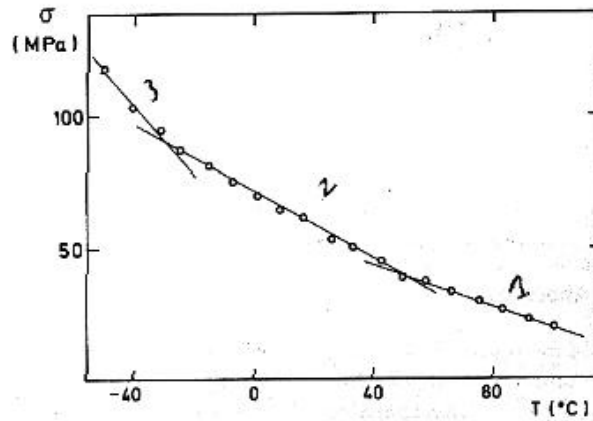


Figure II.14 Evolution de la contrainte nominale maximale en fonction de la température [Hellinckx et Bauwens, 1995]

Les constantes relatives aux trois processus sont données dans le tableau II.2 suivant :

Processus	A (MPa/K)	C _i (s)	Q _i (kJ/mole)
1	$3.26 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-51}$	435 (apparent), 268 (vrai)
2	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-22}$	150
3	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-30}$	150

Tableau II.2 Récapitulatif des constantes matériau pour la loi de Ree-Eyring [Hellinckx et Bauwens, 1995]

Une expression plus générale de la loi de Eyring peut également être utilisée telle que (5) :

$$s_{\max} = \left(\frac{kT \ln 10}{V_a} \right) \log \dot{\epsilon} + \left(\frac{\Delta H_a - kT \ln \dot{\epsilon}_0}{V_a} \right) \quad (5)$$

avec $k = \frac{R}{N_a}$, et N_a le nombre d'Avogadro, c'est à dire $6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, V_a le volume d'activation qui peut être relié au paramètre A par l'expression (6) :

$$A = \frac{R}{e_0 V_a} \quad (6)$$

Le volume d'activation a été déterminé par Castagnet et al [Castagnet et al, 2000]. e_0 est la déformation élémentaire prise par convention à 1.

Le tableau II.3 ci-dessous donne les valeurs de volume d'activation en fonction de la température.

Température	23°C	40°C	65°C	80°C	100°C	120°C	140°C
Volume V_a (Å ³)	1770	2160	2900	3560	5840	9250	14580

Tableau II.3 Valeurs des volumes d'activation à différentes températures [Castagnet, 1998]

$s_{\max}$ est calculée par les deux méthodes.

Dans notre cas entre 20°C et -30°C, l'équation s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{s}{T} = 3.26.10^{-3} * (\ln(8.10^{-51} \dot{\epsilon}) + \frac{52321}{T(K)}) + 4.2.10^{-3} * (\ln(6.6.10^{-22} \dot{\epsilon}) + \frac{18041}{T(K)})$$

En deçà de -30°C, un terme relatif au passage de la transition vitreuse est ajouté:

$$\begin{aligned} \frac{s}{T} = & 3.26.10^{-3} * (\ln(8.10^{-51} \dot{\epsilon}) + \frac{52321}{T(K)}) + 4.2.10^{-3} * (\ln(6.6.10^{-22} \dot{\epsilon}) + \frac{18041}{T(K)}) \\ & + 9.6.10^{-3} * (\ln(5.6.10^{-30} \dot{\epsilon}) + \frac{18041}{T(K)}) \end{aligned}$$

Sur la figure II.15, les résultats expérimentaux de notre étude (croix) sont comparés aux résultats issus de la loi de Eyring (trait). Pour le processus 1, les auteurs proposent deux valeurs de Q, une valeur apparente et une valeur vraie. N'ayant pas plus de précision, on se base sur la valeur apparente telle qu'ils l'ont fait, en modifiant légèrement cette valeur afin de mieux correspondre aux courbes expérimentales. La loi permet de bien représenter l'évolution de la contrainte maximale. Ce modèle appliqué au polymère solide considère une barrière de potentiel d'amplitude égale à l'énergie d'activation, séparant les états avant et après glissement. Selon ce modèle, le processus de glissement est activé thermiquement et mécaniquement. L'activation mécanique est décrite par l'intermédiaire du volume d'activation qui décrit le volume contenant le plus petit nombre de molécules qu'il faut faire glisser simultanément pour entraîner le processus d'écoulement macroscopique.

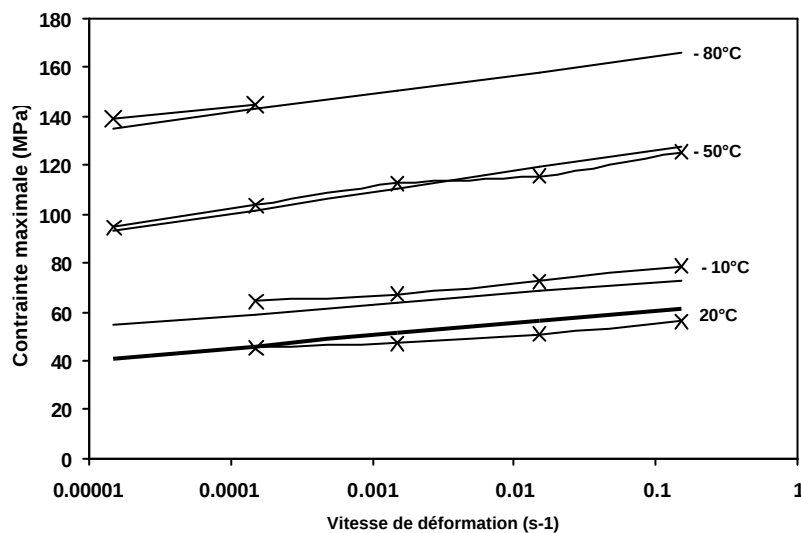


Figure II.15 Evolution de la contrainte nominale maximale en fonction de la température et de la vitesse, comparaison entre les résultats expérimentaux de la thèse (croix) avec les résultats issus de la loi de Eyring (trait)

La figure II.16 indique une comparaison entre les valeurs de contrainte maximale obtenues par Hellinckx [Hellinckx et Bauwens, 1995] et les valeurs expérimentales de notre étude. L'écart vient de la différence de grades étudiés. Cependant, la même évolution avec la vitesse est observée. Comme pour le module d'Young, une nette évolution au passage de la transition vitreuse est constatée. Ainsi,

il est possible de relier les propriétés mécaniques en traction des éprouvettes lisses aux paramètres physiques du matériau. Par la loi de Eyring, le rôle joué par les processus de relaxation des différentes phases sur le comportement global du matériau est ainsi montré. Les deux phases amorphes notamment et leur plus ou moins grande viscosité permettent au matériau de s'écouler plus facilement quand elles sont caoutchoutiques au dessus de 50°C, que quand elles sont vitreuses en dessous de -40°C.

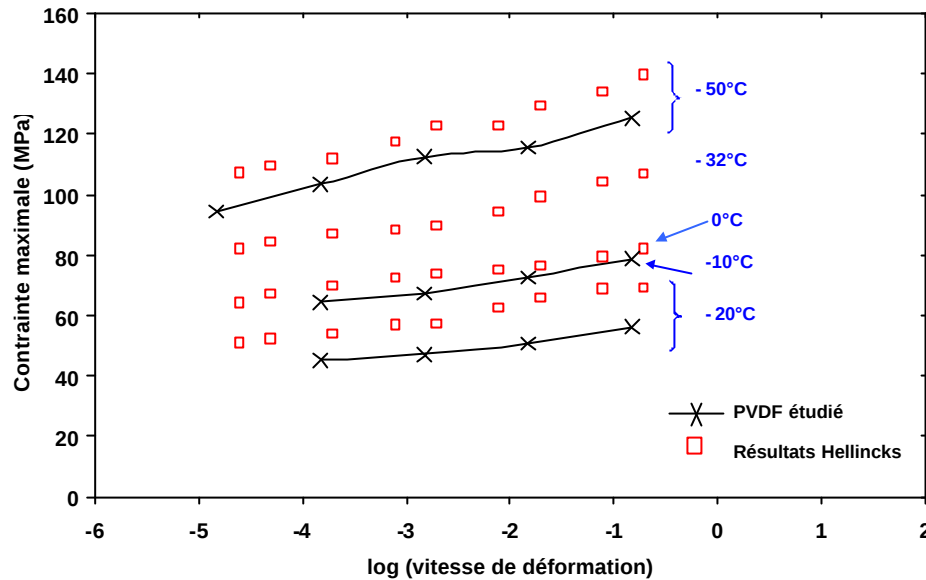


Figure II.16 Evolution de s_{max} en fonction de la température et de la vitesse de déformation, comparaison avec les valeurs d'Hellinckx et Bauwens, 1995

B.IV Mesure de la déformation volumique

B.IV.1 Présentation des essais

Les essais de traction, notamment ceux effectués à 20°C, ont révélé un fort blanchiment en cours de déformation, témoignant d'un phénomène de cavitation qui s'accompagne généralement d'une variation volumique de l'échantillon. De nombreuses publications récentes ont rapporté des mesures de déformation volumique sur différents grades de PVDF [Elkoun et al, 2002], [Castagnet et al, 2000], [Quatravaux et al, 2002]. Leur travaux se basent en général sur des essais sur éprouvettes lisses. Deux méthodes sont actuellement utilisées pour réaliser ces mesures : soit par un système de deux extensomètres (longitudinale et latéral) en supposant l'isotropie des déformations en largeur et en épaisseur, soit la méthode de vidéo-traction mise au point à l'Ecole des Mines de Nancy par l'équipe de C. G'Sell [G'Sell et al, 2002]. Mentionnons également plusieurs tentatives qui sont effectuées en utilisant l'extensométrie sans contact (corrélation d'images) [Layouni, 2004].

Pour l'étude, un système de double extensomètres est choisi. En sachant qu'il est difficile de travailler avec trois extensomètres pour mesurer la déformation dans les trois directions, l'hypothèse d'isotropie transverse est faite. La vérification de cette hypothèse est montrée sur les figures II.17 et II.18, en considérant les courbes avant l'apparition de la striction. La notation «sens largeur» correspond à l'extensomètre latéral mesurant la déformation suivant la largeur, le «sens épaisseur» correspondant à l'extensomètre placé suivant l'épaisseur. Dans le cas de la mesure suivant la largeur, la striction apparaît après 20% de déformation axiale. Dans le cas de la mesure suivant l'épaisseur, la striction est apparue pour environ 15% de déformation axiale. Dans tous les cas, les mesures de variation de volume se limitent à avant l'apparition de la striction.

Ainsi, on peut écrire (7) :

$$e_{vol} = e_{longueur} + e_{largeur} + e_{épaisseur} = e_{longueur} + 2e_{largeur} \quad (7)$$

Il est considéré que les déformations élastiques, par cisaillement et par cavitation sont totalement additives dans le calcul de la déformation volumique. Etant donné que le processus de cisaillement se fait à volume constant, seules les contributions élastiques et la dilatation seront prises en compte dans le calcul.

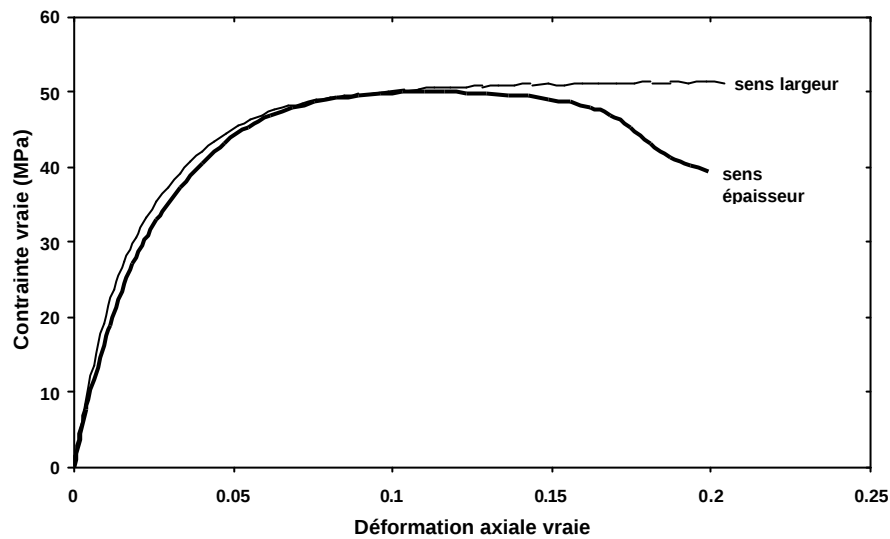


Figure II.17 Comparaison de résultats de contrainte vraie en fonction de la déformation axiale vraie pour une mesure de déformation latérale réalisée dans le sens de la largeur et dans le sens de l'épaisseur, 20°C, 0.015 mm/s

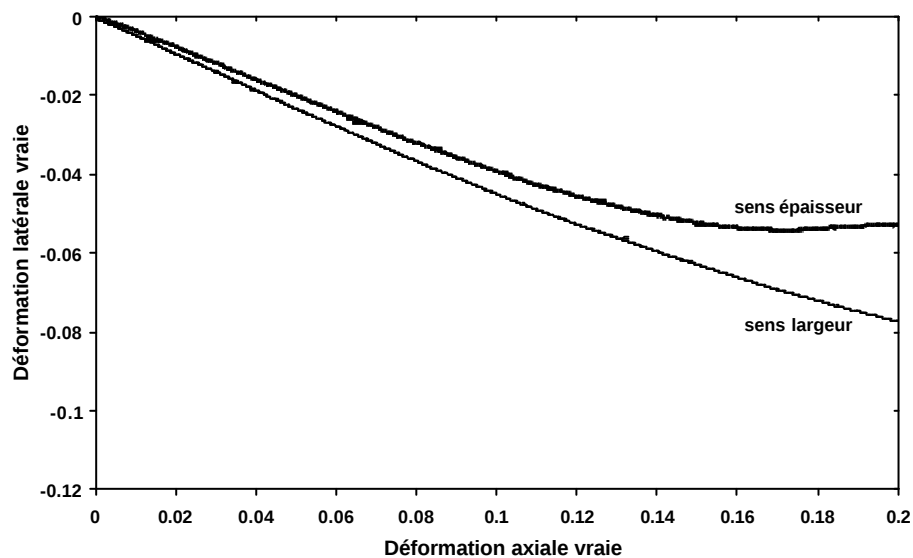


Figure II.18 Comparaison de résultats de déformations latérales vraies en fonction de la déformation axiale vraie pour une mesure de déformation latérale réalisée dans le sens de la largeur et de l'épaisseur, 20°C, 0.015 mm/s

L'allongement de l'éprouvette (base de mesure extensomètre $L_0 = 25$ mm) et la réduction de la largeur ($l_0 = 8$ mm) permettent le calcul des déformations axiale et latérale vraies tel que (8) :

$$e_{axial} = \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \text{ et } e_{latéral} = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) \quad (8)$$

Les résultats sont présentés en terme de déformation vraie - contrainte vraie. Ainsi le calcul de la contrainte vraie se fait par la formule suivante en supposant l'isotropie transverse (9) :

$$s_{vraie} = \frac{Force}{e.l} = \frac{Force}{e_0.l_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right)^2} \quad (9)$$

Ici, seule la valeur de déformation volumique totale est calculée. Cependant dans les publications énoncées précédemment travaillant sur le même sujet, les auteurs ont calculé également la déformation volumique par cavitation. Elle représente la déformation volumique mesurée à laquelle est retranchée la déformation due à l'élasticité. Elle se calcule alors de la façon suivante (10) :

$$(e_{vol})_{cavitation} = e_{vol} - (1 - 2\nu) \frac{s_{vraie}}{E} \quad (10)$$

E étant le module d'Young et ν le coefficient de poisson.

B.IV.2 Résultats sur éprouvettes lisses

La non-unicité de la déformation à rupture a déjà été mise en évidence sur les éprouvettes lisses testées précédemment. Il en est de même pour l'apparition de la striction. Suivant la présence de défauts en surface, la striction de l'éprouvette peut se former pour une plus ou moins grande déformation axiale. Bien que les essais aient été menés jusqu'à rupture, les mesures de déformation volumique ne sont correctes que quand l'éprouvette se déforme de manière homogène. Ainsi, les valeurs de déformations volumiques maximales seront prises avant l'apparition de la striction.

Sur l'éprouvette lisse sont placés un extensomètre axial et un extensomètre latéral. L'encombrement de chacun n'étant pas négligeable, l'un se situe en général plus vers le haut de l'éprouvette et le second vers le bas. Ainsi, quand il y aura striction dans une zone de l'éprouvette, elle ne sera enregistrée souvent que par un seul extensomètre. Sur les figures II.17 et II.18, l'effet de la striction qui se déroule dans l'extensomètre axial est indiqué. La figure II.18 est une illustration de la comparaison d'une mesure latérale suivant l'épaisseur E (trait plein) et d'une mesure latérale suivant la largeur L (trait fin). La striction s'est déroulée de manière précoce pour la courbe relative à l'épaisseur. Elle se localise dans l'extensomètre axial, mais pas dans l'extensomètre latéral. Ainsi, la déformation latérale ne varie plus, alors que la déformation axiale augmente ce qui implique par calcul une forte augmentation de la déformation volumique.

Pour tous les essais, la déformation volumique est déterminée à environ 20% de déformation axiale, ce qui correspond à la déformation axiale maximale avant striction. En comparant les essais suivant la largeur et l'épaisseur et en exceptant la zone de striction, les déformations suivant les deux directions sont considérées comme équivalentes. Compte tenu de la meilleure reproductibilité des essais avec la réduction de la largeur, on choisit de déterminer les déformations latérales suivant ce sens, et non suivant le sens de l'épaisseur.

Sur la figure II.19, sont présentés trois essais réalisés à 20°C et 0.015 mm/s. La déformation latérale correspond à celle enregistrée suivant la largeur. Une bonne reproductibilité des essais est observée, hormis dans la rupture comme il l'a déjà été signalé. L'essai qui s'arrête à 20% de déformation a été arrêté volontairement car la striction allait s'amorcer près d'un congé.

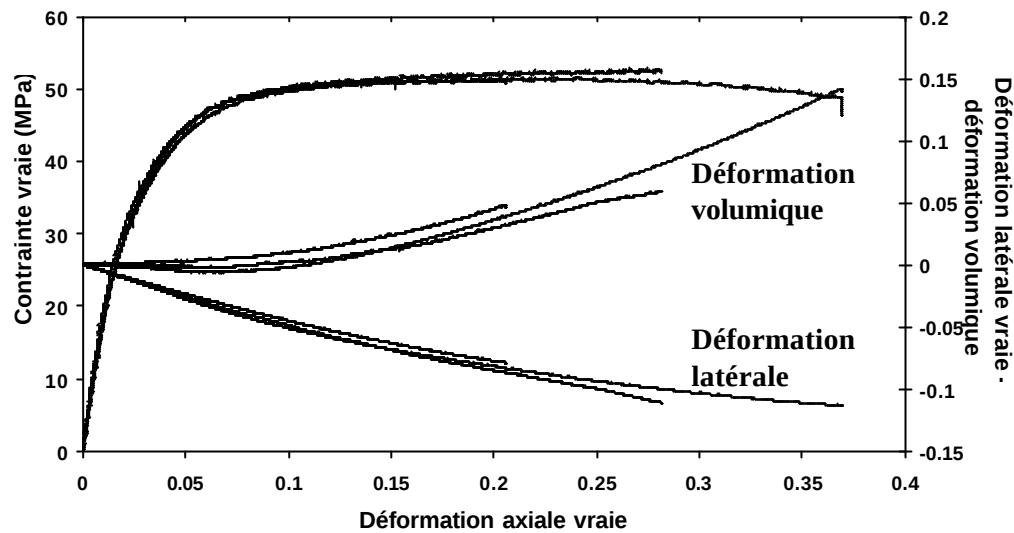


Figure II.19 Résultats de déformation volumique obtenue sur éprouvettes de traction lisses, à 20°C et 0.015 mm/s

Après 20% de déformation, la déformation latérale dévie de la linéarité. De plus, comme il a déjà été précisé, la striction débute pour cette valeur de déformation axiale. Ainsi, cette limite de 20% est définie pour calculer la déformation volumique maximale sur les courbes de traction monotone. D'après les courbes présentées sur la figure II.19, la déformation volumique varie entre 3 et 5%. Une grande similitude est constatée notamment avec les résultats de Quatravaux [Quatravaux et al, 2002] qui a également travaillé sur du PVDF en se limitant à la zone de déformation plastique homogène. A 25°C, ils obtiennent une déformation volumique de 4% pour une déformation axiale vraie de 20%. Leurs résultats permettent également de montrer qu'en dessous de 25°C, à -5°C, l'augmentation de la pente ($\partial e_v / \partial e_{axial}$) indique une accélération de l'endommagement. En revanche, à plus haute température, l'augmentation est linéaire, il n'observe pas d'accélération du processus d'endommagement.

Des essais à -10°C ont également été réalisés afin de vérifier cette hypothèse d'accélération de l'endommagement avec la diminution de température (cf. Figure II.20). Ces essais ont été menés à 0.015 mm/s et on observe que l'augmentation de volume démarre plus tôt qu'à 20°C, et que pour une même déformation axiale sa valeur est plus élevée. Pour les deux températures, et surtout pour -10°C, on constate que la déformation volumique, due à la germination et la croissance de cavités, augmente avant la contrainte maximale. Ainsi, on postule que vue la forme de la pente des courbes, la croissance des cavités va s'accélérer avec la déformation.

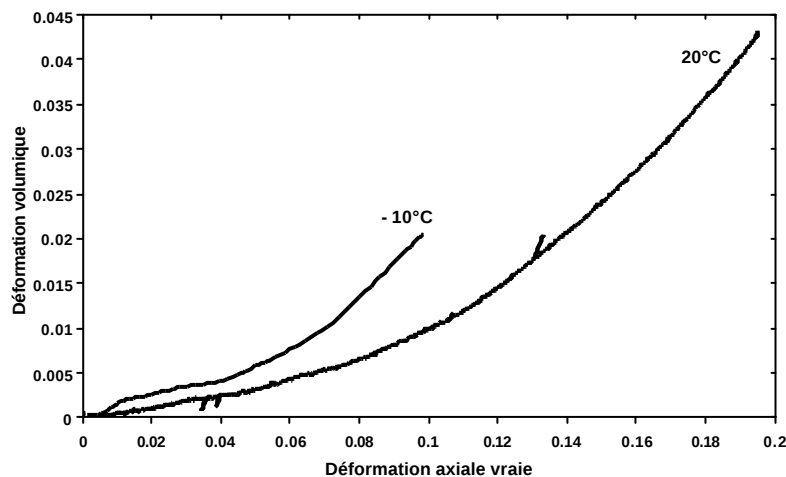


Figure II.20 Comparaison de mesures de déformations volumiques à 20°C et -10°C, à 0.015 mm/s

Des explications peuvent être fournies quant à la différence de mesure de déformation volumique entre 20°C et -10°C. On se base pour cela sur le schéma de Castagnet réalisé pour décrire les mécanismes de déformation de l'amorphe nécessaire pour accommoder la déformation lors de la séparation de cristallites voisins (cf. Figure II.21). Lors de ces essais réalisés à 20°C et 65°C, il est obtenu les mêmes résultats que ceux de cette étude c'est à dire un retard de déformation volumique avec l'augmentation de température. Ces résultats ainsi que les mesures RX indiquent que la germination des micro-vides est retardée à plus haute température. La cavitation est vue comme un processus accommodant la déformation. Compte-tenu de l'importance de l'écoulement de matière à haute température, pour une même déformation axiale, moins d'endommagement sera nécessaire à 20°C qu'à -10°C. Il serait également intéressant de connaître l'évolution du facteur de forme des cavités avec la température. Ici, on compare des déformations volumiques pour des déformations axiales faibles ($< 20\%$) et pour des sollicitations uniquement uniaxiales. Ainsi, il semble difficile qu'une différence éventuelle de forme des cavités entre les deux températures puisse apporter plus d'explications sur les résultats de mesure de déformation volumique. En revanche, pour des déformations supérieures, l'anisotropie des cavités jouera certainement un rôle sur la valeur de déformation volumique mesurée.

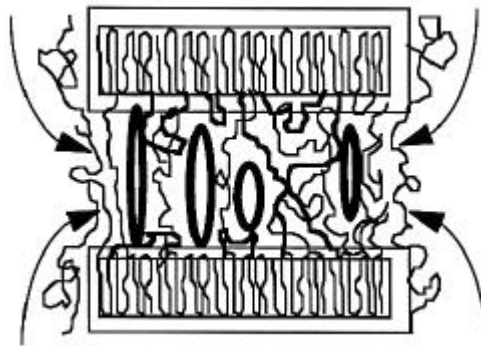


Figure II.21 Schématisation des mécanismes de déformations de l'amorphe dans un cristallite [Castagnet, 1998]

Les mesures de déformation volumique réalisées à 20°C dans les travaux de Castagnet [Castagnet, 1998] sont supérieures aux nôtres puisque pour 20% de déformation, la déformation volumique est d'environ 10%. Les essais sont réalisés à une vitesse dix fois supérieure, mais l'effet de vitesse seul ne peut expliquer la différence obtenue. En effet, il a été vérifié à -5°C pour deux vitesses séparées d'une décade que la variation de déformation volumique était faible, environ 0.3% [Quatravaux et al, 2002]. La différence provient certainement de la différence de grade étudié et de la présence ou non de plastifiant.

Pour notre étude, on considère qu'une éprouvette lisse déformée à 20°C à 20% de déformation vraie aura une augmentation de volume située entre 3 et 5%. Le même essai indique qu'à -10°C, pour une déformation axiale vraie de 10%, la déformation volumique est d'environ 2%. Il en sera tenu compte dans la modélisation de la loi de comportement.