

Evolution microstructurale en cours de fatigue

CHAPITRE 5. EVOLUTION MICROSTRUCTURALE EN COURS DE FATIGUE

Afin de comprendre les mécanismes de fatigue dans les fibres, trois techniques permettant de réaliser un suivi de l'évolution des paramètres microstructuraux sous sollicitation mécanique sont mises en œuvre. Les analyses de calorimétrie et de diffraction de rayons-X aux grands angles se sont notamment focalisées sur la fibre PA66-A, tandis que la spectroscopie Raman a permis une étude comparative entre les deux fibres de polyamide PA66-A et PA66-B sollicitées en fatigue et en traction.

Les techniques de calorimétrie et de diffraction de rayons-X seront appliquées pour analyser globalement les mèches de fibres PA66-A sollicitées en fatigue.

La micro-spectroscopie Raman sera utilisée pour analyser des monofilaments de fibres PA66-A et PA66-B rompus en fatigue, ainsi que pour suivre, à l'échelle de la chaîne carbonée, l'évolution des domaines cristallin et amorphe. Cette technique sera également utilisée pour étudier des monofilaments sous tension, à l'aide de la micro-extensométrie Raman.

5.1 Calorimétrie différentielle à balayage.

Plusieurs mèches de fibres PA66-A ont été sollicitées cycliquement dans des conditions provoquant la fatigue ($0-75\% \sigma_R$). Des essais de DSC et MDSC ont été menés avec la procédure préconisée pour les fibres à l'état brut de fabrication et dans les mêmes conditions climatiques.

5.1.1 Evolution de la température et enthalpie de fusion. Evolution du taux de cristallinité.

La figure 5.1 présente la superposition des thermogrammes des fibres PA66-A à l'état brut et sollicitées cycliquement. La morphologie du pic de fusion des fibres sollicitées est similaire à celle des fibres brutes, avec un léger "épaulement" à gauche. Pour les fibres sollicitées, le pic exothermique, très léger, se localise à environ 261°C et le pic de fusion à $264.8 (\pm 0.9)^\circ\text{C}$, alors que pour les fibres brutes, ces mêmes pics se localisent respectivement à 255°C et $260.1 (\pm 0.7)^\circ\text{C}$. La différence entre les deux températures de fusion laisse à supposer que la sollicitation en fatigue induit des modifications sur la taille de cristallites et la perfection cristalline. La diffraction de rayons-X permettra de mettre en lumière ces évolutions.

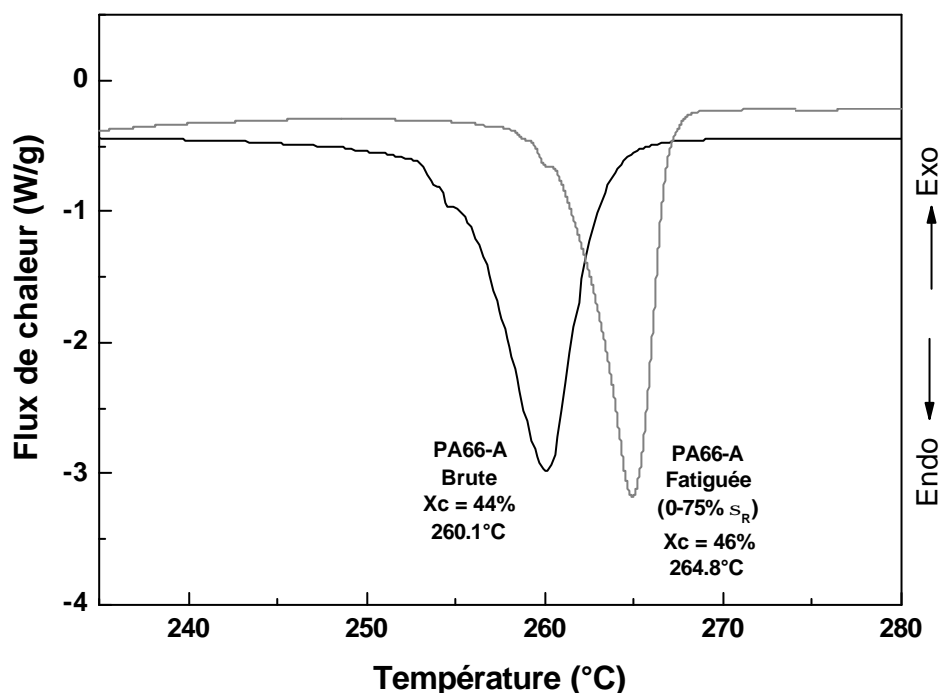


Fig. 5.1 Thermogrammes DSC des fibres PA66-A à l'état brut et après sollicitation en fatigue.

L'intégration du pic de fusion des fibres sollicitées en fatigue a mis en évidence une hausse de l'enthalpie de fusion ΔH_f et du taux de cristallinité X_{cDSC} , résumées dans le Tableau 5.1.

Paramètre	PA66-A Brute	PA66-A Fatiguée (0-75% S_R)
T_f (°C)	260.1 ± 0.7	264.8 ± 0.9
H_f (J/g)	85.4 ± 5.6	90.3 ± 4.4
X_{cDSC} (%)	44.0 ± 2.9	46.1 ± 1.8

Tableau 5.1 Evolution des paramètres de la fibre P66-A lors de la sollicitation en fatigue.

L'évolution de ces paramètres a pu être précédemment observée lors de travaux sur les effets du taux d'étirage : Todoki et Kawagushi ^[TOD77] ont ainsi montré que la température de fusion de fibres de PA6 augmente avec un taux d'étirage croissant ou lorsque les fibres sont testées sous tension. Sumita et al. ^[SUM77] ont également observé une augmentation de la température et de l'enthalpie de fusion sur des fibres de Polyéthylène haute densité (HDPE) en fonction du taux d'étirage. Cette double hausse est attribuée à une augmentation de l'orientation au niveau de la phase amorphe. Sumita et al. ont proposé l'explication suivante quant à l'augmentation de la température de fusion : l'excès d'énergie libre, résultant de l'orientation au niveau des phases amorphes, élève la valeur de T_f car ces phases orientées, qui retournent en configuration isotrope lors de la fusion, absorbent de la chaleur. Ces résultats ont donc permis à Sumita et al. de démontrer que dans des matériaux possédant une phase amorphe orientée, les deux phases cristallines et amorphes contribuent à la valeur de la température de fusion T_f . Ponnouradjou ^[PON98] a aussi mis en évidence des variations de la températures de fusion et du taux de cristallinité après un choc.

Le fait que ces résultats soient observées sur des fibres de PE haute densité mais également sur de fibres de PET au de PA66 ^[TUR97] contribue à légitimer l'hypothèse d'un mécanisme unique à la base de ces variations : la texturation des phases amorphes.

5.1.2 Evolution de la température de transition vitreuse.

Aucune variation significative de la température de transition vitreuse n'a été enregistrée pour les fibres sollicitées en fatigue. Cette stabilité des températures de transition vitreuse doit cependant être considérée avec précaution compte tenu de certaines limites inhérentes à la technique.

Ce phénomène a en effet été largement étudié par Khanna et al. ^[KHA95, KHA97] : ils ont montré que dans la durée de préparation des échantillons, l'absorption d'eau peut engendrer une baisse sensible de la T_g des polyamides 6 et 66. Ce problème est crucial compte tenu des questions qu'il soulève quant au caractère intrinsèque de cette valeur de température de transition vitreuse. La valeur de la T_g obtenue en DSC dépend, en fait, complètement des conditions de stockage et de manipulation. Des comparaisons des T_g déterminées sur des échantillons différents n'ont fondamentalement de sens que si tous les paramètres sont parfaitement connus, contrôlés et reproductibles d'un essai à un autre. Cette dépendance de la T_g avec les conditions d'essais, limite la portée des résultats obtenus. Ces derniers risquent, en effet, de refléter uniquement les effets des conditions de stockage et de préparation en masquant l'effet des modifications de propriétés du matériau que l'on cherche à mettre en évidence.

5.2 Diffraction des Rayons-X aux grands angles.

Comme pour les fibres unitaires, les mèches de fibres PA66-A sollicitées pendant 150000 cycles dans la condition 0-75% de la contrainte à rupture ont été étudiées par diffraction des rayons-X aux grands angles. Les conditions d'acquisition et la méthodologie de décomposition des diffractogrammes ont été identiques à celles utilisées pour les fibres à l'état brut de fabrication.

5.2.1 Evolution du domaine cristallin.

Comme dans le cas des fibres brutes, les diffractogrammes des fibres fatiguées présentent une décroissance de l'intensité diffractée avec l'angle azimutal (Fig. 3.15), indiquant que la texturation demeure après la sollicitation cyclique. L'évolution des paramètres des fibres fatiguées en fonction de l'angle azimutal a la même allure que celle présentée sur les figures 3.17a et 3.17b pour les fibres brutes, avec une largeur à mi-hauteur (lmh) minimale à l'équateur et une orientation préférentielle suivant l'axe de la fibre.

5.2.1.1 Evolution de la perfection cristalline.

La première différence remarquée sur le diffractogramme équatorial des fibres fatiguées, par rapport à celui des fibres brutes, est que le pic (010),(110) présente un léger décalage angulaire vers les hauts angles et une intensité diffractée supérieure. La figure 5.2 présente la superposition des deux diffractogrammes non décomposés des fibres brute et fatiguée : seul un déplacement du doublet (010),(110) est observable, ainsi que une augmentation de son intensité. Le pic (100) n'est pas affecté par la sollicitation cyclique et reste stable.

Il semble logique de supposer une évolution de la perfection cristalline puisque celle-ci est définie à partir de l'écart angulaire entre le pic (100) et le doublet (010),(110) et permet d'évaluer la proportion en phase α_1 [HAB79A]. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.2. Contrairement à ce que Marcellan et al. [MAR03A] ont trouvé pour les fibres sollicitées en traction – une chute de la perfection cristalline d'environ 6% –, une augmentation de la perfection cristalline d'environ 10% a pu être mise en évidence. Il apparaît que lors de la sollicitation cyclique, les cristallites orientées selon l'axe de la fibre subissent une augmentation dans leur degré d'organisation ou que les cristallites désorientées – hors axe – s'accommodent selon l'axe de la fibre.

Cette même tendance a été précédemment mise en évidence dans les travaux de Murthy et al. [MUR95B] sur les fibres PA6 : une augmentation significative de l'écart angulaire entre les pics cristallins (200) et le doublet (002),(202) lors des étirages faibles, alors que Ponnouradjou [PON98] n'a trouvé aucune variation significative de la perfection cristalline lors de chocs successifs.

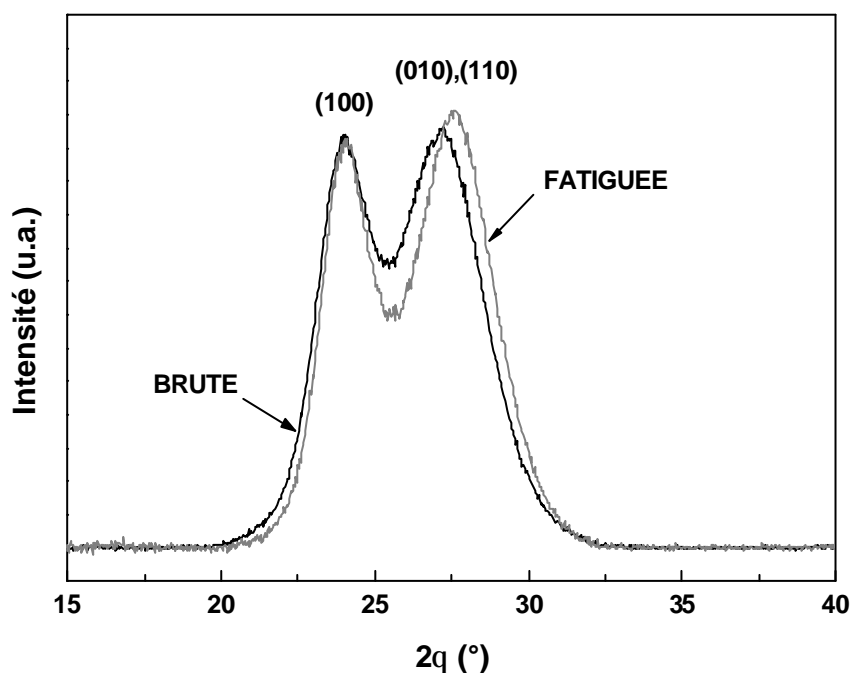


Fig. 5.2 Diffractogrammes q - $2q$ équatoriaux (non décomposés) de la fibre PA66-A avant et après sollicitation en fatigue (0-75% S_R).

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
IPC _M (%)	3.52	3.77
IPC (% α_1)	82.4	90.2

Tableau 5.2 Evolution de la perfection cristalline des fibres PA66-A après sollicitation cyclique (0-75% s_R).

5.2.1.2 Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la taille de cristallites.

Même si l'interprétation physique de la largeur à mi-hauteur et de la taille apparente de cristallites du doublet (010),(110) est moins évidente, il semble convenable d'observer leurs évolutions, en plus de ceux du pic (100). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.3.

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
lmh ₍₁₀₀₎ (°)	1.624	1.474
TAC ₍₁₀₀₎ (Å)	58	64
lmh _{(010),(110)} (°)	2.692	2.532
TAC _{(010),(110)} (Å)	35	38

Tableau 5.3 Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la taille apparente de cristallites des pics cristallins (100) et (010),(110) en position équatoriale.

Le pic (100) montre une diminution de la largeur à mi-hauteur, ce qui se traduit – au moyen de la formule de Scherrer – par un accroissement d'environ 10% de la taille apparente des cristallites. Le doublet (010),(110) présente une variation semblable : ces grandeurs sont sensibles à la sollicitation en fatigue. Marcellan et al. ^[MAR03A] ont observé que lors de la sollicitation en traction la TAC₍₁₀₀₎ décroît d'environ 15% et ont attribué ce phénomène à un endommagement du domaine cristallin provoqué par des distorsions ou des décohésions. Au cours de cette même étude, ils ont mis en évidence que au cours de la sollicitation mécanique, la TAC_{(010),(010)} reste stable. Quant à Ponnouradjou ^[PON98], il a observé, dans le cas des fibres PA 6, une légère diminution de la largeur après au moins un choc mais aucune tendance nette n'a pu être identifiée en fonction des chocs successifs.

5.2.1.3 Evolution de l'indice de cristallinité.

Le tableau 5.4 compare les valeurs de cristallinité des fibres brutes et après la sollicitation cyclique.

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
Xc (%)	43.5	58.4

Tableau 5.4 Evolution de l'indice de cristallinité lors de la sollicitation en fatigue.

Au cours de la sollicitation cyclique, l'indice de cristallinité augmente d'environ 34%. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Marcellan et al. ^[MAR03A] qui révèlent aussi une augmentation de la cristallinité en cours de la sollicitation en traction, de l'ordre de 17% en appliquant une déformation de 10% (soit environ 65% de la contrainte à rupture). D'autres auteurs ^[DUM68, CHA99] confirment ce phénomène sur des monofilaments de PA66 en tension. Pour les fibres PA6 Murthy et al. ^[MUR95B] ont

également observé une augmentation de l'indice de cristallinité et l'ont attribuée d'une part, à la cristallisation d'une partie de la phase amorphe en phase α et d'autre part, à la transformation minoritaire de la phase α en phase γ . Au cours de ses travaux, Ponnouradjou ^[PON98] a mis en évidence le même phénomène en fonction du nombre de chocs et l'a attribué à un épaississement des lamelles cristallines.

Par contre, contrairement aux résultats énoncés ci-dessus, Oudet ^[OUD86] a mis en évidence sur des monofilaments de PET sollicités en fatigue une diminution du taux de cristallinité de l'ordre de 24% dans les zones endommagées, autour de la fissure de fatigue. Et, dans le cas de sollicitations cycliques n'engendrant pas de mécanisme de fatigue, il n'a observé pratiquement aucun changement de cristallinité. Cette diminution locale de la cristallinité sur les fibres de PET a été confirmée par les travaux de Vève ^[VEV87A].

5.2.1.4 Evolution du degré d'orientation de la phase cristalline.

La déconvolution des diffractogrammes obtenus sur les fibres sollicitées en fatigue a mis en évidence une diminution de l'orientation de la phase cristalline d'environ 4% (tableau 5.5) : l'orientation cristalline semble être affectée par la sollicitation cyclique.

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
fc	0.972	0.939

Tableau 5.5 Evolution de l'orientation cristalline lors de la sollicitation en fatigue.

Les travaux de Salem et al. ^[SAL87] ont par contre montré une augmentation importante de l'orientation cristalline en cours de l'étirage. D'autres auteurs ^[MUR95B, PON98, MAR03A] ont trouvé que cette grandeur demeure stable lors des sollicitations mécaniques.

5.2.2 Evolution du domaine amorphe.

En ce qui concerne la partie amorphe, l'évolution des paramètres des fibres fatiguées en fonction de l'angle azimutal est similaire à celle présentée sur les figures 3.17c pour les fibres brutes, avec une largeur à mi-hauteur (l_{mh}) minimale et une position 2θ maximale à l'équateur. Ces variations mettent en valeur une densité supérieure de la phase amorphe en position équatoriale par rapport à la densité en position méridionale.

5.2.2.1 Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la position.

La largeur à mi-hauteur et la position 2θ à l'équateur et au méridien ($l_{mh_{90}}$, $2\theta_{90}$) permettent de qualifier respectivement les propriétés des phases amorphes orientée et isotrope. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau 5.6.

Paramètre	PA66-A Brute	PA66-A Fatiguée
l_{mh_0} (°)	2.84	2.27
$2\theta_0$ (°)	24.84	25.09
$l_{mh_{90}}$ (°)	6.00	4.20
$2\theta_{90}$ (°)	24.18	24.16

Tableau 5.6 Largeur à mi-hauteur du halo amorphe en positions équatoriale et méridionale pour la fibre PA66-A.

La sollicitation cyclique induit pour les positions méridionale et équatoriale une diminution de la largeur à mi-hauteur. Elle semble réorganiser la structure de la fibre, induisant une diminution de la taille des domaines amorphes.

La déconvolution des pics de diffraction permet de suivre les variations de Δ du halo amorphe en position équatoriale ($2\theta_0$) et méridionale ($2\theta_{90}$) ; mais les variations sont plus erratiques du fait de la sensibilité de ces grandeurs par rapport aux positionnements des échantillons sur le diffractomètre. Cependant, en configuration équatoriale l'angle $2\theta_0$ augmente légèrement tandis qu'en position méridionale, il reste quasiment stable. Cette augmentation $2\theta_0$ peut en partie être attribuée au décalage du doublet cristallin (010),(110) vers les plus grands angles. En tenant compte de l'évolution de la position du halo amorphe, il est possible de déterminer le niveau de compaction des chaînes macromoléculaires amorphes : les résultats obtenus montrent que la densité des domaines amorphes orientés semble peu sensible à la sollicitation cyclique. Ces mêmes conclusions ont été observées par Marcellan et al. ^[MAR03A].

5.2.2.2 Evolution de l'indice de phase amorphe.

Le tableau 5.7 permet d'apprécier l'évolution des fractions du domaine amorphe observable au cours des sollicitations en fatigue ; il révèle une augmentation très sensible (de 0.325 à 0.586) de la fraction relative de phase amorphe orientée Fao lors de la sollicitation en fatigue. Celle-ci s'explique par l'étude des fractions des différentes phases : elle est en fait provoquée par un accroissement (de 6%) de la fraction de phase amorphe orientée Xao et par une diminution (de 21%) de la fraction de phase amorphe isotrope Xai.

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
Xao (%)	18.4	24.4
Xai (%)	38.1	17.2
Fao	0.325	0.586

Tableau 5.7 Evolution des fractions du domaine amorphe lors de la sollicitation en fatigue.

Tenant compte qu'en configuration méridionale la phase amorphe isotrope est la seule phase qui contribue au signal diffracté, avec la superposition des diffractogrammes méridionaux présentés sur la figure 5.3, il est évident que la sollicitation cyclique provoque une importante chute de l'indice de la phase amorphe isotrope Xai.

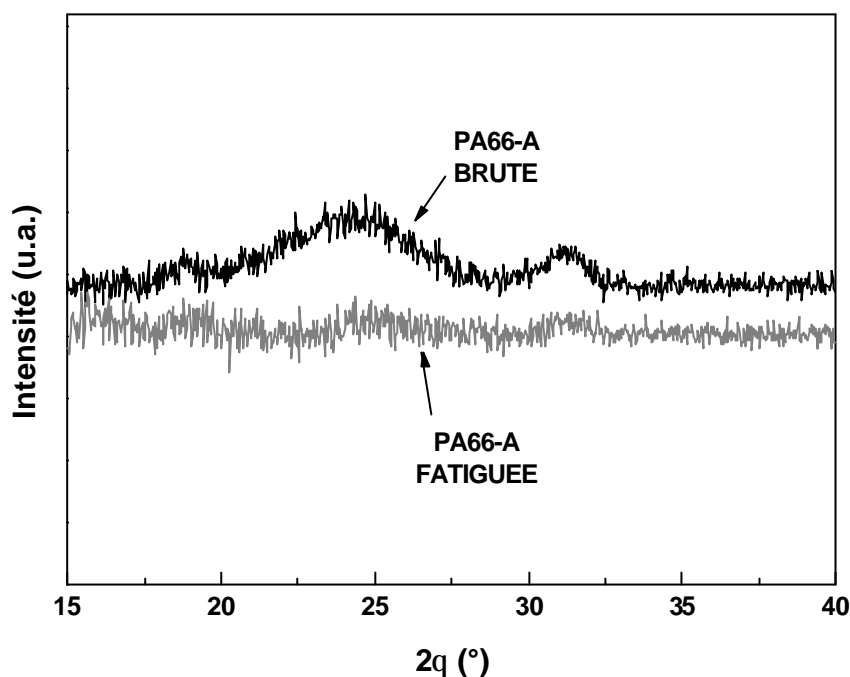


Fig. 5.3 Diffractogrammes q - $2q$ méridionaux (non décomposés) de la fibre PA66-A avant et après sollicitation en fatigue (0-75% S_R).

Cette même observation a été faite par Ponnouradjou ^[PON98] sur les fibres PA6 en fonction du nombre de chocs. Quant aux études sur fibres de PA6 et PA66 menées par Murthy et al. ^[MUR95B] et Marcellan et al. ^[MAR03A], elles ont mis en évidence une nette augmentation de la fraction de phase amorphe orientée F_{ao} en fonction du taux d'étréage, avec une diminution de l'indice de phase amorphe isotrope X_{ai} mais avec une stabilité de l'indice de phase amorphe orientée X_{ao} .

5.2.2.3 Evolution du degré d'orientation de la phase amorphe.

L'analyse de l'orientation des phases amorphes (Tableau 5.8) montre que le degré d'orientation global de la phase amorphe f_a augmente en cours de la sollicitation en fatigue. En revanche, le degré d'orientation de la phase amorphe orientée f_{ao} diminue lors de cette même sollicitation. Au sein de la phase amorphe, la contribution due à la phase amorphe isotrope diminue alors que celle due à la fraction orientée augmente (Tableau 5.7). Ces deux variations occasionnent une hausse de l'orientation générale de la phase amorphe. Cette augmentation ne s'accompagne pas nécessairement d'une meilleure orientation de la phase amorphe orientée.

Paramètre	PA66-A (Brute)	PA66-A (Fatiguée)
f_a	0.629	0.643
f_{ao}	0.815	0.719

Tableau 5.8 Evolution de l'orientation des phases amorphe et amorphe orientée lors de la sollicitation en fatigue.

Ponnouradjou ^[PON98] a trouvé que, pour les fibres PA6, le degré d'orientation global de la phase amorphe subit une augmentation avec les chocs successifs et que le degré d'orientation de la phase amorphe

orientée ne varie pas. Au contraire, les analyses de Murthy et al. [MUR95B] et Marcellan et al. [MAR03A] révèlent une augmentation de la fonction d'orientation amorphe orientée

Pour résumer les observations ci-dessus, la figure 5.4 montre graphiquement l'évolution des paramètres microstructuraux concernant à la fois la phase cristalline et les phases amorphes.

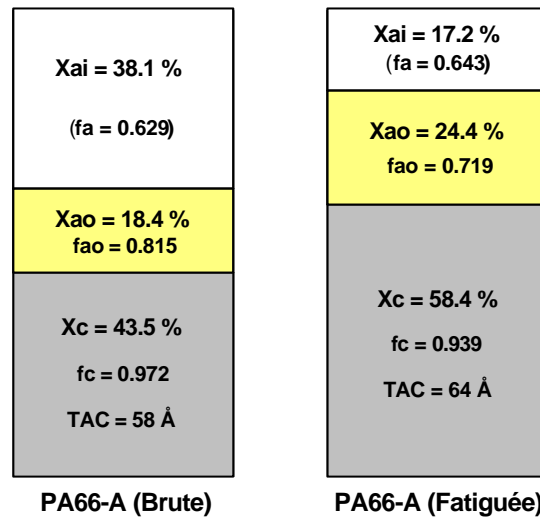


Fig. 5.4 Comparaison des résultats de DRX pour la fibre PA66-A à l'état brut et après fatigue (0-75% S_R , $N = 150\ 000$).

5.3 Contrainte résiduelle après rupture en fatigue.

Bien que la rupture – et particulièrement l'amorçage de la fissure – en traction soit supposée comme dépendante des défauts locaux (cf. §4.1.2), il peut exister une corrélation entre la structure locale (nanostructure) d'une fibre fatiguée et la zone où la rupture se produit, les essais de fatigue (§4.2) montrant que les fibres de fournisseurs distincts ont des comportements différents.

5.3.1 Analyse des faciès de rupture en fatigue.

Des monofilaments PA66-A et PA66-B, soumis à des sollicitations cycliques dans des conditions sévères (charge minimale nulle) et rompus en fatigue, ont été analysés en faisant des traversées sur différentes régions de leurs surfaces (Fig. 5.5a) : loin de la fissure, à environ 1000 μm (point A), près de la rupture (point B) et sur la languette (point C) *. Une comparaison sera faite avec les fibres rompues en traction ou coupées.

* Les distances de rechargement le long de fibres "rigides" (carbone) noyées dans une matrice polymérique sont typiquement entre 200 et 2000 μm , dépendant du polymère et du processus [AME99, BEY98, GAL99, YOU94]. C'est pourquoi nous avons choisi d'analyser les fibres sur des dimensions du même ordre de grandeur.

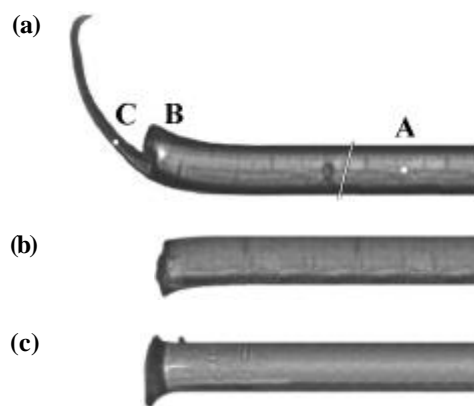


Fig. 5.5 Micrographies optiques des fibres PA66
 (a) rompue en fatigue, (b) rompue en traction et
 (c) coupée avec une lame de rasoir.

Les résultats ont été similaires pour les deux types de fibres PA66 étudiés. La figure 5.6 montre les mesures en différents points pour les phases amorphe et cristalline d'une fibre PA66-A. Ils sont comparés avec ceux d'autres fibres PA66-A : une fibre à l'état brut et une autre non rompue sollicitée pendant 25 millions de cycles dans des conditions qui n'entraînent pas de fatigue ($10-80\% \sigma_R$). On remarque que la fibre brute, la fibre non rompue et la zone A ont des signatures Raman similaires, avec la phase amorphe en compression au cœur. En revanche, les zones B et C ne présentent pas ce gradient, ce qui peut indiquer que lors de la rupture en fatigue la microstructure dans ces régions est fortement modifiée et la différence de contrainte des régions amorphes entre le cœur et la peau disparaît. La fusion aperçue sur la surface de rupture de plusieurs échantillons (Fig. 4.30) pourrait aussi expliquer la modification du gradient, peut-être dû à un échauffement local. En plus, le niveau moyen – un peu plus élevé – de la fréquence de la zone B indique qu'une contrainte résiduelle demeure au voisinage de la fissure.

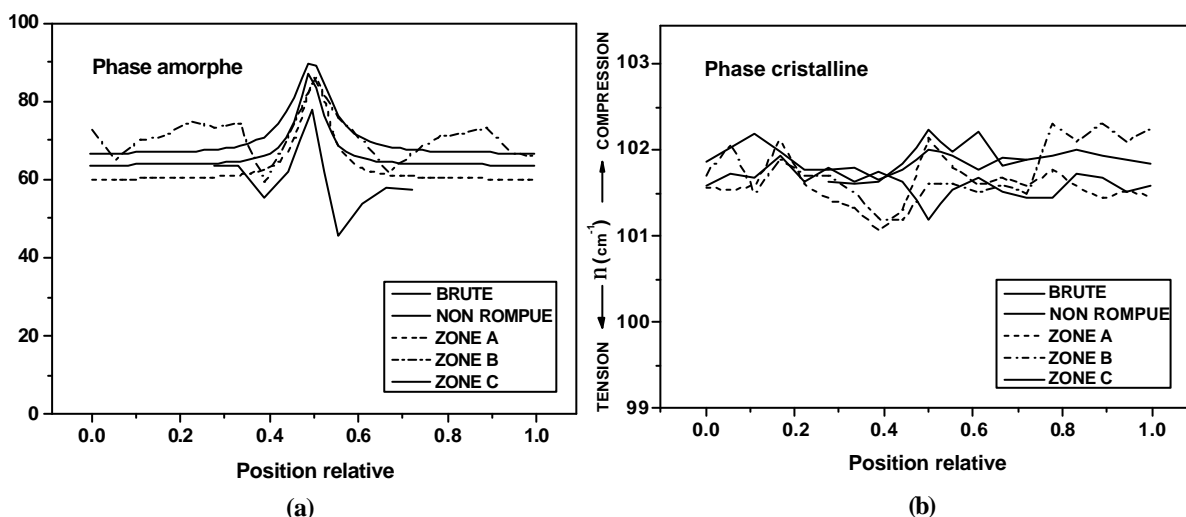


Fig. 5.6 Traversées réalisées sur trois zones d'une fibre PA66-A (rompue après 549 000 cycles).
 Comparaison avec une fibre brute et une fibre non rompue ($N = 25 \times 10^6$).

Pour la largeur à mi-hauteur le phénomène est analogue (Fig. 5.7) : les zones B et C présentent une variation plus homogène le long de la section transversale, avec une augmentation au niveau du cœur de la fibre. Cette augmentation résulte de la distribution de contraintes dans la microstructure des zones B et C ^[YEH98] et ceci indique que, dans la région de la rupture en fatigue, la partie amorphe au centre de la fibre montre une meilleure organisation.

Le nombre d'ondes et la largeur à mi-hauteur du pic cristallin ne semblent pas être modifiés lors de la rupture en fatigue.

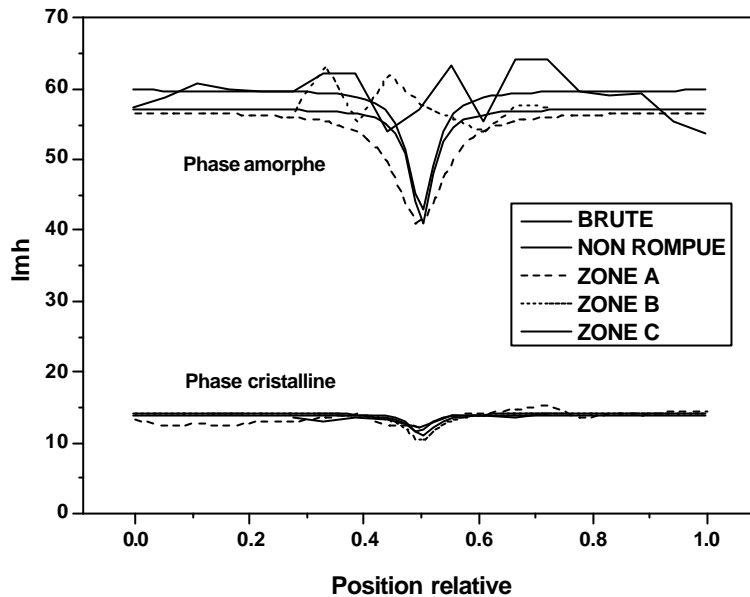


Fig. 5.7 Traversées réalisées sur trois zones d'une fibre PA66-A (rompue après 549 000 cycles). Comparaison avec une fibre brute et une fibre non rompue ($N = 25 \times 10^6$).

Pour avoir plus de détails sur ce phénomène, des mesures ponctuelles au centre des fibres PA66-A et PA66-B ont été conduites de part et d'autre du "miroir" de rupture (point B, Fig. 5.5a), en considérant ce point B comme l'origine. Côté fibre "indemne" (point A) les mesures ont été faites jusqu'à 2000 μm et vers la languette (point C) jusqu'à 50 μm . La figure 5.8 montre les résultats de ces mesures jusqu'à 1000 μm , au-delà les valeurs étant quasi similaires. D'ailleurs, une comparaison sera faite avec les résultats de la fibre brute et de la fibre non rompue décrites ci-dessus.

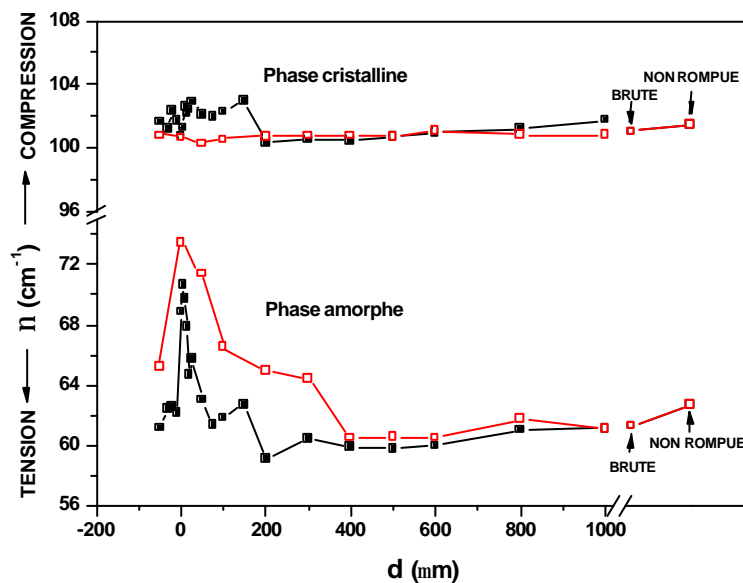


Fig. 5.8 Evolution du nombre d'ondes le long des fibres (?) PA66-A et (·) PA66-B. Comparaison avec les valeurs d'une fibre brute et d'une fibre non rompue.

Considérons d'abord la phase amorphe : on constate que le nombre d'onde est fortement perturbé dans la zone de rupture, la perturbation étant maximale au bord de la fissure (point B). Le nombre d'onde diminue systématiquement de B à A et symétriquement de B à C. L'amplitude des variations diffère d'un type de fibre à l'autre mais l'allure générale reste identique. On suppose que cet effet est dû à une contrainte de compression résiduelle, qui diminue à mesure que l'on s'éloigne de la surface de rupture et disparaît à environ 400 μm pour devenir équivalente à celle mesurée pour une fibre à l'état brut de fabrication ou pour une fibre sollicitée dans des conditions où le mécanisme de fatigue n'a pas eu lieu. Le maximum est sans doute plus élevé, car la taille du spot, $\phi = f(\text{objectif})$, moyenne la mesure.

Bien que l'effet soit beaucoup plus faible pour la phase cristalline, la comparaison avec la reproductibilité des mesures loin de la zone de rupture et avec les fibres brute et la non rompue, indique que cette phase est en compression.

Afin d'avoir une méthode pour estimer la prolongation de la région perturbée autour de la rupture, dans une première approche, il a été considéré que les profils des courbes de la figure 5.8 peuvent être décrits par des Lorentziennes (Fig. 5.9). L'amplitude des courbes est supposée dépendre des paramètres liés à la morphologie du faciès de rupture des fibres, notamment d , a et f . Une étude conduite sur plusieurs fibres et une analyse par modélisation – ce qui n'est pas de notre compétence – pourraient donner une loi de comportement pour expliquer ce phénomène.

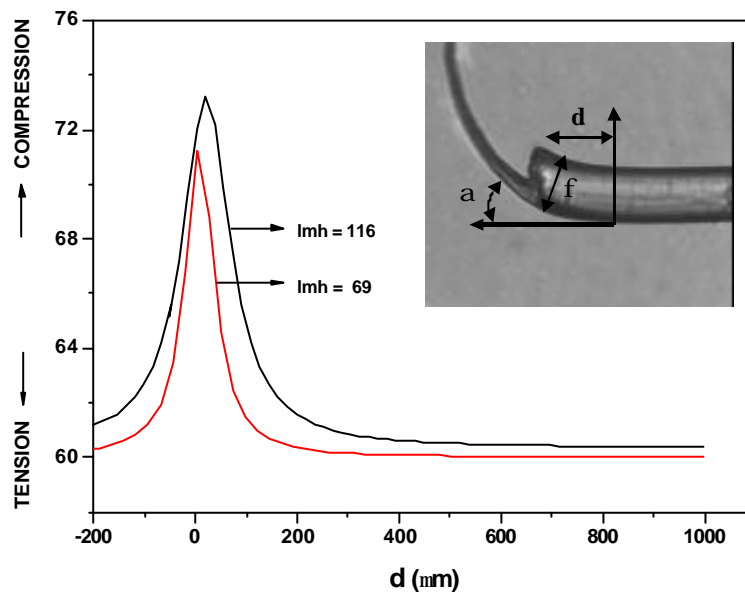


Fig. 5.9 Schématisation des profils des courbes présentées sur la figure 5.8 pour la phase amorphe.

La largeur à mi-hauteur est aussi fortement perturbée à l'endroit de la fissure (Fig. 5.10 et 5.11), étant minimale au point B. Cette diminution de la largeur se traduit par une meilleure organisation des chaînes amorphes lors de la sollicitation en fatigue.

Les perturbations de la phase cristalline sont plus faibles et l'imprécision des mesures rend plus difficile la détermination du domaine d'extension de la perturbation, tant pour le nombre d'onde que pour la largeur à mi-hauteur. La comparaison entre la fibre brute et la fibre non rompue donne une estimation de l'incertitude. C'est pourquoi, bien que la perturbation de la partie cristalline soit du même ordre de grandeur que l'incertitude, la similitude des configurations observées sur la figure 5.9 permet de proposer l'allure schématisée sur la figure 5.10.

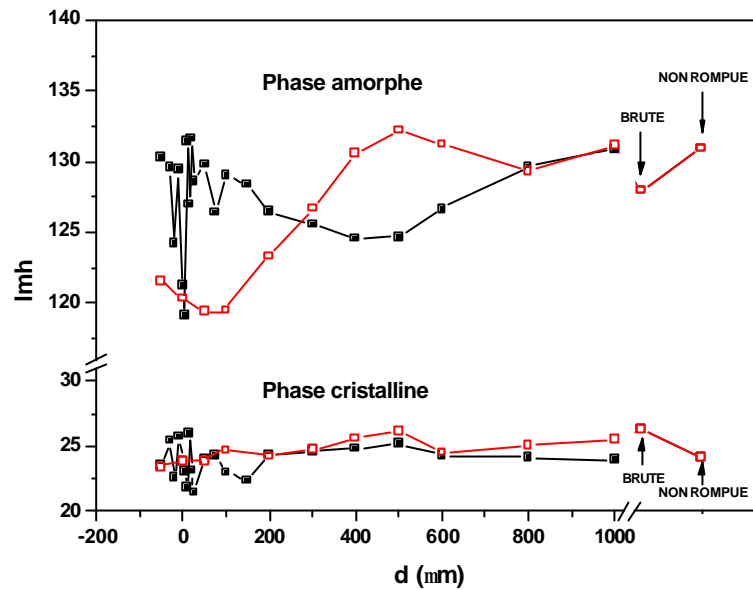


Fig. 5.10 Evolution de la largeur le long des fibres (?) PA66-A et (') PA66-B. Comparaison avec les valeurs d'une fibre brute et d'une fibre non rompue.

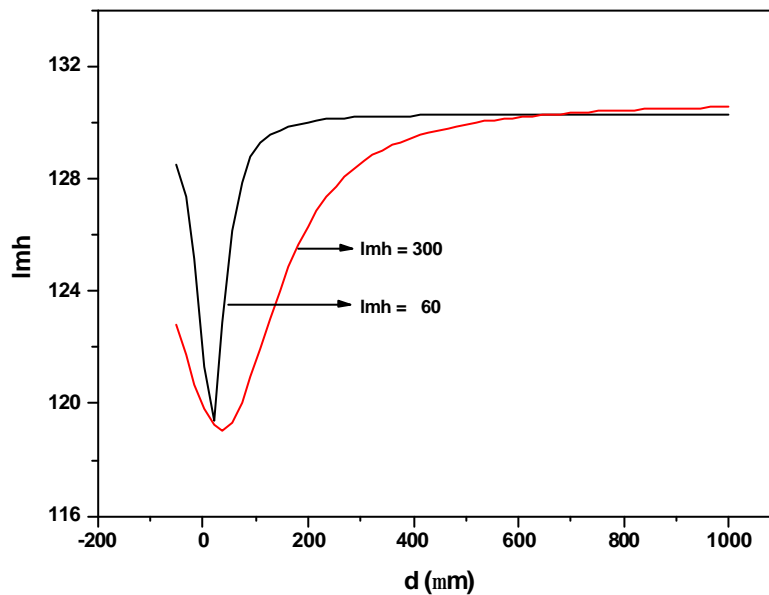


Fig. 5.11 Schématisation des profils des courbes présentées sur la figure 5.10 pour la phase amorphe.

Toutes ces observations indiquent que les chaînes amorphes et cristallines sont étirées au cours de la sollicitation en fatigue et, au moment de la rupture et par effet d'élasticité, elles sont comprimées, demeurant une contrainte résiduelle de compression à l'endroit de la rupture. Une comparaison avec des données obtenues dans la région d'une fibre rompue en traction (Fig. 5.5b) et d'une fibre coupée avec une lame de rasoir (Fig. 5.5c) démontre que le niveau de perturbation dans ces derniers cas est beaucoup plus faible (Fig. 5.12). Donc, le processus de fatigue induit ou incrémente la compression des régions amorphes dans la fibre. Le chauffage local de la zone de rupture (Fig. 4.30) pourrait aussi provoquer la perte de l'hétérogénéité cœur/peau.

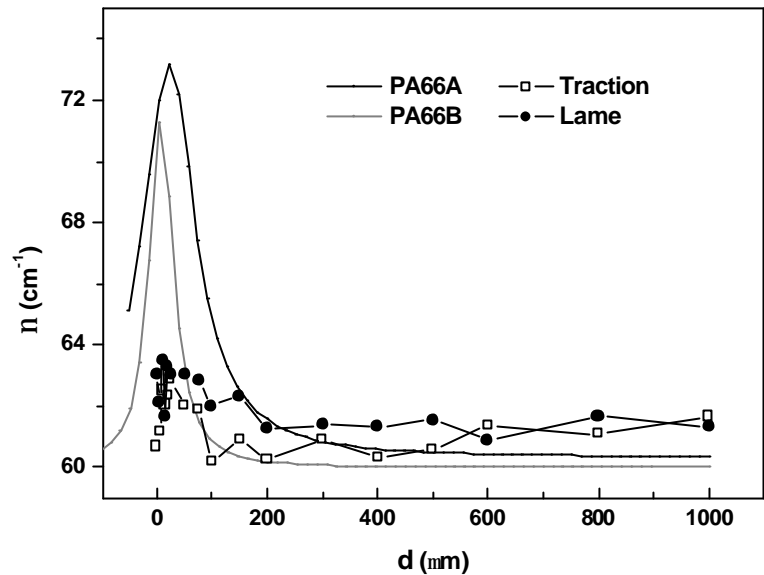


Fig. 5.12 Comparaison de l'évolution du nombre d'ondes pour la phase amorphe, entre les fibres présentées sur la Fig. 5.8, une fibre rompue en traction et une autre coupée avec une lame de rasoir.

Pour compléter cette approche, il faudrait analyser les fibres au cours de la sollicitation en fatigue pour observer le processus de rupture *in-situ*.

5.3.2 Distances inter-chaînes.

Des spectres ponctuels au centre de deux fibres PA66-A ont été mesurés dans le domaine des modes de vibration ν_{N-H} . Les points analysés sont les mêmes que ceux concernant la bande à 100 cm^{-1} présentés sur la figure 5.5a. La figure 5.13 présente les résultats de la décomposition pour la phase cristalline des deux fibres PA66-A et ceux-ci sont comparés avec les résultats d'une fibre brute et de la fibre non rompue sollicitée pendant 25 millions de cycles. Il est clair que le phénomène de fatigue modifie la distance N-H...O : il y a une augmentation de la fréquence, maximale pour les points B et C.

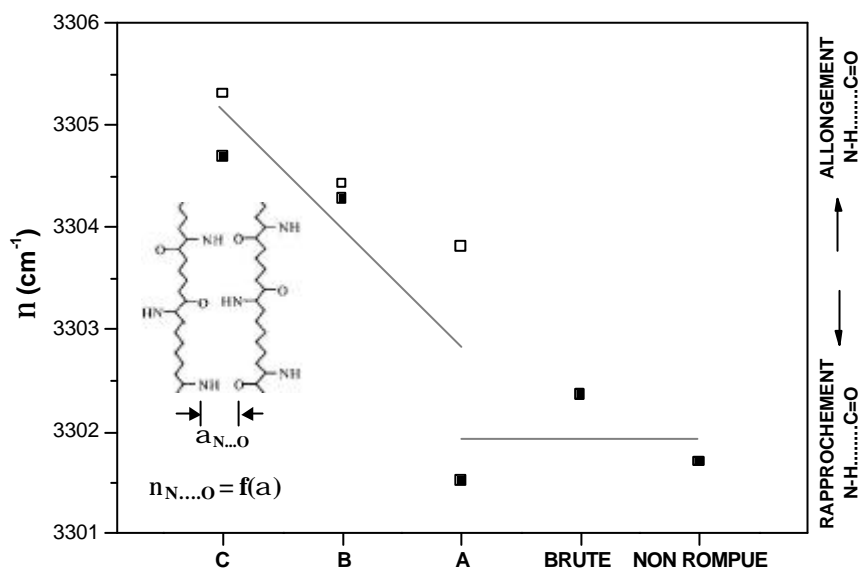


Fig. 5.13 Décomposition des spectres de la bande 3300 cm^{-1} de deux fibres PA66-A (? et !). Les résultats correspondent à la phase cristalline.

Prenant en considération que les chaînes carbonées sont liées latéralement par des liaisons hydrogène (N-H...O=C) et que les modifications de fréquence permettent d'appréhender les modifications de la compacité inter-chaîne, l'augmentation de la fréquence pour les points B et C implique que le phénomène de fatigue provoque une diminution de la force des liaisons hydrogène et par conséquent un écartement ou plutôt un glissement relatif des chaînes. La perte du pontage N-H...O, qui peut jouer un rôle sur l'homogénéisation locale des contraintes, peut induire une surtension d'une des chaînes et ainsi, par effet de propagation, la rupture de chaînes subjacentes. Là aussi une mesure de rupture *in-situ* serait utile.

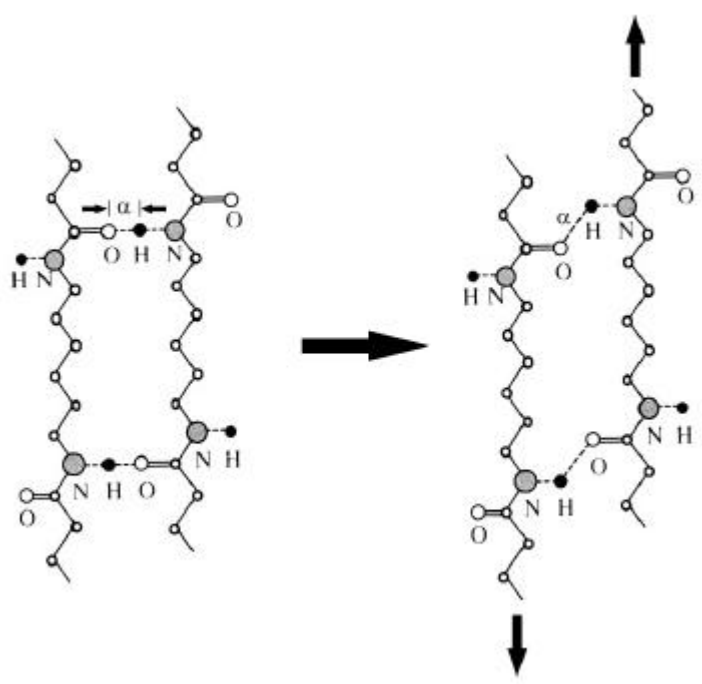


Fig. 5.14 Le glissement des chaînes carbonées lors de la sollicitation en fatigue provoque une augmentation de la distance $a_{N-H...O}$.

Il existe des corrélations bien établies pour estimer les distances O-H...O^[NOV74] et N-H...N^[COL94] (Fig. 5.15). L'allure générale est la même, mais les pentes sont un peu différentes. Par analogie, dans une première approximation, on place N-H...O en position intermédiaire. Ainsi, lors de la sollicitation en fatigue, une augmentation de la distance inter-chaîne de l'ordre de 0.0005 nm peut être estimée. Cette variation est trop petite pour expliquer une dégradation des chaînes cristallines. Une modification beaucoup plus importante (de signe opposé) est "prévue" pour le composant amorphe mais actuellement il n'est pas possible d'extraire des spectres le composant NH pour les domaines amorphes.

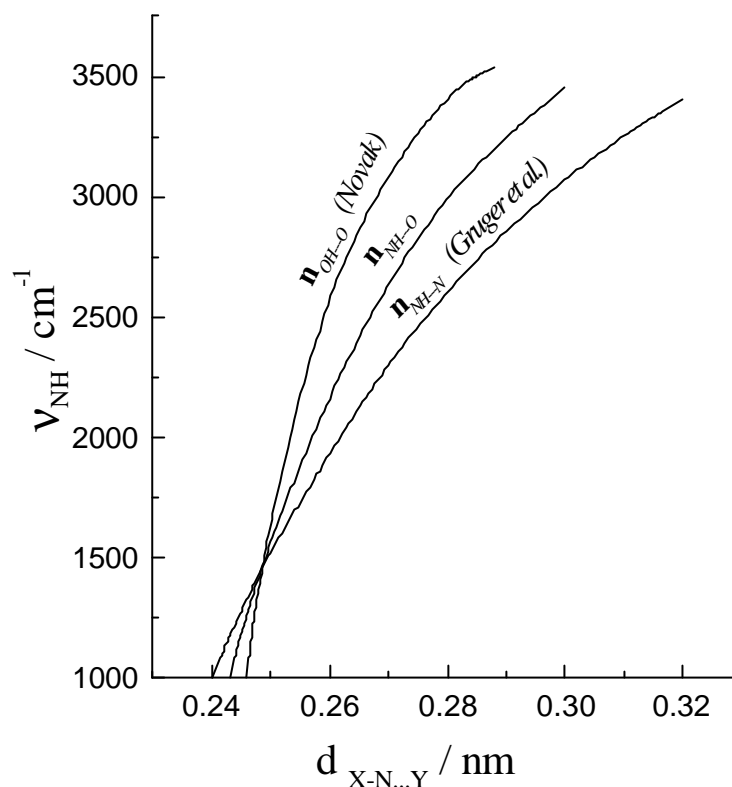


Fig. 5.15 Corrélation entre la fréquence du mode NH et la distance NH...O estimée par interpolation entre les corrélations de Novak OH...O^[NOV74] et de Colombari et al. NH...N^[COL94].

5.3.3 Micro-extensométrie Raman.

Suivant la méthodologie établie par Marcellan et al.^[MAR03A], les deux types de fibres PA66 ont été analysés par micro-extensométrie Raman. Les données expérimentales de la partie cristalline de la fibre PA66-B ont été reprises de cette étude antérieure et analysées à nouveau en prenant en compte les parties cristalline et amorphe.

Les fibres ont été soumises à différents niveaux de déformation. Après la stabilisation du comportement viscoélastique, pour chaque niveau de déformation un spectre Raman a été enregistré à basse fréquence.

La figure 5.16 présente les courbes de calibration du décalage de fréquence ($\Delta\nu$) en fonction de la contrainte (σ) et la déformation (ϵ) appliquées. Par simplicité, dans une première approche, deux régimes linéaires sont postulés : horizontal puis oblique. Pour les deux types de fibres et tant pour la phase amorphe que pour la phase cristalline on distingue deux étapes : la première est une ligne horizontale et la deuxième une ligne avec une pente négative. On remarque aussi que pour chaque type de fibre les pentes (S^σ et S^ϵ) de la phase amorphe sont plus fortes par rapport à celles de la phase cristalline (Tableau 5.9). En outre, les valeurs des phases amorphe et cristalline des fibres PA66-A sont plus importantes que celles des fibres PA66-B ; la dispersion des données de la phase amorphe pour la fibre PA66-A est plus importante.

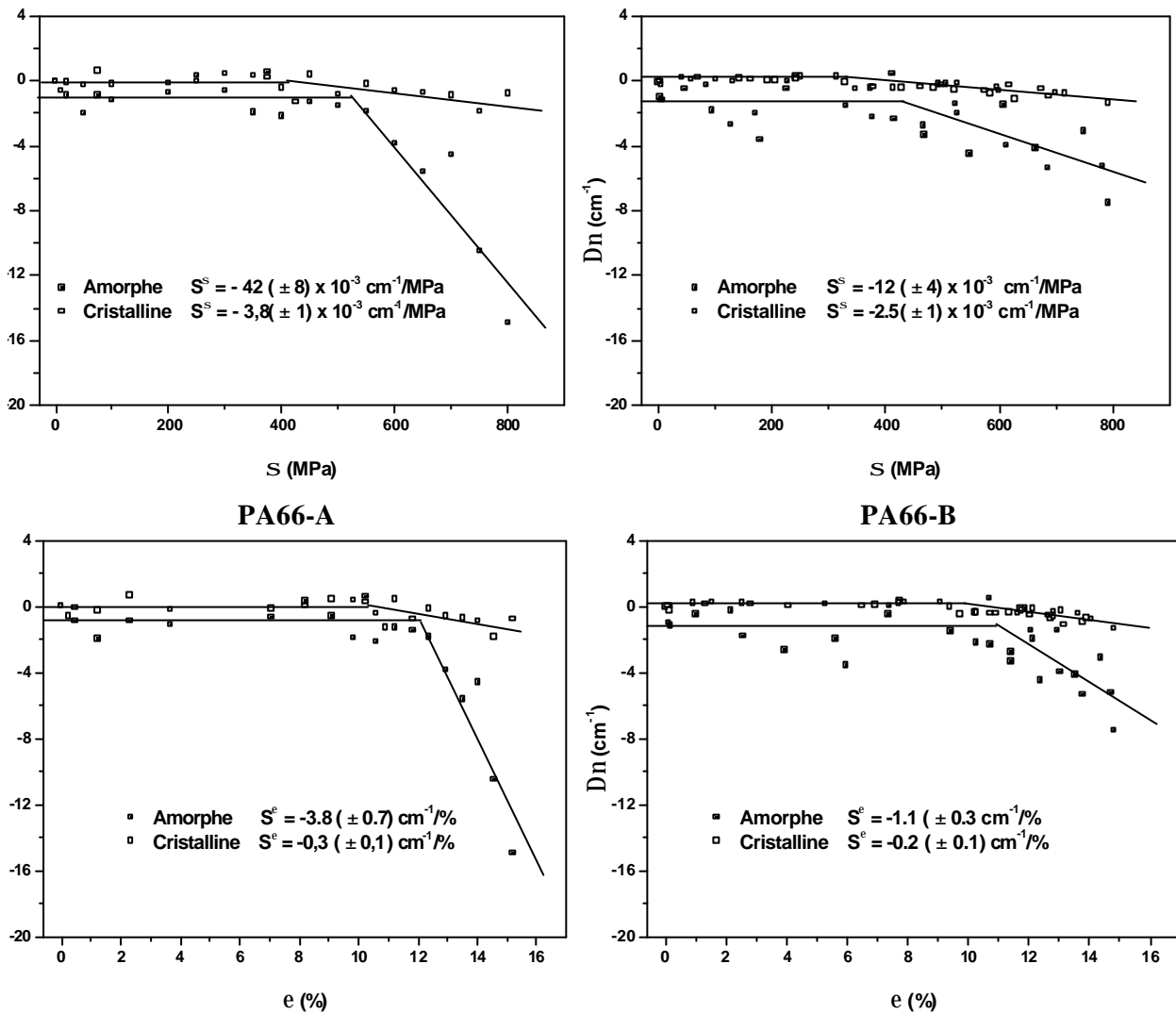


Fig. 5.16 Calibration en extensométrie Raman pour les modes collectifs chaîne-chaîne de phases amorphe et cristalline des fibres PA66-A et PA66-B.

Fibre	Phase amorphe		Phase cristalline	
	$S^\sigma (\text{cm}^{-1}/\text{MPa})$	$S^e (\text{cm}^{-1}/\%)$	$S^\sigma (\text{cm}^{-1}/\text{MPa})$	$S^e (\text{cm}^{-1}/\%)$
PA66-A	$-42 (\pm 8) \times 10^{-3}$	$-3,8 (\pm 0,7)$	$-3,8 (\pm 1) \times 10^{-3}$	$-0,3 (\pm 0,1)$
PA66-B	$-12 (\pm 4) \times 10^{-3}$	$-1,1 (\pm 0,3)$	$-2,5 (\pm 1) \times 10^{-3}$	$-0,2 (\pm 0,1)$

Tableau 5.9 Résultats de la micro-extensométrie pour les deux fibres PA66.

Pour la fibre PA66-A, jusqu'à environ 450 MPa (11% de déformation, Fig. 4.1) la sollicitation mécanique n'a pas d'effet sur la signature de la partie cristalline et la fréquence de vibration de la chaîne carbonée demeure stable. On suppose qu'il y a un réarrangement de la signature de la partie amorphe et que c'est elle qui accommode la charge, continuant à réagir de cette manière jusqu'à environ 500 MPa (12% de déformation). Au-delà de 450 MPa les liaisons cristallines, et peut-être celles de la partie amorphe orientée, sont sollicitées et commencent à supporter la charge, certaines chaînes amorphes se rompent et finalement la rupture de la fibre a lieu. Après 500 MPa, le décalage de fréquence du domaine amorphe est fortement diminué, ce qui indique que ce domaine est entièrement tendu ; en plus, ce palier correspond probablement à un réaligement et glissement des chaînes amorphes orientées.

La fibre PA66-B présente le même comportement que celui de la fibre PA66-A, sauf que le premier plateau pour le domaine cristallin s'étend jusqu'à 350 MPa (10% de déformation) et pour le domaine amorphe jusqu'à 400 MPa (11% de déformation). Cela pourrait indiquer que la contribution de la phase amorphe dans la fibre PA66-B, lors de l'application de la charge, est moins importante par rapport à celle dans la fibre PA66-A et que pour arriver à une structure homogène, la fibre PA66-B doit prendre une forme plus tendue par rapport à la fibre PA66-A.

La grande différence des valeurs de S entre la phase amorphe des fibres PA66-A et PA66-B indique clairement que la structure de la phase amorphe est différente dans les deux fibres. On peut penser que du fait de la plus faible densité de la phase amorphe, la faiblesse des liaisons N-H...O inter-chaînes facilite le phénomène.

A l'aide des résultats obtenus par micro-extensométrie pour la phase cristalline et en considérant les shift de fréquence entre la peau et le cœur des deux types de fibres brutes, la différence de contrainte entre le cœur et la peau pour chaque fibre peut être déterminée. Pour la fibre PA66-A le décalage mesuré correspond à une contrainte de compression en peau de l'ordre de 85 MPa, alors que pour la fibre PA66-B, le décalage correspond à environ 200 MPa.

Dans les résultats d'analyse des fibres brutes par diffraction de rayons-X aux grands angles (cf. §3.3.1), une taille de cristallite plus importante pour la fibre PA66-A que pour la fibre PA66-B a été estimée. Cette différence est attribuée aux conditions de fabrication des fibres : le temps de refroidissement pour la fibre PA66-A aurait été plus long ou que les conditions de refroidissement ont été moins sévères, par rapport à la fibre PA66-B. Or, la fibre PA66-A présente une contrainte résiduelle entre le cœur et la peau moins importante que la fibre PA66-B, ce qui valide les conclusions de l'étude par DRX.

Les figures 5.17 et 5.18 présentent respectivement pour les fibres PA66-A et PA66-B, une comparaison du décalage du nombre d'ondes des zones amorphes, en fonction de la contrainte appliquée et celui mesuré au point de rupture en fatigue (point B, Fig. 5.5a). Les données mesurées au point B correspondent au décalage obtenu par projection du comportement au delà du régime élastique, comme si l'arrangement dû au mouvement de la partie amorphe était supprimé. Il semblerait que la rupture en fatigue est due, très localement, à une perte d'élasticité des régions amorphes, due à la fois au dé-enchevêtrement provoqué par la sollicitation cyclique où à l'échauffement local. Le décalage du nombre d'ondes est plus important pour la fibre PA66-A, étant la moins affectée par le phénomène de fatigue.

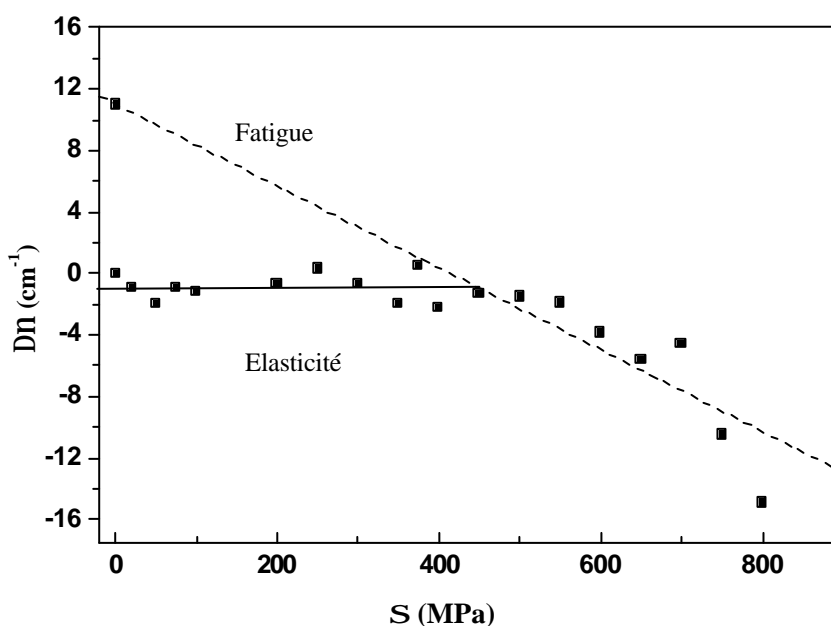


Fig. 5.17 Comparaison pour la fibre PA66-A entre le décalage du nombre d'ondes de la phase amorphe en fonction de la contrainte appliquée et le décalage du nombre d'ondes maximal du cœur mesurés au point de rupture en fatigue (point B, Fig. 5.5a).