

Plasticité et endommagement des polymères structuraux

Christian G'Sell

Summary Plasticity and damage of structural polymers

Although polymeric materials exhibit rather weak elastic properties by comparison to metals, their plastic behavior makes them suitable, when stretched to high strains, for many applications. The characterization of intrinsic viscoplastic response of polymers is now possible thanks to modern testing systems. Model example of PMMA below T_g reveals the gradual plastic hardening which follows yield drop. However, it is shown that the volume deformation is an essential phenomenon the assessment and interpretation of which are of primary importance in the optimization of service performances of these materials.

Mots-clés

Polymères, plasticité, orientation macromoléculaire, endommagement.

Key-words

Polymers, plastic deformation, macromolecular orientation, damage.

Comportement élastique

Les propriétés d'usage des structures mécaniques dépendant en premier du comportement élastique des matériaux constitutifs, les polymères n'ont donc rien *a priori* de remarquable. En effet, comme l'indique le *tableau I*, le module de Young des matières plastiques de base est au

mieux égal à 3 000 MPa environ pour le PVC ou le polystyrène, et au pire de 800 MPa pour le polyéthylène. Ils arrivent donc très loin derrière les aciers (200 000 MPa) ou même les alliages d'aluminium (70 000 MPa).

Cette modeste rigidité des matériaux polymères est fondamentalement liée à la faiblesse des interactions entre chaînes, des liaisons de van der Waals en général, ou au

mieux des liaisons hydrogène. Les liaisons covalentes qui relient les groupements atomiques le long des chaînes ne sont que de peu d'effet sur les propriétés élastiques du matériau malgré leur grande résistance ($2 \cdot 10^{-9}$ Newtons par liaison), car elles sont distribuées de manière aléatoire.

Il en résulte que la simple utilisation d'un polymère pour la fabrication de pièces copiées servilement des métaux est vouée à l'échec, car elle conduit à des performances médiocres, ce qui a conféré aux « plastiques » des premières années une réputation déplorable de matériaux de mauvaise qualité, tout juste bons pour des produits jetables.

Il faut donc repenser complètement la conception des produits afin d'utiliser les polymères là où il faut avec des cotes convenables (souvent un peu plus fortes que celles des produits homologues en métal) et en raidissant les structures avec des nervures judicieusement disposées. Dans cet effort d'adaptation des produits, on a vu également évoluer les goûts du consommateur qui apprécie de plus en plus le « toucher soft » des structures souples en matières plastiques. Cette évolution s'est aussi accompagnée d'un effort d'intégration des fonctionnalités dans un nombre de plus en plus réduit de pièces, notamment grâce à la capacité remarquable d'injection des thermoplastiques dans des formes complexes multi-usages (en intégrant par les logements des accessoires dans les

Tableau I - Module de Young des polymères par rapport à d'autres matériaux.

Matériau	E (MPa)	σ_y (MPa)
Diamant	1 000 000	50 000
Carbure de silicium	450 000	10 000
Alumine	390 000	5 000
Aciers	190 000 - 207 000	240 - 2 000
Alliages de cuivre	120 000 - 150 000	220 - 1 030
Alliages de titane	80 000 - 130 000	180 - 1 320
Alliages d'aluminium	69 000 - 79 000	100 - 627
Verre de silice	69 000 - 94 000	3 600 - 7 200
Béton	45 000 - 50 000	0 (T) - 30 (C)
Bois // fibres	9 000 - 16 000	35 - 55
Bois \perp fibres	600 - 1 000	4 - 10
Polystyrène PS	3 200	34 - 70
Poly(chlorure de vinyle) PVC	3 000	55
Polycarbonate PC	2 600	60
Poly(méthyle méthacrylate) PMMA	2 000	40
Poly(éthylène téréphtalate) PET	1 900	48
Polyamides PA	1 500	50 - 90
Polyéthylène PE	800	25
Polypropylène PP	900	19 - 36
Caoutchouc	1 - 100	30
Mousses	1 - 10	1

carters des appareils électroportatifs, sans besoin de pièces de fixation).

Une autre possibilité, largement développée, consiste à modifier les polymères pour les adapter aux performances visées, soit en les mélangeant avec des charges minérales ou organiques, soit en transformant leur microstructure par des traitements thermomécaniques. Le dernier cas est bien illustré par la mise en forme par étirage à l'état solide pour la fabrication de corps creux, de films ou de fibres. Ce type d'opération modifie la microstructure du matériau de base en produisant une orientation macromoléculaire et parfois une cristallisation induite. Il en résulte une distribution plus favorable de l'orientation des chaînes, ce qui permet de mieux tirer partie de la grande résistance des liaisons covalentes. Nous allons voir ci-dessous que cette amélioration est toutefois limitée, dans certains cas, par des processus d'endommagement.

Comportement plastique

Par rapport au comportement élastique, le seuil d'écoulement plastique des polymères est relativement élevé, puisqu'il vaut de 2 à 3 % du module d'Young, contre seulement 0,2 % environ pour les métaux (*tableau 1*). Toutefois, on n'observe pas toujours une plasticité généralisée en traction uni-axiale car, dans certains cas (PS, PMMA, résines époxy), une rupture fragile intervient très précocement. Dans d'autres au contraire (PVC, PC, PE, PET, etc.), le polymère s'allonge considérablement sous une force d'étirage inférieure à la limite élastique. Et pourtant, pour tous les polymères, la ténacité (K_{Ic}) est très supérieure à celle des verres minéraux ou des métaux fragiles. C'est donc qu'ils présentent intrinsèquement des capacités de dissipation plastique à une échelle microstructurale donnée. Afin de caractériser le comportement plastique des polymères, l'essai de traction conventionnel n'est pas bien adapté. En effet, la formation d'une striction précoce très prononcée à la limite élastique empêche d'accéder aux variables intrinsèques de la loi de comportement (on mesure des contraintes et déformations nominales et pas des grandeurs « vraies »).

C'est pour remédier à ce problème que nous avons mis au point, au cours de la dernière décennie, le système d'essais mécaniques « VidéoTraction[®] », dont le but est précisément de caractériser la réponse vraie du matériau en s'affranchissant des artefacts liés aux instabilités plastiques [1]. Il s'agit d'un dispositif « à pilotage vidéoométrique » fondé sur l'analyse de la déformation locale de l'éprouvette à l'aide d'une caméra vidéo, notamment à partir de marqueurs imprimés à la surface avant l'essai, et du contrôle en temps réel de la vitesse de l'actionneur.

A titre d'exemple, la *figure 1* montre la configuration des marqueurs sur une éprouvette de PMMA (grade commercial Altuglas CN 100 10000) pendant un essai de traction à 80 °C. A partir de la position des 7 taches blanches, le système détermine les composantes principales du tenseur des déformations dans un volume élémentaire représentatif situé au centre de la striction.

La déformation vraie axiale, ϵ_3 , est obtenue par interpolation polynomiale des déformations déduites de l'écartement des couples de taches alignés suivant l'axe X_3 de l'éprouvette. Pour que cette mesure soit très précise (de l'ordre de 10^{-5}), on détermine le centre de gravité des nombreux pixels de chacune des taches par traitement d'image en temps réel.

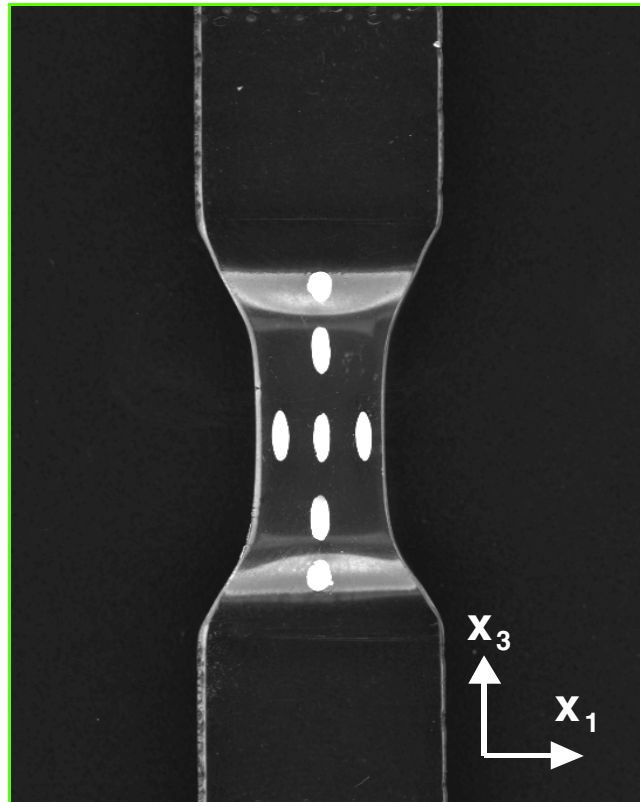


Figure 1 - Système de suivi de déformation au centre de la striction dans le PMMA en traction à 80 °C.

La déformation vraie transverse, ϵ_1 , est mesurée dans le même volume à partir du rapprochement des taches alignées suivant la direction horizontale X_1 . Comme dans ce matériau amorphe la microstructure est transversalement isotrope, la troisième composante, ϵ_2 , est simplement égale à ϵ_1 .

En ce qui concerne la contrainte vraie axiale au centre de la striction, σ_3 , elle est définie comme la force de traction par unité de section instantanée.

Examinons tout d'abord, dans le cas modèle du PMMA, l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, $\sigma_3(\epsilon_3)$, pour une valeur fixée de la vitesse de déformation vraie, $\dot{\epsilon}_3 = d\epsilon_3/dt$ (*figure 2a*). On constate qu'à cette température (entre T_β et T_g), la mobilité macromoléculaire est suffisante pour permettre l'écoulement viscoplastique du matériau. Le déclenchement de ce processus est assez difficile et réclame le franchissement d'un « crochet de traction » important qui a été interprété par Ouali *et al.* [2] comme résultant de la multiplication brutale de microdomaines cisailés. Toutefois, quand la déformation dépasse $\epsilon_3 \approx 0,2$, on assiste à la mise en place d'un régime établi de déformation jusqu'à la rupture ductile qui intervient pour un taux d'étirage supérieur à 150 %. Il faut remarquer le durcissement progressif du matériau qui se manifeste par la pente positive et croissante de la courbe $\sigma_3(\epsilon_3)$ et qui stabilise la déformation.

Variations de volume

La prise en compte de la déformation volumique apporte une information complémentaire importante pour la caractérisation mécanique du matériau. Cette grandeur est définie

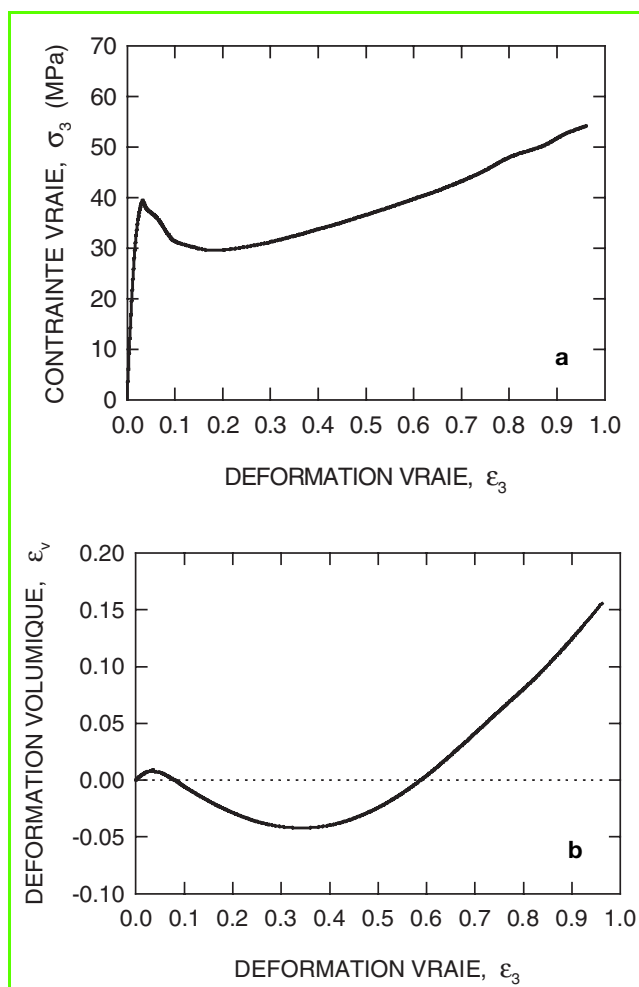


Figure 2 - Comportement plastique du PMMA à 80 °C pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_3 = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. a) contrainte-déformation ; b) déformation volumique.

comme la trace du tenseur des déformations, soit en repère principal :

$$\epsilon_v = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3.$$

Compte tenu de la définition des déformations vraies au sens de Hencky, on a $\epsilon_v = \ln(V/V_0)$, où V_0 et V sont les volumes initial et courant de l'élément de matière considéré. On note à la figure 2b que le matériau subit d'abord une dilatation dans le domaine viscoélastique. La pente de la courbe, reliée au coefficient de Poisson par : $\epsilon_v = (1 - 2\nu) \times \epsilon_3$, témoigne de la faible cohésion du matériau. Toutefois, la tendance s'inverse dès que la limite élastique est passée et on observe alors une compaction du matériau dont le volume devient plus faible qu'avant la déformation. Ce phénomène inattendu s'explique très bien par l'orientation progressive du réseau de macromolécules. Comme Kahar *et al.* [3] l'ont montré, ce phénomène se sature rapidement, de sorte que la diminution de volume cesse pour $\epsilon_3 \approx 0,35$. Le matériau subit ensuite une dilatation notable qui tend vers une évolution linéaire. A la rupture, le volume est environ 15 % plus élevé que sa valeur initiale.

Cette dilatation correspond à un processus d'endommagement par craquelure (ou « crazing »), comme le montre la figure 3, obtenue avec un microscope polarisant en lumière transmise. Bien que ce processus ait été identifié depuis

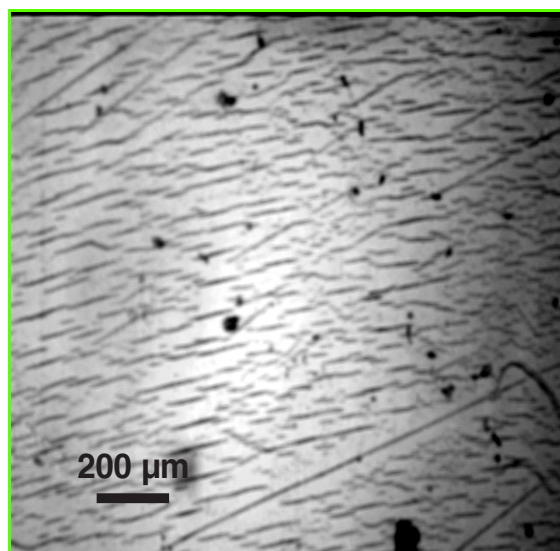


Figure 3 - Observation de craquelures dans le PMMA à $\epsilon = 0,95$.

longtemps, la prise en compte explicite de l'endommagement dans le comportement mécanique macroscopique des polymères est possible aujourd'hui grâce à la nouvelle méthode d'essais présentée ici.

En suivant la démarche de Bucknall *et al.* [4], on décompose la déformation volumique selon l'équation :

$$\epsilon_v = \epsilon_v^{el} + \epsilon_v^{pl} + \epsilon_v^{mi}$$

où les trois composantes sont associées respectivement à la déformation élastique, au cisaillement plastique et à l'évolution microstructurale du matériau. Si l'on suppose i) que le coefficient de Poisson élastique ν est constant, ii) que le cisaillement simple est isochore et, iii) que la microstructure est l'objet de mécanismes concurrents de compaction par orientation et de dilatation par craquelures, il vient :

$$\epsilon_v = (1-2\nu) \sigma / E + \epsilon_v^{or} + \epsilon_v^{cr}.$$

Le terme ϵ_v^{or} (négatif) se sature avec la déformation selon une loi du type :

$$\epsilon_v^{or} = -C \times (1 - \exp(-\epsilon_3 / \epsilon_3^*))$$

avec, pour le PMMA à 80 °C : $C \approx 0,24$ et $\epsilon_3^* \approx 0,27$.

Quant à ϵ_v^{cr} (positif), il augmente quasiment linéairement selon $\epsilon_v^{cr} = D \times \epsilon_3$, avec $D \approx 0,4$.

La température joue un rôle important dans cette compétition entre l'orientation et l'endommagement. En-dessous de 70 °C, la multiplication de défauts est telle qu'elle favorise la rupture fragile du matériau, de sorte que la plasticité ne peut être observée que pour des chemins de déformation non dilatants (compression ou cisaillement simple par exemple). A l'approche de la transition vitreuse ($T_g \approx 115$ °C), on note que les craquelures deviennent moins nombreuses, de sorte que la pente du régime de dilatation terminal, D , diminue graduellement avec la température (figure 4). Toutefois, dans le cas d'un grade thermoplastique (non réticulé) comme celui utilisé ici, les chaînes polymères subissent dans le même temps un désenchevêtrement progressif, de sorte que la compaction par orientation

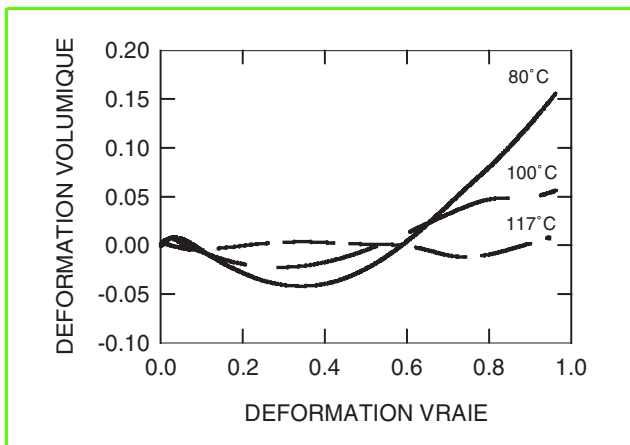


Figure 4 - Influence de la température sur la déformation volumique du PMMA.

s'atténue elle aussi. On note à la *figure 4* qu'à 117 °C les processus de déformation volumique sont pratiquement négligeables ($\epsilon_v < 0,01$).

On voit donc que la caractérisation *in situ* de la déformation volumique est un outil puissant pour le suivi des modifications microstructurales induites par la déformation plastique.

Conclusions : enjeux fondamentaux et technologiques

Les résultats présentés ici sont issus d'un travail systématique d'analyse de la déformation volumique des polymères amorphes et semi-cristallins, en caractérisant pour chaque matériau les mécanismes physiques qui contrôlent ce processus en fonction de la microstructure initiale, de la température, et de la vitesse de déformation.

Non seulement la connaissance de ces phénomènes non isochores est essentielle pour comprendre et modéliser la déformation inélastique d'un réseau complexe de macromolécules, mais elle revêt de plus une grande importance technologique.

D'une part, dans les procédés industriels de mise en forme des polymères à l'état solide (soufflage de bouteilles, étirage de films et de fibres), la stabilité de la transformation dépend de la réponse intrinsèque du matériau et ne peut être améliorée que par une modélisation fine de la loi de comportement.

D'autre part, en ce qui concerne le comportement ultime des polymères soumis à des sollicitations extrêmes en service (fluage à haute température, fatigue oligocyclique, etc.), l'étude des événements précurseurs de la ruine finale du matériau est une étape essentielle pour la prédiction quantitative de la durée de vie des structures mécaniques.

Références

- [1] G'Sell C., Hiver J.-M., Dahoun A., Souahi A., *J. Mat. Sci.*, **1992**, *27*, p. 5031.
- [2] Ouali N., Mangion M., Perez J., *Phil. Mag.*, **1993**, *A67*, p. 827.
- [3] Kahar N., Duckett R.A., Ward I.M., *Polymer*, **1978**, *19*, p. 136.
- [4] Bucknall C.B., Clayton D.J., *Mater. Sci.*, **1972**, *7*, p. 202.



Christian G'Sell

est professeur à l'École des Mines de Nancy*.

* Laboratoire de physique des matériaux (UMR CNRS-INPL-UHP 7556), École des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy.
Tél. : 03 83 58 41 54. Fax : 03 83 57 97 94.
E-mail : gsell@mines.u-nancy.fr